



Journal of the Mexican Chemical Society
ISSN: 1870-249X
editor.jmcs@gmail.com
Sociedad Química de México
México

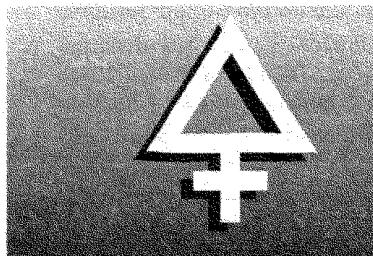
Leyva Ramos, Roberto

Modificación del método integral para obtener el orden de una reacción irreversible de orden n
Journal of the Mexican Chemical Society, vol. 41, núm. 2, marzo-abril, 1997, pp. 86-89

Sociedad Química de México
Distrito Federal, México

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47541207>

- ▶ Cómo citar el artículo
- ▶ Número completo
- ▶ Más información del artículo
- ▶ Página de la revista en redalyc.org



Modificación del *método integral* para obtener el orden de una reacción irreversible de orden *n*

Dr. Roberto Leyva Ramos

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado
Facultad de Ciencias Químicas,
Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Av. Dr. Manuel Nava 6 San Luis Potosí, SLP 78210 Tel.: (48) 17 5303. Fax: (48) 13 0712

Resumen

La determinación del orden de una reacción irreversible de orden *n* por el método integral puede ser un proceso muy tedioso por el número de tanteos que involucra. En este estudio se presenta una modificación al método integral que propone un procedimiento lógico para efectuar los tanteos del orden. El método se basa en la dependencia de los valores de la constante de velocidad de reacción, *k*, con respecto a la concentración. Se encontró que cuando *k* decrece al disminuir la concentración, el orden supuesto se debe aumentar pero cuando ocurre lo opuesto, el orden supuesto se debe reducir. El método propuesto se exemplificó resolviendo dos problemas. Los resultados demuestran que la modificación al método integral permite obtener el orden *n* de una manera más rápida reduciendo el número de tanteos.

Abstract

The procedure to find the order of an irreversible reaction can be tedious and time consuming due to the number of trials involved. A modification to the integral method is proposed in this study where a logical procedure is applied to perform the reaction order trials. The method is based on the behavior of the reaction rate constant, *k*, with respect to the concentration. It was found that if *k* diminishes as the concentration decreases then the assumed order must be increased, but if the opposite occurs then the assumed order must be reduced. The proposed method is exemplified by solving two problems. The results revealed that the proposed method was less time consuming since the number of trials was reduced.

Introducción

El orden de una reacción irreversible de orden n generalmente se obtiene por un procedimiento de prueba y error. En primer lugar se debe de contar con una tabla de datos experimentales de concentración ante tiempo. Enseguida, se supone el orden de la reacción, generalmente se empieza con 1er. orden, la expresión cinética se integra y luego los datos experimentales se ajustan usando una forma linealizada de la ecuación integrada. Si el ajuste es adecuado entonces el orden supuesto es el correcto. En caso contrario, se procede a suponer otro orden y se repite el procedimiento anterior hasta que se encuentre el orden correcto. Este es el método integral que se describe en la mayoría de los libros de texto de cinética química e introducción al diseño de reactores⁽¹⁻⁶⁾.

En este trabajo se propone un método que reduce el número de tanteos ya que propone un procedimiento muy sencillo y lógico para encontrar el orden correcto.

Desarrollo del método

Ea velocidad de reacción para una reacción irreversible de orden n con respecto a un reactivo es:

$$-r_A = k C_A^n \quad (1)$$

donde:

$-r_A$ = velocidad de reacción, g-mol/L/s

k = constante de velocidad de reacción, $(L/g\text{-mol})^{n-1}\text{s}^{-1}$

C_A = concentración de A, g-mol/L

n = orden de la reacción

Si se supone un orden n_s , entonces la expresión cinética para esta reacción es

$$-r_A = k_s C_A^{n_s} \quad (2)$$

donde:

n_s = orden supuesto

k_s = Constante de velocidad de reacción en el orden supuesto, $(L/g\text{-mol})^{n_s-1}\text{s}^{-1}$ Rearreglando la primera expresión cinética (1) para que tenga la forma de la segunda, se obtiene la siguiente ecuación:

$$-r_A = (k C_A^{n-n_s}) C_A^{n_s} \quad (3)$$

Comparando esta ecuación (3) con la ecuación (2) se obtiene la relación entre k_s y k ,

$$k_s = k C_A^{n-n_s}$$

Esta ecuación indica que k_s es función de la concentración de A dependiendo de los valores de n y n_s . Tres casos pueden ocurrir con respecto de los valores de n y n_s , estos casos se discuten a continuación.

