

I.- Conceptos básicos en cinética química

The first step to knowledge is to know that we are ignorant.

Socrates (470-399 B.C)

1.1 Introducción

La cinética química y el diseño de reactores son *The HEART* fundamentales para la producción de casi todas las sustancias químicas industriales.

Los conocimientos en cinética química y el diseño de reactores es lo que principalmente distingue un ingeniero químico de otros ingenieros.

La medición de la velocidad de las reacciones químicas es el arte y la ciencia de la cinética química

Los principios de cinética química tienen amplia aplicación por ejemplo en:

- producción de sustancias químicas
- sistemas vivos
- tratamiento de desechos
- contaminación del aire y el agua
- etc.

El objetivo de un proceso químico industrial es de transformar una sustancia llamada materia prima en un determinado producto. Estas materias primas se someten a diferentes etapas de pre-tratamiento para ponerlas en forma en que pueden reaccionar químicamente, para después pasar al reactor. Los productos de reacción pueden pasar a nuevos tratamientos químicos como son separaciones, purificaciones etc. (ver Figura 1.1)

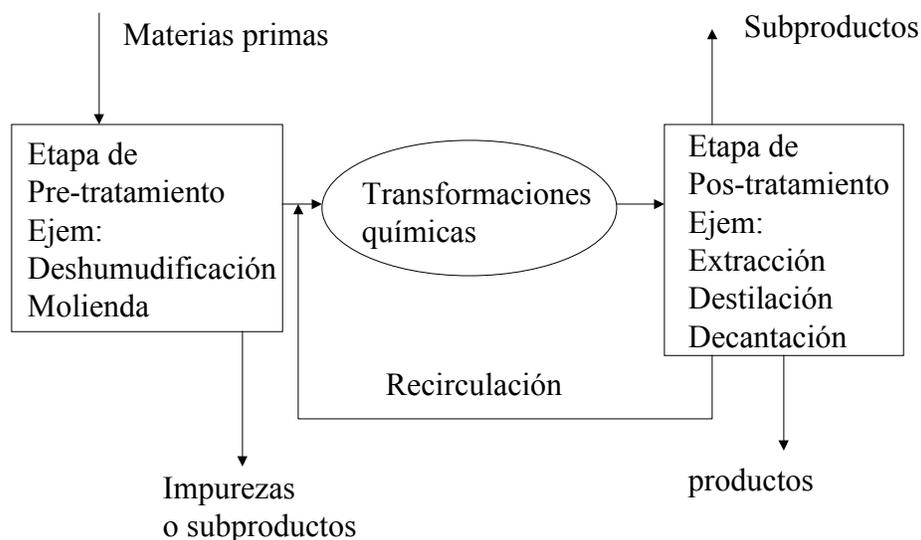


Fig 1.1 Esquema general de un proceso químico

En esta materia estudiaremos la parte de transformaciones químicas. La selección de un sistema de reacción que opere de la forma más segura y eficiente posible puede ser la clave del éxito o del fracaso económico de una planta química.

La cinética química no está relacionada con los procesos físicos sino con la velocidad de transformación de átomos y moléculas de una forma estructural a otra. Contrastando con esta situación, las velocidades de los procesos físicos, tales como transferencia de masa y energía, se pueden estimar fácilmente en muchos tipos de reactores, basándose en las características geométricas y de flujo. Por lo tanto resulta conveniente considerar el diseño de tipos de reactores, en vez de estudiar cada sistema químico independiente.

La velocidad con que ocurren las reacciones químicas, junto con el mecanismo y los pasos limitantes de la velocidad que controlan los procesos de reacción. El dimensionamiento de reactores químicos para alcanzar las metas de producción. El comportamiento de los materiales dentro de los reactores, es importante para el diseñador de

un proceso químico, lo mismo para procesar, interpretar u optimizar los parámetros de los procesos químicos.

El reactor químico junto con otros equipos forma parte del proceso de la planta química, por lo tanto, las condiciones de operación del reactor afectan a todas las inter-relacionadas etapas del mismo proceso.

Aplicación del cinética química.

- diseño de reactores
- operación
- simulación, optimización y control
- metas de producción
- investigación o desarrollo de tecnología
- adquisición y adaptación de tecnología

En el estudio de reacciones químicas hemos de responder a dos preguntas:

¿Qué cambios esperamos que ocurran?

¿Con que rapidez tendrán lugar?

La primera pregunta concierne a la Termodinámica y la segunda a los diferentes procesos de velocidad (cinética química, transmisión de calor).

