

# Cinética de las Reacciones Químicas

José Felipe Izquierdo  
Fidel Cunill  
Javier Tejero  
Montserrat Iborra  
Carles Fité



---

## LOS AUTORES

### **Dr. José Felipe Izquierdo Torres**

Profesor Titular de Ingeniería Química desde 1986. Se licenció en Ciencias Químicas por la Universidad de Barcelona en 1975 y obtuvo el Doctorado en 1983. Ha sido Profesor Ayudante (1975-1983) y Profesor Colaborador de Docencia e Investigación (1983-1986). Desde su ingreso en 1975 en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Química de la Universidad de Barcelona ha publicado más de sesenta artículos de investigación dentro del campo de la Ingeniería de la Reacción Química y en particular de la Catálisis por sólidos y de reacciones gas-sólido para desulfurar corrientes gaseosas contaminantes. Ha impartido durante diez años la asignatura Cinética Química Aplicada.

### **Dr. Fidel Cunill García**

Catedrático de Ingeniería Química desde 2002. Se licenció en Ciencias Químicas por la Universidad de Barcelona en 1972 y obtuvo el grado de Doctor en Ciencias Químicas en 1975. Ha desempeñado desde 1975 sus labores docentes y de investigación en temas relacionados con la Cinética Química y el comportamiento de los Reactores Químicos. Es coautor del libro de texto Curso de Ingeniería Química del que se han realizado diez reimpresiones. Ha publicado más de ochenta artículos de investigación mayoritariamente en el campo de la Ingeniería de la Reacción Química. Ha sido Secretario, Vicedecano y Decano de la Facultad de Química de la Universidad de Barcelona.

### **Dr. Javier Tejero Salvador**

Profesor Titular de Ingeniería Química desde 1990. Desde enero de 2004 es Jefe de Estudios de la Licenciatura en Ingeniería Química de la Facultad de Química de la Universidad de Barcelona. Se licenció en Ciencias Químicas por la Universidad de Barcelona en 1977 y obtuvo su Doctorado en Química en 1986. Imparte habitualmente cursos de Introducción a la Ingeniería Química, Reactores Químicos y Diseño de Catalizadores en las titulaciones de Química e Ingeniería Química. Ha trabajado y publicado más de cincuenta trabajos de investigación mayoritariamente dentro del campo de la Ingeniería de la Reacción Química y en temas como: comportamiento catalítico de resinas ácidas de intercambio iónico, síntesis de éteres simétricos y asimétricos y desulfuración de corrientes gaseosas contaminantes.

### **Dra. Montserrat Iborra Urios**

Profesora Titular de Ingeniería Química desde 1995. Se licenció en Química en 1984 y se doctoró también en Química en 1989. Imparte habitualmente cursos de Introducción a la Ingeniería Química, Catálisis Heterogénea y Diseño de Reactores Multifásicos en las titulaciones de Química e Ingeniería Química. Ha publicado diversos artículos de investigación mayoritariamente dentro del campo de la Ingeniería de la Reacción Química y en temas como: comportamiento catalítico de resinas ácidas de intercambio iónico, síntesis de éteres simétricos y asimétricos y desulfuración de corrientes gaseosas contaminantes.

### **Dr. Carles Fité**

Profesor Titular de Ingeniería Química desde 2003. Se licenció en Química en 1990 y se doctoró en esa misma disciplina en 1996. Realizó una estancia postdoctoral en el grupo *Industrial Product and Processes* de la Universidad de Twente en 1998. En 1989 fue becario en el *Institut für Bodenökologie* (GSF mbH) de Munich. Profesor de bachillerato en el período 1992-1993. Becario y Ayudante en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Barcelona desde 1993 hasta 2000. Profesor Titular Interino de la Universidad de Barcelona en el período 2000-2003. Tema de investigación principal: Catálisis Heterogénea con resinas de intercambio iónico en forma ácida.

## ÍNDICE

**pág.**

### 1. CONCEPTOS FUNDAMENTALES

1.1. Tipos de reacciones químicas .....	8
1.2. Equilibrio, Cinética y Estequiometría .....	9
1.3. Modelo Estequiométrico.....	11
1.3.1. Relaciones fundamentales en estequiometría .....	11
1.3.2. Obtención de un modelo estequiométrico .....	13
1.4. Grado de avance de un sistema químico. Invariantes de un sistema de reacción .....	17
1.5. Concepto de velocidad de reacción .....	21
1.5.1. Mecanismos de reacción y modelos cinéticos .....	24
1.6. Nomenclatura .....	28
1.7. Bibliografía .....	30
1.8. Problemas propuestos .....	31
1.9. Respuestas a los problemas propuestos .....	35

