



UNIVERSIDAD POLITECNICA DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA DE PROCESOS

NUEVOS MODELOS MATEMATICOS EN LA SIMULACION DE LA
CINETICA QUIMICA

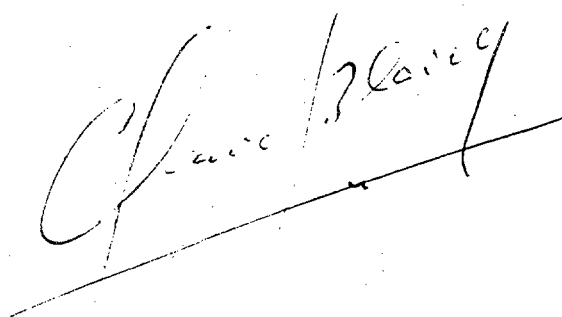
JULIO 1986.

JUAN EMILIO GONZALEZ GONZALEZ

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
LAS PALMAS DE GRAN CANARIA
N.º Documento <u>340.792</u>
N.º Serie <u>340.795</u>

CRISTOBAL GARCIA BLAIRSY, DOCTOR LICENCIADO EN CIENCIAS QUIMICAS Y CATEDRATICO DE QUIMICA INDUSTRIAL DE LA ESCUELA UNIVERSITARIA POLITECNICA DE LAS PALMAS.

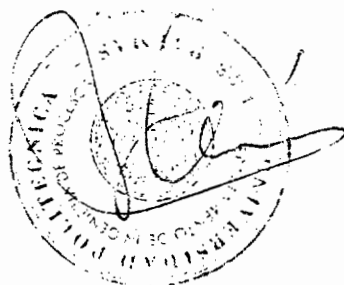
CERTIFICA: Que el Ingeniero Industrial D. Juan Emilio González González ha realizado en los laboratorios del Centro Asociado de la Universidad Nacional de Educación a Distancia de Las Palmas, bajo mi dirección, el trabajo que para optar al grado de Doctor Ingeniero Industrial, presenta con el título "Nuevos modelos matemáticos en la Simulación Analógica de la Cinética Química".
Y para que conste firmo el presente en Las Palmas, a 23 de Junio de 1986.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Cristóbal Blairsy", is written over a horizontal line.

JOAQUIN OCON GARCIA, CATEDRATICO DE INGENIERIA QUIMICA DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERIA DE PROCESOS DE LA ESCUELA TECNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA.

CERTIFICA: Que el Ingeniero Industrial D. Juan Emilio González González ha realizado en el Departamento de Ingeniería Química de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Las Palmas, bajo mi tutoría, el trabajo que para optar al grado de Doctor Ingeniero Industrial, presenta con el título "Nuevos modelos matemáticos en la Simulación Analógica de la cinética Química"

Y para que conste firmo el presente en Las Palmas, a 23 de Junio de 1986

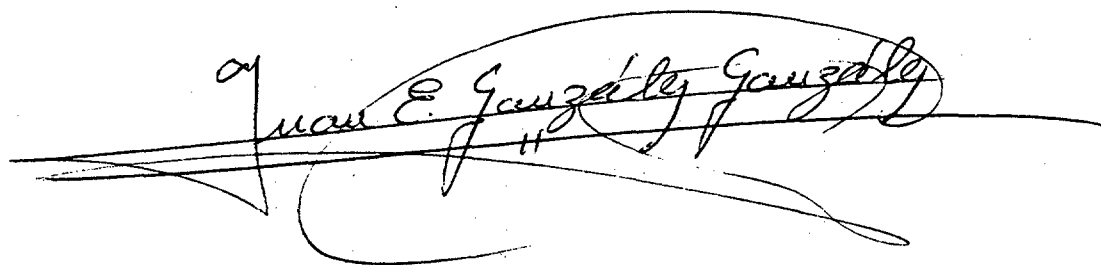


A mi esposa por el apoyo incondicional que
me prestó en todo momento, así como a mis hijas.

Este trabajo de investigación se realizó en los laboratorios del Centro Asociado de la Universidad nacional de Educación a Distancia, bajo la dirección del profesor -- Catedrático de Química Industrial de la Universidad Politécnica de Las Palmas ,Dr.D. Cristobal Gracia Blairsy,al cual quiero expresar mi más profundo reconocimiento por la constante ayuda formativa,moral y material que me ha dispensado durante la realización de este trabajo.

Así mismo quiero expresar mi reconocimiento por la ayuda prestada por el Catedrático de Química Técnica de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Las Palmas Dr. D. Joaquín Ocón García;en la corrección y los consejos para presentar este trabajo.

Por último mi agradecimiento también a todos los compañeros y amigos que directa o indirectamente han contribuido a la realización de este trabajo.

A handwritten signature in black ink, reading "Juan E. González y González". The signature is written in a cursive style and is underlined with a long horizontal stroke.

Las Palmas de Gran Canaria a 23 de Junio de 1986.

INDICE

pág

TITULO 1º INTRODUCCION.

CAPITULO 1º.- INTRODUCCION.....	1
CAPITULO 2º.- ANTECEDENTES.METODOS PARA LA DETERMINACION DEL ORDEN DE REACCION.....	6
2.1.- Ecuaciones de velocidad.....	6
2.2.- Concepto de molecularidad.....	11
2.3.- Corrección de Guggenheim.....	13
2.4.- Métodos para determinar el orden de rección.....	14
2.4.1.- Método de integración.....	14
2.4.2.- Método de comparación de vida media.....	14
2.4.3.- Método de la comparación de tiempos.....	24
2.4.4.- Método gráfico de Powell.....	26
2.4.5.- Método diferencial.....	28
2.4.6.- Método del aislamiento.....	32
2.5.- Hipótesis del estado estacionario.....	34

TITULO 2º METODO DE TRABAJO.

CAPITULO 3º.- MODELOS DE ECUACIONES CINETICAS.CASOS ENCONTRADOS EN LA BIBLIOGRAFIA SOBRE REACCIONES HIPERBOLICAS.....	40
3.1.- Modelos de ecuaciones cinéticas.....	40
3.2.- Modelos de reacciones de tipo Hiperbólico.....	44
3.3.- Reacciones de tipo Hiperbólico encontradas en la bibliografía consultada.....	46
3.4.- Modelo Hiperbólico Irreversible.Cuando reacciona un solo reactivo.....	47

© Del documento, los autores. Digitalización realizada por ULPGC - Biblioteca Universitaria, 2007

3.4.1.- Velocidad inicial constante con la concentración inicial del reactivo.	47
3.4.2.- Velocidad inicial variable con la concentración inicial.....	49
3.5.- Modelo Hiperbólico Irreversible.Cuando reaccionan dos reactivos.	51
3.5.1.- Velocidad inicial de tipo Potencial.....	51
3.5.2.- Velocidad inicial de tipo Hiperbólico.....	53
- CAPITULO 4º.- BASES DEL TRATAMIENTO CINETICO FORMAL.UTILIZACION DE LA SIMULACION ANALOGICA DIGITAL EN LA OBTENCION DE LA VELOCIDAD INICIAL Y EL EXPONENTE CINETICO.....	5
4.1.- Fundamentos generales simbolos y nomenclatura.....	5
4.2.- Bases del tratamiento cinético formal.....	5
4.2.1.- Pasos a seguir para estudiar una reacción.....	6
4.2.2.- Determinación del coeficiente cinético estandar.	60
4.2.3.- Determinación de la velocidad inicial.....	61
4.3.- Determinación del exponente cinético.....	63
4.3.1.- Determinación del exponente cinético de una reacción Irreversible.....	64
4.3.2.- Determinación del exponente cinético de una reacción Reversible.....	66
4.3.3.- Determinación del exponente cinético de una reacción Hiperbólica.....	68
4.4.- Análisis del exponente cinético.....	72
4.4.1.- Exponente cinético para reacciones Irreversibles.....	72

4.4.2.- Exponente cinético para reacciones Reversibles.....	74
4.4.3.- Exponente cinético para el caso de una reacción Hiperbólica.....	76

TITULO 3º. PARTE EXPERIMENTAL.

CAPITULO 5º.- <u>PRIMERA PARTE: RESOLUCION DE ECUACIONES HI- PERBOLICAS BASADO EN EL CONOCIMIENTO DE LAS VELOCIDADES INICIALES.....</u>	79
5.1.- Método de trabajo. Determinación de los parámetros cinéticos basado en el conocimiento de la velocidad inicial.....	79
5.2.- Programa de cálculo.....	82
5.2.1.- Funcionamiento del programa.....	82
5.3.- Aplicación del método de trabajo, para resolver ecua- ciones Hiperbólicas, basado en el conocimiento de las velocidades iniciales.....	87
5.3.1.- Modelo Hiperbólico Irreversible. Caso de un reactivo. Velocidad inicial de tipo Potencial constante.....	87
5.3.2.- Modelo Hiperbólico Irreversible. Caso de un reactivo. Velocidad inicial de tipo Hiperbó- lica.....	93
5.3.2.1.- Estudio teórico de las reacciones Irreversibles de descomposición mo- nomoleculares.....	103
5.3.3.- Modelo Hiperbólico Irreversible. Caso de dos reactivos. Velocidad inicial de tipo Potencial.....	107

5.3.3.1.- Determinación de los errores de la velocidad inicial.	117
5.3.4.- Modelo Hiperbólico Irreversible. Caso de dos reactivos. Velocidad inicial del tipo Hiperbólico.	119
CAPITULO 6º.- <u>SEGUNDA PARTE: METODO DEL EXPONENTE CINETICO.</u>	
6.1.- Método del exponente cinético.	129
6.1.1.- Datos a calcular por medio del exponente cinético.	133
6.1.2.- Programa de cálculo.	136
6.2.- Aplicación del método de trabajo.	140
6.2.1.- Modelo Hiperbólico Irreversible. Caso de un solo reactivo. Velocidad inicial de tipo Potencial constante.	141
6.2.2.- Modelo Hiperbólico Irreversible. Caso de un reactivo. Velocidad inicial de tipo Hiperbólico.	149
6.2.3.- Modelo Hiperbólico Irreversible. Caso de dos reactivos. Velocidad inicial de tipo Potencial.....	155
6.2.4.- Modelo Hiperbólico Irreversible. Caso de dos reactivos. Velocidad inicial de tipo Hiperbólico.	162
CAPITULO 7º.- <u>TERCERA PARTE: CONCEPTO DE MECANISMO DE REACCION. SIMULACION ANALOGICA DEL MECANISMO DE REACCION. ESTUDIO DE MECANISMOS DE LAS REACCIONES PROPUESTAS.</u>	
7.1.- Introducción al concepto de mecanismo.	169

7.1.1.-	Fundamentos sobre el estudio de un mecanismo.	169
7.1.2.-	Conclusiones obtenidas en el estudio del mecanismo anterior.	171
7.1.3.-	Reglas generales para la obtención de un mecanismo de reacción química.	172
7.1.4.-	Aplicación de las reglas generales. Obtención de un mecanismo de una reacción de tipo Hiperbólico.	173
7.2.-	Estudio del mecanismo de las reacciones propuestas.	177
7.2.1.-	Mecanismo de reacción de los modelos Hiperbólicos Irreversibles. Caso de un solo reactivo. Velocidad inicial de tipo Potencial - constante.	178
7.2.2.-	Mecanismo de reacción de los modelos Hiperbólicos Irreversibles. Caso de un solo reactivo. Velocidad inicial de tipo Hiperbólico.	181
7.2.3.-	Mecanismo de reacción de los modelos Hiperbólicos Irreversibles. Caso de dos reactivos. Velocidad inicial de tipo Potencial.	184
7.2.4.-	Mecanismo de reacción de los modelos Hiperbólicos Irreversibles. Caso de dos reactivos. Velocidad inicial de tipo Hiperbólico.	187
7.3.-	Estudio de la determinación de las constantes de los mecanismos propuestos con ayuda de la simulación analógica y la termodinámica.	190
7.3.1.-	Determinación de las constantes del mecanismo.	

Modelo Hiperbólico Irreversible. Caso de un solo reactivo. Velocidad inicial de tipo Potencial constante.....	191
7.3.1.1.- Mecanismo propuesto.	191
7.3.1.2.- Ecuación de velocidad.	191
7.3.1.3.- Experiencia elegida para la obtención de las constantes del mecanismo.....	192
7.3.1.4.- Aplicación de la simulación analógica para la determinación de las constantes.	191
7.3.1.5.- Aplicación de la termodinámica para la determinación de las constantes del mecanismo.....	191
7.3.2.- Determinación de las constantes del mecanismo. Modelo Hiperbólico Irreversible. Caso de un solo reactivo. Velocidad inicial de tipo Hiperbólico constante.....	191
7.3.2.1.- Mecanismo propuesto.	198
7.3.2.2. Ecuación de velocidad.....	198
7.3.2.4. Aplicación de la simulación analógica para la determinación de las constantes del mecanismo.....	200
7.3.2.5.-Aplicación de la teoría de choques y de la teoría desarrollada en 5.3.2.1. sobre la descomposición monomolecular de las reacciones Irreversibles.	203
7.3.3.- Determinación de las constantes del mecanismo. Modelo Hiperbólico Irreversible.Caso de dos reactivos.	

Velocidad inicial de tipo Potencial.....	206
7.3.3.1.- Ecuación de velocidad.....	206
7.3.3.2.- Cálculo de las constantes de equilibrio a partir de los datos termodinámicos.....	208
7.3.3.3.- Cálculo de las constantes del mecanismo.....	212
7.3.3.4.- Cálculo de las constantes k_1^S y k_5^S del me- canismo.....	213
7.3.3.5.- Determinación del Resumen de las constan- tes y referencias encontradas.....	217
7.3.3.6.- Determinación de la validez del mecanis- mo encontrado.....	217
7.3.3.7.- Determinación de las constantes del meca- nismo a través de la ecuación cinética.....	213
7.3.3.8.- Cálculo de las concentraciones de ($H^\#$) y ($Br^\#$).....	216
7.3.3.9.- Comparación de los tiempos experimentales con los calculados con la ecuación cinéti- ca.....	227
7.3.4.- Determinación de las constantes del mecanismo. Mode- lo Hiperbólico Irreversible.Caso de dos reactivos.	
Velocidad inicial de tipo Hiperbólico.....	228
7.3.4.1.- Mecanismo propuesto.....	228
7.3.4.2.- Ecuación de velocidad.....	228
7.3.4.3.- Experiencia elegida para la obtención de las constantes del mecanismo.....	229
7.3.4.4.- Aplicación de la simulación analógica pa- ra la determinación de las constantes del	

	mecanismo propuesto.....	229
	7.3.4.5.- Aplicación de la termodinámica para la determinación de las constantes del mecanismo.....	232
CAPITULO 8º.-	<u>CONCLUSIONES.-</u>	235
CAPITULO 9º.-	<u>BIBLIOGRAFIA.....</u>	255
CAPITULO 10º.-	<u>ANEXOS.-</u>	261
	10.1.- El programa Simanal.....	26
	10.2.- Programa de regresión lineal multiple..	28

CAPITULO 1.- INTRODUCCION

Los métodos utilizados por los Ingenieros Químicos para la concepción, diseño y operación en lo que se ha denominado por los especialistas "Simulación de la Cinética Química", - han experimentado cambios considerables en los últimos años. La disponibilidad de equipos de cálculo de gran capacidad, - ha permitido realizar análisis más realistas y detallados - con un esfuerzo y costes razonables. Se emplean principios físicos más básicos y complejos, así también se hace uso de nuevas técnicas, lo que da lugar a que intervengan métodos matemáticos avanzados. La aplicación de muchas de estas técnicas se ha dado en llamar Simulación.

La construcción de modelos matemáticos complicados, de procesos reales y la manipulación de los modelos, mediante calculadoras de gran capacidad representa una nueva fase del análisis ingenieril. El empleo de ordenadores para la simulación de la cinética de reacciones químicas es relativamente reciente y ha crecido a medida que lo hacían los ordenadores analógicos que permiten resolver ecuaciones diferenciales fácilmente. Las técnicas estadísticas se utilizan frecuentemente para la correlación de datos.

Todos estos aspectos del panorama actual exigen del Ingeniero todo lo mejor de su formación matemática a la vez - que se impone un severo y profundo conocimiento de los ordenadores modernos. El empleo de métodos científicos en el análisis

sis de procesos químicos que estudien la Cinética Química, no es nueva, pero la verdad es que se observa un creciente interés en los últimos diez años en este campo. Por métodos científicos se entiende la acumulación de información por técnicas adecuadas, síntesis y tomas de decisión, todo ello tomando una base matemática. Una gran parte de este crecimiento se debe sin duda a la existencia y empleo de calculadoras de gran capacidad (Analógicas, Digitales e Híbridas), que en la actualidad permiten el estudio de problemas de gran complejidad, que solamente hace unos años no podía abordar. Esta tendencia ha de continuar sin duda en el futuro a medida que se desarrollen nuevos métodos, objeto de esta Tesis, y se perfeccionen los actualmente disponibles.

Para adquirir competencia en el estudio de la Simulación de la Cinética Química, se requiere una doble capacidad por parte del Ingeniero Químico. La primera y más evidente es que debe poseer unos conocimientos sólidos y versátiles en el campo de Ingeniería de Reactores como de ecuaciones diferenciales; en segundo lugar debe ser lo suficiente perceptivo para encontrar donde las técnicas modernas y las descritas en esta Tesis se pueden emplear con mayor eficacia que los métodos clásicos.

La Simulación se refiere a la aplicación de métodos científicos al reconocimiento y definición del problema, así como al desarrollo de procedimientos para su solución. En una forma más concreta esto implica:

- a) Especificaciones matemáticas para la situación química dada, en el problema a estudiar.

- b) Análisis detallado, para obtener el modelo matemático.
- c) La formación del algoritmo que simula el proceso a investigar, por ejemplo, el programa para el Ordenador.
- d) El cálculo de las diferentes variables del problema y la evaluación de las desviaciones de las magnitudes reales lo que permite determinar el grado de correspondencia entre el simulador y el proceso investigado.

El proceso representa una serie real de operaciones o tratamiento de datos, tal como es contrastado por el modelo, que representa una descripción matemática del proceso real.

El propósito de esta Tesis es desarrollar unos métodos generales, para establecer la ecuación cinética y el posible mecanismo de una reacción química, por ajuste de los datos experimentales composición-tiempo a temperatura constante.

Se pasará a desarrollar un método de Simulación Analógica en computadoras numéricas, que nos ha permitido resolver, las ecuaciones mecanísticas o empíricas de variables no separables, que responden a un modelo Hiperbólico. Las ecuaciones con modelos Hiperbólicos más corrientes toman la forma:

$$- d(A)/dt = \frac{k_1^S \cdot \Pi \cdot C_i^n - k_i^S \cdot \Pi \cdot C_i^{n'}}{[1.0 + \sum_j k_j^S \cdot \Pi \cdot C_i^{n''}]^v}$$

En cualquier caso, independientemente de la forma de la ecuación cinética, las constantes de dichas ecuaciones han de calcularse a través de datos experimentales.

Una vez analizados los reaccionantes y productos de la reacción, mediante el método de las velocidades iniciales - que más adelante desarrollaremos, se precisa un método de interpretación de los datos cinéticos obtenidos. Dicha interpretación suele realizarse en las siguientes etapas:

- Determinación del modelo matemático.
- Estimación de los parámetros del mismo.
- Determinación de la precisión del modelo.

Como lo que pretendemos es buscar unos métodos que permitan resolver este tipo de ecuaciones, con modelos Hiperbólicos, es por lo que esta Tesis se ha dividido en tres partes, que serán los pasos a seguir para estudiar cinéticamente una reacción química. Las partes que estudiaremos con detalle - para identificar una reacción química son las que describiremos a continuación:

- PRIMERA PARTE: Método de las velocidades iniciales para identificación del tipo de reacción y determinación de datos cinéticos.
- SEGUNDA PARTE: Método del Exponente Cinético que permite reafirmar la clasificación anterior y la determinación de los datos cinéticos que nos faltan.
- TERCERA PARTE: Estudio detallado del posible mecanismo con las constantes determinadas anteriormente.

En cada una de las partes anteriores una vez desarrolladas y presentadas las ecuaciones encontradas se determinarán los errores con objeto de ver la aplicabilidad del método. También se verá una interpretación sencilla a los mecanismos encontrados para generalizarlos en lo que se pueda a los tipos encontrados en la bibliografía.

CAPITULO 2.-ANTECEDENTES .METODOS PARA LA DETERMINACION DEL ORDEN DE REACCION.

2.1.- Ecuaciones de velocidad.-

Se denomina ecuación de velocidad de una reacción química a la reacción explícita entre la velocidad de reacción y las concentraciones de las especies activas, presentes en el sistema que participa en la reacción. Las ecuaciones de velocidad o también ecuaciones cinéticas, se pueden obtener experimentalmente como resultado del seguimiento de la reacción, observando la variación de concentración de especie de control en función del tiempo. Existen gran variedad de ecuaciones de este tipo, en razón a la diversidad de tipos cinéticos que pueden presentar las reacciones químicas.

Para proceder de forma ordenada y sistemática, conviene diferenciar desde el principio entre reacciones cinéticamente Irreversibles, cinéticamente Reversibles y cinéticamente Hiperbólicas. Así las reacciones en sistemas Homogéneos o Heterogéneos; las reacciones Homogéneas ocurren en sistemas donde todos los reactivos se encuentran ya mezclados formando una sola fase Homogénea, que puede ser una mezcla de gases, una mezcla líquida o una disolución. Las reacciones en sistemas Heterogéneos, ocurren en sistemas con más de una fase y son las más frecuentes, las que participan especies sólidas reaccionando con otras que son gases o están en disolución. Dentro de estas reacciones hay que incluir las que son catalizadas por sólidos donde se produce lo que se denomina catálisis Heterogénea.

Es bien sabido por el estudio termodinámico, que toda reacción en sistema Homogéneo o Heterogéneo tiende espontáneamente hacia

un estado de equilibrio, que viene determinado por la denominada constante de equilibrio. La constante de equilibrio puede variar entre límites muy amplios, desde valores que son sólo una pequeña fracción de la unidad, hasta valores de potencias de diez muy elevadas. El hecho de que la constante de equilibrio llegue a ser un número muy grande frente a la unidad, significa que al alcanzar el equilibrio, los valores de las concentraciones de los productos elevados a sus respectivos órdenes, serán valores muy grandes respecto a las concentraciones de los reactivos; lo que equivale a que el equilibrio estaría tan desplazado hacia el lado derecho, que en realidad cabría admitir que todos o algunos de los reactivos sean consumidos en su totalidad, hasta tal punto que no es posible detectar su presencia con los métodos analíticos convencionales de la química. Cuando se presenta esta situación, se puede afirmar que una reacción es prácticamente Irreversible, desde el punto de vista cinético.

En otras circunstancias cuando la constante de equilibrio toma valores más pequeños, próximos a la unidad, el estado de equilibrio se alcanza restando cantidades sin consumir de los reactivos y entonces se está en presencia de las reacciones cinéticamente Reversibles. Los valores de la constante de equilibrio inferiores a la unidad pueden ser indicios de que el sentido espontáneo de la evolución fuese el contrario a como está formulada la reacción.

Para comenzar el estudio de las ecuaciones de velocidad se van a considerar reacciones que ocurren en sistemas Homogéneos, manteniendo constante el volumen del sistema durante su evolución y se pueden considerar Irreversibles.

Según se puede observar de la experiencia la velocidad de

reacción va disminuyendo a medida que la reacción progresa, a la par se sabe que la concentración de las especies reaccionantes disminuyen a medida que la reacción progresa. En consecuencia, cabe suponer que la velocidad de reacción debe ser función de las concentraciones de las especies reactivos. Satisfacería esta condición una ecuación del tipo:

$$-r_A = k_1^S \cdot (A)^{n_A} \cdot (B)^{n_B} \cdot (C)^{n_C} \dots \dots \dots \quad (2.1)$$

en la que k_1^S , es un coeficiente de proporcionalidad y n_A, n_B, n_C, \dots son parámetros en forma de exponentes que afectan a los factores de concentración.

Toda ecuación del tipo (2.1), consta de dos partes; en primer lugar el coeficiente k_1^S , que se denomina velocidad específica de la reacción. Este parámetro contiene toda la información acerca de los factores que influyen en la velocidad de reacción, excepto la dependencia de esta velocidad con la concentración de los reactivos. Sobre todo contiene la dependencia con la temperatura, que es muy notable, ya que está comprobado que la mayor parte de las reacciones químicas suele producirse un incremento de la velocidad de la reacción de un 10% para un incremento de temperatura de 1° K. Por tanto hay que convenir que $k_1^S(T)$ es una función de la temperatura. He aquí porque cualquier investigación sobre la cinética de una reacción requiere operar en condiciones de la mayor constancia posible de la temperatura. Dentro de un esquema sencillo de reacción y cumpliendo el requisito de temperatura constante, entonces k_1^S deberá ser constante e independiente de la concentración del reactivo de control. Esta condición sólo se satisface en muy contadas reacciones

que normalmente coinciden con las reacciones cuyo mecanismo se reduce al simple proceso de transformación de reactivos en productos, casi coincidiendo con la descripción que hace la ecuación estequiométrica. Estas reacciones, que son los procesos cinéticos más sencillos, son considerados en la sección de estudio de reacciones cinéticamente Irreversibles.

Pero no siempre es así, ya que se ha comprobado que k_1^S puede variar de uno o varios de los siguientes condicionamientos:

- a) De las concentraciones de algunos de los reactivos.
- b) De las concentraciones de alguno de los productos de la reacción.
- c) De la concentración de alguna otra sustancia presente en el sistema, aunque aparentemente no participe directamente en la reacción.
- d) De la naturaleza del disolvente, cuando se trate de reacciones en disolución.
- e) De la presencia de ciertos cuerpos sólidos en contacto con el sistema reactivo, entre los que puede contar la pared del reactor de cuya extensión depende el valor de k_1^S .

Cualquiera de estas circunstancias es síntoma inequívoco de que la reacción es no elemental y que su mecanismo puede presentar cierto grado de complejidad.

La segunda parte de la ecuación de velocidad la constituye el factor que engloba las concentraciones de los reactivos. En esta parte aparecen los exponentes n_A, n_B, n_C, \dots , que se denominan órdenes parciales; su suma determina el orden total de reacción.

Según su orden de reacción se diferencian los diversos tipos de reacción; en principio el orden total de reacción y los órdenes parciales son parámetros característicos cuya determinación se obtiene por vía experimental y figuran como datos de la ecuación de velocidad. No existe razón alguna para identificarlos o relacionarlos con los coeficientes estequiométricos de la ecuación de reacción, aunque en algunos casos sobre todo cuando se trata de ecuaciones cinéticas sencillas puedan coincidir. Por eso no es preciso que tomen valores enteros, pueden tomar valores no enteros e incluso negativos o el valor cero y este hecho se ha comprobado así en muy variados casos. Es muy importante la determinación de estos órdenes de reacción ya que son buena fuente de información para el esclarecimiento del mecanismo de reacción.

Se puede afirmar, en principio, que las reacciones sencillas desde el punto de vista cinético, sus ordenes de reacción son números enteros y sólo con los valores 1 y 2 y algunas veces 3. Pero una reacción cuando evoluciona con un mecanismo no sencillo pueden aparecer órdenes de reacción fraccionarios e incluso negativos. El orden cero se advierte, sobre todo, en reacciones con catálisis Heterogénea. Sin embargo, el hecho de que los órdenes de reacción sean enteros y sencillos no excluye que el mecanismo de la reacción sea complicado.

La ecuación de velocidad viene a representar el resultado del estudio experimental encaminado al seguimiento de una reacción y la medida de su velocidad. Los factores de concentración que figuran en la misma corresponden a especies cuya presencia en el sistema es perfectamente detectable y cuyas concentraciones se pueden medir directa o indirectamente, con ayuda de las técnicas de análisis químico convencional o instrumental.

La distinción entre reacciones sencillas o complicadas desde el punto de vista cinético, es importante dentro del estudio sistemático de la cinética química. Es así, porque las reacciones complicadas se desarrollan a través de mecanismos consistentes en series de reacciones, todas ellas de los mismos tipos que las que denominamos sencillas, que se combinan entre sí, en forma de reacciones opuestas, simultáneas, consecutivas o formando cadenas que pueden ser o no consecutivas. En los diversos pasos de estos mecanismos se admite la formación de especies que son productos de estos pasos y a su vez reactivos de otros pasos del mecanismo; son los llamados cuerpos intermedios. Este planteamiento permite introducir una metodología en el estudio de la cinética de las reacciones químicas, puesto que es necesario conocer primero el comportamiento fenomenológico y molecular de las reacciones sencillas, tanto en su aspecto experimental como en su interpretación teórica, el estudio de la cinética de estas reacciones sencillas está muy desarrollado y al mismo se dedica una parte importante de esta Tesis.

2.2.-Concepto de molecularidad.-

Ya de lleno en el estudio cinético de las reacciones sencillas, cabe iniciar también su interpretación molecular. Desde este punto de vista es preciso admitir en cualquier reacción sencilla ocurra en fase gaseosa, en el seno de una disolución o incluso en un sistema Heterogéneo, es preciso el contacto de las unidades atómicas o moleculares de las especies reactivos (que pueden ser átomos libres iones atómicos o moleculares, solvatados o no, moléculas, radicales libres o agrupaciones moleculares), para que

pueda ocurrir su transformación en las unidades atómicas o moleculares de los productos de reacción. Este tipo de planteamiento lleva a una serie importante de problemas, en los que reside el fundamento de los métodos teóricos de la cinética química y que serán objeto de estudio detenido a lo largo de esta Tesis.

De momento se va a centrar la atención en la necesidad de contacto interatómico o intermolecular, lo que lleva a un nuevo concepto, el de molecularidad, estrechamente relacionado con el mecanismo molecular de las reacciones sencillas, que pueden ser reacciones completas por sí mismo o pasos de un mecanismo más complicado. Según este criterio las reacciones se clasifican en monomoleculares, bimoleculares y trimoleculares. En las primeras no existe propiamente contactos sino que cada una de las moléculas de las especies reactivas, en un determinado estado energético, pueden transformarse en otras diferentes. En las reacciones bimoleculares se trata de contactos entre moléculas de dos especies y en las trimoleculares de tres. No se habla de reacciones de molecularidad superior, porque contactos simultáneos de más de tres unidades atómicas o moleculares es prácticamente imposible e incluso los contactos triples se aceptan con mucha reserva.

Los conceptos de molecularidad y orden de reacción son independientes y no existe razón alguna para equipararles. Se comprende que el primero es mucho más restringido, porque sólo afecta al mecanismo molecular de una reacción sencilla. En cambio, los órdenes de reacción se refieren a la estructura de la ecuación de velocidad de cualquier reacción, tanto si es sencilla como un mecanismo complicado. Lo que ocurre es que existe cierta correlación

entre molecularidad y orden de reacción, cuando se trata de reacciones que constituyen los procesos cinéticos más sencillos y que vienen a representar el grupo de reacciones cuya evolución es la transformación directa de los reactivos en los productos de la reacción.

2.3.- Corrección de Guggenheim.-

Una dificultad experimental que se presenta casi siempre y cuyas causas son difíciles de determinar, es conocer con precisión las auténticas concentraciones iniciales de los reactivos que existen en el momento de iniciar el seguimiento de la reacción y que es el momento en que debe comenzar a contar el tiempo. Las concentraciones con las que se prepara el sistema reactivo se conocen en el momento de empezar la reacción, pero no suelen coincidir con las calificadas de auténticas. Esta dificultad se subsana en la forma que propuso Guggenheim en 1926 para reacciones de orden uno, pero que se puede generalizar a todas las ecuaciones integradas de la tabla 2.1.

Al comparar todas las ecuaciones integradas de la indicada tabla, se puede observar que existen dos tipos de funciones en las que interviene la variable Y, o cantidad transformada de la especie de control, expresada como concentración. Estas funciones van multiplicadas por diversos tipos de coeficientes que engloban a las concentraciones iniciales reales $(A)_0, (B)_0, (C)_0, \dots$, que por comodidad en dicha tabla vamos a denominar a, b, c, \dots etc. Las funciones son:

Tipo 1.-

$$- \ln a/(a-Y) \quad , \quad \ln b/(b-Y) \quad , \quad \ln c/(c-Y) \quad , \quad \ln a/(a-2Y) \\ \ln b/(b-2Y)$$

TABLA 2.1.

REACCIONES DE VELOCIDAD Y ECUACIONES INTEGRADAS PARA LOS DIVERSOS TIPOS CINETICOS DE REACCIONES IRREVERSIBLES

Reacción	Orden	Ecuación de velocidad	Ecuación integrada	Ecuación integrada corregida
A → X + Y + ...	0	$\frac{dY}{dt} = k$	$k \cdot t = Y$	----- $k(t-t_0) = \ln \frac{a-Y_0}{a-Y}$
A + B → X + Y + ...	1	$\frac{dY}{dt} = k(a-Y)$	$k \cdot t = \ln \frac{a}{a-Y}$	$k(t-t_0) = \frac{1}{a-b} \ln \frac{(b-Y_0)(a-Y)}{(a-Y_0)(b-Y)}$
2A + B → X + Y + ...	2	$\frac{dY}{dt} = k(a-Y)(b-Y)$	$k \cdot t = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-Y)}{a(b-Y)}$	$k(t-t_0) = \frac{1}{a-b} \ln \frac{(b-Y_0)(a-Y)}{(a-Y_0)(b-Y)}$
A + A → X + Y + ...	2	$\frac{dY}{dt} = k(a-Y)^2$	$k \cdot t = \frac{1}{a} \cdot [a/(a-Y) - 1]$	$k(t-t_0) = \frac{1}{a-Y_0} \cdot [1/(a-Y_0) - 1]$
B + C → X + Y + ...	3	$\frac{dY}{dt} = k(a-Y)(b-Y)(c-Y)$	$k \cdot t = \frac{1}{(a-b)(b-c)(c-a)}$	$k(t-t_0) = \frac{1}{(a-b)(b-c)(c-a)}$
2B → X + Y + ...	3	$\frac{dY}{dt} = k(a-Y)(b-2Y)^2$	$k \cdot t = \frac{1}{(b-c)} \ln \frac{a-Y}{a} + (c-a) \ln \frac{b-Y}{b} + (a-b) \ln \frac{c-Y}{c} - 1$	$k(t-t_0) = \frac{1}{(b-c)} \ln \frac{a-Y}{a-Y_0} + (c-a) \ln \frac{b-Y}{b-Y_0} + (a-b) \ln \frac{c-Y}{c-Y_0} - 1$
A + A → X + Y + ...	3	$\frac{dY}{dt} = k(a-Y)(b-2Y)^2$	$k \cdot t = \frac{1}{b-2a} \cdot \ln \frac{a(b-sY)}{b(a-2Y)}$	$k(t-t_0) = \frac{1}{b-2a} \ln \frac{(a-2Y_0)(b-2Y)}{(b-sY_0)(a-2Y)}$
A + A → X + Y + ...	3	$\frac{dY}{dt} = k(a-Y)^3$	$k \cdot t = \frac{1}{2a} \cdot [a/(a-Y)]^2 - 1$	$k(t-t_0) = \frac{1}{2(a-Y_0)} \cdot [(\frac{a-Y_0}{a-Y})^2 - 1]$
General	n	$\frac{dY}{dt} = k(a-Y)^n$	$k \cdot t = \frac{1}{(n-1) \cdot a} \cdot [(\frac{a}{a-Y})^{n-1} - 1]$	$k(t-t_0) = \frac{1}{(n-1) \cdot (a-Y_0)} \cdot [(\frac{a-Y_0}{a-Y})^{n-1} - 1]$

especie de control es en todos los casos = Reactivo A.

ecuación integrada corregida los para $(a-Y_0)/(t-t_0)$.

Tipo 2.-

$$- \frac{1}{(a^{n-1})} \cdot [(a/(a-Y))^{n-1} - 1]$$

cuando no es posible conocer el valor preciso que se debe emplear para a,b,c,...etc., en estas relaciones cabe, sin embargo, realizar una determinación de la concentración del reactivo A, que puede expresarse con a-Y₀, transcurrido cierto tiempo t₀, a partir del cual los valores experimentales c-t, son ya aprovechables. Por ejemplo si se trata de una reacción de orden uno, se cumplirá para t=0.0 y para t=t₀, respectivamente,

$$k \cdot t = \text{Ln } a/(a-Y) \quad \text{y} \quad k \cdot t_0 = \text{Ln } a/(a-Y_0)$$

al restarlas entre si:

$$k \cdot (t-t_0) = \text{Ln } \frac{(a-Y_0)}{(a-Y)} \quad (2.2)$$

la cual sustituye a la primera ecuación, bajo el supuesto de que la concentración inicial es (a-Y₀) para el tiempo t₀, que pasa a ser el origen de coordenadas (t-t₀). Lo mismo ocurre con la ecuación para reacciones de orden n, con concentraciones iniciales iguales, escritas en la forma:

$$k \cdot t = [(1/(a-Y))^{n-1} - 1/(a)^{n-1}] / (n-1)$$

y

$$k \cdot t_0 = [(1/(a-Y_0))^{n-1} - 1/(a)^{n-1}] / (n-1)$$

que al restarlos dan como resultado:

$$k \cdot (t-t_0) = [(a-Y_0)^{n-1} / (a-Y)^{n-1} - 1] / [(n-1) \cdot (a-Y_0)^{n-1}] \quad (2.3)$$

Al proceder de esta forma con las demás ecuaciones de la tabla 2.1, se obtienen las expresiones corregidas de acuerdo con la proposición de Guggenheim.

Para aplicar estas ecuaciones las relaciones a-b, a-c, b-c y b-2a se pueden calcular con los valores conocidos reales de a, b, c, ..etc, pero los valores de a-Y y a-Y₀ proceden de los valores de especies de control realizados durante el seguimiento de la reacción. De esta misma forma se deduce:

$$\begin{aligned} b-Y &= (a-Y)-(a-b) & (b-Y_0) &= (a-Y_0)-(a-b) \\ c-Y &= (a-Y)-(a-c) & (c-Y_0) &= (a-Y_0)-(a-c) \end{aligned}$$

Cuando aparecen las relaciones a-2Y y b-2Y se debe tomar las primeras como la valoración analítica de la especie de control realizadas durante el seguimiento de la reacción, para t=t y deducir las siguientes expresiones:

$$b-2Y = (a-2Y)-(a-b) \quad \text{y} \quad (b-2Y_0) = (a-2Y_0)-(a-b)$$

La justificación de estas últimas relaciones reside en el balance estequiométrico, de materia de la propia reacción.

2.4.- Métodos para la determinación del orden de reacción.-

Se ha visto en la sección precedente la variedad de ecuaciones de velocidad que se pueden plantear, referidas a tipos de reacciones para las que el orden de reacción es entero o sencillo. Este número de ecuaciones puede ser considerablemente grande mayor si se tiene en cuenta que el orden de reacción puede ser fraccionario e incluso negativo, o si se trata de reacciones cuyo mecanismo ya no corresponde a una reacción sencilla e Irreversible desde el punto de vista cinético.

Se impone, por tanto disponer de métodos que permitan llegar directamente a los ordenes totales y parciales de reacción a partir de la información experimental concentración-tiempo o de la curva correspondiente, sin tener que presuponer la forma de la ecuación de velocidad y, a partir de esta última de la ecuación integrada correspondiente.

2.4.1.-Método de Integración.-

Este método es el unico seguro y de garantía que se debe aplicar siempre, antes de elevar a definitivas las conclusiones de los ordenes de reacción y la ecuación de velocidad.

Su aplicación es posible ampliarla a cualquier reacción por complicada que sea, sobre la base de una ecuación de velocidad establecida con caracter provisional como resultado de utilizar alguno de los otros métodos que se describen a continuación. En esencia consiste en aplicar a la posible ecuación de velocidad una vez planteada, alguno de los métodos de integración, con objeto de obtener la ecuación integrada, ahora sólo basta sustituir los datos concentración-tiempo y observar la concordancia entre los valores reales y los calculados mediante la ecuación integrada.

La aplicación del método de integración no debe limitarse a un sólo experimento, esto es, al seguimiento de una determinada reacción, preparado para ciertas concentraciones de los reactivos, las relaciones que éstos guardan entre sí, las concentraciones de otras especies presentes en el sistema, aunque aparentemente no intervengan en la reacción, la superficie del recipiente que actua de reactor, etc., manteniendo la constancia de la misma temperatura en todos los experimentos sistemáticos, comparables entre si.

Entonces debe comprobarse si la constante de velocidad k^S no varía al modificar las concentraciones en la forma como se ha indicado o, si efectivamente existen variaciones, obtener de ser ya posible, las leyes de variación de k^S con todos los condicionamientos indicados.

Como ejemplo del método de integración utilizaremos el caso de reacción de orden dos:

$$- d(A)/dt = k_1^S \cdot (A) \cdot (B) \quad (2.4)$$

y también,

$$- d(A)/dt = k_1^S \cdot (A)^2 \quad (2.5)$$

así si cogemos la ecuación (2.5), primero y la ponemos en función de la no conversión tenemos:

$$(A) = (A)_0 \cdot X \quad - \quad dX/dt = k_1^S \cdot (A)_0 \cdot X^2$$

luego la integración de la ecuación anterior nos dará:

$$- \int_1^X \frac{dX}{X^2} = k_1^S \cdot (A)_0 \cdot \int_0^t dt$$

la solución a la integral anterior es:

$$[1/X - 1] = k_1^S \cdot (A)_0 \cdot t$$

para el caso de una ecuación como la (2.4), tendremos:

$$(A) = (A)_0 \cdot X \quad (B) = (A)_0 \cdot [1/M_B^0 - (b/a) \cdot (1-X)]$$

luego la integral nos queda:

$$- \int_1^X \frac{dX}{X \cdot [1/M_B^0 - (b/a) \cdot (1-X)]} = k_1^S \cdot (A)_0 \cdot \int_0^t dt$$

la solución a esta integral es la siguiente,

$$\frac{1}{[1/M_B^0 - b/a]} \cdot \text{Ln} \frac{X \cdot [1/M_B^0]}{[1/M_B^0 - (b/a) \cdot (1-X)]} = k_1^S \cdot (A)_0 \cdot t$$

esta ecuación es válida para cualquier relación de las concentraciones salvo para el caso de que $M_B^0 = 1.0$, que entonces se debe utilizar la ecuación obtenida al integrar la (2.5), ya que al ser las concentraciones iguales de (A) y de (B), nos queda al sustituir la expresión de la ecuación (2,5).

2.4.2.- Método de comparación de tiempos de vida media.-

Este método fue propuesto por Ostwald y se basa en los distintos comportamientos de las propiedades denominadas de vida media de una reacción, según el orden cinético de la propia reacción. El cálculo de los tiempos de vida media de las reacciones químicas si es posible realizarse a partir de los datos experimentales, pueden servir de método para determinar el tipo cinético de una reacción. En efecto como se observa en la tabla 2.2, basta hacer $Y=a/2$, en cualquiera de las ecuaciones integradas de la tabla 2.1, para obtener de inmediato las expresiones para $t_{1/2}$. Estas operaciones son posibles con todas y cada una de las ecuaciones de la tabla 2.1, pero sólo tienen interés práctico en aquellas que tienen concentraciones iniciales iguales a los reactivos ya que así se llega a expresiones de $t_{1/2}$, suficientemente sencillas a la hora de la comprobación experimental. Estas expresiones de $t_{1/2}$, son las que figuran en la tabla 2.2.

Incluidas las reacciones de orden cero (que en la práctica se ha demostrado que sólo se presentan en reacciones en fase

gaseosa catalizada por sólidos) y las de orden uno, se observa invariablemente tanto de la comparación de unas expresiones para $t_{1/2}$ con las otras como también destaca la relación que figura en la tabla 2.2, para un orden de reacción genérico n , que el tiempo de vida media de una reacción es proporcional a la potencia $a^{-(n-1)}$ de la concentración inicial utilizada para los reactivos en estos experimentos. Estos es,

$$t_{1/2} = \frac{k'}{a^{n-1}} \quad (2.6)$$

TABLA 2.2

<u>Reacción</u>	<u>Tiempo de vida media $Y=a/2$</u>
A -----X+Y+...	$a/2k$
A -----X+Y+...	$\ln 2/k$
A + A -----X+Y+...	$1/ak$
A + A + A ---X+Y+...	$3/2a^2k$
General	$\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) \cdot k \cdot a^{n-1}}$

siendo,

$k' = 1/2k$ en las reacciones de orden cero.

