

CAPITULO 5

Sistemas líquidos que reaccionan

5.1 INTRODUCCION

En el capítulo 4 se desarrollaron balances de masa totales y de componentes para sistemas intermitentes tipo tanque en donde el contenido se mezclaba perfectamente. Este es un tipo importante de problema, ya que los sistemas con tanques se utilizan tanto en el laboratorio para obtener datos, como con unidades continuas de proceso. Es fácil obtener un mezclado completo del contenido de un recipiente, si se trata con materiales de baja viscosidad, de manera que las ecuaciones de los modelos tienen un significado práctico considerable. En este capítulo se consideran nuevamente sistemas tipo tanque extendiendo el desarrollo a aquellos casos en los que ocurre una reacción química.

El diseño racional y el control de operación de los recipientes donde se efectúa la reacción, solamente puede llevarse a cabo si se sigue cuidadosamente todo el proceso de análisis. El estudio se inicia desarrollando las ecuaciones del modelo. En el capítulo 7 se tratan algunos problemas sencillos de diseño de reactores que demuestran cómo se utilizan las ecuaciones.

5.2 ECUACIONES BASICAS DEL MODELO PARA UN REACTOR TIPO TANQUE

Considere un tanque con volumen de líquido V , al que fluyen dos corrientes, cada una conteniendo una especie químicamente activa diferente. Las dos especies químicas se designan como A y B , y reaccionan al ponerse en contacto entre sí. El sistema se representa en la figura 5.1. La velocidad de flujo volumétrico de la corriente de alimentación que contiene A es q_{Af} , con densidad ρ_{Af} y concentración c_{Af} de A . La velocidad de flujo

142 Sistemas líquidos que reaccionan

volumétrico de la corriente de alimentación que contiene B es q_{Bf} , con densidad ρ_{Bf} , y concentración c_{Bf} de B . La corriente de salida tiene una velocidad de flujo volumétrico q , densidad ρ , y concentraciones c_A y c_B de A y B , respectivamente. Se supone que el tanque está completamente mezclado, de manera que las muestras que se toman en un tiempo dado de cualquier parte en el tanque, incluyendo la salida, no podrán distinguirse de las muestras que se tomen al mismo tiempo en otro lugar. Por consiguiente, la única variable independiente es el tiempo, y se puede utilizar el tanque como volumen de control.

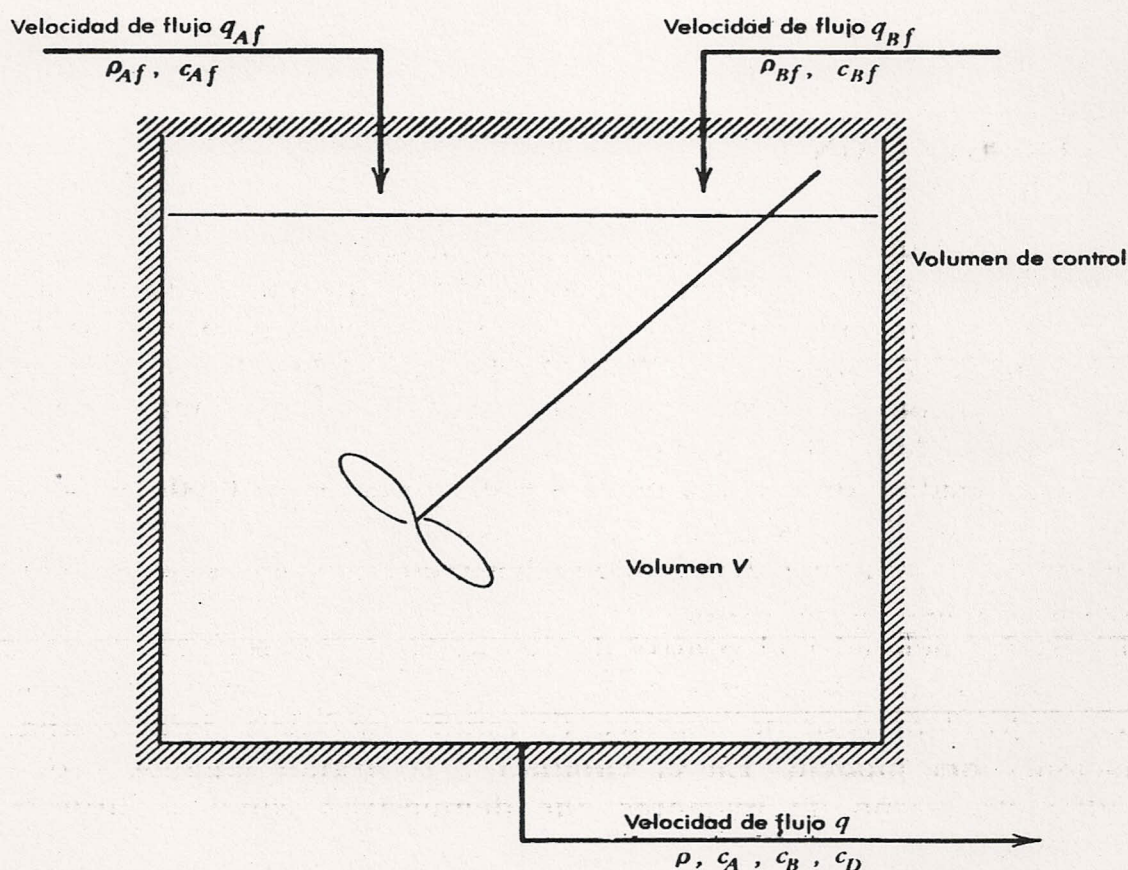


FIGURA 5.1 Reactor agitado donde las corrientes de alimentación contienen los componentes puros A y B .

El balance total de masa puede escribirse como antes:

$$\begin{aligned} \rho(t_2)V(t_2) = & \rho(t_1)V(t_1) + \int_{t_1}^{t_2} \rho_{Af}(\tau)q_{Af}(\tau) d\tau \\ & + \int_{t_1}^{t_2} \rho_{Bf}(\tau)q_{Bf}(\tau) d\tau - \int_{t_1}^{t_2} \rho(\tau)q(\tau) d\tau \end{aligned}$$

Cuando los tiempos son t y $t + \Delta t$ y se aplica el teorema del valor medio para cada integral, se obtiene:

$$\frac{\rho(t + \Delta t)V(t + \Delta t) - \rho(t)V(t)}{\Delta t} = \overline{\rho_{Af}q_{Af} + \rho_{Bf}q_{Bf} - \rho q}$$

El guión superior denota una cantidad evaluada en un tiempo \bar{t} entre t y $t + \Delta t$.

En el límite, cuando $\Delta t \rightarrow 0$, el miembro izquierdo se convierte en la derivada de ρV , mientras que la cantidad a la derecha está evaluada en t , puesto que $\bar{t} \rightarrow t$ del mismo modo en que $\Delta t \rightarrow 0$. Por consiguiente:

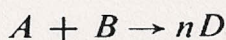
$$\frac{d\rho V}{dt} = \rho_{Af}q_{Af} + \rho_{Bf}q_{Bf} - \rho q \quad (5.1)$$

Ahora se verá la aplicación de la ley de la conservación de la masa a los componentes del sistema. La unidad natural de medición en un sistema reaccionante es el *mol*, puesto que los componentes químicos se forman y reaccionan en una base molar. Por consiguiente, las concentraciones se designarán en lb- moles/ft³ ó g - moles/cm³. Entonces, para la sustancia A , con concentración c_A , puede escribirse,

$$\begin{aligned} c_A(t_2)V(t_2) &= c_A(t_1)V(t_1) + \int_{t_1}^{t_2} q_{Af}(\tau)c_{Af}(\tau) d\tau - \int_{t_1}^{t_2} q(\tau)c_A(\tau) d\tau \\ &+ [\text{moles de } A \text{ que aparecen en el volumen} \\ &\quad \text{de control por cualquier otro proceso} \\ &\quad \text{durante el intervalo de } t_1 \text{ a } t_2] \\ &- [\text{moles de } A \text{ salen del volumen de} \\ &\quad \text{control por cualquier otro proceso du-} \\ &\quad \text{rante el intervalo desde } t_1 \text{ hasta } t_2] \end{aligned} \quad (5.2)$$

Como de costumbre, las dos integrales representan el flujo convectivo de A , dentro y fuera del sistema. La expresión encerrada entre paréntesis rectangulares es necesaria, porque debe considerarse la posibilidad de que A aparezca o desaparezca dentro del volumen de control como resultado de la formación o pérdida por reacción química. Por supuesto, este enunciado, necesita expresarse cuantitativamente antes de que pueda desarrollarse una ecuación de trabajo.

Específicamente suponga que A y B reaccionan para formar productos de acuerdo con la siguiente reacción:



144 Sistemas líquidos que reaccionan

O sea, un mol de A y un mol de B reaccionan para formar n moles del producto, D . En esta situación n será generalmente 1 ó 2. Dos ejemplos de esta forma que se tratarán en detalle son: A = etóxido de sodio (NaOC_2H_5), B = yoduro de etil dimetil sulfonio ($\text{C}_2\text{H}_5\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{I}$), y A = ácido sulfúrico (H_2SO_4), B = sulfato de dietilo ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$).

Anteriormente, se estimó conveniente anotar los flujos de entrada y de salida mediante integrales de las velocidades a las que dichos procesos ocurren. Es conveniente hacer lo mismo para los términos de reacción. La velocidad a que aparece la sustancia Y , en el volumen de control a causa de la reacción se designará como r_{Y+} , y sus unidades serán moles por volumen por tiempo. La velocidad está dada en una base volumétrica pues por el planteamiento es evidente, que dadas concentraciones idénticas en dos reactores de volúmenes diferentes, los números de moles formados por unidad de tiempo en cada uno, serán proporcionales al volumen del reactor. Si el compuesto Y desaparece a causa de la reacción de desaparición, la velocidad de desaparición se denotará como r_{Y-} ; r_{Y+} y r_{Y-} son números positivos. En una situación más compleja que la que se está considerando; un compuesto puede elaborarse y eliminarse en el mismo reactor.

Note que r_{Y+} ó r_{Y-} es simplemente un símbolo cuantitativo para un enunciado y en este punto del desarrollo no tiene significado físico evidente.

Considere nuevamente la explicación de la ecuación 5.2. El primer grupo "moles de A que aparecen. . .," es cero, puesto que A no se forma en la reacción. El segundo, "moles de A que desaparecen. . .," se forma como sigue:

velocidad a que desaparece A por la reacción = $r_{A-}V$

cantidad de A que sale a causa de la reacción = $\int_{t_1}^{t_2} r_{A-}V d\tau$

Por consiguiente, la ecuación 5.2 se convierte en:

$$c_A(t_2)V(t_2) = c_A(t_1)V(t_1) + \int_{t_1}^{t_2} q_{Af}c_{Af} d\tau - \int_{t_1}^{t_2} qc_A d\tau - \int_{t_1}^{t_2} r_{A-}V d\tau$$

Después de la aplicación del teorema del valor medio y del argumento usual de límites, se obtiene la ecuación final para la conservación de la masa de A :

$$\frac{dc_A V}{dt} = q_{Af}c_{Af} - qc_A - r_{A-}V \quad (5.3)$$

Ecuaciones básicas para un reactor tipo tanque 145

En forma similar se obtienen las ecuaciones para B y D :

$$\frac{dc_B V}{dt} = q_{Bf} c_{Bf} - q c_B - r_{B-} V \quad (5.4)$$

$$\frac{dc_D V}{dt} = -q c_D + r_{D+} V \quad (5.5)$$

De nuevo se hace hincapié en que las concentraciones se expresan en unidades molares.