### 2. CINÉTICA HOMOGÉNEA

2.1. Reacciones en medios homogéneos .....	36
2.1.1. Cinética de reacciones irreversibles .....	36
2.1.2. Cinética de reacciones reversibles .....	37
2.2. Dependencia de la velocidad de reacción con la conversión .....	38
2.3. Dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura .....	39
2.3.1. Reacciones irreversibles .....	40
2.3.2. Reacciones reversibles .....	40
2.4. Determinación de velocidades de reacción y de ecuaciones cinéticas .....	43
2.4.1. Métodos diferenciales .....	45
2.4.1.1. Reacciones con un solo reactante .....	45
2.4.1.2. Reacciones con más de un reactante .....	50
2.4.2. Método integral .....	52
2.4.2.1. Reacciones con un solo reactante .....	52
2.4.2.2. Reacciones con más de un reactante .....	61
2.5. Reacciones simultáneas .....	62
2.5.1. Reacciones en paralelo .....	62
2.5.2. Reacciones en serie .....	66
2.6. Nomenclatura .....	70
2.7. Bibliografía .....	71
2.8. Problemas propuestos .....	72
2.9. Respuestas a los problemas propuestos .....	75

### 3. REACCIONES GAS-SÓLIDO NO CATALIZADAS

3.1. Introducción .....	76
3.2. Modelos cinéticos de reacción .....	76
3.3. Modelo de núcleo sin reaccionar .....	78
3.3.1. Partículas de tamaño constante .....	80
3.3.2. Partículas de tamaño decreciente .....	96
3.4. Determinación experimental de la etapa controlante .....	104
3.5. Nomenclatura .....	108
3.6. Bibliografía .....	109
3.7. Problemas propuestos .....	109
3.8. Respuestas a los problemas propuestos .....	112

**ÍNDICE (continuación)****pág.****4. REACCIONES GAS-LÍQUIDO NO CATALIZADAS**

4.1. Introducción a las reacciones fluido-fluido .....	113
4.2. Ecuaciones de velocidad de transferencia de materia para procesos físicos gas-líquido. Coeficientes de transferencia de materia .....	115
4.3. Ecuaciones de velocidad de transferencia de materia para reacciones gas-líquido .....	122
4.3.1. Reacciones irreversibles de primer orden .....	122
4.3.2. Reacciones irreversibles de segundo orden .....	125
4.3.2.1. Discriminación de modelos cinéticos mediante el módulo de conversión en la película líquida .....	138
4.4. Nomenclatura .....	139
4.5. Bibliografía .....	140
4.6. Problemas propuestos .....	140
4.7. Respuestas a los problemas propuestos .....	142

**5. REACCIONES CATALIZADAS POR SÓLIDOS**

5.1. Introducción y conceptos básicos .....	143
5.1.1. Definición de catalizador .....	144
5.1.2. Estructura y composición de los catalizadores sólidos .....	149
5.1.2.1. Materiales catalíticos .....	149
5.1.2.2. Propiedades de un catalizador sólido .....	150
5.1.3. Modelo físico de un catalizador sólido .....	155
5.2. Adsorción en superficies ideales y reales .....	157
5.2.1. Adsorción física y química. Propiedades .....	157
5.2.2. Isotermas de Adsorción .....	161
5.2.2.1. Isotherma de Langmuir .....	161
5.2.2.2. Isotherma de Freundlich .....	165
5.2.2.3. Isotherma de Temkin .....	166
5.3. Modelos cinéticos para reacciones catalizadas por sólidos. Modelos de Langmuir- Hinshelwood-Hougen-Watson y Rideal-Eley .....	166
5.3.1. Planteamiento general para reacciones simples .....	167
5.3.2. Obtención de modelos cinéticos admitiendo una etapa controlante .....	170
5.3.3. Mecanismos de Rideal-Eley .....	176
5.3.4. Modelos cinéticos hiperbólicos .....	179
5.3.5. Modelos potenciales frente a modelos hiperbólicos .....	185
5.4. Transferencia interna de materia y calor .....	186
5.4.1. Mecanismos de transporte en el interior de la partícula. Difusividad y conductividad térmica efectivas .....	187
5.4.2. Difusión con reacción química en una partícula de catalizador isoterma. Módulo de Thiele. Factor de eficacia .....	190
5.4.2.1. Módulo de Thiele normalizado a la forma de partícula .....	199
5.4.2.2. Módulo de Thiele normalizado a cinéticas irreversibles de orden n .....	200
5.4.2.3. Difusión con reacción química en sistemas con cambio de densidad .....	201
5.4.2.4. Forma general del módulo de Thiele .....	203
5.4.3. Factor de eficacia en partículas de catalizador no isotermas .....	205
5.4.4. Método general de determinación del factor de eficacia .....	209
5.5. Transferencia externa de materia y calor .....	212
5.5.1. Efecto de la transferencia externa de materia y calor sobre la velocidad de reacción .....	212
5.5.2. Estimación de los coeficientes de transmisión de calor y de transferencia de materia .....	215