Cinética química

La cinética química es el estudio de la velocidad y del mecanismo por medio de los cuales una especie química se transforma en otra.

La velocidad es la masa, en moles de un producto formado o de un reactante consumido por unidad de tiempo.

El mecanismo es la secuencia de eventos químicos individuales cuyo resultado global produce la reacción observada.

No es necesario conocer el mecanismo de una reacción para diseñar un reactor. Lo que es necesario es una ecuación de velocidad satisfactoria.

El mecanismo es de gran valor para proyectar los datos de velocidad, generalizar y sistematizar la cinética de las reacciones.

Lo que necesitamos es que de datos experimentales sobre velocidades de reacciones químicas establecer una expresión matemática de los efectos de variables, tales como la temperatura y la composición sobre la velocidad.

Termodinámica

La *termodinámica* suministra dos fuentes importantes de información necesaria para el diseño de reactores:

- El calor desprendido o absorbido durante la reacción y
- La extensión máxima posible de la misma

Las reacciones químicas van siempre acompañadas de liberación o absorción de calor cuya magnitud debe conocerse para hacer el diseño adecuado.

El calor de reacción a la temperatura T, es el calor transferido desde los alrededores al sistema reaccionante cuando *a* moles de A desaparecen para formar *r* moles de R y *s* moles de S a misma T y P.



La termodinámica permite también el cálculo de la constante de equilibrio K a partir de la entalpia libre normal G° de las sustancias reaccionantes

$$\Delta G^\circ = rG^\circ_R + sG^\circ_S + aG^\circ_A = -RT \ln K$$

Conocida la constante de equilibrio puede estimarse el rendimiento máximo de los productos de la reacción.

Equilibrio químico es cuando una reacción se verifica en el equilibrio, la temperatura y la presión permanecen constantes y el cambio de energía libre es cero.

Cinética y termodinámica

Estos cálculos termodinámicos resultan en valores máximos para la conversión de una reacción química, pues son solamente válidas para condiciones de equilibrio, esto es, condiciones para las cuales no hay tendencia posterior de cambio con respecto al tiempo.

De esto se deduce que la velocidad neta de una reacción química debe ser cero en el punto de equilibrio. Por lo tanto una gráfica de velocidad de reacción en función del tiempo se aproximara siempre a cero a medida que el tiempo se aproxime a infinito. ver Figura 1.2

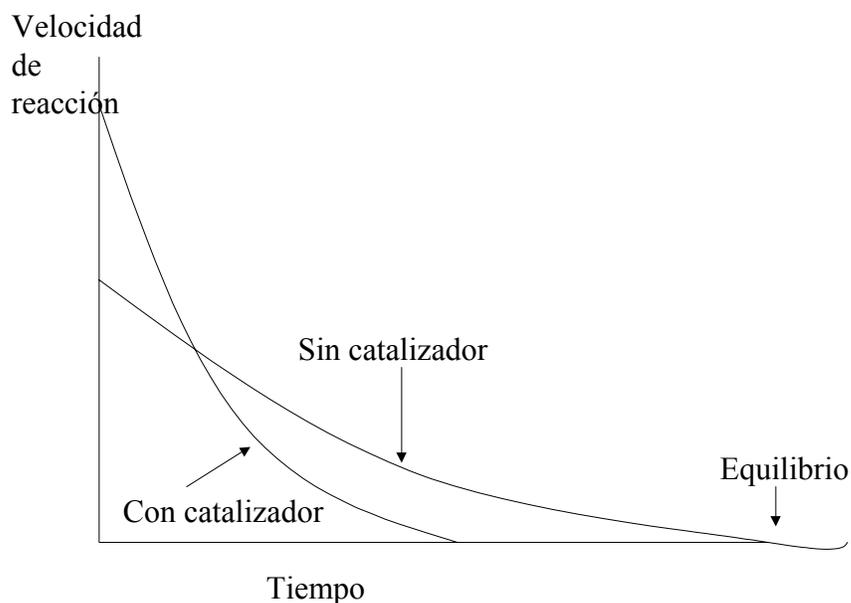


Figura 1.2 velocidad de reacción en función del tiempo

Similarmente, la conversión (fracción de reactante transformada o convertida) calculada a partir de los datos termodinámicos sería el punto final de una curva de conversión en función del tiempo. ver Figura 1.3