Las ecuaciones 5.3 a 5.5 incluyen tres diferentes velocidades de reacción, r_{A-} , r_{B-} , y r_{D+} . Sin mayor información acerca de la naturaleza de este símbolo, pueden simplificarse considerablemente las ecuaciones mediante el uso elemental de la química de reacciones. La ecuación química dice que cada vez que desaparece un mol de A , también debe desaparecer un mol de B ; por consiguiente, es evidente que:

$$r_{A-} = r_{B-}$$

Más aún, cuando desaparece un mol de A o B aparecen n moles de D . Por consiguiente:

$$n r_{A-} = n r_{B-} = r_{D+}$$

Entonces, sólo es necesaria una velocidad única para describir la reacción. Esta velocidad única se denomina algunas veces *velocidad intrínseca de reacción* y se denota como r ,

$$r_{A-} = r_{B-} = \frac{r_{D+}}{n} \equiv r \quad (5.6)$$

Entonces las ecuaciones de los componentes se transforman en:

$$\frac{dc_A V}{dt} = q_{Af} c_{Af} - q c_A - r V \quad (5.7)$$

$$\frac{dc_B V}{dt} = q_{Bf} c_{Bf} - q c_B - r V \quad (5.8)$$

$$\frac{dc_D V}{dt} = -q c_D + n r V \quad (5.9)$$

Las ecuaciones 5.1 y 5.7 a 5.9 son las ecuaciones básicas del modelo para un tanque cuyo contenido está perfectamente mezclado, en el que se efectúa la reacción en fase líquida entre A y B para formar D . Para el desarrollo siguiente pueden hacerse algunas simplificaciones. Suponga primero que las densidades de todas las corrientes son iguales:

$$\rho_{Af} = \rho_{Bf} = \rho$$

146 Sistemas líquidos que reaccionan

entonces ρ será una constante. (En el capítulo anterior no es en realidad necesaria esta suposición para obtener las simplificaciones que se deducen de ella, y más adelante se trata nuevamente este aspecto.) Como consecuencia de la suposición de densidad igual y constante, el balance total de masa, ecuación 5.1, se reduce a

$$\frac{dV}{dt} = q_{Af} + q_{Bf} - q \quad (5.10)$$

Si, para ilustrar, se presta atención a los casos en que el flujo volumétrico que entra al reactor es igual al flujo volumétrico que sale:

$$q_{Af} + q_{Bf} = q$$

entonces dV/dt es igual a cero, y el volumen del líquido es constante. Para esta operación a volumen constante las tres ecuaciones restantes de conservación se simplifican como:

$$V \frac{dc_A}{dt} = q_{Af}c_{Af} - qc_A - rV \quad (5.11)$$

$$V \frac{dc_B}{dt} = q_{Bf}c_{Bf} - qc_B - rV \quad (5.12)$$

$$V \frac{dc_D}{dt} = -qc_D + nrV \quad (5.13)$$

Para considerar las características más importantes del análisis de los sistemas reaccionantes, sin hacerlos demasiado complejos, el estudio se limitará a sistemas isotérmicos. Generalmente, no es necesario emplear el principio de conservación de la energía para sistemas líquidos isotérmicos reaccionantes que se tratarán nuevamente en el capítulo 11, de manera que las ecuaciones 5.11 a 5.13 representan toda la información que puede obtenerse de las leyes de la conservación. Puesto que la velocidad de reacción, r , está contenida en las ecuaciones básicas del modelo, es claro, que debe obtenerse una relación entre r y las otras variables dependientes del problema, si se espera tener suficientes ecuaciones para resolver las incógnitas.

5.3 LA VELOCIDAD DE REACCION

En los términos de *velocidad de reacción* r_{A-} , r_{B-} y r_{D+} , o su equivalente en la ecuación 5.6 el término r , surge como un dispositivo matemático que permite escribir las ecuaciones que describen los cambios en las concentraciones de los materiales A , B y D . Sin embargo, es

necesario establecer una relación mayor entre r y las concentraciones c_A , c_B , y c_D . Esta ecuación básica puede deducirse en parte por consideraciones físicas, pero finalmente requiere de la experimentación para una determinación completa.

Está claro que la reacción no procede si falta A o B , de manera que r debe ser función de c_A y c_B que tiende a cero si c_A o c_B desaparecen. Más aún, por la fisicoquímica elemental se sabe que la reacción química es el resultado de una interacción entre una molécula de A y una de B . Claramente, cuanto más moléculas de sustancia haya en un volumen dado es más probable que haya una colisión. Por consiguiente, la velocidad a que ocurre la reacción debe aumentar al aumentar c_A o c_B . La forma funcional más simple en que intervienen ambas características es:

$$r = kc_Ac_B \quad (5.14)$$

Sin embargo, es posible postular muchas otras formas que cumplan este requisito sencillo de desaparecer cuando c_A o c_B desaparecen, y de aumentar al aumentar c_A o c_B . Algunos ejemplos son:

$$r = kc_A^n c_B^m$$

$$r = \frac{kc_A^2 c_B^3}{1 + \beta c_B}$$

Existe un número infinito de expresiones que cumplen el requisito anterior, de manera que es necesario obtener información adicional para obtener la relación básica correcta existente entre c_A y c_B . La velocidad de reacción solamente puede obtenerse permitiendo que la reacción ocurra. Por consiguiente, es necesario planear un experimento o analizar los resultados de un experimento que alguna otra persona haya efectuado. El problema básico es igual al que se encontró cuando se buscaba una relación básica entre q y h , en el experimento del vaciado de un tanque. Se postuló una relación, se resolvió la ecuación básica del modelo y luego se compararon los datos reales con la predicción del modelo. Para el sistema reaccionante, se sigue el mismo procedimiento utilizando, como ecuaciones básicas del modelo las ecuaciones 5.11 a 5.13. Es posible simplificar el análisis y el procedimiento experimental, si como reactor de laboratorio se utiliza un recipiente en el que se colocan los reactivos en el tiempo cero, y se les permite reaccionar sin flujo de entrada o salida, ya que en este caso los términos q_{Af} , q_{Bf} , y q desaparecen de las ecuaciones del modelo.

5.4 EL REACTOR INTERMITENTE

Por razones obvias, un recipiente de reacción en el que no hay flujo de entrada o de salida se llama, reactor *intermitente*. Estos reactores tienen

148 Sistemas líquidos que reaccionan

gran uso comercial, aunque el propósito inmediato aquí, será considerar el uso de reactores intermitentes como dispositivos experimentales. En el tiempo cero, el reactor se llena con cantidades conocidas de materiales A , B y D . Entonces se retirarán pequeñas muestras a intervalos frecuentes determinando las concentraciones de A , B y D , a medida que transcurre el tiempo. Recuerde que por la representación simplificada que se hizo no habrá dependencia espacial.

Puesto que no existe flujo de entrada o de salida ($q_{Af} = q_{Bf} = 0$). Las ecuaciones 5.11 a 5.13 se reducen a:

$$\frac{dc_A}{dt} = -r \quad (5.15)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = -r \quad (5.16)$$

$$\frac{dc_D}{dt} = +nr \quad (5.17)$$

Las ecuaciones 5.15 a 5.17 son las ecuaciones básicas del modelo para el sistema de un reactor intermitente. Para planear un programa de experimentación racional, es necesario examinar el comportamiento de este conjunto de ecuaciones.

La primera relación importante se deduce de las ecuaciones 5.15 y 5.16, que establecen:

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt}$$

Esta ecuación se integra obteniéndose

$$c_A(t) - c_{A0} = c_B(t) - c_{B0} \quad (5.18)$$

Aquí, c_{A0} y c_{B0} son las concentraciones iniciales de A y B , respectivamente. La ecuación 5.18 establece que el número de moles de A que han reaccionado es igual al número de moles de B que han reaccionado. Esta conclusión también se deduce de la ecuación química, puesto que nada entra ni sale de un reactor intermitente.

Iguálmente al unir las ecuaciones 5.15 y 5.17 se tiene:

$$\frac{dc_D}{dt} = -n \frac{dc_A}{dt}$$

que por integración da:

$$c_D(t) - c_{D0} = n[c_{A0} - c_A(t)] \quad (5.19)$$

c_{D0} es la concentración inicial de D , y probablemente es igual a cero. Por consiguiente, las concentraciones de B y D pueden expresarse en términos de A , de manera que sólo es necesario resolver la ecuación 5.15 para determinar el comportamiento total, concentración-tiempo del reactor intermitente.

Para integrar la ecuación 5.15 es necesario ahora postular la forma funcional de la velocidad r . Entonces es posible resolver la ecuación 5.15 despejando $c_A(t)$ y cotejar las predicciones del modelo con el experimento. Como se sugirió en la sección anterior; la expresión *más simple* que puede postularse es:

$$r = kc_A c_B \quad (5.20)$$

La ecuación 5.15 se transforma entonces en:

$$\frac{dc_A}{dt} = -kc_A c_B$$

o, utilizando la ecuación 5.18 para relacionar c_A con c_B ,

$$\frac{dc_A}{dt} = -kc_A [c_A + M] \quad (5.21)$$

Aquí, $M = c_{B0} - c_{A0}$.

Puede obtenerse una solución a la ecuación 5.21, aunque es necesario considerar por separado los dos casos $M = 0$ y $M \neq 0$. En el primer caso, que corresponde a iguales concentraciones iniciales de reactivos A y B ; la solución se obtiene a través de la secuencia de pasos mostrada en la primera columna de la tabla 5.1, dando:

$$M = 0: \quad \frac{1}{c_A(t)} = \frac{1}{c_{A0}} + kt \quad (5.22)$$

El procedimiento de resolución para $M \neq 0$ se muestra en la segunda columna de la tabla 5.1, dando:

$$M \neq 0: \quad \ln \left[\frac{c_{A0}}{c_A(t)} \cdot \frac{M + c_A(t)}{M + c_{A0}} \right] = Mkt \quad (5.23)$$

o, en forma equivalente,

$$M \neq 0: \quad \ln \frac{c_B(t)}{c_A(t)} = \ln \frac{c_{B0}}{c_{A0}} + Mkt \quad (5.24)$$

Por consiguiente, si la velocidad está representada verdaderamente por la ecuación 5.20, entonces, conforme a la ecuación 5.22, para concentraciones

150 Sistemas líquidos que reaccionan

TABLA 5.1 Integración de la ecuación para c_A en un reactor intermitente para una reacción de segundo orden $A + B \rightarrow nD$ para concentraciones iniciales iguales ($M = 0$) y desiguales ($M \neq 0$).

$M = 0$	$M \neq 0$
$\frac{dc_A}{dt} = -kc_A^2$	$\frac{dc_A}{dt} = -kc_A[M + c_A]$
$\frac{dc_A}{c_A^2} = -k dt$	$\frac{dc_A}{c_A[M + c_A]} = -k dt$
$\int_{c_{A0}}^{c_A(t)} \frac{dc}{c^2} = -k \int_0^t d\tau$	$\int_{c_{A0}}^{c_A(t)} \frac{dc}{c[M + c]} = -k \int_0^t d\tau$
$-\frac{1}{c_A(t)} + \frac{1}{c_{A0}} = -kt$	$\frac{1}{M} \ln \frac{c_A(t)}{c_{A0}} - \frac{1}{M} \ln \left[\frac{c_A(t) + M}{c_{A0} + M} \right] = -kt$

iniciales iguales, al trazar una gráfica de $1/c_A$ y t , se obtendrá una recta de pendiente k . En forma similar, para concentraciones iniciales desiguales, la ecuación 5.23 indica que al trazar una gráfica de una función más compleja de c_A y t , se obtendrá una línea recta con pendiente Mk .

EJEMPLO 5.1

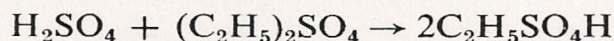
Los datos de la tabla 5.2 se obtuvieron para la reacción de ácido sulfúrico con sulfato de dietilo en solución acuosa a 22.9°C. Las concentraciones

TABLA 5.2 Concentración de H_2SO_4 y tiempo para la reacción del ácido sulfúrico con el sulfato de dietilo en solución acuosa a 22.9°C.

Tiempo (minutos)	Concentración de H_2SO_4 (gramos-mol/litro)
t	c_A
0	5.50
41	4.91
48	4.81
55	4.69
75	4.38
96	4.12
127	3.84
162	3.59
180	3.44
194	3.34

Fuente. Datos de Hellin y Jungers, *Bull. Soc. Chim. Francia*, p. 386 (1957).

iniciales de H_2SO_4 y $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ fueron cada una de 5.5 g-moles/litro. La reacción puede representarse como sigue:



En la nomenclatura simbólica H_2SO_4 se representa como A , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ como B ; n es igual a 2, y $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{H}$ se representa como D .

