

TEMA 2.3 CINETICA DE REACCIONES

CI41B Ingeniería Ambiental

Profesores C. Espinoza, D. Rodríguez y R. Muñoz
Semestre Otoño 2005

1. INTRODUCCION

No todas las reacciones químicas alcanzan equilibrio en forma rápida. Reacciones químicas que dependen del tiempo se denominan **reacciones cinéticas**. Existen muchos casos en ingeniería ambiental en los cuales la reacción de un contaminante u otra sustancia depende del tiempo transcurrido. Algunos ejemplos son:

- remoción de materia orgánica en agua,
- crecimiento de masas biológicas,
- decaimiento radioactivo,
- desinfección química,
- transferencia gas-líquido, y,
- reacciones químicas de residuos industriales.

Cinética de reacciones puede ser definida como el estudio del efecto de la temperatura, presión, y concentración sobre la tasa a la cual se desarrolla una reacción química. La **tasa de reacción**, r , es un término usado para describir la tasa de formación o desaparición de una sustancia (o especies químicas). Reacciones tales como una oxidación biológica o desinfección, las cuales ocurren en una fase única (por ejemplo, líquido, sólido o gas), se denominan *homogéneas*. Aquellas como intercambio iónico y adsorción, las cuales ocurren en superficies entre fases (interfases sólido-agua o aire-agua) se conocen como reacciones *heterogéneas*.

Las reacciones generalmente resultan en la pérdida de un reactante y la ganancia o formación de un producto. En forma esquemática se puede escribir lo siguiente:



La tasa a la cual ocurre esta reacción, r , tiene unidades de concentración por tiempo, es decir, $M/L^3 \cdot T$.

2. REACCIONES DE PRIMER ORDEN

Consideremos el siguiente caso de un reactante A que da origen a un producto B , y no existen otros reactantes y productos:



La ecuación anterior representa la estequiometría de una reacción irreversible en la cual 1 mol de A se convierte en 1 mol de B . La tasa de reacción se define como la velocidad de cambio de un compuesto A a un compuesto B . Supongamos que el cambio en la concentración de los compuestos A y B es proporcional a la concentración de A :

$$r_A = \frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A] \quad (3)$$

y

$$r_B = \frac{d[B]}{dt} = +k \cdot [A] \quad (4)$$

donde r_A y r_B son las tasas de reacción de A y B , k es la constante cinética de la reacción, y $[A]$ y $[B]$ representan las concentraciones molares de A y B respectivamente.

Si suponemos que inicialmente la concentración del compuesto B era nula, mientras que la del compuesto A es igual a $[A]_0$, podemos resolver la ecuación (3) para escribir:

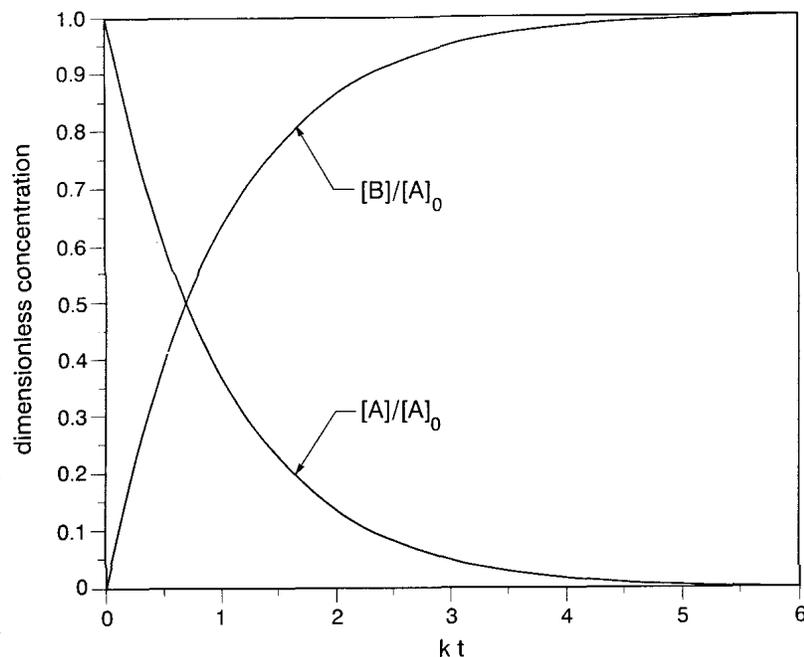
$$[A] = [A]_0 \cdot \exp(-k \cdot t) \quad \text{o} \quad \frac{[A]}{[A]_0} = \exp(-k \cdot t) \quad (5)$$