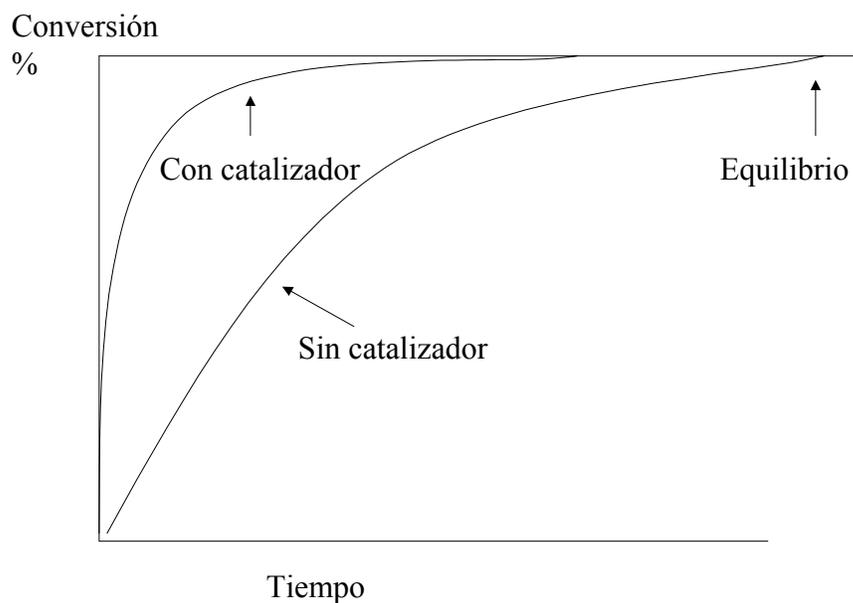


Figura 1.3 Conversión en función del tiempo

La velocidad de la reacción se aumenta sobre la no catalizada, pero la conversión de equilibrio mostrada en la Figura 1.3 es la misma para los dos casos.

El tiempo disponible para efectuar una reacción química en escala comercial es limitado.

1.2. Clasificación de reacciones

Existen muchas maneras de clasificar las reacciones químicas. En la Ingeniería de las Reacciones Químicas probablemente el esquema más útil es el que resulta de dividir las, de acuerdo con el número y tipo de fases implicadas, en dos grandes grupos: sistemas homogéneos y heterogéneos.

Una reacción es homogénea si se efectúa sólo en una fase, y es heterogénea si, al menos, se requiere la presencia de dos fases para que transcurra a la velocidad que lo hace.

Superpuestas a estos dos tipos de reacciones tenemos las catalíticas cuya velocidad está alterada por la presencia, en la mezcla reaccionante, de materiales que no son reactantes ni productos. Estos materiales, denominados catalizadores, no necesitan estar presentes en grandes cantidades. Los catalizadores actúan, en cierto modo, como mediadores retardando o acelerando la reacción.

En la Tabla se puede ver una clasificación general de reacciones químicas distinguiendo entre sistemas homogéneos y heterogéneos, junto con la posibilidad de que las reacciones sean catalizadas o no.

Las reacciones pueden ser clasificadas de acuerdo al número de fases involucradas en las reacciones:

- 1.- Homogéneas, si se efectúa solamente en una fase
- 2.- Heterogéneas o multifase, si al menos se requiere de dos fases para que transcurra.

Pueden ser clasificadas de acuerdo a la manera en la cual la reacción puede ser llevada a cabo:

- 3.- Termal o no catalizada,
- 4.- Catalizada, cuya velocidad está alterada por la presencia, en la mezcla reaccionante de materiales que no son reactantes ni productos

Algunas veces las reacciones pueden ser clasificadas de acuerdo a la termodinámica de la reacción:

5.- Unidireccional o irreversible, la conversión de equilibrio es constante e igual a 1.

6.- Reversible, si el camino de la reacción puede ser recorrido en ambas direcciones, entonces la conversión de equilibrio es menor que uno.

Según la termoquímica

7.- Exotérmicas, cuando la energía de los productos es menor que la de los reactivos.

8.- Endotérmicas, cuando la energía de los reactivos es menor que la de los productos.

Según el mecanismo de reacción:

9.- Elementales, cuando el mecanismo de reacción corresponde a la ecuación estequiométrica. Entonces, la ecuación cinética puede enunciarse aplicando la ley de acción de masas.

10.- No elementales, cuando el mecanismo de reacción es un conjunto de pasos elementales no indicados, pero cuya suma corresponde a la estequiometría global de la reacción, por lo tanto la ecuación cinética no puede enunciarse aplicando la ley de acción de masas sobre la ecuación estequiométrica.

