

Tema VII: INTRODUCCIÓN A LA INGENIERÍA DE LA REACCIÓN QUÍMICA

Esta obra está bajo una licencia Reconocimiento-No comercial-Compartir bajo la misma licencia 3.0 Internacional de Creative Commons. Para ver una copia de esta licencia, visite <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/es/>.

Tema VII: Introducción a la Ingeniería de la reacción química

Ingeniería Química

Prof. Unai Iriarte



Universidad del País Vasco
Euskal Herriko Unibertsitatea

OBJETIVOS

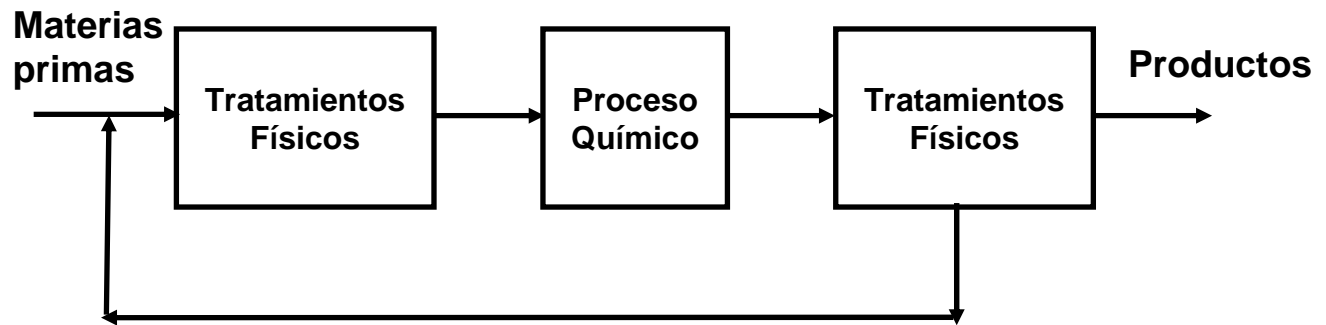
Al concluir el capítulo el alumno conocerá:

- La terminología básica (conversión, ecuación cinética, constante cinética, etc.).
- Tipos de reacciones químicas.
- Energía de activación.
- Método integral (para la obtención de la ec. cinética).

Tema VII: Ingeniería de la reacción química

- La fabricación de productos químicos es uno de los esfuerzos industriales más grandes del mundo.
- Casi **todo** lo que compramos diariamente se fabrica mediante algún proceso químico con **reacción química**. Por ejemplo, gasolina y lubricantes, tejidos y telas, medicinas, alimentos, etc.
- En la **industria alimentaria**, se encuentran procedimientos como la fermentación por microorganismos, reacciones enzimáticas, esterilización, desarrollo de sabores y olores, tratamiento térmico (tiempo de reducción decimal, cte. resistencia térmica), etc.

➤ En general, el **reactor químico** está situado **entre** otras **etapas** del proceso. Las anteriores para acondicionar reactivos (P,T, fase, etc.), las siguientes para la separación y/o purificación de los productos.



➤ **Ecuación cinética:** es una ecuación que refleja la influencia de las variables más importantes sobre la velocidad de reacción.

➤ La ecuación cinética, permite diseñar el reactor: **dimensionamiento y condiciones de operación.**

7.1 Generalidades de la reacción química

7.1.1 Reacción química

Proceso en el que cambia la naturaleza de una o varias sustancias (reactivos), **transformándose** en otras nuevas (productos). Esto supone un **reordenamiento** de los átomos, mediante la **ruptura** de unos **enlaces** y la **formación** de otros nuevos.

7.1.2 Conversión

Parámetro que indica el grado de **progreso** de una reacción química. Definido como el número de **moles convertidos** dividido por el número de **moles iniciales**, referido a un determinado componente de la reacción, habitualmente, el **reactivo limitante**. Su valor varía entre 0 y 1.

$$A \rightarrow R \quad X_A = \frac{N_{A,o} - N_A}{N_{A,o}} = \frac{\text{Lo que ha reaccionado de A}}{\text{Moles de A al inicio}} \quad (1)$$

7.1.3 Reactivo limitante

Es el componente en una reacción química que se acaba antes. Condiciona la cantidad de producto que se obtendrá puesto que los demás reactivos no reaccionarán cuando uno se halla acabado.

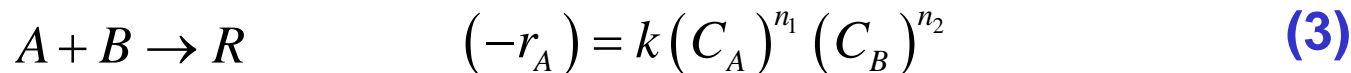
7.1.4 Velocidad de reacción

Cantidad de reactivo (normalmente moles) convertido por unidad de volumen y unidad de tiempo ($-r_A$). Se representa mediante la **ecuación cinética**.

$$(-r_A) \left[\frac{\text{mol}_A}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] \quad (2)$$

7.1.5 Ecuación cinética

Es la **ecuación algebraica** que permite predecir la velocidad de reacción a partir de ciertas variables; temperatura, concentración de reactivos, de productos y de catalizador.