y

$$[B] = [A]_0 \cdot \{1 - \exp(-k \cdot t)\} \quad \text{o} \quad \frac{[B]}{[A]_0} = 1 - \exp(-k \cdot t) \quad (6)$$

La Figura 1 muestra un gráfico de la concentración de los compuestos A y B como una función del tiempo.

Figura 1
Concentración adimensional de A y B en función del tiempo adimensional $k \cdot t$



Este tipo de comportamiento, reacciones de primer orden, es bastante común en sistemas naturales. Por ejemplo podemos indicar los siguientes casos:

- Muertes y nacimientos en una población
- Desinfección
- Decaimiento radioactivo
- Reacciones catalizadas por la luz

3. REACCIONES DE SEGUNDO ORDEN

Si consideramos dos moléculas de tipo A y B , podemos observar que a través del tiempo la siguiente reacción se lleva a cabo:



donde P_1 y P_2 son los productos de la reacción entre A y B . Consideremos el siguiente escenario. Supongamos una molécula de A rodeada de muchas moléculas del compuesto B . La probabilidad de que la molécula A reaccione con alguna molécula B sería proporcional a la cantidad de moléculas B presentes en la solución. Si consideramos ahora un conjunto de moléculas del compuesto A , la probabilidad de reacciones es proporcional al número total de moléculas A y B , es decir, la tasa de reacción es proporcional a la multiplicación de las concentraciones del compuesto A y B . Este escenario da origen a la denominada *cinética bimolecular* o cinética de segundo orden:

$$r_A = \frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A] \cdot [B] = \frac{d[B]}{dt} = r_B \quad (8)$$

De la misma manera:

$$\frac{d[P_1]}{dt} = \frac{d[P_2]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B] \quad (9)$$

Para analizar estas ecuaciones supongamos que x representa la cantidad (en moles) de los reactantes A y B que han reaccionado. De esta manera, si $[A]_0$ y $[B]_0$ representan las cantidades iniciales de los reactantes A y B se tiene que:

$$[A] = [A]_0 - x \quad (10a)$$

y

$$[B] = [B]_0 - x \quad (10b)$$

son las concentraciones de A y B a través del tiempo. Se tiene además que:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d}{dt}([A]_0 - x) = -\frac{dx}{dt} \quad (11)$$

Reemplazando las expresiones (10) y (11) en (8) se obtiene:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot ([A]_0 - x) \cdot ([B]_0 - x) \quad (12)$$

lo cual puede ser integrado considerando que en $t=0$ se tiene que $x=0$:

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \cdot \text{Ln} \left(\frac{[B]_0 \cdot ([A]_0 - x)}{[A]_0 \cdot ([B]_0 - x)} \right) = k \cdot t \quad (13)$$

con $[A]_0 \neq [B]_0$. Si escribimos esta expresión en forma adimensional se tiene:

$$\frac{[A]}{[A]_0} = \frac{1 - \frac{[B]_0}{[A]_0}}{1 - \frac{[B]_0}{[A]_0} \cdot \exp\{ -([A]_0 - [B]_0) \cdot k \cdot t \}} \quad (14)$$

En la Figura 2 se presenta un gráfico que ilustra el cambio de concentración del compuesto A a través del tiempo. En este caso se muestra la situación para la cual $[A]_0 > [B]_0$. La Figura 3 muestra la situación opuesta, i.e. $[B]_0 > [A]_0$.