De acuerdo a la estequiometría:

11.- Simples, cuando solo existe un camino de reacción

12.- Múltiples, cuando existe mas de un camino de reacción. Se clasifican en:

- A) en serie
- B) en paralelo: i) competitivas
ii) simultaneas
- C) en serie-paralelo

Clasificación de reacciones

Fases Involucradas	Modificada Con agente externo	Estequiometria	Termodinamica	Termoquimica	Mecanismo de reaccion
Homogeneas	No catalizada	Simples	Irreversibles	Exotermicas	Elementales i. 1er. orden ii. 2o. Orden iii. 3er. orden
Heterogeneas	Catalizada	Multiples i.serie ii.paralelo iii.serie-paralelo	Reversibles	Endotermicas	No elementales

Figura 1.4 Clasificación de reacciones

1.3 Procesos naturales y artificiales

La relación existente entre el medio natural y la sociedad industrial implica la existencia de un flujo de materia y energía entre ambos. En la Fig. 1.1 se representa un esquema muy simplificado del marco de relaciones existente desde el punto de vista de circulación de la materia y energía manufacturadas. Dentro de este intercambio continuo podemos distinguir entre dos tipos de procesos:

- procesos NATURALES, como pueden ser la función clorofílica, la acción de plantas y animales o la producción de alimentos por agricultura.
- procesos ARTIFICIALES, que dan como resultado productos que generalmente no se encuentran en la naturaleza. Estos últimos, los procesos artificiales, son los propiamente denominados PROCESOS QUÍMICOS.

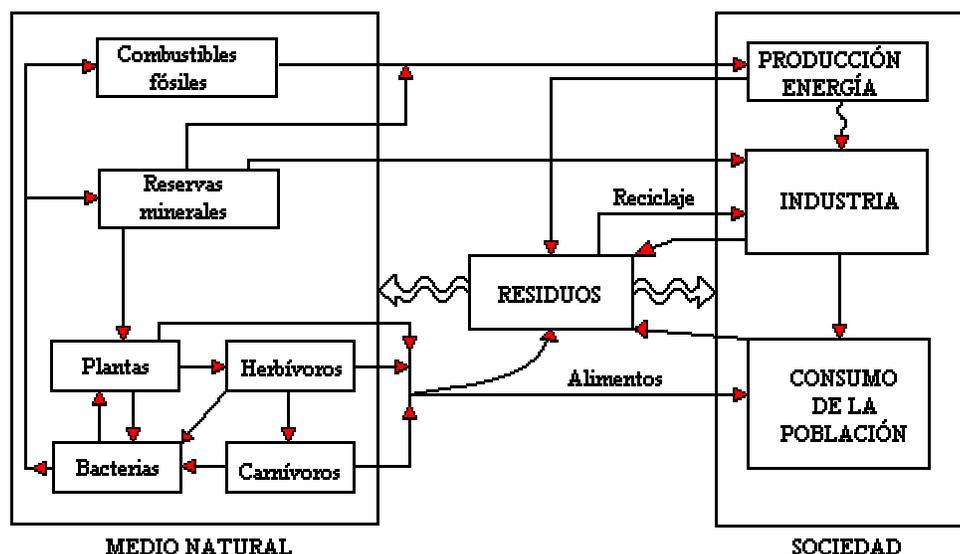


Fig. 1.5

1.4 Procesos químicos

Un proceso químico es un conjunto de operaciones químicas y/o físicas ordenadas a la transformación de unas materias iniciales en productos finales diferentes. Un producto es diferente de otro cuando tenga distinta composición, esté en un estado distinto o hayan cambiado sus condiciones.

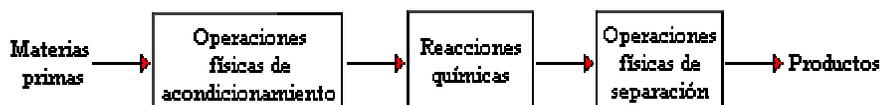
En la descripción general de cualquier proceso químico existen diferentes operaciones involucradas. Unas llevan inherentes diversas reacciones químicas. En cambio otros pasos son meramente físicos, es decir, sin reacciones químicas presentes. Podemos decir que cualquier proceso químico que se pueda diseñar consta de una serie de operaciones físicas y químicas. Cada una de estas operaciones es una operación unitaria dentro del proceso global.

1.5 Operaciones unitarias

Es cada una de las acciones necesarias de transporte, adecuación y/o transformación de las materias implicadas en un proceso químico.