$k' = \text{Ln } 2/k$ en las reacciones de orden uno. (2.7)

$k' = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) \cdot k}$ en las reacciones de orden n, siendo $n \neq 1$.

lo que prueba que k' es una constante específica de cada reacción porque engloba su constante de velocidad k .

Efectivamente se, se cumple que para $n=0$, $t_{1/2} = k' \cdot a$; para $n=1$, $t_{1/2} = k'$, o sea independiente de la concentración inicial; para $n=2$, $t_{1/2} = k'/a$; y así sucesivamente.

La aplicabilidad de este método está suspeditada al número de datos experimentales concentración-tiempo de que se disponga, o sea, de la precisión con que se trazar la curva c-t correspondiente. Esto es indicativo de uqe la situación óptima es que esta curva se pueda registrar continua automáticamente. Cuando se dispone de la curva, según se observa en la figura 2.1, basta tomar sobre el eje de ordenadas el punto en que la concentración es $a/2$ e interpolar gráficamente la abscisa $t_{1/2}$. En la misma figura se han dibujado otras posibles curvas c-t trazables sobre los puntos experimentales, sujetos a cierta dispersión, para mostrar el intervalo de $t_{1/2}$ en que puede localizarse $t_{1/2}$ y, por tanto, el error de que puede venir afectado. Cuanto más precisa sea la interpolación, mayores garantías ofrecera el resultado final.

Al realizar esta interpolación puede presentarse la dificultad de que no se conozca el valor de la concentración inicial y no sea posible fijar la posición de la ordenada $a/2$. Sin embargo, si se

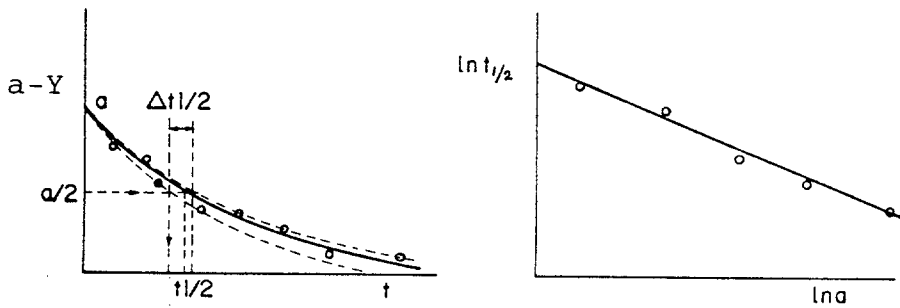


Figura 2.1

opera con concentraciones iniciales iguales para todos los reactivos y son de aplicación las ecuaciones 2.2 ó 2.3 ,se puede definir el tiempo de vida media como el necesario para alcanzar la concentración $(a-Y_0)/2$, que ha de corresponder al tiempo $(t-t_0)_{1/2}$, en cuyo caso se puede completar la interpolación en la misma forma en que se ha explicado antes. El valor de $(t-t_0)_{1/2}$ se deduce que es,

$$(t-t_0)_{1/2} = \text{Ln } 2/k \quad \text{para reacciones de orden uno.}$$

y

$$(t-t_0)_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) \cdot k \cdot (a-Y_0)^{n-1}}$$

para las reacciones de orden $n \neq 1$.

que son las ecuaciones semejantes a las que figuran en la tabla 2.1

Según propuso Ostwald, es preciso realizar dos experimentos y medir el tiempo de vida media en dos reacciones preparadas con concentraciones iniciales distintas a_1 y a_2 , para obtener el orden de reacción .En efecto,

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = (a_2/a_1)^{n-1}$$

y se deduce que

$$n = 1 + \frac{\text{Ln}(t_{1/2})_1 - \text{Ln}(t_{1/2})_2}{\text{Ln } a_2 - \text{Ln } a_1} \quad (2.8)$$

Cabe, sin embargo, una alternativa que a veces es preferible aplicar. Para ello se han de realizar varios experimentos operando cada vez con concentraciones iniciales distintas de los reactivos. Si el tiempo de vida media no varía, la cinética es de orden uno. Si los tiempos de vida media son distintos, se procede a representar gráficamente los valores de los $\text{Ln}(t_{1/2})$ frente a los de $\text{Ln } a$, porque de acuerdo con la ecuación (2.6), tenemos:

$$\text{Ln } (t_{1/2}) = \text{Ln } k' - (n-1) \cdot \text{Ln } a \quad (2.9)$$

que es la ecuación de una recta, cuya pendiente, casi siempre negativa conduce al valor de $n-1$. Si el ajuste se hace con las debidas garantías, cabe incluso obtener el valor de la constante de velocidad k , porque la ordenada en el origen es $\text{Ln } k'$ y una vez determinado k' las ecuaciones (2.7), conducen al valor de k , una vez conocido n .

Sin embargo tanto con la ecuación (2.8), como con el método grafico que se funda en la ecuación (2.9), este modo de proceder sólo tiene rigor si la constante de velocidad k es la misma en todos los experimentos que haya sido necesario realizar, esto es, si k es independiente de las concentraciones de los reactivos y productos y son los mismos en todos los casos la temperatura y los otros condicionamientos.

2.4.3. Método de la comparación de tiempos.

Mayor garantía puede llegar a ofrecer la determinación del orden de reacción a base de un solo experimento con lo que las posibles influencias sobre el valor de la constante de velocidad quedarían anuladas en cada determinación de n. Para ello se requiere también una buena información experimental para lograr el mejor trazado posible de las curvas c-t, aunque no sea posible la determinación de la concentración inicial a. Sobre la propia curva se han de seleccionar cuatro valores de la concentración, $a-x_1$, $a-x_2$, $a-x_3$ y $a-x_4$, que guardan entre sí la relación,

$$\frac{a-x_1}{a-x_2} = \frac{a-x_3}{a-x_4} = \varepsilon \quad (2.10)$$

siendo ε , un factor de proporción de avance de la reacción, que se elige de forma arbitraria. Tal como indica la figura (2.1), los tiempos correspondientes t_1, t_2, t_3 y t_4 se determinan por interpolación sobre la curva c-t en forma semejante a como se ha explicado en la figura 2.2. Por tanto, la fidelidad de estas valoraciones de la variable

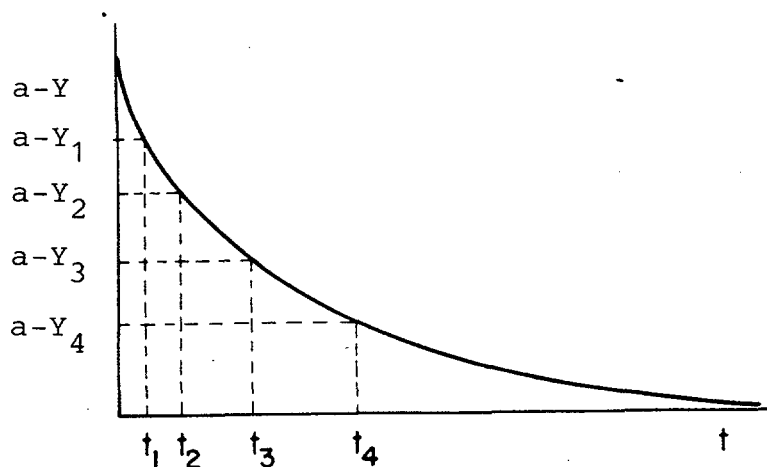


Figura 2.2

tiempo ha de depender de la calidad de la curva c-t.

Para cada uno de estos cuatro pares de valores se cumple,

$$1/(a-x_i)^{n-1} = (n-1).k.t_i + 1/a^{n-1} = \frac{(n-1).k.t.a^{n-1} + 1}{a^{n-1}} \quad (2.11)$$

Al sustituir las cuatro relaciones tipo 2.11, en la ecuación 2.10, se obtiene:

$$\begin{aligned} \varepsilon^{n-1} &= \left(\frac{a-x_1}{a-x_2}\right)^{n-1} = \left(\frac{a-x_3}{a-x_4}\right)^{n-1} = \frac{(n-1).k.t_2.a^{n-1} + 1}{(n-1).k.t_1.a^{n-1} + 1} = \\ &= \frac{(n-1).k.t_4.a^{n-1} + 1}{(n-1).k.t_3.a^{n-1} + 1} = \frac{(n-1).k.(t_4-t_2).a^{n-1}}{(n-1).k.(t_3-t_1).a^{n-1}} \end{aligned}$$

o sea,

$$\varepsilon^{n-1} = \frac{t_4 - t_2}{t_3 - t_1} \quad (2.12)$$

y, en consecuencia:

$$n = 1 + \frac{\text{Ln}(t_4-t_2) - \text{Ln}(t_3-t_1)}{\text{Ln } \varepsilon} \quad (2.13)$$

Por rigor de cálculo esta última ecuación no es aplicable a las reacciones de orden uno. Sin embargo, permite detectar que la cinética puede ser de ese orden, si se observa que para cualquier valor de ε , $t_4-t_2 = t_3-t_1$, ya que de ser así, la ecuación 2.13, ha de conducir a un valor de n muy próximo a la unidad aunque exactamente no tome el valor uno.

2.4.4. Método Gráfico de Powell.

Si en la ecuación integrada para cinéticas de orden n con concentraciones iguales para todos los reactantes se define:

- Una variable adimensional de concentración o concentración reducida:

$$\alpha = a-x/a$$

- Una variable adimensional de tiempo o tiempo reducido:

$$\tau = k \cdot a^{n-1} \cdot t \quad (2.14)$$

esta ecuación se transforma en:

$$(n-1) \cdot \tau = \alpha^{n-1} - 1 \quad (2.15)$$

Así se llega a otra ecuación que no contiene los parámetros específicos k y a, por tanto, es una ecuación general reducida, válida para todas las reacciones de orden n, excepto para n=1. Este último caso es la ecuación 2.16, que se transforma en (2.17)

$$-\frac{d(A)}{dt} = k_1^s \cdot (A) \quad k_1^s = -\frac{1}{t} \cdot \ln a/(a-Y) \quad (2-16) \quad \tau = -\ln \alpha \quad (2.17)$$

Powell ha demostrado que estas últimas ecuaciones han resultado útiles para calcular los valores de τ que corresponde a todos los posibles valores de α , que son los comprendidos entre cero y uno, y con estos valores proceder a la representación gráfica de la variación de α frente a $\log_{10} \tau$, con lo que resulta las curvas que se muestran en la figura 2.3.

Observese la forma de las curvas resultantes para n=0,1,2 y 3.

En la práctica no se puede utilizar valores de τ , calculados a partir de los tiempos correspondientes a los experimentales c-t, porque no se conocen n y k, y muchas veces a, pero si se tiene en

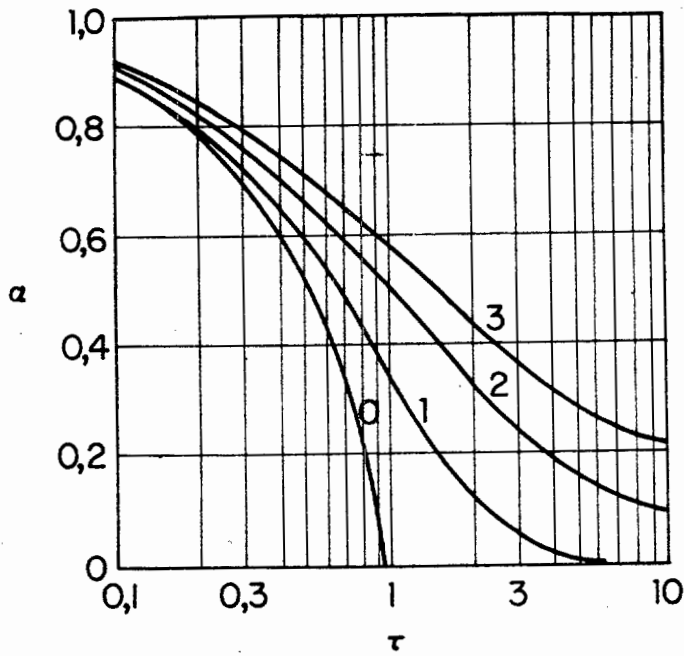


Figura 2.3

cuenta que:

$$\text{Log}_{10} \tau = \text{Log}_{10} \cdot (ka^{n-1}) + \text{Log}_{10} t \quad (2.18)$$

si cabe proceder a representar los valores de α en función de $\log_{10} \tau$, que equivale a un corrimiento en la escala semilogarítmica de las abscisas de la figura 2.3. En consecuencia, por la forma de la curva resultante se puede cual es el orden de reacción. Los casos de orden de reacción fraccionarios darían curvas intermedias entre dos de las calculadas por Powell, que se pueden ajustar optimizando n hasta la mejor concordancia con los datos experimentales. Si no se conoce el valor de la concentración inicial a , se define, se define el valor de $\alpha = (a-x)/(a-x_0)$ y se representa frente a $\text{Log}_{10}(t-t_0)$, lo que se puede justificar a partir de la ecuación 2.3.

2.4.5. Método diferencial.-

Este método compara directamente valores de la velocidad de reacción y fue propuesto por Van T'Hoff en 1884. Los valores de la velocidad de reacción se determinan a partir de las pendientes de las tangentes a la curva c-t, pese a las reservas y dificultades que ya fuerón discutidas anteriormente, al comentar la figura .

Para comprender el fundamento de este método no debe olvidarse que la ecuación de velocidad de una reacción de orden n, programada operando con concentraciones iniciales iguales de todos los reactivos es:

$$-r = -dC/dt = k.C^n \quad (2.19)$$

y por tanto,

$$\ln(-r) = \ln k + n.\ln C \quad (2.20)$$

El valor de -r se mide como ya se explicó en otro lugar, en la forma $\Delta C/\Delta t$, para valores lo más reducidos posibles de Δt . Precisamente para reducir al mínimo el error en el valor de ΔC , se procura elegir la parte de la curva c-t en la que la pendiente de las tangentes sea máxima y esto ocurre en los casos normales en las etapas iniciales de la reacción. He aquí por qué este método se encontró en las llamadas velocidades iniciales. Es evidente que la forma de mejorar las velocidades -r, es conseguir una buena información experimental y el mejor trazado posible de las curvas c-t, sobre todo en su tramo inicial.

Para poder hacer uso de la ecuación 2.20, es preciso disponer por lo menos de dos experimentos realizados sobre la misma reacción a igualdad de temperatura y en identidad de condiciones, con concen-

traciones iniciales diferentes.

Sean $(-r)_1$ y $(-r)_2$ las velocidades iniciales conseguidas con las concentraciones iniciales C_1 y C_2 . Si la constante de velocidad k es la misma en ambos casos, se deduce que:

$$(-r)_1 / (-r)_2 = (C_1 / C_2)^n$$

en consecuencia,

$$n = \frac{\ln (-r)_1 - \ln (-r)_2}{\ln C_1 - \ln C_2} \quad (2.21)$$

Más conveniente es utilizar varios experimentos con concentraciones iniciales distintas, medir las pendientes del tramo inicial y proceder a representar gráficamente los valores de $\ln (-r)$ frente a $\ln C$, según se observa en la figura 2.4, debe resultar una línea recta cuya pendiente es n .

De nuevo este planteamiento está limitado por la necesidad de que las constantes de velocidad no dependan de las concentraciones de reactivos y productos.

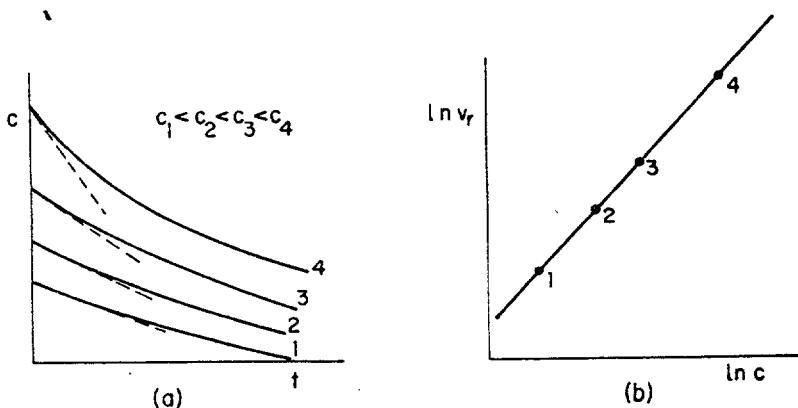


Figura 2.4

Cabe un segundo procedimiento que opera sobre la curva correspondiente a un solo experimento, eliminando así la casi totalidad de los factores circunstanciales que pueden alterar el valor de la constante de velocidad k . En esquema este método se ilustra en las figuras 2.5. Una vez medidas las pendientes en diversos puntos de la curva $c-t$, se procede a representar gráficamente los valores de las velocidades $(-r)_i$ frente a C_i , o concentración restante de reactivos en el momento t_i . En principio, debe resultar con esta representación una recta cuya pendiente es el orden de reacción. Tengase en cuenta que conseguir un grado de linealidad aceptable no es fácil sobre todo porque los valores de $\Delta C/\Delta t$ son tanto más imprecisos cuanto más avanza la reacción, por ser cada vez menor la pendiente de las tangentes correspondientes.

Letort ha hecho una interesante crítica del método diferencial en sus dos versiones. Al orden de reacción reducido al operar con velocidades iniciales le denomina orden verdadero de reacción y le designa como n_v . Al orden obtenido midiendo las distintas pendientes en puntos de la curva $c-t$, le denomina orden de reacción respecto al tiempo n_t , por proceder de medidas realizadas en momentos distintos de la reacción.

Parece razonable que los dos órdenes, n_v y n_t , sean coincidentes para una misma reacción pero no siempre es así. Y aunque este hecho parezca invalidar al método, la práctica ha demostrado que muchas veces es conveniente la determinación simultánea de n_v y n_t , porque puede servir de buena ayuda para el esclarecimiento del mecanismo de reacción.

Opina Letort que cuando resulta que $n_v < n_t$ es porque la velocidad de reacción disminuye a lo largo de la evolución de la reacción, más de lo que correspondería si el orden de reacción se mantuviese como en la fase inicial, donde es n_v y ello hace pensar en procesos secundarios que contribuyen a reducir todavía más la concentración de alguno de los reactivos, como sería un efecto de inhibición.

Por el contrario, cuando $n_v > n_t$ parece ser que la concentración de los reactivos disminuye a menor ritmo que en una reacción de orden n_v y esto permite suponer procesos secundarios que contribuyan a incrementar la concentración de alguno de los reactivos, como podría ser un proceso de inducción. Letort cita algunos ejemplos que confirman estas consideraciones de valor sólo cualitativo.

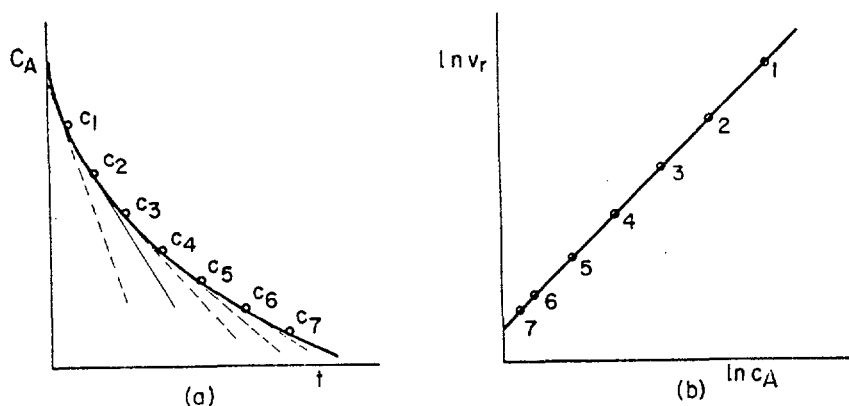


Figura 2.5.

2.4.6.- Método del Aislamiento.

Todos los métodos hasta aquí propuestos conducen a la determinación del orden total de reacción. Pero tal y como propuso Harcourt y Esson, y fue perfeccionado por Ostwald (1902), cabe la posibilidad de investigar los ordenes parciales α , β , γ ,etc. de una reacción cuya ecuación de velocidad fuese:

$$- d(A)/dt = k \cdot (A)^\alpha \cdot (B)^\beta \cdot (C)^\gamma \dots\dots \quad (2.22)$$

realizando experimentos en los que la concentración de todos los reactivos excepto uno, estuviese en gran exceso (por ejemplo, los reactivos B, C, en gran exceso respecto de A), de forma que (A), (B) ... se mantenga prácticamente constante y la ecuación anterior se reduzca a :

$$- d(A)/dt = k'_A \cdot (A)^\alpha \quad (2.23)$$

lo que permitiría determinar el orden de reacción respecto de A, con un orden total. Procediendo de igual forma a continuación con los demás reactivos B, C, se podría determinar los restantes ordenes parciales de reacción. Este procedimiento se conoce como el método del aislamiento.

La aplicabilidad de este método requiere el cumplimiento de varios condicionamientos. En primer lugar es preciso la realización de un número grande de experimentos, para ir determinando uno a uno los distintos ordenes parciales. En segundo lugar será preciso comprobar que se cumple también el orden total n es igual a:

$$n = \alpha + \beta + \gamma + \dots\dots \quad (2.24)$$

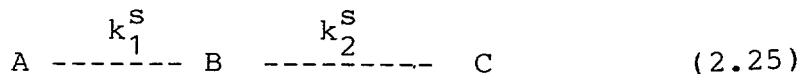
lo cual no siempre ocurrirá así, porque esto último requiere que la constante de velocidad k sea independiente de las concentraciones

de los diversos reactivos y que se mantengan incluso cuando se opere con concentraciones iniciales iguales de todos los reactivos, que es como se han de plantear los experimentos para conocer directamente el orden total de reacción.

Ya en tercer lugar existe la limitación de la elección de las especies de control que se han de utilizar en cada serie de experimentos .Porque parece lo más razonable que sea especie de control en cada una de estas series, aquella especie reactivo que actúe en más baja concentración que las restantes como se ha supuesto que es la especie A al plantear las ecuaciones y .Pero no es posible siempre actuar de esta forma, porque pueden existir compuestos como B o C, etc. cuya determinación analítica directa con ciertas garantías, no sea factible y entonces habrá que suplir este inconveniente de tipo experimental.

2.5.- Hipótesis del estado estacionario.-

Consideremos la secuencia de reacciones consecutivas de primer orden:



con las expresiones de velocidad,

$$\begin{aligned} - d(A)/dt &= k_1^S \cdot (A) \\ + d(B)/dt &= k_1^S \cdot (A) - k_2^S \cdot (B) \\ + d(C)/dt &= k_2^S \cdot (B) \end{aligned} \quad (2.26)$$

Por tanto,

$$(A) = (A)_0 \cdot e^{-k_1^S \cdot t}$$

Y

$$+ d(B)/dt = k_1^S \cdot (A)_0 \cdot e^{-k_1^S \cdot t} - k_2^S \cdot (B)$$

Esta ecuación diferencial de primer orden y primer grado lineal en (B), se puede resolver por métodos normales, y encontramos que :

$$(B) = \frac{(A)_0 \cdot k_1^S}{k_2^S - k_1^S} \cdot (e^{-k_1^S \cdot t} - e^{-k_2^S \cdot t}) \quad \text{si } (B)_0 = 0 \quad (2.27)$$

Si, además $(C)_0 = 0$ podemos usar la restricción,

$$(A) + (B) + (C) = (A)_0$$

y despejar (C). El resultado es:

$$(C) = (A)_0 \cdot \left[1 - e^{-k_1^S \cdot t} - \frac{k_1^S}{k_2^S - k_1^S} \cdot (e^{-k_1^S \cdot t} - e^{-k_2^S \cdot t}) \right] \quad (2.28)$$

La deducción de expresiones aproximadas para la velocidad, para ésta y otras reacciones complejas, se puede simplificar en gran medida con el uso de la aproximación del estado estacionario. Este método se basa en la hipótesis de que las concentraciones de los intermedios de la reacción son menores que la de los reaccionantes o productos, y, por consiguiente, que la velocidad de la variación de las concentraciones de los intermedios es despreciable comparada con las velocidades correspondientes de reaccionantes y productos. Que de la forma analítica sería:

$$d(B)/dt = 0$$

Es decir, la derivada respecto al tiempo de la concentración de las especies intermedios activos, es igual a cero.

Adviértase que esta hipótesis tiene que justificarse (generalmente a posteriori), para cada caso en particular. Supóngase que en el ejemplo anterior se hace la aproximación del estado estacionario para (B):

$$d(B)/dt = 0.0$$

y las expresiones de velocidad para (2.26) conducen a:

$$k_1^S \cdot (A)_{SS} = k_2^S \cdot (B)^{\#}$$

donde despejando (B)[#]:
$$(B)^{\#} = [k_1^S / k_2^S] \cdot (A)_0 \cdot e^{-k_1^S \cdot t} \quad (2.29)$$

Entonces:

$$\begin{aligned} (C)_{SS} &= (A)_0 - (A)_{SS} - (B)^{\#} = (A)_0 \cdot [1 - e^{-k_1^S \cdot t} - (k_1^S / k_2^S) \cdot e^{-k_1^S \cdot t}] = \\ &= (A)_0 \cdot [1 - e^{-k_1^S \cdot t}] \quad \text{si } (B)^{\#} \ll (A) \end{aligned} \quad (2.30)$$

Es evidente que estas expresiones aproximadas para (B) y 1.

(C) se deducen de las expresiones exactas de (2.27) y (2.28) cuando se introducen los requisitos de:

$$k_1^S \ll k_2^S \quad \text{y} \quad k_t^S \gg 1$$

El primero garantiza que la concentración de B será siempre pequeña, a la vez que el segundo requisito concede siempre tiempo suficiente para la formación del producto C. Los resultados de resolver este ejemplo de forma exacta y por el estado estacionario se muestra en la figura (2.6) ,

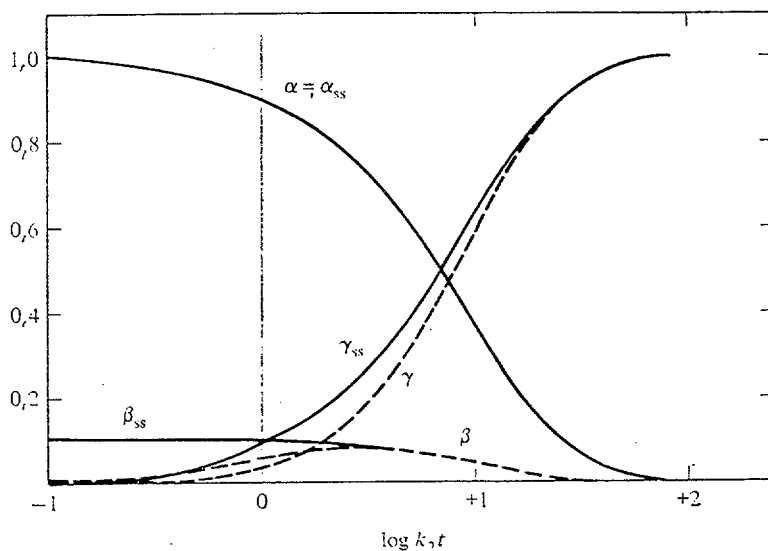


Figura (2.6) .Concentración en las reacciones consecutivas:

A $\xrightarrow{k_1^S}$ B $\xrightarrow{k_2^S}$ C .Se representa las cantidades adimensionales de $\alpha=(A)/(A)_0$, $\beta=(B)/(A)_0$ y $\gamma=(C)/(A)_0$ frente $\log(k_2^S \cdot t)$ para el caso en que $k_2^S=10 \cdot k_1^S$. Las líneas continuas son concentraciones en la aproximación del estado estacionario, y las de puntos son las correspondientes a la expresión de velocidad exacta.

La aproximación del estado estacionario se aplica solamente después de un tiempo t_r , denominado tiempo de relajación, necesario para que se alcance la concentración de estado estacionario de las especies activas. Este tiempo de relajación ha de ser muy pequeño comparado con el tiempo total, y, aunque esta condición es la que se encontrará frecuentemente, es conveniente efectuar alguna comprobación si no tenemos la certeza que se cumple.

Aún después de transcurrir el tiempo de relajación, la aproximación del estado estacionario seguirá siendo una aproximación que, en general, será completamente satisfactoria. Para hacer más cuantitativa esta afirmación, es interesante tener un conocimiento más amplio de la aproximación, para lo cual volvemos al caso de la secuencia simple $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$.

Consideremos que la concentración real de B, representada por (B) , difiere de la de su aproximación de estado estacionario $(B)^\#$:

$$(B) = (B)^\# \cdot (1 - \varepsilon) \quad (2.31)$$

Esta relación nos define a ε , la desviación fraccional de la concentración de especies activas con respecto al estado estacionario en la forma usual:

$$+d(B)/dt = k_1^S \cdot (A) - k_2^S \cdot (B) \quad (2.32)$$

y también:

$$+d(B)/dt = (B)^\# \cdot d\varepsilon/dt + (1 + \varepsilon) \cdot d(B)^\#/dt \quad (2.33)$$

de acuerdo con la aproximación del estado estacionario:

$$(B)^\# = (k_1^S/k_2^S) \cdot (A) \quad (2.34)$$

En consecuencia, como $d(A)/dt = -k_1^S \cdot (A)$,

$$d(B)^{\#}/dt = - (k_1^S/k_2^S) \cdot (A) \quad (2.35)$$

Igualando los egundos miembros de (2.32) y (2.33) y substituyendo los valores de $(B)^{\#}$ y de $d(B)^{\#}/dt$ de (2.34) y (2.35) resulta:

$$d\varepsilon/dt + (k_2^S - k_1^S) \cdot \varepsilon - k_1^S = 0 \quad (2.36)$$

Integrando, con la condición inicial $\varepsilon = -1$ para $t=0$, tenemos:

$$\varepsilon = - \frac{1}{K - 1} \cdot [K - e^{(K-1) \cdot r}] \quad (2.37)$$

donde $K = k_1^S/k_2^S$ y $r = k_2^S \cdot t$.

Como hemos supuesto que B es un producto intermedio activo, K ha de ser más pequeño que la unidad. Por consiguiente, para un tiempo suficientemente grande:

$$\varepsilon = k/(1-K) \quad (2.38)$$

y como para una especie activa, $K \ll 1$,

$$\varepsilon = K \quad (2.39)$$

En consecuencia la aproximación es buena si la relación entre los coeficientes cinéticos es pequeña y en realidad ε , la medida del error cometido al emplear la aproximación del estado estacionario, es igual a la relación de los coeficientes cinéticos.

El significado de "valores suficientemente grandes" del tiempo se observa facilmente en el caso de $K \ll 1$: aquí la expresión para ε se reduce a:

$$\varepsilon = - e^{-r} \quad (2.40)$$

El tiempo de relajación se define en cinética como el tiempo necesario para que una magnitud se reduzca a la fracción $1/e$ de su valor inicial. Por consiguiente, el tiempo de relajación se define en este caso por $\tau = 1/k$ ó por $t = 1/k$. Para una secuencia simple, el tiempo de relajación es igual a la inversa de su coeficiente cinético de primer orden. Sin embargo, las ideas generales están claras. Aunque se conocen excepciones a la validez de la aproximación de estado estacionario, son escasas, y la aproximación del estado estacionario puede considerarse como la técnica general más importante de la cinética química aplicada.

CAPITULO 3.- MODELOS DE ECUACIONES CINÉTICAS.CASOS ENCONTRADOS
EN LA BIBLIOGRAFIA.

3.1.- Modelos de ecuaciones cinéticas.-

La ecuación cinética de una reacción química puede proceder de un mecanismo supuesto para dicha reacción, o bien ser el resultado de un simple ajuste de datos experimentales.

La velocidad de reacción suele definirse como la variación del número de moles de un compuesto (aparecido o desaparecido), por unidad de referencia, generalmente volumen, con respecto al tiempo.

$$(- r_i) = dN_i / (V \cdot dt) \quad (3.1) \text{ (Si desaparece } i \text{) .}$$

$$(+ r_i) = dN_i / (V \cdot dt) \quad (3.2) \text{ (Si aparece } i \text{)}$$

La velocidad de reacción es función de diversas variables tales como la presión, temperatura y composición del sistema, el número de fases presentes en él y la concurrencia o no de un catalizador.

Eliminando alguna de ellas, la presión (por ser su acción solo apreciable a valores muy altos de la misma), el número de fases presentes considerando el caso de las reacciones Heterogéneas (únicamente la etapa química) y el catalizador (por incluir su acción cuando proceda, dentro de la ecuación cinética), la velocidad de reacción queda como función de la temperatura y de la composición del sistema.

$$(- r_i) = f(T, C)$$

Esta función, según los casos, puede o no ser de variables separables.

En cualquiera de las situaciones comentadas anteriormente

te (ecuaciones mecanísticas o empíricas), pueden obtenerse funciones de variables separables-que respondan a un modelo matemático Potencial-, o ecuaciones de variables no separables-que responden a al Hiperbólico-, dependiendo precisamente del modelo matemático que mejor describa la velocidad de la reacción en estudio referida a las variables antes comentadas.

Para una reacción simple, la expresión más general, suponiendo que únicamente dos reactivos y dos productos intervienen en la cinética de la misma, pueden describirse en los términos de la ecuación (3.3):



La ecuación cinética general, según un modelo Potencial para dicha reacción es del tipo:

$$(-r_A) = K_1^S \cdot (A)^{n_A} \cdot (B)^{n_B} - K_2^S \cdot (C)^{n_C} \cdot (D)^{n_D} \quad (3.4)$$

en general para una reacción cualquiera, tenemos:

$$(-r_A) = K_1^S \cdot \prod C_i^{n_i} - K_2^S \cdot \prod C_i^{n'_i} \quad (3.5)$$

Mientras que las ecuaciones con modelos Hiperbólicos más corrientes, toman la forma:

$$(-r_A) = \frac{K_1^S \cdot \prod C_i^{n_i} - K_2^S \cdot \prod C_i^{n'_i}}{(1.0 + \sum_j K_j^S \cdot \prod C_i^{n''_i})^v} \quad (3.6)$$

En cualquier caso, independiente de la forma de la ecuación cinética, las constantes de dichas ecuaciones han de calcularse a partir de datos experimentales, ya que las teorías elaboradas para tratar de estimar ecuaciones cinéticas de reacciones químicas, no

rinden, hasta el momento, unos resultados aceptablemente fiables.

La determinación experimental de la ecuación cinética- o comprobación de la rendida por la suposición de un mecanismo-suele realizarse mediante un procedimiento en dos etapas: en primer lugar se estudia la dependencia de la velocidad de reacción con la composición del sistema y, a continuación, la influencia de la temperatura en la misma magnitud. No obstante, aunque menos frecuentemente, también se estudian, en determinados casos, ambas variables de forma conjunta. El estudio así realizado suele requerir un tratamiento estadístico ya que suele elegirse este método cuando son muchas las variables del proceso en estudio y escasas las informaciones iniciales, con lo que se hace muy conveniente aplicar el diseño factorial de experimentos, reduciendo los necesarios en gran número y mediante el establecimiento de unos determinados niveles de variación- en la mayor parte de los casos, a dos niveles- máximo y mínimo-. La información obtenida permite establecer ecuaciones, de modelo estocástico, que describen, en primera aproximación, el fenómeno. Posteriormente, se puede tratar de dar una interpretación físico-química a las ecuaciones así deducidas.

Los equipos experimentales empleados en la obtención de datos cinéticos son variados, siendo la propiedad más específica de división, la del reflujo a su través. Así, los sistemas utilizados pueden ser: discontinuos, continuos- flujo pistón y mezcla completa-, y semicontinuos.

En cualquier caso, la experimentación debe reunir unas ciertas condiciones para que los datos sean válidos, con el fin de poder realizar un análisis cinético adecuado de los mismos.

Las principales de estas condiciones son:

- Que la circulación del fluido sea ideal.
- Que la composición inicial de la mezcla reaccionante sea conocida.
- Que pueda operarse en las condiciones de experimentación prevista, la más limitante es la temperatura (Isotermo).

Una vez analizados los reaccionantes y productos de la reacción utilizando algunos de los numerosos métodos analíticos existentes, se precisa un método de interpretación de los datos cinéticos obtenidos. Como dijimos en la Introducción (capítulo 1.), dicha interpretación se realiza en las siguientes etapas, que pasamos a describir brevemente:

- Determinación del modelo matemático.
- Estimación de los parámetros del mismo.
- Determinación de la precisión del modelo.

El modelo matemático puede determinarse por empleo de la simulación analógica numérica, para determinar las velocidades de reacción, así como las velocidades iniciales y los exponentes cinéticos (lo definiremos más adelante), que permiten ajustar la ecuación cinética correspondiente a los datos experimentales, en todo caso sobre las ecuaciones Hiperbólicas, objeto de esta Tesis, se realizará un estudio profundo con objeto de determinar ordenes y constantes.

Existen diversos métodos establecidos para la estimación de los parámetros del modelo previamente seleccionado. Aunque naturalmente dependen de los casos, aplicaremos en nuestro trabajo la regresión lineal múltiple, haciendo uso del criterio de los mínimos

cuadrados para realizar el ajuste. No obstante según el método de cálculo que se expondrá más adelante en el caso más sencillo se reducirá a una potencial, que se resolverá teniendo en cuenta una serie de primicias que en su momento desarrollaremos.

En cuanto a la última de las cuestiones, la precisión del modelo seleccionado, existen también diversos métodos para estimar la, siendo los más utilizados, el análisis de la varianza, el análisis de residuos y la utilización de parámetros de diagnóstico, realizada la mayor parte de las veces, por el aporte de nuevos datos experimentales, en la valoración de los cuales se puede incluir la precisión con que se sospecha han sido obtenidos dichos datos.

3.2.- Modelos de Reacciones de tipo Hiperbólico.-

Las reacciones Hiperbólicas las hemos clasificado en reacciones Irreversibles y reacciones Reversibles, según que la función del numerador sea Irreversible o Reversible, en la ecuación cinética.

En la búsqueda bibliográfica que hemos realizado, aparecen una serie de ecuaciones cinéticas, que hemos clasificado de la forma siguiente, atendiendo a su velocidad inicial:

INICIAL DE NO CONVERSION.

Velocidad inicial constante con la concentración inicial del reactivo. Modelo Potencial.

Un solo reactivo.

a A → Productos.

Velocidad inicial variable con la concentración inicial del reactivo. Modelo Hiperbólico.

MODELOS HIPERBOLICOS

IRREVERSIBLES.

Dos reactivos.

aA+bB → Productos.

Velocidad inicial de tipo Potencial.

Velocidad inicial de tipo Hiperbólico.

REVERSIBLES.

(Los casos son los mismos que en las reacciones Irreversibles)

3.3.- Reacciones de tipo Hiperbólico encontradas en la bibliografía consultada.-

En la búsqueda bibliográfica realizada, con el objetivo de ver el tipo de ecuaciones cinéticas, se han encontrado una serie de trabajos, referentes a las ecuaciones propuestas por Houge-Watson, sobre catálisis Heterogénea y los fenómenos de adsorción; también sobre los mismos mecanismos debidos a Langmuir-Hinshelwood, además de los trabajos publicados por K.H. Yang and Hougen, sobre los términos de adsorción. Además de los anteriores, se han encontrados diversos trabajos relacionados con la obtención de ecuaciones cinéticas en procesos Homogéneos con sus mecanismos.

Del estudio detallado de los casos encontrados, una vez pasadas todas las ecuaciones cinéticas a no conversión y obtenidas las velocidades iniciales de no conversión, hemos llegado a clasificarlas en cuatro grandes grupos.

El primero y segundo grupo tiene en común, que son reacciones de un solo reactivo, y la diferencia está en que su velocidad inicial de no conversión en un caso es constante y en otro varía con la concentración inicial del reactivo.

El tercer y cuarto caso tienen en común, que son reacciones de dos reactivos, y la diferencia está en que su velocidad inicial de no conversión en un caso es una función de tipo potencial y en el otro es una función de tipo Hiperbólico. Pasamos a continuación a exponer algunos casos representativos de cada uno de los casos encontrados.

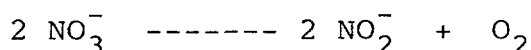
3.4.- Modelo Hiperbólico Irreversible. Cuando reacciona un solo reactivo.-

Según hemos indicado anteriormente se encuentran dos grupos perfectamente diferenciados, el primero cuando la velocidad inicial es constante con la concentración inicial del reactivo y el segundo cuando la velocidad inicial cambia con la concentración inicial del reactivo.

3.4.1.- Velocidad inicial constante con la concentración inicial del reactivo.-

De los casos encontrados vamos a exponer tres:

1º) Reacción de descomposición de los nitratos, producida por la irradiación a temperatura ambiente.



La ecuación cinética encontrada por los autores (1):

$$-d(\text{NO}_3^-)/dt = \frac{k_1^S \cdot (\text{NO}_3^-)^2}{k_2^S \cdot (\text{NO}_2^-) + k_3^S \cdot \text{NO}_3^-}$$

Ecuación cinética obtenida al pasar las concentraciones a no conversión.

$$-dx/dt = \frac{k_1^S \cdot x^2}{k_2^S \cdot (1-x) + k_3^S \cdot x}$$

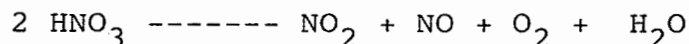
Ecuación cinética obtenida, al determinar su velocidad inicial:

$$(-dx/dt)_0 = k_1^S/k_3^S = k \quad (\text{constante, no es función de la}$$

concentración inicial del reactivo).

(1) Chen and Johson, J. Phys. Chem., 66, 2249, (1962)

2º) Descomposición térmica del ácido Nítrico.



La ecuación cinética encontrada por los autores (1):

$$-d(\text{HNO}_3)/dt = \frac{k_1^S \cdot (\text{HNO}_3)^2}{k_2^S \cdot (\text{HNO}_3) + k_3^S \cdot (\text{NO}_2)}$$

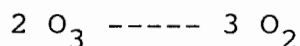
Ecuación cinética obtenida al pasar las concentraciones a no conversión.

$$- dx/dt = \frac{k_1^S \cdot X^2}{k_2^S \cdot X + k_3^S \cdot (1-X)}$$

Ecuación cinética obtenida al determinar su velocidad inicial:

$$- dx/dt)_0 = k_1^S/k_2^S = k \text{ (constante)}$$

3º) Descomposición térmica del Ozono en fase gaseosa.



La ecuación cinética encontrada por los autores (2):

$$- d(\text{O}_3)/dt = \frac{k_1^S \cdot (\text{O}_3)^2}{k_2^S \cdot (\text{O}_3) + k_3^S \cdot (\text{O}_2)}$$

Ecuación cinética obtenida al pasar las concentraciones a no conversión.

$$- dx/dt = \frac{k_1^S \cdot X^2}{k_2^S \cdot X + k_3^S \cdot (1-X)}$$

(1) H.Johnson,L.Folring y R.J.Thomp,J.Phys.Chem.,57,390,(1953)

(2) H.E.Averry,Basic Reaction Kinetics and Mechanisms,105,(1977)

Ecuación cinética obtenida al determinar su velocidad inicial:

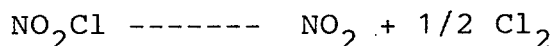
$$(- dx/dt)_0 = k_1^S/k_2^S = K \text{ (Constante) .}$$

=====

3.4.2.- Velocidad inicial variable con la concentración inicial.-

De los casos encontrados vamos a exponer tres:

1º) Descomposición del Cloruro de Nitrosilo por medio del calor.



La ecuación cinética encontrada por los autores (1):

$$- d(\text{NO}_2\text{Cl})/dt = \frac{k_1^S \cdot (\text{NO}_2\text{Cl})^2}{k_2^S \cdot (\text{NO}_2\text{Cl}) + 1.0}$$

La ecuación cinética obtenida al pasar las concentraciones a no conversión:

$$- dx/dt = \frac{k_1^S \cdot (\text{NO}_2\text{Cl})_0 \cdot X^2}{k_2^S \cdot (\text{NO}_2\text{Cl})_0 \cdot X + 1.0}$$

Ecuación cinética obtenida al determinar su velocidad inicial:

$$(- dx/dt)_0 = \frac{k_1^S \cdot (\text{NO}_2\text{Cl})_0}{k_2^S \cdot (\text{NO}_2\text{Cl})_0 + 1.0}$$

=====

(1) Leonard C. Lobowitz, John S. Aren, Physical Chemistry, 180, (1981)

2º) Descomposición del Metil Ciclo-Propano, en una reacción Homogénea en fase gaseosa a bajas presiones.