Figura 2
Cambio de concentración en A debido a una reacción de segundo orden entre A y B. Caso $[A]_0 > [B]_0$.

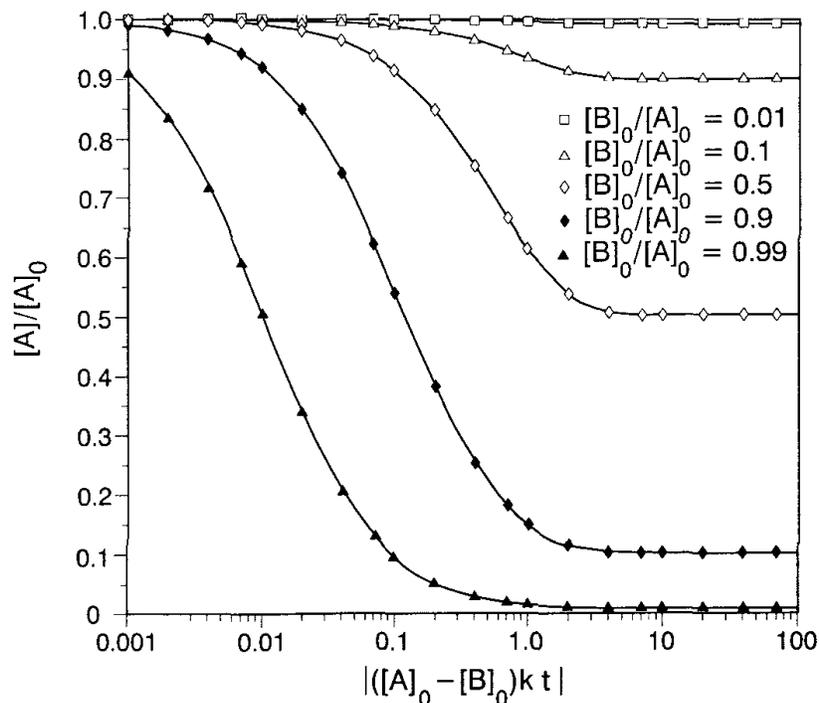
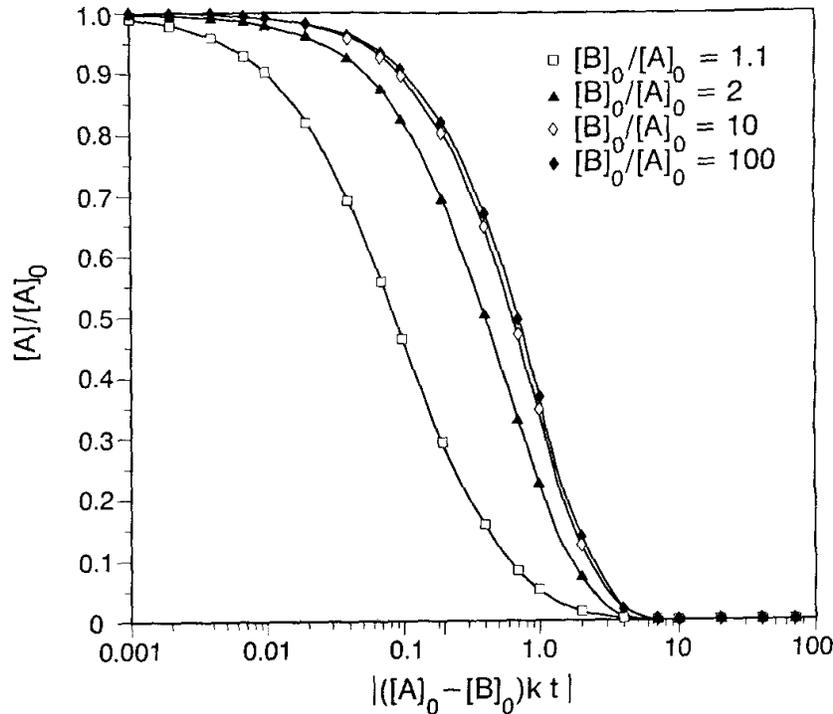


Figura 3
Cambio de concentración en A debido a una reacción de segundo orden
entre A y B. Caso $[B]_0 > [A]_0$.