Caso I. $n = n_s$. En este caso el orden supuesto es el correcto y por lo tanto k es independiente de C_A y además $k=k_s$.

Caso II. $n > n_s$. Bajo esta condición k_s es dependiente de la concentración de A y $n - n_s$ es positivo. Por medio de la ecuación (4) se nota que k_s disminuye al reducir la concentración. En otras palabras cuando k_s disminuye al decrecer C_A , el orden supuesto n_s es menor que el orden correcto, n . Por lo tanto, el orden supuesto se tiene que aumentar.

Caso III. $n < n_s$. También en estas circunstancias k_s es función de la concentración de A y la diferencia $n - n_s$ es negativa. En este caso la ecuación (4) se puede expresar de la forma siguiente:

$$k_s = k / C_A^{n_s-n} \quad (5)$$

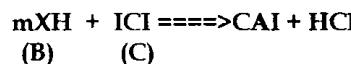
Ahora la potencia $(n_s - n)$ es positiva. Esta ecuación indica que el valor de k_s aumenta reduciendo la concentración de A cuando el orden supuesto n_s es mayor que el orden correcto, n . En este caso, el orden supuesto se debe reducir.

Con base en lo anterior se propone la siguiente modificación al método integral. En primer lugar se requieren los datos experimentales de C_A vs. t. Luego se supone un orden y se usa la ecuación integrada para calcular el valor de k_s para cada dato experimental. Enseguida se observa la tendencia que muestran los valores de k_s con respecto a la concentración. Si k_s permanece casi constante, entonces el orden supuesto es correcto. En el caso de que k_s aumente cuando la concentración de A disminuya entonces el orden supuesto se debe disminuir. En caso contrario el orden supuesto se debe aumentar. Se recomienda que para el primer tanteo se suponga que la reacción es de primer orden.

A continuación se presentan dos ejemplos para ilustrar mejor el método modificado que se presenta en este estudio. Estos dos ejemplos se tomaron de dos libros de texto populares de cinética química e introducción al diseño de reactores.

Ejemplo 1. Reacción de Iodación del m-Xileno(6)

La reacción de iodación del m-xileno (mXH) por medio de ICl se efectúa en un solvente orgánico en un gran exceso de m-xileno (40% v/v nitrobenzeno y 60% v/v m-xileno), y se produce un compuesto aromático iodado (CAI). La reacción ocurre de acuerdo a la estequiometría siguiente:



En un experimento realizado a 20°C se obtuvieron los datos experimentales que se encuentran en la Tabla 1. Encuentre el orden de la reacción con respecto a la concentración de ICl .

SOLUCIÓN: Se supone que la velocidad de reacción es irreversible

$$-r_A = k C_A^{-1} C_B^{-2} \quad (6)$$

Como en este caso $C_B \gg C_A$ (método del exceso), se puede considerar que $C_B \approx C_{B0}$. Bajo esta condición la velocidad de reacción es

$$-r_A = k' C_A^{-1} \quad (7)$$

donde

Suponiendo que la reacción es de primer orden, la velocidad de reacción y la ecuación integrada son

$$-r_A = k'_{1,0} C_A \quad (8)$$

$$-\ln(C_A/C_{A0}) = k'_{1,0} t \quad (9)$$

Por medio de esta ecuación se estiman los valores de $k'_{1,0}$ y los resultados se exhiben en la Tabla 1. Los valores de $k'_{1,0}$ decrecen al disminuir C_A y esto indica que el orden es mayor de 1.0.

A continuación se supone que es de 2o orden y la ecuación integrada es

$$C_A^{-1} - C_{A0}^{-1} = k'_{2,0} t \quad (10)$$

Los valores de $k'_{2,0}$ se muestran en la Tabla 1 y se nota claramente que los valores de $k'_{2,0}$ disminuyen reduciendo C_A . Con base en este resultado se debe aumentar nuevamente el orden.