Si tomamos como ejemplo una planta depuradora de aguas residuales, esquematizada en la Fig. 1.2, podemos observar como el proceso global consta de una mezcla tanto de procesos químicos (oxidación de materia orgánica) como físicos (decantación de fangos). También podemos identificar las distintas acciones llevadas a cabo para el transporte adecuación y transformación de las sustancias implicadas en el proceso.

En general un proceso químico puede descomponerse en la secuencia de diagramas de bloques de la Fig. 1.3. En el caso práctico mencionado anteriormente podríamos establecer fácilmente relaciones entre las operaciones llevadas a cabo con su correspondiente bloque.



Los procesos químicos en general y cada operación unitaria en particular tienen como objetivo el modificar las condiciones de una determinada cantidad de materia en forma más útil a nuestros fines. Este cambio puede realizarse por tres caminos:

- Modificando su masa o composición (separación de fases, mezcla, reacción química).
- Modificando el nivel o calidad de la energía que posee (enfriamiento, vaporización, aumento de presión, ...).
- Modificando sus condiciones de movimiento (aumentando o disminuyendo su velocidad o su dirección).

Los tres cambios mencionados anteriormente son los únicos cambios posibles que un cuerpo puede experimentar. Un cuerpo está absolutamente definido cuando están especificadas:

- cantidad de materia y composición.
- energía total (interna, eléctrica, magnética, potencial, cinética).
- las componentes de velocidad de que está animado.

Este hecho experimental tiene su expresión matemática en tres leyes de conservación:

- ley de conservación de la materia.
- ley de conservación de la energía.
- ley de conservación de la cantidad de movimiento.

Las operaciones unitarias se clasifican de acuerdo con la propiedad (materia, energía, cantidad de movimiento) que se transfiera en la operación y sea la más relevante en la misma. Aparecen así seis grandes grupos de operaciones, como se puede ver en la Fig. 1.4.

Las operaciones unitarias físicas se estudiarán en la signatura de **OPERACIONES BÁSICAS**.

La operación unitaria química será la REACCIÓN QUÍMICA y se estudiará en la signatura de PROCESOS QUÍMICOS.

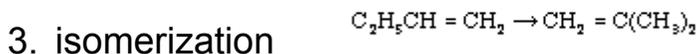
1.6 Las reacciones químicas

La reacción química es la operación unitaria que tiene por objeto distribuir de forma distinta los átomos de unas moléculas (compuestos reaccionantes o reactantes) para formar otras nuevas (productos). El lugar físico donde se llevan a cabo las reacciones químicas se denominan REACTORES QUÍMICOS.

Chemical Identity

A chemical species is said to have reacted when it has lost its chemical identity. The identity of a chemical species is determined by the *kind*, *number*, and *configuration* of that species' atoms.

Three ways a chemical species can lose its chemical identity:



Reaction Rate

The reaction rate is the rate at which a species loses its chemical identity per unit volume. The rate of a reaction can be expressed as the rate of disappearance of a reactant or as the rate of appearance of a product. Consider species A:



r_A = the rate of formation of species A per unit volume

$-r_A$ = the rate of a disappearance of species A per unit volume

r_B = the rate of formation of species B per unit volume

For a catalytic reaction, we refer to $-r_A'$, which is the rate of disappearance of species A on a per mass of catalyst basis.

NOTE: dC_A/dt is not the rate of reaction

Consider species j:

- r_j is the rate of formation of species j per unit volume [e.g. mol/dm³*s]
- r_j is a function of concentration, temperature, pressure, and the type of catalyst (if any)
- r_j is independent of the type of reaction system (batch, plug flow, etc.)
- r_j is an algebraic equation, not a differential equation

We use an algebraic equation to relate the rate of reaction, $-r_A$, to the concentration of reacting species and to the temperature at which the reaction occurs [e.g. $-r_A = k(T)C_A^2$].

Other Rate Laws

$$-r_A = \frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_A}$$

$$-r_A = k$$

$$-r_A = kC_A$$

1.7 Equilibrio químico

Dada la reacción



sabemos que

$$\Delta G^0 = -RT \ln IK \quad \text{Ec. 1.14}$$

siendo IK la constante de equilibrio.

La constante de equilibrio en función de la fugacidad de cada componente la podemos expresar como

$$IK = \frac{\left(\frac{f}{f_0}\right)_R^r \left(\frac{f}{f_0}\right)_S^s}{\left(\frac{f}{f_0}\right)_A^a \left(\frac{f}{f_0}\right)_B^b} \quad \text{Ec. 1.15}$$

siendo f la fugacidad de cada componente y f_0 la fugacidad de cada componente en estado standar.