Los datos están en tal forma que se requiere utilizar primero el procedimiento tratado en la sección 2.4 para examinar el orden de la reacción (exponente de c_A en la ecuación básica de la velocidad), antes de seguir adelante. En forma análoga a la que se utilizó en el problema del vaciado de un tanque, si se principia con:

$$\frac{dc_A}{dt} = -kc_A^n$$

se obtiene entonces la relación:

$$\ln \left(-\frac{\Delta c_A}{\Delta t} \right) \simeq \ln k + n \ln c_A$$

TABLA 5.3 Datos de la tabla 5.2 para el ácido sulfúrico utilizados en el cálculo de $\ln (-\Delta c_A/\Delta t)$ y $\ln c_A$ para la estimación del orden de la reacción.

t	c_A	$-\Delta c_A$	Δt	$\ln \left(-\frac{\Delta c_A}{\Delta t} \right)$	$\ln c_A$
0	5.50	0.59	41	-4.25	1.70
41	4.91				1.59
48	4.81	0.10	7	-4.25	1.57
55	4.69	0.12	7	-4.06	1.54
75	4.38	0.31	20	-4.17	1.48
96	4.12	0.26	21	-4.38	1.41
127	3.84	0.28	31	-4.70	1.35
162	3.59	0.25	35	-4.84	1.28
180	3.44	0.15	18	-4.79	1.24
194	3.34	0.10	14	-4.94	1.21

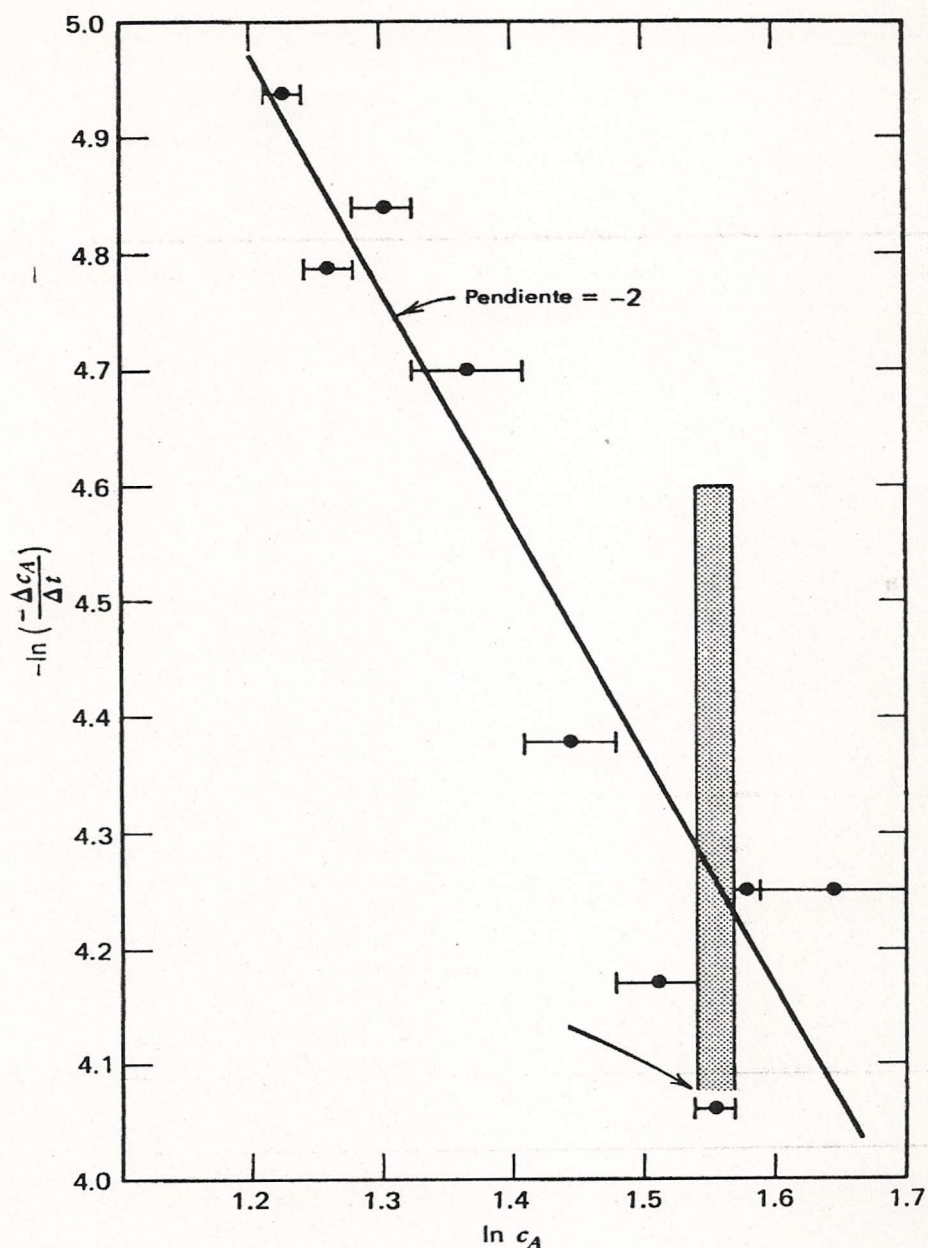


FIGURA 5.2 Estimación del orden de la reacción entre el ácido sulfúrico y el sulfato de dietilo en solución acuosa. El área sombreada muestra el efecto de un error de -1 por ciento en la medición c_A .

Los datos se encuentran tabulados en esta forma en la tabla 5.3 y se grafican en la figura 5.2. Hay bastante dispersión en los datos, reflejando la sensibilidad extrema de este tipo de gráfica a los errores menores. Por ejemplo, si el error en la determinación de c_A fuera solamente -1% , la variación de los datos marcados con una flecha en la figura 5.2 sería dentro de la región sombreada de la figura. Si fuera $+1\%$ la variación se extendería tanto como fuera posible en dirección opuesta. Entonces, es casi imposible

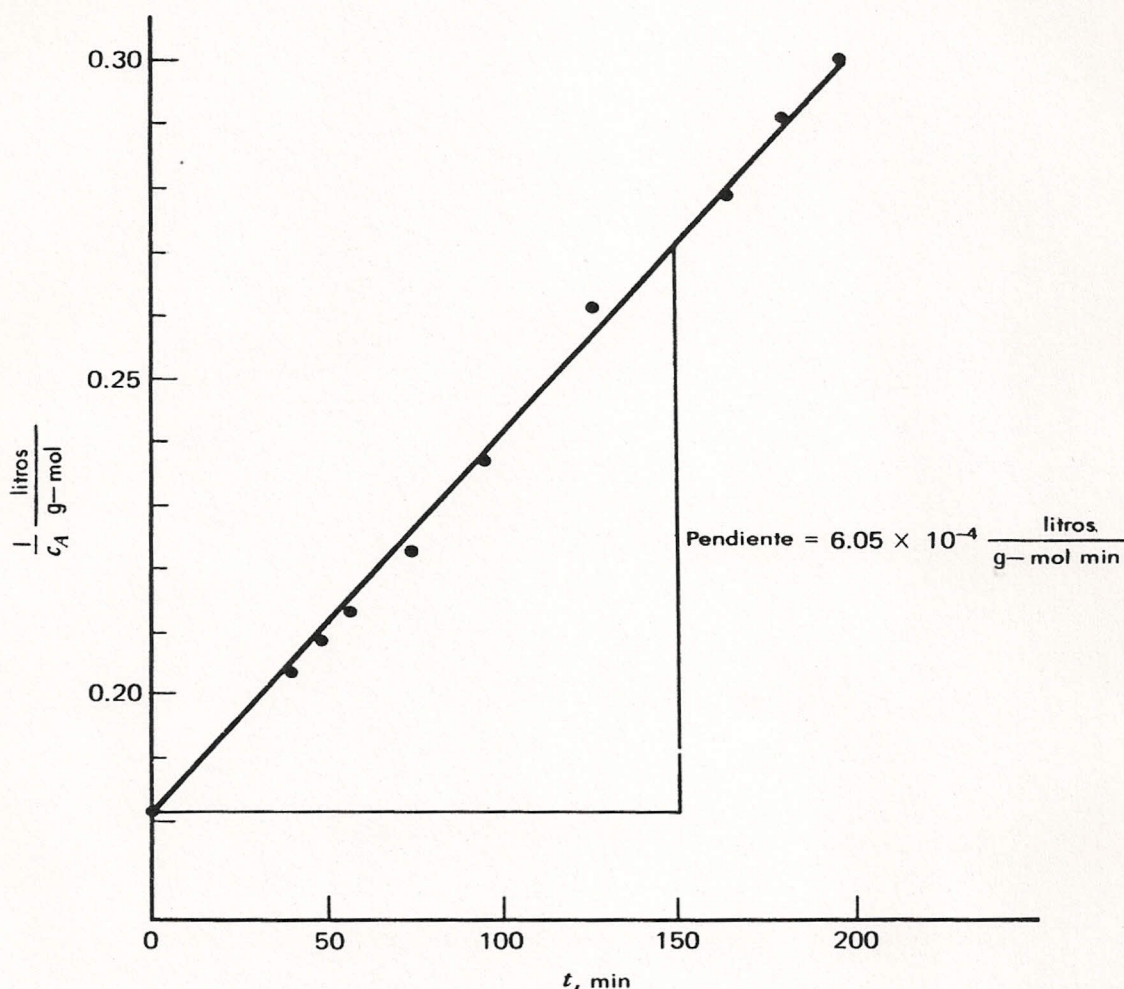


FIGURA 5.3 Cálculo de la constante de velocidad de segundo orden para la reacción entre el ácido sulfúrico y el sulfato de dietilo en solución acuosa.

hacer cualquier enunciado definitivo acerca de n . La línea mostrada tiene una pendiente de -2 , y se adapta a los datos como cualquiera que pudiera dibujarse, por lo que se procederá con esta base, dado que la ecuación 5.21 y sus consecuencias concuerdan con esta primera comprobación. (Tomando los puntos de los datos como el punto medio de la banda, según se muestra, y utilizando la relación que se deduce en el siguiente capítulo, se puede demostrar que la recta "óptima" que pase por los datos tiene una pendiente de -2.06 .)

Según lo requiere la ecuación 5.22, los datos se grafican en la figura 5.3 como $1/c_A$ y t . Aún puede haber alguna dispersión experimental, pero fácilmente podrá dibujarse una línea recta a través de los datos, confirmando lo adecuado de la expresión de velocidad, ecuación 5.20 para los datos mostrados. El parámetro k se determina a partir de la pendiente de la figura 5.3 como:

154 Sistemas líquidos que reaccionan

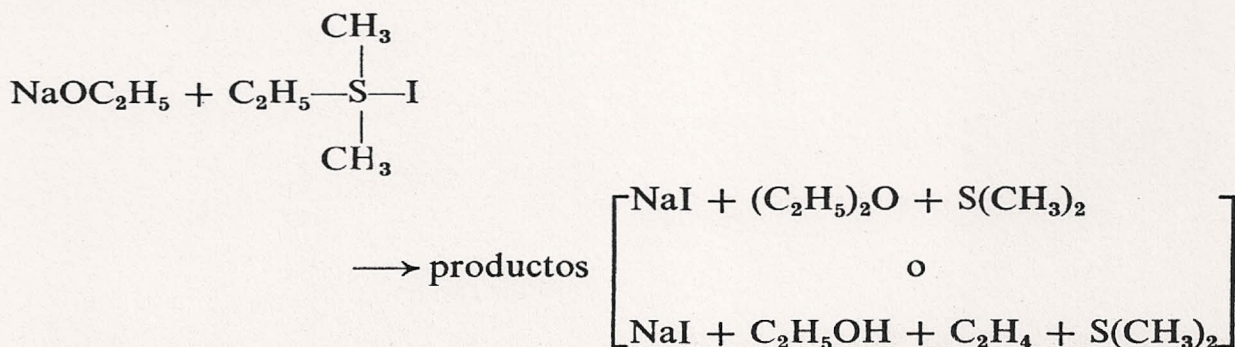
$$k = 6.05 \times 10^{-4} \frac{\text{litros}}{\text{g-mol min}}$$

en unidades de ingeniería:

$$k = \left[6.05 \times 10^{-4} \frac{\text{litro}}{\text{g-mol min}} \right] \left[\frac{1 \text{ g-mol}}{454 \text{ lb-mol}} \right] \\ \times \left[\frac{1000 \text{ cm}^3}{\text{litro}} \right] \left[\frac{1 \text{ ft}^3}{\{12 \times 2.54\}^3 \text{ cm}^3} \right] \\ k = 9.7 \times 10^{-3} \frac{\text{ft}^3}{\text{lb-mol min}}$$

EJEMPLO 5.2

Los datos de la tabla 5.4 fueron tomados de un reactor intermitente para la reacción entre etóxido de sodio y yoduro de etil dimetil sulfonio en solución en etanol absoluto:



El etóxido de sodio se representa como A y el yoduro de etil dimetil sulfonio como B . Se considera que la velocidad de reacción se representa apropiadamente mediante $r = kc_A c_B$, en cuyo caso, de acuerdo con la ecuación 5.24, una gráfica de $\ln c_B(t)/c_A(t)$ y t deberá dar una línea recta. Note, observando la tabla 5.4, que el valor de $M = -0.0470$ g-mol/litro, y que parece haber discrepancia al medir la concentración inicial de c_A . Los datos se grafican en la figura 5.4, y es evidente que siguen una línea recta, a excepción del punto de intersección. De esta manera, se verifica la expresión de la velocidad de reacción, y se puede calcular el parámetro k a partir de la pendiente.

$$k = \frac{1}{M} \times \text{pendiente} = \frac{-1.03 \times 10^{-2}}{-4.7 \times 10^{-2}} = 0.21 \frac{\text{litros}}{\text{g-mol min}}$$

Es interesante hacer notar la diferencia que existe en la constante de velocidad en este ejemplo comparado con el anterior.