Si se considera que la reacción es de tercer orden, la ecuación integrada es

$$C_A^{-2} - C_{A0}^{-2} = 2k'_{3,0} t \quad (11)$$

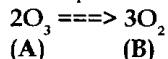
En la Tabla 1 se encuentran los valores de $k'_{3,0}$ y en este caso se observa que $k'_{3,0}$ varía ligeramente pero sin ninguna tendencia. Por lo tanto la reacción es de tercer orden. El mejor valor de $k'_{3,0}$ es estimado por un método de mínimos cuadrados y el resultado es:

$$k'_{3,0} = 55.819 \text{ L}^2/\text{g-mol}^2/\text{min.}$$

Ejemplo 2.

Descomposición del Ozono(2)

La reacción de descomposición del ozono ocurre en fase gaseosa de acuerdo a la estequiometría,



Esta reacción es catalizada por cloro y su velocidad de reacción es

$$-r_A = k C_A$$

donde k es función de la concentración del cloro.

Esta reacción se investigó en un reactor de lote operado isotermicamente y a volumen

constante, el progreso de la reacción se monitoreó midiendo la presión total. A una temperatura de 25°C y presión total inicial de 623.6 mmHg se obtuvieron los datos que se muestran en la Tabla 2. La composición molar inicial de la mezcla reactiva era 20% Cl₂, 57.7% O₃ y 22.3% O₂. A partir de estos datos obtenga el orden de la reacción y la constante de velocidad de reacción.

Solución: Inicialmente se supone que la reacción es de primer orden y los valores de $k_{1,0}$ se calculan usando la ecuación (9). Estos valores se encuentran en la Tabla 2 y se observa que excepto por el primer valor, $k_{1,0}$ tiende a disminuir al reducir C_A . Esto revela que el orden de la reacción no es igual a 1.0 sino mayor de 1.0. Enseguida se intenta una reacción de 2o orden y los valores de $k_{2,0}$ que se exhiben en la Tabla 2 crecen al disminuir C_A . Esto indica que la reacción tampoco es de 2o orden sino menor que 2.0. En otras palabras el orden está entre 1.0 y 2.0.

A continuación se prueba $n=1.5$ y la ecuación integrada es

$$C_A^{-1/2} - C_{A0}^{-1/2} = 0.5 k_{1,5} t \quad (12)$$

Los valores de $k_{1,5}$ estimados por medio de esta ecuación se encuentran en la Tabla 2 y se observa que salvo el primer valor, todos los demás valores de $k_{1,5}$ varían ligeramente. Esto permite concluir que la reacción es de orden igual a 1.5. El mejor valor de $k_{1,5}$ se obtiene por un método de mínimos cuadrados usando la ecuación (12) y el resultado es

$$k_{1,5} = 1.126 \times 10^{-1} \text{ L}^{0.5}/\text{g-mol}^{0.5}/\text{min.}$$

En la Figura 1 se trazaron los datos experimentales linealizados de acuerdo a la ecuación (12) y también se trazó la ecuación (12) usando el valor de $k_{1,5}$ anterior. Como se observa en esta figura los datos experimentales se ajustaron bastante bien para una reacción de orden 1.5.

Tiempo (min)	C_A (g-mol/L)	$k'_{1,0}$ (min ⁻¹)	$k'_{2,0}$ (L/g-mol)	$k'_{3,0} \times 10^{-1}$ (L ² /g-mol ² /min)
0	0.175			
1	0.0815	0.7642	6.5556	5.8949
3	0.0519	0.4052	4.5178	5.6432
5	0.0409	0.2907	3.7471	5.6514
7.5	0.0341	0.2181	3.1482	5.5156
10.0	0.0294	0.1784	2.8299	5.6214
13.0	0.0261	0.1464	2.5077	5.5205
15.5	0.0239	0.1284	2.3308	5.5420
17.0	0.0229	0.1196	2.2326	5.5125
20.0	0.0210	0.1060	2.0952	5.5873
24.0	0.0191	0.923	1.9434	5.6427

Tabla 1
Datos experimentales y valores de k' para diferentes ordenes para la reacción de iodación.