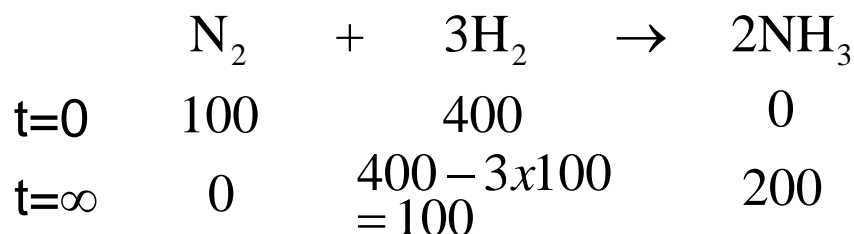


Ejemplo 7.1: Concepto de conversión y reactivo limitante

Supongamos la reacción química de producción de amoníaco;



La mezcla de reacción contiene inicialmente 100 moles de N_2 y 400 moles de H_2 . Si la reacción se detiene cuando la conversión (para el compuesto limitante) es 0,9 ¿cuántos moles quedan de cada sustancia?



N_2 es el reactivo limitante.

$$N_{\text{H}_2} = N_{\text{H}_2,o} - \frac{3}{1} N_{\text{N}_2,o} X_{\text{N}_2}$$

$$N_{\text{NH}_3} = N_{\text{NH}_3,o} + \frac{2}{1} N_{\text{N}_2,o} X_{\text{N}_2}$$

$$X_{\text{N}_2} = \frac{N_{\text{N}_2,o} - N_{\text{N}_2}}{N_{\text{N}_2,o}} = 0,9 \quad N_{\text{N}_2} = N_{\text{N}_2,o} (1 - X_{\text{N}_2}) = 100(1 - 0,9) = 10$$

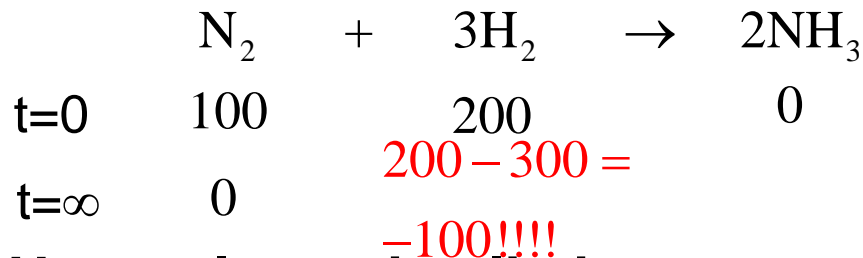
$t=t$	$400 - 3 \times 100 \times 0,9$	$2 \times 100 \times 0,9$
$(X=0,9)$	10 $= 130$	 $= 180$

Ejemplo 7.2: Concepto de conversión y reactivo limitante

Supongamos la reacción química de producción de amoníaco;



La mezcla de reacción contiene inicialmente 100 moles de N_2 y 200 moles de H_2 . Si la reacción se detiene cuando la conversión (para el compuesto limitante) es 0,9 ¿cuántos moles quedan?



H_2 es el reactivo limitante.

$$X_{\text{H}_2} = \frac{N_{\text{H}_2,0} - N_{\text{H}_2}}{N_{\text{H}_2,0}} = 0,9 \quad N_{\text{H}_2} = N_{\text{H}_2,0} (1 - X_{\text{H}_2}) = 200(1 - 0,9) = 20$$

$t=t$	$= 100 - \frac{1}{3} * 200 * 0,9$	20	$= \frac{2}{3} * 200 * 0,9$	$= 120$
-------	-----------------------------------	------	-----------------------------	---------

7.2. Clasificación de las reacciones químicas

Pueden clasificarse según distintas propiedades.

7.2.1. Según fases (P. física)

Homogénea / Heterogénea

La reacción **homogénea** es aquella que transcurre en **una sola fase**, normalmente líquida o gaseosa.

Se dice que la reacción es **heterogénea** cuando las **sustancias** que intervienen se encuentran en **distintas fases** (sólido-líquido, líquido-gas, etc.).

G-L: producción de Ácido nítrico.

G-S: gasificación de carbón (prod: CO, CO₂, H₂, H₂O).

L-L: nitración de benceno.

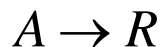
L-S: hidrogenación de aceites insaturados.

7.2.2. Según estequiométrica (P. química)

La **estequiométrica** es el concepto usado para designar a la parte de la química que estudia las relaciones cuantitativas de las sustancias y sus reacciones.

➤ Reacciones simples

Para una reacción **simple** únicamente hay **una ecuación** estequiométrica.



➤ Reacciones complejas

Se describen con más de una ec. estequiométrica.
Entre ellas:

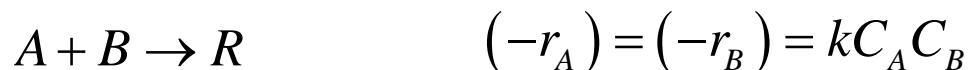


7.2.2. Según estequiométrica (P. química)

La **estequiométrica** es el concepto usado para designar a la parte de la química que estudia las relaciones cuantitativas de las sustancias y sus reacciones.