## ÍNDICE (continuación)

	<u>pág.</u>
5.5.3. Relación entre las diferencias de concentración y temperatura en la película .....	218
5.5.4. Efecto conjunto de las transferencias externa e interna sobre la velocidad de reacción. Concepto de eficacia global .....	219
5.6. Métodos experimentales en la catálisis por sólidos .....	221
5.6.1. Reactores que siguen el modelo de mezcla perfecta .....	222
5.6.1.1. Reactor tanque agitado continuo (RCTA) .....	223
5.6.1.2. Reactor tanque agitado discontinuo (RTA) .....	224
5.6.2. Reactores que siguen el modelo de flujo en pistón .....	226
5.6.2.1. Reactor de lecho fijo .....	227
5.6.2.2. Reactor diferencial .....	228
5.7. Ensayos para determinar la resistencia controlante en reacciones catalizadas por sólidos .....	230
5.7.1. Criterios para diagnosticar control por el transporte intrapartícula .....	230
5.7.1.1. Partículas isotermas .....	230
5.7.1.2. Partículas no isotermas .....	232
5.7.2. Criterios para diagnosticar control por el transporte en la interfase .....	234
5.7.3. Energía de activación aparente .....	237
5.7.4. Orden de reacción aparente .....	239
5.7.5. Efecto del tamaño de partícula sobre la velocidad de la reacción .....	240
5.7.6. Efecto de la velocidad del fluido sobre la velocidad de la reacción .....	242
5.7.7. Determinación de la modalidad de difusión que controla la reacción catalítica .....	243
5.8. Desactivación de catalizadores sólidos .....	245
5.8.1. Tipos de desactivación .....	246
5.8.1.1. Envenenamiento .....	246
5.8.1.2. Envejecimiento .....	247
5.8.1.3. Ensuciamiento (o desactivación por coque) .....	248
5.8.2. Cinética de desactivación por deposición de coque .....	248
5.8.2.1. Relaciones actividad-contenido de coque .....	248
5.8.2.2. Modelo separable de Szepe-Levenspiel .....	249
5.8.2.3. Modelos no separables .....	251
5.9. Nomenclatura .....	254
5.10. Bibliografía .....	258
5.11. Problemas propuestos .....	259
5.12. Respuestas a los problemas propuestos .....	267
<b>6. CINÉTICA ENZIMÁTICA Y MICROBIANA</b>	
6.1. Introducción .....	269
6.2. Cinética enzimática .....	269
6.2.1. Cinética de Michaelis-Menten .....	270
6.2.2. Inhibición competitiva de una sustancia extraña .....	276
6.2.3. Inhibición no competitiva de una sustancia extraña .....	279
6.2.4. Inhibición por sustrato .....	282
6.2.5. Cinética con enzimas inmovilizadas .....	284
6.2.5.1. Transferencia externa de materia .....	284
6.2.5.2. Transferencia interna de materia .....	285
6.3. Cinética microbiana .....	286
6.3.1. Cinética de crecimiento exponencial. Modelo de Monod .....	287
6.3.2. Alternativas al modelo de Monod .....	289

---

**ÍNDICE (continuación)**

	<b><u>pág.</u></b>
6.3.3. Estequiometría, rendimientos fraccionales y modelo de Monod generalizado .....	290
6.3.4. Evaluación de las constantes de Monod .....	291
6.4. Fermentaciones limitadas por el transporte de oxígeno .....	294
6.5. Nomenclatura .....	297
6.6. Bibliografía .....	299
6.7. Problemas propuestos .....	300
6.8. Respuestas a los problemas propuestos .....	303

## CAPÍTULO 2: CINÉTICA HOMOGÉNEA

### 2.1. Reacciones en medios homogéneos

Una reacción se califica de homogénea cuando todas las sustancias que componen el sistema de reacción se encuentran en una sola fase, ya sea gaseosa, líquida o sólida. Se incluyen entre esas sustancias los reactantes, los productos, así como también los inertes y los catalizadores, si existen. En la práctica, la operación con sistemas homogéneos se suele llevar a cabo en recipientes de volumen constante, por lo que la cinética de la reacción acostumbra a expresarse en términos de la velocidad de reacción intensiva.

Normalmente, la velocidad de una reacción homogénea depende las condiciones de la fase donde se desarrolla: composición, temperatura y, especialmente para los gases, presión. La velocidad de reacción intrínseca es característica del sistema químico, por lo que no deben influir aspectos externos como la forma del reactor, las propiedades de las superficies de los sólidos que están en contacto con el medio de reacción o las características difusionales del fluido.