Para el caso en el cual $[A]_0 = [B]_0$ se tiene el siguiente modelo de reacción:

$$r_A = \frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A]^2 \tag{15}$$

la cual se puede integrar para obtener:

$$\frac{[A]}{[A]_0} = \frac{1}{1 + [A]_0 \cdot k \cdot t} \tag{16}$$

4. REACCIONES SIMPLES EN SERIE

En algunos casos es posible pensar en reacciones en serie compuestas de más de un paso. Uno de los casos más simples es el siguiente:



Siguiendo con el procedimiento indicado anteriormente, supongamos que se tienen las siguientes reacciones simples para la tasa de cambio de A:

$$r_A = \frac{d[A]}{dt} = -k_1 \cdot [A] \quad (18)$$

Si consideramos que para $t=0$ se tiene que la concentración de A es igual a $[A]_0$, se puede integrar esta ecuación para obtener:

$$[A] = [A]_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) \quad (19)$$

Para la tasa de cambio de B podemos notar que se forma por la descomposición del compuesto A y se pierde por su transformación al compuesto C :

$$r_B = \frac{d[B]}{dt} = k_1 \cdot [A] - k_2 \cdot [B] \quad (20)$$

Si reemplazamos la expresión de A dada por la ecuación (19) tenemos:

$$r_B = \frac{d[B]}{dt} = k_1 \cdot [A]_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) - k_2 \cdot [B] \quad (21)$$

lo que se puede resolver considerando que para $t=0$ se tiene que la concentración de B es igual a $[B]_0$. Lo anterior permite escribir:

$$[B] = \frac{k_1 \cdot [A]_0}{k_2 - k_1} \cdot \{\exp(-k_1 \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t)\} \quad (22)$$

para $k_1 \neq k_2$.

Para determinar la variación de la concentración del compuesto C a través del tiempo realizamos un balance de masas. En $t=0$ se tiene que las concentraciones de B y C son nulas, mientras que la concentración de A es igual a $[A]_0$. En todo tiempo posterior la masa total se debe mantener, i.e.:

$$[A] + [B] + [C] = [A]_0 + [B]_0 + [C]_0 = [A]_0$$

lo que permite escribir:

$$[C] = [A]_0 - [A] - [B] = [A]_0 \cdot \{1 - \exp(-k_1 \cdot t)\} - \frac{k_1 \cdot [A]_0}{k_2 - k_1} \cdot \{\exp(-k_1 \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t)\} \quad (23)$$

Al reordenar las expresiones anteriores para A , B , y C se obtiene:

$$\frac{[A]}{[A]_0} = \exp(-k_1 \cdot t) \quad (24a)$$

$$\frac{[B]}{[A]_0} = \frac{1}{\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{-1}} \cdot \left\{ \exp(-k_1 \cdot t) - \exp\left(-\left(\frac{k_2}{k_1}\right) \cdot k_1 \cdot t\right) \right\} \quad (24b)$$

$$\frac{[C]}{[A]_0} = 1 - \exp(-k_1 \cdot t) - \frac{1}{\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{-1}} \cdot \left\{ \exp(-k_1 \cdot t) - \exp\left(-\left(\frac{k_2}{k_1}\right) \cdot k_1 \cdot t\right) \right\} \quad (24c)$$

Las Figuras 4 y 5 muestran dos gráficos diferentes en los que se aprecia los cambios en las concentraciones de cada compuesto a través del tiempo. Cada figura muestra un valor diferentes de la razón k_2/k_1 .