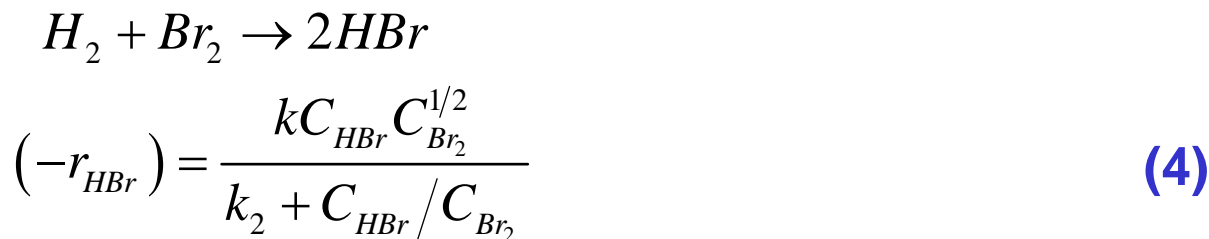
➤ Reacciones elementales

La **ec. cinética** se corresponde con la **ec. estequiométrica**.



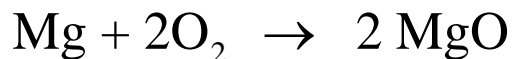
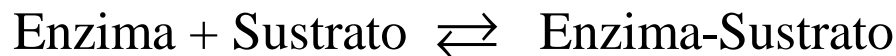
➤ Reacciones no elementales

No existe tal correspondencia. La **ec. cinética** es más **compleja** y no puede desdoblarse en dos términos separados $f(T)$ y $f(c)$.

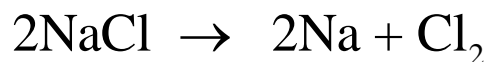


7.2. Clasificación de las reacciones químicas

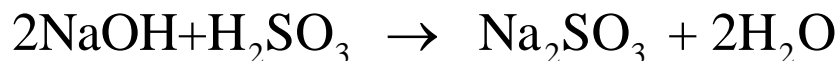
Ejemplos de reacciones químicas de composición o síntesis:



de descomposición:



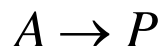
de sustitución:



7.3. Velocidad de reacción y ecuación cinética

7.3.1. Velocidad de reacción

Número de moles de **reactivo convertido/producto formado** por unidad de **tiempo** y **base de referencia**.



R. Homogeneas

$$(-r_A) = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{dC_A}{dt}, \left[\frac{\text{mol}_A}{L \cdot s} \right] \quad (r_P) = \frac{1}{V} \frac{dN_P}{dt} = \frac{dC_P}{dt}, \left[\frac{\text{mol}_P}{L \cdot s} \right]$$

V-volumen mezcla reacción, m³

R. Heterogeneas

$$(-r_A) = -\frac{1}{W} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{dC_A}{dt}, \left[\frac{\text{mol}_A}{g \cdot s} \right] \quad (r_P) = \frac{1}{W} \frac{dN_P}{dt} = \frac{dC_P}{dt}, \left[\frac{\text{mol}_P}{g \cdot s} \right]$$

$$(-r_A) = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{dC_A}{dt}, \left[\frac{\text{mol}_A}{m^2 \cdot s} \right] \quad (r_P) = \frac{1}{S} \frac{dN_P}{dt} = \frac{dC_P}{dt}, \left[\frac{\text{mol}_P}{m^2 \cdot s} \right]$$

W-masa catalizador, g

S-superficie disponible para reacción, m²

El **signo negativo** indica que A es un **reactivo** que se está consumiendo. Al aumentar el tiempo t, disminuye C_A, por tanto, dC/dt < 0

7.3. Velocidad de reacción y ecuación cinética

7.3.1. Velocidad de reacción

Ejemplo 7.3:

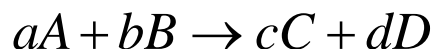
La velocidad de reacción de fermentación de almidón para la producción de cerveza es $(-r_{\text{almid}})=1,25 \times 10^3 \text{ mol}/(\text{m}^3 \text{ min})$.

Esto significa que reaccionan (desaparecen) 1250 moles de almidón cada minuto por cada metro cúbico de mezcla de reacción.

Si en el reactor hemos introducido, por ejemplo, 2000 litros de reactivos, cuantos moles de almidón reaccionan cada minuto dentro del reactor? Efectivamente, **2500** moles

Ejemplo 7.4: vel. reacción reactivos y/o productos

La velocidad de reacción puede definirse para cualquier reactivo o producto. Si los coef. estequiométricos son **diferentes**, la **velocidad** de reacción expresada en términos de cada sustancia **será distinta**.



$$-\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt}$$

Ingeniería
Química

Prof. Unai Iriarte

Reacción: $A + 2B \rightarrow 3C + D$

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{3} \frac{dC_C}{dt} = \frac{dC_D}{dt}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 1) -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dC_B}{dt} \Rightarrow -r_A = -\frac{1}{2} r_B \\ 2) -\frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{3} \frac{dC_C}{dt} \Rightarrow -r_A = \frac{1}{3} r_C \\ 3) -\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_D}{dt} \Rightarrow -r_A = r_D \end{array} \right.$$

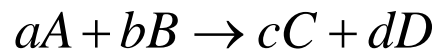
- 1) La velocidad de desaparición de B es el doble que la de A
- 2) La vel. formación de C es tres veces la de desaparición de A
- 3) La vel. formación de D es igual que la de desaparición de A

7.3. Velocidad de reacción y ecuación cinética

7.3.2. Ecuación cinética

a) Ecuación cinética de variables separadas

La velocidad de reacción de gran número de reacciones homogéneas depende de las **concentraciones** de los **reactivos** y **productos elevadas** a ciertas potencias, conocidas como **órdenes de reacción** y de la **temperatura**.