La ecuación cinética encontrada por los autores (1):

$$-d(\text{MCP})/dt = \frac{k' \cdot (\text{MCP})^2}{1.0 + k^3 \cdot (\text{MCP})}$$

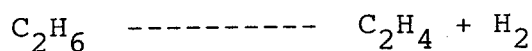
la ecuación cinética obtenida al pasar las concentraciones a no conversión es,

$$-dx/dt = \frac{k' \cdot (\text{MCP})_0 \cdot X^2}{1.0 + k^3 \cdot (\text{MCP})_0 \cdot X}$$

la ecuación cinética que se obtiene al determinar su velocidad inicial es:

$$[-dx/dt]_0 = \frac{k' \cdot (\text{MCP})_0}{1.0 + k^3 \cdot (\text{MCP})_0}$$

=====
3º) Descomposición térmica del Etano, en fase gaseosa a baja presión.



La ecuación cinética encontrada por los autores (2) :

(1) J.P. Chesick, J. Am. Chem. Soc., 82, 3277, (1960).

(2) F.O. Rice and K.F. Hertzfeld, J. Am. Chem. Soc., 56, 284, (1934)

$$- d(C_2H_6)/dt = \frac{k_1^S \cdot (C_2H_6)}{(k_2^S \cdot (C_2H_6) + 1.0)^{0.5}}$$

La ecuación obtenida al pasar la concentración a no convencional:

$$- dx/dt = \frac{k_1^S \cdot X}{(k_2^S \cdot (C_2H_6)_0 \cdot X + 1.0)^{0.5}}$$

La ecuación cinética que se obtiene al determinar su velocidad inicial es:

$$(-dx/dt)_0 = \frac{k_1^S}{(k_2^S \cdot (C_2H_6)_0 + 1.0)^{0.5}}$$

=====

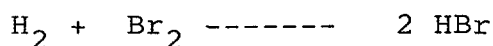
3.5.- Modelo Hiperbólico Irreversible. Cuando reaccionan dos reactivos

Según lo que hemos indicado anteriormente se encuentran dos grupos perfectamente diferenciados, el primero es cuando la velocidad inicial toma la forma de las ecuaciones de tipo potencial y el segundo es cuando la velocidad inicial toma la forma de una ecuación de tipo Hiperbólica.

3.5.1.- Velocidad inicial de tipo potencial.-

De los casos encontrados vamos a exponer tres.

1º) Reacción de formación del Bromhidrico a partir del Bromo y del Hidrogeno. Reacción en cadena.



La ecuación cinética encontrada por los autores (1):

$$- d(Br_2)/dt = \frac{k_1^S \cdot (H_2) \cdot (Br_2)^{1.5}}{k_2^S \cdot (Br_2) + k_3^S \cdot (HBr)}$$

(1) Bodenstein y S.C., Lind. Z. Phys.Chem., 57, 168, (1906)

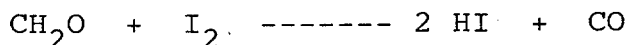
La ecuación cinética obtenida al pasar las concentraciones a no conversión:

$$- \frac{dX}{dt} = \frac{k_1^S \cdot (Br_2)_0^{0.5} \cdot X^{1.5} \cdot (1/M_{H_2}^O - 1 + X)}{k_2^S \cdot X + k_3^S \cdot 2 \cdot (1-X)}$$

La ecuación cinética que se obtiene al determinar su velocidad inicial:

$$(-dX/dt)_0 = (k_1^S/k_2^S) \cdot (Br_2)_0^{0.5} \cdot (1/M_{H_2}^O)$$

2º) La reacción de obtención del ácido Iodhídrico a partir del Formaldehído y el Iodo.



La ecuación cinética encontrada por los autores (1):

$$- \frac{d(I_2)}{dt} = \frac{k_1^S \cdot (I_2)^{1.5} \cdot (CH_2O)}{k_2^S \cdot (I_2) + k_3^S \cdot (HI)}$$

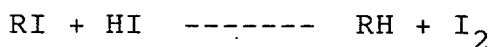
La ecuación cinética obtenida al pasar las concentraciones a no conversión:

$$- \frac{dX}{dt} = \frac{k_1^S \cdot (I_2)_0^{1.5} \cdot X^{1.5} \cdot (1/M_{CHO}^O - 1 + X)}{k_2^S \cdot (I_2)_0 \cdot X + k_3^S \cdot (I_2)_0 \cdot 2 \cdot (1-X)}$$

La ecuación cinética que se obtiene al determinar su velocidad inicial:

$$- \frac{dX}{dt} = (k_1^S/k_2^S) \cdot (I_2)_0^{0.5} \cdot (1/M_{CHO}^O)$$

3º) Reacciones de Ioduros de alquilo con ácido Iodhídrico.



La ecuación cinética encontrada por los autores (1):

$$-d(HI)/dt = \frac{k_1^S \cdot (HI) \cdot (RI)}{k_2^S \cdot (HI) + k_3^S \cdot (I_2)}$$

La ecuación cinética obtenida al pasar las concentraciones a no conversión:

$$-dX/dt = \frac{k_1^S \cdot X \cdot (1/M_{RI}^O - 1 + X)}{k_2^S \cdot X + k_3^S \cdot (1 - X)}$$

La ecuación cinética que se obtiene al determinar su velocidad inicial:

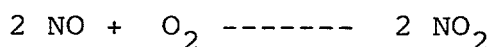
$$(-dX/dt)_0 = (k_1^S/k_2^S) \cdot (1/M_{RI}^O)$$

=====

3.5.2.- Velocidad inicial de tipo Hiperbólico.-

De los casos encontrados vamos a exponer tres:

1º) Reacción Homogénea de obtención del Dióxido de Nitrógeno por Oxidación del Monóxido de Nitrógeno.



La ecuación cinética encontrada por los autores (2):

$$-d(NO)/dt = \frac{k_1^S \cdot (NO_2)^2 \cdot (O_2)}{k_2^S \cdot (O_2) + 1.0}$$

(1) R.A.Ogg.J.Am.Chem.Soc.,56,629,(1934)

(2) F.Wilkinson,Chemical Kinetics and Reactions Mechanism,67,(1961)

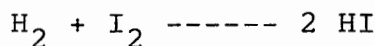
La ecuación cinética obtenida al pasar la concentración a no conversión:

$$- dx/dt = \frac{k_1^S \cdot (\text{NO}_2)_o^2 \cdot X^2 \cdot (1/M_{\text{O}_2}^o - 0.5 \cdot (1-X))}{k_2^S \cdot (\text{NO}_2)_o \cdot (1/M_{\text{O}_2}^o - 0.5 \cdot (1-X)) + 1.0}$$

La ecuación cinética que se obtiene al determinar su velocidad inicial:

$$(-dx/dt)_o = \frac{k_1^S \cdot (\text{NO}_2)_o^2 \cdot (1/M_{\text{O}_2}^o)}{k_2^S \cdot (\text{NO}_2)_o \cdot (1/M_{\text{O}_2}^o) + 1.0}$$

2º) Reacción en fase Homogénea del Hidrógeno con el Iodo.



La ecuación cinética encontrada por los autores (1)

$$- d(\text{H}_2)/dt = \frac{k_1^S \cdot (\text{H}_2) \cdot (\text{I}_2)}{k_2^S \cdot (\text{H}_2) + 1.0}$$

La ecuación cinética obtenida al pasar las concentraciones a no conversión:

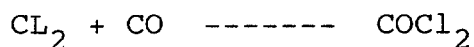
$$- dx/dt = \frac{k_1^S \cdot (\text{H}_2)_o \cdot X \cdot (1/M_{\text{I}_2}^o - 1+X)}{k_2^S \cdot (\text{H}_2)_o \cdot X + 1.0}$$

La ecuación cinética que se obtiene al determinar la velocidad inicial:

$$(-dx/dt)_o = \frac{k_1^S \cdot (\text{H}_2)_o \cdot (1/M_{\text{I}_2}^o)}{k_2^S \cdot (\text{H}_2)_o + 1.0}$$

(1) Sullivan J.J., Chem. Phys., 46, 73, (1967).

3º) Reacción Homogénea de obtención del Fosgeno.-



La ecuación cinética encontrada por los autores (1):

$$-d(\text{Cl}_2)/dt = \frac{k_1^S \cdot (\text{Cl}_2)^{1.5} \cdot (\text{CO})}{k_2^S \cdot (\text{Cl}_2) + 1.0}$$

La ecuación cinética obtenida al pasar las concentraciones a no conversiones.

$$-dX/dt = \frac{k_1^S \cdot (\text{Cl}_2)_o^{1.5} \cdot X^{1.5} \cdot (1/M_{\text{CO}}^o - 1 + X)}{k_2^S \cdot (\text{Cl}_2)_o \cdot X + 1.0}$$

La ecuación cinética que se obtiene al determinar la velocidad inicial:

$$(-dX/dt)_o = \frac{k_1^S \cdot (\text{Cl}_2)_o^{1.5} \cdot (1/M_{\text{CO}}^o)}{k_2^S \cdot (\text{Cl}_2)_o + 1.0}$$

=====

(1) Leonard C.Lobowitz, John S.Arens, Physical Chemistry, 78, (1981)

CAPITULO 4º.- BASES DEL TRATAMIENTO CINETICO FORMAL.UTILIZACION
DE LA SIMULACION ANALOGICA DIGITAL EN LA OBTENCION
DE LA VELOCIDAD INICIAL Y EL EXPONENTE CINETICO.

4.1.- Fundamentos generales generales.Simbolos y nomenclatura.-

El análisis de las ecuaciones químicas de velocidad, encontradas al estudiar una gran cantidad de trabajos experimentales nos ha permitido establecer las hipótesis de un modelo matemático general para una amplia gama de reacciones químicas y definir conceptual y matemáticamente, magnitudes empíricas como las constantes del mecanismo de reacción y el orden de reacción.

Así mismo los modelos matemáticos propuestos son de una gran simplicidad y por consiguiente el estudio práctico mediante la simulación analógica numerica, se hace con gran sencillez.

La hipótesis básica utilizada en su aplicación a los tipos de reacción química que hemos estudiado, es que, la velocidad de estas responden a un modelo matemático dado por la siguiente ecuación:

$$- dx/dt = [-dx/dt]_0 \cdot F(X) \quad (4.1)$$

en la ecuación anterior la X, es lo que denominaremos No conversión, que es la fracción que expresa la relación entre la concentración del reactivo limitante, en un instante cualquiera de la reacción y la concentración inicial de dicho reactivo:

$$X = (A)/(A)_0 \quad (4.2)$$

la expresión:

$(-dx/dt)_0$ = Velocidad inicial expresada en no conversión.

dicha velocidad inicial está dada en las condiciones de la reacción, cuando el tiempo de reacción tiende a cero.

La función cinética $F(X)$, es una función adimensional, que equivale a lo que denominaremos velocidad relativa, es un valor que está comprendido entre los valores 1.000 (inicialmente), y el valor 0.000 (cuando termina la reacción y la velocidad es cero).

En las reacciones Irreversibles elementales, la velocidad relativa se demuestra que vale:

$$Y = [-dx/dt] / [-dx/dt]_0 = X^n \quad (4.3)$$

en la que n , Exponente Cinético Global, de la reacción es por definición:

$$n = \text{Exponente Cinético} = \ln Y / \ln X \quad (4.4)$$

este exponente cinético, no sólo comprende el clasico orden de reacción sino que permite su definición conceptual y matemático en una doble perspectiva, que pasaremos a desarrollar ampliamente en la SEGUNDA PARTE.

A continuación pasamos a exponer una serie de símbolos y nomenclatura que iremos utilizando a lo largo del desarrollo de este trabajo de Tesis.

- X Grado de No Conversión o simplemente No Conversión.
- K_0 Es la velocidad inicial, $(- dx/dt)_0$, en las condiciones de la reacción, lo denominaremos Coeficiente Cinético.
- K_0^S Es la velocidad inicial de la reacción cuando los valores iniciales de las magnitudes que expresan las concentraciones de todos los reactivos es uno. Lo denominaremos Coeficiente Cinético estandar o constante de reacción. Puede ocurrir que sea una función de la concentración inicial lo cual nos indica claramente que trata de una reacción de tipo Hiperbólica.
- Y Es la función cinética $F(X)$, o velocidad relativa de reacción, cuyos valores oscilan entre 1.0 y 0.0.
- n Exponente cinético global de la reacción en cualquier instante. Definido como: $n = \ln Y / \ln X$
- n^0 Exponente cinético inicial, se determina para el valor de X de 0.999, ya que la función del exponente cinético no está definida para $X=1.0$.
- n_i Orden de reacción del componente i, que en algunos casos coincide con la molecularidad.
- M_i Relación entre la concentración del reactivo limitante i, y la concentración de otro reactivo; por ejemplo $M_B = (A)/(B)$, donde A es el limitante.
- M_i^e Es la relación entre los coeficientes estequiométricos del reactivo limitante y el del otro reactivo; por ejemplo, $M_B^e = a/b$, siendo A el reactivo limitante.
- σ^t Función definida como: $\sigma^t = M_B / M_B^e$, de evidente significado, ya que determina la desviación de la concentración

de los reactivos respecto a las proporciones estequiométricas. Sus valores oscilan entre un máximo de una condición estequiométrica respecto al reactivo limitante, a el valor cero, inexistencia de dicho reactivo.

4.2.- Bases del tratamiento cinético formal.-

Se puede afirmar en principio, que en reacciones sencillas desde el punto de vista cinético, sus órdenes de reacción son números enteros y solo con los valores 1 y 2, en algunos casos hasta 3. Pero cuando una reacción evoluciona por un mecanismo no sencillo, pueden aparecer ordenes de reacción fraccionarios e incluso negativos. El orden cero se observa que aparece en reacciones de catalisis heterogénea, como dijimos ya al desarrollar el punto 2.1 (capítulo 2). Sin embargo el hecho de que los órdenes de reacción sean enteros y sencillos no excluye que el mecanismo de la reacción sea complicado con un mecanismo complejo.

La distinción entre reacción sencilla o complicada, desde el punto de vista cinético, es importante dentro de un estudio sistemático de la Cinética Química. Es así, porque las reacciones complicadas se desarrollan por series de reacciones, todas ellas de los mismos tipos que las que se denominan sencillas, que se combinan entre sí en forma de reacciones opuestas, simultáneas, consecutivas o formando cadenas que pueden ser o no ramificadas.

Cuando se produce uno de estos mecanismos existen diferencias notables en su comportamiento cinético, que puede dar lugar a ordenes de reacción no enteros e incluso cero, como dijimos ya, lo cual es un sintoma de que la reacción es cinéticamente complicada.

4.2.1.- Pasos a seguir para estudiar una reacción.-

Evidentemente hay que partir de una serie de datos que conozcamos perfectamente que son:

- a) Estequiometría.- La reacción perfectamente ajustada y el balance de materia calculado, por ejemplo,



- b) Experiencias programadas de laboratorio.- Se prepararán una serie de experiencias con objeto de obtener los datos experimentales de No Conversión-Tiempo, para diferentes valores de la concentración del reactivo limitante de las relaciones molares con los otros reactivos.

A continuación se pasa a determinar una serie de constantes que nos van a ser importantes para clasificar las reacciones que son:

- a) Determinación del coeficiente cinético estandar.
- b) Determinación de la velocidad inicial.
- c) Determinación del orden, si se puede, de los reactivos
- d) Determinación del Exponente Cinético.

4.2.2.- Determinación del coeficiente cinético estandar.-

Para ello se hace necesario programar una experiencia de laboratorio en la que se cumpla, por ejemplo para la reacción (4.4), lo siguiente, $M_B^0 = 1.0$ y $(A)_0 = 1.0$.

Con el siguiente programa de simulación analógica, determinaremos la velocidad inicial, para tiempos cortos, por ejemplo de 0.01 en 0.1 suele ser suficiente. Para ello se introduce los datos de X-t, correspondientes a la experiencia anterior, con dichos datos el bloque GFUN, crea una función que nos permite determinar con el bloque DIFE,

la velocidad inicial, con tiempos cortos suministrados por el bloque INDE, en la figura 4.1 tenemos el diagrama de bloques necesario. El valor de la velocidad inicial, en el caso de que $M_B^O = 1.0$ y $(A)_O = 1.0$, es el coeficiente cinético estandar. Es interesante observar que el coeficiente cinético estandar coincide con el valor de K_1^S , solamente en la reacciones Irreversibles y Reversibles; siendo en el caso de ciertos tipos de Hiperbólicas que se transforman en Potenciales, un cociente de constantes.

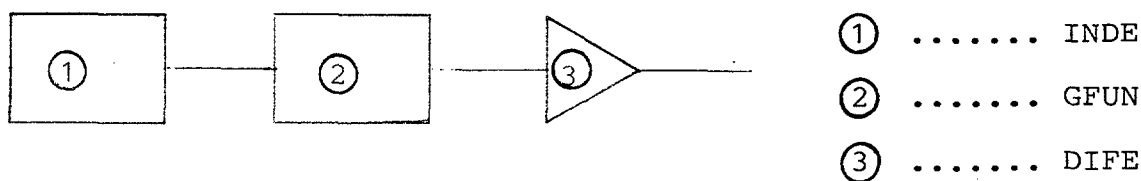


Figura 4.1

4.2.3.- Determinación de la velocidad inicial.-

La velocidad de reacción inicial viene dada, para las reacciones Irreversible y Reversibles, por una expresión del tipo:

$$(-dX/dt)_O = K_1^S \cdot (A)_O^{n-1} \cdot (1/M_B^O)^{n_B} \text{ , donde } n = n_A + n_B \quad (4.5)$$

Para poder determinar los valores de n_A y n_B se hace necesario programar unas experiencias en las que se cumpla que $M_B^O \neq 1.0$ y la $(A)_O \neq 1.0$, para ello utilizaremos el mismo programa de simulación anterior, teniendo en cuenta que los datos del GFUN, son los que suministran los datos experimentales de X-T, programando a lo largo de toda la reacción.

Para ver como se determina las constantes y ordenes por el método de las velocidades iniciales, desarrollaremos a continuación las ecuaciones que permiten su cálculo.

Si llamamos $[-r_X]_0$, la velocidad inicial dada por la ecuación (4.5), tenemos aplicando logaritmos:

$$\text{Ln } [-r_X]_0 = \text{Ln } k_1^S + (n-1) \cdot \text{Ln } (A)_0 + n_B \cdot \text{Ln } [1/M_B^O] \quad (4.6)$$

Por lo que haciendo varias experiencias, en las que se cambia la concentración del reactivo limitante y la relación molar de reactivos, obtenemos una serie de valores de velocidades iniciales que permiten después determinar los valores de:

- a) k_1^S
- b) n
- c) n_B

el valor de n_A , se obtiene por diferencia de los dos anteriores:

$$d) n_A = n - n_B$$

así mismo, con suficientes experiencias, determinaríamos valores medios que permitirían un mejor ajuste de los valores.

En cuanto a las reacciones de tipo Hiperbólico, la velocidad inicial, puede contener una función en el denominador de la ecuación cinética, según hemos visto; lo que da lugar a que la velocidad inicial sufra una transformación, así:

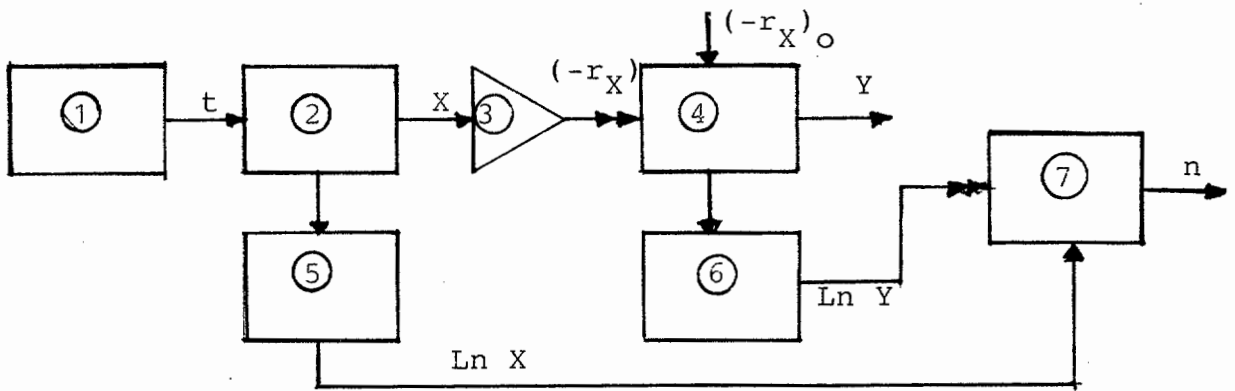
$$\text{Ln } [-r_X]_0 = \text{Ln } k + (n-1) \cdot \text{Ln } (A)_0 + n_B \cdot \text{Ln } [1/M_B^O] - \text{Ln } F$$

donde k , puede ser un cociente de constantes y el valor de F , la función del denominador, que puede ser una función que dependa de los reactivos o productos de la reacción y en casos de ambos, por lo que su estudio lo dejaremos para la PARTE PRIMERA.

4.3.- Determinación del exponente cinético.-

Para poder determinar el exponente cinético, se hace necesario el utilizar el siguiente programa de Simulación Analógica Numerica, que nos permite determinar la velocidad relativa y el valor del exponente cinético.

El programa que paso a explicar a continuación tiene las siguientes variantes con respecto al de la figura 4.1, primero un bloque DIVI, con objeto de obtener la velocidad relativa, se introduce el valor de la velocidad inicial, obtenido anteriormente, que divide a la velocidad obtenida en el DIFE; aparecen dos bloques LOGA, que permiten determinar los logaritmos neperianos de la velocidad relativa y de la no conversión, cuyo cociente nos determina el exponente cinético, como ya sabemos, $n = \text{Ln } Y / \text{Ln } X$, es interesante observar que hay que programar el INDE, a un tiempo tal que empiece con un valor de $X=0.999$, ya que si lo tomamos con el valor inicial de $X=1.000$, al determinar su logaritmo, el computador nos diría que hay un error, al efectuar el cociente $\text{Ln}Y/\text{Ln}X$ que nos daría el exponente cinético.



- | | | | | | |
|---|-----------|---|-----------|---|-----------|
| 1 | INDE | 2 | GFUN | 3 | DIFE |
| 4 | DIVI | 5 | LOGA | 6 | LOGA |
| | | 7 | DIVI | | |

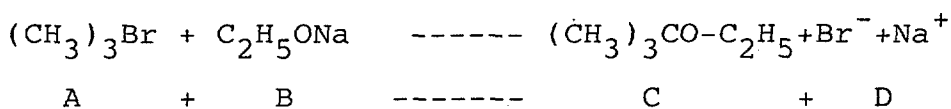
Una vez obtenido el exponente cinético, en las diferentes experiencias encontradas en la bibliografía, hemos encontrado tres casos perfectamente diferenciados:

- a) Que el exponente cinético disminuya a partir de un valor máximo inicial, encontrándose que esto ocurre en las reacciones Irreversibles.
- b) Que el exponente cinético aumente a partir de un valor mínimo inicial, encontrándose que esto ocurre en las reacciones Reversibles.
- c) Existen series de reacciones en las que se cumple que para valores de $(A)_0$ y M_B^0 la reacción se comporta como una Irreversible y para otros valores de $(A)_0$ y de M_B^0 se comporta como una REversible, según los criterios dados en a) y b), anteriormente. Este comportamiento es típico de las reacciones Hiperbólicas.

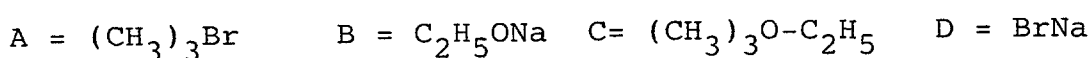
Veamos a continuación tres ejemplos de lo que acabamos de decir; primero veremos una reacción Irreversible, después una reacción Reversible y finalmente una de tipo Hiperbólico.

4.3.1.- Determinación exponente cinético reacción Irreversible.-

La reacción entre bromuro de isobutilo y el etóxido de sodio, disuelto en alcohol a 368°K. es:



para simplificar hemos llamado:



según Destrosky I. y Hughes E.D., J.Chem.Soc., 157, (1946); esto es una reacción Irreversible, de constante de velocidad dada

por $k_1^S = 5.58E-3 \text{ l}/(\text{mol}.\text{seg.})$; los ordenes respectivos son de uno con respecto a cada reactivo. Es decir que la ecuación cinética se queda como sigue:

$$- d(A)/dt = 5.58E-3.(A).(B)$$

la experiencia propuesta por los autores fue:

t	150	450	780	1200	2400	3600	5400	7200
S.								
X_A	0.941	0.829	0.732	0.639	0.451	0.336	0.235	0.166

estos datos han sido obtenidos para una experiencia propuesta por los autores, de la siguiente forma:

$$(A)_0 = 5.05E-2 \text{ mol/l.} \quad (B)_0 = 7.62E-2 \text{ mol/l.} \quad M_B^0 = 0.6627$$

Introduciendo los datos X-t, en el GFUN del ordenador obtenemos en primer lugar, la velocidad inicial de no conversión, que nos dió el siguiente valor:

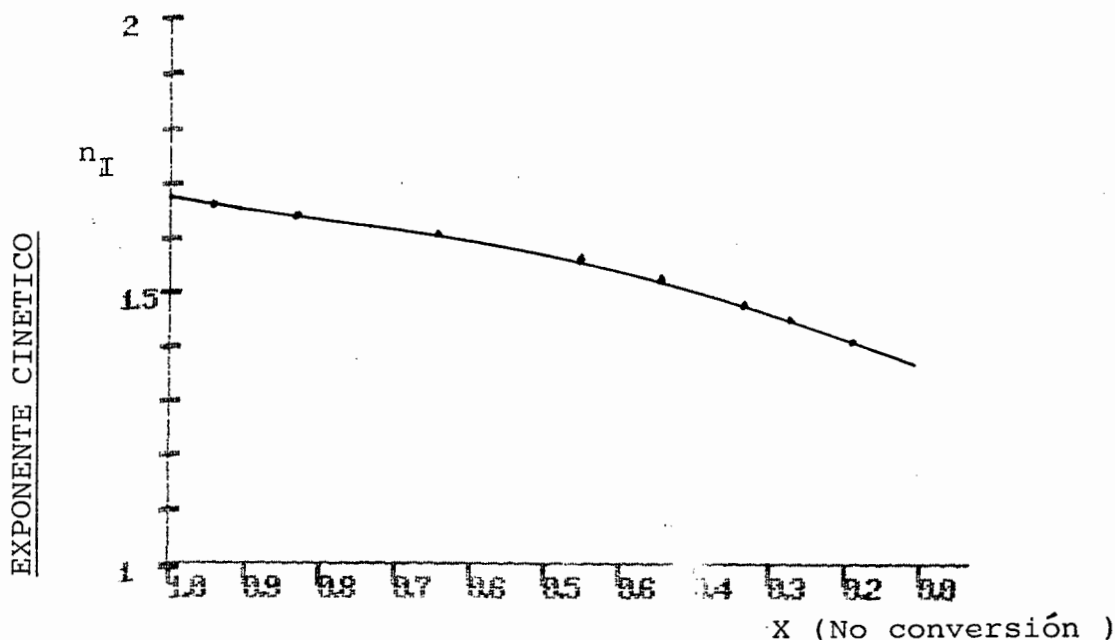
$$[-dX/dt]_0 = 4.252E-4$$

una vez determinada la velocidad inicial y con el programa de la figura 4.2, obtenemos el exponente cinético, a continuación pasamos a exponerlos de forma tabular y después gráficamente:

X_A	0.941	0.829	0.732	0.639	0.451	0.336	0.235	0.166
n	1.655	1.641	1.628	1.610	1.568	1.532	1.488	1.448

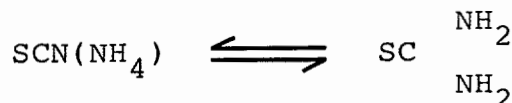
Según se observa en la tabla que acabamos de determinar el exponente cinético va disminuyendo a medida que la reacción progresa, el aspecto cualitativo del fenómeno nos indica que es una reacción Irreversible.

La gráfica que hemos obtenido representando el exponente cinético frente a la no conversión es:



4.3.2.- Determinación del exponente cinético reacción Reversible

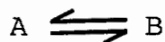
La reacción de isomerización del sulfocianuro amónico a tiurea en disolución acuosa, a 25°C:



para simplificar hemos llamado:



es decir que tenemos:



según Senet S. Cinética Química, U.N.D. (1984); esto es una reacción Reversible, de constantes de velocidad dada por:

$$k_1^S = 0.575E-4 \text{ sg}^{-1}. \quad k_2^S = 2.06E-4 \text{ sg}^{-1}.$$

los ordenes respectivos son uno, tanto para el reactivo como para el producto. Es decir que la ecuación cinética queda como si-

que a continuación:

$$- d(A)/dt = 0.575E-4.(A) - 2.06E-4.(B)$$

la experiencia propuesta por los autores fue:

t m	20.0	80.0	100.0	120.0	160.0	200.0	220.0	240.
X _A	0.942	0.845	0.828	0.817	0.800	0.783	0.782	0.78

estos datos han sido obtenidos para una experiencia propuesta por los autores, de la siguiente forma:

$$(A)_0 = 0.1 \text{ mol/l.}$$

Introduciendo los datos t-X, en el GFUN del ordenador obtenemos en primer lugar la velocidad inicial de no conversión que nos dió el siguiente valor:

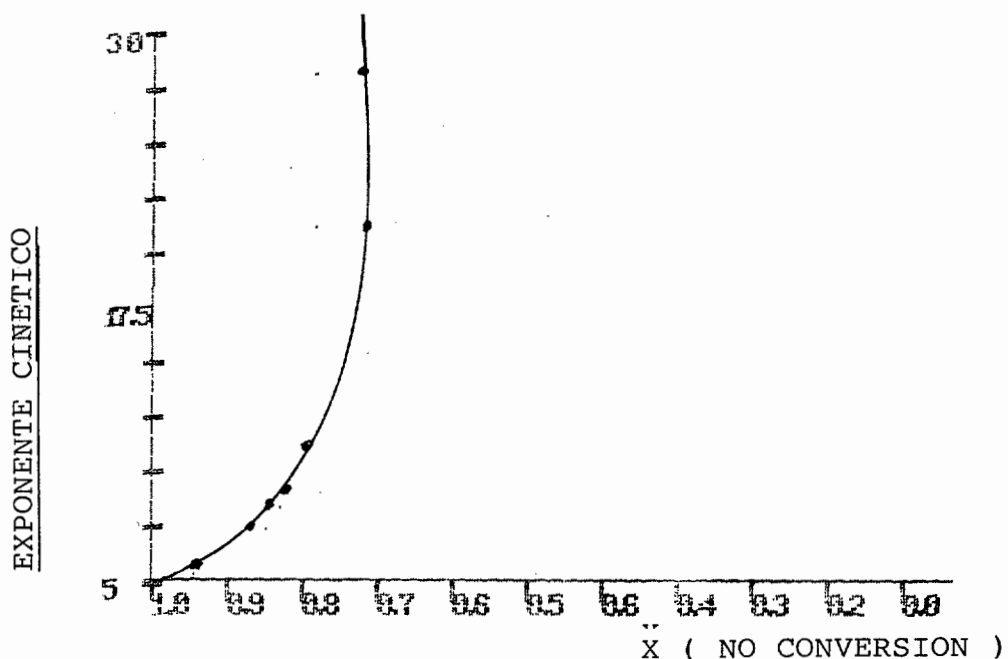
$$[-dX/dt]_0 = 0.57E-4$$

una vez determinada la velocidad inicial y con el programa de la figura 4.2, obtenemos el exponente cinético, que a continuación pasamos a exponerlo de forma tabular y después gráficamente.

X _A	0.942	0.845	0.828	0.817	0.800	0.783	0.782	0.78
n	5.171	7.356	8.223	9.024	11.128	21.215	28.121	28.12

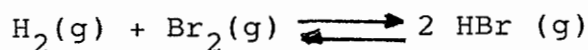
Según se observa en la tabla que acabamos de determinar el exponente cinético va aumentando a medida que la reacción progresa, el aspecto cualitativo del fenómeno nos indica que es una reacción Reversible.

La gráfica que hemos obtenido representando el exponente cinético frente a la no conversión es la siguiente, en la que se observa, que debido a que el valor de $X_e = 0.782$, muy próximo a el valor de 1.00, la curva es muy pendiente.



4.3.3.- Determinación del exponente cinético de una reacción de tipo Hiperbólica.-

La reacción de obtención del ácido Bromhídrico a la temperatura de 301.3 °C, a partir del Hidrogeno y Bromo es,



según Max Bodenstein y S.C. Lind, Z.Phys.Chem., 57, 168, (1906), esto es una reacción Hiperbólica, cuya ecuación cinética nos queda,

$$- \frac{dX_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{0.0171 \cdot (\text{H}_2)_0^{0.5} \cdot [1/M_{\text{Br}}^0 - 1 + X]^{1.5} \cdot X}{[1/M_{\text{Br}}^0 - 1 + X] + 0.2 \cdot (1 - X)}$$

esta ecuación está puesta en función de la no conversión.

vamos a coger dos experiencias de las propuestas por los autores

La primera de las experiencias que vamos a coger es la siguiente:

$$(H_2)_0 = 0.675 \qquad (Br_2)_0 = 0.675 \qquad M_{Br_2}^0 = 1.00$$

t m	15.0	30.0	50.0	80.0	120.0	180.0	270.0	400.0
X _{H₂}	0.818	0.698	0.564	0.438	0.333	0.243	0.170	0.127

La segunda experiencia que vamos a coger es la siguiente:

$$(H_2)_0 = 0.3103 \qquad (Br_2)_0 = 0.5064 \qquad M_{Br_2}^0 = 0.6127$$

t m	15.0	35.0	55.0	80.0	100.0	125.0	155.0	195.0
X _{H₂}	0.841	0.668	0.547	0.435	0.374	0.298	0.239	0.133

Introduciendo los datos t-X, de la primera experiencia en el GFUN del ordenador, obtenemos en primer lugar, la velocidad inicial de no conversión, que nos dió el siguiente valor:

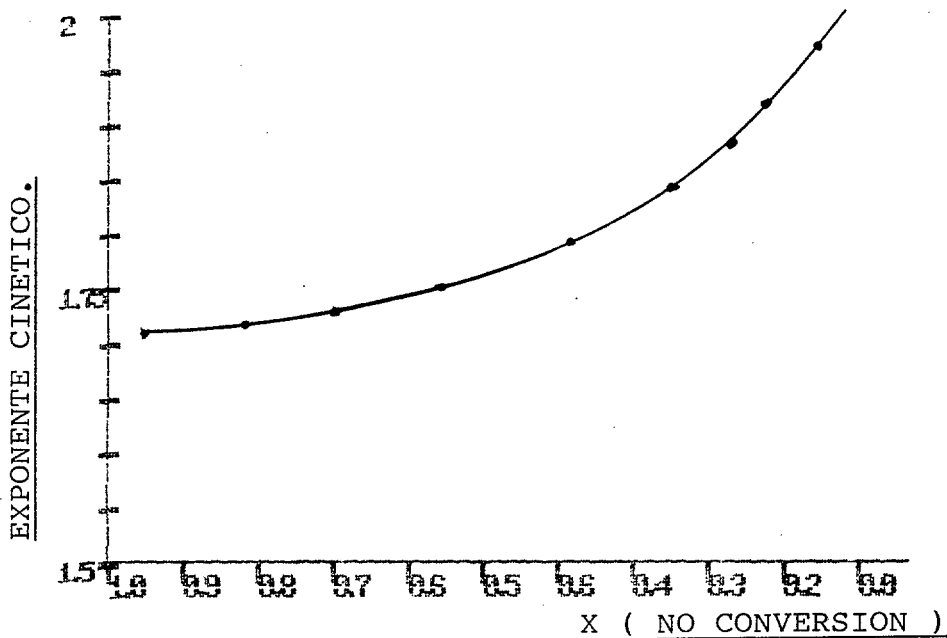
$$[-dx/dt]_0 = 0.01403$$

una vez determinada la velocidad inicial y con el programa de la figura 4.2, obtenemos el exponente cinético, que a continuación vamos a tabular primero y después a representar gráficamente.

X _{H₂}	0.818	0.698	0.564	0.438	0.333	0.243	0.170	0.127
n	1.717	1.731	1.751	1.777	1.806	1.842	1.880	1.91

Según se observa en la tabla que acabamos de determinar el exponente cinético va aumentando a medida que la reacción progresa, el aspecto cualitativo del fenómeno nos indica que es una reacción Reversible.

La gráfica que hemos obtenido al representar el exponente cinético frente a la no conversión es la siguiente, en la que se observa como a medida que progresa la reacción va aumentando el exponente cinético, el comportamiento es similar con el de las Reversibles, pero con una particularidad el equilibrio está muy desplazado - si lo hay -, hacia el valor de 0.0 de X (no conversión).



Introduciendo los datos t-X, de la segunda experiencia en el GFUN del ordenador, obtenemos en primer lugar, la velocidad inicial de no conversión, que nos dió el siguiente valor:

$$[-dx/dt]_0 = 0.01215$$

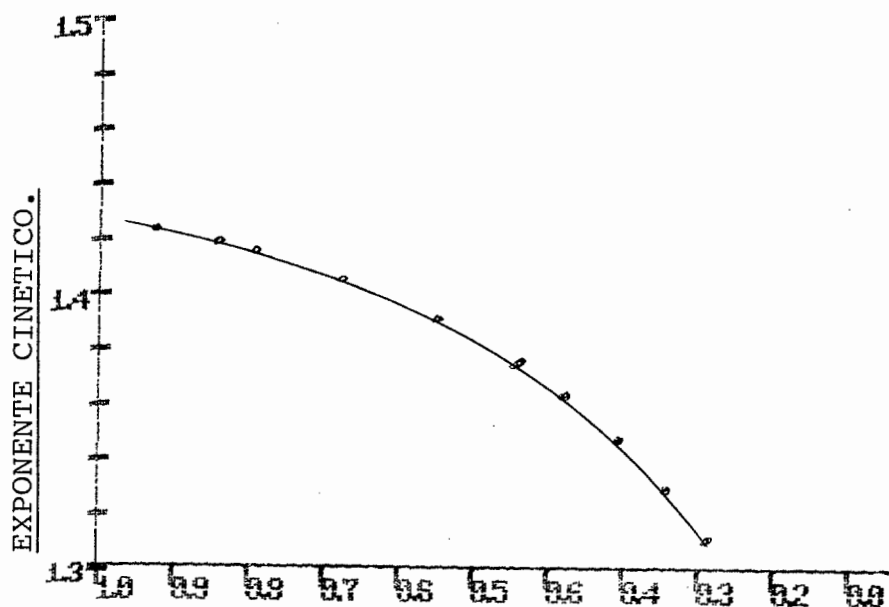
una vez determinada la velocidad inicial y con el programa de la figura 4.2, obtenemos el exponente cinético, que a continuación vamos a tabular primero y después a representar gráficamente.

X_{H_2}	0.841	0.668	0.547	0.435	0.374	0.298	0.239	0.185
n	1.419	1.405	1.392	1.376	1.365	1.348	1.331	1.312

Según se observa en la tabla que acabamos de determinar

el exponente cinético va disminuyendo a medida que la reacción progresa, el aspecto cualitativo del fenómeno nos indica que es una reacción Irreversible.

La gráfica que hemos obtenido al representar el exponente cinético frente a la no conversión es la siguiente, en la que se observa que a medida que progresa la reacción va aumentando el exponente cinético, el comportamiento es similar con las Irreversibles.



Conclusiones. - Según se observa en este tipo de reacciones en las que la ecuación cinética es de tipo Hiperbólica, no se puede aplicar los conceptos obtenidos de las reacciones Irreversibles y Reversibles, por lo que es necesario determinar una teoría distinta que explique estos fenómenos; en los capítulos QUINTO y SEXTO se desarrollarán métodos que permiten determinar el exponente cinético de tipo Hiperbólico.

A continuación vamos a exponer las bases para la determinación de los exponentes cinéticos de las reacciones vistas anteriormente.

4.4.- Análisis del exponente cinético.-

Se hace necesario el explicar con detalle el exponente cinético para el caso de las reacciones vistas anteriormente,

- a) Reacción Irreversible.
- b) Reacción Reversible.
- c) Reacción Hiperbólica.

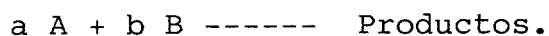
4.4.1.- Exponente cinético para reacciones Irreversibles.-

Una vez obtenido el exponente cinético de una reacción de tipo Irreversible, con un programa de simulación analógica como el de la figura 4.2, para una serie de reacciones encontradas en la bibliografía se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- a) Los valores del exponente cinético n , disminuyen a partir de un valor máximo inicial.
- b) Cuando todos los reactivos están en proporción estequiométrica, $\sigma_B^0 = [(A)_0 / (B)_0] / (a/b) = 1.0$ se cumple lo siguiente:

$$n = \sum n_i$$

para el caso de una reacción Irreversible del tipo:



$$-d(A)/dt = k_1^S \cdot (A)^{n_A} \cdot (B)^{n_B} \quad , \text{tendremos,}$$

$$n = n_A + n_B$$

c) En el instante inicial, se encontró la siguiente función:

$$n^0 = n_A + n_B \cdot \sigma_B^0 \quad (4.7)$$

d) El valor que toma el exponente global n, a lo largo de toda la reacción, viene determinado por la ecuación:

$$n = n_A + n_B \cdot \sigma_m \quad (4.8)$$

donde σ_m , es una expresión obtenida de la siguiente forma,

$$\sigma_m = \frac{\sigma_B^0 + \sigma_B^t}{2}$$

donde tenemos que:

$$\sigma_B^t = M_B / (a/b) = \frac{X}{1/\sigma_B^0 - b/a \cdot (1-X)}$$

$$\sigma_B^0 = M_B^0 / (a/b)$$

los valores obtenidos con la ecuación (4.8) coinciden con los que se calculan a partir de los datos experimentales obtenidos por la ecuación:

$$- dx/dt = (-dx/dt)_0 \cdot x^n$$

$$Y = (-dx/dt) / (-dx/dt)_0$$

$$n = \text{Ln } Y / \text{Ln } X \quad (\text{Exponente Cinético})$$

Los valores de la velocidad se obtendrán a la salida del bloque DIFE, que a su vez se obtienen de los datos experimentales a través de los bloques

GFUN e INDE, como se ha descrito en los programas de las figuras 3.1 y 3.2.

e) De lo anterior se deduce que el modelo matemático para cualquier tipo de reacción Irreversible elemental sería:

$$- dx/dt = K_0 \cdot X^n = K_0 \cdot X^{n_A + \sum n_i \cdot \sigma_i}$$

donde $\sigma_i = \sigma_m$ (Para el reactivo i).

La aportación de cada reactivo a la velocidad de la reacción viene determinada por el exponente cinético individual.

4.4.2.- Exponente cinético para reacciones Reversibles.-

En el caso de que la reacción sea del tipo Reversible como siguiente:



Una vez determinado el exponente cinético de varias reacciones Reversibles, hemos llegado a una serie de condiciones:

- a) Los valores del exponente cinético aumentan a partir de un valor inicial mínimo.
- b) El valor inicial del exponente cinético coincide con el de una reacción Irreversible,

$$n_{rev}^0 = n_{irrev}^0$$

- c) Los valores que va adquiriendo el exponente cinético a medida que transcurre la reacción es:

$$n_{\text{rev.}} = n_{\text{irrev.}} + n_{\phi}$$

$$n_{\text{irrev.}} = n_A + n_B \cdot \sigma_m = n_1$$

$$n_{\phi} = \text{Ln} (1 - (k_2/k_1) \cdot G(X)) / \text{Ln} X$$

donde la función G(X) es:

$$G(X) = (1 - X)^{n_2} / X^{n_1}$$

y el valor de n_2 viene determinado por la expresión:

$$n_2 = n_C + n_D$$

La constante k_1 es:

$$k_1 = k_1^S \cdot (A)_O^{n-1} \cdot (1/M_B^O)^{n_B}$$

donde n viene determinado por la expresión:

$$n = n_A + n_B$$

El valor de k_2 , constante del segundo miembro de la reacción Reversible, será:

$$k_2 = k_2^S \cdot (A)_O^{n_2-1} \cdot (c/a)^{n_C} \cdot (d/a)^{n_D}$$

d) Normalmente no conocemos los valores de k_1 y k_2 por lo que se hace necesario el sustituirlo por otra expresión más sencilla y fácil de determinar. Un dato que se puede determinar en la experimentación es el de X_e , valor de la no conversión en el equilibrio, por lo que podemos sustituir el valor de k_1 y k_2 por:

$$k_2/k_1 = X_e^{n_1} / (1 - X_e)^{n_2}$$

donde n_1^e , es el valor de n_1 en el equilibrio.