Para sistemas ideales la fugacidad es igual a la presión, es decir

$$f = p; f^0 = p^0$$

y podemos escribir

$$IK = \frac{P_R^r P_S^s}{P_A^a P_B^b} (P_0)^{-\Delta \alpha} \quad \text{Ec. 1.16}$$

siendo $\Delta \alpha = r + s - a - b \quad \text{Ec. 1.17}$

expresión de la constante de equilibrio que no tiene unidades. Se pueden definir otras constantes de equilibrio con unidades haciendo referencia a las presiones parciales, fracciones molares o concentraciones. Estas expresiones son:

$$IK_p = \frac{P_R^r P_S^s}{P_A^a P_B^b} \quad , \text{ referida a presiones parciales, Ec. 1.18}$$

$$IK_y = \frac{Y_R^r Y_S^s}{Y_A^a Y_B^b} \quad , \text{ referida a fracciones molares, Ec.1.19}$$

$$IK_c = \frac{C_R^r C_S^s}{C_A^a C_B^b} \quad , \text{ referida a concentraciones, Ec. 1.20}$$

La presión de referencia P_0 está referida a 1 atmósfera de presión. Por lo tanto la constante de equilibrio termodinámica IK y la constante de equilibrio referida a presiones se igualan, es decir

$$IK = IK_p$$

aunque sólo en módulo, ya que una tiene unidades (IK_p) y la otra no (IK).

Podemos también establecer relaciones entre las diferentes constantes definidas anteriormente. Para un sistema ideal podemos escribir

$$Y_i = \frac{P_i}{P} \quad \text{Ec. 1.21}$$

Para el caso de la constante de equilibrio expresada como función de las presiones parciales de cada uno de los componentes podemos sustituir la expresión anterior y obtenemos

$$IK_p = \frac{P_R^r P_S^s}{P_A^a P_B^b} (P)^{-\Delta n} = IK_p (P)^{-\Delta n} \quad \text{Ec. 1.22}$$

además para gases ideales

$$pV = nRT \quad \text{Ec. 1.23}$$

$$\frac{n}{V} = C = \frac{P}{RT}$$

sustituyendo esta expresión en el valor de la constante de equilibrio expresada como función de concentraciones nos queda

$$IK_c = \frac{C_R^r C_S^s}{C_A^a C_B^b} = IK_p (RT)^{-\Delta n}$$

1.8 Variación de la constante de equilibrio con la temperatura

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_T}{RT^2} \quad \text{Ec. 1.25}$$

En general ΔH_T es función de la temperatura (Ec. 1.5):

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_{ref}}^0 + \int_{T_{ref}}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_{ref}}^0 + \int_{T_{ref}}^T \Delta C_p dT$$

Cuando ΔH_T es constante, es decir $\Delta C_p = 0$, la expresión anterior queda de la forma:

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = -\frac{\Delta H_T}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

1.9 Conversión y conversión de equilibrio

Dada la siguiente reacción



en la **Tabla 1.1** se establece el balance molar antes de que se produzca reacción alguna y a un tiempo determinado. Suponemos que partimos sólo de los reactivos A y B:

especie	inicio(mol)	reaccionan(mol)	restan(mol)
A	N_{Ao}	$N_{Ao} X_a$	$N_a = N_{Ao} - N_{Ao} X_a$
B	N_{Bo}	$b/a N_{Ao} X_a$	$N_b = N_{Bo} - b/a N_{Ao} X_a$
R	0	$r/a N_{Ao} X_a$	$N_r = r/a N_{Ao} X_a$
S	0	$s/a N_{Ao} X_a$	$N_s = s/a N_{Ao} X_a$

Tabla 1.1

el término X_a se define como conversión de reacción y tiene valores comprendidos entre 0 y 1

$$X_a = \frac{N_{Ao} - N_a}{N_{Ao}}$$

Ec. 1.27

En el equilibrio tendremos una conversión de equilibrio determinada en función de las condiciones de operación X_{ae} . El balance molar en el equilibrio se refleja en la **tabla 1.2**.

restan(mol)
$N_a = N_{Ao} - N_{Ao} X_{ae}$
$N_b = N_{Bo} - b/a N_{Ao} X_{ae}$

$N_r = r/a N_{ao} X_{ae}$
$N_s = s/a N_{ao} X_{ae}$

Tabla 1.2

En el equilibrio los moles totales en el sistema son

$$N_{tot\text{eq}} = N_{T0} + N_{ao} X_{ae} \left(\frac{r}{a} + \frac{s}{a} - \frac{b}{a} - \frac{a}{a} \right)$$

$$N_{tot\text{eq}} = N_{T0} + N_{ao} X_{ae} \left(\frac{\Delta \alpha}{a} \right) \quad \text{Ec. 1.28}$$