Para esta **reacción irreversible** la **velocidad de reacción** puede **escribirse** como:

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = k(C_A)^{n_1}(C_B)^{n_2} \quad (3)$$

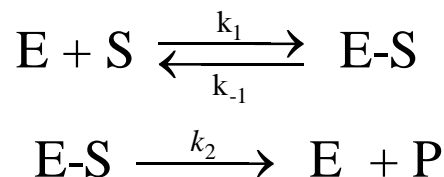
n_1 y n_2 son los **órdenes de reacción** de A y B, respectivamente. La constante de proporcionalidad k es la **constante de velocidad**.

7.3. Velocidad de reacción y ecuación cinética

7.3.2. Ecuación cinética

b) Ecuación cinética de una reacción enzimática

La ecuación de uso general procede del mecanismo propuesto por Michaelis-Menten.



La **velocidad de reacción** puede **escribirse** como:

$$(-r_S) = -\frac{dC_S}{dt} = \frac{k_2 C_{E,o} C_S}{k_m + C_S} \quad (5)$$

$C_{E,o}$ Concentración total de la enzima

C_S Conc. de sustrato

k Constantes cinéticas

k_m Constante de Michaelis-Menten.

$$k_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

7.3. Velocidad de reacción y ecuación cinética

7.3.2. Ecuación cinética

c) Ecuación cinética de crecimiento microbiano

Es un tipo de reacción autocatalizada.

Nutrientes + microorganismos \longrightarrow productos + microorganismos

La ecuación más utilizada es una empírica propuesta por **Monod**.

$$(r_{biomasa}) = \frac{dC_{biomasa}}{dt} = \frac{\mu_m C_N}{k_N + C_N} C_B \quad (6)$$

μ_m, k_N Parámetros cinéticos de crecimiento microbiano

C_N Conc. de sustrato o nutriente

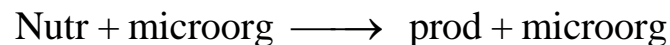
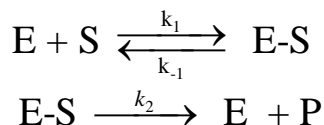
C_B Conc. de biomasa

7.3. Velocidad de reacción y ecuación cinética

7.3.2. Ecuación cinética

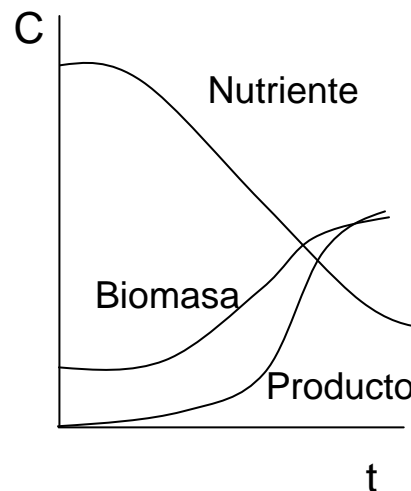
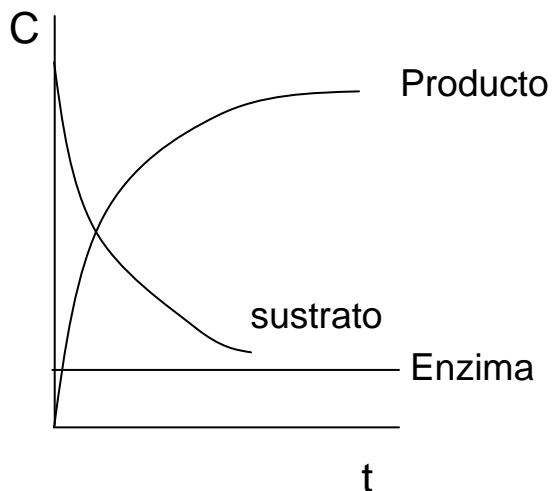
Michaelis-Menten $(-r_S) = -\frac{dC_S}{dt} = \frac{k_2 C_{E,o} C_S}{k_m + C_S}$ (5)

Monod $(r_{biomasa}) = \frac{dC_{biomasa}}{dt} = \frac{\mu_m C_N}{k_N + C_N} C_B$ (6)