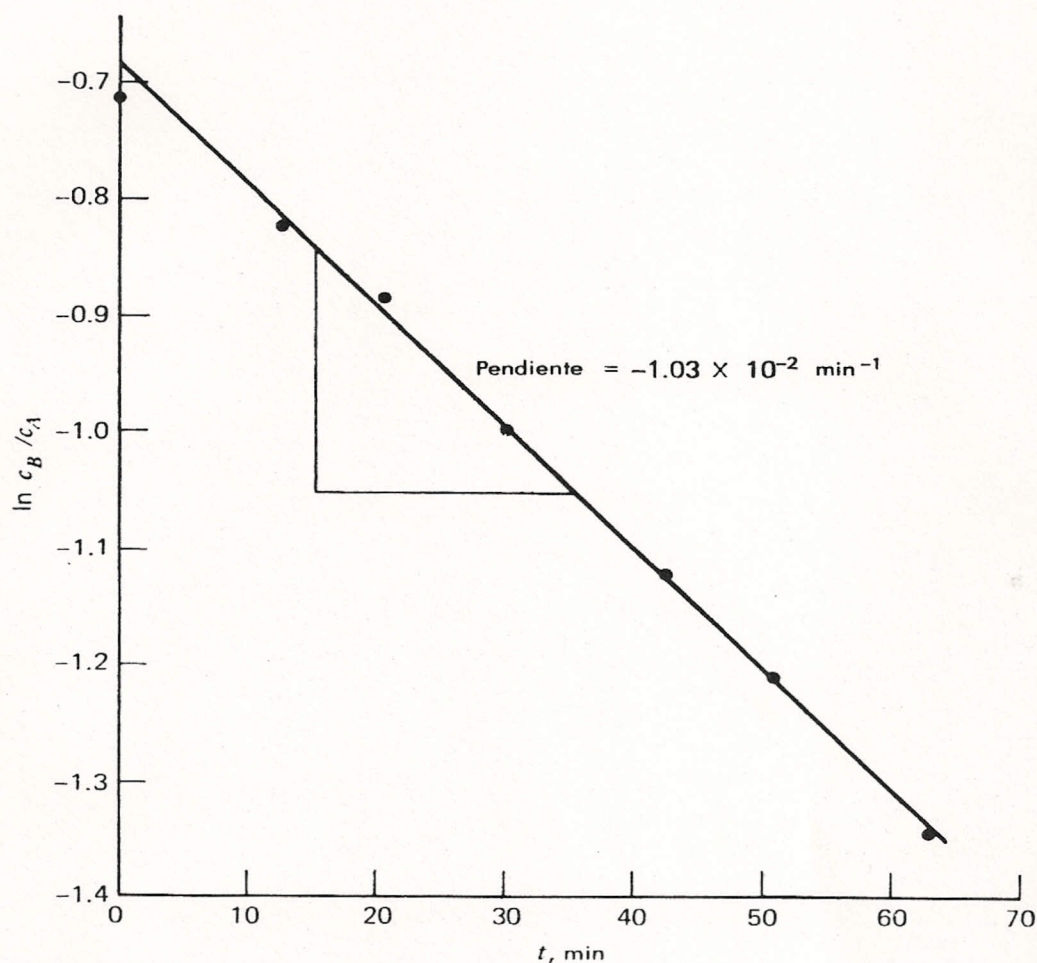


FIGURA 5.4 Cálculo de la constante de velocidad de segundo orden para la reacción producida entre etóxido de sodio y yoduro de etil dimetil sulfonio en etanol absoluto.

TABLA 5.4 Concentraciones de etóxido de sodio y yoduro de etil dimetil sulfonio en solución de etanol y diferentes tiempos.

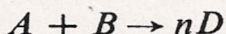
Tiempo (minutos)	Concentración de NaOC_2H_5 , c_A (gramos-mol/litro)	Concentración de $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{I}$, c_B (gramos-mol/litro)	$c_B - c_A$ (gramos-mol/litro)
0	0.0961	0.0472	-0.0489
12	0.0857	0.0387	-0.0470
20	0.0805	0.0334	-0.0471
30	0.0749	0.0278	-0.0471
42	0.0698	0.0228	-0.0470
51	0.0671	0.0200	-0.0471
63	0.0638	0.0168	-0.0470
∞	0.0470	0	-0.0470

Fuente. Datos de Hughes et al., *J. Chem. Soc.*, p. 2072 (1948).

156 Sistemas líquidos que reaccionan

5.5 REACCIONES DE PSEUDO PRIMER ORDEN

Las reacciones químicas de la forma:



en solución, se efectúan a menudo en la práctica siendo c_B mucho mayor que c_A . Esto ocurre, por ejemplo, cuando B es el disolvente en el que se disuelve A . En ese caso, la función de B queda bastante disfrazada en la descripción matemática de la reacción, y las ecuaciones resultantes son en cierta forma más sencillas.

Considere la ecuación 5.21:

$$\frac{dc_A}{dt} = -kc_A[c_A + M] \quad (5.21)$$
$$M = c_{B0} - c_{A0}$$

Si $c_{B0} \gg c_{A0}$ entonces $M + c_A = c_{B0} - [c_{A0} - c_A]$ es sólo ligeramente diferente de c_{B0} durante toda la reacción. Luego, se puede escribir la ecuación 5.21 como una buena aproximación para este caso especial en la forma:

$$\frac{dc_A}{dt} = -kc_{B0}c_A$$

ó

$$\frac{dc_A}{dt} = -k'c_A \quad (5.25)$$

donde $k' = kc_{B0}$ y tiene las unidades de tiempo inverso, es decir min^{-1} . La forma $r = -k'c_A$ es de primer orden ($n = 1$), y k' a menudo se denomina una constante de velocidad de reacción de pseudo primer orden. La solución de la ecuación 5.25 conduce a:

$$\ln \frac{c_A(t)}{c_{A0}} = -k't \quad (5.26)$$

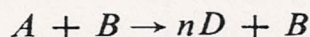
de tal manera que una gráfica del logaritmo de c_A en función de t será lineal, con una pendiente de $-k'$. La reacción de pseudo primer orden puede obtenerse directamente de la ecuación 5.23, que es la solución de la ecuación 5.21 para una M arbitraria diferente de cero.

$$\ln \left[\frac{c_{A0}}{c_A(t)} \cdot \frac{M + c_A(t)}{M + c_{A0}} \right] = Mkt \quad (5.23)$$

Dado que $c_{B0} \gg c_A$, $M + c_A(t) \simeq M + c_{A0}$ y $M \simeq c_{B0}$, la ecuación 5.23 se reduce directamente a la ecuación 5.26.

Existe otra forma en la que una reacción en solución puede parecer de primer orden. A menudo se requiere una segunda especie para que la

reacción ocurra, aun cuando la segunda especie, o *catalizador*, no sea consumida en la reacción. O sea, la ecuación química tendrá la forma:

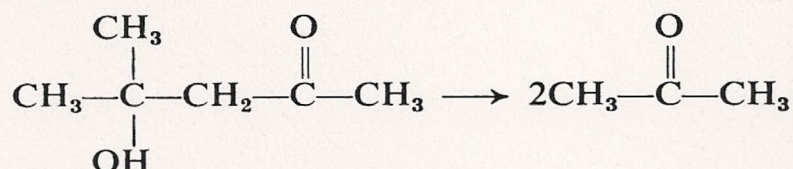


y por lo tanto será de la forma:

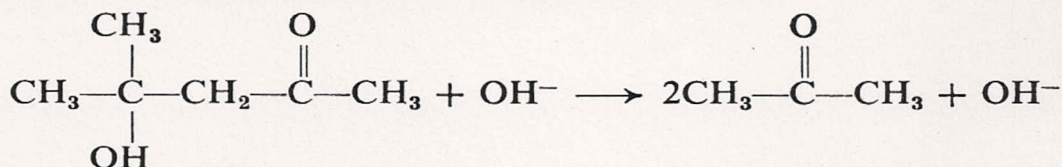


Entonces la concentración de *B* no cambia durante toda la reacción y la ecuación 5.25 es una representación exacta.

Un buen ejemplo de la reacción catalizada es la descomposición del alcohol diacetona a 25°C:



La reacción se lleva a cabo en presencia del ion hidróxido (por ejemplo, NaOH acuoso) y en realidad sucede de la siguiente forma:



La velocidad de reacción del alcohol diacetona (*A*) en presencia de NaOH (*B*) determinada experimentalmente es:

$$r = -0.47c_Ac_B$$

donde las concentraciones están dadas en gramos-mol/litro y el tiempo en minutos. No obstante, dado que c_B es una constante en cualquier experimento, la velocidad aparente es:

$$r = -k'c_A, \quad k' = 0.47c_B$$

TABLA 5.5 Constantes de pseudo primer orden y segundo orden real a diferentes valores de la concentración de NaOH para la reacción de descomposición del alcohol diacetona a 25°C.

NaOH (c_B) (gramos mol/litro)	k' , (min^{-1})	$k = k'/c_B$ (litro/gramo-mol min)
5×10^{-3}	2.32×10^{-3}	0.465
10×10^{-3}	4.67×10^{-3}	0.467
20×10^{-3}	9.40×10^{-3}	0.470
40×10^{-3}	19.2×10^{-3}	0.479
100×10^{-3}	47.9×10^{-3}	0.479

Fuente. Datos de French, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 3215 (1929).

158 Sistemas líquidos que reaccionan

donde las unidades de k' son min^{-1} . Los datos para esta reacción a diferentes concentraciones de hidróxido se muestran en la tabla 5.5.

EJEMPLO 5.3

Los datos para la descomposición del ácido dibromosuccínico (ácido 2,3 - dibromobutanodioico), $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2(\text{COOH})_2$, en un reactor intermitente se muestran en la tabla 5.6, como gramos de ácido residual y tiempo. Se

TABLA 5.6 Gramos de ácido dibromosuccínico comparados con el tiempo para descomposición del ácido.

Tiempo (minutos)	Gramos de Acido (m_A)	$\ln m_A/m_{A0}$
0	5.11	0
10	3.77	-0.302
20	2.74	-0.624
30	2.02	-0.930
40	1.48	-1.24
50	1.08	-1.55

considera que la reacción sigue una relación aparente de primer orden, que para el reactor intermitente tendrá la forma:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k'c_A$$

Dado que $c_A = m_A/V$, donde V es el volumen y m_A la masa del ácido, se deduce que la ecuación 5.26 puede escribirse:

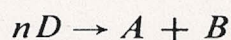
$$\ln \frac{m_A(t)}{m_{A0}} = -k't$$

Los datos se grafican en la figura 5.5 con $\ln m_A(t)/m_{A0}$ en función del tiempo, y es evidente que puede obtenerse una relación lineal para una reacción de primer orden. La constante de velocidad obtenida de la pendiente es:

$$k' = 0.031 \text{ min}^{-1}$$

5.6 REACCIONES REVERSIBLES

Hasta aquí, solamente se ha considerado el caso de una reacción irreversible. En muchos casos debe considerarse también una reacción reversible. Esto es, se tendrán dos reacciones que se efectúan simultáneamente:



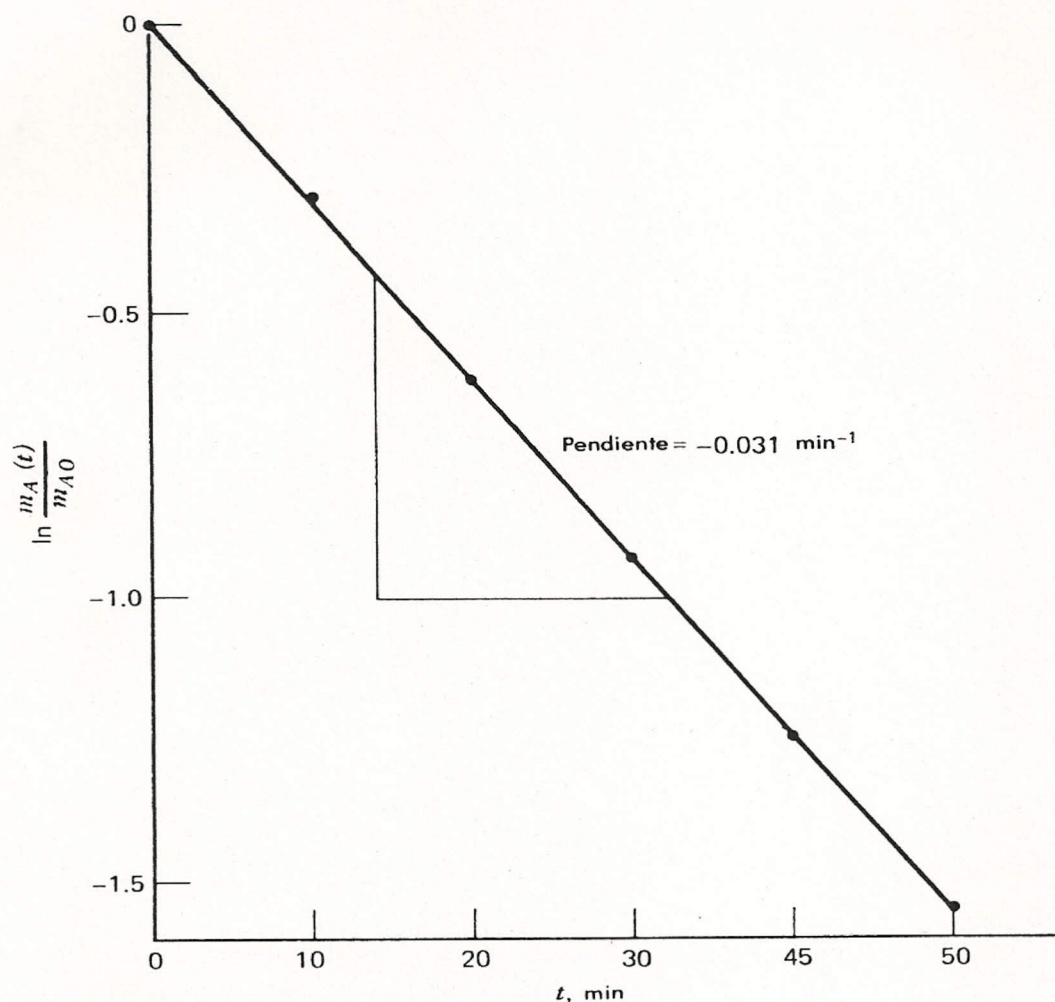
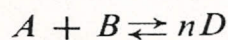


FIGURA 5.5 Cálculo de la constante de velocidad de primer orden para la reacción de descomposición de ácido dibromo succínico.

o, en forma equivalente,



Entonces es evidente que si se aplica a los componentes químicos la expresión de la conservación de la masa existirán *dos* términos, uno representando la conversión de los productos y otro representando la desaparición de los reactivos.

Considere el componente A . La velocidad de la desaparición de A por unidad de volumen como resultado de la reacción directa ($A + B \rightarrow nD$) se representará mediante r_{A-} y la velocidad de formación de la reacción inversa como r_{A+} . Entonces la ecuación 5.2 para el flujo general puede ser escrita de la siguiente manera:

160 Sistemas líquidos que reaccionan

$$c_A(t_2)V(t_2) = c_A(t_1)V(t_1) + \int_{t_1}^{t_2} q_{Af}(\tau)c_{Af}(\tau) d\tau - \int_{t_1}^{t_2} q(\tau)c_A(\tau) d\tau \\ + \int_{t_1}^{t_2} r_{A+}V d\tau - \int_{t_1}^{t_2} r_{A-}V d\tau$$

o, después de aplicar el teorema del valor medio, dividiendo entre Δt , y calculando el límite cuando $\Delta t \rightarrow 0$,

$$\frac{d}{dt} c_A V = q_{Af}c_{Af} - qc_A + Vr_{A+} - Vr_{A-}$$

Para el caso particular de un reactor intermitente y una velocidad constante:

$$\frac{dc_A}{dt} = r_{A+} - r_{A-} \quad (5.27)$$

Asimismo, para B y D ,

$$\frac{dc_B}{dt} = r_{B+} - r_{B-} \quad (5.28)$$

$$\frac{dc_D}{dt} = r_{D+} - r_{D-} \quad (5.29)$$

Algunos de los argumentos utilizados previamente para las reacciones irreversibles siguen siendo válidos. Es obvio que desaparece un mol de B siempre que desaparezca un mol de A , y aparecen n moles de D . De esta manera:

$$nr_{A-} = nr_{B-} = r_{D+} \quad (5.30)$$

Siguiendo el mismo razonamiento:

$$nr_{A+} = nr_{B+} = r_{D-} \quad (5.31)$$

Por conveniencia algebraica se puede definir entonces una velocidad única, denominada o expresada por r , como:

$$r \equiv r_{A-} - r_{A+} = r_{B-} - r_{B+} = \frac{r_{D+} - r_{D-}}{n} \quad (5.32)$$

Las ecuaciones 5.27 a 5.29 pueden escribirse así:

$$\frac{dc_A}{dt} = -r$$

$$\frac{dc_B}{dt} = -r$$

$$\frac{dc_D}{dt} = nr$$

Que son idénticas a las ecuaciones 5.15 a 5.17, que se dedujeron para el caso irreversible. Entonces, claramente, estas ecuaciones básicas y las subsecuentes no dependen de la reversibilidad o irreversibilidad de la reacción. Las ecuaciones 5.18 y 5.19 son dos consecuencias importantes que relacionan las concentraciones entre sí:

$$c_A(t) - c_{A0} = c_B(t) - c_{B0} \quad (5.18)$$

$$c_D(t) - c_{D0} = n[c_{A0} - c_A(t)] \quad (5.19)$$

Se pueden obtener algunos conocimientos útiles sobre la reacción reversible al considerar las relaciones más sencillas para las velocidades. Como se hizo anteriormente, se puede tomar la velocidad de la reacción directa como $r_{A-} = k_1 c_A c_B$, donde ahora el coeficiente de velocidad se representa como k_1 . Se toma $n = 2$ y se supone que la reacción inversa ($D + D \rightarrow A + B$) tiene una velocidad análoga, $r_{A+} = r_{B+} = r_{D-}/2 = k_2 c_D^2$. Entonces de las ecuaciones 5.27 a la 5.31:

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = -\frac{1}{n} \frac{dc_D}{dt} = -k_1 c_A c_B + k_2 c_D^2 \quad (5.33)$$

Si las concentraciones c_A , c_B y c_D son tales que:

$$k_1 c_A c_B = k_2 c_D^2 \quad (5.34)$$

las velocidades de cambio de las concentraciones son cero, y el sistema está en *equilibrio*. De esta manera, si se aguarda durante un periodo de tiempo suficientemente largo, las concentraciones siempre satisfarán la ecuación 5.34. Si se expresan las concentraciones en el equilibrio mediante c_{Ae} , c_{Be} y c_{De} , entonces se observa que la relación:

$$K_e = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{De}^2}{c_{Ae} c_{Be}} \quad (5.35)$$

es una constante que puede determinarse mediante una medición sencilla efectuada al final del experimento. Por supuesto, K_e es la constante de equilibrio que ya se ha estudiado en anteriores cursos de química. Conforme a la ecuación 5.34, el significado del equilibrio químico, es que las velocidades directa e inversa son iguales, de tal manera que no hay cambios importantes en las concentraciones de ninguna de las especies.

162 Sistemas líquidos que reaccionan

Se puede dar otra solución a la ecuación 5.33. Si se comienza con un experimento en que D no está presente, entonces el término $k_2 c_D^2$ podrá despreciarse hasta que se haya formado suficiente producto para que la reacción inversa sea de importancia. De esta manera, si se tiene cuidado, será posible tratar el sistema como irreversible cuando menos para pequeños valores de c_D , que en un experimento intermitente corresponden a un tiempo corto.

EJEMPLO 5.4

La reacción que se produce entre el ácido sulfúrico y el sulfato de dietilo que se estudió en el ejemplo 5.1, para un tiempo hasta de 194 minutos, de hecho es reversible. Los datos completos se muestran en la tabla 5.7, donde se puede observar que existe una concentración de equilibrio del ácido, de 2.60 g-moles/litro. Basándose en análisis previos es evidente que la velocidad directa puede ser descrita en forma adecuada por $r_{A-} = k_1 c_A c_B$.

TABLA 5.7 Concentración de H_2SO_4 comparada con el tiempo para la reacción de ácido sulfúrico con sulfato de dietilo en solución acuosa a 22.9°C.

Tiempo (minutos)	Concentración de H_2SO_4 (gramos-mol/litro)
t	c_A
0	5.50
41	4.91
48	4.81
55	4.69
75	4.38
96	4.12
127	3.84
146	3.62
162	3.59
180	3.44
194	3.34
212	3.27
267	3.07
318	2.92
379	2.84
410	2.79
∞	2.60

Fuente. Datos de Hellin y Jungers, *Bull. Soc. Chim. Francia*, p. 386 (1957).

Se supone que la reacción inversa se describe mediante la velocidad $r_{A+} = k_2 c_D^2$, en cuyo caso puede aplicarse la ecuación 5.33. Dado que $c_{A0} = c_{B0}$ y $c_{D0} = 0$, las ecuaciones 5.18 y 5.19 dan $c_A(t) = c_B(t)$ y $c_D(t) = 2[c_{A0} - c_A(t)]$, de tal manera que la ecuación 5.33 pueda escribirse:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A^2 + k_2 \{2[c_{A0} - c_A]\}^2 \quad (5.36)$$

La relación de equilibrio para c_{Ae} , cuando $dc_A/dt = 0$, es:

$$\frac{k_1}{k_2} = 4 \left[\frac{c_{A0}}{c_{Ae}} - 1 \right]^2 \equiv 4\beta \quad (5.37)$$

Para los datos que aparecen en la tabla 5.7,

$$\beta = \left[\frac{5.50}{2.60} - 1 \right]^2 \simeq \frac{5}{4}$$

Utilizando la ecuación 5.37, la ecuación 5.36 puede escribirse así:

$$\frac{dc_A}{dt} = k_1 \left\{ \frac{1}{\beta} [c_{A0} - c_A]^2 - c_A^2 \right\}$$

Esto puede separarse formalmente como:

$$\frac{\beta dc_A}{[c_{A0} - c_A]^2 - \beta c_A^2} = k_1 dt$$

o, integrando de un tiempo cero a un tiempo posterior,

$$\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{\beta dc}{[c_{A0} - c]^2 - \beta c^2} = \int_0^t k_1 d\tau = k_1 t$$

Cuando se efectúa la integración del miembro izquierdo se obtiene:

$$\ln \left\{ \frac{c_A[1 - \sqrt{\beta}] - c_{A0}}{c_A[-1 - \sqrt{\beta}] + c_{A0}} \right\} = \frac{2c_{A0}k_1}{\sqrt{\beta}} t \quad (5.38)$$