De esta forma el exponente cinético debido a la contribución de la reversibilidad nos queda como sigue:

$$n_\phi = \text{Ln} \left(1 - \frac{X^{n_1^e} \cdot (1-X)^{n_2}}{X^{n_1} \cdot (1-X_e)^{n_2}} \right) / \text{Ln } X$$

donde las únicas incógnitas son los valores de los ordenes n_C y n_D . Tanteando dichos valores y comparándolos frente a los valores reales, podemos determinar el ajuste de dichos ordenes respecto a los valores reales.

4.4.3.- Exponente cinético para el caso de una reacción Hiperbólica

La ecuación cinética para el caso de una reacción de tipo Hiperbólico es:

$$- d(A)/dt = \frac{k_1^S \cdot (A)^{n_A} \cdot (B)^{n_B} - k_2^S \cdot (C)^{n_C} \cdot (D)^{n_D}}{1 + k_3^S \cdot (A)^{n_3} + k_4^S \cdot (B)^{n_4} + k_5^S \cdot (C)^{n_5} + k_6^S \cdot (D)^{n_6}}$$

Se observa que la contribución al exponente cinético no solo será la debido a la parte reversible, sino también a la función del denominador de la ecuación cinética, con lo que el exponente cinético vendrá dado por el término siguiente:

$$n_{\text{hip.}} = n_{\text{irrev.}} + n_\phi + n_{\text{func.}}$$

donde el valor de $n_{\text{func.}}$, vendrá dado por la función del denominador que en cada caso será distinta, y es la contribución al exponente cinético hiperbólico de la función del denominador.

En el capítulo SEXTO, desarrollaremos una teoría que permitirá calcular el exponente cinético Hiperbólico y poder determinar en cada caso, el valor de la contribución de $n_{func.}$, en las reacciones de este tipo.

TITULO 3º PARTE EXPERIMENTAL.

Como ya se dijo en la introducción, el objetivo de esta Tesis es desarrollar unos métodos generales para establecer la ecuación cinética y el posible mecanismo de una reacción química, por el ajuste de los datos experimentales Composición-Tiempo, a una temperatura constante.

Las partes que estudiaremos con detalle en esta parte experimental, que nos va a permitir identificar una reacción química, son las siguientes:

- PRIMERA PARTE: Método de las velocidades iniciales para identificar el tipo de reacción y determinación de datos cinéticos.
- SEGUNDA PARTE: Método del exponente cinético que permite reafirmarla clasificación anterior y la determinación de los datos cinéticos que nos faltan.
- TERCERA PARTE: Estudio detallado del posible mecanismo con las constantes determinadas anteriormente.

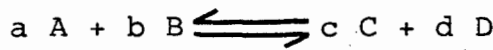
La base que nos ha permitido desarrollar esta Tesis son los trabajos llevados a cabo por el Dr. D. Cristobal Gracia Blairzi, sobre Simulación de Cinética de Reacciones Químicas, presentado en la 21ª Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física y Química, y director de esta Tesis.

CAPITULO 5º.- RESOLUCION DE ECUACIONES HIPERBOLICAS BASADO EN EL CONOCIMIENTO DE LAS VELOCIDADES INICIALES.-

5.1.- Método de trabajo.Determinación de los parámetros cinéticos basado en el conocimiento de la velocidad inicial.-

Para poder explicar el método en que está basado elijamos una ecuación cinética de modelo Hiperbólico y determinemos su velocidad inicial, transformándola después en No Conversión:

Sea:



su ecuación cinética de tipo Hiperbólico es:

$$- d(A)/dt = \frac{k' \cdot (A)^{n_A} \cdot (B)^{n_B} - k'' \cdot (C)^{n_C} \cdot (D)^{n_D}}{[a + k^3 \cdot (A)^{n'_A} + k^4 \cdot (B)^{n'_B} + k^5 \cdot (C)^{n'_C} + k^6 \cdot (D)^{n'_D}]^v}$$

la velocidad inicial es:

$$[-d(A)/dt]_0 = \frac{k' \cdot (A)_0^{n_A} \cdot (B)_0^{n_B}}{[a + k^3 \cdot (A)_0^{n'_A} + k^4 \cdot (B)_0^{n'_B}]^v}$$

la ecuación anterior transformada en no conversión, es:

$$[-dx/dt]_0 = \frac{k' \cdot (A)_0^{n_A + n_B - 1} \cdot [1/M_B^0]^{n_B}}{[a + k^3 \cdot (A)_0^{n'_A} + k^4 \cdot (A)_0^{n'_B} \cdot [1/M_B^0]^{n'_B}]^v}$$

Para estudiar analíticamente la ecuación anterior es necesario linealizarla, por lo que se ordena de la forma siguiente y teniendo en cuenta que el valor de (a), solo puede ser el de 0.0 y 1.0.

$$\sqrt{\frac{(A)_{O}^{n_A+n_B-1} \cdot (1/M_B^O)^{n_B}}{[-r_X]_O}} = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot (A)_{O}^{n'_A} + \alpha_2 \cdot (A)_{O}^{n'_B} \cdot [1/M_B^O]^{n'_B}$$

donde tenemos que:

$$Z = \sqrt{\frac{(A)_{O}^{n_A+n_B-1} \cdot (1/M_B^O)^{n_B}}{[-r_X]_O}}$$

$$W_1 = (A)_{O}^{n'_A}$$

$$W_2 = (A)_{O}^{n'_B} \cdot [1/M_B^O]^{n'_B}$$

$$\alpha_0 = [a/\sqrt{k'}]$$

$$\alpha_1 = [k^3/\sqrt{k'}]$$

$$\alpha_2 = [k^4/\sqrt{k'}]$$

La ecuación anterior puesta de esta forma se puede linealizar, escribiéndola de forma simplificada:

$$Z = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot W_1 + \alpha_2 \cdot W_2$$

Aplicando el método de los mínimos cuadrados como criterio de ajuste, para calcular el valor de los parámetros de la regresión, se llega a establecer el sistema de ecuaciones siguientes:

$$\begin{aligned} \sum_i Z_i &= N \cdot \alpha_0 + \alpha_1 \cdot \sum_i W_{1i} + \alpha_2 \cdot \sum_i W_{2i} \\ \sum_i Z_i \cdot W_{1i} &= \alpha_0 \cdot \sum_i W_{1i} + \alpha_1 \cdot \sum_i W_{1i}^2 + \alpha_2 \cdot \sum_i W_{1i} \cdot W_{2i} \\ \sum_i Z_i \cdot W_{2i} &= \alpha_0 \cdot \sum_i W_{2i} + \alpha_1 \cdot \sum_i W_{1i} \cdot W_{2i} + \alpha_2 \cdot \sum_i W_{2i}^2 \end{aligned}$$

para N puntos.

Para poder llevar a efecto el cálculo de los parámetros de la ecuación anterior, linealizada, se hace necesario el suponer los valores de los respectivos órdenes para una experiencia determinada de $(A)_0$ y M_B^0 .

Este sistema de ecuaciones, mismo número de ecuaciones que de incógnitas, parámetros de regresión; se resuelve aplicando un programa de Regresión Lineal Múltiple. En el Anexo N° II, se describe un programa base, utilizado para resolver este problema escrito en BASIC.

Una vez calculado el valor de los parámetros, se puede estimar la validez del modelo ensayado, por medio del coeficiente de correlación múltiple, R_c :

$$R_c = \sqrt{\frac{\sum (Y_i - \bar{Y}_i)^2}{\sum (Y_{\text{exp.}} - \bar{Y}_i)^2}}$$

La magnitud de R_c , debe variar de forma que se acerque a el valor óptimo de $R_c=1.0$, siendo el valor más próximo a 1.0, el que indica mejor ajuste.

En consecuencia para diferentes valores experimentales y de experiencias diferentes donde se cambia los valores de $(A)_0$ y M_B^0 y obteniendo de cada experiencia los valores correspondientes de $[-r_X]_0$, que permite aplicar la regresión lineal múltiple y elegir el modelo de ecuación cinética que mejor se ajuste a los datos experimentales, cumpliendo las siguientes condiciones:

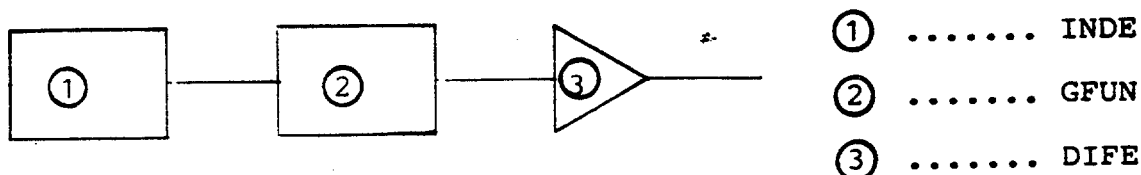
- a) Todas las constantes, que tuviera, la ecuación cinética deben ser distintas de cero.
- b) Si además, se desea realizar un ajuste mecanístico, no simplemente empírico, las constantes citadas deben ser todas mayores que cero.

5.2.- Programa de cálculo.-

A continuación pasamos a explicar con detalle el programa de cálculo, en la Figura 5-1, tenemos el diagrama de flujo de dicho programa; a continuación pasamos a describir el programa que ha sido elaborado en BASIC.

5.2.1.- Funcionamiento del programa.-

El primer paso del programa es leer los datos que en este caso se refieren a, la concentración inicial del reactivo limitante y la relación molar entre los reactivos M_B^O ; además de los dos anteriores se hace necesario el determinar la velocidad inicial, esto como ya hemos explicado se puede hacer con el sencillo programa de SIMULACION ANALOGICA siguiente:



Para los datos del GFUN utilizaremos los datos experimentales, NO CONVERSION-TIEMPO, de la experiencia obtenida en el laboratorio, para una experiencia de $(A)_O$ y M_B^O . Repetiremos las experiencias e iremos obteniendo valores de velocidades iniciales, para diferentes valores de $(A)_O$ y M_B^O ; estos tres datos son los datos que leera inicialmente el programa.

Para poder trabajar con más comodidad en el ordenador se han hecho las siguientes simplificaciones:

$$n_A = n_1 \quad n_B = n_2 \quad n'_A = q_1 \quad n'_B = q_2 \quad v = v$$

No queda sino aplicar la regresión lineal múltiple, propuesta anteriormente, naturalmente el conjunto de operaciones que se recoge como cálculo de $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2$ y Rc , es una subrutina, a la que es necesario aplicar el cálculo, teniendo en cuenta que todos los datos experimentales, de que se dispone.

LECTURA DE DATOS

IND A=0

$n_1=0$
IND B=0

⑥

$n_2=0$
IND C=0

⑤

$q_1=0$
IND D=0

④

$q_2=0$
IND E=0

③

$v=0$
IND F=0

②

CALCULA
 $\alpha_0 \alpha_1 \alpha_2$

CALCULA
 R_c

IND A=0

Si

$m_1=n_1$
 $m_2=n_2$
 $m_3=q_1$
 $m_4=q_2$
 $m_5=v$
 $Co=R_c$

No

$R_c > Co$

No

Si

⑦

⑧

Figura:5-1

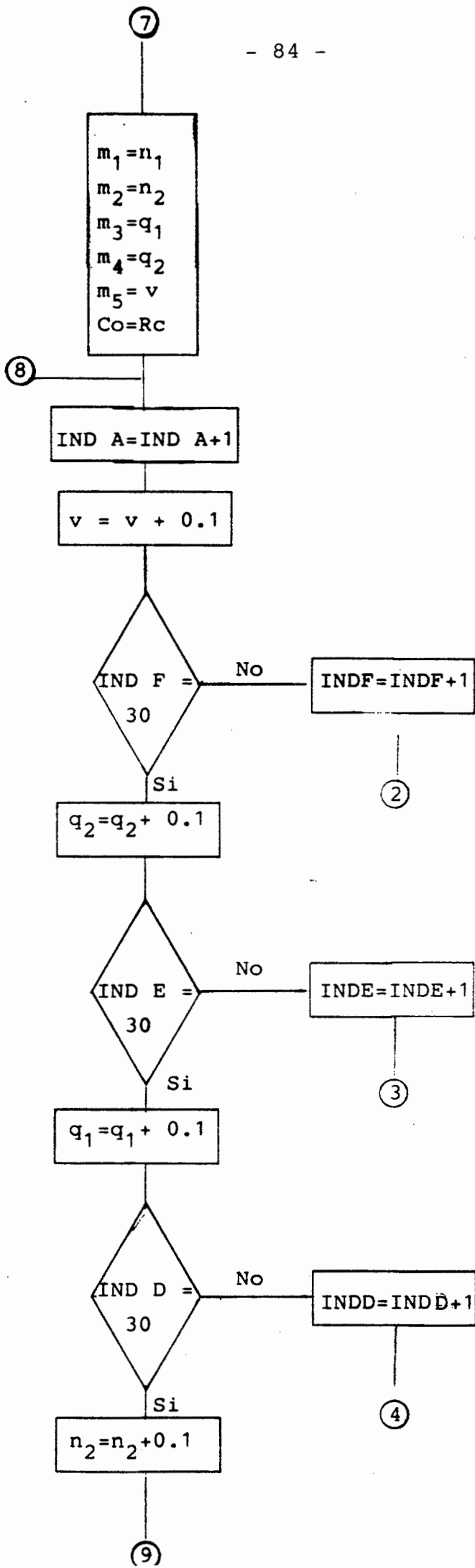


Figura:5-2

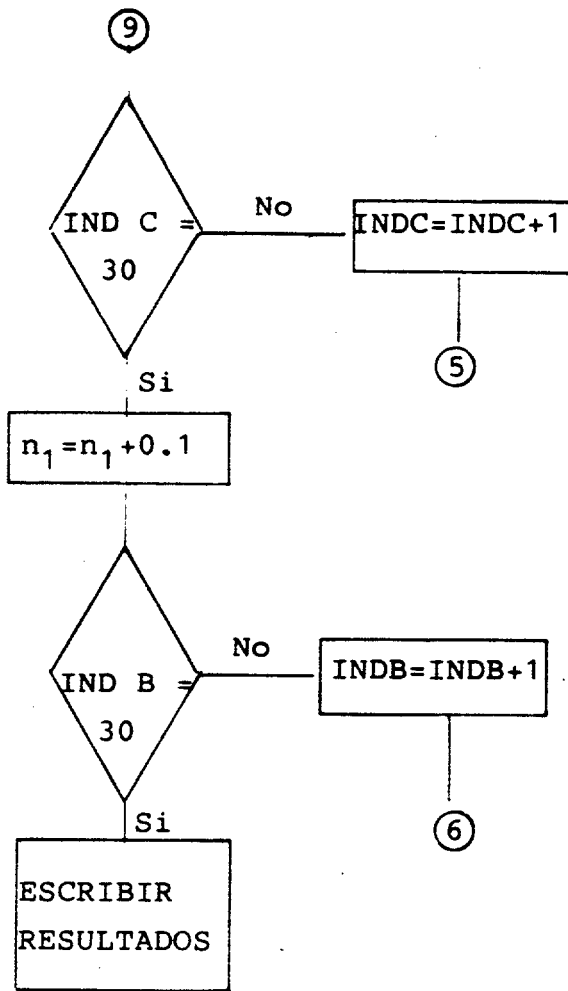


Figura:5-3

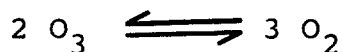
Los exponentes se harán cambiar en incrementos de 0.1 en 0.1, probando todas las configuraciones posibles entre 0.0 y 3.0, que son los valores que normalmente pueden adoptar, excepción hecha con v , que empieza en 0.1, ya que el valor de $1/v$, de la raíz nos daría infinito para el valor de v igual a cero.

5.3.- Aplicación del método de trabajo, para resolver ecuaciones Hiperbólicas, basado en el conocimiento de las velocidades iniciales.-

A continuación vamos a exponer la aplicación del método de trabajo, para cada uno de los cuatro grupos que hemos encontrado en en 3.7 y 3.8.

5.3.1.- Modelo Hiperbólico Irreversible. Caso de un reactivo. Velocidad inicial de tipo Potencial constante.-

De los caso encontrados en la bibliografía y de lo exp esto en 3.7.1, hemos elegido la experiencia de descomposición del OZONO.



los datos experimentales fueron:

$(\text{O}_3)_0$	0.1	0.5	1.0	2.0	10.0
------------------	-----	-----	-----	-----	------

a continuación vamos a tabular los valores siguientes:

a) Tiempo de reacción, b) La no conversión, c) La velocidad de no conversión, d) La velocidad inicial (para $X= 1.000$), e) La velocidad relativa, f) El exponente cinético.

Para la concentración de $(O_3)_0=0.1$, la velocidad inicial viene dada por:

$$(-r_X)_0 = 4.142605E-03$$

t	X	$(-r_X)$	Yr	n
0.246	0.999	3.9818E-03	0.96118	39.564
81.432	0.899	6.8775E-04	0.16601	16.864
312.573	0.799	3.0405E-04	0.07339	11.639
776.168	0.699	1.6156E-04	0.03900	9.059
1612.641	0.599	9.0867E-05	0.02193	7.453
3097.738	0.499	5.1097E-05	0.01233	6.322
5816.708	0.399	2.7459E-05	0.00662	5.459
11132.012	0.299	1.3299E-05	0.00321	4.755
23258.247	0.199	5.1789E-06	0.00125	4.140

Para la concentración de $(O_3)_0=0.5$, la velocidad inicial viene dada por :

$$(-r_X)_0 = 4.142605E-03$$

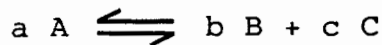
t	X	$(-r_X)$	Yr	n
0.246	0.999	3.9818E-03	0.96118	39.564
81.432	0.899	6.8775E-04	0.16601	16.864
312.573	0.799	3.0405E-04	0.07339	11.639
776.168	0.699	1.6156E-04	0.03900	9.059
1612.641	0.599	9.0867E-05	0.02193	7.453
3097.738	0.499	5.1097E-05	0.01233	6.322
5816.708	0.399	2.7459E-05	0.00662	5.459
11132.012	0.299	1.3299E-05	0.00321	4.755
23258.247	0.199	5.1789E-06	0.00125	4.140

De lo anterior se observa que la velocidad no depende de la concentración del reactivo, por eso todas las experiencias que se realizaron en el laboratorio, nos dieron la misma velocidad y por tanto la misma velocidad inicial, es decir:

$$[-dX/dt]_0 = 4.142605E-03$$

En este caso la velocidad inicial no suministra mucha información sobre los ordenes de reacción, como vamos a ver a continuación.

Sea una reacción tal como:



su velocidad de no conversión inicial es:

$$[-dX/dt]_0 = \frac{k' \cdot (A)_0^{n-1}}{[a + k^3 \cdot (A)_0^{n_A}]}^v$$

es evidente que para que la velocidad inicial sea constante y no dependa de la concentración inicial del reactivo, se tendrá que cumplir lo siguiente:

$$a) [a + k^3 \cdot (A)_0^{n_A}'] = [k^3 \cdot (A)_0^{n_A}']$$

$$b) (A)_0^{n_A-1} = [(A)_0^{n_A}']^v ; \text{ lo que implica,}$$

$$n_A = 1.0 + v \cdot n_A'$$

c) Cumpliendo las condiciones a) y b), tenemos que la velocidad inicial es:

$$[-dX/dt]_0 = k' / [k^3]^v$$

Como se observa en este caso basta que los órdenes de reacción cumplan la condición de b), para que el coeficiente de

correlación múltiple sea óptimo, esta relación la cumplen los siguientes valores más probables:

<u>Ordenes</u>	<u>1ª Experiencia</u>	<u>2ª Experiencia</u>
n_{O_3}	2.0	1.5
n'_A	1.0	0.5
v	1.0	1.0

las experiencias anteriores cumplen la condición b), a saber:

$$n_{O_3} = 1.0 + v \cdot n'_A$$

$$2.0 = 1.0 + 1.0 \times 1.0$$

$$1.5 = 1.0 + 1.0 \times 0.5$$

A continuación vamos a exponer de forma tabular las experiencias realizadas, donde comprobaremos lo anteriormente expuesto. Aplicando el método general con objeto de linealizar la siguiente ecuación:

$$\sqrt{\frac{(A)_{O_A}^{n_A-1}}{[-r_X]_O}} = [a/\sqrt{k'}] + [k^3/\sqrt{k'}] \cdot (A)_{O_A}^{n'_A}$$

que escrita en forma linealizada queda como:

$$Z = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot W_1$$

n_A	n'_A	v	$(-r_X)_O$	$(A)_O$	Z	W_1	Rc	α_0	α_1
0.5	1.0	0.5	4.142605E-03	0.1	582710.00	0.1			
			4.142605E-03	0.5	116542.13	0.5			
			4.142605E-03	1.0	58271.06	1.0			
			4.142605E-03	2.0	29135.53	2.0			
			4.142605E-03	10.0	5827.11	10.0	0.4686	232772.7	-27307.17
2.0	1.0	1.0	4.142605E-03	0.1	24.14	0.1			
			4.142605E-03	0.5	120.69	0.5			
			4.142605E-03	1.0	241.39	1.0			
			4.142605E-03	2.0	482.79	2.0			
			4.142605E-03	10.0	2413.94	10.0	0.9999	0.0000	241.394
1.5	0.5	1.0	4.142605E-03	0.1	76.33	0.3162			
			4.142605E-03	0.5	170.69	0.7071			
			4.142605E-03	1.0	241.39	1.0000			
			4.142605E-03	2.0	341.38	1.4142			
			4.142605E-03	10.0	763.35	3.1622	0.9999	0.000148	241.398

En este caso nos queda la duda de ver cual es el resultado correcto, ya que para los casos,

$$n_{O_3} = 2.0 \quad \text{y} \quad n'_A = 1.0 \quad \text{Rc} = 0.9999$$

y

$$n_{O_3} = 1.5 \quad \text{y} \quad n'_A = 0.5 \quad \text{Rc} = 0.9999$$

Es decir con el método de las velocidades iniciales no podemos determinar cual es el correcto, por lo que se hace necesario, utilizar el método del Exponente Cinético, como veremos en la SEGUNDA PARTE, para poder determinar el verdadero valor de los ordenes.

Si elegimos los primeros valores tenemos:

$$\alpha_1 = [k^3/k'] = 241.394 \quad (\text{Ya que } v=1.0)$$

Y la ecuación cinética se nos queda como sigue:

$$[-dx/dt]_0 = \frac{(A)_0^{2-1}}{[0.0 + 241.394 \cdot (A)_0]^{1.0}} = 4.1426E-03$$

Si elegimos los valores de la segunda experiencia la ecuación cinética se nos queda como sigue:

$$[-dx/dt]_0 = \frac{(A)_0^{1.5-1}}{[0.0 + 241.398 \cdot (A)_0^{0.5}]^{1.0}} = 4.14253E-03$$

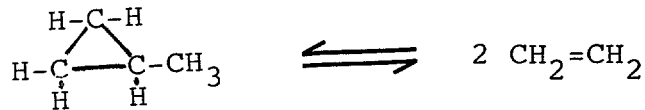
Se observa que hemos despreciado en primera instancia el valor de α_0 , ya que es muy pequeño frente al de α_1 .

Como se observa en los dos casos la velocidad inicial es la misma, por lo que queda la duda de cual es la correcta. Con la aplicación del método del Exponente cinético, quedará claro cual es la correcta.

5.3.2.- Modelo Hiperbólico Irreversible.Caso de un reactivo.

Velocidad inicial de tipo Hiperbólica.-

De los casos encontrados en la bibliografía y de lo expuesto en 3.4.2, hemos elegido la experiencia realizada para obtener el Eteno a partir del Metilciclo propano (MCP).



las experiencias realizadas, para la obtención de los datos experimentales fueron:

(MCP) ₀ · 10 ³	3.02	0.133	0.0176	0.00823	0.00169	0.000846
(mol/l)						

Pasamos a continuación a tabular los valores siguientes

- a) Tiempo de reacción, b) La no conversión, c) La velocidad de no conversión, d) La velocidad inicial para X=1.000, e) La velocidad relativa, f) El exponente cinético.

Para la concentración de $(MCP)_0 = 3.02E-3$, la velocidad inicial viene dada por: $(-r_X)_0 = 5.326E-5$

t	X	$(-r_X)$	Yr	n
18.78	0.999	5.321E-05	0.9998	1.001
1999.01	0.899	4.788E-05	0.8989	1.001
4217.95	0.799	4.255E-05	0.7988	1.001
6732.29	0.699	3.722E-05	0.6988	1.001
9623.98	0.599	3.189E-05	0.5987	1.001
13055.45	0.499	2.656E-05	0.4986	1.001
17286.69	0.399	2.123E-05	0.3985	1.001
22727.39	0.299	1.590E-05	0.2984	1.002
30345.82	0.199	1.057E-05	0.1984	1.002

Para la concentración de $(MCP)_0 = 1.33E-4$, la velocidad inicial viene dada por : $(-r_X)_0 = 5.236E-05$

t	X	$(-r_X)$	Yr	n
19.10	0.999	5.231E-05	0.9990	1.018
2035.23	0.899	4.698E-05	0.8972	1.019
4299.13	0.799	4.166E-05	0.7955	1.020
6871.28	0.699	3.633E-05	0.6937	1.021
9839.76	0.599	3.100E-05	0.5920	1.023
13379.06	0.499	2.568E-05	0.4903	1.025
17773.40	0.399	2.035E-05	0.3887	1.029
23485.60	0.299	1.503E-05	0.2871	1.034
31643.19	0.199	0.973E-05	0.1858	1.043

Para la concentración de $(MCP)_0 = 1.76E-05$, la velocidad inicial viene dada por: $(-r_X)_0 = 4.693E-05$

t	X	$(-r_X)$	Yr	n
21.31	0.999	4.688E-05	0.9989	1.120
2283.59	0.899	4.163E-05	0.8871	1.125
4855.97	0.799	3.640E-05	0.7757	1.132
7824.62	0.699	3.120E-05	0.6648	1.140
11319.73	0.599	2.603E-05	0.5546	1.150
15598.65	0.499	2.091E-05	0.4455	1.163
21111.73	0.399	1.587E-05	0.3381	1.180
28686.05	0.299	1.096E-05	0.2335	1.205
40541.71	0.199	0.630E-05	0.1343	1.243

Para la concentración de $(MCP)_0 = 8.23E-06$, la velocidad inicial viene dada por: $(-r_X)_0 = 4.131E-05$

t	X	$(-r_X)$	Yr	n
24.22	0.999	4.126E-05	0.9988	1.225
2609.49	0.899	3.622E-05	0.8768	1.235
5586.53	0.799	3.124E-05	0.7562	1.245
9075.55	0.699	2.632E-05	0.6372	1.258
13261.69	0.599	2.150E-05	0.5206	1.274
18511.11	0.499	1.681E-05	0.4070	1.293
25492.13	0.399	1.231E-05	0.2980	1.318
35509.85	0.299	0.808E-05	0.1957	1.351
52217.95	0.199	0.134E-05	0.1044	1.400

Para la concentración de $(MCP)_0 = 1.69E-06$, la velocidad inicial

viene dada por: $(-r_X)_0 = 2.207E-05$

t	X	$(-r_X)$	Yr	n
45.33	0.999	2.204E-05	0.9984	1.586
4978.40	0.899	1.862E-05	0.8435	1.599
10897.66	0.799	1.537E-05	0.6964	1.613
18168.34	0.699	1.232E-05	0.5582	1.628
27377.44	0.599	0.950E-05	0.4303	1.646
39681.25	0.499	0.694E-05	0.3142	1.665
57332.53	0.399	0.468E-05	0.2120	1.688
85110.87	0.299	0.278E-05	0.1260	1.716
137090.52	0.199	0.131E-05	0.0593	1.750

Para la concentración de $(MCP)_0 = 8.46E-07$, la velocidad inicial

viene dada por: $(-r_X)_0 = 1.393E-05$

t	X	$(-r_X)$	Yr	n
71.82	0.999	1.391E-05	0.9983	1.739
7952.34	0.899	1.157E-05	0.8301	1.749
17565.32	0.799	0.939E-05	0.6738	1.759
29500.74	0.699	0.739E-05	0.5303	1.771
45098.84	0.599	0.559E-05	0.4008	1.784
66258.98	0.499	0.399E-05	0.2865	1.798
97306.08	0.399	0.263E-05	0.1889	1.814
147381.71	0.299	0.153E-05	0.1095	1.832
243642.50	0.199	0.070E-05	0.0501	1.854

Si representamos gráficamente la velocidad inicial de la no conversión, frente a la concentración inicial del reactivo nos encontraremos con la gráfica siguiente.

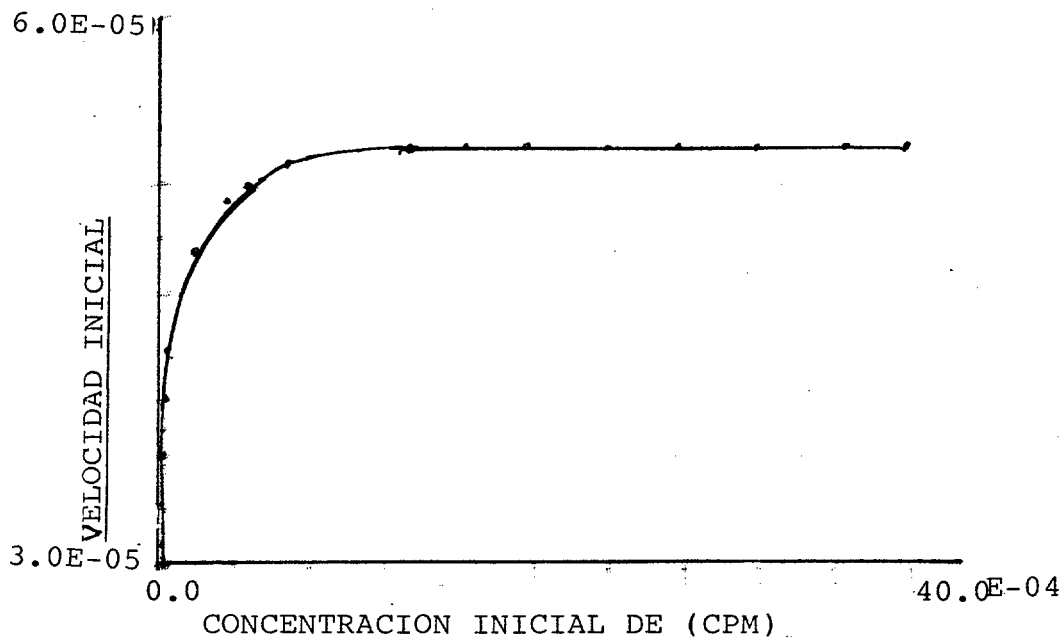


Figura:5-4

Si lo que representamos es el logaritmo de la velocidad inicial frente al logaritmo de la concentración inicial del reactivo, nos encontraremos con:

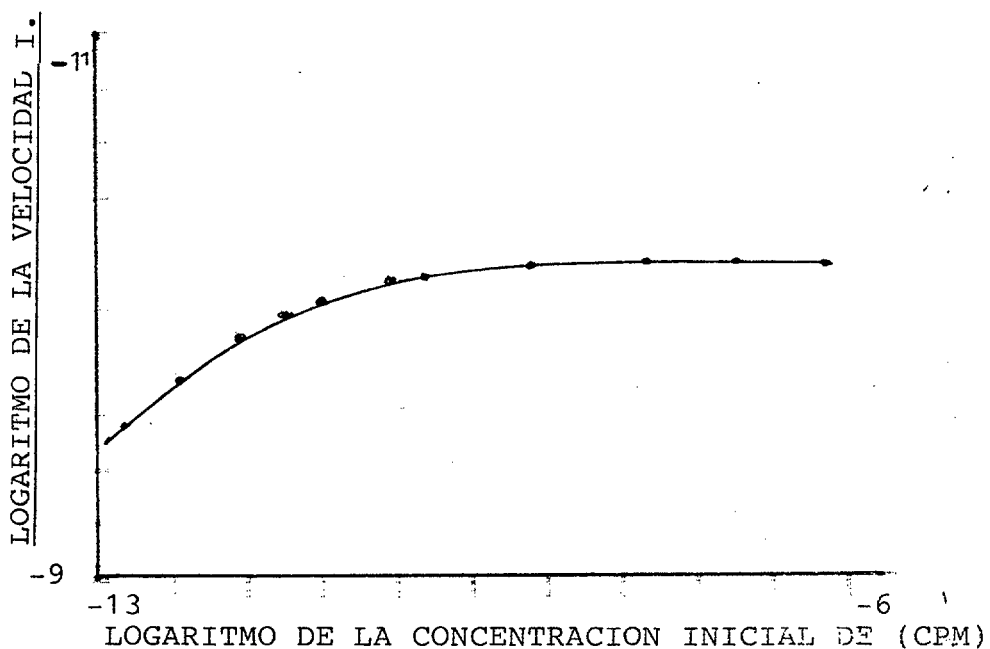


Figura:5-5

Si observamos la figura 5-2, vemos que a medida que la concentración de (AZO) aumenta la velocidad inicial y está va tendiendo a un valor constante, que denominaremos $(-r_{XO})_{\infty}$. Este comportamiento es típico de la descomposición de los reactivos monomoleculares que parecen en principio que son de primer orden, siendo realmente reacciones en cadena, en la que la primera etapa es monomolecular y dando radicales libres.

Si lo que observamos ahora es la gráfica 5-3, en la que tenemos representado el logaritmo de la velocidad inicial frente al logaritmo de la concentración del M.C. PROPANO; obtenemos que $\ln \frac{(-r_X)_0}{(MCP)_0^{n_A}}$ es lineal, lo que confirma la existencia de alguna función en el denominador de la ecuación cinética, que hace que no sea una recta, es decir:

$$\ln [-r_X]_0 = \ln k + (n_A - 1) \cdot \ln (A)_0 - \ln F$$

siendo F, la función del denominador de la ecuación cinética. Esto hace que la representación gráfica no sea una recta, comportamiento típico de las reacciones hiperbólicas.

El objetivo es linealizar la siguiente ecuación:

$$\sqrt[n_A]{\frac{(MCP)_0^{n_A - 1}}{[-r_X]_0}} = k^3 / [k']^V + k^4 / [k']^V \cdot (MCP)_0^{n_A}$$

es decir la ecuación linealizada, queda como sigue:

$$Z = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot W_1$$

donde tenemos:

$$Z = \sqrt[n_A]{\frac{(MCP)_0^{n_A - 1}}{[-r_X]_0}} \quad Y \quad W_1 = (MCP)_0^{n_A}$$

n_A	n'_A	v	$(-r_X)_O$	$(MCP)_O$	Z	W_1	Rc	α_0	α_1
0.5	1.0	0.5	5.326E-05	3.02E-03	1.167E+11	3.02E-03	0.267	1.50E+15	-5.2E+17
			5.236E-05	1.33E-04	2.742E+12	1.33E-04			
			4.693E-05	1.76E-05	2.579E+13	1.76E-05			
			4.131E-05	8.23E-06	7.120E+13	8.23E-06			
			2.270E-05	1.69E-06	1.148E+15	1.69E-06			
			1.393E-05	8.46E-07	6.091E+15	8.46E-07			
1.0	1.0	1.0	5.326E-05	3.02E-03	18775.81	3.02E-03	0.359	3.6E+4	-6.13E+6
			5.236E-05	1.33E-04	19098.54	1.33E-04			
			4.693E-05	1.76E-05	21308.33	1.76E-05			
			4.131E-05	8.23E-06	24207.21	8.23E-05			
			2.270E-05	1.69E-06	44052.86	1.69E-05			
			1.393E-05	8.46E-07	71787.51	8.46E-07			

- 69 -

λ_A	n'_A	v	$(-r_X)_0$	$(MCP)_0$	Z	W_1	Rc	α_0	α_1
2.0	1.0	1.0	5.326E-05	3.02E-03	56.7029	3.02E-05	0.9999	0.0444	18761.09
			5.236E-05	1.33E-04	2.5401	1.33E-04			
			4.693E-05	1.76E-05	0.3750	1.76E-05			
			4.131E-05	8.23E-06	0.1992	8.23E-06			
			2.270E-05	1.69E-06	0.0744	1.69E-06			
			1.393E-05	8.46E-07	0.0607	8.46E-07			

De los valores encontrados aplicando la Regresión Lineal múltiple, tenemos:

$$z = \sqrt{\frac{(MCP)_0^{2-1}}{[-r_X]_0}}$$

$$W_1 = (MCP)_0^1$$

$$\alpha_0 = 1.0/[k'_S]^V = 0.0444$$

$$\alpha_1 = k_S^3/[k'_S]^V = 18761.09$$

$$v = 1.0$$

con lo que la ecuación cinética se queda como sigue:

$$[-dx/dt]_0 = \frac{(MCP)_0^{2-1}}{0.0444 + 18761.09 \cdot (MCP)_0^{1.0}}$$

operando la ecuación anterior tenemos:

$$[-dx/dt]_0 = \frac{22.52 \cdot (MCP)_0^{2-1}}{1.0 + 4.22E+05 \cdot (MCP)_0}$$

Calculando los valores de la velocidad inicial con los valores de $(MCP)_0$, y sustituidos en la ecuación que acabamos de obtener, nos dará el error de la ecuación frente a los datos experimentales, obtenidos anteriormente.

Para obtener el error utilizaremos la siguiente expresión:

$$\text{Error Relativo} = \frac{\text{Valor Experimental} - \text{valor Ecuación}}{\text{Valor Experimental}}$$

expresaremos el error en tanto por ciento.

DETERMINACION DE LOS ERRORES DE LA VELOCIDAD INICIAL: VALORES EXPERIMENTALES FRENTE A LOS DE LA ECUACION

	V. Experimenten.	V. Ecuación	Error	V. Experimental	V. Ecuación	Error
(CPM) ₀	3.02E-3			8.23E-06		
$[-r_X]_0$	5.326E-05	5.332E-05	0.11 %	4.131E-05	4.143E-05	0.29 %
(CPM) ₀	0.133E-3			1.690E-06		
$[-r_X]_0$	5.236E-05	5.243E-05	0.13 %	2.270E-05	2.221E-05	2.10 %
(CPM) ₀	1.76E--5			8.460E-07		
$-r_X]_0$	4.693E-05	4.703E-05	0.21 %	1.393E-05	1.403E-05	0.71 %

De lo que se observa, los valores experimentales y los calculados mediante la ecuación nos dan errores que permiten dar como buena los parametros encontrados anteriormente. Los valores son:

$$n_A = 2.0 \quad n'_A = 1.0 \quad v = 1.0 \quad 1/[k'_S]^V = 0.0444 \quad k_S^3/[k'_S]^V = 18761.09$$

5.3.2.1.-Estudio teórico de las reacciones Irreversibles de descomposición monomoleculares.-

Es interesante recalcar, que para este tipo de reacciones hemos encontrado en la bibliografía consultada gran cantidad de reacciones y es por lo que pasamos a continuación a estudiar en profundidad este tipo de reacciones.

Para todos los casos encontrados la ecuación cinética encontrada tiene la forma siguiente:

$$-d(A)/dt = \frac{k' \cdot (A)^2}{1.0 + k^3 \cdot (A)}$$

En este tipo de reacciones se ha encontrado experimentalmente por Lindemann F.A., Slater N.B. y Hinshelwood C.N., que a bajas concentraciones la reacción se comporta como una reacción de segundo orden, mientras que a concentraciones altas se comporta como una reacción de primer orden, para una experiencia determinada. Esto hace pensar en lo siguiente:

- A baja concentración:

$$-d(A)/dt = k' \cdot (A)^2$$

esto implica que: $1.0 + k^3 \cdot (A) = 1.0$

- A alta concentración:

$$-d(A)/dt = k'' \cdot (A)$$

esto implica que: $1.0 + k^3 \cdot (A) = k^3 \cdot (A)$

Al observar experimentalmente que para diferentes valores de $(A)_0$, el valor de k'' va cambiando, lo que hace pensar que es una función de la concentración inicial $(A)_0$, por lo que hemos pensado en desarrollar una teoría, que permita calcular los valores de las constantes de la ecuación cinética.

La ecuación cinética podemos ponerla de la siguiente forma en función de la concentración:

$$- d(A)/dt = \frac{k' \cdot (A)}{1.0 + k^3 \cdot (A)} \cdot (A) = k'' \cdot (A)$$

Si pasamos la ecuación anterior a no conversión tendremos la siguiente expresión:

$$- dx/dt = \frac{k' \cdot (A)_0 \cdot X}{1.0 + k^3 \cdot (A)_0 \cdot X} \cdot X = k'' \cdot X$$

El valor inicial de la velocidad de no conversión será:

$$[-dx/dt]_0 = k''_0$$

donde el valor de k''_0 , viene dado por la expresión:

$$k''_0 = \frac{k' \cdot (A)_0}{1.0 + k^3 \cdot (A)_0}$$

Si representamos gráficamente el valor de k''_0 , frente a los valores de $(A)_0$ concentración inicial del reactivo, obtendremos el valor ya comentado de $(-r_{X0})_\infty = (k''_0)_\infty$, que en este caso el valor es $5.32E-05$. Sobre la curva obtenida sería interesante determinar el valor límite a que tiende k''_0 , sea la mitad, por lo que vamos a exponer a continuación.

$$k''_0 = \frac{k' \cdot (A)_0}{1.0 + k^3 \cdot (A)_0} = \frac{[k'/k^3]}{[1.0/(k^3 \cdot (A)_0)] + 1.0} = \frac{(k''_0)_\infty}{[1.0/(k^3 \cdot (A)_0)] + 1.0}$$

ya que el valor de $(k''_0)_\infty = k'/k^3$

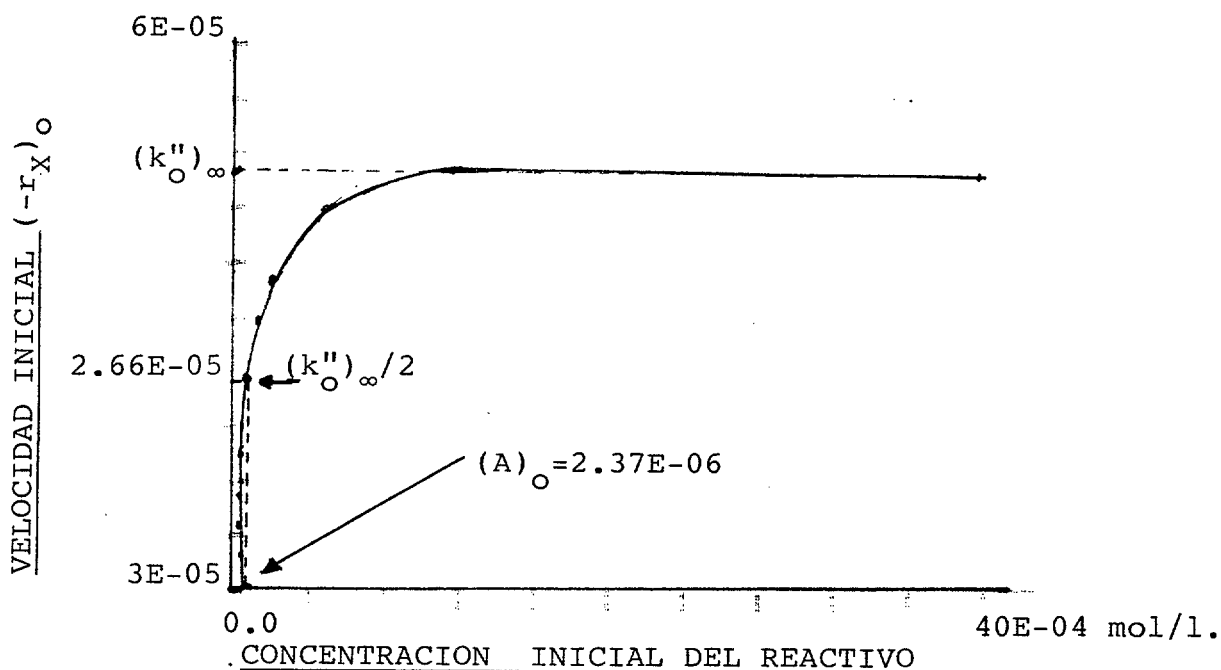


Figura:5-6

Se observa en la figura 5. ,que el valor de la concentración inicial del reactivo que hace que:

$$k''_0 = (k''_0)_\infty / 2 = 5.32E-05 / 2 = 2.66E-05$$

es de:

$$(A)_0 = 2.37E-06 \text{ mol/l.}$$

Para poder determinar el valor de k_s^3 tendremos que hacer lo siguiente:

$$k''_0 = \frac{(k''_0)_\infty}{[1.0 / (k_s^3 \cdot (A)_0^4)] + 1.0} = \frac{(k''_0)_\infty}{2.0}$$

de donde despejando el valor de k_s^3 ,tenemos

$$k_s^3 = 1 / (A)_0^4 \left[\text{valor de } (A)_0^4, \text{ que } k''_0 = \frac{(k''_0)_\infty}{2.0} \right]$$

$$k_s^3 = 1 / (2.37E-06)^4 = 4.219E+05$$

entonces determinando el valor de $(A)_0$, nos permite determinar el valor de k_s^3 . Como además sabemos que el valor límite de k''_0 , es el cociente k' / k_s^3 , podemos determinar el valor de k' .

