

Tema 5 - Cinética de reacciones

CI4102 Ingeniería Ambiental

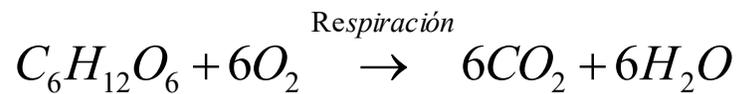
Profesor Ana Lucía Prieto



1

Demanda de Oxígeno

En una botella de 250 mL se disuelven 2 mg de glucosa. Determine la concentración de oxígeno y glucosa a los 4, 8, 12 y 16 días. Considere que la glucosa se descompone a una tasa de 0,11/día.



2

Cinética de reacciones

La **cinética de reacciones** es el estudio de la tasa (velocidad) 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).

Para una reacción de la forma:



La tasa a la cual ocurre esta reacción tiene unidades de concentración sobre tiempo y se expresaría matemáticamente como:

$$r = \frac{-1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{-1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Donde:

$$r = \frac{\text{mass of chemical species}}{(\text{unit volume})(\text{unit time})}$$

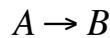
$$r = \frac{\text{mole of chemical species}}{(\text{unit volume})(\text{unit time})}$$

En esta clase consideraremos reacciones de 0, 1^{er}, and 2^o orden



3

Orden de las reacciones



$$r = \frac{d[A]}{dt} = -k[A]^\alpha$$

k es constante cinética y α es el orden de la reacción

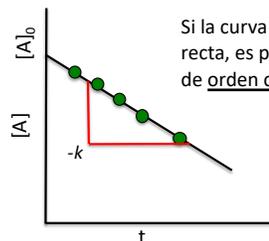
En una reacción de **orden cero**, la tasa de reacción es independiente a la concentración de los reactivos

$$r = \frac{d[A]}{dt} = -k[A]^0 = -k$$

$$\int_{A_0}^A d[A] = -k \int_0^t dt$$

En $t = 0$, $[A] = [A]_0$

$$[A] - [A]_0 = -kt$$



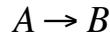
Si la curva $[A]$ vs. t produce una línea recta, es probable que la reacción sea de orden cero

$[A]$ es la concentración del compuesto "A". Se expresa en masa/V o moles/V. Las unidades deben igualar aquellas de la constante k .



4

Cinética de reacciones: Primer orden



$$r = \frac{d[A]}{dt} = -k[A]^\alpha$$

k es constante cinética y α es el orden de la reacción

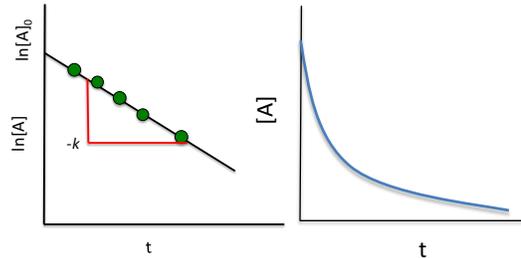
En una reacción de primer **orden**, la tasa de reacción es dependiente de la concentración uno de los reactivos

$$r = \frac{d[A]}{dt} = -k[A]^1 = -k[A]$$

$$\int_{A_0}^A \frac{dA}{A} = -k \int_0^t dt$$

En $t = 0$, $[A] = [A]_0$

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -kt$$

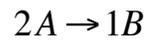


unidades de $k = t^{-1}$

5

Cinética de reacciones: Segundo orden

La tasa de reacción depende de la concentración de uno o más reactivos



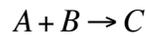
$$r = \frac{d[A]}{dt} = -k[A]^\alpha$$

Donde $\alpha = 2$

$$r = \frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2$$

$$\int_{A_0}^A \frac{dA}{A^2} = -k \int_0^t dt$$

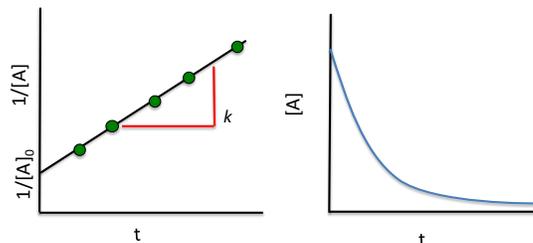
$$\frac{1}{A_0} - \frac{1}{A} = -kt$$



$$r = \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = -k[A]^\alpha[B]^\beta$$