Según se indica en la ecuación 5.38 los datos en la tabla 5.7 se grafican en la figura 5.6, utilizando los valores de $\beta = 1.25$, $c_{A0} = 5.50$. Los datos siguen una línea recta y son consistentes con el modelo. El cálculo de cada uno a partir de la pendiente produce:

$$k_1 = 6.7 \times 10^{-4} \frac{\text{litro}}{\text{g-mol min}}$$

164 Sistemas líquidos que reaccionan

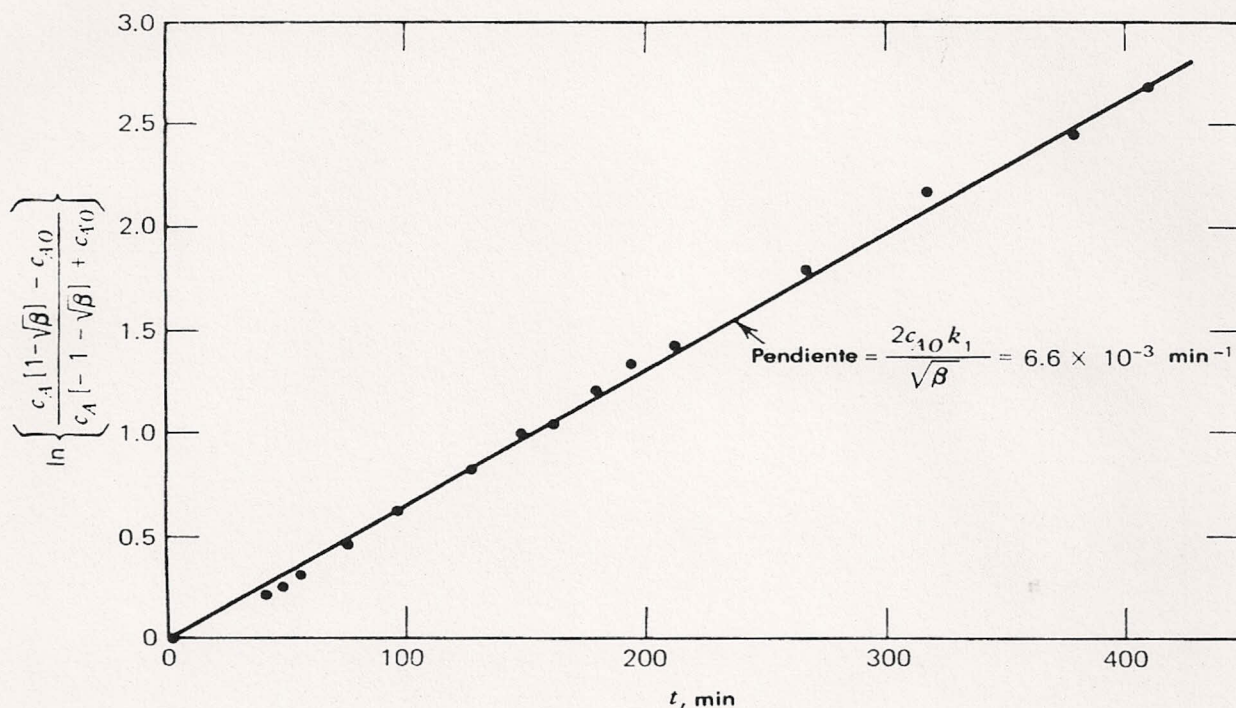


FIGURA 5.6 Cálculo de la constante de velocidad de segundo orden para la reacción reversible entre ácido sulfúrico y sulfato de dietilo en solución acuosa.

Esto difiere solamente en un 10 por ciento del valor obtenido, al suponer que la reacción es irreversible para los primeros 194 minutos.

5.7 REACCIONES MULTIPLES

En la mayoría de las aplicaciones prácticas la química de las reacciones es mucho más compleja que la de una reacción irreversible o una reacción reversible, como es el caso hasta aquí considerado. La determinación de la velocidad de reacción es la característica esencial del análisis de un sistema reaccionante, y la necesidad de encontrar expresiones para la velocidad de reacción ha conducido a crear un gran número de ingeniosas técnicas experimentales. Los estudios de este tipo se denominan cinética química y se localizan dentro del área de investigación de la química y la ingeniería química. En este texto elemental no se discutirá la cinética química pero, en las siguientes secciones se intenta indicar el comportamiento de situaciones más complejas.

5.7.1 Reacciones consecutivas

Las reacciones consecutivas ocurren cuando el producto de una reacción sufre una reacción posterior para formar otro compuesto. Por ejemplo, se puede tener una situación semejante a la siguiente:



En un reactor intermitente el principio de la conservación de la masa conduce a las siguientes ecuaciones:

$$\frac{dc_A}{dt} = -r_{A-} \quad (5.39a)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = -r_{B-} \quad (5.40a)$$

$$\frac{dc_D}{dt} = r_{D+} - r_{D-} \quad (5.41a)$$

$$\frac{dc_S}{dt} = -r_{S-} \quad (5.42a)$$

$$\frac{dc_T}{dt} = r_{T+} \quad (5.43a)$$

La ecuación química implica:

$$r_{A-} = r_{B-} = r_{D+} \equiv r_1 \quad (5.44)$$

$$r_{D-} = r_{S-} = r_{T+} \equiv r_2 \quad (5.45)$$

donde se han utilizado r_1 y r_2 que expresan las velocidades intrínsecas para la primera reacción ($A + B \rightarrow D$) y para la segunda ($D + S \rightarrow T$). Las ecuaciones 5.39a a 5.43a se convierten entonces en:

$$\frac{dc_A}{dt} = -r_1 \quad (5.39b)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = -r_1 \quad (5.40b)$$

$$\frac{dc_D}{dt} = r_1 - r_2 \quad (5.41b)$$

$$\frac{dc_S}{dt} = -r_2 \quad (5.42b)$$

$$\frac{dc_T}{dt} = r_2 \quad (5.43b)$$

Dado que $dc_A/dt = dc_B/dt$, $dc_S/dt = dc_T/dt$, y $dc_D/dt = -dc_A/dt + dc_S/dt$, es evidente que:

166 Sistemas líquidos que reaccionan

$$c_A - c_{A0} = c_B - c_{B0} \quad (5.46)$$

$$c_S - c_{S0} = c_T - c_{T0} \quad (5.47)$$

$$c_D - c_{D0} = c_{A0} - c_A + c_S - c_{S0} \quad (5.48)$$

Si se toma la forma más simple posible para las velocidades de reacción r_1 y r_2

$$r_1 = k_1 c_A c_B \quad (5.49)$$

$$r_2 = k_2 c_D c_S \quad (5.50)$$

entonces las ecuaciones 5.39 a 5.43 se convierten en:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A c_B \quad (5.39c)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = -k_1 c_A c_B \quad (5.40c)$$

$$\frac{dc_D}{dt} = k_1 c_A c_B - k_2 c_D c_S \quad (5.41c)$$

$$\frac{dc_S}{dt} = -k_2 c_D c_S \quad (5.42c)$$

$$\frac{dc_T}{dt} = k_2 c_D c_S \quad (5.43c)$$

En la sección 5.4 ya se han resuelto las ecuaciones 5.39c y 5.40c para casos de composiciones iniciales iguales y desiguales, y se ha discutido la determinación experimental de k_1 . El comportamiento *cualitativo* de las ecuaciones restantes puede obtenerse notando que si $c_{D0} = 0$, entonces cuando $t = 0$, $dc_D/dt = k_1 c_A c_B > 0$, mientras que después de un tiempo determinado, cuando c_A y c_B son casi cero, $dc_D/dt \simeq 0 - k_2 c_D c_S < 0$. Una derivada que primero es positiva y después negativa, forzosamente pasa por cero en algún tiempo dado, indicando una concentración máxima de D en dicho tiempo.

Si se considera el diseño de un reactor industrial para producir D es de importancia clave la existencia de una concentración máxima de D en un tiempo determinado. Si se tiene la certeza de que la expresión de r_2 es correcta, entonces también se puede usar el máximo para estimar k_2 . Se expresarán los valores de todas las concentraciones mediante un subíndice m en el tiempo cuando c_D tome su máximo. En dicho punto $dc_D/dt = 0$, de tal manera que la ecuación 5.41 produce:

$$0 = k_1 c_{Am} c_{Bm} - k_2 c_{Dm} c_{Sm} \quad (5.51)$$

Utilizando las ecuaciones 5.46 a la 5.48, y suponiendo para simplificar que $c_{A0} = c_{B0} = c_{S0}$, $c_{D0} = 0$, entonces la ecuación 5.51 puede dar:

$$k_2 = \frac{k_1 c_{Am}^2}{c_{Dm} [c_{Dm} + c_{Am}]} \quad (5.52)$$

Observe que esta estimación a partir de la medición de c_D es útil solamente si la ecuación 5.50 es realmente correcta.

Mediante manipulación se puede obtener una relación para verificar la ecuación básica para r_2 . Para simplificar se supondrá que $c_{A0} = c_{B0} = c_{S0}$, $c_{D0} = 0$. Entonces la ecuación 5.42c, junto con la ecuación 5.46 y 5.48, se convierte en:

$$\frac{dc_S}{dt} = k_2 c_A c_S - k_2 c_S^2$$

y utilizando la ecuación 5.22 para c_A se tiene:

$$\frac{dc_S}{dt} = \left[\frac{k_2 c_{A0}}{1 + k_1 c_{A0} t} \right] c_S - k_2 c_S^2 \quad (5.53)$$

Al fijar $y = 1/c_S$ se obtiene la ecuación:

$$\frac{dy}{dt} = - \left[\frac{k_2 c_{A0}}{1 + k_1 c_{A0} t} \right] y + k_2, \quad y(0) = y_0 = 1/c_{S0} \quad (5.54)$$

Esta es de la misma forma que la ecuación 15.25 cuya solución se obtiene en la sección 15.10 como:

$$y(t) = \frac{y_0}{[1 + k_1 c_{A0} t]^{k_2/k_1}} + \frac{k_2 [1 + k_1 c_{A0} t]}{c_{A0} [k_1 + k_2]} \{1 - [1 + k_1 c_{A0} t]^{-[k_1 + k_2]/k_1}\}$$

ó

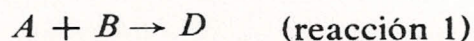
$$\frac{1}{c_S(t)} = \frac{1}{c_{S0}} \left[\frac{c_A}{c_{A0}} \right]^{k_2/k_1} + \frac{k_2}{c_{A0} [k_1 + k_2]} \left\{ \frac{c_{A0}}{c_A} - \left[\frac{c_A}{c_{A0}} \right]^{k_2/k_1} \right\} \quad (5.55)$$

Después de un tiempo prolongado ($c_A/c_{A0} \rightarrow 0$). Una gráfica de c_S y c_A tendrá una pendiente de $1 + k_1/k_2$, proporcionando un cálculo aproximado de k_2 . Entonces la velocidad de expresión puede comprobarse sobre el intervalo de tiempo total mediante una gráfica conforme a la ecuación 5.55.

5.7.2 Reacciones paralelas

Se tienen reacciones paralelas cuando A reacciona con dos especies diferentes para producir dos productos diferentes. En este estudio se supondrá que ocurre la siguiente reacción:

168 Sistemas líquidos que reaccionan



La velocidad a que A desaparece en la reacción 1 se expresa mediante r_{A1-} y mediante r_{A2-} en la reacción 2. Entonces, en un reactor intermitente los balances de masa de los componentes son:

$$\frac{dc_A}{dt} = -r_{A1-} - r_{A2-} = -r_1 - r_2 \quad (5.56a)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = -r_{B-} = -r_{A1-} = -r_1 \quad (5.57a)$$

$$\frac{dc_D}{dt} = r_{D+} = r_{A1-} = +r_1 \quad (5.58a)$$

$$\frac{dc_R}{dt} = -r_{R-} = -r_{A2-} = -r_2 \quad (5.59a)$$

$$\frac{dc_S}{dt} = r_{S+} = r_{A2-} = +r_2 \quad (5.60a)$$

Aquí se ha incluido la información proporcionada por las ecuaciones químicas y se han definido r_1 y r_2 como r_{A1-} y r_{A2-} , respectivamente. Tomando las formas más simples para r_1 y r_2 ,

$$r_1 = k_1 c_A c_B \quad (5.61)$$

$$r_2 = k_2 c_A c_R \quad (5.62)$$

Las ecuaciones 5.56 a 5.60 se convierten en:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A c_B - k_2 c_A c_R \quad (5.56b)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = -k_1 c_A c_B \quad (5.57b)$$

$$\frac{dc_D}{dt} = k_1 c_A c_B \quad (5.58b)$$

$$\frac{dc_R}{dt} = -k_2 c_A c_R \quad (5.59b)$$

$$\frac{dc_S}{dt} = k_2 c_A c_R \quad (5.60b)$$

Las ecuaciones 5.56, 5.57 y 5.59 pueden combinarse para dar las concentraciones,

$$c_A - c_{A0} = c_B - c_{B0} + c_R - c_{R0} \quad (5.63)$$

También se puede obtener una segunda relación escribiendo las ecuaciones 5.57b y 5.59b como:

$$\frac{1}{k_1 c_B} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{k_2 c_R} \frac{dc_R}{dt}$$

o, integrando:

$$\frac{k_2}{k_1} \ln \frac{c_B}{c_{B0}} = \ln \frac{c_R}{c_{R0}} \quad (5.64)$$

De esta manera, una gráfica de $\ln c_R/c_{R0}$ en función de $\ln c_B/c_{B0}$ producirá una línea recta con una pendiente de k_2/k_1 . Las ecuaciones 5.63 y 5.64 pueden sustituirse en la ecuación 5.57b para obtener una ecuación solamente en términos de c_B :

$$\frac{dc_B}{dt} = -k_1 [c_B + M] c_B - k_1 c_{R0} \left[\frac{c_B}{c_{B0}} \right]^{k_2/k_1} c_B \quad (5.65)$$

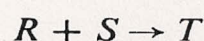
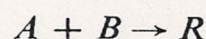
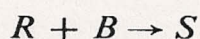
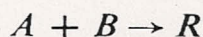
Aquí $M = c_{A0} - c_{B0} - c_{R0}$. La ecuación 5.65 es separable (sección 15.9) y puede escribirse como:

$$\int_{c_{B0}}^{c_B} \frac{dc}{c[c + M] + c_{R0} \left[\frac{c}{c_{B0}} \right]^{k_2/k_1} c} = -k_1 t \quad (5.66)$$

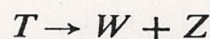
Una gráfica del miembro izquierdo de la ecuación contra t , producirá una línea recta con una pendiente de $-k_1$ si se supone que la velocidad de la expresión es correcta. La integración puede efectuarse analíticamente sólo para valores especiales de k_2/k_1 , y generalmente se requieren integraciones numéricas según se bosqueja en la sección 15.6.