#### 2.1.1. Cinética de reacciones irreversibles

Supóngase una reacción química homogénea irreversible como la siguiente:



El carácter de irreversibilidad se refiere a que la reacción siempre evoluciona desde los reactantes (especies A, B,...) hacia los productos (especies R, S,...) hasta que se consume totalmente al menos uno de los reactantes, denominado *reactante limitante*. En la mayoría de los casos, para las reacciones irreversibles la velocidad de reacción a una determinada temperatura sólo dependerá de la concentración de los reactantes y la expresión matemática que suele describir con suficiente precisión la velocidad de reacción es una función potencial. Así, para la reacción indicada, la ecuación cinética puede escribirse como:

$$r = k c_A^{\beta_A} c_B^{\beta_B} \dots = k \prod_{j=1}^S c_j^{\beta_j} \quad (2.2)$$

donde  $k$  es la constante cinética a la temperatura de la reacción,  $c_j$  la concentración de la especie  $j$ ,  $\beta_j$  el orden de reacción de esa especie y  $S$  el número de especies químicas que participan e influyen en la velocidad de reacción.

En algunas ocasiones, la reacción química es de tipo elemental. Es decir, la ecuación química correspondiente (ecuación 2.1) describe exactamente lo que sucede a escala molecular. En la situación anterior, correspondería a que  $\nu_A$  moléculas de la especie A reaccionasen con  $\nu_B$  moléculas de la especie B,..., en una única etapa para originar  $\nu_R$  moléculas de la especie R,  $\nu_S$  moléculas de la especie S,... En esos casos, el orden de reacción para cada especie  $j$  es igual al coeficiente estequiométrico que le

corresponde en la ecuación molecular. En consecuencia, los exponentes  $\beta_j$  deben ser números enteros positivos.

Sin embargo, en muchas ocasiones la reacción química representada por la ecuación 2.1 es el resultado de la combinación de reacciones elementales, en las que aparecen especies intermedias que se forman y se consumen en las distintas etapas elementales. El resultado de ello es que los órdenes de reacción  $\beta_j$  pueden ser enteros o fraccionarios, positivos o negativos.

### 2.1.2. Cinética de las reacciones reversibles

Considérese ahora una reacción química homogénea reversible, es decir, que presenta una situación de equilibrio caracterizada por la presencia simultánea de reactantes y de productos de la reacción:



La velocidad de reacción neta corresponde a la diferencia entre la velocidad de reacción directa ( $\rightarrow$ ) y la inversa ( $\leftarrow$ ). Análogamente al caso de las reacciones irreversibles, en muchas ocasiones la velocidad puede describirse mediante una combinación de funciones potenciales como se indica a continuación:

$$r = k_d \prod_{j=1}^S c_j^{\beta_j} - k_i \prod_{j=1}^{S'} c_j^{\gamma_j} \quad (2.4)$$

donde

$k_d$ : constante cinética de la reacción directa

$k_i$ : constante cinética de la reacción inversa

S: número de reactantes, que contribuyen a la velocidad de la reacción directa con el orden de reacción  $\beta_j$

S': número de productos, que contribuyen a la velocidad de la reacción inversa con el orden de reacción  $\gamma_j$

Como sucedía en las reacciones irreversibles, para reacciones elementales los órdenes de reacción  $\beta_j$  y  $\gamma_j$  son necesariamente valores enteros y positivos, pero, cuando se trata de reacciones no elementales, esos exponentes también pueden ser fraccionarios y negativos.

En el equilibrio, la velocidad de reacción neta  $r$  es nula, puesto que la composición del medio de reacción no varía. Sin embargo, esto no implica necesariamente que las velocidades de reacción directa e inversa sean iguales a cero. El hecho es que ambas velocidades son iguales y no nulas, de lo que se deduce que la situación de equilibrio no es estática o inmóvil, sino que es dinámica, con reactantes que se consumen para formar productos y productos que reaccionan para formar reactantes, y ambos procesos tienen lugar a la misma velocidad.

Cuando el volumen de reacción se mantiene constante, la ecuación 2.4 puede expresarse en función de la conversión intensiva, combinándola con la ecuación 1.35. En este caso, si se trata de una única reacción, la velocidad puede expresarse de la siguiente manera:

$$r = k_d \prod_{j=1}^S (c_{j_0} + v_j \xi)^{\beta_j} - k_i \prod_{j=1}^{S'} (c_{j_0} + v_j \xi)^{\gamma_j} \quad (2.5)$$

Observando las ecuaciones anteriores se deduce que, en ausencia de productos de la reacción, la velocidad de reacción presenta valores relativamente altos. Éste podría ser el caso del momento inicial de una reacción en un medio que contiene únicamente los reactantes. En ese momento, la concentración de los reactantes es máxima, por lo que el término de la reacción directa en las ecuaciones 2.1 y 2.2 es máximo, mientras que, al no haber productos, el término de la reacción inversa es nulo.