Tiempo (min)	Presión total (mm Hg)	$C_A \times 10^2$ (g-mol/L)	$k_{1,0} \times 10^2$ (min ⁻¹)	$k_{2,0} \times 10$ (L/g-mol/ min)	$k_{1,5} \times 10$ (L ^{1/2} /g-mol ^{1/2} / min)
0	623.6	1.786			
5	635.6	1.667	1.379	7.994	7.994
10	648.1	1.542	1.469	8.860	8.860
13	654.1	1.483	1.430	8.800	8.800
16	660.1	1.423	1.420	8.927	8.927
19	666.6	1.359	1.438	9.259	9.259
25	675.6	1.270	1.364	9.100	9.100

Tabla 2
Datos experimentales y valores de k para la reacción de descomposición del ozono.

Conclusiones

La modificación al método integral presentada en este trabajo permite obtener el orden de una reacción irreversible de una forma más rápida reduciendo el número de tanteos del orden y además suministra un procedimiento lógico para efectuar los tanteos conforme a la dependencia de k con respecto a la concentración.

Referencias bibliográficas

1. Fogler, H.S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1992, 2a Edn, pp. 200-205.
2. Hill, C.G., *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1977, pp. 47-75.
3. Holland, C.D.; Anthony, R.G., *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1979, pp. 22-47.
4. Levenspiel, O., *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1972, 2a Edn, pp. 44-66.
5. Smith, J.M., *Chemical Engineering Kinetics*, McGraw-Hill, Inc., New York,

1981, 3a Edn, pp. 61-99.

6. Walas, S.M., *Chemical Engineering Handbook of Solved Problems*, Gordon and Breach Pub., Amsterdam, Holland, 1995, pp. 94-246.

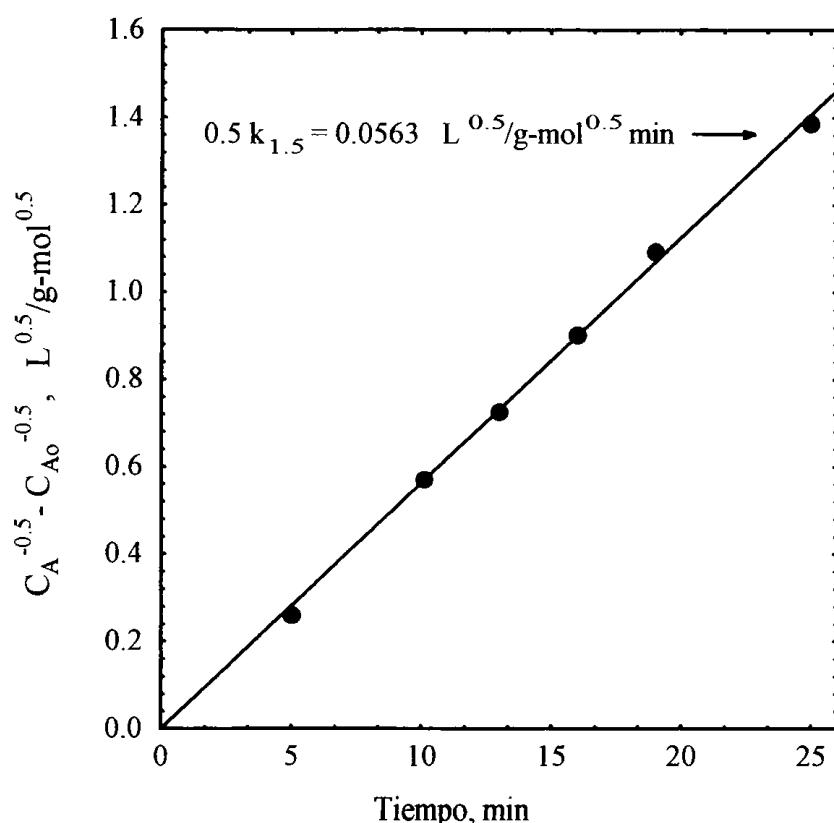


Figura 1

Datos experimentales linealizados de la reacción de descomposición del ozono. La línea continua representa la ecuación.