Proceso enzimático

Fermentación microbiana



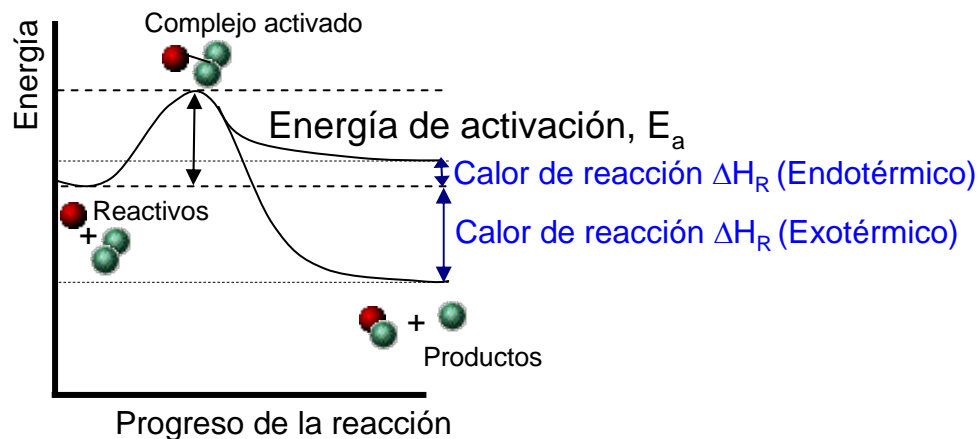
7.3. Velocidad de reacción y ecuación cinética

7.3.3. Energía de activación

Para que una reacción química ocurra es necesario que los reactivos **colisionen** entre sí.

Para que la colisión sea efectiva es necesario que las moléculas **choquen** con la **energía suficiente**.

E_a representa la **barrera** de energía que han de salvar las moléculas para que tenga lugar la reacción.



7.3. Velocidad de reacción y ecuación cinética

7.3.3. Energía de activación

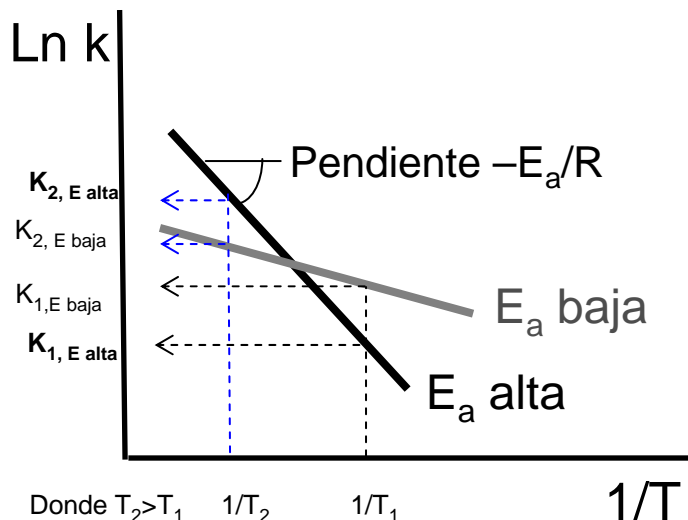
La dependencia de k con la temperatura puede expresarse mediante la ecuación de Arrhenius.

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = k(C_A)^{n_1}(C_B)^{n_2} \quad (3)$$

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Ec. Arrhenius}) \quad (7)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

R constante de los gases ideales ($R=8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
 E_a energía de activación, J mol^{-1} .
 A factor de frecuencia
 T temperatura, K



Representación gráfica de la ecuación de Arrhenius

7.4 Análisis de la *ecuación cinética*

La **determinación** de la ecuación cinética mediante **ensayos experimentales**.

7.4.1 Procedimiento a seguir

- 1) Elección del tipo de **reactor**.
Continuo/discontinuo
- 2) Selección de las **condiciones** de operación.
Intervalo de T, C, etc.
- 3) **Seguimiento** del transcurso de la reacción.
elección de alguna propiedad.
- 4) **Interpretación** de los datos experimentales.
Método integral y método derivado.

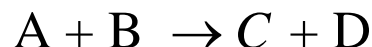
7.4.2 Método integral

Se establecen como etapas generales las siguientes:

- 1) **Proponer** una ecuación algebraica que relacione las variables concentración y temperatura con $(-r_A)$.
- 2) Indicar conc. de todos compuestos en función del reactivo limitante por **estequiométrica**. Variables se reducen a C_A y t .
- 3) **Integrar** dicha expresión. **Suponer** ordenes de reacción.
- 4) **Ajustar** datos experimentales de C_A vs t a la ecuación integrada. Determinar constante cinética. Calidad del ajuste.
- 5) Selección del modelo cinético (que mejor ajuste a los datos experimentales).

Ejemplo 7.5: aplicación método integral para determinar la ecuación cinética

La hidrólisis de lactosa (A) con un ácido (B) se ha estudiado en un reactor discontinuo isoterma. La mezcla inicial tiene la siguiente composición $C_{A0} = C_{B0} = 1 \text{ mol/l}$ y se ha calculado la variación de C_A con el tiempo. Determinar la ecuación cinética.



t (min)	0	60	150	300	550
C_A (mol/l)	1,00	0,36	0,298	0,135	0,025

1) **Proponer** una ecuación algebraica que relacione las variables concentración y temperatura con la velocidad de reacción.

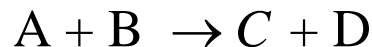
$$(-r_A) = kC_A^{n_1}C_B^{n_2}$$

2) Indicar conc. de todos compuestos en función del reactivo limitante por **estequiométrica**. Variables se reducen a C_A y t.

$$C_A = C_B ; \quad (-r_A) = kC_A^{n_1}C_A^{n_2} ; \quad (-r_A) = kC_A^{n_1+n_2}$$

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^p \quad (n_1 + n_2 = p) \quad (8)$$

Ejemplo 7.5: aplicación método integral para determinar la ecuación cinética



$$1) (-r_A) = kC_A^{n_1}C_B^{n_2}$$

2) Variables se reducen a C_A y t .