A medida que avanza la reacción, los reactantes se consumen para convertirse en productos. En consecuencia, en el medio de reacción la concentración de los reactivos disminuye y la de los productos aumenta. El efecto es que la velocidad de la reacción directa tiende a reducirse, mientras que la velocidad de la reacción inversa aumenta, resultando en una disminución de la velocidad de reacción neta. Como el sistema evoluciona hacia conversiones mayores, llegará el momento en el que las velocidades de las reacciones directa e inversa se igualan, con lo que la velocidad neta de reacción será nula ( $r = 0$ ). Esta situación corresponde al equilibrio químico del sistema, y se caracteriza mediante la constante de equilibrio de la reacción,  $K$ , definida como el cociente de las constantes cinéticas de las reacciones directa e inversa, que puede relacionarse con las concentraciones de equilibrio de las especies que intervienen en la reacción:

$$K = \frac{k_d}{k_i} = \frac{\prod_{j=1}^{S'} (c_{j_0} + v_j \xi_{eq})^{\gamma_j}}{\prod_{j=1}^S (c_{j_0} + v_j \xi_{eq})^{\beta_j}} = \frac{\prod_{j=1}^{S'} c_{j,eq}^{\gamma_j}}{\prod_{j=1}^S c_{j,eq}^{\beta_j}} \quad (2.6)$$

donde el subíndice *eq* se refiere a la situación de equilibrio. Parece claro que, al igual que las constantes  $k_d$  y  $k_i$ , el valor de la constante de equilibrio sólo depende de la temperatura.

## 2.2. Dependencia de la velocidad de reacción con la conversión

Cuando se dispone de la ecuación cinética expresada en función de la composición del medio, basta con obtener la derivada de  $r$  con respecto a la conversión para determinar cómo varía la velocidad de reacción con la conversión. Considérese, por ejemplo, la ecuación cinética indicada anteriormente (ecuación 2.4). Al derivarla respecto a  $\xi$ , se obtiene:

$$\frac{\partial r}{\partial \xi} = k_d \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \prod_{j=1}^S c_j^{\beta_j} \right) - k_i \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \prod_{j=1}^{S'} c_j^{\gamma_j} \right) \quad (2.7)$$

Las derivadas de los productorios pueden desarrollarse de forma más sencilla mediante las siguientes relaciones que se muestran en las ecuaciones 2.8 y 2.9:

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \ln \left( \prod_{j=1}^S c_j^{\beta_j} \right) = \frac{\frac{\partial}{\partial \xi} \left( \prod_{j=1}^S c_j^{\beta_j} \right)}{\prod_{j=1}^S c_j^{\beta_j}} \quad (2.8)$$

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \ln \left( \prod_{j=1}^S c_j^{\beta_j} \right) = \frac{\partial}{\partial \xi} \sum_{j=1}^S \beta_j \ln(c_j) = \sum_{j=1}^S \beta_j \frac{\partial}{\partial \xi} (\ln(c_j)) = \sum_{j=1}^S \frac{\beta_j}{c_j} \frac{\partial c_j}{\partial \xi} \quad (2.9)$$

Cuando en el transcurso de la reacción no hay variación de volumen, puede aplicarse la relación 1.35, de manera que:

$$\frac{\partial c_j}{\partial \xi} = \frac{\partial}{\partial \xi} (c_{j0} + \nu_j \xi_{eq}) = \nu_j \quad (2.10)$$

y, en consecuencia:

$$\frac{\partial r}{\partial \xi} = k_d \left( \prod_{j=1}^s c_j^{\beta_j} \right) \sum_{j=1}^s \frac{\beta_j \nu_j}{c_j} - k_i \left( \prod_{j=1}^{s'} c_j^{\gamma_j} \right) \sum_{j=1}^{s'} \frac{\gamma_j \nu_j}{c_j} \quad (2.11)$$

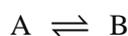
Esta ecuación permite estudiar el signo que presenta la derivada, manteniendo el resto de variables, como la temperatura, constante. Respecto al sumando relativo a la reacción directa, todos los factores son siempre positivos, a excepción del coeficiente estequiométrico  $\nu_j$ , que es negativo para los reactantes. Por tanto, el primer sumando es negativo. En el segundo sumando, relativo a la reacción inversa, todos los factores son positivos, por lo que su contribución a la derivada es de signo negativo. Así puede concluirse que, para una reacción, cuya cinética tiene la forma de la ecuación 2.4, y en la que no se produzca cambio de volumen, se cumple:

$$\frac{\partial r}{\partial \xi} < 0 \quad (2.12)$$

Esto indica que a temperatura constante, la velocidad de reacción disminuye al aumentar la conversión, o avance de la reacción.

### 2.3. Dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura

Considérese una reacción elemental reversible sin variación de volumen tal como:



Supóngase que la mezcla inicial presenta una concentración  $c_{A0}$  en reactante A y que no contiene producto B. De acuerdo con la ecuación de velocidad general 2.5 para sistemas homogéneos y con la ley de Arrhenius (ecuación 1.66) se tiene:

$$r = A_d \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) c_{A0} (1-\xi) - A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) c_{A0} \xi \quad (2.13)$$

donde los subíndices  $d$  e  $i$  se refieren a las reacciones directa e inversa, respectivamente. En este caso, la dependencia de  $r$  con la temperatura  $T$  puede deducirse de forma analítica derivando la ecuación anterior respecto a  $T$ , con lo que se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial r}{\partial T} &= \frac{1}{RT^2} \left[ E_d A_d \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) c_{A0} (1-\xi) - E_i A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) c_{A0} \xi \right] = \\ &= \frac{c_{A0}}{RT^2} [E_d r_d - E_i r_i] \end{aligned} \quad (2.14)$$

La ecuación 2.14 permite extraer conclusiones para distintos casos particulares, según sea la reacción irreversible o reversible.