A continuación pasamos a describir los pasos necesarios para obtener en este tipo de reacciones los valores de las constantes :

- 1º) Se determina gráficamente, la curva de la velocidad inicial frente a la concentración inicial.
- 2º) Se determina el valor de $(k''_0)_\infty$, como límite de los valores de las velocidades iniciales.
- 3º) Se determina el valor de la concentración inicial para el cual el valor de $(k''_0)_\infty/2$.
- 4º) Con el valor de la concentración inicial encontrado anteriormente $(A)_0$, se determina el valor de la constante k_S^3 , de la forma siguiente:

$$k_S^3 = 1/(A)_0$$

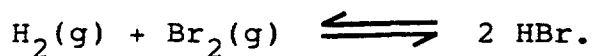
- 5º) Con el valor de k_4^S , calculado en la cuestión anterior, se determina el valor de k'_S , de la forma siguiente:

$$k'_S = (k''_0)_\infty \cdot k_S^3$$

5.3.3.-Modelo Hiperbólico Irreversible.caso de dos reactivos.

Velocidad Inicial de tipo Potencial.-

De los casos encontrados en la bibliografía y de lo expuesto en 3.8.1, hemos elegido la experiencia realizada en la obtención del ACIDO BROMHIDRICO.



los datos experimentales fueron:

$(\text{Br}_2)_0$	1.0	0.81	1.0	2.0	10.0	20.0	40.0	80.0
$M_{\text{H}_2}^0$	1.0	0.90	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

a continuación hemos tabulado los valores siguientes:

- a) Tiempo de reacción, b) La no conversión, c) La velocidad de conversión, d) La velocidad inicial (para X=1.000), e) La velocidad relativa, f) El exponente cinético.

Para la concentración de $(Br_2)_0 = 1.0$ y $M_{H_2}^0 = 1.0$, la velocidad inicial viene dada por: $(-r_X)_0 = 0.01708$

t	X	$(-r_X)$	Yr	n
0.0586	0.999	0.01704	0.998	1.700
0.7098	0.988	0.01670	0.980	1.702
11.0310	0.838	0.01260	0.739	1.710
20.9900	0.727	0.00984	0.576	1.730
30.9800	0.639	0.00784	0.459	1.740
46.0500	0.538	0.00575	0.337	1.760
65.9800	0.442	0.00401	0.235	1.770
101.1900	0.334	0.00236	0.138	1.800
151.3600	0.246	0.00130	0.076	1.810

Para la concentración de $(Br_2)_0 = 0.81$, $M_{H_2}^0 = 0.9$, la velocidad inicial viene dada por: $(-r_X)_0 = 0.01708$

t	X	$(-r_X)$	Yr	n
0.0586	0.999	0.01705	0.998	1.604
11.0010	0.837	0.01280	0.752	1.624
20.9900	0.723	0.01010	0.593	1.619
31.0160	0.632	0.00814	0.476	1.621
45.9800	0.527	0.00603	0.353	1.625
65.9100	0.426	0.00424	0.248	1.630
101.2100	0.311	0.00251	0.147	1.640
201.4300	0.164	0.00084	0.049	1.661

Para la concentración de $(Br_2)_0 = 1.0$ y $M_{H_2}^0 = 0.5$, la velocidad inicial viene dada por: $(-r_X)_0 = 0.03416$

t	X	$(-r_X)$	Yr	n
0.029	0.999	0.03411	0.9988	1.200
3.149	0.899	0.03008	0.8805	1.195
6.717	0.799	0.02615	0.7655	1.191
10.848	0.699	0.02233	0.6539	1.186
15.744	0.599	0.01864	0.5457	1.182
21.721	0.499	0.01506	0.4409	1.178
29.250	0.399	0.01159	0.3396	1.176
39.476	0.299	0.00826	0.2418	1.175
54.850	0.199	0.00506	0.1482	1.183

Para la concentración de $(Br_2)_0 = 2.0$ y $M_{H_2}^0 = 0.5$, la velocidad inicial viene dada por: $(-r_X)_0 = 0.04831$

t	X	$(-r_X)$	Yr	n
0.0207	0.999	0.04825	0.9988	1.200
2.2270	0.899	0.04253	0.8805	1.195
4.7500	0.799	0.03698	0.7655	1.191
7.6710	0.699	0.03159	0.6539	1.186
11.1300	0.599	0.02636	0.5457	1.182
15.3590	0.499	0.02130	0.4409	1.178
20.6800	0.399	0.01640	0.3396	1.176
27.9100	0.299	0.01168	0.2418	1.171
38.7900	0.199	0.00716	0.1482	1.183

Para la concentración de $(Br_2)_0 = 10.0$ y $M_{H_2}^0 = 0.5$, la velocidad inicial viene dada por: $(-r_X)_0 = 0.10803$

t	X	$(-r_X)$	Yr	n
0.0092	0.999	0.10789	0.9988	1.200
0.9960	0.899	0.09511	0.8805	1.195
2.1240	0.799	0.08269	0.7655	1.191
3.4060	0.699	0.07064	0.6539	1.186
4.9780	0.599	0.05895	0.5457	1.182
6.8680	0.499	0.04763	0.4409	1.178
9.2510	0.399	0.03668	0.3396	1.176
12.4830	0.299	0.02611	0.2418	1.175
17.3400	0.199	0.01601	0.1482	1.183

Para la concentración de $(Br_2)_0 = 20.0$ y $M_{H_2}^0 = 0.5$, la velocidad inicial viene dada por: $(-r_X)_0 = 0.15277$

t	X	$(-r_X)$	Yr	n
0.0065	0.999	0.15258	0.9988	1.200
0.704	0.899	0.13451	0.8805	1.195
1.5020	0.799	0.11694	0.7655	1.191
2.4200	0.699	0.09989	0.6539	1.186
3.5200	0.599	0.08337	0.5457	1.182
4.8570	0.499	0.06735	0.4409	1.178
6.5415	0.399	0.05187	0.3396	1.176
8.827	0.299	0.03693	0.2418	1.175
12.266	0.199	0.02263	0.1482	1.183

Para la concentración de $(Br_2)_0 = 40.0$ y $M_{H_2}^0 = 0.5$, la velocidad inicial viene dada por: $(-r_X)_0 = 0.21604$

t	X	$(-r_X)$	Yr	n
0.0046	0.999	0.21578	0.9988	1.200
0.4980	0.899	0.19022	0.8805	1.195
1.0620	0.799	0.16538	0.7655	1.191
1.7153	0.699	0.14127	0.6539	1.186
2.4890	0.599	0.11789	0.5457	1.182
3.4340	0.499	0.09525	0.4409	1.178
4.6250	0.399	0.05187	0.3396	1.176
6.2417	0.299	0.03694	0.2418	1.175
8.6740	0.199	0.03201	0.1482	1.183

Para la concentración de $(Br_2)_0 = 80.0$ y $M_{H_2}^0 = 0.5$, la velocidad inicial viene dada por: $(-r_X)_0 = 0.30553$

t	X	$(-r_X)$	Yr	n
0.0032	0.999	0.30516	0.9988	1.200
0.3521	0.899	0.26902	0.8805	1.195
0.7510	0.799	0.23389	0.7655	1.191
1.2190	0.699	0.19979	0.6539	1.186
1.7609	0.599	0.16673	0.5457	1.182
2.4285	0.499	0.13471	0.4409	1.178
3.2700	0.399	0.10374	0.3396	1.176
4.4100	0.299	0.07387	0.2418	1.175
6.1330	0.199	0.04526	0.1482	1.183

Si elegimos las experiencias en que la relación molar es $M_{H_2}^0 = 0.5$, y representamos la velocidad inicial frente a la concentración inicial del reactivo limitante, es decir el $(Br_2)_0$, encontraremos la siguiente figura:

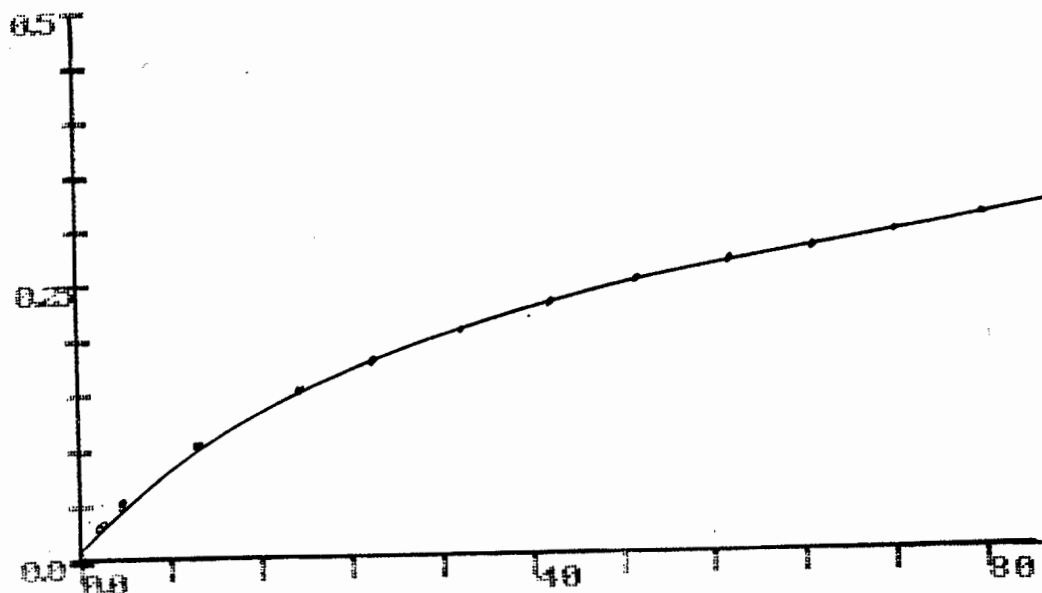


Figura:5-7

Si lo que representamos es el logaritmo de la velocidad inicial frente al logaritmo de la concentración inicial de Bromo, obtenemos la siguiente gráfica:

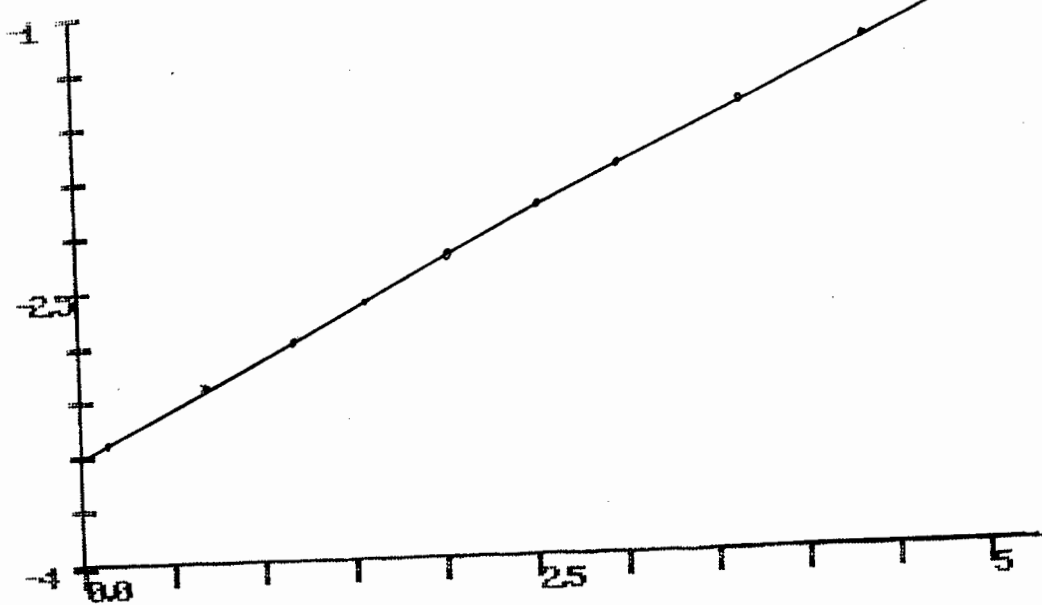


Figura:5-8

Si observamos la figura 5-7, observamos claramente que a medida que aumenta la concentración del reactivo limitante, la velocidad inicial se va haciendo constante, esto ocurre a grandes concentraciones del reactivo limitante y es un comportamiento que en este tipo de reacciones es típico.

Cuando lo que se representa es el logaritmo de la velocidad inicial frente al logaritmo de la concentración inicial, observamos la perfecta linealidad, lo que confirma la Hipótesis de que es una reacción Hiperbólica de tipo Potencial.

Según lo que hemos ido explicando, el objetivo de la resolución, es linealizar la siguiente ecuación:

$$\sqrt{\frac{(A)_O^{n_A+n_B-1} \cdot (1/M_B^O)^{n_B}}{[-dx/dt]_O}} = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot (A)_O^{n'_A} + \alpha_2 \cdot (A)_O^{n'_B} (1/M_B^O)^{n'_B}$$

donde: $\alpha_0 = [a / \sqrt{k'}]$

$$\alpha_1 = [k^3 / \sqrt{k'}]$$

$$\alpha_2 = [k^4 / \sqrt{k'}]$$

es decir una vez linealizada nos queda:

$$Z = \alpha_0 + \alpha_1 W_1 + \alpha_2 \cdot W_2$$

El programa para determinar la regresión lineal múltiple le va dando valores a los órdenes de 0.1 en 0.1, hasta alcanzar el vaor óptimo del coeficiente de correlación.

n_1	n_2	n_3	n_4	v	$(-r_{x_0})_0$	$(A)_0$	M_B^0	Y	X_1	X_2	R_c	α_0	α_1	α_2	
0.5	0.5	1.0	1.0	0.5	0.01708	1.0	1.0	3427.87	1.0	1.0					
					0.03416	1.0	0.5	1713.93	1.0	2.0					
					0.04831	2.0	0.5	856.95	2.0	4.0					
					0.10803	10.0	0.5	171.37	10.0	20.0					
					0.15270	20.0	0.5	85.77	20.0	40.0					
					0.21605	40.0	0.5	42.85	40.0	80.0					
					0.30553	80.0	0.5	21.42	80.0	160.0	0.9231	833.62	5202.	-2608	
0.5	0.5	1.0	1.0	1.0	0.01708	1.0	1.0	58.548	1.0	1.0					
					0.03416	1.0	0.5	41.4	1.0	2.0					
					0.04831	2.0	0.5	29.27	2.0	4.0					
					0.10803	10.0	0.5	13.09	10.0	20.0					
					0.15270	20.0	0.5	9.26	20.0	40.0					
					0.21605	40.0	0.5	6.54	40.0	80.0					
					0.30553	80.0	0.5	4.63	80.0	160.0	0.891	26.27	64.88	-32.61	

n_A	n_B	n'_A	n'_B	v	$(-r_x)_0$	$(A)_0$	M_B^0	Z	W_1	W_2	R_c	α_0	α_1	α_2
0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	0.01708	1.0	1.0	58.548	1.0	1.0				
					0.03416	1.0	0.5	58.548	1.0	2.0				
					0.04831	2.0	0.5	58.548	2.0	4.0				
					0.10803	10.0	0.5	58.548	10.0	20.0				
					0.15270	20.0	0.5	58.548	20.0	40.0				
					0.21605	40.0	0.5	58.548	40.0	80.0				
					0.30553	80.0	0.5	58.548	80.0	160.0	0.000	58.548	0.000	0.00
<hr/>														
1.5	1.0	1.0	1.0	1.0	0.01708	1.0	1.0	58.548	1.0	1.0				
					0.03416	1.0	0.5	58.548	1.0	2.0				
					0.04831	2.0	0.5	117.090	2.0	4.0				
					0.10803	10.0	0.5	585.440	10.0	20.0				
					0.15270	20.0	0.5	1171.480	20.0	40.0				
					0.21605	40.0	0.5	2341.880	40.0	80.0				
					0.30553	80.0	0.5	4683.930	80.0	160.0	0.99999	0.0681	58.41	0.06

Según se observa en las dos últimas tablas, el valor del orden de reacción con respecto a el Bromo, varía de 0.5, cuando el valor de Rc era cero (no depende W_1 ni de W_2), y de 1.5 cuando el orden era 1.5 para un Rc = 0.9999, en este caso depende solamente de el valor de W_1 .

El porqué el valor de n_A , cambia en cada caso, es debido a que cuando aplicamos el método de las velocidades iniciales la ecuación cinética puede tomar las dos formas siguientes:

a) Primera transformación.-

La ecuación cinética toma la forma siguiente:

$$\sqrt{\frac{(A)^{n_A+n_B-1} \cdot [1/M_B^O]^{n_B}}{[-r_X]_O}} = \alpha_1 \cdot W_1$$

b) Segunda transformación.-

La ecuación cinética toma la forma siguiente:

$$\sqrt{\frac{(A)_O^{n'_A+n_B-1} \cdot [1/M_B^O]^{n_B}}{[-r_X]_O}} = \alpha_0$$

El valor de n_A , calculado en la primera transformación es diferente al calculado en la segunda transformación n'_A , y la relación entre ambas es:

$$n'_A = n_A + v \cdot n'_A$$

Evidentemente en la primera transformación el coeficiente de correlación es un valor que va de 0.0 a 1.0, en este caso el valor es de 0.9999.

En la segunda transformación al no depender de W_1 ni de el valor de w_2 , el coeficiente de correlación es cero.

De las dos últimas tablas, tenemos los dos casos que hemos comentado, y que nos va a permitir determinar los órdenes y las constantes. Vamos a ver los dos casos:

a) Primer caso.-

$$n_A = 1.5 \quad n_B = 1.0 \quad v = 1.0 \quad n'_A = 1.0$$

$$\alpha_1 = 58.41 = [k^3/k'] \quad (\text{Ya que } v = 1.0)$$

La ecuación cinética se nos queda como sigue:

$$[-r_X]_0 = \frac{(A)_0^{1.5+1-1} \cdot (1/M_B^0)^1}{[0.0 + 58.41 \cdot (A)_0^{1.0}]^{1.0}}$$

es decir operando operando se nos queda como sigue

$$[-r_X]_0 = 0.017111 \cdot (A)_0^{0.5} \cdot (1/M_B^0)$$

b) Segundo caso.-

$$n_A = 0.5 \quad n_B = 1.0 \quad v = 1.0$$

$$\alpha_0 = 58.548 = [a/k'] \quad (\text{Ya que } a=1 \text{ y } v=1.0)$$

La ecuación cinética se nos queda como sigue:

$$[-r_X]_0 = \frac{(A)_0^{0.5+1.0-1.0} \cdot (1/M_B^0)^{1.0}}{[58.548 + 0.0]^{1.0}}$$

es decir operando se nos queda como sigue:

$$[-r_X]_0 = 0.01708 \cdot (A)_0^{0.5} \cdot (1/M_B^0)$$

5.3.3.1.- Determinación de los errores de la velocidad inicial.-

Pasamos a continuación a tabular los valores de la velocidad inicial de la ecuación y de los valores experimentales determinando el error en cada caso.

DETERMINACION DE LOS ERRORES DE LA VELOCIDAD INICIAL: VALORES EXPERIMENTALES FRENTE A LOS DE LA ECUACION.

	V. Exper.	V. Ecuación.	Error	V. Exper.	V. Ecuación.	Error.
$(Br_2)_0$	1.0	1.0		10.0	10.0	
$[1/M_{I_2}^C]$	1.0	1.0		0.5	0.5	
$[-r_X]_0$	0.01708	0.01710	0.11 %	0.10803	0.10821	0.17 %
$(Br_2)_0$	1.0	1.0		20.0	20.0	
$[1/M_{H_2}^C]$	0.5	0.5		0.5	0.5	
$[-r_X]_0$	0.03416	0.03422	0.17 %	0.15277	0.1530	0.16 %

De lo que se observa, los valores experimentales y los calculados mediante la ecuación nos dan errores que no sobrepasan el 1 %, por lo que la ecuación calculada puede darse como buena. De lo que los valores son:

$$n_{Br_2} = 0.5 \quad n_{H_2} = 1.0 \quad n_A' = 1.0 \quad v = 1.0 \quad k'/k^3 = 0.017111$$

5.3.4.- Modelo Hiperbólico Irreversible.Caso de dos reactivos.

Velocidad inicial del tipo Hiperbólico.-

De los casos encontrados en la bibliografía y de los exp
estos en 3.8.2,hemos elegido la experiencia realizada en la obte
ción del ácido Iodhidrico a partir del Iodo e Hidrogeno.



los datos fuerón:

$(\text{I}_2)_0$	1.0	0.5	1.0	2.0	10.0	20.0
$M_{\text{H}_2}^0$	1.0	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5

a continuación hemos tabulado los valores siguientes: a) Tiemp
reacción, b) No conversión, c) La velocidad de no conversión,
La velocidad inicial (para X=1.00), e) La velocidad relativa,
El exponente cinético.

Para la concentración de $(I_2)_0=1.0$ y $M_{H_2}^0=1.0$, la velocidad inicial viene dada por: $(-r_X)_0=5.1896E-08$

t(sg)	X	$(-r_X)$	Yr	n
2140804	0.900	4.2044E-08	0.8102	1.998
4822296	0.800	3.3227E-08	0.6403	1.998
8267277	0.700	2.5444E-08	0.4903	1.998
12840162	0.600	1.8697E-08	0.3603	1.998
19257437	0.500	1.2987E-08	0.2502	1.998
28953796	0.400	8.3133E-09	0.1602	1.998
45068517	0.300	4.6772E-09	0.0901	1.998
76985247	0.200	2.0791E-09	0.0401	1.998

Para la concentración de $(I_2)_0=0.5$ y $M_{H_2}^0=1.0$, la velocidad inicial viene dada por: $(-r_X)_0=2.5948E-08$

t(sg)	X	$(-r_X)$	Yr	n
4277556	0.900	2.1041E-08	0.8109	1.989
9636000	0.800	1.6626E-08	0.6408	1.994
16520819	0.700	1.2731E-08	0.4906	1.997
25660677	0.600	9.3543E-09	0.3605	1.997
30488215	0.500	6.4967E-09	0.2504	1.998
57872293	0.400	4.1583E-09	0.1603	1.998
90090638	0.300	2.3393E-09	0.0902	1.998
153908593	0.200	1.0398E-09	0.0401	1.998

Para la concentración de $(I_2)_0 = 1.0$ y $M_{H_2}^0 = 0.5$, la velocidad inicial viene dada por: $(-r_X)_0 = 1.0358E-07$

t(sgt)	X	$(-r_X)$	Yr	n
1043806	0.900	8.8583E-08	0.8552	1.485
2276322	0.800	7.4611E-08	0.7203	1.470
3752355	0.700	6.1670E-08	0.5954	1.454
5551995	0.600	4.9760E-08	0.4804	1.435
7824067	0.500	3.8883E-08	0.3754	1.413
10817787	0.400	2.9038E-08	0.2803	1.388
14950056	0.300	2.0227E-08	0.1953	1.357
21189087	0.200	1.2450E-08	0.1202	1.316

Para la concentración de $(I_2)_0 = 2.0$ y $M_{H_2}^0 = 0.5$, la velocidad inicial viene dada por: $(-r_X)_0 = 2.0635E-07$

t(sg)	X	$(-r_X)$	Yr	n
523929	0.900	1.7649E-07	0.8553	1.483
1142457	0.800	1.4868E-07	0.7205	1.468
1883045	0.700	1.9122E-07	0.5957	1.452
2785821	0.600	9.9205E-08	0.4807	1.433
3925363	0.500	7.7534E-08	0.3757	1.412
5426543	0.400	5.7915E-08	0.2806	1.386
7498226	0.300	4.0350E-08	0.1955	1.355
10625494	0.200	2.4840E-08	0.1203	1.315

Para la concentración de $(I_2)_0=10.0$ y $M_{H_2}^O=0.5$, la velocidad inicial viene dada por: $(-r_X)_0=1.0358E-06$

t (sg)	x	$(-r_X)$	Yr	n
108027	0.900	8.5664E-07	0.8270	1.803
235365	0.800	7.2278E-07	0.6978	1.603
387596	0.700	5.9845E-07	0.5770	1.538
572881	0.600	4.8372E-07	0.4670	1.491
806400	0.500	3.7864E-07	0.3655	1.452
1113548	0.400	2.8326E-07	0.2735	1.415
1536762	0.300	1.9766E-07	0.1908	1.376
2174620	0.200	1.2187E-07	0.1177	1.329
2645679	0.100	5.5968E-08	0.0540	1.268

Para la concentración de $(I_2)_0=20.0$ y $M_{H_2}^O=0.5$, la velocidad inicial viene dada por: $(-r_X)_0=2.07171E-06$

56040	0.900	1.6527E-06	0.9296	2.144
121978	0.800	1.3970E-06	0.7978	1.766
200665	0.700	1.1588E-06	0.5593	1.629
296264	0.600	9.3834E-07	0.4529	1.551
416529	0.500	7.3584E-07	0.3552	1.493
574424	0.400	5.5151E-07	0.2662	1.444
791579	0.300	3.8555E-07	0.1861	1.397
1118260	0.200	2.3816E-07	0.1150	1.344
1435680	0.100	1.0957E-07	0.0529	1.277

Si elegimos las experiencias en que las relaciones molares $M_{H_2}^0 = 0.5$, y representamos graficamente la velocidad inicial frente a la concentración inicial del reactivo limitante, obtendremos la figura siguiente:

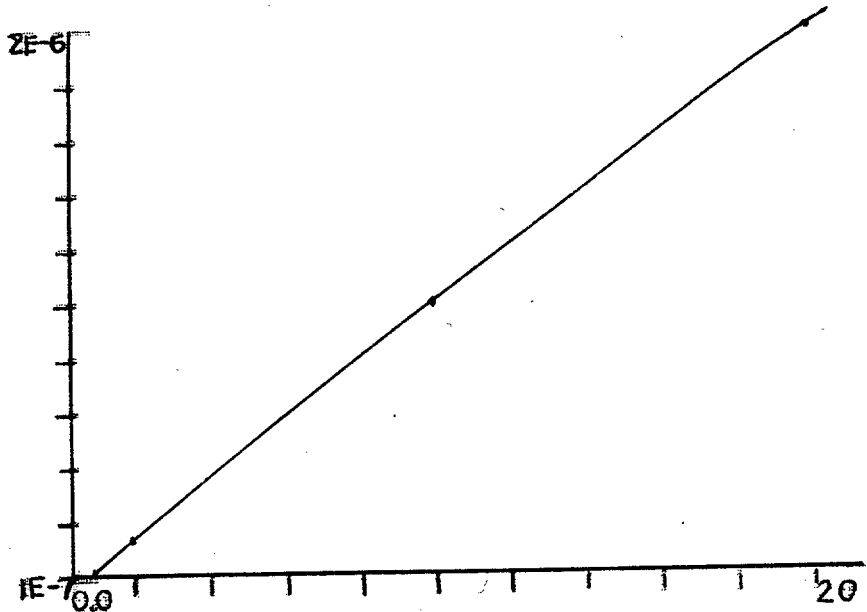


Figura: 5-9

Si lo que representamos es el logaritmo de la velocidad inicial frente al logaritmo de la concentración inicial del reactivo limitante, obtenemos la siguiente figura:

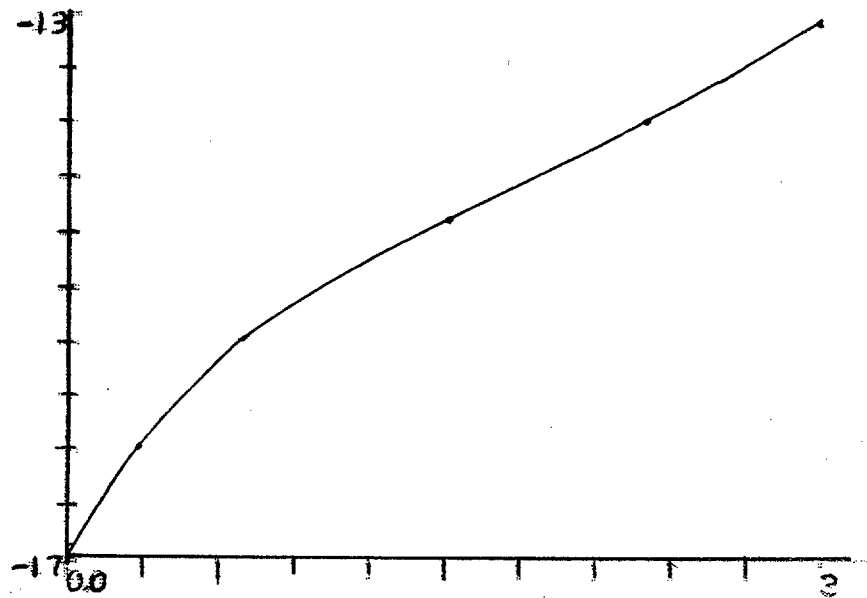


Figura: 5-10

Si observamos la Figura 5-2, nos daremos cuenta que a medida que la concentración inicial del reactivo limitante aumenta la velocidad inicial se va haciendo más horizontal, es un comportamiento típico de las reacciones que estamos estudiando.

Sin embargo cuando observamos la Figura 5-3, nos damos cuenta que la curva obtenida no es recta lo que hace suponer que hay una función en el denominador de la ecuación cinética, y que esta función no se simplifica en el instante inicial, esto confirma que el caso que estamos estudiando.

Segun lo que hemos ido explicando, el objetivo de la resolución consiste en linealizar la siguiente ecuación:

$$\sqrt{\frac{(A)_O^{n_A+n_B-1} \cdot (1/M_B^O)^{n_B}}{[-dx/dt]_O}} = a + k^3 \cdot (I_2)_O^{n_A} + k^4 \cdot (I_2)_O^{n_B} [1/M_{H_2}^O]^n$$

es decir la ecuación se nos queda:

$$Z = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot W_1 + \alpha_2 \cdot W_2$$

En el programa para determinar la regresión lineal múltiple Figura 5-1, se van dando valores a los órdenes de 0.1 en 0.1, hasta alcanzar el valor óptimo de Rc.

Paso a continuación a exponer algunas de las experiencias realizada en el ordenador, en las que se muestra algunos de los valores de Rc obtenidos y el valor óptimo que nos dá los órdenes buscados y el valor de las relaciones de las constantes del mecanismo.

n_A	n_B	n'_A	n'_B	v	$(-r_X)_O$	$(I_2)_O$	$M_{H_2}^O$	Z	W_1	W_2	Rc	α_0	α_1	α_2
1.0	1.0	0.5	1.0	1.0	5.18962E-08	1.0	1.0	19269230	1.00	1.0				
					2.59740E-08	0.5	1.0	19250000	0.71	0.5				
					1.03585E-07	1.0	0.5	19307692	1.00	2.0				
					2.06349E-07	2.0	0.5	19384615	1.41	4.0				
					1.00000E-06	10.0	0.5	20000000	3.16	20.0				
					1.92592E-06	20.0	0.5	20769230	4.47	40.0	0.999	19230769	-0.26	38461.6
0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	5.18962E-08	1.0	1.0	19269230	1.0	1.0				
					2.59740E-08	0.5	1.0	27223611	0.5	0.5				
					1.03585E-07	1.0	0.5	19307692	1.0	2.0				
					2.06349E-07	2.0	0.5	13706993	2.0	4.0				
					1.00000E-06	10.0	0.5	6324555	10.0	20.0				
					1.92592E-06	20.0	0.5	4644141	20.0	40.0	0.415	6.65E+07	-4.8E+07	
1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	5.18962E-08	1.0	1.0	19269230	1.0	1.0				
					2.59740E-08	0.5	1.0	19250000	0.5	0.5				
					1.03585E-07	1.0	0.5	19307692	1.0	2.0				
					2.06349E-07	2.0	0.5	19384615	2.0	4.0				
					1.00000E-06	10.0	0.5	20000000	10.0	20.0				
					1.92592E-06	20.0	0.5	20769230	20.0	40.0	0.999	19230769	-0.82	38461.9

De los valores de las constantes y de los órdenes tenemos la siguiente ecuación cinética, obtenida con los datos de la velocidad inicial:

$$\alpha_0 = 1.0/k' = 19230769 \quad ; \quad k' = 5.2E-08$$

$$\alpha_2 = k^5/k' = 38461.6 \quad ; \quad k^5 = 2E-03$$

este es el caso típico de que no existe el término en n'_A , en el denominador y entonces no importa el valor que le demos, la regresión nos indica que n'_A , tiene valor negativo y pequeño.

La ecuación cinética se nos queda como sigue:

$$[- dx/dt] = \frac{5.2E-08 \cdot (I_2)_0 \cdot [1/M_{H_2}^0]}{1.0 + 2E-03 \cdot (I_2)_0 \cdot [1/M_{H_2}^0]}$$

Calculando los valores de la velocidad inicial con los valores de $(I_2)_0$ y $M_{H_2}^0$, sustituidos en la ecuación que acabamos de obtenernos dará el error de los datos frente a los valores experimentales.

Para determinar el error utilizaremos la siguiente expresión:

$$\text{Error Relativo} = \frac{\text{Valor experimental} - \text{Valor calculado}}{\text{Valor experimental}}$$

expresamos el error en tanto por ciento.

DETERMINACION DE LOS ERRORES DE LA VELOCIDAD INICIAL: VALORES EXPERIMENTALES FRENTE A LOS DE LA ECUACION.

	V. Exper.	V. Ecuación.	Error	V. Exper.	V. Ecuación.	Error
$(I_2)_0$	1.0	1.0		0.5	0.5	
$M_{H_2}^O$	1.0	1.0		1.0	1.0	
$[-dx/dt]_0$	5.1896E-08	5.18962E-08	0.001 %	1.0358E-07	1.03585E-07	0.001 %
$(I_2)_0$	1.0	1.0		2.0	2.0	
$M_{H_2}^O$	0.5	0.5		0.5	0.5	
$[-dx/dt]_0$	2.5948E-08	2.5974E-08	0.100 %	2.0635E-07	2.0634E-07	0.001 %

De lo que se observa, los valores experimentales y los calculados mediante la ecuación nos dan errores que no sobre pasan el 1%, por lo que la ecuación propuesta puede darse como buena. Por lo que los valores son:

$$n_A = 1.0$$

$$n_B = 1.0$$

$$v = 1.0$$

$$n_B' = 1.0$$

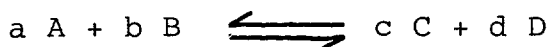
$$k' = 5.2E-08$$

$$k^5 = 2E-03$$

CAPITULO 6º.- SEGUNDA PARTE:METODO DEL EXPONENTE CINETICO.

6.1.-Método del exponente cinético.-

Para poder desarrollar el método vamos a generalizarlo a una reacción Hiperbólica Reversible, como:



La velocidad de la ecuación cinética puesta en no conversión:

$$-dx/dt = \frac{k' \cdot (A)_O^{n_A+n_B-1} \cdot (1/M_B^O)^{n_B} \cdot X^{n_1} - k'' \cdot (A)_O^{n_C+n_D-1} \cdot (c/a)^{n_C} (d/a)^{n_D} (1-X)^{n_2}}{[a + k^3 \cdot (A)_O^{n'_A} \cdot X^{n'_A} + k^4 \cdot (A)_O^{n'_B} (1/M_B^O - b/a(1-X))^{n'_B} + \dots]^v}$$

Para poder explicar con detalle el método del exponente cinético, la ecuación anterior la ponemos como sigue:

$$-dx/dt = \frac{k_1 \cdot X^{n_1} - k_2 \cdot (1-X)^{n_2}}{[F(X)]^v}$$

donde tenemos que:

$$n_1 = n_A + n_B \cdot \bar{\sigma}_B \quad (\text{ver 4.4.1})$$

$$n_2 = n_C + n_D$$

$$k_1 = k' \cdot (A)_O^{n_A+n_B-1} \cdot (1/M_B^O)^{n_B}$$

$$k_2 = k'' \cdot (A)_O^{n_C+n_D-1} \cdot (c/a)^{n_C} \cdot (d/a)^{n_D}$$

F(X) = Función del denominador de la ecuación cinética.

La velocidad inicial de no conversión viene dada por:

$$[-dx/dt]_O = \frac{k_1}{[F(X_0)]^v}$$

La velocidad relativa sera:

$$Y_r = \frac{X^{n_1} \cdot [1 - (k''/k') \cdot ((1-X)^{n_2}/X^{n_1})]}{[F(X)/F(X_0)]^v}$$

Los valores de k'' y k' , no se tienen normalmente en los datos de ejecución del problema que estamos planteando, por lo que vamos a sustituirlos por la relación de equilibrio siguiente.

$$k''/k' = \frac{X_e^{n_1}}{[1 - X_e]^{n_2}}$$

La ecuación que tenemos es la siguiente:

$$Y_r = \frac{X^{n_1} \cdot \left\{ 1 - \frac{X_e^{n_1} \cdot (1-X)^{n_2}}{X^{n_1} \cdot (1-X_e)^{n_2}} \right\}}{[F(X)/F(X_0)]^v}$$

si aplicamos a la velocidad relativa logaritmo neperianos y dividimos por el logaritmo neperiano de la no conversión, tenemos:

$$n_{hip.} = \ln Y_r / \ln X$$

que a su vez es igual, según hemos visto en 4.4.3., a la contribución al exponente cinético a la parte Irreversible, más la contribución al exponente cinético de la Parte Reversible, más la contribución del denominador de la ecuación cinética; es decir:

$$n_{hip.} = n_{irrev.} + n_{rev.} + n_{func.}$$

lo que es cada uno de los exponentes ha sido explicado en el apartado 4.4, por lo que aquí tenemos:

$$n_{func.} = v \cdot [\ln(F(X_0)/F(X)) : \ln X] = v \cdot n_f$$

donde el valor de n_f , es:

$$n_f = \frac{n_{hip.} \cdot -n_{irrev.} \cdot -n_{rev.}}{v}$$

$$n_f = \text{Ln} (F(X_0)/F(X)) : \text{Ln} X$$

sustituyendo tenemos:

$$- \text{Ln} \frac{F(X)}{F(X_0)} : \text{Ln} X = \frac{n_{hip.} \cdot -n_{irrev.} \cdot -n_{rev.}}{v}$$

de donde tenemos que:

$$\frac{F(X)}{F(X_0)} = X^{(n_{irrev.} + n_{rev.} - n_{hip.})} (1/v)$$

donde tenemos que el valor de F(X₀)

$$F(X_0) = \left\{ \frac{k_1}{[-r_X]_0} \right\} (1/v)$$

para estudiarla analíticamente, tenemos que linealizarla, como sigue a continuación:

$$\frac{F(X)}{F(X_0)} = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot (A)_O^A \cdot X^{n_A} + \alpha_2 \cdot (A)_O^B \cdot [1/M_B^O - b/a \cdot (1-X)]^{n_B} + \dots$$

donde tenemos que:

$$Z = \frac{F(X)}{F(X_0)} = X^{(n_{irrev.} + n_{rev.} - n_{hip.})}$$

$$W_1 = (A)_O^A \cdot X^{n_A}$$

$$W_2 = (A)_O^B \cdot [1/M_B^O - b/a \cdot (1-X)]^{n_B}$$

$$W_3 = (A)_O^C \cdot [c/a \cdot (1-X)]^{n_C}$$

$$W_4 = (A)_O^D \cdot [d/a \cdot (1-X)]^{n_D}$$

$$\alpha_0 = [a / F(X_0)] \quad (\underline{a} \text{ puede ser } 0.0 \text{ o } 1.0)$$

$$\alpha_1 = [k^3 / F(X_0)]$$

$$\alpha_2 = [k^4 / F(X_0)]$$

$$\alpha_3 = [k^5 / F(X_0)]$$

$$\alpha_4 = [k^6 / F(X_0)]$$

la ecuación que tenemos que linealizar se nos queda como sigue:

$$Z = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot W_1 + \alpha_2 \cdot W_2 + \alpha_3 \cdot W_3 + \alpha_4 \cdot W_4$$

Los datos necesarios para resolver la ecuación cinética después de aplicar el método de las velocidades iniciales, son los que a continuación vamos a exponer de forma detallada, haciendo la parte que se ha calculado y los que son datos experimentales.

6.1.1.-Datos a calcular por medio del exponente cinético.-

Los datos a calcular por el método del exponente cinético son los que a continuación se exponen, teniendo en cuenta lo que ya hemos calculado.

a) Datos experimentales.-

$(A)_0$ --- Concentración inicial del reactivo limitante.

M_B^0 --- Relación molar: $(A)_0 / (B)_0$

X-t --- Parejas de datos No conversión-Tiempo, obtenidos experimentalmente.

X_e --- Si la reacción es Reversible, el valor de la no conversión en el equilibrio.

b) Datos calculados por medio de la simulación analógica.

- dx/dt --- Velocidad de no conversión.

$[-dx/dt]_0$ --- Velocidad inicial de no conversión.

Yr --- Velocidad relativa: $[-r_X] / [-r_X]_0$

$n_{hip.}$ --- Exponente cinético Hiperbólico: $n = \ln Yr / \ln X$

c) Datos calculados por medio del método de las velocidades

Iniciales.-

n_A --- Orden de reacción con respecto al reactivo A.

n_B --- Orden de reacción con respecto al reactivo B.

n'_A --- Orden de reacción con respecto al reactivo A, en el denominador de la ecuación cinética.

n'_B --- Orden de reacción con respecto al reactivo B, en el denominador de la ecuación cinética.

v --- Exponente a que está elevado la función del denominador de la ecuación cinética.

k^3, k^4 --- Constantes de la ecuación cinética.

d) Datos a calcular por medio del método del exponente cinético.-

Si la reacción es Reversible:

n_C --- Orden de reacción con respecto al producto C.

n_D --- Orden de reacción con respecto al producto D.

Del denominador de la ecuación cinética.

n'_C --- Orden de reacción con respecto al producto C, en el denominador de la ecuación cinética.

n'_D --- Orden con respecto a D, en el denominador de la ecuación cinética.

k'' , k^5 y k^6 ---- Constantes de la ecuación cinética.

Aplicando el método de los mínimos cuadrados como criterio de ajuste, para calcular el valor de los parámetros de regresión se llega a establecer el sistema de ecuaciones siguientes:

$$\sum Z_i = N \cdot \alpha_0 + \alpha_1 \cdot \sum W_{1i} + \alpha_2 \cdot \sum W_{2i} + \alpha_3 \cdot \sum W_{3i} + \alpha_4 \cdot \sum W_{4i}$$

$$\sum Z_i \cdot W_{1i} = \alpha_0 \cdot \sum W_{1i} + \alpha_1 \cdot \sum W_{1i}^2 + \alpha_2 \cdot \sum W_{1i} \cdot W_{2i} + \alpha_3 \cdot \sum W_{1i} \cdot W_{3i} + \alpha_4 \cdot \sum W_{1i} \cdot W_{4i}$$

$$\sum Z_i \cdot W_{2i} = \alpha_0 \cdot \sum W_{2i} + \alpha_1 \cdot \sum W_{1i} \cdot W_{2i} + \alpha_2 \cdot \sum W_{2i}^2 + \alpha_3 \cdot \sum W_{2i} \cdot W_{3i} + \alpha_4 \cdot \sum W_{2i} \cdot W_{4i}$$

$$\sum Z_i \cdot W_{3i} = \alpha_0 \cdot \sum W_{3i} + \alpha_1 \cdot \sum W_{1i} \cdot W_{3i} + \alpha_2 \cdot \sum W_{2i} \cdot W_{3i} + \alpha_3 \cdot \sum W_{3i}^2 + \alpha_4 \cdot \sum W_{3i} \cdot W_{4i}$$

$$\sum Z_i \cdot W_{4i} = \alpha_0 \cdot \sum W_{4i} + \alpha_1 \cdot \sum W_{1i} \cdot W_{4i} + \alpha_2 \cdot \sum W_{2i} \cdot W_{4i} + \alpha_3 \cdot \sum W_{3i} \cdot W_{4i} + \alpha_4 \cdot \sum W_{4i}^2$$

para N puntos.