Figura 4
Concentración de Reactantes y Producto en Reacción en Serie, $k_2/k_1=0.1$

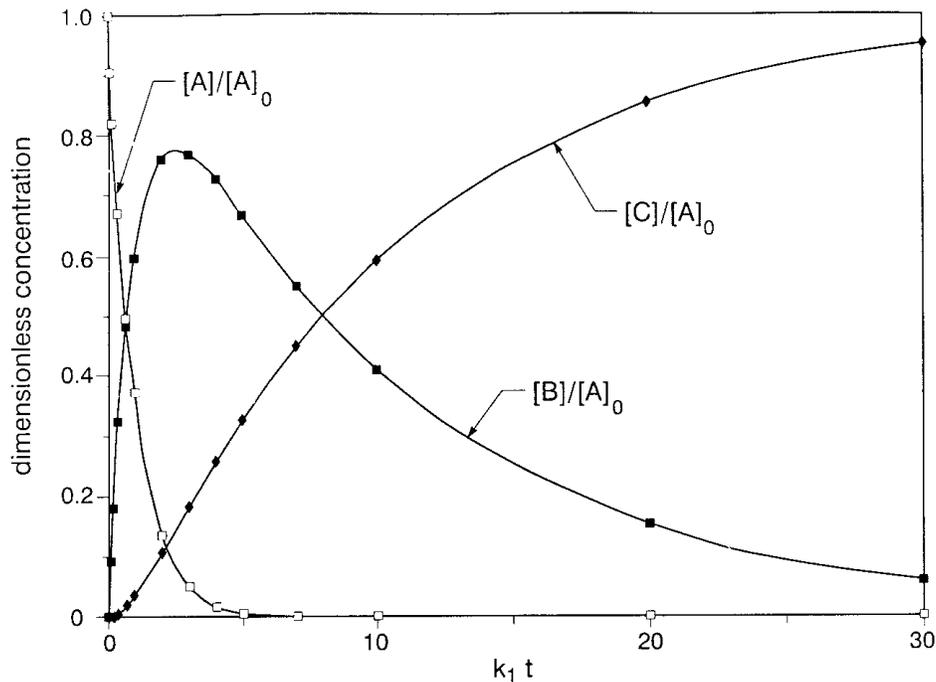
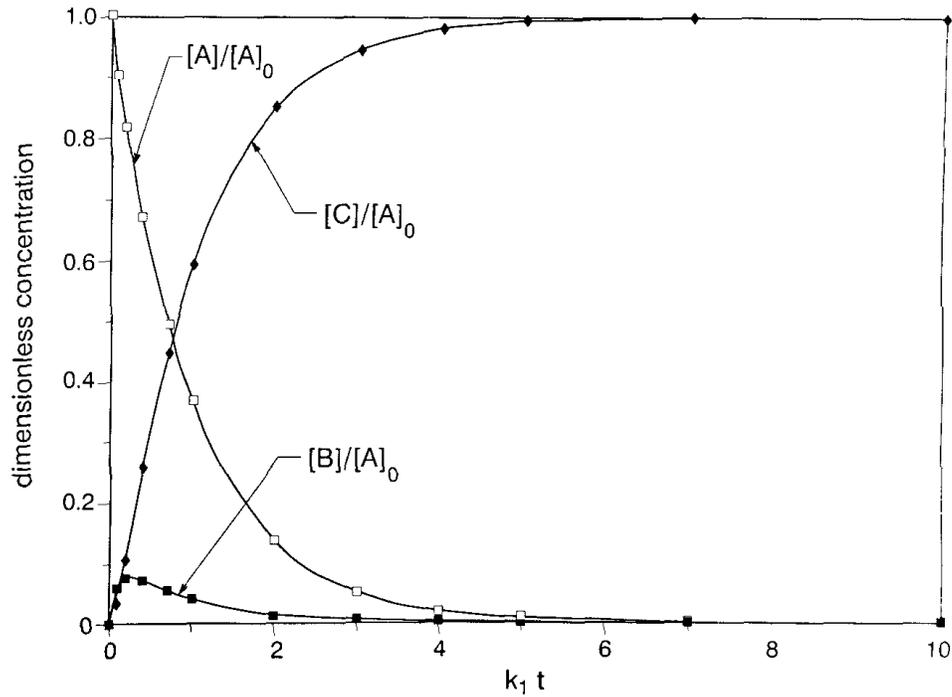