### 2.3.1. Reacciones irreversibles

Para reacciones irreversibles, el término de la reacción inversa es nulo, de manera que la ecuación 2.14 se reduce a

$$\frac{\partial r}{\partial T} = \frac{c}{RT^2} E_d r_d \quad (2.15)$$

Dado el carácter positivo de todos los factores, e independientemente de la exotermicidad de la reacción, la derivada anterior siempre es positiva, por lo que se concluye que, para cualquier reacción elemental irreversible que no haya llegado a conversión completa, un aumento de la temperatura supone un aumento de la velocidad de reacción.

### 2.3.2. Reacciones reversibles

En las reacciones reversibles, la situación de equilibrio viene descrita por la constante de equilibrio, que puede expresarse como el cociente entre las constantes cinéticas de la reacción directa e inversa:

$$K = \frac{k_d}{k_i} = \frac{A_d \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right)}{A_i \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right)} = A' \exp\left(\frac{-(E_d - E_i)}{RT}\right) \quad (2.16)$$

Por otra parte, la Termodinámica demuestra que la constante de equilibrio está relacionada con la entalpía de la reacción de la siguiente manera:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta H^\circ + T \Delta S^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^\circ}{RT}\right) \quad (2.17)$$

Comparando ambas las ecuaciones se infiere la siguiente relación:

$$\Delta H^\circ = E_d - E_i \quad (2.18)$$

Es decir, para una reacción endotérmica ( $\Delta H^\circ > 0$ ), se cumple  $E_d > E_i$ , mientras que para una reacción exotérmica ( $\Delta H^\circ < 0$ ),  $E_d < E_i$ .

El carácter exotérmico o endotérmico de la reacción no basta para determinar el signo de la derivada expresada en la ecuación 2.14. Es necesario conocer también los valores de la velocidad de las reacciones directa e inversa. Considérese que tiene lugar una reacción química reversible y que, en un determinado instante, el nivel de conversión del sistema es inferior a la conversión de equilibrio. Parece claro que el sistema evolucionará avanzando hacia el equilibrio y para que la velocidad global de reacción sea positiva, es necesario que la velocidad de la reacción directa supere a la velocidad de la reacción inversa:  $r_d > r_i$ . A partir de este punto, se distinguen los siguientes dos casos para reacciones reversibles:

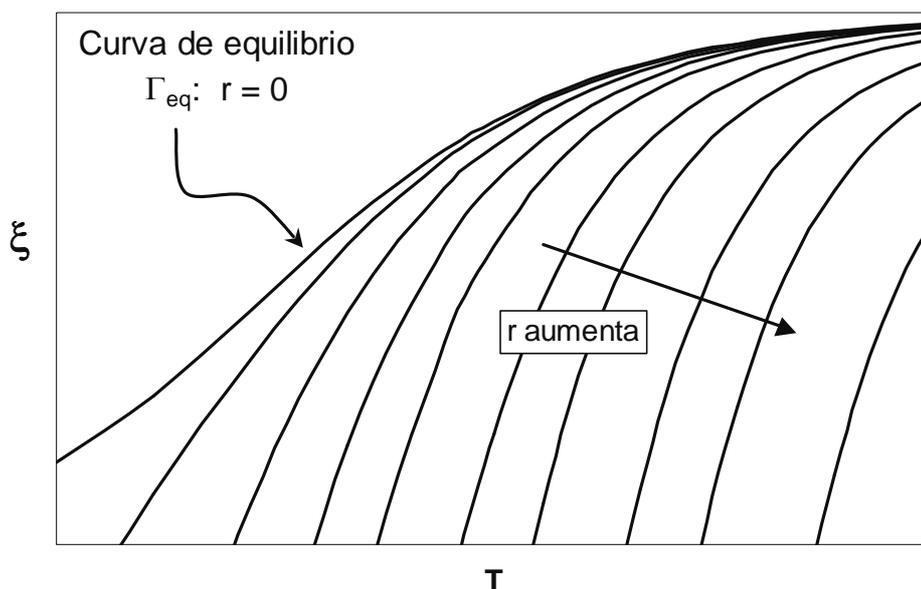
#### a) Reacción endotérmica ( $\Delta H^\circ > 0$ )

Para una reacción endotérmica, se cumple que  $E_d > E_i$ . Por otra parte, se cumple que en el transcurso de la reacción  $r_d > r_i$  excepto en el equilibrio para el que  $r_d = r_i$ . Por consiguiente, la ecuación 2.14 siempre presenta signo positivo:

$$\frac{\partial r}{\partial T} = E_d r_d - E_i r_i > 0 \quad (2.19)$$

Es decir, para reacciones endotérmicas, la velocidad de reacción aumenta cuando se incrementa la temperatura.