5.7.3 Reacciones complejas

En muchas situaciones de interés ocurren reacciones paralelas consecutivas en forma simultánea. Las siguientes son típicas:



170 Sistemas líquidos que reaccionan



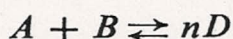
etc.

En el Capítulo 7 se tratará nuevamente la primera de estas reacciones complejas. No se desarrollará ninguna ecuación del modelo y, en general se utilizarán, solamente ecuaciones químicas de 1er grado, dado que la química de la reacción más sencilla, es a menudo adecuada para mostrar los puntos importantes del análisis.

5.8 SUPOSICION DE DENSIDAD CONSTANTE

Se ha efectuado el análisis completo de los sistemas reaccionantes con la hipótesis de que la densidad es una constante. De hecho, se sabe que la densidad es una función de la concentración. Ahora se demostrará que el resultado obtenido en la sección 4.5.3 para mezclas sencillas se aplica también a sistemas reaccionantes, o sea, que las ecuaciones que rigen el comportamiento, son las mismas que conciernen a la densidad constante cuando la densidad es una función lineal de la concentración.

Considere la reacción específica:



y suponga que los reactivos se mezclan en una solución de un disolvente de densidad ρ_0 justamente antes de entrar al reactor. Las ecuaciones de balance de masa para un sistema que fluye y que está perfectamente agitado son:

$$\text{total: } \frac{d\rho V}{dt} = \rho_f q_f - \rho q \quad (5.67)$$

$$A: \frac{dc_A V}{dt} = c_{Af} q_f - c_A q - V r \quad (5.68)$$

$$B: \frac{dc_B V}{dt} = c_{Bf} q_f - c_B q - V r \quad (5.69)$$

$$R: \frac{dc_D V}{dt} = c_{Df} q_f - c_D q + n V r \quad (5.70)$$

donde r es la velocidad de desaparición del componente A . Si ρ es una función lineal de las concentraciones, puede escribirse:

$$\rho = \rho_0 + \phi_A c_A + \phi_B c_B + \phi_D c_D \quad (5.71)$$

Sustituyendo la ecuación 5.71 en 5.67 se obtiene:

$$\begin{aligned} \rho_0 \frac{dV}{dt} + \phi_A \frac{dc_A V}{dt} + \phi_B \frac{dc_B V}{dt} + \phi_D \frac{dc_D V}{dt} \\ = \rho_0 [q_f - q] + \phi_A [c_{Af} q_f - c_A q] + \phi_B [c_{Bf} q_f - c_B q] \\ + \phi_D [c_{Df} q_f - c_D q] \end{aligned} \quad (5.72)$$

Multiplicando las ecuaciones 5.68, 5.69 y 5.70, respectivamente, por ϕ_A , ϕ_B y ϕ_D y sumando se obtiene:

$$\begin{aligned} \phi_A \frac{dc_A V}{dt} + \phi_B \frac{dc_B V}{dt} + \phi_D \frac{dc_D V}{dt} \\ = \phi_A [c_{Af} q_f - c_A q] + \phi_B [c_{Bf} q_f - c_B q] + \phi_D [c_{Df} q_f - c_D q] \\ + Vr [n\phi_D - \phi_A - \phi_B] \end{aligned} \quad (5.73)$$

Restando la ecuación 5.73 de la 5.72 se obtiene:

$$\frac{dV}{dt} = q_f - q + \frac{Vr}{\rho_0} [\phi_A + \phi_B - n\phi_D] \quad (5.74)$$

El último término de la ecuación 5.74 representa la contribución de la reacción química al cambio de volumen. La velocidad de cambio de densidad con la composición, casi siempre será proporcional al peso molecular de la especie disuelta. Por consiguiente, puede escribirse:

$$\phi_A = \phi M_{wA} \quad \phi_B = \phi M_{wB} \quad \phi_D = \phi M_{wD}$$

y la ecuación 5.74 se convierte en:

$$\frac{dV}{dt} = q_f - q + \frac{Vr\phi}{\rho_0} [M_{wA} + M_{wB} - nM_{wD}]$$

Pero de la estequiometría de reacción $M_{wA} + M_{wB} = nM_{wD}$. Por consiguiente:

$$\frac{dV}{dt} = q_f - q \quad (5.75)$$

es el mismo resultado que para la densidad constante que es independiente de la concentración. Note que este resultado, que generalmente es una aproximación razonable en sistemas líquidos, depende de dos hipótesis:

1: La densidad es lineal con respecto a la concentración:

$$\rho = \rho_0 + \phi_A c_A + \phi_B c_B + \phi_D c_D$$

2. La velocidad de cambio de la densidad con la concentración es proporcional al peso molecular.

172 Sistema líquidos que reaccionan

Sujetándose a estas consideraciones la derivación realizada puede generalizarse a cualquier número de corrientes de flujo, especies químicas y reacciones.

5.9 ORDEN Y ESTEQUIOMETRIA

En todos los ejemplos de reacciones que se han considerado hasta aquí, la estequiometría de la reacción, o la ecuación química, ha determinado la velocidad, como se deduce del sencillo razonamiento que se vio al principio del capítulo. O sea, para la reacción:



siempre se ha encontrado que la velocidad es de la forma:

$$r_{A-} = k c_A^\alpha c_B^\beta$$

Aunque éste es el caso común, sería un grave error suponer que la estequiometría total está relacionada con la velocidad de la reacción en forma consecuente y significativa.

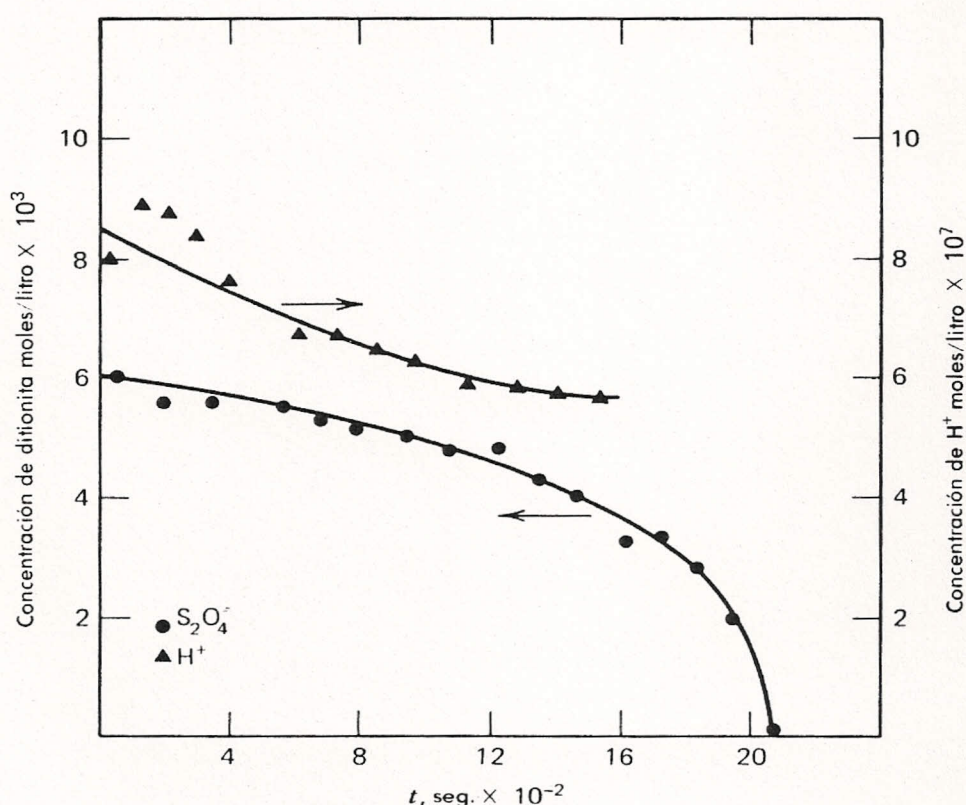
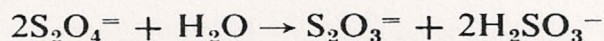


FIGURA 5.7 Concentración de H^+ y $\text{S}_2\text{O}_4^{=}$ como funciones del tiempo en un sistema no regulado a 70°C . Datos de Rinker et al., *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 4, 282 (1964). Reproducido con permiso.

Considere, por ejemplo, los datos mostrados en la figura 5.7 para la reacción:



Conforme a una suposición primaria basada en la estequiometría se supone que la velocidad sería:

$$r = k[\text{c}_{\text{S}_2\text{O}_4^{=}}]^2[\text{c}_{\text{H}_2\text{O}}]$$

De hecho, los datos están representados por:

$$r = k[\text{c}^*_{\text{S}_2\text{O}_4^{=}}]^{3/2}[\text{c}_{\text{H}^+}]^{1/2}$$

donde $\text{c}^*_{\text{S}_2\text{O}_4^{=}}$ se refiere a la concentración de ion disulfuro, y ninguna sustancia presente puede reducir el azul de metileno en un medio básico.

Este libro no tiene por finalidad explicar la contradicción aparente que existe entre el conteo básico de las colisiones de las moléculas, y los datos reales. Se tratan detalladamente en cursos de fisicoquímica, cinética y diseño de reactores. Para los propósitos de la obra es suficiente notar que, aunque algunas veces para ejemplificar, es posible suponer expresiones sencillas para la velocidad, la velocidad de cualquier sistema real debe obtenerse a partir de experimentos cuidadosos en el intervalo de valores de interés.

5.10 CONCLUSIONES

Revise nuevamente el desarrollo de las ecuaciones del modelo para el reactor básico en términos de la estructura lógica que aparece en la figura 3.8. Compare las ecuaciones del modelo con las del capítulo 4, y observe, en particular, cómo se utiliza la ecuación química para expresar toda la información sobre la reacción, en función de la expresión única de velocidad r . Revise la sección 5.6 utilizando los conocimientos de química sobre reacciones en equilibrio.

Se debe tener la certeza de que uno comprende con exactitud lo que significa físicamente la velocidad de reacción. El capítulo trata principalmente de la determinación de la relación básica existente entre la velocidad y la composición, utilizando observaciones experimentales efectuadas en un reactor intermitente. Si realmente se comprende la significación física de la velocidad de reacción, entonces se reconocerá que la relación constitutiva entre dicha velocidad y la composición, es aplicable a *todos* los reactores. Las publicaciones sobre otros temas como tratamiento de agua de desecho, usualmente no aclaran este aspecto básico y evidente. Debe tenerse la seguridad de que las manipulaciones matemáticas no entorpecen la

174 Sistemas líquidos que reaccionan

comprensión de la importancia física de lo que se está realizando. Las integraciones efectuadas en este capítulo son más complicadas que las del capítulo 4, y siempre que se tenga una duda deben consultarse los métodos de integración en un texto de cálculo.

Es necesario subrayar los comentarios de la sección 5.9. Los datos en este capítulo han sido seleccionados para demostrar, ya que las velocidades de reacción guardan relaciones simples con la concentración. En muchas situaciones importantes la relación velocidad-composición es más compleja. Este punto se trata brevemente en los problemas. Evidentemente, se aplican los mismos principios básicos, pero la integración de las ecuaciones de un reactor intermitente requerirá mayor esfuerzo.

En el siguiente libro se encuentra una exposición muy interesante sobre las velocidades de reacción y las experimentaciones intermitentes:

- 5.1 E. L. King, *How Chemical Reactions Occur*, Benjamin, Nueva York, 1964.