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^p \quad (8)$$

O por ejemplo: $(-r_{HCrO_4^-}) = -\frac{dC_{HCrO_4^-}}{dt} = k \cdot (C_{HCrO_4^-})^{n_1}$

3) Integrar dicha expresión.

$$p=1$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

$$-\int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = \int_0^t k dt$$

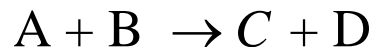
$$-[\ln C_A]_{C_{Ao}}^{C_A} = k[t]_0^t$$

$$-(\ln C_A - \ln C_{Ao}) = k \cdot t$$

$$\underline{-\ln \frac{C_A}{C_{Ao}} = k \cdot t} \quad \text{ó}$$

$$\underline{\ln C_A = \ln C_{Ao} - k \cdot t} \quad (9)$$

Ejemplo 7.5: aplicación método integral para determinar la ecuación cinética



$$1) (-r_A) = kC_A^{n_1} C_B^{n_2}$$

$$2) \text{ Variables se reducen a } C_A \text{ y } t. \quad (-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^p \quad (8)$$

3) Integrar dicha expresión.

$$p=2$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 ; \quad -\int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = \int_0^t k dt ; \quad -\left[-\frac{1}{C_A} \right]_{C_{Ao}}^{C_A} = k[t]_0^t$$

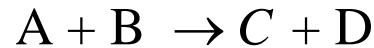
$$\left[\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{Ao}} \right] = k \cdot t \quad \text{ó} \quad \frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{Ao}} + k \cdot t \quad (10)$$

$$p=3$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^3 ; \quad -\int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^3} = \int_0^t k dt ; \quad -\left[-\frac{1}{2C_A^2} \right]_{C_{Ao}}^{C_A} = k[t]_0^t$$

$$\frac{1}{2} \left[\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{Ao}^2} \right] = k \cdot t \quad (11)$$

Ejemplo 7.5: aplicación método integral para determinar la ecuación cinética



$$1) (-r_A) = kC_A^{n_1}C_B^{n_2}$$

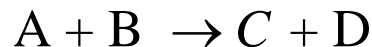
$$2) \text{ Variables se reducen a } C_A \text{ y } t. \quad (-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^p \quad (8)$$

3) Integrar dicha expresión.

Resumen de **ecuación cinética integrada** para distintos órdenes de reacción (distintos valores de p).

	Ecuación cinética	Ecuación cinética integrada	k
p=1	$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A$	$-\ln \frac{C_A}{C_{Ao}} = k \cdot t \quad (9)$	$[\text{min}^{-1}]$
p=2	$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$	$\left[\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{Ao}} \right] = k \cdot t \quad (10)$	$\left[\frac{l}{\text{mol} \cdot \text{min}} \right]$
p=3	$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^3$	$\left[\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{Ao}^2} \right] = k \cdot t \quad (11)$	$\left[\frac{l^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{min}} \right]$

Ejemplo 7.5: aplicación método integral para determinar la ecuación cinética



1) $(-r_A) = kC_A^{n_1}C_B^{n_2}$

2) Variables se reducen a C_A y t . $(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^p$ (8)

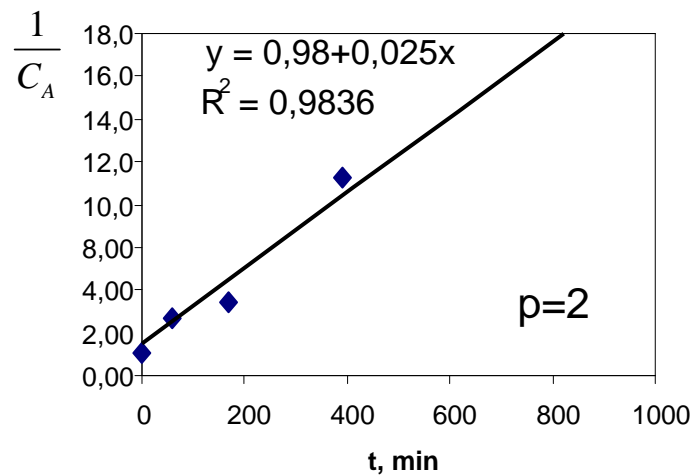
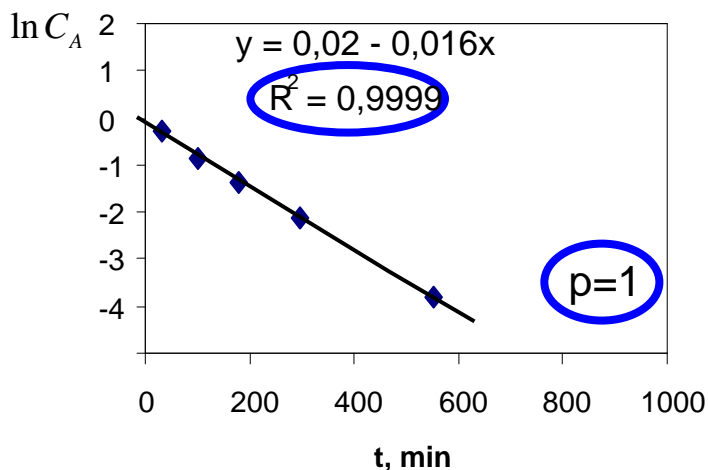
3) Integrar dicha expresión.

$$p=1 \quad -\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = k \cdot t \quad (9)$$

$$\ln C_A = \ln C_{A0} - k \cdot t$$

$$p=2 \quad \left[\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} \right] = k \cdot t \quad (10)$$

4) **Ajustar** "datos experimentales" frente a t en ecuación integrada. Determinar órdenes reacción y constante cinética. Calidad del ajuste.