Donde $\alpha = 1$, $\beta = 1 \rightarrow \alpha + \beta = 2$

Unidades de $k = \text{concentración}^{-1} \text{ tiempo}^{-1}$



6

Cinética de reacciones: Efecto de la temperatura

A partir de experimentos se ha demostrado que la mayor parte de las constantes de reacción aumentan con la temperatura:

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

Al integrar la ecuación anterior se obtiene:

$$k = A \cdot \exp(-E_a / RT)$$

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

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = (\exp(E_a / RT_1 T_2))^{T_2 - T_1}$$

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.

$$k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \theta^{(T_2 - T_1)}$$



7

Resumen de Tasas de Reacción

Orden	Tasa de la ecuación	Ecuación integrada	Gráfica lineal	Pendiente	Intercepto	Unidades de k
0	$\frac{d[A]}{dt} = -k$	$[A] - [A]_0 = -kt$	$[A]$ vs. t	$-k$	$[A]_0$	(concentración) (tiempo ⁻¹)
1	$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$	$\frac{\ln[A]}{\ln[A]_0} = -kt$	$\ln[A]$ vs. t	$-k$	$\ln[A]_0$	(tiempo ⁻¹)
2	$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$	$1/[A]$ vs. t	k	$1/[A]_0$	(concentración ⁻¹) (tiempo ⁻¹)



8

Tema 6 - Balances de Masa

CI4102 Ingeniería Ambiental
Profesora Ana Lucia Prieto



9

Conceptos químicos

- **Estequiometría**- Relacionado con el balance del número de átomos en cada lado de la reacción. Nos permite calcular la cantidad de reactivos/productos necesarios.
- **Equilibrio químico** – Será que la reacción ocurre como se define estequiométricamente? Incluye cálculos de solubilidad, equilibrio ácido-base, y disolución de gases en agua.
- **Cinética** – Qué tan rápido ocurre la reacción? Usada en conjunto con conceptos de balance de masa.



10

10

Principio de Conservación de Masa

El concepto de **continuidad o de conservación de masa** es uno de los más fundamentales en ingeniería.

“...la masa no se crea ni se destruye, sólo se transforma...”

Antoine-Laurent de Lavoisier
(1743-1794)

Este concepto establece que para un sistema sin almacenamiento, la masa de las sustancias que entran debe ser igual a la masa de las sustancias que salen de él.

$$\text{entradas} = \text{salidas}$$

Si el material se acumula dentro del sistema tenemos que:

$$\text{variación} = \text{entradas} - \text{salidas}$$

Finalmente, el caso más general se tiene cuando el material es producido o consumido dentro del sistema con lo cual:

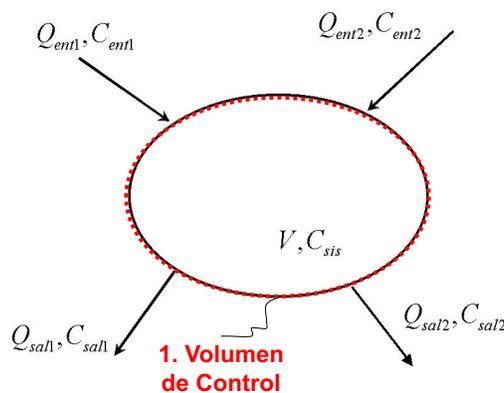
$$\text{variación} = \text{entradas} - \text{salidas} + \text{producción} - \text{consumo}$$