Los siguientes textos contienen explicaciones más amplias:

- 5.2 S. W. Benson, *Foundations of Chemical Kinetics*, McGraw-Hill, Nueva York, 1960.
5.3 A. A. Frost y R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanisms*, 2nd ed., Wiley, Nueva York, 1961.
5.4 K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, McGraw-Hill, 1950.

Los textos de fisicoquímica contienen por lo menos un capítulo sobre velocidades de reacciones químicas. Vea por ejemplo:

- 5.5 G. M. Barrow, *Physical Chemistry*, 2nd ed., McGraw-Hill, Nueva York, 1966.
5.6 F. Daniels y R. A. Alberty, *Physical Chemistry*, Wiley, Nueva York, 1966.
5.7 E. A. Moelwyn Hughes, *Physical Chemistry*, 2nd ed., Pergamon, Nueva York, 1961.
5.8 W. J. Moore, *Physical Chemistry*, 2nd ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1962.

El texto siguiente trata el tema de la determinación de la velocidad de reacción examinada desde el punto de vista de la ingeniería química:

- 5.9 O. A. Hougen y K. M. Watson, *Chemical Process Principles, Part III: Kinetics and Catalysis*, Wiley, Nueva York, 1947.

La mayoría de los textos de ingeniería química sobre diseño de reactores contiene por lo menos un capítulo sobre experimentación intermitente.

También debe consultarse la compilación que se halla al final del capítulo 7. En las series de publicaciones del National Bureau of Standards, hay extensas tabulaciones de constantes de velocidad de reacción.

5.10 “*Tables of Chemical Kinetics: Homogeneous Reactions*” NBS Circular 510, 1951, y los suplementos de 1956, 1960 y NBS Monograph 34, 1961.

En la mayoría de los casos es necesario consultar las publicaciones periódicas cuando se desea tener un dato en particular. También la publicación *Chemical Abstracts* puede utilizarse como una guía para algunas reacciones en particular.

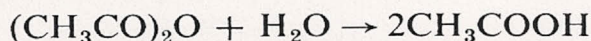
5.11 PROBLEMAS

5.1 Suponga que la reacción $A + B \rightarrow nD$ se efectúa en un reactor intermitente y tiene la siguiente ecuación básica de velocidad:

$$r_{A-} = kc_A^2c_B$$

Denote las concentraciones iniciales de A y B como c_{A0} y c_{B0} , y suponga que inicialmente no existe D en el reactor. Determine el comportamiento del modelo para el caso cuando $c_{A0} = c_{B0}$ y cuando $c_{A0} \neq c_{B0}$. ¿Cómo se utilizarían los datos experimentales para determinar K ?

5.2 La hidrólisis del anhídrido acético en presencia de agua para formar ácido acético:



ha sido estudiada por Eldrige y Piret (*Chem. Eng. Progress*, **46**, 290 (1950)), quienes encontraron que la velocidad a 15°C puede expresarse como:

$$r = kc_A, \quad k = 0.0567 \text{ min}^{-1}$$

Si un reactor intermitente contiene inicialmente 100 lb de anhídrido, ¿qué tiempo se requerirá para que 90 lb se conviertan en ácido? ¿Cuánto tiempo se requerirá para 99 lb? ¿Depende la fracción del anhídrido convertido de la cantidad inicial? ¿Por qué?

5.3 En el ejemplo 5.1, se mostraron los datos en la tabla 5.2 para la reacción entre el ácido sulfúrico y el sulfato de dietilo, éstos se representaban mediante la expresión de la velocidad:

$$r = kc_Ac_B$$

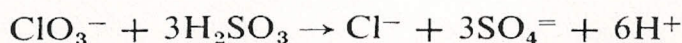
176 Sistemas líquidos que reaccionan

Debido a la dispersión de los datos experimentales, a menudo, puede ser difícil o aun imposible distinguir entre los modelos. Utilizando los datos de la tabla 5.2 verifique el uso de la ecuación básica:

$$r = k'c_A$$

¿Qué conclusiones pueden sacarse?

5.4 La reacción:

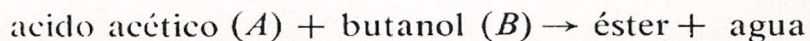


ha sido estudiada por Nixon y Krauskopf *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 4606 (1932) para H_2SO_4 0.2*N*. Se tienen los siguientes datos:

t (minutos)	ClO_3^- (moles/litro)	H_2SO_3 (moles/litro)
0	0.0160	0.0131
2	0.0146	0.0090
3.5	0.0141	0.0074
5	0.0136	0.0060
7.5	0.0131	0.0044
10	0.0127	0.0034
12.5	0.0125	0.0026
15	0.0123	0.0020
17.5	0.0121	0.0015

Determine la expresión de la velocidad que sea consecuente con los datos indicados.

5.5 La reacción:



ha sido estudiada por Leyes y Othmer [*Ind. Eng. Chem.* **37**, 968, (1945)] quienes reportan los siguientes datos a 100°C en presencia de 0.03 por ciento de ácido sulfúrico. Las concentraciones iniciales son de 0.2327 moles de ácido acético por cada 100 g de solución, y 1.1583 moles de butanol por cada 100 g de solución.

Tiempo (horas)	Moles de ácido transformadas/100g de solución
0	0
1	0.1552
2	0.1876
3	0.2012
4	0.2067
5	0.2089
6	0.2099
7	0.2109

Leyes y Othmer indican que la reacción es de segundo orden en el ácido acético, y de cero orden en el butanol hasta un 75 por ciento de conversión, esto es,

$$r = kc_A^2$$

Comprobar si los datos reportados están de acuerdo con dicha aseveración. ¿Se puede definir esta relación a partir de $r = kc_Ac_B$ con los datos proporcionados aquí? (se puede suponer que la densidad de la solución es constante durante toda la reacción, con un valor aproximado de 0.75 g/ml. ¿Por qué?)

- 5.6 La formación de glucosa a partir de celulosa ha sido estudiada por Harris y Kline [*J. Phys. and Colloid Chem.*, 53, 344 (1949)]. Utilizando celulosa de pino del Pacífico efectuaron la reacción a diversas temperaturas en presencia de ácido clorhídrico. Se encontró que la velocidad de reacción era de primer orden en la concentración de celulosa ($r = k_1c_A$), pero dependía de la concentración de HCl según se indica a continuación:

Concentración de HCl (moles/litro)	k_1, min^{-1}	
	160°C	190°C
0.055	0.00203	0.0627
0.11	0.00486	0.149
0.22	0.01075	0.357
0.44	0.0261	
0.88	0.0672	

178 Sistemas líquidos que reaccionan

Encuentre una expresión de velocidad que incluya la dependencia en el HCl. (Sugerencia: pruebe con $k_1 = k_1' c_{\text{HCl}}^n$.)

La glucosa se descompone en la presencia del HCl. Harris y Kline reportan también que esta reacción es de primer orden en la glucosa ($r = k_2 c_B$), con una constante de velocidad dependiente del HCl a 190°C según se muestra.

Concentración de HCl (moles/litro)	k_2, min^{-1}
0.055	0.0488
0.11	0.107
0.22	0.218
0.44	0.406
0.88	0.715

¿Es posible encontrar una expresión de velocidad en una forma sencilla?

- 5.7 La isomerización del éster de trietilfosfito a fosforato de dietil etilo se cataliza con yoduro de etilo:

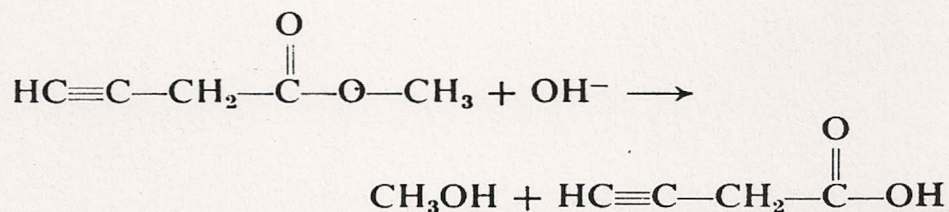


Isbell, Watson y Zerweth *J. Phys. Chem.*, **61**, 89 (1957) reportan los siguientes datos a 90°C.

Mol a $t = 0$	% $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	Tiempo para isomerizar una fracción de éster (minutos)						
		0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70
56.0		14	33	52	72	92	112	136
50.0		21	44	67	89	112	135	158
37.5		30	64	96	129	161	192	
24.9		51	105	158	212	255	318	

¿Cómo depende la velocidad de reacción de la concentración de trietil fosfito?

- 5.8 La saponificación del éster acetato de propargilo (acetato de 2 propin - i- ol).



fue estudiada por Myers, Collet y Lazell [*J. Phys. Chem.*, **56**, 461., (1952)] utilizando una técnica de conductividad para medir el curso de la reacción. La conductividad $C(t)$ se relaciona con la conversión de la base mediante la relación:

$$\frac{\text{fracción base convertida}}{= \frac{c_B}{c_{B0}} = \frac{C(t) - C(\infty)}{C(0) - C(\infty)}$$

Empezando con una solución 0.00873N de éster, y 0.00673N de base, reportan los siguientes datos:

t (minutos)	C
0	1.087
0.200	1.042
0.417	1.000
0.737	0.952
1.047	0.909
1.397	0.870
1.787	0.833
2.187	0.800
2.637	0.769
3.147	0.741
3.667	0.714
∞	0.490

Encuentre una expresión de velocidad para la reacción consecuente con los datos anteriores.

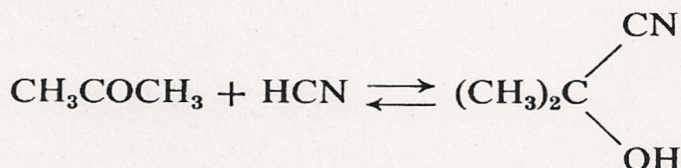
- 5.9 Para la reacción reversible $A + B \rightleftharpoons nD$ efectuada en un reactor intermitente, determine el comportamiento del modelo y los métodos para evaluar las constantes en las siguientes expresiones de velocidad

(a) $r_{A-} = k_1 c_A c_B$ $r_{A+} = k_2 c_D$

(b) $r_{A-} = k_1 c_A$ $r_{A+} = k_2 c_D$

(c) $r_{A-} = k_1 c_A$ $r_{A+} = k_2 c_D^2$

- 5.10 Utilizando los datos de la tabla 5.7 para la reacción entre ácido sulfúrico y sulfato de dietilo, comprobar el uso de las ecuaciones constitutivas del problema 5.9. ¿Cuál es la significación del resultado?
- 5.11 La reacción:



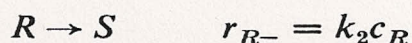
180 Sistemas líquidos que reaccionan

fue estudiada por Svirebly y Roth [*J. Am. Chem. Soc.*, 75, 3106 (1953)]. en 0.0441*N* de ácido acético, 0.049*N* de acetato de sodio. Reportan los siguientes datos a partir de un experimento intermitente.

t (minutos)	HCN (moles/litro)	CH ₃ COCH ₃ (moles/litro)
0	0.0758	0.1164
4.37	0.0748	
73	0.0710	
173	0.0655	
265	0.0610	
347	0.0584	
434	0.0557	
∞	0.0366	0.0772

Encuentre una ecuación básica para la velocidad.

- 5.12 Reconsidere la reacción ácido acético butanol del problema 5.5, y tome en cuenta la reacción en equilibrio y la reacción inversa. ¿Qué puede decirse acerca de la expresión de velocidad a partir de los datos dados?
- 5.13 Para la secuencia de reacciones:



efectuada en un reactor intermitente cuando inicialmente no están presentes ni R ni S , la concentración de R irá hasta un máximo como una función del tiempo. Deduzca las ecuaciones del modelo para esta situación, y resuelva para $c_R(t)$. Calcule el tiempo en que ocurre el máximo t_M , y el valor de $c_R(t_M)$. (Es necesario resolver una ecuación de la forma $dx/dt + kx = b(t)$. La solución está dada en las notas de revisión de matemáticas del ejemplo 15.9.)

- 5.14 La conversión de celulosa a glucosa sigue un esquema de reacción semejante al del problema 5.13, donde A es celulosa y R glucosa. De esta manera, existe un tiempo óptimo para operar un reactor intermitente para obtener una producción máxima de glucosa. Utilizando los datos del problema 5.6, grafique la conversión máxima y el tiempo óptimo de operación a 190°C como una función de la concentración de HCl. ¿Se pueden sacar conclusiones sobre la forma en que debe realizarse el proceso?
- 5.15 Demuestre que para la reacción irreversible cuando c_A está muy cercano a c_{A0} la ecuación 5.38 se reduce a la ecuación 5.22.