Para poder llevar a cabo el cálculo de los parámetros de la ecuación cinética, linealizada, se hace necesario el suponer los valores de los respectivos órdenes para una experiencia determinada de $(A)_0$ y M_B^0 .

Este sistema de ecuaciones, mismo número de incógnitas que de ecuaciones, siendo las incógnitas los parámetros de la regresión se resuelve aplicando un programa de Regresión Lineal Múltiple; en el Anexo II, se describe el programa que permite determinar con el criterio de los mínimos cuadrados los valores óptimos de las incógnitas, este programa está escrito en lenguaje BASIC.

En consecuencia dando valores a los órdenes de reacción correspondientes, obtendremos los valores de los parámetros que mejor se ajusten, los órdenes son:

a) n_C, n_D, n'_C y n'_D

b) Con los datos experimentales X-t, obtenidos de una experiencia de $(A)_0$ y M_B^0 . Se puede elegir el modelo Hiperbólico que mejor se ajuste a los datos experimentales.

El sistema dará una serie de constantes que deben cumplir las siguientes condiciones:

a) Todas las constantes que tuviera la ecuación cinética deben ser distintas de cero.

b) Si además se desea realizar un ajuste mecánico no simplemente empírico, las constantes deben ser todas mayores que cero, pero esta condición no siempre es buscada.

c) De entre todos los modelos que cumplen las condiciones se elige aquel en que mejor se ajuste con el error mínimo a el Exponente Cinético Experimental.

6.1.2.- Programa de cálculo.-

Se hace necesario explicar a continuación el programa de cálculo y como funciona.

Una vez determinado los valores de la velocidad inicial y el exponente cinético, lo que nos permite reconocer el tipo de reacción nos queda aplicar el método que acabamos de explicar suponiendo los órdenes que nos queden por determinar y calculando las constantes que nos faltan, ajustando finalmente los valores obtenidos a el mejor valor del exponente cinético óptimo.

El diagrama de flujo se muestra en la figura 5.1 , naturalmente las operaciones que se recogen como cálculos de los parámetros de regresión son verdaderas subrutinas, a las que es necesario dirigir el cálculo, teniendo en cuenta que todos los datos experimentales (X-t), de que se dispone. Para poder trabajar con el ordenador se han hecho las siguientes simplificaciones:

$$n_C = n_5 \quad n_D = n_6 \quad n'_C = n_7 \quad n'_D = n_8$$

los exponentes se harán variar en incrementos de 0.1 en 0.1, probando todas las configuraciones entre 0.0 y 3.0, que son los valores más probables que adopten los órdenes anteriores.

LECTURA DE
DATOS

IND A=0

$n_5=0$
IND C=0

⑤

$n_6=0$
IND D=0

④

$n_7=0$
IND E=0

③

$n_8=0$
IND F=0

②

CALCULA
 $\alpha_0 \alpha_1 \alpha_2$

CALCULA
 R_c

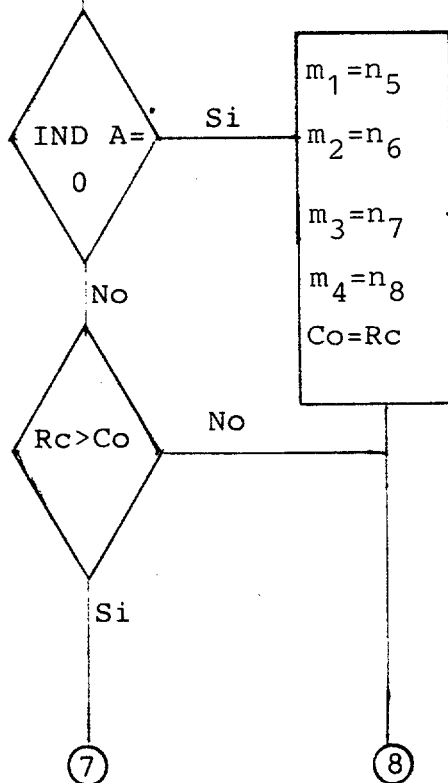


Figura:6-1

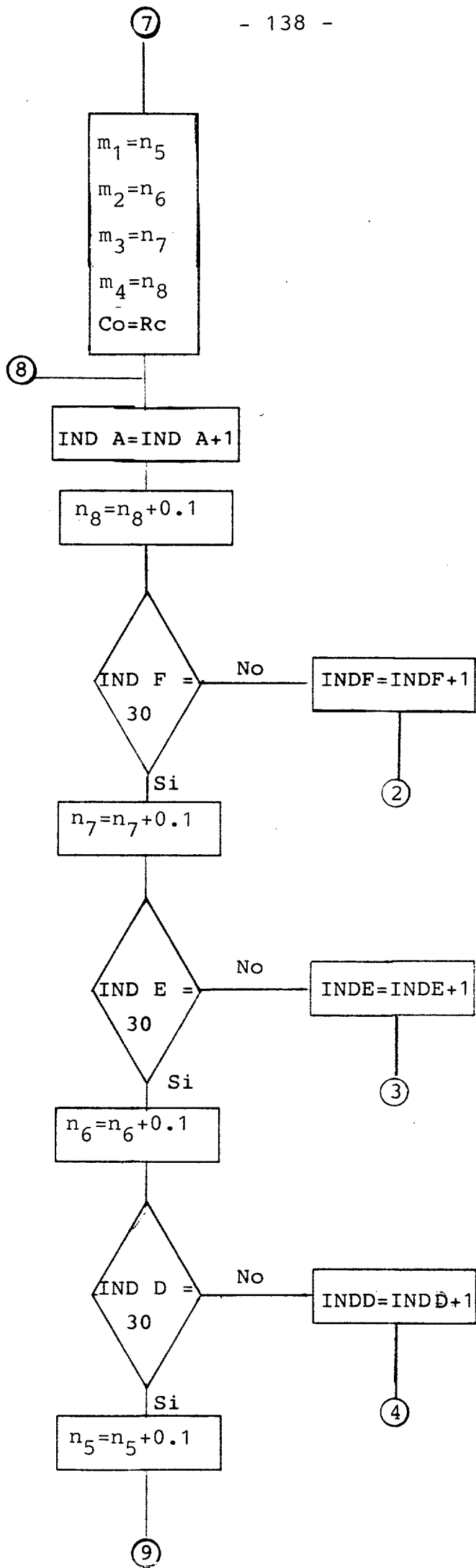


Figura:6-2

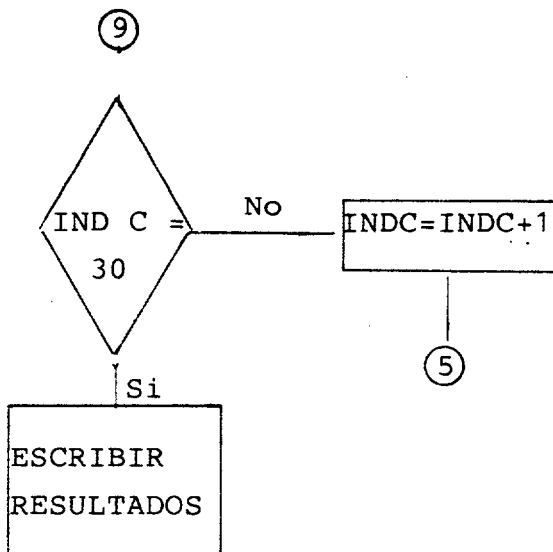


Figura:6-3

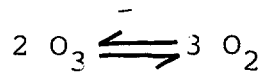
6.2.- Aplicación del método de trabajo.-

A continuación vamos a exponer, la aplicación del método de trabajo, para cada uno de los cuatro grupos, que hemos encontrado en la bibliografía.

- 1º) Modelo Hiperbólico. Caso de un sólo reactivo. Velocidad inicial de tipo Potencial constante.
- 2º) Model Hiperbólico. Caso de un sólo reactivo. Velocidad inicial de tipo Hiperbólico.
- 3º) Model Hiperbólico. Caso de dos reactivos. Velocidad inicial de tipo Potencial.
- 4º) Modelo Hiperbólico. Caso de dos reactivos. Velocidad inicial de tipo Hiperbólico.

6.2.1.- Modelo Hiperbólico Irreversible.Caso de un sólo reactivo.Velocidad inicial de tipo Potencial constante.

Habiendo elegido la descomposición del OZONO, en 5.3.1 para aplicar el método de las velocidades iniciales, es decir:



de las experiencias propuestas hemos elegido:

$$[\text{O}_3]_0 = 0.5 \quad [-r_X]_0 = 4.142605\text{E-}03$$

según se observa en la tabla correspondiente, con respecto a la no conversión, a medida que se acerca a el final de la reacción tenemos que no aparece una constancia en la no conversión, por lo que en primera instancia suponemos que no es reversible.

De los datos obtenidos en el método de las velocidades iniciales los órdenes encontrados fueron los siguientes:

$$n_A = 2.0 \quad n'_A = 1.0 \quad v = 1.0$$

se observó que había otra posibilidad, tal como la siguiente:

$$n_A = 1.5 \quad n'_A = 0.5 \quad v = 1.0$$

es decir que se nos planteó la duda sobre la ecuación que mejor se ajuste a los datos experimentales, ya que puede ser:

$$-dX/dt = \frac{4.1426\text{E-}03 \cdot [\text{O}_3]_0^{2-1} \cdot X^2}{1.0 \cdot [\text{O}_3]_0 \cdot X + k^5 \cdot [\text{O}_2]^{n'_C} \cdot (3/2)^{n'_C}}$$

o también puede ser ésta:

$$-dX/dt = \frac{4.1426\text{E-}03 \cdot [\text{O}_3]_0^{1.5-1} \cdot X^{1.5}}{1.0 \cdot [\text{O}_3]_0^{0.5} \cdot X^{0.5} + k^5 [\text{O}_2]^{n'_C} (3/2)^{n'_C}}$$

Luego pasamos a continuación a aplicar el método general del exponente cinético, para obtener el verdadero valor de las constantes y de los órdenes de reacción y si hay producto en el denominador de la ecuación cinética, determinar su constante y orden de reacción. La ecuación a linealizar nos queda como sigue a continuación:

$$X^{(n_{\text{irrev.}} - n_{\text{hip.}})} = \frac{(O_3)_O^{n'_A} \cdot X^{n'_A}}{F(X_0)} + \frac{k^5 \cdot (O_3)_O^{n'_C} \cdot (3/2)^{n'_C} \cdot (1-X)^{n'_C}}{F(X_0)}$$

donde tenemos que la ecuación linealizada queda como sigue:

$$Z = \alpha_1 \cdot W_1 + \alpha_3 \cdot W_3$$

donde tenemos que:

$$Z = X^{(n_{\text{irrev.}} - n_{\text{hip.}})} \quad (v=1.0).$$

$$W_1 = (O_3)_O^{n'_A} \cdot X^{n'_A}$$

$$W_3 = (O_3)_O^{n'_C} \cdot [3/2 \cdot (1-X)]^{n'_C}$$

$$\alpha_1 = 1.0 / F(X_0)$$

$$\alpha_3 = k^5 / F(X_0)$$

La determinación del valor de $F(X_0)$, es la siguiente:

$$F(X_0) = \left[\frac{k_1}{(-r_X)_O} \right]^{(1/v)} = \frac{4.1426E-03 \cdot (O_3)_O^{n'_A - 1}}{4.1426E-03} = (O_3)_O^{n'_A - 1}$$

como vimos existe dos grupos de valores que pueden ser los órdenes correctos, por lo que el valor de $F(X_0)$, puede ser uno u otro. Es decir, teniendo en cuenta que $(O_3)_O = 0.5$,

a) Para el primer grupo:

$$n = 2.0 \quad n = 1.0 \quad v = 1.0 \quad F(X_0) = 0.5$$

b) Para el segundo grupo.-

$$n = 1.5 \quad n = 0.5 \quad v = 1.0 \quad F(X_0) = 0.707$$

El programa para determinar la regresión lineal múltiple, está en el Anexo II, y en él le vamos dando valores a los órdenes, en este caso n_A , n'_A y n'_C . En el primer grupo de valores fijamos n_A , n'_A en 2.0 y 1.0 y le vamos dando valores a n'_C de 0.1 en 0.1 hasta alcanzar el valor óptimo de R_c . Paso a continuación a exponer en forma de tabla algunos de los valores encontrados, con los valores de R_c determinados.

A continuación fijamos los valores de n_A y n'_A en los siguientes 1.5 y 0.5, y le vamos dando valores a n'_C de 0.1 en 0.1 hasta alcanzar el valor óptimo de R_c , si lo pudiese haber. También paso a continuación a exponer en forma de tabla algunos valores encontrados, con los R_c determinados.

X	$n_{hip.}$	$n_{irrev.}$	n_A	n'_A	n'_C	Z	W_1	W_2	Rc	α_0	α_1	α_3
0.999	39.564	2.000	2.0	1.0	1.0	1.038	0.4995	0.00075				
0.899	16.864	2.000				4.868	0.4495	0.07575				
0.799	11.639	2.000				8.698	0.3995	0.15000				
0.699	9.059	2.000				12.527	0.3495	0.22575				
0.599	7.453	2.000				16.357	0.2995	0.30000				
0.499	6.322	2.000				20.187	0.2495	0.37500				
0.399	5.459	2.000				24.000	0.1995	0.45075				
0.299	4.755	2.000				27.846	0.1495	0.52575	0.99998	-0.15	2.05	53.005
0.999	39.564	2.000	2.0	1.0	0.5	1.038	0.4995	0.02738				
0.899	16.864	2.000				4.868	0.4495	0.27522				
0.799	11.639	2.000				8.698	0.3995	0.38826				
0.699	9.059	2.000				12.527	0.3495	0.47513				
0.599	7.453	2.000				16.357	0.2995	0.54840				
0.499	6.322	2.000				20.187	0.2495	0.61298				
0.399	5.459	2.000				24.000	0.1995	0.67138				
0.299	4.755	2.000				27.846	0.1495	0.72508	0.8680	39.0	-76.55	0.013

X	$n_{hip.}$	$n_{irrev.}$	n_A	n'_A	n'_C	Z	W_1	W_2	Rc	α_0	α_1	α_3
0.999	39.564	1.500	1.5	0.5	1.0	1.0388	0.7067	0.00075				
0.899	16.864	1.500				5.1337	0.6704	0.07575				
0.799	11.639	1.500				9.7292	0.6320	0.15075				
0.699	9.059	1.500				14.9829	0.5911	0.22575				
0.599	7.453	1.500				21.1338	0.5472	0.30075				
0.499	6.322	1.500				28.5600	0.4995	0.37575				
0.399	5.459	1.500				37.9969	0.4466	0.45075				
0.299	4.755	1.500				50.8967	0.3866	0.52575	0.899	254.96	-358.70	-125.02
0.999	39.564	1.500	1.5	0.5	0.5	1.0388	0.7067	0.02738				
0.899	16.864	1.500				5.1337	0.6704	0.27522				
0.799	11.639	1.500				9.7292	0.6320	0.38826				
0.699	9.059	1.500				14.9829	0.5911	0.47513				
0.599	7.453	1.500				21.1338	0.5472	0.54840				
0.499	6.322	1.500				28.5600	0.4995	0.61298				
0.399	5.459	1.500				37.9969	0.4466	0.67139				
0.299	4.755	1.500				50.8967	0.3866	0.72508	0.900	138.64	-192.82	-20.388

Según se observa en las tablas anteriores el valor que mejor se ajusta a los datos experimentales es el,

$$n_A=2.0 \quad n'_A=1.0 \quad n_C=1.0 \quad v=1.0$$

ya que los anteriores aunque tiene un buen coeficiente de correlación los valores negativos de las constantes nos hacen despreciarlos.

El método de las velocidades iniciales nos indicaba que la ecuación cinética no tenía valor de α_0 , por lo que el valor negativo de -0.15, se puede despreciar; lo que nos indica entonces que:

$$\alpha_1=1.0/F(X_0) = 2.05 \text{ ----- } F(x_0)= 0.5$$

$$\alpha_3=k^5/F(X_0) = 53.0 \text{ ----- } k^5=26.5$$

que el valor de $F(X_0)=0.5$, ya lo habíamos determinado por el método de las velocidades iniciales, aquí se confirma este valor y nos permite determinar el valor de la constante k^5 , con lo que la ecuación cinética queda como sigue,

$$-dx/dt = \frac{[1/241.394].x^2}{\approx 0.0 + 1.0.x + 26.5.(3/2).(1-x)}$$

operando se nos queda como sigue,

$$-dx/dt = \frac{4.1426E-03.x^2}{1.0.x + 26.5.[(3/2).(1-x)]}$$

pasamos a continuación a determinar el exponente cinético y ver el error con respecto al real determinado experimentalmente. Para determinar el error se hace con la siguiente expresión:

$$\text{Error Relativo} = \frac{\text{Exp.Cin.Exp.} - \text{Exp.Cin.Calc.}}{\text{Exp.Cin.Exp.}}$$

DETERMINACION DE LOS ERRORES DEL EXPONENTE CINETICO VALORES EXPERIMENTALES FRENTE A LOS VALORES DE LA ECUACION.

Exp.Cin.Exp.	Exp.Cin.Ecu. Error k ⁵ =26.5	Exp.Cin.Ecu. Error k ⁵ =26.2
39.564	39.9900 1.09%	39.566 0.0040%
16.864	16.9526 0.52%	16.865 0.0078%
11.639	11.6859 0.40%	11.639 0.0073%
9.059	9.089 0.33%	9.058 0.0040%
7.453	7.434 0.29%	7.454 0.0028%
6.322	6.338 0.27%	6.323 0.0151%
5.459	5.472 0.24%	5.460 0.0141%
4.755	4.765 0.20%	4.756 0.0109%

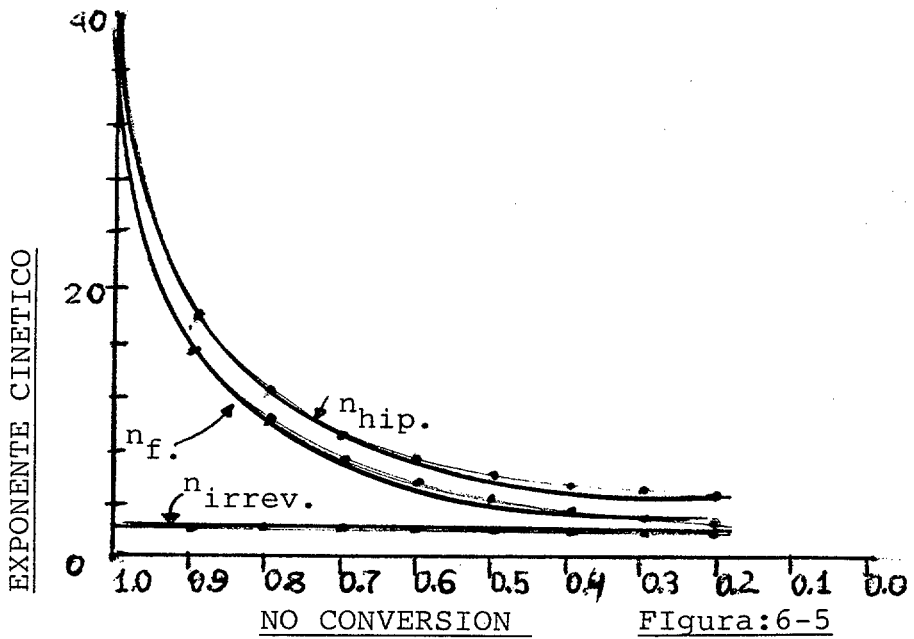
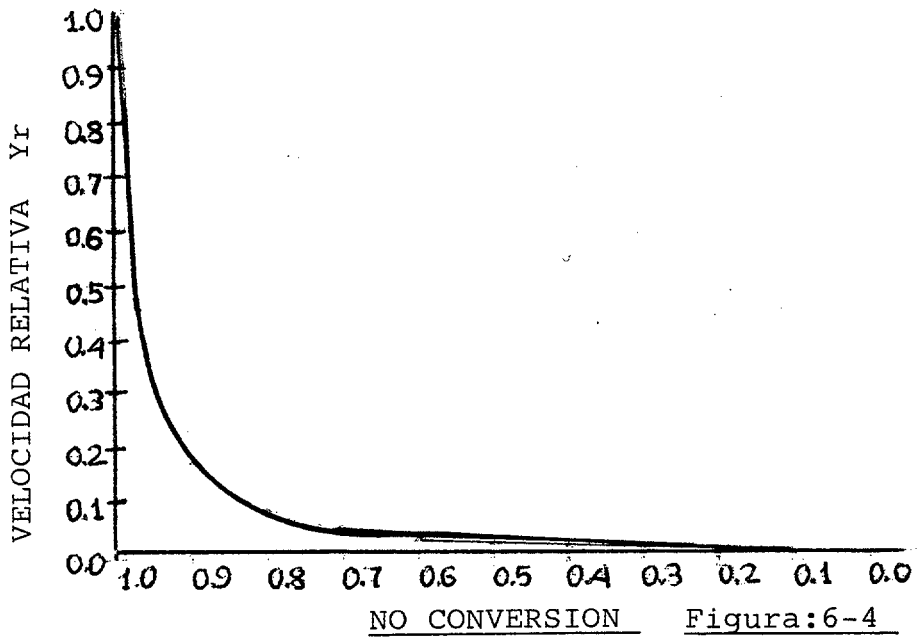
Al hacer el cálculo del error observamos que éste era inferior al 1.0 % (salvo el primero), por lo que ajustamos el valor de k⁵, con objeto de obtener el mínimo error posible, por lo que determinamos que un valor óptimo es el de k⁵=26.2, con error⁵ todos menores que el 0.1%. Por lo que la ecuación cinética final se nos queda como sigue:

$$-dx/dt = \frac{4.1426E-03.X^2}{1.0.X + 26.2.(3/2).(1-X)}$$

puesta en forma de concentración se nos queda como sigue:

$$-d(O_3)/dt = \frac{4.1426E-03.(O_3)^2}{1.0.(O_3) + 26.2.(O_2)}$$

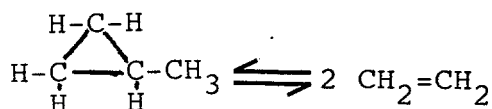
Pasamos a continuación a exponer de una manera gráfica, la velocidad relativa y los exponentes cinéticos hiperbólicos, irreversibles y de la función del denominador de la ecuación cinética.



6.2.2.-Modelo Hiperbólico Irreversible.Caso de un reactivo.

Velocidad inicial de tipo Hiperbólico.-

De los casos encontrados en la bibliografía, hemos elegido la experiencia realizada para obtener el Eteno a partir del Metilciclopropano (MCP).



de las experiencias propuestas en 5.3.2, hemos elegido:

$$(\text{MCP})_0 = 1.69\text{E}-06$$

$$[-r_X]_0 = 2.207\text{E}-05$$

Según se observa en la tabla correspondiente, no se observa una constancia en la no conversión a medida que nos acercamos al final de la reacción, por lo que en primera instancia suponemos que no es Reversible.

De los datos obtenidos en el método de las velocidades iniciales, la ecuación cinética tiene la forma siguiente:

$$- \frac{dx}{dt} = \frac{22.52 (\text{MCP})_0 \cdot x^2}{1.0 + 4.22\text{E}+05 \cdot (\text{MCP})_0 \cdot x + k_S^5 \cdot (\text{C}_4\text{H}_8)^{n'_C}$$

Nos queda por determinar si existe o no producto en el denominador de la ecuación cinética, es decir C_4H_8 , determinando si lo tuviera su orden y la constante.

La ecuación a linealizar se nos queda como sigue:

$$Z = 1.0/F(X_0) + [k_S^3/F(X_0)] \cdot (\text{MCP})_0 \cdot X + [k_S^5/F(X_0)] \cdot (\text{MCP})_0^{n'_C} \cdot [2(1-X)]^{n'_C}$$

es decir:

$$Z = \alpha_0 + \alpha_1 W_1 + \alpha_2 \cdot W_2$$

donde tenemos que:

$$Z = X^{(n_{\text{irrev.}} - n_{\text{hip.}})}$$

$$W_1 = (\text{MCP})_O \cdot X$$

$$W_2 = (\text{MCP})_O^{n'_C} \cdot [2(1-X)]^{n'_C}$$

$$\alpha_0 = 1.0 / F(X_0)$$

$$\alpha_1 = k^3 / F(X_0)$$

$$\alpha_2 = k^5 / F(X_0)$$

El programa para determinar la regresión lineal múltiple, le vamos dando valores a los órdenes, en este caso solamente n'_C de 0.1 en 0.1, hasta alcanzar el valor óptimo de R_c .

Pasamos a continuación a exponer algunos de los experimentos realizados con el ordenador, donde se muestran algunos de los valores encontrados de R_c y el valor óptimo que nos dá los órdenes buscados y las constantes.

X	n(hip)	n(Irrev)	n' _C	n' _A	Z	W1	W2	Rc			
1.999	1.586	2.000	0.5	1.0	0.99958	1.6883E-06	5.8137E-05	0.999	0.5847	245666.2	0.35
1.899	1.599	2.000			0.95820	1.5193E-06	5.8427E-04				
1.799	1.613	2.000			0.91682	1.3503E-06	8.2424E-04				
1.699	1.628	2.000			0.87527	1.1813E-06	1.0086E-03				
1.599	1.646	2.000			0.83408	1.0120E-06	1.1640E-03				
1.499	1.665	2.000			0.79225	8.4330E-07	1.3012E-03				
1.399	1.688	2.000			0.75076	6.7410E-07	1.4252E-03				
1.299	1.716	2.000			0.70970	5.0530E-07	1.5392E-03				
1.199	1.750	2.000			0.66790	3.3630E-07	1.6454E-03				
1.999	1.586	2.000	1.0	1.0	0.99958	1.6883E-06	3.3800E-09	0.999	0.5804	248324.5	1512
1.899	1.599	2.000			0.95820	1.5193E-06	3.4100E-07				
1.799	1.613	2.000			0.91682	1.3503E-06	6.7900E-07				
1.699	1.628	2.000			0.87527	1.1813E-06	1.0000E-06				
1.599	1.646	2.000			0.83408	1.0120E-06	1.3500E-06				
1.499	1.665	2.000			0.79225	8.4330E-07	1.7000E-06				
1.399	1.688	2.000			0.75076	6.7410E-07	2.0000E-06				
1.299	1.716	2.000			0.70970	5.0531E-07	2.3693E-06				
1.199	1.750	2.000			0.66790	3.3630E-07	2.7070E-06				

Como consecuencia de lo anterior y de los resultados de las tablas que acabamos de determinar, nos queda lo siguiente:

1º) Este es el caso típico en que no hay producto y entonces no influye en el resultado, el cambio de orden con respecto al producto, en un caso fue 0.5 y en el otro 1.0, en ambos casos el coeficiente de correlación múltiple es de 0.9999, ya que no puede determinar el valor de $R_c=0.999$ si existiera producto tendría que ser uno u otro.

2º) El primer paso consistiría en determinar el valor de $F(X_0)$.

$$F(X_0) = 1.0 + 4.22E+5 \cdot (MCP)_0 = 1.0 + 4.22E+05 \cdot 1.69E-05 = 1.7132$$

3º) Con los parámetros de la regresión determinar las constantes

$$\alpha_0 = 1/F(X_0) = 0.5847$$

$$\alpha_1 = k_S^3 / F(X_0) = 245666.2$$

de la primera tenemos que,

$$F(X_0) = 1/0.5847 = 1.7102$$

de la segunda tenemos que,

$$k_S^3 = 245666.2 \cdot 1.7102 = 4.201E+5$$

como se observa los valores encontrados mediante la regresión, utilizando el exponente cinético, son similares a los encontrados aplicando el método de las velocidades iniciales.

4º) La ecuación cinética resultante nos queda como sigue:

$$- dx/dt = \frac{22.52 \cdot (CPM)_0^{2-1} \cdot X^2}{1.0 + 4.22E+05 \cdot (CPM)_0 \cdot X}$$

ecuación que concuerda perfectamente con los autores según hemos visto en 3. . , caso

DETERMINACION DE LOS ERRORES DEL EXPONENTE CINETICO.VALORES EXPERIMENTALES FRENTE A LOS VALORES DE LA ECUACION.

Exp.Cin.Exp.	Exp.Cin.Ecu. k'=22.52 k ³ =4.22E+05	Error	Exp.Cin.Ecu. k'=22.3 k ³ =4.187E+05	Error
1.586	1.725	8.760 %	1.5803	0.350 %
1.599	1.539	4.000 %	1.5984	0.037 %
1.613	1.581	1.960 %	1.6124	0.035 %
1.628	1.607	1.239 %	1.6279	0.002 %
1.646	1.631	0.922 %	1.6454	0.036 %
1.665	1.654	0.655 %	1.6652	0.015 %
1.688	1.679	0.505 %	1.6882	0.016 %
1.716	1.708	0.420 %	1.7157	0.014 %
1.750	1.744	0.304 %	1.7501	0.009 %

Debido a la extrema sensibilidad del exponente cinético, es una herramienta útil para ajustar la ecuación cinética a sus valores óptimos; según vemos en la tabla adjunta los errores iniciales de la ecuación cinética con los datos cinéticos llega desde un 8 % a un 0.3 %, por lo que se hace necesario ajustar los valores de las constantes, hemos encontrado que los valores que mejor se ajustan a los datos experimentales son los siguientes; $k'=22.3$ y $k^3=4.187E+05$ la ecuación cinética resultante nos queda como sigue:

$$-dX/dt = \frac{22.3 \cdot (MCP)_0 \cdot X^2}{1.0 + 4.187E+05 \cdot (MCP)_0 \cdot X}$$

EN FORMA DE CONCENTRACIÓN NOS QUEDA COMO SIGUE:

$$-d(MCP)/dt = \frac{22.3 \cdot (MCP)^2}{1.0 + 4.187E+05 \cdot (MCP)}$$

Pasamos a continuación a exponer de una manera gráfica la velocidad relativa y los exponentes cinéticos hiperbólicos Irreversible y de la función del denominador de la ecuación cinética.

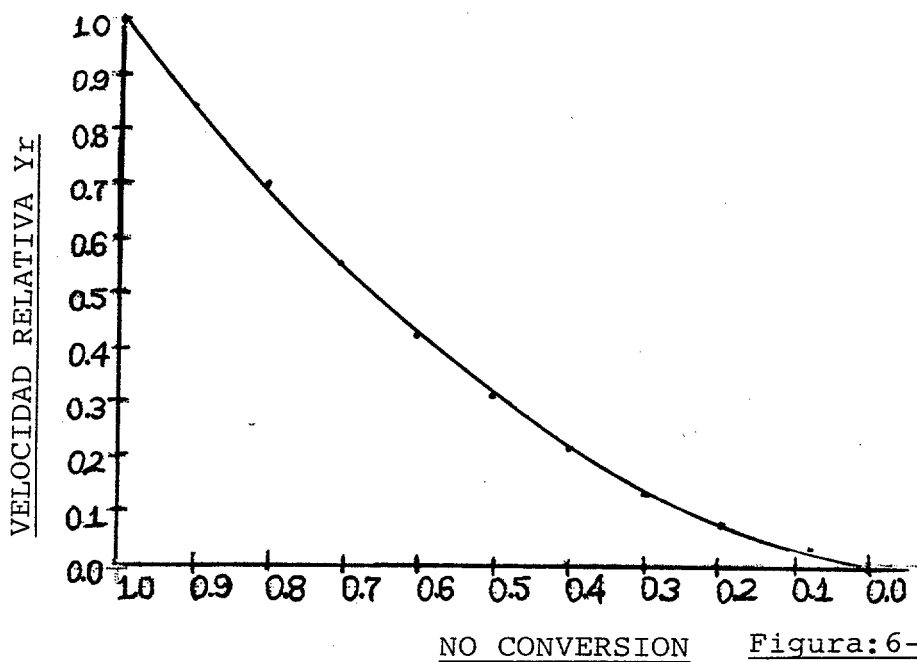


Figura:6-6.

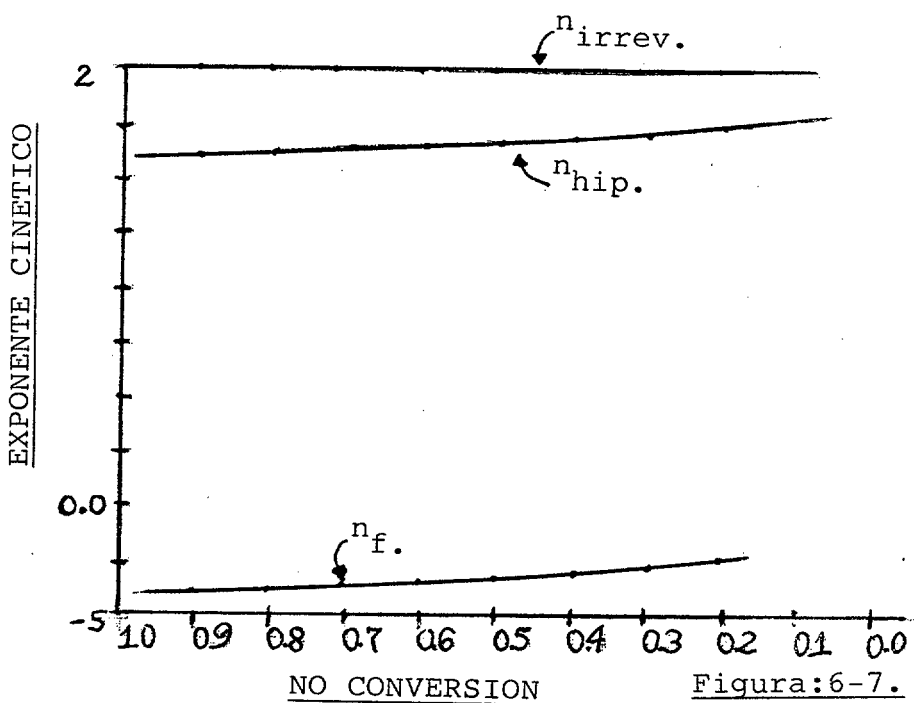


Figura:6-7.

6.2.3.- Modelo Hiperbólico Irreversible.Caso de dos reativos.
Velocidad inicial de tipo Potencial.-

De los casos encontrados hemos elegido el de obtención del ácido Bromhídrico, propuesto por Bodentein y Linz, y que ya hemos estudiado en el método de las velocidades iniciales.

De los datos obtenidos en 5.3.3, podemos decir que es una reacción de tipo Hiperbólica, con una función en el denominador, que cuando se determina la velocidad inicial, se transforma en una Potencial. Con los datos obtenidos en el método de las velocidades iniciales tenemos:

$$-dx/dt = \frac{0.01711 \cdot (Br_2)_o^{1.5} \cdot X^{n_1}}{1.0 \cdot (Br_2)_o \cdot X + k^5 \cdot (HBr)^{n_1}}$$

al no tener el término en M_B^O , en el denominador según hemos visto en el apartado del método de las velocidades iniciales nos queda por ver si el denominador de la ecuación cinética tiene producto (HBr).

De los datos experimentales se observa que no existe una constancia en el valor de la no conversión al final de la reacción lo que hace pensar en primera instancia que no es reversible.

Para aplicar el método elegimos la siguiente experiencia:

$$(Br_2)_o = 0.81 \quad \text{y} \quad M_{H_2}^O = 0.9$$

La ecuación a linealizar se nos queda como sigue:

$$Z = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot (\text{Br}_2)_0 \cdot X + \alpha_4 \cdot (\text{Br}_2)_0^{n'_c} \cdot [2 \cdot (1-X)]^{n'_c}$$

$$Z = X^{(n_{\text{irrev.}} - n_{\text{hip.}})}$$

$$W_1 = (\text{Br}_2)_0 \cdot X$$

$$W_4 = (\text{Br}_2)_0^{n'_c} [2 \cdot (1-X)]^{n'_c}$$

$$\alpha_0 = a / F(X_0) \quad (\text{donde puede ser } 0.0 \text{ ó } 1.0 \text{ el valor de } a)$$

$$\alpha_1 = k^3 / F(X_0)$$

$$\alpha_4 = k^5 / F(X_0)$$

El programa para determinar la regresión lineal múltiple le vamos dando valores a los órdenes, en este caso solamente a n'_c de 0.1 en 0.1, hasta alcanzar el valor óptimo de R_c .

Pasamos a continuación a exponer algunos de los experimentos realizados con el ordenador, donde se muestran algunos de los valores encontrados de R_c y el valor óptimo que nos da el valor de los órdenes y constantes buscados.

X	n _{hip.}	n _{irrev.}	n' _A	n' _C	Z	W ₁	W ₂	R _c	α ₀	α ₁	α ₂
0.837	1.610	2.3914	1.0	0.5	0.8696	0.67797	0.51386				
0.723	1.620	2.3834			0.7784	0.58563	0.66985				
0.632	1.621	2.3753			0.7056	0.51192	0.77207				
0.527	1.625	2.3630			0.6216	0.42687	0.87536				
0.426	1.630	2.3466			0.5408	0.34506	0.96430				
0.311	1.640	2.3184			0.4488	0.25191	1.05649				
0.164	1.661	2.2480			0.3312	0.13184	1.35432	0.9870	0.2	0.987	0.0
0.837	1.610	2.3914	1.0	1.0	0.8696	0.67797	0.26406				
0.723	1.620	2.3914			0.7784	0.58563	0.44874				
0.632	1.621	2.3753			0.7056	0.51192	0.59616				
0.527	1.625	2.3630			0.6216	0.42687	0.76626				
0.426	1.630	2.3466			0.5408	0.34506	0.92984				
0.311	1.640	2.3184			0.4488	0.25191	1.11618				
0.164	1.661	2.2480			0.3312	0.13184	1.35432	0.9999	-0.27	1.5791	0.2957

Como consecuencia de lo anterior y de los resultados de las tablas que acabamos de determinar nos queda lo siguiente:

1º) Según se observa hemos encontrado el valor óptimo de R_c , cuando el valor de $n'_c=1.0$, aunque pueda parecer que cuando vale 0.5, también lo es, pero que según el método de las velocidades iniciales no hay término independiente, luego el caso de que valga 0.2, no es posible.

2º) El valor de $F(X_0)$, se determina fácilmente:

$$F(X_0) = 0.0 + 1.0 \cdot (Br_2)_0 = 0.81$$

3º) La ecuación linealizada queda como sigue:

$$Z = 0.0 + 1.5791 \cdot W_1 + 0.2957 \cdot W_4$$

luego las constantes son:

$$\alpha_1 = k^3 / F(X_0) = 1.5791$$

$$\alpha_4 = k^5 / F(X_0) = 0.2957$$

de donde tenemos:

$$k^3 = 1.5791 \times 0.81 = 1.27$$

$$k^5 = 0.2957 \times 0.81 = 0.24$$

como resulta que el valor encontrado para k^3 , por el método de las velocidades iniciales es de 1.0, valor que correspondía con gran exactitud a los datos de la determinación de la velocidad inicial, es por lo que el valor encontrado de 1.27, se acerca al real, pero se hace necesario corregir el valor encontrado, de la forma siguiente:

$$k^3 = 1.27 / 1.27 = 1.00$$

$$k^5 = 0.24 / 1.27 = 0.18$$

4º) La ecuación cinética se nos queda como sigue:

$$- \frac{dX}{dt} = \frac{0.01711 \cdot (Br_2)_0^{1.5} \cdot X^{n_1}}{1.0 \cdot (Br_2)_0 \cdot X + 0.18 \cdot (Br_2)_0 \cdot [2 \cdot (1-X)]}$$

DETERMINACION DE LOS ERRORES DEL EXPONENTE CINETICO.VALORES
EXPERIMENTALES FRENTE A LOS VALORES DE LA ECUACION.

Exp.Cin.Exp.	Exp.Cin.Ecu. $k^5=0.18$	Error	Exp.Cin.Ecu. $k^5=0.1$	Error
1.610	1.7622	9.45 %	1.596	0.830 %
1.620	1.7768	9.68 %	1.610	0.848 %
1.621	1.7870	10.27 %	1.613	0.490 %
1.625	1.8000	10.77 %	1.621	0.256 %
1.630	1.8130	11.24 %	1.620	0.033 %
1.640	1.8290	11.53 %	1.641	0.072 %
1.661	1.8470	11.23 %	1.660	0.062 %

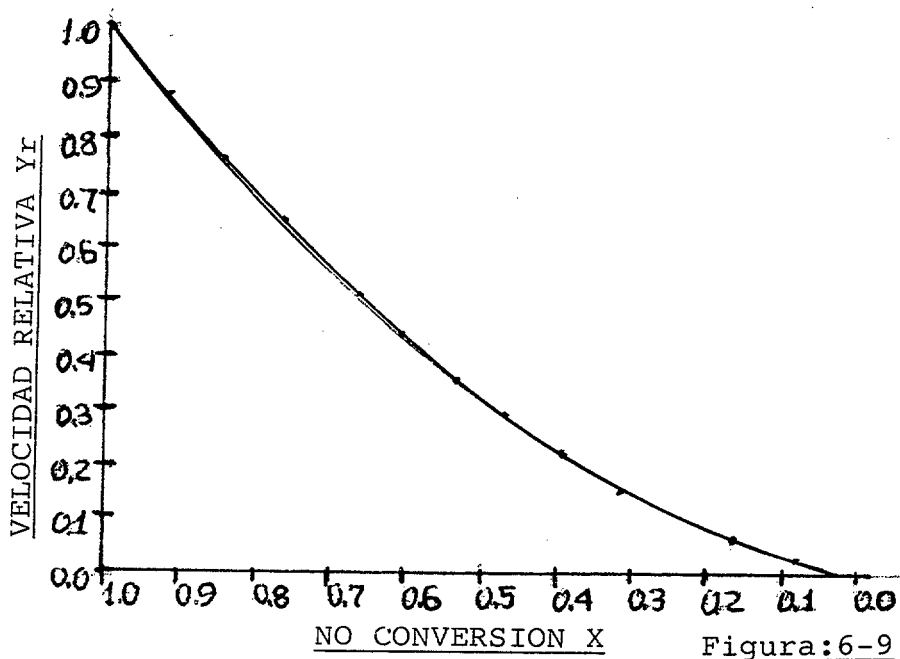
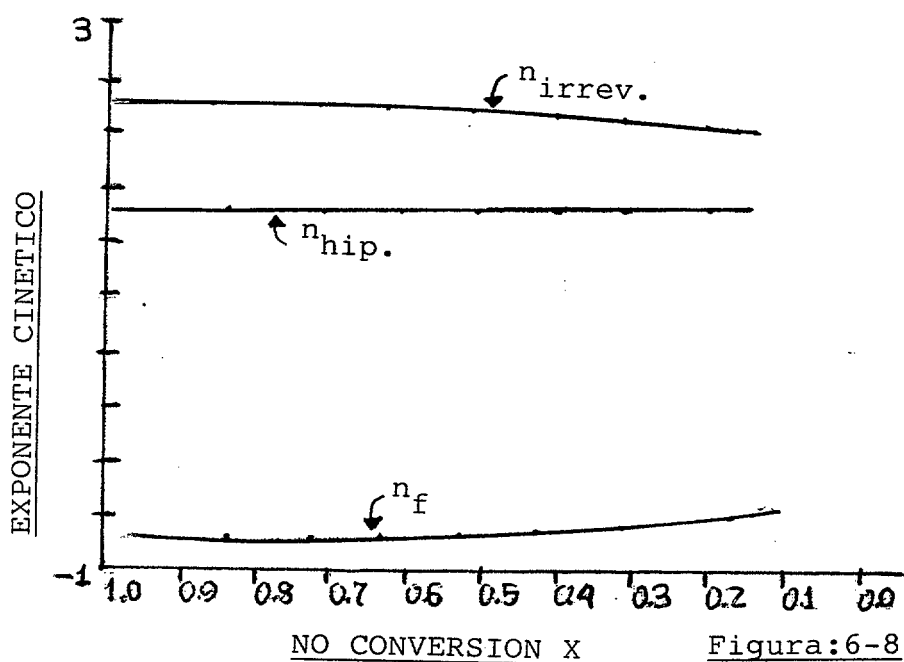
La sensibilidad del exponente cinético nos ha permitido ajustar la ecuación anterior, de forma que los errores sean todos menores que el 1.0 %, lo que nos ha permitido calcular el valor correspondiente a $k^5=0.1$. La ecuación cinética queda de esta forma corregida de la siguiente manera:

$$-dx/dt = \frac{0.01711 \cdot (Br_2)_0^{1.5} \cdot X^{1.5} \cdot [1/M_H^O - 1 + X]}{1.0 \cdot (Br_2)_0 \cdot X + 0.1 \cdot (Br_2)_0 \cdot [2 \cdot (1 - X)]}$$

EN FORMA DE CONCENTRACION NOS QUEDA COMO SIGUE:

$$-d(Br_2)/dt = \frac{0.01711 \cdot (Br_2)^{1.5} \cdot (H_2)}{1.0 \cdot (Br_2) + 0.1 \cdot (HBr)}$$

Pasamos a continuación a exponer de manera gráfica la velocidad relativa y los exponente cinéticos hiperbólicos, Irreversibles y de la función del denominador de la ecuación cinética.