11

Pasos para realizar un Balance de Masa

Supongamos un sistema que intercambia masa con su entorno, tal como se indica en la figura:



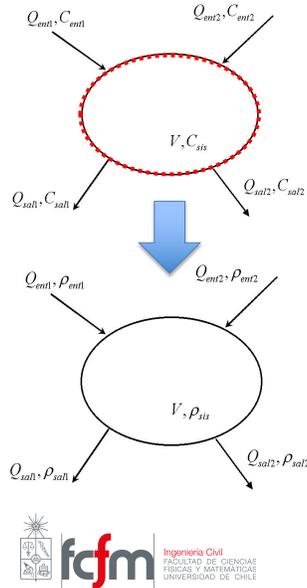
1. Identificar el **Volumen de Control** del sistema.
2. Realizar el Balance Volumétrico (BV) del sistema.
3. Realizar el Balance de Masa (BM) para cada uno de las sustancias o contaminantes que quiero estudiar en el sistema.



12

2. Balance de Volumetrico (BV)

Nos ayuda a definir los flujos que contribuyen a nuestro sistema



Consideramos que en el problema anterior la concentración C se reemplaza más bien por la densidad del fluido.

$$\frac{d}{dt}(V \cdot \rho_{sis}) = \sum_{i=1}^N Q_{ent,i} \cdot \rho_{ent,i} - \sum_{j=1}^M Q_{sal,j} \cdot \rho_{sal,j}$$

$$V \cdot \frac{d\rho_{sis}}{dt} + \rho_{sis} \cdot \frac{dV}{dt} = \sum_{i=1}^N Q_{ent,i} \cdot \rho_{ent,i} - \sum_{j=1}^M Q_{sal,j} \cdot \rho_{sal,j}$$

Si la densidad es constante (fluido incompresible) se obtiene la ecuación de balance volumétrico:

$$\frac{dV}{dt} = \sum_{i=1}^N Q_{ent,i} - \sum_{j=1}^M Q_{sal,j}$$

Si la densidad y el volumen son constantes se obtiene la ecuación de continuidad de la hidráulica fundamental:

$$\sum_{i=1}^N Q_{ent,i} = \sum_{j=1}^M Q_{sal,j}$$

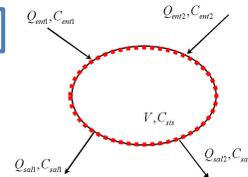


13

3. Balance de Masa (BM)

variación = entradas - salidas + producción - consumo

Dependiendo de las características de las sustancias o contaminantes en estudio, estos se pueden categorizar como **Conservativos** y **No-Conservativos**.



Para una sustancia **conservativa**, los procesos de reacción química (producción y/o consumo) se descartan y el BM para la sustancia se puede expresar como:

$$\frac{d}{dt}(V \cdot C_{sis}) = \sum_{i=1}^N Q_{ent,i} \cdot C_{ent,i} - \sum_{j=1}^M Q_{sal,j} \cdot C_{sal,j}$$

Considerando volumen constante al interior del sistema:

$$\frac{dC_{sis}}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \sum_{i=1}^N Q_{ent,i} \cdot C_{ent,i} - \frac{1}{V} \cdot \sum_{j=1}^M Q_{sal,j} \cdot C_{sal,j}$$

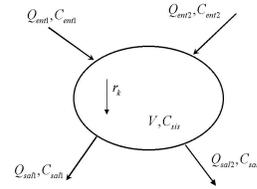
Para condiciones estacionarias o de régimen permanente (sistema en equilibrio):

$$\sum_{i=1}^N Q_{ent,i} \cdot C_{ent,i} = \sum_{j=1}^M Q_{sal,j} \cdot C_{sal,j}$$