Representación gráfica de la ecuación cinética integrada para $p=1$, $p=2$.

5) **Discriminación** del modelo cinético.

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = 0,016 \cdot C_A$$

7.4.3 Método diferencial

Se establecen como etapas generales las siguientes:

1) **Proponer** una ecuación algebraica que relacione las variables concentración y temperatura con $(-r_A)$.

2) Indicar conc. de todos compuestos en función del reactivo limitante por **estequiométrica**. Variables se reducen a C_A y t .

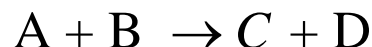
3) **Calcular velocidad de reacción** a partir de datos de conc.

4) **Ajustar** datos de velocidad de reacción a la ecuación cinética en forma de logaritmos. Determinar órdenes reacción y constante cinética. Calidad del ajuste.

5) Discriminación del modelo cinético.

Ejemplo 7.6: aplicación método diferencial para determinar la ecuación cinética

La hidrólisis de un ester A con hidróxido sódico B se ha estudiado en un reactor discontinuo isoterma. La mezcla inicial tiene la siguiente composición $C_{A0} = C_{B0} = 0,2 \text{ mol/l}$ y se ha calculado la variación de C_A con el tiempo. Determinar la ecuación cinética.



t (min)	0	60	110	390	770
C_A	0,2	0,1734	0,1574	0,1126	0,0868

1) **Proponer** una ecuación algebraica que relacione las variables concentración y temperatura con la velocidad de reacción.

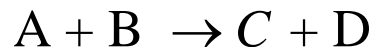
$$(-r_A) = kC_A^{n_1}C_B^{n_2}$$

2) Indicar conc. de todos compuestos en función del reactivo limitante por **estequiométrica**. Variables se reducen a C_A y t.

$$C_A = C_B ; \quad (-r_A) = kC_A^{n_1}C_A^{n_2} = kC_A^p ; \quad (-r_A) = kC_A^{n_1+n_2}$$

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^p \quad (n_1 + n_2 = p) \quad (6)$$

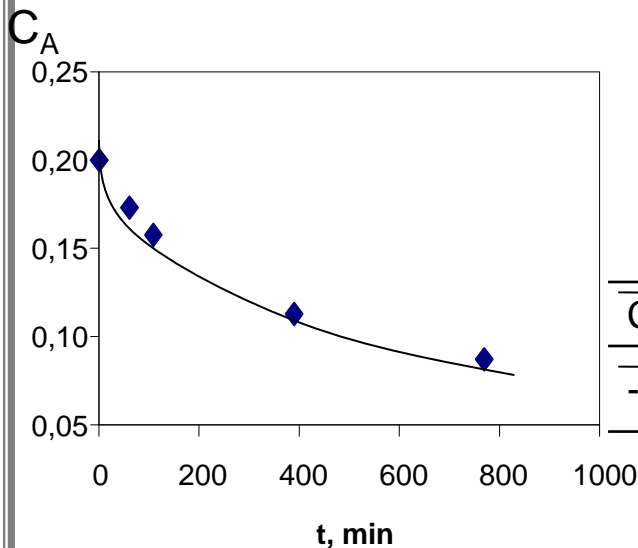
Ejemplo 7.6: aplicación método diferencial para determinar la ecuación cinética



1) $(-r_A) = kC_A^{n_1}C_B^{n_2}$

2) Variables se reducen a C_A y t. $(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^p$ (6)

3) **Calcular** velocidad de reacción a partir de datos de concentración.



t (min)	0	60	110	390	770
C _A , mol/l	0,2	0,1734	0,1574	0,1126	0,0868

\bar{C}_A , mol/l	0,187	0,165	0,135	0,100
$-r_A$, mol/l/min	$4,43 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$0,68 \cdot 10^{-4}$

$$\bar{C}_A = \frac{C_{A_i} + C_{A_{i+1}}}{2}$$

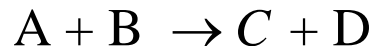
$$-r_A = -\frac{\Delta C_A}{\Delta t} = -\frac{C_{A_{i+1}} - C_{A_i}}{t_{i+1} - t_i}$$