La Figura 2.1 muestra una representación gráfica de la velocidad de reacción en función de la temperatura y de la conversión para una reacción reversible endotérmica. Las curvas de nivel representan los contornos en los cuales la velocidad de reacción es constante para distintos pares de valores conversión intensiva-temperatura ( $\xi, T$ ). En esta Figura se observa la curva de velocidad nula, o de equilibrio, en la que la conversión de equilibrio aumenta a medida que lo hace la temperatura, como es de esperar a partir de la relación termodinámica de la constante de equilibrio con la temperatura (ecuación 2.17).



**Figura 2.1. Contornos de velocidad de reacción constante para una reacción reversible endotérmica**

b) *Reacción exotérmica*

Si la reacción es exotérmica ( $\Delta H^\circ < 0$ ), entonces la energía de activación de la reacción directa ( $E_d$ ) es inferior a la de la reacción inversa ( $E_i$ ), por lo que el signo de la derivada indicada en la ecuación 2.14 puede tener signo positivo o negativo.

En ausencia de productos, la reacción inversa es nula, por lo que:

$$\left. \frac{\partial r}{\partial T} \right|_{\xi=0} = E_d r_d - E_i r_i = E_d r_d > 0 \quad (2.20)$$

En la situación de equilibrio, la velocidad global de reacción es nula, es decir,  $r_d = r_i$ . Por consiguiente, al ser  $E_d < E_i$ , la derivada es negativa:

$$\left. \frac{\partial r}{\partial T} \right|_{\xi_{eq}} = E_d r_d - E_i r_i = (E_d - E_i) r_d < 0 \quad (2.21)$$

Dado que la función  $\partial r / \partial T$  es continua, el cambio de signo implica que, para algún valor de conversión  $\xi$ , entre 0 y  $\xi_{eq}$ , la derivada  $\partial r / \partial T$  debe ser igual a cero. Ese punto supone un valor máximo de la velocidad (la derivada segunda  $\partial^2 r / \partial T^2$  es negativa). De ello se desprende que, para

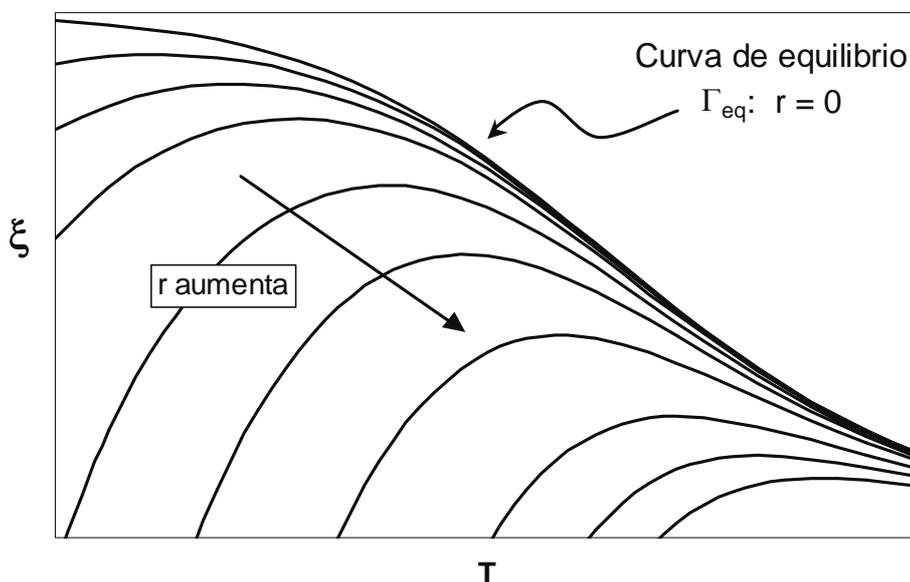
un nivel de conversión fijo situado entre la conversión nula y la conversión de equilibrio, existe una temperatura para la que la velocidad de reacción es máxima. El valor de esta temperatura,  $T_{\max}$ , puede obtenerse analíticamente para el caso indicado igualando a cero la ecuación 2.14, con lo que resulta:

$$T_{\max} = \frac{-\Delta H^{\circ}}{R \ln \left( \frac{E_i A_i \xi}{E_d A_d 1 - \xi} \right)} \quad (2.22)$$

La situación de equilibrio para este mismo sistema puede determinarse igualando a cero la ecuación 2.13. El resultado es una relación entre la conversión intensiva y la temperatura en las condiciones de equilibrio:

$$T_{\text{equil}} = \frac{-\Delta H^{\circ}}{R \ln \left( \frac{A_i \xi_{\text{eq}}}{A_d 1 - \xi_{\text{eq}}} \right)} \quad (2.23)$$