14

3. BM en sustancias No-Conservativas

variación = entradas – salidas + producción – consumo



Para una sustancia **No-conservativa**, se incluyen los procesos de reacción (producción y/o consumo) que pueda sufrir la sustancia dentro del sistema, y el BM para la sustancia se puede expresar como:

$$\frac{d}{dt}(V \cdot C_{sis}) = \sum_{i=1}^N Q_{ent,i} \cdot C_{ent,i} - \sum_{j=1}^M Q_{sal,j} \cdot C_{sal,j} + \sum_{k=1}^L V \cdot r_k$$

Donde r_k es la tasa de reacción, y puede ser positiva o negativa dependiendo del tipo de reacción que se considere. Si la reacción es de primer orden $\rightarrow r_k = kC$

Considerando volumen constante y condiciones estacionarias o de régimen permanente (sistema en equilibrio):

$$\sum_{i=1}^N Q_{ent,i} \cdot C_{ent,i} - \sum_{j=1}^M Q_{sal,j} \cdot C_{sal,j} + \sum_{k=1}^L V \cdot r_k = 0$$

15

Ecuaciones de BM

En términos generales un problema de balance de masas estará constituido por una ecuación de balance volumétrico más una ecuación de balance másico para cada una de las especies o parámetros de calidad que se requiera:

$$\frac{dV}{dt} = \sum_{i=1}^N Q_{ent,i} - \sum_{j=1}^M Q_{sal,j}$$

$$\frac{d}{dt}(V \cdot C_{sis,1}) = \sum_{i=1}^N Q_{ent,i} \cdot C_{ent,i,1} - \sum_{j=1}^M Q_{sal,j} \cdot C_{sal,j,1} + \sum_{k=1}^L V \cdot r_k$$

$$\frac{d}{dt}(V \cdot C_{sis,2}) = \sum_{i=1}^N Q_{ent,i} \cdot C_{ent,i,2} - \sum_{j=1}^M Q_{sal,j} \cdot C_{sal,j,2} + \sum_{k=1}^L V \cdot r_k$$

$$\frac{d}{dt}(V \cdot C_{sis,3}) = \sum_{i=1}^N Q_{ent,i} \cdot C_{ent,i,3} - \sum_{j=1}^M Q_{sal,j} \cdot C_{sal,j,3} + \sum_{k=1}^L V \cdot r_k$$

16

EJEMPLO 1 (extra credit): Un Lago Contaminado.

Una planta de tratamiento descarga fósforo en un lago que tiene un volumen de 40000 m^3 . La descarga contiene 15 mg/L de fósforo y un caudal de 1 millón de galones por día. Un crecimiento acelerado de algas consume fósforo a una tasa de $1/\text{día}$. El lago también recibe escorrentía proveniente de una finca cercana, lo que proporciona un influente de 50 mg/L de fósforo a $50000 \text{ galones/día}$. Finalmente, desde el lago se desprende un riachuelo que desemboca en el mar.

- a) Suponiendo que existe una mezcla completa en este lago y que no hay pérdidas por evaporación o infiltración determine la concentración de fósforo en el riachuelo.
- b) La entidad encargada de mantener los recursos hídricos locales decide remover las algas del lago para hacerlo más estéticamente placentero. Si se necesita disminuir la concentración de fósforo en el río a 1 mg/L para evitar futuro crecimiento de algas, a qué concentración de fósforo debe llegar la descarga de la planta?



17

EJEMPLO 2 (extra credit): Unión de Tributario y Río.

Considere que un río con un caudal de $10 \text{ m}^3/\text{s}$ recibe un tributario con un flujo de $5 \text{ m}^3/\text{s}$. La concentración de cloro en el río, aguas arriba de la descarga es 20 mg/L , mientras que el tributario tiene 5 mg/L . Asuma que se produce una mezcla completa entre el río y el tributario, y que el cloro es una sustancia conservativa. Determine el caudal y la concentración de cloro en el río aguas abajo de la descarga.

EJEMPLO 3 (extra credit): Contaminación Intradomiciliaria.