A partir de los valores obtenidos en equilibrio de cada uno de los componentes anteriores podemos obtener la expresión de la constante de equilibrio en función de las fracciones molares en equilibrio obtenidas en el balance anterior. La expresión que nos queda es la siguiente

$$K_y = \frac{\left(\frac{\frac{r}{a} N_{ao} X_{ae}}{N_{tot\text{eq}}} \right)^y \left(\frac{\frac{s}{a} N_{ao} X_{ae}}{N_{tot\text{eq}}} \right)^s}{\left(\frac{N_{ao} - N_{ao} X_{ae}}{N_{tot\text{eq}}} \right)^a \left(\frac{N_{ao} - \frac{b}{a} N_{ao} X_{ae}}{N_{tot\text{eq}}} \right)^b} \quad \text{Ec. 1.29}$$

Al incrementarse el valor de la constante de equilibrio aumenta la conversión de equilibrio.

1.10 Cinética y termodinámica

Bajo condiciones apropiadas unas sustancias pueden transformarse en otras que constituyen diferentes especies químicas. Si ocurre ésto sólo por reordenación o redistribución de los átomos para formar nuevas moléculas, decimos que se ha efectuado una reacción química. En química se estudian estas reacciones considerando su modo y mecanismo, los cambios físicos y energéticos que tienen lugar, y la velocidad con que se forman los productos.

La cinética química estudia la velocidad y el mecanismo por medio de los cuales una especie química se transforma en otra. La velocidad es la masa de un producto formado o de un reactante consumido por unidad de tiempo. El mecanismo es la secuencia de eventos químicos individuales cuyo resultado global produce la reacción observada. La cinética química considera todos los factores que influyen sobre ella explicando la causa de la magnitud de esa velocidad de reacción.

El Ingeniero Químico ha de conocer la cinética de la reacción para hacer un diseño satisfactorio del aparato en el que ésta ha de efectuarse a escala técnica. Si la reacción es lo suficientemente rápida para que el sistema esté prácticamente en equilibrio, el diseño es muy sencillo ya que no es necesaria la información cinética y resulta suficiente la información termodinámica. No es necesario conocer el mecanismo de una reacción para diseñar un reactor. Lo que sí se necesita es una ecuación de velocidad satisfactoria.

La velocidad de una reacción química puede variar desde un valor tendiente a infinito hasta prácticamente cero. En las reacciones iónicas o en las reacciones de combustión a elevadas temperaturas, la velocidad es extremadamente rápida. Por el contrario, la velocidad de combinación de hidrógeno y oxígeno en ausencia de un catalizador a temperatura ambiente, es muy lenta. La mayor parte de las reacciones industriales se verifican a velocidades situadas entre estos extremos, y éstos son los casos para los cuales el diseñador necesita aplicar los datos cinéticos para determinar los tamaños finitos del equipo de reacción.

El tiempo disponible para efectuar una reacción química en escala comercial se encuentra limitado si el proceso debe ser económico. Por otra parte, la conversión de equilibrio es importante

como una referencia para evaluar el rendimiento real del equipo de reacción.

Resumen

a) Cinética química

La palabra cinética procede del griego, *kinetikos* = en movimiento tiene la connotación de movimiento o cambio.

La cinética química es el estudio de la velocidad y el mecanismo por medio de los cuales una especie química se transforma en otra, considerando todos los factores que influyen sobre ella y explicando la causa de la magnitud de esa velocidad de reacción.

b) Mecanismo de reacción

Es la secuencia de eventos químicos individuales cuyo resultado global produce la reacción observada.

c) Diferencia entre termodinámica y cinética

A partir de los principios de la termodinámica y de ciertos datos termodinámicos, puede calcularse el límite máximo al cual puede llegar una reacción química.

Estos cálculos termodinámicos resultan en valores máximos para la conversión de una reacción química, pues solamente son correctas

para condiciones de equilibrio, esto es condiciones para las cuales no hay tendencia posterior de cambio con respecto al tiempo.

De esto se deduce que la velocidad neta de una reacción química debe ser cero en el punto de equilibrio.

d) Reacción química

Es cuando una especie química pierde su identidad química como tipo, número y configuración.