Figura 5
Concentración de Reactantes y Productos en Reacción en Serie, $k_2/k_1=10$



5. ENFOQUE EMPÍRICO

En la mayoría de los casos más realistas no es posible identificar las reacciones individuales que ocurren durante una reacción. En esos casos se recurre a modelos empíricos que tratan de describir comportamientos observados en laboratorio a través de modelos simples y complejos.

En general se tiene que en una reacción cualquiera, el signo de ésta indica si se forma sustancia (signo positivo, +) o si desaparece (signo negativo, -).

Los modelos de reacción más comúnmente utilizados se presentan a continuación:

$$r_A = k_0 \quad \text{reacción de orden cero} \quad (25a)$$

$$r_A = k_1 \cdot C \quad \text{reacción de primer orden} \quad (25b)$$

$$r_A = k_2 \cdot C^2 \quad \text{reacción de segundo orden} \quad (25c)$$

$$r_A = k_n \cdot C^n \quad \text{reacción de orden n-ésimo} \quad (25d)$$

donde C representa la concentración de la especie A. Un ejemplo más complejo de tasa de reacción es:

$$r_A = \frac{k_n \cdot C^n}{1 + k_m \cdot C^m} \quad (26)$$

Es interesante analizar el comportamiento de esta última tasa de reacción a altas y bajas concentraciones de la especie A. La ecuación (26) es un típico ejemplo de una **reacción de saturación**, la que es muy común en problemas ambientales. Este tipo de reacción tiene una tasa máxima al comienzo de la reacción y decrece a medida que la reacción progresa.

Otro tipo de modelo es la reacción tipo Monod o de Factor Limitante, la que supone la existencia de un compuesto que limita la tasa a la cual se produce la reacción. Este tipo de reacción tiene la forma siguiente:

$$r = k_1 \cdot C \cdot \frac{X}{K_X + X} \quad (27a)$$

$$r = k_1 \cdot C \cdot \frac{X}{K_X + X} \cdot \frac{O}{K_O + O} \quad (27b)$$

6. EFECTO DE LA TEMPERATURA

A partir de experimentos se ha demostrado que la mayor parte de las constantes de reacción aumentan con la temperatura. Al graficar $\ln k$ versus $1/T$ (con la temperatura en grados Kelvin) se obtiene una línea recta y una forma de predecir el valor de las constantes de reacción para diferentes temperaturas. De esta forma,

$$\frac{d(\ln k)}{d(1/T)} = \text{constante} = -\frac{E_a}{R} \quad (28)$$

donde E_a es la energía de activación de Arrhenius, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura en grados Kelvin, y k es la tasa de reacción. La ecuación (28) puede ser integrada para obtener:

$$k = A \cdot e^{-E_a / RT} \quad (29)$$

donde A es el coeficiente de van't Hoff-Arrhenius. La ecuación (29) es a menudo modificada para obtener la siguiente expresión:

$$\frac{k_2}{k_1} = \left(e^{E_a / RT_1 T_2} \right)^{T_2 - T_1} \quad (30)$$

lo que facilita la comparación de las tasas de reacción a dos temperaturas. En problemas típicos de ingeniería ambiental el rango de temperaturas es generalmente pequeño, por lo que el producto $T_1 \cdot T_2$ es aproximadamente constante. De esta manera podemos reescribir la ecuación (30) de la siguiente forma:

$$k_{T_2} = k_{T_1} \cdot q^{(T_2 - T_1)} \quad (31)$$

REFERENCIAS

Clark, M. Transport Modeling for Environmental Engineers and Scientists. Wiley-Intersciences. 1997.