Una casa tiene una tasa de ventilación de $100 \text{ m}^3/\text{h}$. Una estufa de parafina se usa dentro de esta casa, la cual emite 500 g/h de CO_2 . ¿Cuál es la concentración promedio de CO_2 dentro de la casa? Nota: la concentración de CO_2 en el aire seco es 310 ppm . Considere el aire seco a 20°C y 1 atmósfera .

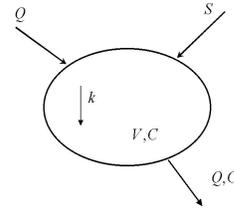


18

BM y Regimen Transiente

$$\text{variación} = \text{entradas} - \text{salidas} + \text{producción} - \text{consumo}$$

Consideremos un sistema que se encuentra en equilibrio y que bruscamente cambia esa situación debido a la incorporación una entrada S al sistema a partir del tiempo $t=0$:



Asumiendo que el volumen dentro del sistema se mantiene constante, la concentración de la sustancia dentro del sistema es homogénea (mezcla completa) y una reacción de primer orden:

$$V \cdot \frac{dC}{dt} = S - Q \cdot C - k \cdot C \cdot V$$

Una vez el sistema alcanza el equilibrio ($t \rightarrow \infty$), $C_{\infty} = \frac{S}{Q + k \cdot V}$

Reemplazando en la ecuación anterior, podemos conocer la concentración a largo plazo:

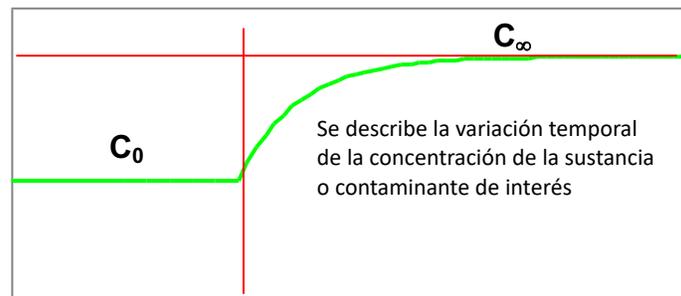
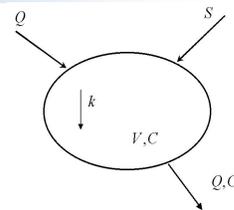
$$\frac{dC}{dt} = -\frac{Q + k \cdot V}{V} \cdot (C - C_{\infty})$$

19

BM y Regimen Transiente

Resolviendo la ecuación y considerando la concentración en el sistema para $t=0$ es C_0 , obtenemos la siguiente expresión para la concentración en el sistema modelado:

$$C(t) = [C_0 - C_{\infty}] \cdot e^{-(k+Q/V) \cdot t} + C_{\infty}$$



20

Regimen Transiente

EJEMPLO 4 (extra credit): Cambio en la Concentración de Contaminante Descargado a un Lago.

Consideremos el caso presentado en el EJEMPLO 1. Supongamos que la situación de equilibrio ha sido considerada muy mala por lo cual se ha decidido cortar completamente la descarga de alcantarillado hacia el lago de tal manera de disminuir los problemas de contaminación. Suponiendo que el resto de las condiciones se mantienen determine la concentración en el lago una semana luego de cortar la descarga del alcantarillado. Calcule además la nueva concentración de equilibrio.

EJEMPLO 5 (extra credit): Mezcla con Acumulación.

Un tanque de mezcla contiene 30 m^3 de agua limpia. Una descarga de desechos conteniendo 2 kg/m^3 de contaminante A es incorporada al estanque a una tasa de $3 \text{ m}^3/\text{min}$. La salida desde el estanque se estima igual a $1 \text{ m}^3/\text{min}$. Suponga que la mezcla dentro del estanque es completa. Calcular la concentración de contaminante A en el efluente cuando el tanque contiene 50 m^3 de solución. Suponga que el contaminante es no reactivo.