La comparación de las ecuaciones anteriores 2.22 y 2.23 permite concluir que, dado que  $(E_i / E_d) > 1$ , para cualquier valor fijado de conversión  $\xi$ , la temperatura a la que la velocidad de reacción es máxima,  $T_{\max}$ , siempre es inferior a la de equilibrio  $T_{\text{equil}}$  para ese nivel de conversión. En la Figura 2.2 se representa gráficamente los contornos de velocidad de reacción constante en el plano  $(\xi, T)$ . En ella se pueden hacer las siguientes observaciones:



**Figura 2.2. Contornos de velocidad de reacción constante para una reacción reversible exotérmica**

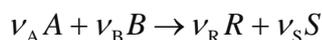
- b.i) La curva de velocidad cero, o de equilibrio,  $\Gamma_{\text{eq}}$  muestra que la conversión de equilibrio,  $\xi_{\text{eq}}$ , disminuye con la temperatura, tal y como se desprende de la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura (ecuación 2.17).

- b.ii) Considérese una temperatura fija  $T$ . Al desplazarse hacia conversiones crecientes, se avanza hacia contornos de menor velocidad de reacción, lo que indica que al aumentar la conversión la velocidad de reacción decrece. Ello es debido a la reducción de la reacción directa porque los reactantes se van consumiendo y al aumento de la velocidad de la reacción inversa por el aumento de la concentración de los productos.
- b.iii) Compárese la situación a temperaturas distintas. A mayor temperatura, la velocidad de reacción a conversión cero es mayor, pero la situación de equilibrio ( $r = 0$ ) se halla a menor conversión. Por tanto, el decrecimiento de la velocidad de reacción es mucho más pronunciado a temperaturas elevadas.
- b.iv) Fíjese un nivel de conversión intensiva  $\xi$  ligeramente superior a 0. Al aumentar la temperatura manteniendo  $\xi$  constante, la velocidad de reacción va creciendo, ya que se atraviesan contornos isocinéticos de mayor valor de  $r$ . Pero a partir de una cierta temperatura, la velocidad empieza a descender hasta llegar a la curva de equilibrio  $\xi_{\text{equil}}$ . Es claro que la velocidad ha pasado por un máximo, de lo que se desprende que para cada nivel de conversión  $\xi$  existe una temperatura para la que  $r$  es máxima.
- b.v) Fíjese una velocidad de reacción distinta de cero. O sea, fíjese una curva isocinética, o curva en la Figura 2.2 distinta de  $\Gamma_{\text{eq}}$ . El punto superior de esta curva corresponde a la temperatura  $T$  a la que el nivel de conversión  $\xi$  es máximo, para una  $r$  fijada. Cualquier punto situado a la derecha o a la izquierda de ese máximo (es decir, mismo nivel de conversión), presenta una velocidad de reacción inferior. Por tanto, el conjunto de todos puntos superiores de los contornos isocinéticos conforman el lugar geométrico de los puntos de velocidad máxima para un nivel de conversión  $\xi$ , a la temperatura  $T$  correspondiente. Estos puntos constituyen los pares de valores  $(T, \xi)$  a los que es deseable que opere el reactor, ya que el menor volumen de reacción se corresponde con la máxima velocidad de reacción.

#### 2.4. Determinación de velocidades de reacción y de ecuaciones cinéticas

Como ya se ha indicado anteriormente, una ecuación cinética es una expresión que relaciona la velocidad de reacción con los factores que influyen en ella. Estos factores suelen ser las concentraciones de los reactantes, la temperatura, la presión del sistema, o, si la reacción es catalítica, el tipo y cantidad de catalizador utilizado. La ecuación se obtiene a partir de datos experimentales, realizados bajo un diseño experimental en el que se determina la velocidad de reacción variando convenientemente los factores indicados anteriormente.

En la determinación de la cinética de la reacción, se supondrá que ya se conocen las relaciones estequiométricas. Cuando la reacción es relativamente sencilla, basta con una sola ecuación, como es el caso de:



Pero cuando nos encontramos frente reacciones complejas, como por ejemplo un sistema de reacciones en serie o en paralelo, es necesario determinar varias ecuaciones cinéticas, una por cada reacción independiente.

La forma que presenta la ecuación cinética depende del mecanismo a través del cual tiene lugar la reacción, y puede ser muy compleja si la reacción química global es el resultado de un gran número de reacciones o etapas elementales. De ello también se deduce que en algunas ocasiones puede determinarse el mecanismo de reacción a partir de la forma de la ecuación cinética. No obstante, a menudo una ecuación cinética de tipo potencial, como la presentada en la ecuación 2.2, es suficientemente válida para describir la cinética de la reacción, a pesar de su aparente simplicidad.