EJEMPLO 1

Tasas de Reacción.

Los siguientes datos fueron obtenidos para la reacción $A \rightarrow B + C$. Determine el orden de la reacción y el valor de la tasa de reacción, k .

t, (min)	0	10	20	40	60
A, (mg/L)	90	72	57	36	25

EJEMPLO 2

Efecto de la Temperatura

La tasa de crecimiento de una reacción bioquímica a 20°C es k_{20} . Calcular la tasa de crecimiento a 30°C si el coeficiente de temperatura es $\theta = 1.072$.

EJEMPLO 3

Tasas De Reacción

Un sistema de tratamiento en una industria está compuesto por un tanque rectangular funcionando como reactor de flujo. En este reactor se procesan residuos orgánicos mediante un tratamiento de tipo biológico. Estudios preliminares han indicado que la tasa de remoción de la materia orgánica puede ser descrita mediante una relación de saturación como la siguiente:

$$r = \frac{k_1 \cdot C}{1 + k_2 \cdot C}$$

donde C es la concentración de materia orgánica, y k_1 y k_2 son constantes. En la actualidad este sistema funciona sin mezcladores de ningún tipo por lo que puede ser asimilado a un reactor de flujo pistón. La concentración de entrada al reactor es constante, $C_0 = 100$ mg/L.

Un grupo de experiencias con este reactor permitió determinar la remoción porcentual que se logró para dos caudales de tratamiento distintos. Esta información se presenta en la Tabla E3.1.

Tabla E3.1
Experiencias con Reactor en Flujo Pistón

Caudal (l/s)	Remoción (%)	Tiempo retención Hidráulico (hr)
300	90	2.0
400	70	1.5

Estudios de mercado han mostrado que existe una oferta de mezcladores hidráulicos que permitirían convertir este reactor de flujo pistón en uno de mezcla completa, a un costo muy reducido. Con base en sus conocimientos técnicos determine si se justifica la inversión propuesta. Justifique todos los supuestos y expresiones que utilice.

Indicación: Para evaluar la factibilidad técnica de esta solución se debería determinar la remoción esperada mediante un reactor de mezcla completa, para los dos caudales indicados en la Tabla E3.1, y compararla con aquella correspondiente al de flujo pistón.

EJEMPLO 4

Tasas de Reacción

Un sistema de tratamiento en una industria está compuesto por un tanque rectangular funcionando como reactor de flujo. En este reactor se procesan residuos orgánicos mediante un tratamiento de tipo biológico. Estudios preliminares no han sido concluyentes en cuanto a que modelo de reacción química reproduce la tasa de remoción de la materia orgánica que se produciría en este reactor. Al comparar este reactor con otros instalados en la industria se llegó a la conclusión que al menos uno de los siguientes modelos sería representativo de lo que ocurre con los residuos orgánicos:

$$r = \frac{k_1}{1 + k_2 \cdot C}$$

$$r = \frac{k_1 \cdot C}{1 + k_2 \cdot C}$$

$$r = k_1 \cdot C$$

donde C es la concentración de materia orgánica, y k_1 y k_2 son constantes. En la actualidad este sistema funciona sin mezcladores por lo que puede ser asimilado a un reactor de flujo pistón. La concentración de entrada al reactor es constante, $C_o = 100$ mg/L.

Un grupo de experiencias con este reactor permitieron determinar la remoción porcentual que se logró para tres caudales de tratamiento distintos. Esta información se presenta en la Tabla E4.1.

Tabla E4.1
Experiencias con Reactor en Flujo Pistón

Caudal (l/s)	Remoción (%)	Tiempo Retención Hidráulico (hr)
300	90	2.10
400	70	1.60
500	50	1.13

A partir de la información anterior determine cuál modelo de reacción química reproduce en mejor forma la situación descrita por los datos en la Tabla E4.1. Discuta sus resultados.