6.2.4.- Modelo Hiperbólico Irreversible.Caso de dos reactivos.

Velocidad inicial de tipo Hiperbólico.-

De los casos encontrados en la bibliografía hemos elegido el de obtención del ácido Iodhídrico, ya estudiado por el método de las velocidades iniciales:



De los datos obtenido en 5.3.4, podemos decir que es una reacción de tipo Hiperbólica, con una función en el denominador, que cuando se determina su velocidad inicial, se transforma en una Hiperbólica. Con los datos obtenidos en el método de las velocidades iniciales tenemos:

$$-dx/dt = \frac{5.2E-08 \cdot (I_2)_0 \cdot X \cdot [1/M_{H_2}^0 - 1 + X]}{1.0 + 2E-03 \cdot (I_2)_0 \cdot [1/M_{H_2}^0 - 1 + X] + k^5 (I_2)_0^{n_c} [1/M_{H_2}^0 - 1 + X]^{n_c}}$$

al no tener el término en (I_2) , según hemos visto en el método de las velocidades iniciales, nos queda por ver si el denominador de la ecuación cinética tiene el producto (HI).

De los datos experimentales se observa que no existe una constancia en el valor de la no conversión, por lo que suponemos en primera instancia, que no es Reversible.

Para aplicar el método hemos elegido la siguiente experiencia:

$$(I_2)_0 = 2.0 \qquad M_{H_2}^0 = 0.5$$

la ecuación a linealizar se nos queda como sigue a continuación:

$$Z = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot (I_2)_O \cdot [1/M_{H2}^O - 1 + X] + \alpha_2 \cdot (I_2)_O^{n'_C} [2/1(1-X)]^{n'_C}$$

$$Z = X^{(n_{irrev.} - n_{hip.})} \quad (v = 1.0)$$

$$W_2 = (I_2)_O \cdot [1/M_{H2}^O - 1 + X]$$

$$W_3 = (I_2)_O^{n'_C} [2/1(1-X)]^{n'_C}$$

$$\alpha_0 = 1.0 / F(X_0)$$

$$\alpha_1 = k^4 / F(X_0)$$

$$\alpha_2 = k^5 / F(X_0)$$

Con lo que la ecuación linealizada queda como sigue:

$$Z = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot W_2 + \alpha_2 \cdot W_3$$

El programa para determinar la regresión lineal múltiple le vamos dando valores a los órdenes, en este caso solamente a n'_C , de 0.1 en 0.1, hasta alcanzar el valor óptimo de R_c .

Pasamos a continuación a exponer algunos de los experimentos realizados por el ordenador, donde se muestran algunos de los valores encontrados de R_c y el valor óptimo, que nos da el valor de los órdenes y las constantes.

X	$n_{hip.}$	$n_{irrev.}$	n'_C	n'_B	Z	W_2	W_3	Rc	α_0	α_1	α_2
0.900	1.483068	1.486842	1.0	1.0	0.99960317	3.8	0.40				
0.800	1.468606	1.472222			0.99920634	3.6	0.80				
0.700	1.452310	1.455882			0.99880952	3.4	1.20				
0.600	1.433719	1.437500			0.99841269	3.2	1.60				
0.500	1.412172	1.416666			0.99801587	3.0	2.00				
0.400	1.386650	1.392857			0.99761904	2.8	2.40				
0.300	1.355490	1.365384			0.99722222	2.6	2.80				
0.200	1.315418	1.333333			0.99682539	2.4	3.20	0.9999	0.9920	1.984E-03	-.01
0.900	1.483068	1.486842	0.5	1.0	0.99960317	3.8	0.63				
0.800	1.468606	1.472222			0.99920634	3.6	0.89				
0.700	1.452310	1.455882			0.99880952	3.4	1.09				
0.600	1.433719	1.437500			0.99841269	3.2	1.26				
0.500	1.412172	1.416666			0.99801587	3.0	1.41				
0.400	1.386650	1.392857			0.99761904	2.8	1.55				
0.300	1.355490	1.365384			0.99722222	2.6	1.67				
0.200	1.315418	1.333333			0.99682539	2.4	1.78	0.9999	0.9931	2.01E-03	-0.03

Como consecuencia de lo anterior y de las tablas que acabamos de determinar, nos queda lo siguiente:

1º) Este es el caso típico en que no existe producto y entonces el no influye en el resultado, ya que pasamos de $n'_C=0.5$ a $n'_C=1.0$ y en los dos casos el valor de $R_c=0.9999$. Despreciamos el último valor debido a ello (además de que es negativo).

2º) El valor de $F(X_0)$, se determina fácilmente:

$$F(X_0) = 1.0 + 2E-03 \cdot 2 \cdot [2 - 1 + 1] = 1.008$$

3º) La ecuación linealizada queda como sigue:

$$Z = 0.9931 + 2.01E-03 \cdot W_2$$

luego las constantes son:

$$\alpha_0 = 1.0 / F(X_0) = 0.9931$$

$$\alpha_1 = k^5 / F(X_0) = 2.01E-03$$

de donde tenemos:

$$F(X_0) = 1.0069 \approx 1.008$$

$$k^5 = 2.01E-03 \times 1.0069 = 2.024E-03$$

4º) La ecuación cinética se nos queda como sigue:

$$-dX/dt = \frac{5.2E-08 \cdot (I_2)_0 \cdot X \cdot [1/M_{H_2}^O - 1 + X]}{1.0 + 2.024E-03 \cdot [1/M_{H_2}^O - 1 + X] \cdot (I_2)_0}$$

5º) La ecuación anterior puesta en concentraciones nos queda:

$$-d(I_2)/dt = \frac{5.2E-08 \cdot (I_2) \cdot (H_2)}{1.0 + 2.024E-03 \cdot (H_2)}$$

DETERMINACION DE LOS ERRORES DEL EXPONENTE CINETICO.VALORES
EXPERIMENTALES FRENTE A LOS VALORES DE LA ECUACION.

Exp.Cin.Exp.	Exp.Cin.Ecu. $k^4=2.024E-03$	Error	Exp.Cin.Ecu. $k^4=2.0E-03$	Error
1.483	1.484	0.06 %	1.4830	0.004 %
1.468	1.469	0.07 %	1.4679	0.041 %
1.452	1.453	0.04 %	1.4523	0.021 %
1.433	1.434	0.06 %	1.4337	0.050 %
1.412	1.413	0.02 %	1.4121	0.012 %
1.386	1.387	0.05 %	1.3866	0.047 %
1.355	1.356	0.04 %	1.3555	0.036 %
1.315	1.316	0.03 %	1.3154	0.031 %

Como hemos indicado con anterioridad la sensibilidad del exponente cinético nos ha permitido ajustar la ecuación anterior de forma que los errores sean inferiores al 0.1 %, lo que nos ha permitido calcular el valor mas idóneo de k^4 , que resulta ser $k^4=2.0E-03$. La ecuación cinética queda corregida como sigue:

$$-dx/dt = \frac{5.2E-08.(I_2)_o.X.[1/M_{H_2}^o - 1 + X]}{1.0 + 2E-03.(I_2)_o.[1/M_{H_2}^o - 1 + X]}$$

Pasamos a continuación a exponer de manera gráfica la velocidad relativa y los exponentes cinéticos Hiperbólicos, e Irreversibles. El exponente de la función del denominador es muy pequeña.

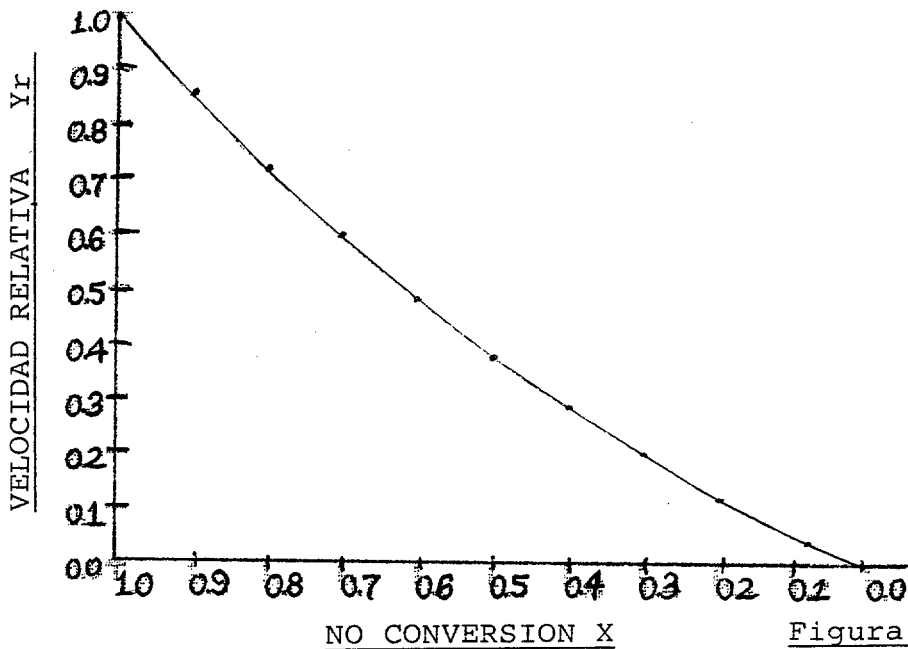


Figura 6-10

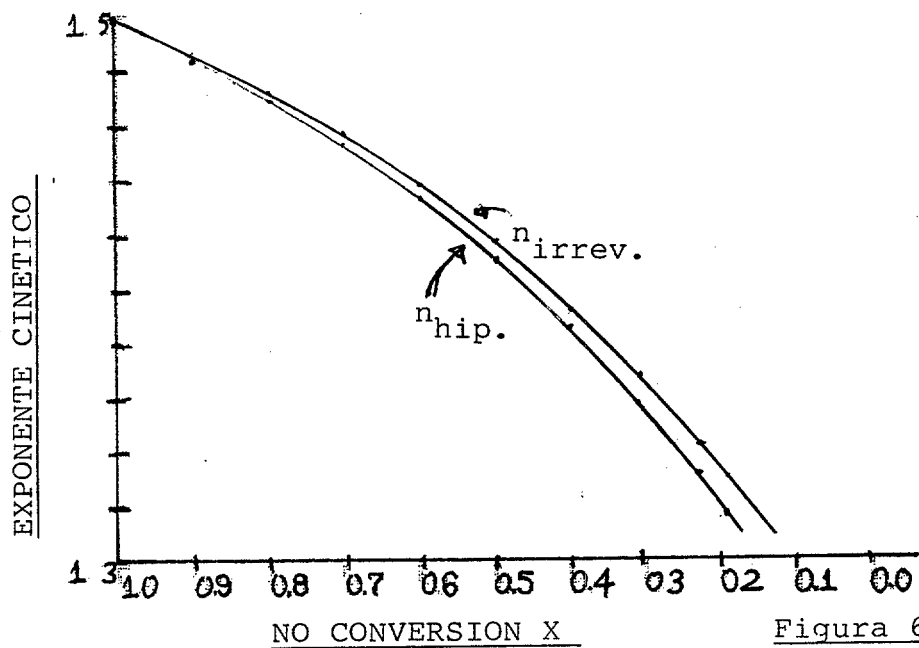


Figura 6-11

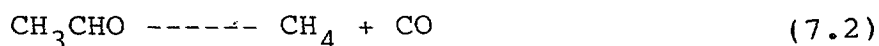
CAPITULO 7º.- CONCEPTO DE MECANISMO DE REACCION. ESTUDIO DE
LOS MECANISMOS PROPUESTOS. DETERMINACION DE LAS
CONSTANTES DEL MECANISMO APLICANDO LA SIMULA-
CION ANALOGICA Y LA TERMODINAMICA.

Hasta ahora sabemos que la velocidad de reacción en los procesos Homogéneos, la concentración está elevada a alguna potencia n , la cual es un entero. Así tenemos que la reacción de descomposición de un reactivo A tiene una ecuación de velocidad dada por la ecuación siguiente:

$$-r_A = k_1^S \cdot (A)^n \quad (7.1)$$

donde $n = 0, 1, 2, 3$.

Nosotros decimos que la reacción anterior es de orden 1 si $n=1$, que es de orden 2 si $n=2$, etc. Sin embargo un largo número de reacciones Homogéneas, implican la formación de secuencias de reacciones con especies intermedias. Cuando éste es el caso no es difícil encontrar que el orden no es un número entero. Por ejemplo la ley de velocidad de reacción del Acetaldehído:

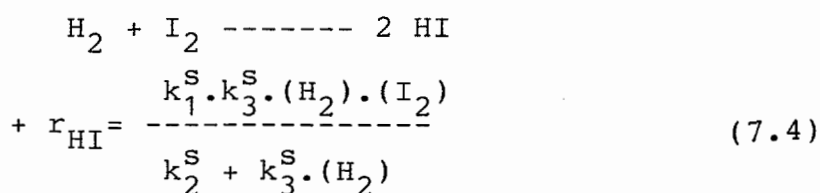


que aproximadamente a 500°C , es:

$$-r_{\text{CH}_3\text{CHO}} = k_1^S \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \quad (7.3)$$

Otra forma común de el resultado de la ley de velocidad de reacción, resulta de involucrar activos intermedios, es una en la cual la velocidad es directamente proporcional a la concentración del reactante e inversamente proporcional a la suma de una constante y la concentración del reactante. Un ejemplo de este tipo de ciné-

tica es la formación del ácido Iodhídrico:



Para expresiones similares a la ecuación (7.4), el orden de reacción no está definido. Esto es la ecuación cinética obtenida mediante un mecanismo, donde el denominador es un polinomio en especies de concentración, el orden de reacción está descrito solamente para valores críticos, para reactivos y productos. Las reacciones de este tipo, no elementales, en las que existe una correspondencia entre el orden y la estequiometría; a este tipo de ecuaciones cinéticas las denominaremos Hiperbólicas.

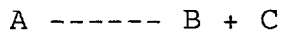
7.1.1.- Fundamentos sobre el estudio de un mecanismo.-

Llegado a este punto nos interesa buscar en la bibliografía existente, a nuestro alcance, tipos de ecuaciones cinéticas que nos den ecuaciones de tipo Hiperbólico. Hemos encontrado con frecuencia, entre otras muchas, una serie de reacciones que nos da una ecuación cinética de la forma siguiente:

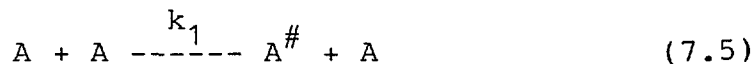
$$- r_A = \frac{k_1^S \cdot (A)^2}{1.0 + k_2^S \cdot (A)}$$

Debido a la frecuencia con que sale este tipo de ecuación es por lo que pasamos a estudiarla con detalle. Hemos profundizado en la teoría de los mecanismos bimoleculares, de activación de una reacción monomolecular.

Se pasó a estudiar la reacción monomolecular de descomposición de una molécula A, sea la reacción:

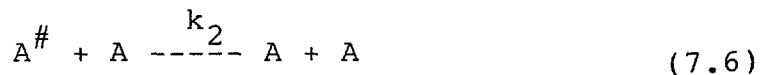


Para que la molécula A se pueda descomponer es necesario que ésta tenga la energía suficiente de vibración para romper el enlace. La molécula puede acumular esta energía como resultado de los choques, es decir, el proceso de activación de la molécula puede ser representado por la siguiente reacción:



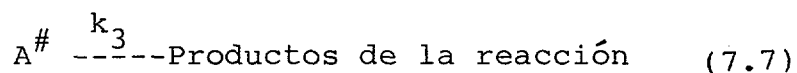
donde $A^\#$, es la molécula excitada.

Simultáneamente con el proceso de activación, tiene lugar a consecuencia de los choques, el de desactivación.



Como consecuencia de estos procesos, la concentración de moléculas activas $A^\#$, permanece constante.

La concentración de partículas activas disminuyen, debido a su descomposición:



La velocidad de formación del producto viene dada por:

$$- r_A = k_3^s \cdot (A^\#) \quad (7.8)$$

Esta velocidad no se puede determinar directamente, por lo que se hace necesario, la determinación de $(A^\#)$, dado que la molécula de $A^\#$, se forma por reacción de la forma siguiente:

Velocidad neta de formación de A	=	Velocidad de formación en	+	Velocidad de formación en	+	Velocidad de formación en
(7.5)		(7.5)		(7.6)		(7.7)

es decir sustituyendo:

$$+ d(A^\#)/dt = k_1^S \cdot (A)^2 - k_2^S \cdot (A) \cdot (A^\#) - k_3^S \cdot (A^\#) \quad (7.9)$$

aplicando el la Hipótesis del Estado Estacionario, la concentración del activo intermedio puede considerarse constante, con lo que la ecuación (7.9), puede igualarse a cero,

$$+ d(A^\#)/dt = 0$$

de lo que se deduce:

$$(A^\#) = \frac{k_1^S \cdot (A)^2}{k_2^S + k_3^S \cdot (A)}$$

sustituyendo en la ecuación (4.9), tendremos:

$$- d(A)/dt = \frac{k_1^S \cdot (A)^2}{k_2^S + k_3^S \cdot (A)}$$

esta es la ecuación cinética encontrada en la bibliografía, por lo que el mecanismo supuesto es aceptable para la justificación de la ecuación cinética.

7.1.2.- Conclusiones obtenidas en el estudio del mecanismo anterior.

Resumiendo lo que hemos encontrado, al estudiar este tipo de reacción, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

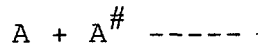
- a) La velocidad de reacción inicial, es proporcional a la concentración de una molécula activada, debido a que la vida media de estas moléculas es muy pequeña y que puede considerarse que está presente en baja concentración la velocidad inicial no puede medirse directamente por lo que se hace a través de una serie, suma de velocidades de reacción elementales, que forman la velocidad de reacción del intermedio activo.

Las condiciones expuestas anteriormente de:

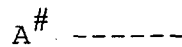
- Vida muy corta, porque es altamente reactivo.
- Que está presente en baja concentración.

nos conduce a la aproximación del esta estacionario en la cual, la velocidad de formación del intermedio activo, es igual a su velocidad de desaparición, por lo que el resultado es que la velocidad es cero.

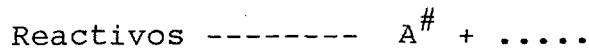
- b) Si en la ecuación de velocidad aparece en el denominador la concentración de algún reactivo, esto es debido al choque del reactivo, con el intermedio activo



- c) Si una constante aparece en el denominador, uno de los pasos de la reacción, es probablemente, la descomposición espontánea del intermedio activo:



- d) Si en la ecuación de velocidad aparece en el numerador la concentración de un reactivo, esto sugiere que el intermedio activo $A^{\#}$, está formado en uno de los pasos de la reacción por A.



7.1.3.- Reglas generales para la obtención de un mecanismo de reacción química.-

Una vez que a través de los datos experimentales hemos sintetizado la ecuación cinética, habrá que proponer un mecanismo que sea consistente con esta ecaución.

Vamos a exponer a continuación una tabla con un método

general para atacar este tipo de problemas:

TABLA 7.1

- 1º) Suponer el ó los activos intermedio(s).
- 2º) Postular un mecanismo, utilizando la ecuación cinética obtenida experimentalmente, si es posible.
- 3º) Cada secuencia de reacciones, del mecanismo propuesto, es una reacción elemental.
- 4º) Después de escribir todas las expresiones de velocidades de formación del producto deseado, escribir también las expresiones de las velocidades de los activos intermedios.
- 5º) Utilizar la Hipótesis del Estado Estacionario.
- 6º) Eliminar la concentración de las especies intermedia en las expresiones de velocidad, por la resolución simultánea de las ecuaciones obtenidas en los pasos 4º y 5º anteriormente.
- 7º) Si la ecuación cinética obtenida no es concordante con la obtenida experimentalmente, suponer un nuevo mecanismo y/o intermedios activos, repitiendo el paso 3º. Normalmente el error consiste en olvidar la obtención de un activo intermedio adecuado.

7.1.4.- Aplicación de las reglas generales. Obtención de un mecanismo de una reacción de tipo hiperbólico.-

Vamos a continuación a desarrollar un ejemplo y aplicar cada uno de los pasos obtenidos en la tabla 7.1.

© Del documento, los autores. Digitalización realizada por ULPOC - Biblioteca Universitaria, 2007

Elegimos para ello la obtención del ácido Bromhídrico a partir del Hidrógeno y del Bromo, cuya ecuación cinética hemos ido desarrollando en 3.8.1, apartado 1º y la determinación de la ecuación cinética en los capítulos 5º y 6º.

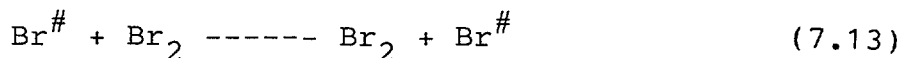
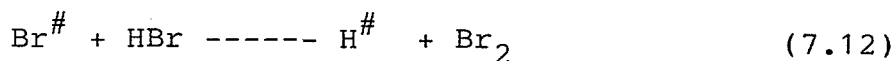
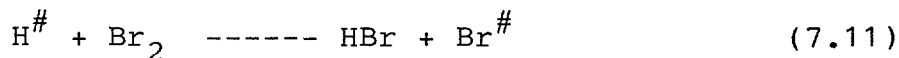
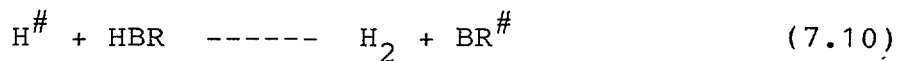
La ecuación cinética obtenida es:

$$-d(\text{Br}_2) = \frac{0.01711 \cdot (\text{H}_2) \cdot (\text{Br}_2)^{1.5}}{(\text{Br}_2) + 0.1 \cdot (\text{HBr})}$$

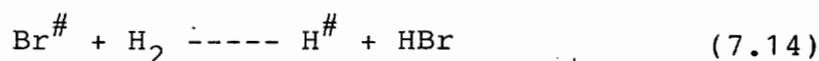
si llamamos $k_1^S = 0.01711$ y a $k_2^S = 0.1$; vamos a ir desarrollando los pasos anteriores en la tabla 7.1, para obtener el mecanismo adecuado, que justifique la ecuación cinética.

PRIMER PASO. Está claro en este caso que como los reactivos son el Hidrógeno y el Bromo. Los radicales libres obtenidos (activos intermedios), son el $\text{H}^\#$ y el $\text{Br}^\#$.

SEGUNDO PASO. Observando el denominador de la ecuación cinética obtenido experimentalmente, vemos que tiene el Br_2 y el HBr , luego hacemos reaccionar (colisiones), los activos intermedios $\text{H}^\#, \text{Br}^\#$ con el Br_2 y el HBr . Las cuatro reacciones son:



La última reacción no tiene efecto sobre la reacción completa ya que el $\text{Br}^\#$ y el Br_2 producen Br_2 y $\text{Br}^\#$. Lo que si es lógico suponer que un $\text{Br}^\#$ y el H_2 , probablemente reaccionen para dar HBr .



Notamos que nuestro esquema de reacciones desde las (7.10) a (7.14) tienen activos intermedios en cada etapa. Ahora se nos plantea la necesidad de encontrar la reacción que comience la formación de $\text{Br}^\#$ y $\text{H}^\#$.

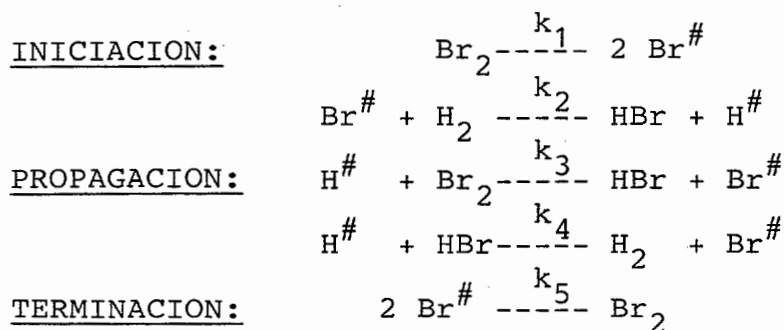
Después de haber estudiado bastantes mecanismos posiblemente, una buena suposición es que el orden fraccionario del Br_2 , en numerador de la ecuación cinética, sugiere que el primer reactivo intermedio es el $\text{Br}^\#$, formando Br_2 y determinando dos reacciones radicales libres,



TERCER PASO.- Como primera aproximación, supondremos que el mecanismo consiste en las reacciones (7.10), (7.11), (7.12), (7.13) y (7.14).

Si este mecanismo no produce una ecuación cinética que sea consistente, con la determinada experimentalmente, tendríamos que proponer un diferente mecanismo, tal como incluir (7.12) y $\text{H}_2 \text{ ----- } 2 \text{ H}^\#$.

El mecanismo propuesto es:



CUARTO PASO: Para cada etapa del mecanismo propuesto, escribiremos las expresiones de velocidad:

$$+r_{\text{HBr}} = k_2 \cdot (\text{H}_2) \cdot (\text{Br}^\#) + k_3 \cdot (\text{H}^\#) (\text{Br}_2) - k_4 \cdot (\text{H}^\#) \cdot (\text{HBr}) \quad (7.17)$$

$$+r_{\text{Br}^\#} = 2k_1 (\text{Br}_2) - k_2 \cdot (\text{H}_2) \cdot (\text{Br}^\#) + k_3 (\text{H}^\#) (\text{Br}_2) + k_4 \cdot (\text{H}^\#) \cdot (\text{HBr}) - 2k_5 \cdot (\text{Br}^\#) \quad (7.18)$$

$$+r_{\text{H}^\#} = k_2 \cdot (\text{H}_2) \cdot (\text{Br}^\#) - k_3 \cdot (\text{H}^\#) \cdot (\text{Br}_2) - k_4 (\text{H}^\#) (\text{HBr}) \quad (7.19)$$

QUINTO PASO: Utilizando la Hipótesis del Estado Estacionario, tenemos

$$+r_{\text{H}^\#} = 0 \quad k_2 (\text{H}_2) (\text{Br}^\#) = k_3 (\text{H}^\#) (\text{Br}_2) + k_4 (\text{H}^\#) (\text{HBr})$$

$$+r_{\text{Br}^\#} = 0 \quad 2k_5 (\text{Br}^\#)^2 = 2k_1 (\text{Br}_2)$$

SEXTO PASO: Despejando la concentración de los reactivos intermedios, tendremos:

$$(\text{Br}^\#) = [k_1/k_5]^{0.5} \cdot (\text{Br}_2)^{0.5} \quad (7.20)$$

$$(\text{H}^\#) = \frac{k_2 (\text{H}_2) \cdot (\text{Br}^\#)}{k_3 (\text{Br}_2) + k_4 (\text{HBr})} \quad (7.21)$$

SEPTIMO PASO: Restando (7.17) y (7.18), tendremos:

$$+r_{\text{HBr}} = 2k_3 \cdot (\text{H}^\#) \cdot (\text{Br}_2) \quad (7.22)$$

con las ecuaciones (7.20), (7.21) y (7.22) podemos obtener la ecuación cinética final:

$$+r_{\text{HBr}} = \frac{2k_2 [k_1/k_5]^{0.5} (\text{H}_2) \cdot (\text{Br}_2)^{1.5}}{(\text{Br}_2) + [k_4/k_3] \cdot (\text{HBr})}$$

que como se observa la ecuación obtenida es consistente con la obtenida experimentalmente.

7.2.- Estudio del mecanismo de las reacciones propuestas.-

Una vez determinadas las ecuaciones cinéticas de los ejemplos seleccionados en la bibliografía dada en 3.3, 3.4 y 3.5; es por lo que pasamos a continuación a exponer todos los mecanismos encontrados y que se pueden obtener a partir de las reglas dadas anteriormente, que nos permiten obtener los datos de las ecuaciones cinéticas y las conclusiones de su estudio.

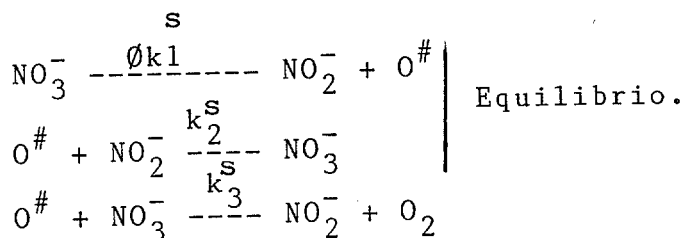
A continuación vamos a exponer los mecanismos, para cada uno de los cuatro grupos, que hemos encontrado:

- 1º) Modelo Hiperbólico. Caso de un sólo reactivo. Velocidad inicial de tipo Potencial constante.
- 2º) Modelo Hiperbólico. Caso de un sólo reactivo. Velocidad inicial de tipo Hiperbólico.
- 3º) Modelo Hiperbólico. Caso de dos reactivos. Velocidad inicial de tipo Potencial.
- 4º) Modelo Hiperbólico. Caso de dos reactivos. Velocidad inicial de tipo Hiperbólico.

7.2.1.- Mecanismo de reacción de los modelos Hiperbólicos Irreversibles. Caso de un solo reactivo. Velocidad inicial de tipo Potencial constante.-

Vamos a continuación a exponer los mecanismos de las tres reacciones que hemos estudiado en 3.4.1., aplicando las reglas determinadas en 7.1.3.

Primer Caso.- Reacción de descomposición del NO_3^- por irradiación a temperatura ambiente.



Velocidad con la que desaparece el reactivo.-

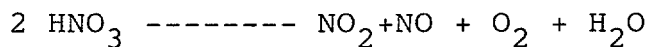
Es la misma con la que aparece el producto.

$$+ d(\text{NO}_2^-)/dt = \phi k_1^{\text{S}} \cdot (\text{NO}_3^-) - k_2^{\text{S}} (\text{O}^\#) \cdot (\text{NO}_2^-) + k_3^{\text{S}} (\text{O}^\#) \cdot (\text{NO}_3^-)$$

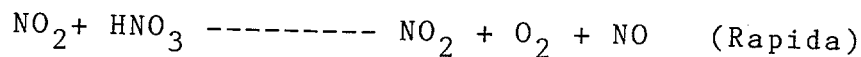
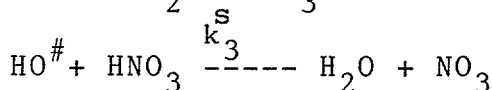
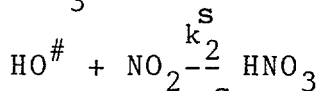
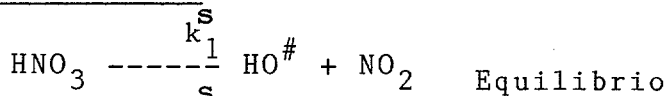
Ecuación cinética encontrada.-

$$+d(\text{NO}_2^-)/dt = \frac{2k_1^{\text{S}} k_3^{\text{S}} \phi \cdot (\text{NO}_3^-)^2}{k_2^{\text{S}} \cdot (\text{NO}_2^-) + k_3^{\text{S}} \cdot (\text{NO}_3^-)}$$

Segundo Caso.- Descomposición térmica del ácido Nítrico.



Mecanismo.-



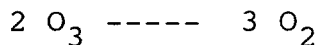
Velocidad con que desaparee el reactivo.-

$$- \frac{d(\text{HNO}_3)}{dt} = k_1^s \cdot (\text{HNO}_3) - k_2^s \cdot (\text{HO}^\#)(\text{NO}_2) + k_3^s \cdot (\text{HO}^\#)(\text{HNO}_3)$$

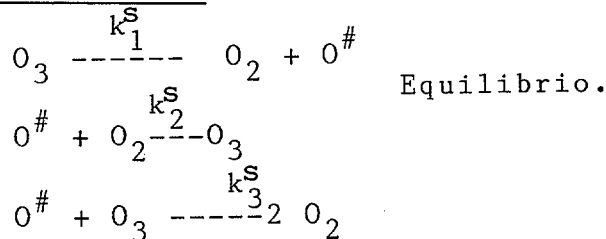
Ecuación cinética encontrada.-

$$- \frac{d(\text{HNO}_3)}{dt} = \frac{2 \cdot k_1^s \cdot (\text{HNO}_3)^2 \cdot k_3^s}{k_2^s \cdot (\text{NO}_2) + k_3^s \cdot (\text{HNO}_3)}$$

Tercer Caso.- Descomposición térmica del OZONO.



Mecanismo.-



Velocidad con que desaparece el reactivo.-

$$- d(O_3)/dt = k_1^S \cdot (O_3) - k_2^S \cdot (O^\#) \cdot (O_2) + k_3^S \cdot (O^\#) \cdot (O_3)$$

Ecuación cinética encontrada.-

$$- d(O_3)/dt = \frac{2k_1^S \cdot k_3^S \cdot (O_3)^2}{k_2^S \cdot (O_2) + k_3^S \cdot (O_3)}$$

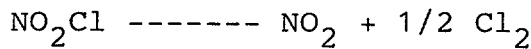
Entre las conclusiones sacadas al estudiar este tipo de reacciones, tenemos las siguientes:

- a) La reacción de descomposición es inicialmente función del reactivo, ya que los valores de los intermedios activos es muy pequeña.
- b) Se observa en los tres casos estudiados como la primera reacción es de equilibrio, apareciendo el producto en la primera reacción.
- c) La reacción del compuesto intermedio activo con el reactivo da siempre el producto de la reacción.

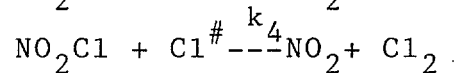
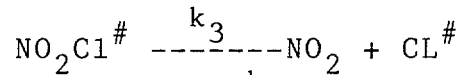
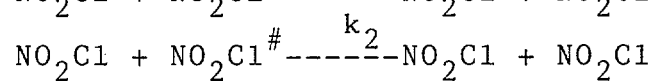
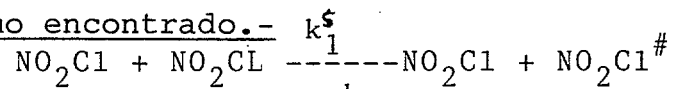
7.2.2.- Mecanismo de reacción de los modelos Hiperbólicos Irreversibles.Caso de un solo reactivo.Velocidad inicial de tipo Hiperbólico.

Vamos a continuación a exponer los mecanismos de las tres reacciones que hemos estudiado en 3.4.2, aplicando las reglas determinadas en 7.1.3.

Primer caso.- Descomposición del cloruro de Nitrosilo con el calor.



Mecanismo encontrado.-



Velocidad con la que desaparece el reactivo.-

$$- \frac{d[\text{NO}_2\text{Cl}]}{dt} = k_1 (\text{NO}_2\text{Cl})^2 + k_2 (\text{NO}_2\text{Cl})(\text{NO}_2\text{Cl}^\#) + k_4 (\text{NO}_2\text{Cl}) \cdot (\text{Cl}^\#)$$

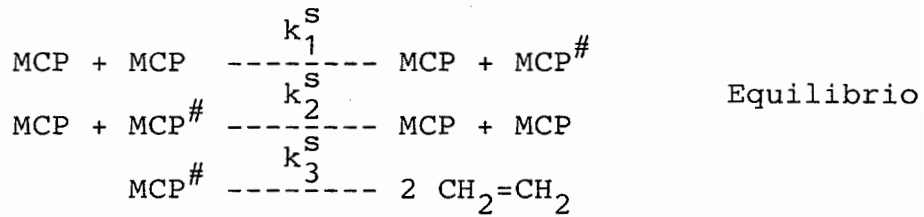
Ecuación cinética encontrada.-

$$- \frac{d[\text{NO}_2\text{Cl}]}{dt} = \frac{2k_1 \cdot (\text{NO}_2\text{Cl})^2}{k_3 + k_2(\text{NO}_2\text{Cl})}$$

Segundo caso.- Descomposición del Metil Ciclo Propano en una reacción Homogénea en fase gaseosa con presión baja en la reacción de descomposición.



al C_4H_8 lo llamamos MCP.



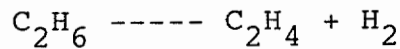
Velocidad de descomposición del reactivo.-

$$d(\text{MCP})/dt = k_1^S \cdot (\text{MCP})^2 + k_2^S \cdot (\text{MCP})^\# \cdot (\text{MCP})$$

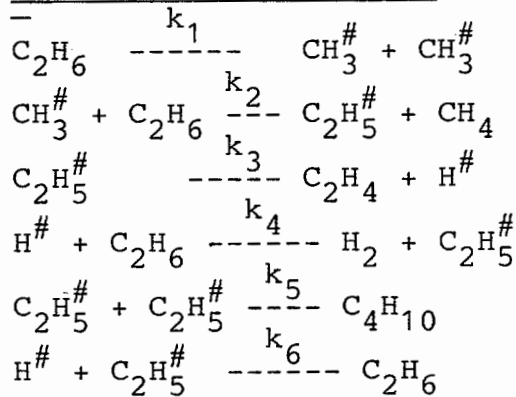
Ecuación cinética encontrada.-

$$-d(\text{MCP})/dt = \frac{k_3 \cdot k_1 \cdot (\text{MCP})^2}{k_3 + k_2 (\text{MCP})}$$

Tercer Caso.- Descomposición térmica del Etano en fase gaseosa a baja presión.



Mecanismo encontrado.-



Velocidad de formación del producto

$$-d[C_2H_6]/dt = k_2(C_2H_6) \cdot CH_3^\# + k_4(C_2H_6)(H^\#) - k_6(H^\#) \cdot (C_2H_5)$$

Ecuación cinética encontrada.-

$$-d[C_2H_6]/dt = \frac{k_1^{0.5} \cdot k_3 (C_2H_6)}{[2k_4k_5(C_2H_6) + k_3k_6]^{0.5}}$$

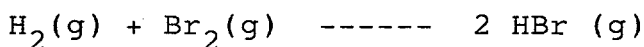
Entre las conclusiones sacadas al estudiar este tipo de reacciones, tenemos las siguientes:

- a) La reacción de descomposición del reactivo es bimolecular y de equilibrio, formándose el intermedio activo en el primer paso.
 - b) Los productos aparecen en el tercer paso del mecanismo por descomposición del compuesto intermedio.
 - c) En algunos mecanismos de este tipo aparecen reacciones más complejas con mecanismo de más de un intermedio activo formando productos que no están inicialmente en la reacción principal, como subproductos de la reacción.
-

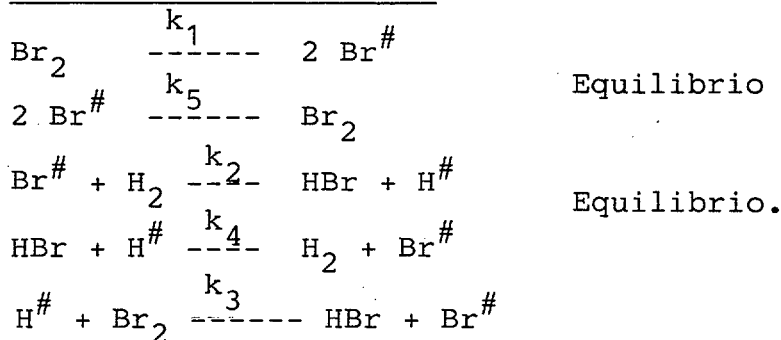
7.2.3.- Mecanismo de reacción de los modelos Hiperbólicos Irreversibles. Caso de dos reactivos. Velocidad inicial de tipo Potencial.

Vamos a continuación a exponer los mecanismos de las tres reacciones que hemos estudiado en 3.5.1., aplicando las reglas determinadas en 7.1.3.

Primer Caso.- Reacción de formación del Bromhídrico a partir del Bromo y del Hidrógeno.



Mecanismo encontrado.-



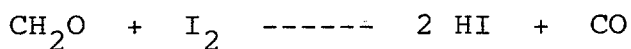
Velocidad de formación del producto.-

$$d[\text{HBr}]/dt = k_2(\text{Br}^\#) \cdot (\text{H}_2) - k_4(\text{H}^\#) \cdot (\text{HBr}) - k_3(\text{H}^\#) \cdot (\text{Br}_2)$$

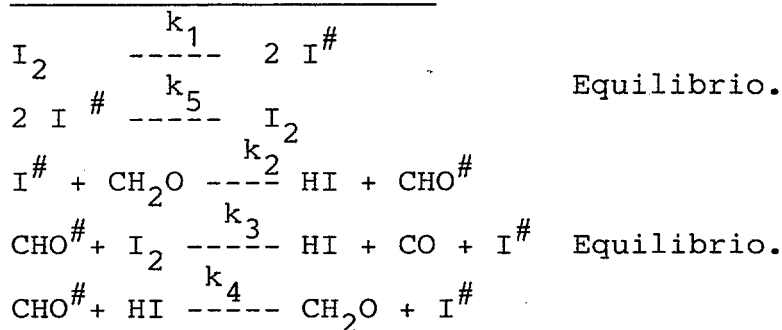
Ecuación Cinética encontrada.-

$$d[\text{HBr}]/dt = \frac{2k_2k_3 \cdot [k_1/k_5]^{0.5} \cdot (\text{H}_2) \cdot (\text{Br}_2)^{1.5}}{k_3 \cdot (\text{Br}_2) + k_4 \cdot (\text{HBr})}$$

Segundo Caso.- La reacción de obtención del ácido Iodhídrico a partir del formaldehído y el Iodo.



Mecanismo encontrado.-



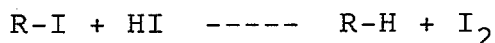
Velocidad de formación del producto.-

$$d[\text{HI}]/dt = k_2(\text{I}^\#) \cdot (\text{CH}_2\text{O}) + k_3(\text{H}^\#) \cdot (\text{Br}_2) - k_4(\text{H}^\#) \cdot (\text{HBr})$$

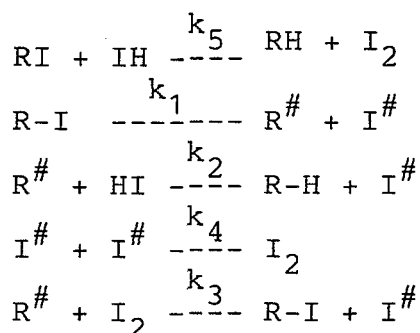
Ecuación cinética encontrada.-

$$d[\text{HI}]/dt = \frac{2k_3[k_1/k_5]^{0.5} \cdot (\text{I}_2)^{1.5} \cdot (\text{CH}_2\text{O})}{k_3 \cdot (\text{I}_2) + k_4 \cdot (\text{HI})}$$

Tercer Caso.- Reacciones de Ioduros de alquilo con ácido Iodhídrico.