Ejemplo de cálculo:

$$\bar{C}_A = \frac{0,2 + 0,1734}{2} = 0,187$$

$$-r_A = -\frac{0,1734 - 0,2}{60 - 0} = 4,43 \cdot 10^{-4}$$

Ejemplo 7.6: aplicación método diferencial para determinar la ecuación cinética



1) $(-r_A) = kC_A^{n_1}C_B^{n_2}$

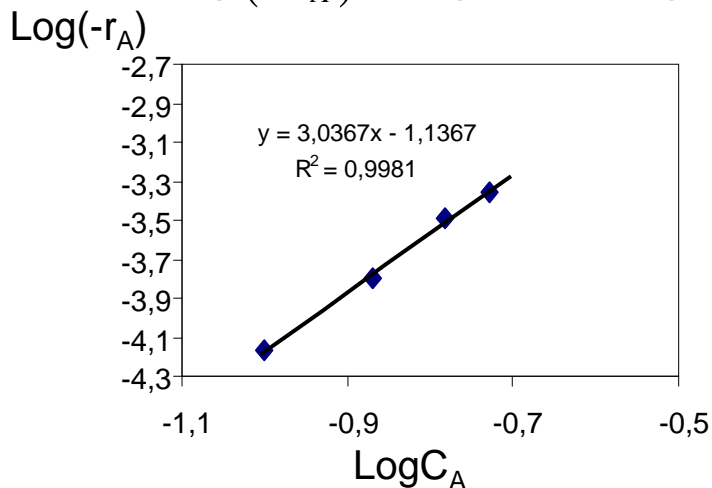
2) Variables se reducen a C_A y t. $(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^p$ (6)

3) **Calcular** velocidad de reacción

\overline{C}_A , mol/l	0,187	0,165	0,135	0,100
$\overline{-r}_A$, mol/l/min	$4,43 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$0,68 \cdot 10^{-4}$

4) **Ajustar** velocidad de reacción a ecuación cinética en forma de logaritmos. Determinar órdenes reacción y constante cinética. Calidad del ajuste.

$$\log(-r_A) = \log k + p \cdot \log C_A \quad (10)$$

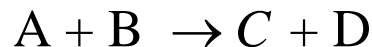


$$\log k = -1,14 \quad (k=0,071)$$

$$p=3$$

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = 0,071 \cdot C_A^3$$

Ejemplo 7.5: aplicación método integral para determinar la ecuación cinética

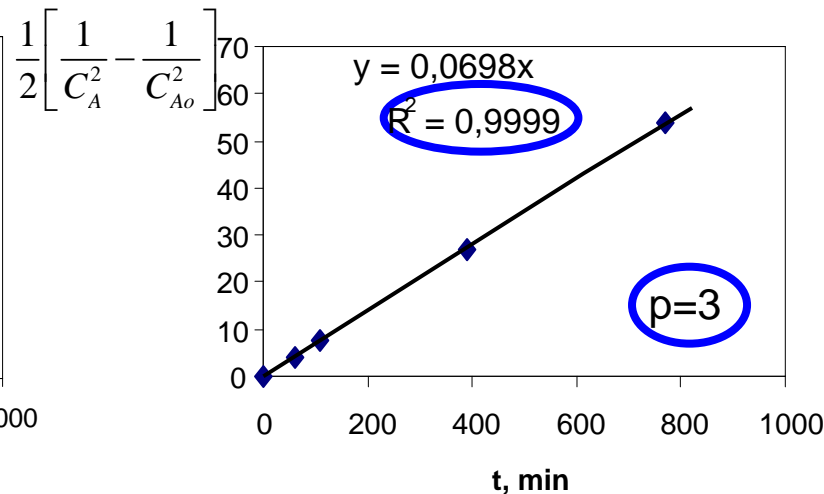
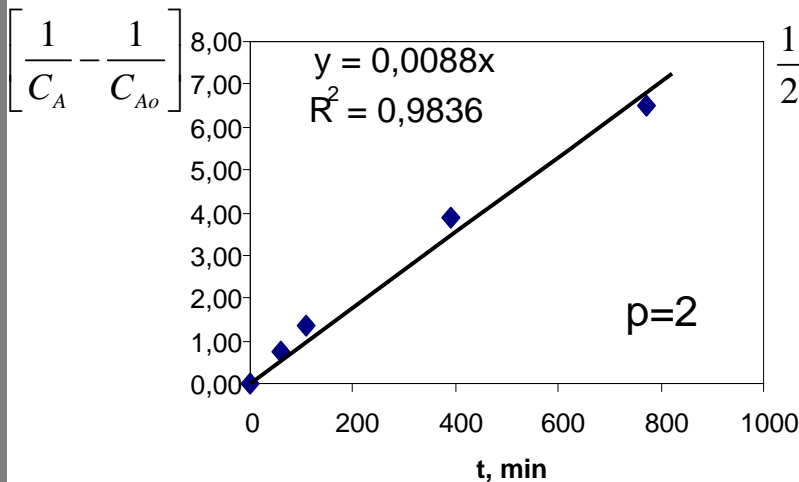


1) $(-r_A) = kC_A^{n_1}C_B^{n_2}$

2) Variables se reducen a C_A y t . $(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^p$ (6)

3) Integrar dicha expresión. $p=2 \left[\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{Ao}} \right] = k \cdot t$ (8) $p=3 \left[\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{Ao}^2} \right] = k \cdot t$ (9)

4) **Ajustar** datos experimentales C_A vs t a ecuación integrada. Determinar órdenes reacción y constante cinética. Calidad del ajuste.



Representación gráfica de la ecuación cinética integrada para $p=2$, $p=3$.

5) **Discriminación** del modelo cinético.

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = 0,070 \cdot C_A^3$$