Una especie química puede perder su identidad mediante:

- i. descomposición
- ii. combinación
- iii. isomerización

e) reacciones elementales y no elementales

Considerando una reacción simple con ecuación estequiométrica



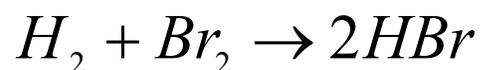
Si la hipótesis del mecanismo que controla la velocidad de reacción implica la colisión o interacción de una sola molécula de A con una sola molécula de B, entonces el número de colisiones de las moléculas de A con B es proporcional a la velocidad de reacción.

Como a una temperatura dada el número de colisiones es proporcional a la concentración de los reactantes en la mezcla, la velocidad de desaparición de A vendrá dada por:

$$-r_A = kC_A C_B$$

Este tipo de reacciones en las que la ecuación cinética corresponde a una ecuación estequiométrica se denomina **reacción elemental**.

Cuando no hay correspondencia entre la ecuación estequiométrica y la cinética, las reacciones se denominan **no elementales**, ejemplo:



Cuya ecuación cinética es:

$$r_{HBr} = \frac{k_1 [H_2] [Br_2]^{1/2}}{k_2 + [HBr] / [Br_2]}$$

Las reacciones no elementales se explican suponiendo que lo que observamos como reacción simple es, en realidad el efecto global de una secuencia de reacciones elementales.

f) Reacciones simples

Decimos que la reacción es simple cuando el transcurso de la misma se puede representar por una sola reacción estequiométrica y una sola ecuación cinética

g) reacciones múltiples

Tenemos reacciones múltiples cuando para representar los cambios observados se necesita mas de una ecuación estequiométrica, necesitándose entonces mas de una expresión cinética para seguir las variaciones de la composición de cada uno de los componentes de la reacción.

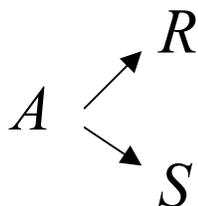
Las reacciones multiples pueden clasificarse en:

1. reacciones en serie

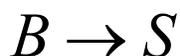
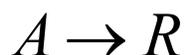


2. Reacciones en paralelo que son de dos tipos:

i. Competitivas



ii. Simultaneas



h) velocidad de reacción

Es la rapidez con que tiene lugar una reacción química.

Es la masa en moles de un producto formado o de un reactante consumido por unidad de tiempo.

$$r = \frac{\textit{moles}}{\textit{volumen} \times \textit{tiempo}}$$

$$- r_A = \textit{reactivo}$$

$$+ r_A = \textit{producto}$$

$$r_A = 0 \rightarrow \textit{inerte}$$

La velocidad de reacción en sus diferentes formas se define de los modos siguientes:

Basado en la unidad de volumen del fluido reactante

$$r_i = \frac{\textit{moles}}{(\textit{volumen} _ \textit{de} _ \textit{fluido})(\textit{tiempo})}$$

Basado en la unidad de masa de sólido en los sistemas sólido-fluido

$$r'_i = \frac{\textit{moles}}{(\textit{masa} _ \textit{de} _ \textit{solido})(\textit{tiempo})}$$

Basado en la unidad de superficie de interfase en los sistemas de dos fluidos o basada en la unidad de superficie de sólido en los sistemas gas- sólido

$$r''_i = \frac{\textit{moles}}{(\textit{superficie})(\textit{tiempo})}$$

Basado en la unidad de volumen de sólido en los sistemas gas- sólido

$$r'''_i = \frac{\textit{moles}}{(\textit{volumen_de_sólido_de_reactor})(\textit{tiempo})}$$

Basado en la unidad de volumen del reactor, si es diferente de la velocidad basada en la unidad de volumen de fluido.

$$r''''_i = \frac{\textit{moles}}{(\textit{volumen_de_reactor})(\textit{tiempo})}$$

En los sistemas homogéneos el volumen del fluido en el reactor es casi siempre idéntico al volumen del reactor, y en estos casos no hay distinción

En los sistemas heterogéneos resultan aplicables todas las definiciones anteriores de la velocidad de reacción.

reacciones homogéneas

La velocidad de reacción es función del sistema.

$$r_i = f(\textit{estado_del_sistema})$$

$$r_i = f(T, P, \textit{Composición})$$

No debe influir sobre la velocidad de las reacciones homogéneas:

- iii. La forma de recipiente
- iv. las propiedades de las superficies de los sólidos en contacto con la fase
- v. las características difusionales del fluido

i) Conversión y avance de reacción

Es la fracción de reactante transformada o convertida.

Calculada a partir de los datos termodinámicos sería el punto final de una curva de conversión en función del tiempo.