Mecanismo encontrado.-



Velocidad de formación del producto.-

$$d[\text{R-H}]/dt = k_2(\text{R}^\#) \cdot (\text{HI}) + k_5(\text{R-I}) \cdot (\text{HI})$$

Ecuación cinética encontrada.-

$$d[\text{R-H}]/dt = \frac{(k_5 + k_2 \cdot k_1) \cdot (\text{R-I}) \cdot (\text{HI})}{k_2 \cdot (\text{HI}) + k_3 \cdot (\text{I}_2)}$$

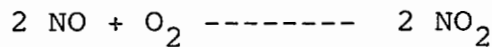
Entre las conclusiones sacadas al estudiar este tipo de mecanismos, tenemos las siguientes:

- a) En los casos encontrados se forman dos tipos de intermedios activos, inicialmente uno en una reacción de equilibrio, en el que la concentración del compuesto activo es siempre la concentración del reactivo elevado a 0.5 y multiplicado por una constante que es la raíz cuadrada de la constante de equilibrio.
- b) El producto aparece siempre en el tercer paso de la de la reacción, salvo que aparezca la reacción principal en el mecanismo, que entonces aparece también en el primer paso.
- c) En el denominador de la reacción aparece siempre un producto y un reactivo, por lo que al determinar la velocidad inicial se transforma en una potencial.

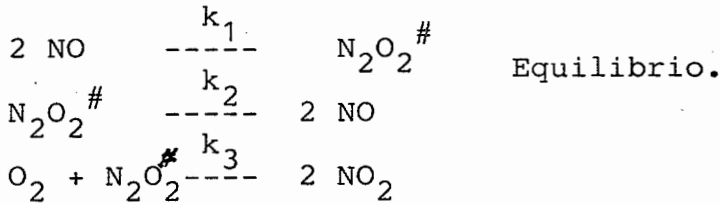
7.2.4.- Mecanismo de reacción de los modelos Hiperbólicos Irreversibles.Caso de dos reactivos.Velocidad inicial de tipo Hiperbólico.-

Vamos a continuación a exponer los mecanismo de las tres reacciones que hemos estudiado en 3.5.2.,aplicando las reglas determinadas en 7.1.3.

Primer Caso.- Reacción Homogénea de obtención del Dióxido de Nitrógeno por Oxidación del Monóxido de Nitrógeno.



Mecanismo encontrado.-



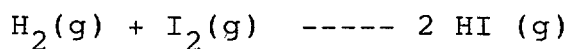
Velocidad de formación del producto.

$$d[\text{NO}_2]/dt = 2k_3(\text{N}_2\text{O}_2^{\#}) \cdot (\text{O}_2)$$

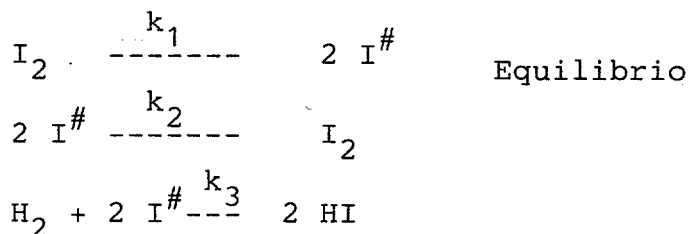
Ecuación cinética encontrada.- Aplicando el método del estado estacionario,tenemos:

$$d[\text{NO}_2]/dt = \frac{2 \cdot k_1 k_3 \cdot (\text{NO})^2 \cdot (\text{O}_2)}{k_2 + k_3 \cdot (\text{O}_2)}$$

Segundo Caso.- Reacción del Iodo con el Hidrógeno en fase Homogénea.



Mecanismo encontrado.-



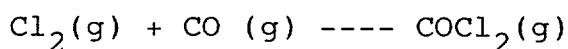
Velocidad de formación del producto.-

$$d[\text{HI}]/dt = 2k_3 \cdot (\text{I}^\#)^2 \cdot (\text{H}_2)$$

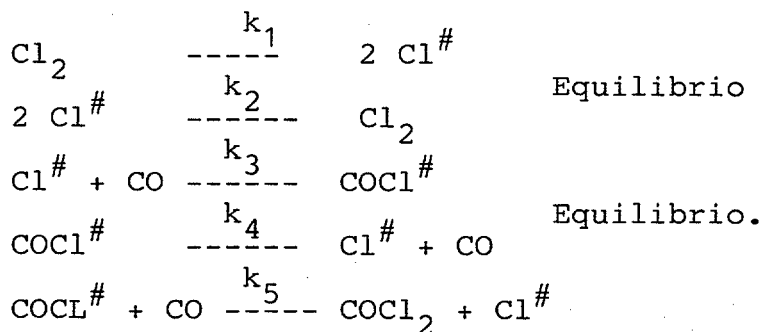
Ecuación cinética encontrada.- Aplicando el método del estado estacionario, tenemos:

$$d[\text{HI}]/dt = \frac{2k_1 k_3 \cdot (\text{H}_2) \cdot (\text{I}_2)}{k_2 + k_3 \cdot (\text{H}_2)}$$

tercer Caso.- Reacción Homogénea del Fosgeno.



Mecanismo encontrado.-



Velocidad de formación del producto.-

$$d[\text{COCl}_2]/dt = k_5 \cdot (\text{COCl}^\#) \cdot (\text{Cl}_2)$$

Ecuación Cinética encontrada :-

$$d[\text{COCl}_2]/dt = \frac{k_3 k_5 k_1^{0.5} \cdot (\text{Cl}_2)^{1.5} \cdot (\text{CO})}{k_2^{0.5} \cdot k_4 + k_2^{0.5} \cdot k_3 \cdot (\text{Cl}_2)}$$

Entre las conclusiones sacadas de estudiar este tipo de mecanismo, tenemos las siguientes:

- a) El compuesto intermedio se obtiene siempre en la reacción inicial y ésta es de equilibrio.
 - b) La velocidad de formación del producto está formada por una sola reacción, en la que aparece la concentración de un compuesto intermedio que puede ser el original o otro que se forme en los siguientes pasos del mecanismo.
 - c) La ecuación cinética encontrada es de tipo Hiperbólica y se justifica por la interacción de reactivos, o radicales libres de los mismos, con los productos de la reacción.
-

7.3.-Estudio de la determinación de las constantes de los mecanismos propuestos con ayuda de la simulación analógica y la termodinámica.-

La mayor ventaja de la simulación analógica surge por el hecho de que son capaces de resolver simultáneamente varias ecuaciones diferenciales. Así tenemos el caso de una reacción compleja con varios pasos de mecanismo, las ecuaciones diferenciales pueden ser escritas, describiendo la velocidad de cambio en la concentración de cada reactante, intermedio de reacción o producto. Como el computador analógico puede resolver simultáneamente resolver estas ecuaciones, es innecesario utilizar un estado real, como se realiza frecuentemente en soluciones aproximadas.

A continuación se pasa a calcular en los cuatro casos que hemos estado estudiando, las constantes del mecanismo en unos caso utilizaremos además de la Simulación Analógica, la ayuda de la termodinámica y la teoría de choques para complejos activados.

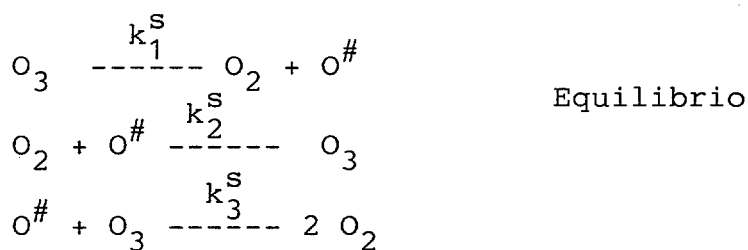
7.3.1.- Determinación de las constantes del mecanismo. Modelo Hiperbólico Irreversible. Caso de un sólo reactivo. Velocidad inicial de tipo Potencial constante.

Llegado a este punto se hace necesario el calcular las constantes del mecanismo propuesto. Después de aplicar los métodos de las velocidades iniciales y del Exponente Cinético, como hemos visto en los Capítulos 5º y 6º, hemos encontrado la siguiente ecuación cinética experimental:

$$-d(O_3) = \frac{4.1426E-03 \cdot (O_3)^2}{1.0 \cdot (O_3) + 26.2 \cdot (O_2)}$$

7.3.1.1.- Mecanismo propuesto.-

El mecanismo propuesto es el siguiente:



7.3.1.2.- Ecuación de velocidad.-

La velocidad con la que aparece el intermedio activo:

$$+d(O^\#)/dt = k_1^S \cdot (O_3) - k_2^S \cdot (O^\#) \cdot (O_2) - k_3^S \cdot (O_3) \cdot (O^\#)$$

La velocidad con la que desaparece el reactivo:

$$-d(O_3)/dt = k_1^S \cdot (O_3) - k_2^S \cdot (O^\#) \cdot (O_2) + k_3^S \cdot (O_3) \cdot (O^\#)$$

aplicando la teoría del estado estacionario al intermedio activo y despejando la concentración de esta tenemos:

$$(O^\#) = \frac{k_1^S \cdot (O_3)}{k_2^S \cdot (O_2) + k_3^S \cdot (O_3)}$$

si sustituimos en la ecuación obtenida para la desaparición del reactivo, tenemos:

$$-d(O_3)/dt = \frac{2 \cdot k_1^S \cdot (O_3)^2}{1.0 \cdot (O_3) + [k_2^S/k_3^S] \cdot (O_2)}$$

por comparación con la ecuación cinética obtenida experimentalmente, tenemos que:

$$2 \cdot k_1^S = 4.1426E-03 \qquad k_1^S = 2.071E-03$$

$$k_2^S/k_3^S = 26.2$$

7.3.1.3.- Experiencia elegida para la obtención de las constantes del mecanismo.-

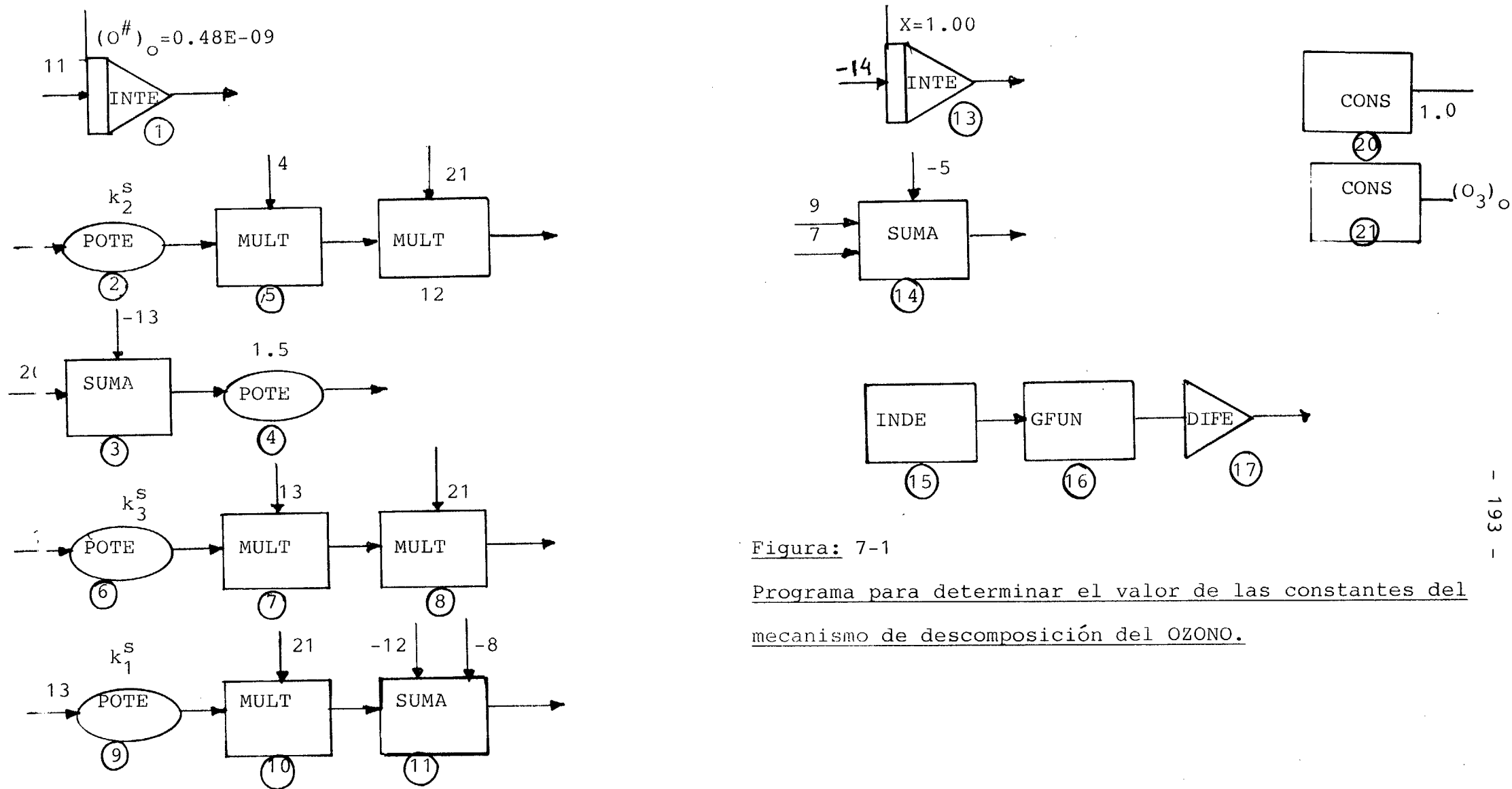
La experiencia elegida para la determinación del mecanismo es una de las determinadas por S.W. Benson (J.Chem. Phys, 26, 1718 (1957)).

$$(O_3)_0 = 0.5 \qquad [-r_X]_0 = 4.142605E-03$$

los datos de la No conversión frente al tiempo los tenemos indicados en 5.3.1.

7.3.1.4.- Aplicación de la simulación analógica para la determinación de las constantes.-

De la ecuación cinética tenemos que los datos obtenidos nos dan el valor de la constante k_1^S y la relación existente entre k_2^S/k_3^S , lo que permite diseñar el diagrama de bloques que nos van a permitir calcular el valor correspondiente de las constantes. En el diagrama de la figura 7-1, tenemos el diagrama de flujo de bloque analógicos que nos permiten determinar



Salidas de los bloques:

1	...	INTE	...	$(O^{\#})$	4	...	POTE	...	$(3/2)(1-X)$	7	...	MULT	...	$[6].X$
2	...	POTE	...	$k_2^S.(O^{\#})$	5	...	MULT	...	$[4]xk_2^S.(O^{\#})$	8	...	MULT	...	$[7].(O_3)_O$
3	...	SUMA	...	$(1-X)$	6	...	POTE	...	$k_3^S.X$	9	...	POTE	...	$k_1^S.X$
10	...	mult	...	$k_1^S(O_3)_O X$	11	...	SUMA	...	$d(O^{\#})/dt$	12	...	mult	...	$[5].(O_3)_O$
13	...	INTE	...	X (Ecuación)	14	...	SUMA	...	dX/dt	16	...	GFUN	...	X (Experimental)

las constantes del mecanismo propuesto. Los pasos a seguir son los siguientes:

1º) Se supone un valor de k_3^S

2º) Se determina el valor inicial de $(O^\#)$, para el integrador 1:

$$(O^\#) = \frac{k_1^S \cdot X}{k_2^S \cdot (3/2) \cdot (1-X) + k_3^S \cdot X}$$

$$(O^\#)_0 = k_1^S / k_3^S$$

3º) Se calcula el valor de $k_2^S = 26.2 \times k_3^S$

4º) Se sustituyen las constantes en el mecanismo propuesto para calcular la desaparición del reactivo.

$$-dX/dt = k_1^S \cdot X - k_2^S \cdot (O^\#) \cdot (3/2) \cdot (1-X) + k_3^S \cdot X$$

5º) Los valores de la no conversión obtenidos en el bloque 13, se comparan con los obtenidos en el bloque 16, Generador de Funciones, donde hemos introducidos los datos experimentales.

Después de suponer una serie de valores de k_3^S , hemos llegado a determinar el que menor error nos dio; que es el de:

$$k_1^S = 2.071E-03$$

$$k_2^S = 1.13E+08$$

$$k_3^S = 4.46E+06$$

7.3.1.5.- Aplicación de la termodinámica para la determinación de las constantes del mecanismo.-

En primer lugar es necesario hacer una recopilación de las propiedades termodinámicas, Entalpía de formación, Entropía de formación y las Capacidades caloríficas en función de la temperatura.

Compuesto	Entalpía de F. (298.1 °K)	Entropía de F. (298.1 °K)	$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$
O ₃	34000.0	56.80	9.12
O ₂	0.0	49.01	$6.85 + 0.363E-2.T - 0.17E-5.T^2 + 0.313E-9.T^3$
O#	59154	38.46	4.95

Las unidades de la Entalpía son: Cal/mol.

Las unidades de la Entropía son: Cal/mol.°K

Las unidades de la Capacidad Calorífica son: Cal/mol.°K

Los datos obtenidos anteriormente han sido determinados por:

Principios de los Procesos Químicos.

Hougen and Watson & Raggatz. Tomo I y II

Editorial Reverte.

Las expresiones que vamos a utilizar para calcular las constantes de equilibrio son:

- Cálculo de la entalpía.

$$\Delta H_T^O = I_H + \Delta a \cdot T + (1/2) \cdot \Delta b \cdot T^2 + (1/3) \cdot \Delta c \cdot T^3 + (1/4) \Delta d \cdot T^4 - \Delta e/T$$

- Cálculo de la entropía.

$$\Delta S_T^O = I_S + \Delta a \cdot \ln T + \Delta b \cdot T + (1/2) \cdot \Delta c \cdot T^2 + (1/3) \cdot \Delta d \cdot T^3 - \Delta e/(2 \cdot T^2)$$

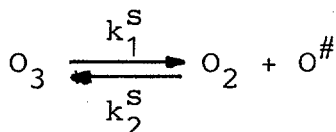
- Cálculo de la Energía libre.

$$\Delta G_T^O/T = I_H/T + (\Delta a - I_S) - \Delta a \cdot \ln T - \Delta b \cdot T/2 - \Delta c \cdot T^2/6 - \Delta d \cdot T^3/12 - \Delta e/(2 \cdot T^2)$$

- Cálculo de la constante de equilibrio.

$$K = e^{-(\Delta G_T^O/RT)} \quad , \quad \text{donde } R = 1.987 \text{ Cal/mol.}^\circ K$$

Pasamos a continuación a calcular la constante de equilibrio de la reacción de equilibrio propuesta en el mecanismo:



El primer paso consiste en determinar los valores de I_H e I_S , partiendo de los valores dados de: $\Delta H_{298.1}^O, \Delta S_{298.1}^O$.

Así tenemos:

$$\Delta H_{298.1}^O = 25159 \text{ Cal/mol.}$$

$$\Delta S_{298.1}^O = 30.672 \text{ Cal/mol.}^\circ K$$

$$\Delta a = 1.935$$

$$\Delta b = 0.3631E-02$$

$$\Delta c = -0.1709E-05$$

$$\Delta d = 0.3133E-09$$

sustituyendo en las ecuaciones dadas anteriormente, tenemos:

$$I_H = 24435.14 \text{ Cal/mol.}$$

$$I_S = 18.6376 \text{ Cal/mol.}^\circ K$$

ahora no queda sino sustituir en la expresión de $\Delta G_T^0/T$, y determinar a continuación la constante de equilibrio, que para la temperatura que estamos considerando de 343° K, tenemos:

$$\Delta G_{343}^0/343 = 42.6505 \text{ Cal/mol.}^\circ\text{K}$$

y la constante de equilibrio:

$$K_{E1,2} = 4.7638E-10 \text{ atm.} = 0.18E-10 \text{ mol/l.}$$

Para determinar el valor de las constantes del mecanismo procedemos como sigue:

- a) Datos cinéticos, obtenidos a través de aplicar los métodos de la Velocidad Inicial y del Exponente Cinético.

$$2 \cdot k_1^S = 4.1426E-03 \qquad k_1^S = 2.071E-03$$

$$k_2^S/k_3^S = 26.2$$

- b) Datos termodinámicos.

$$K_{E1,2} = 0.18E-10$$

- c) De los datos anteriores tenemos que:

$$K_{E1,2} = k_1^S/k_2^S = 0.18E-10 \qquad \text{de donde tenemos:}$$

$$k_2^S = 2.071E-03/0.18E-10 = 1.15E+08$$

$$k_3^S = k_2^S/26.2 = 1.15E+08/26.2 = 4.39E+06$$

es decir que hemos encontrado los valores termodinámicos y los cinético conjuntamente, que son:

$$k_1^S = 2.071E-03 \qquad k_2^S = 1.15E+08 \qquad k_3^S = 4.39E+06$$

7.3.2.- Determinación de las constantes del mecanismo. Modelo Hiperbólico Irreversible. Caso de un sólo reactivo. Velocidad inicial de tipo Hiperbólica constante.

Llegado a este punto se hace necesario el calcular las constantes del mecanismo propuesto. Después de aplicar los métodos de las velocidades iniciales y el método del exponente cinético, como hemos visto en los capítulos 5º y 6º, hemos encontrado la siguiente ecuación cinética experimental:

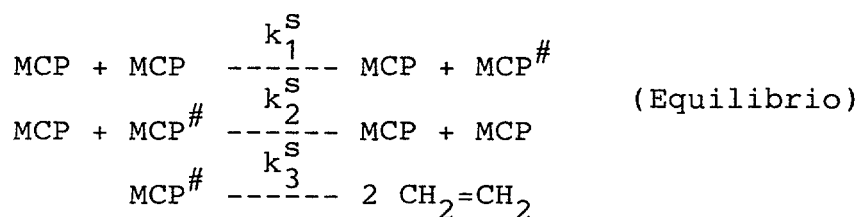
$$- dx/dt = \frac{22.3 \cdot (MCP)_0 \cdot X^2}{1.0 + 4.187E+05 (MCP)_0 \cdot X}$$

que puesta en concentraciones nos queda como sigue:

$$- d(MCP)/dt = \frac{22.3 \cdot (MCP)^2}{1.0 + 4.187E+05 \cdot (MCP)}$$

al carecer de más información se hace necesario el determinar las constantes del mecanismo.

7.3.2.1.- Mecanismo propuesto.-



7.3.2.2.- Ecuación de velocidad.-

La velocidad de aparición del Eteno es:

$$+ d(C_2H_4)/dt = 2 k_3^S \cdot (MCP)^\#$$

La velocidad de aparición del compuesto activado (MCP)[#]:

$$+ d(MCP)^\#/dt = k_1^S \cdot (MCP)^2 - k_2^S \cdot (MCP) \cdot (MCP)^\# - k_3^S \cdot (MCP)^\# = 0$$

aplicando el principio de la Hipótesis del Estado Estacionario tenemos que:

$$(\text{MCP})^\# = \frac{k_1^S \cdot (\text{MCP})^2}{k_3^S + k_2^S \cdot (\text{MCP})}$$

sustituyendo en la ecuación de velocidad de formación del Eteno tendremos:

$$+d(\text{C}_2\text{H}_4)/dt = \frac{k_1^S \cdot k_3^S \cdot (\text{MCP})^2 \cdot 2}{k_3^S + k_2^S \cdot (\text{MCP})}$$

si lo hubiéramos hecho a través de la desaparición del Metil-Ciclo-Propano, tendremos,

$$-d(\text{MCP})/dt = \frac{k_1^S \cdot k_3^S \cdot (\text{MCP})^2}{k_3^S + k_2^S \cdot (\text{MCP})}$$

por comparación de la ecuación cinética obtenida experimentalmente, tenemos que:

$$k_1^S = 22.3$$

$$k_2^S/k_3^S = 4.187\text{E}+05$$

7.3.2.3.- Experiencia elegida para la obtención de las constantes del mecanismo.-

La experiencia elegida para la determinación del mecanismo es una de las determinadas por: J.P.Chesick (J.Am.Chem. Soc., 82, 3277, (1960)).

$$(\text{MCP})_0 = 1.69\text{E}-06 \quad [-r_X]_0 = 2.207\text{E}-05$$

los datos de la no conversión frente al tiempo los tenemos indicados en 5.3.2.

7.3.2.4.- Aplicación de la simulación analógica para la determinación de las constantes del mecanismo.-

De la ecuación cinética tenemos que los datos obtenidos nos dan el valor de la constante $k_1^S = 22.3$; y la relación existente entre $k_2^S/k_3^S = 4.187E+05$, lo que permite diseñar el diagrama de bloques que nos van a permitir calcular el valor correspondiente de las constantes. En el diagrama de la figura 7-2, tenemos lo que se denomina diagrama de flujo de bloques analógicos, que nos permiten determinar las constantes del mecanismo propuesto. Las ecuaciones en que están basados son:

$$+d(\text{MCP}^\#)/dt = k_1^S \cdot (\text{MCP})^2 - k_2^S \cdot (\text{MCP}) \cdot (\text{MCP}^\#) - k_3^S \cdot (\text{MCP}^\#)$$

puesta en no conversión es:

$$+d(\text{MCP}^\#)/dt = k_1^S (\text{MCP})_0^2 \cdot X^2 - k_2^S (\text{MCP})_0 \cdot (\text{MCP}^\#) \cdot X - k_3^S \cdot (\text{MCP}^\#)$$

la velocidad de desaparición del MCP, es:

$$-d(\text{MCP})/dt = k_1^S \cdot (\text{MCP})^2 - k_2^S \cdot (\text{MCP}) \cdot (\text{MCP}^\#)$$

puesta en no conversión es:

$$-dX/dt = k_1^S \cdot (\text{MCP})_0 \cdot X^2 - k_2^S \cdot X \cdot (\text{MCP}^\#)$$

para determinar el valor de la concentración de $(\text{MCP}^\#)$, utilizaremos la siguiente ecuación:

$$(\text{MCP}^\#) = \frac{k_1^S \cdot (\text{MCP})_0^2 \cdot X^2}{k_3^S + k_2^S \cdot (\text{MCP})_0 \cdot X}$$

y el valor inicial se puede tomar la siguiente ecuación, ya que hay que alimentar al Integrador (1), con el valor inicial de $(\text{MCP}^\#)$

$$(\text{MCP}^\#)_0 = \frac{k_1^S \cdot (\text{MCP})_0 - [-r_X]_0}{k_2^S}$$

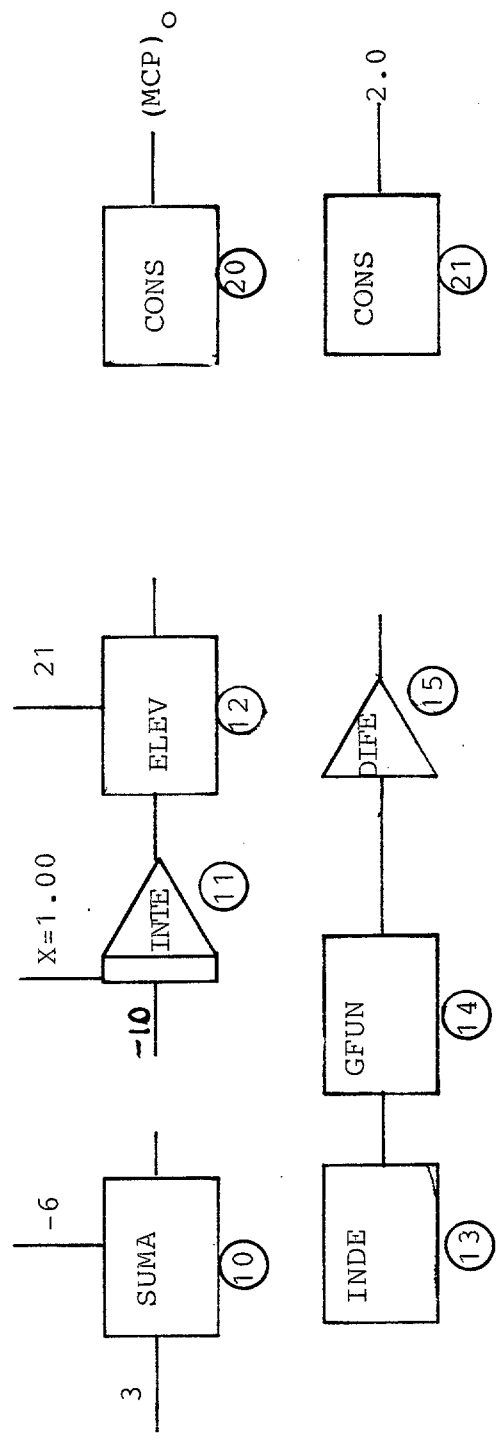
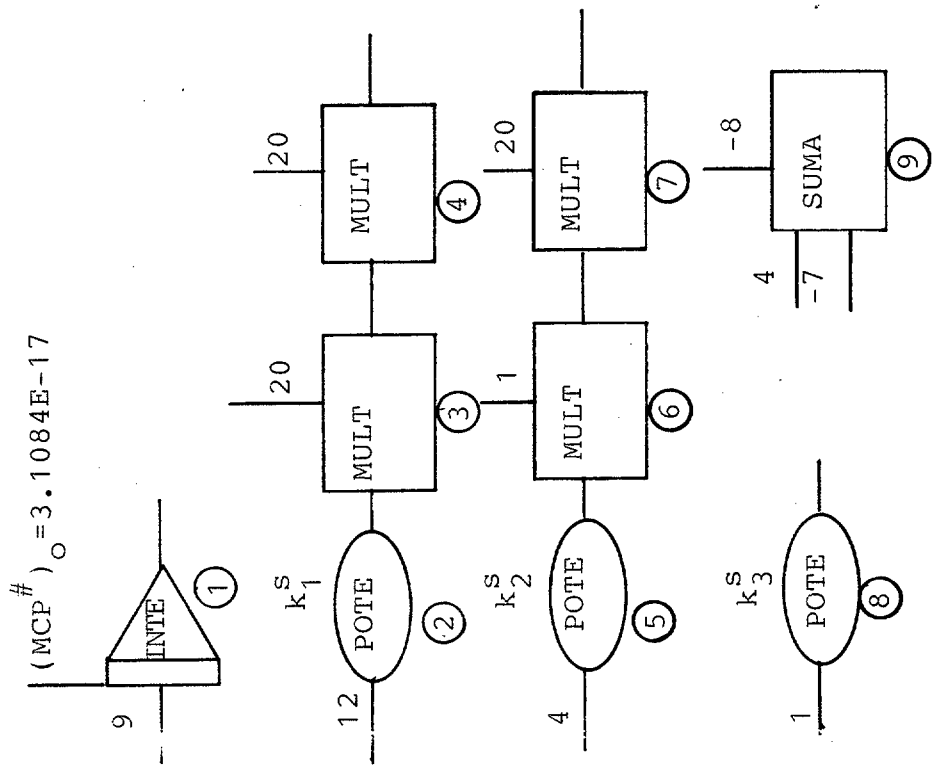


Figura:7-2

Programa para determinar el valor de las constantes del mecanismo de descomposición del Metil-Ciclo-Pentano.

Salidas de los bloques:

- 1 ... INTE .. (MCP#) 4 ... MULT .. $k_1^S \cdot (MCP)_0^2 \cdot X^2$
- 7 ... MULT .. $k_2^S \cdot (MCP)_0 \cdot X \cdot (MCP\#)$ 8 ... POTE ... $k_3^S \cdot (MCP\#)$
- 10 .. SUMA .. dx/dt 11 .. INTE ... X (Ecuación)
- 12 .. INDE ... t 13 .. GFUN ... X (Experimental)

- 9 .. SUMA ... $d(MCP\#)/dt$
- 12 .. ELEV ... X^2
- 14 .. DIFE ... $-dx/dt$ (Experimental)

Los pasos a seguir para la determinación de las constantes son:

1º) Se supone un valor de k_3^S .

2º) Se determina el valor inicial del integrador (1):

$$(\text{MCP}^\#)_0 = \frac{k_1^S \cdot (\text{MCP})_0 - [-r_X]_0}{k_2^S}$$

3º) Se calcula el valor de $k_2^S = 4.187\text{E}+05 \cdot k_3^S$

4º) Se sustituye las constantes en el mecanismo propuesto para calcular la desaparición del reactivo.

$$-dx/dt = k_1^S \cdot (\text{MCP})_0 \cdot X^2 - k_2^S \cdot X \cdot (\text{MCP}^\#)$$

5º) Los valores de la no conversión obtenidos en el bloque 11, se comparan con los obtenidos en el bloque 14 Generador de Funciones, donde hemos introducido los datos experimentales.

Después de suponer una serie de valores de k_3^S , hemos llegado a determinar el que menor error dió en el ordenador; los valores son:

$$\left[k_1^S = 22.3 \frac{\text{L.}}{\text{MOL.SG}} \mid k_3^S = 1.2\text{E}+06 \frac{\text{L.}}{\text{MOL.SG}} \mid k_2^S = 5.024\text{E}+11 \text{ SG}^{-1} \right]$$

7.3.2.5.-Aplicación de la teoría de choques y de la teoría desarrollada en 5.3.2.1, sobre la descomposición monomolecular de las reacciones Irreversibles.-

Para este caso no se utiliza una experiencia sola sino todas las que hemos desarrollado en en 5.3.2, lo que nos permite obtener los parámetros de la ecuación cinética:

La ecuación cinética toma la forma siguiente:

$$k''_O = \frac{k_1^S \cdot k_3^S \cdot (MCP)_O}{k_3^S + k_2^S \cdot (MCP)_O} = \frac{k_1^S \cdot k_3^S / k_2^S}{[k_3^S / (k_2^S \cdot (MCP)_O)] + 1.0} = \frac{(k''_O)_\infty}{[k_3^S / (k_2^S \cdot (A)_O)] + 1.0}$$

Conociendo la concentración de $(MCP)_O$, que hace que el valor de $(k''_O)_\infty$, sea la mitad, como hemos visto en 5.3.2.1, podemos poner lo siguiente:

$$\frac{(k''_O)_\infty}{2.0} = \frac{(k''_O)_\infty}{[k_3^S / k_2^S (MCP)'_O] + 1.0} \quad \text{de donde tenemos que:}$$

$$(k''_O)_\infty = k_1^S \cdot [k_3^S / k_2^S] \quad \text{y} \quad k_3^S / k_2^S = (MCP)'_O$$

el valor de $(MCP)'_O$, es el que hace que $k''_O = \frac{(k''_O)_\infty}{2.0}$

de lo anteriormente dicho tenemos que:

$$k_1^S = (k''_O)_\infty / (MCP)'_O$$

en nuestro caso tenemos que:

$$k_1^S = 5.32E-05 / 2.37E-06 = 22.44 \text{ l/mol.sg.}$$

La estimación de k_2^S se puede estimar por aplicación directa de la teoría de choques (supuesto choques entre esferas rígidas) y teniendo en cuenta que al tratarse de una reacción de desactivación entre moléculas (MCP)[#] y (MCP), todos los choques serán reactivos. Es decir:

$$k_2^S = 2E+03 \cdot N \cdot \sigma_{AA}^2 \cdot [2 \cdot \pi \cdot k \cdot T / \mu_{AA}]^{0.5} = A_{CH} \cdot T^{0.5}$$

y si se dispone de información acerca del diámetro de las moléculas de (MCP), es inmediato el cálculo de k_2^S y la estimación de la constante A_{CH} .

En nuestro caso tenemos que la masa molar del MCP, es de 56, y por tanto,

$$\mu_{AA} = 56 \cdot 1E+03 / (2 \cdot N) = 4.65E-26 \text{ Kg.}$$

además se toma como diámetro de choque $\sigma = 2.3E-10 \text{ m}$

Así resulta,

$$k_2^S = 1.87E+10 \cdot T^{0.5} = 5E+11 \text{ l/mol.sg}$$

para $T = 720^\circ \text{ K}$.

Para calcular k_3^S , se deduce de la relación,

$$k_3^S = (k''_O)_\infty \cdot k_2^S / k_1^S = (k''_O)_\infty \cdot k_2^S / [(k''_O)_\infty / (MCP)'_O] = k_2^S \cdot (MCP)'_O$$

$$k_3^S = 5E+11 \cdot 2.37E-06 = 1.185E+06 \text{ sg}^{-1}$$

experimentalmente nosotros habíamos encontrado unos valores que nos daba una relación de constantes, es decir:

$$k'_S = 22.52$$

$$k^3_S = 4.22E+05$$

estos son los datos obtenidos de la experimentación en 6.2.2, que relacionados con los del mecanismo es:

$$k'_S = k^S_1$$

$$k^3_S = k^S_2/k^S_3$$

la concordancia con lo que tenemos es la siguiente:

$k'_S = 22.52$ (experimental)	$k^S_1 = 22.44$ (Teoria)
$k^3_S = 4.22E+05$ "	$k^3_2 = 5E+11/1.185E+06 = 4.21E+06$

La pregunta que surge ahora es observar si los valores encontrados satisfacen las previsiones de la teoría. En efecto tenemos, según vimos en 5.3.2.1

a) En el límite de alta concentración tenemos:

$$\text{Teoría: } k^S_2 \cdot (\text{MCP}) \gg k^S_3$$

$$\text{Experimental: } 5E+11 \cdot 3.02E-03 = 1.51E+09 > 1.185E+06$$

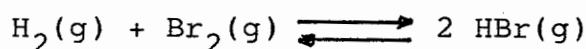
b) En el límite de bajas concentraciones tenemos:

$$\text{Teoría: } k^S_2 \cdot (\text{MCP}) \ll k^S_3$$

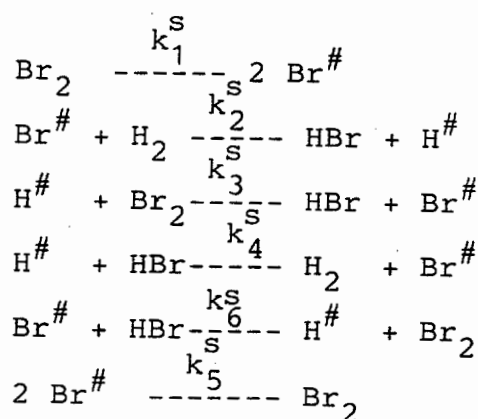
$$\text{Experimental: } 5E+11 \cdot 8.46E-07 = 4.23E+05 < 1.185E+06$$

7.3.3.- Determinación de las constantes del mecanismo. Modelo Hiperbólico Irreversible. Caso de dos reactivos. Velocidad inicial de tipo Potencial.

En la reacción,



se establece la hipótesis que el mecanismo de reacción es el siguiente, conjunto de seis reacciones elementales directas e inversas:



7.3.3.1.- Ecuación de velocidad.-

De la ecuación (7.20), tendremos:

$$(\text{Br}^\#) = [k_1^s / k_5^s]^{0.5} \cdot (\text{Br}_2)^{0.5}$$

Las velocidades del H_2 y del Br_2 , son:

$$-d(\text{H}_2)/dt = k_2^s \cdot (\text{Br}^\#) \cdot (\text{H}_2) - k_4^s (\text{H}^\#) \cdot (\text{HBr})$$

$$-d(\text{Br}_2)/dt = k_3^s \cdot (\text{H}^\#) \cdot (\text{Br}_2) - k_6^s (\text{Br}^\#) \cdot (\text{HBr})$$

de las ecuaciones anteriores como, las velocidades del Hidrógeno y del Bromo son iguales, tenemos:

$$(H^\#) = \frac{k_2^S \cdot (Br^\#) \cdot (H_2) + k_6^S \cdot (Br^\#) \cdot (HBr)}{k_3^S \cdot (Br_2) + k_4^S \cdot (HBr)}$$

La ecuación cinética global es:

$$-d(Br_2)/dt = \frac{k_2^S k_3^S [K_{E1,5}]^{0.5} (Br_2)^{1.5} (H_2) - k_4^S k_6^S [K_{E1,5}]^{0.5} (Br_2)^{1.5} (HBr)}{k_3^S \cdot (Br_2) + k_4^S \cdot (HBr)}$$

si se le compara con el modelo general de ecuaciones Hiperbólicas tendremos:

$$k' = k_2^S \cdot k_3^S \cdot [K_{E1,5}]^{0.5}$$

$$k'' = k_4^S \cdot k_6^S \cdot [K_{E1,5}]^{0.5}$$

$$k^3 = k_3^S$$

$$k^4 = k_4^S$$

La ecuación cinética global obtenida de los datos experimentales a 574.4°K, es la siguiente:

$$-d(Br_2)/dt = \frac{(Br_2)^{1.5} \cdot (H_2) - \approx 0.0}{58.44 \cdot (Br_2) + 5.844 \cdot (HBr)}$$

como se observa hemos despreciado la parte reversible de la ecuación cinética debido a que k_6^S , es pequeña y por lo tanto la constante K'' , era muy pequeña comparándolas con la de k'_S .

De la experimental y la del mecanismo, las ecuaciones cinéticas obtenidas, se deduce que:

$$k^3/k' = 58.44 = 1/[k_2^S \cdot (K_{E1,5})^{0.5}]$$

$$k^4/k' = 5.844 = 1/[k_3^S (K_{E2,4}) (K_{E1,5})^{0.5}]$$

$$k''/k' \approx 0.0 = K_{E2,4} \cdot K_{E3,6}$$

pasamos ahora a determinar los valores de las constantes de equilibrio a la temperatura de 574.4 ° K.

7.3.3.2.- Cálculo de las constantes de equilibrio a partir de los datos termodinámicos.

El primer paso es hacer una recopilación de las propiedades termodinámicas, Entalpía de formación, Entropía de formación y las Capacidades Caloríficas en función de la temperatura.

Tabla 7.2.

Compuesto	Entalpía F. (298,1°K)	Entropía F. (298,1°K)	Capa. Calorífica $C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 - e/T^2$
Br ₂ (g)	+7340	58,6390	8.051 + 0.2462E-2.T - 0.2128E-5.T ² + 0.646E-9
Br [#] (g)	+26880	41.8052	4.97
H ₂ (g)	+0	31.2110	6.952 - 0.04576E-2.T + 0.09563E-5.T ² - 0.2E-9
HBr (g)	-8660	47.437	7.169 - 0.16E-2.T + 0.3314E-5.T ² - 1.61E-9
H [#] (g)	+51900	27.393	4.97

Las unidades de la entalpía son : Cal/mol.

Las unidades de la entropía son : Cal/mol.°k.

Las unidades de la capa. calori.: Cal/mol.°K.

Los datos obtenidos anteriormente se han obtenido de:

Principios de los Procesos Químicos.

Hougen-Watson-Ragatz. Tomo I y Tomo II.

Editorial Reverte.

Las expresiones que vamos a utilizar para calcular las constantes de equilibrio son:

- Cálculo de la entalpía.

$$\Delta H_T^{\circ} = I_H + \Delta a \cdot T + (1/2) \cdot \Delta b \cdot T^2 + (1/3) \cdot \Delta c \cdot T^3 + (1/4) \Delta d \cdot T^4 - \Delta e/T \quad (7.26)$$

- Cálculo de la entropía.

$$\Delta S_T^{\circ} = I_S + \Delta a \cdot \ln T + \Delta b \cdot T + (1/2) \cdot \Delta c \cdot T^2 + (1/3) \cdot \Delta d \cdot T^3 - \Delta e / (2 \cdot T^2) \quad (7.27)$$

- Cálculo de la Energía libre.

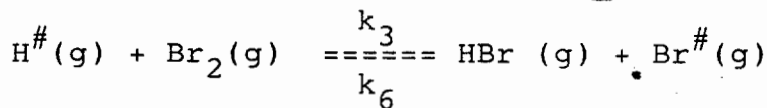
$$\Delta G_T^{\circ} / T = I_H / T + (\Delta a - I_S) - \Delta a \cdot \ln T - \Delta b \cdot T / 2 - \Delta c \cdot T^2 / 6 - \Delta d \cdot T^3 / 12 - \Delta e / (2 \cdot T^2)$$

- Cálculo de la constante de equilibrio.

$$K = e^{-(\Delta G_T^{\circ} / RT)} \quad , \text{ donde } R = 1.987 \text{ Cal/mol} \cdot ^{\circ}\text{K}$$

Pasamos a continuación a determinar las constantes de equilibrio de los tres que se han obtenido en el mecanismo:

a) Determinación de la constante de equilibrio para la reacción



El primer paso consiste en determinar los valores de I_H y I_S , partiendo de los valores dados de: $\Delta H_{298,1}^{\circ}$, $\Delta S_{298,1}^{\circ}$.

Así tenemos:

$$\Delta H_{298,1}^{\circ} = - 41200 \text{ Cal/mol-gr.}$$

$$\Delta S_{298,1}^{\circ} = + 3.210 \text{ Cal/mol-gr.}^{\circ}\text{K.}$$

$$\Delta a = - 0.882$$

$$\Delta b = - 0.4066E-2$$

$$\Delta c = + 0.5442E-5$$

$$\Delta d = - 1.8016E-9$$

sustituyendo en (7.26) y (7.27), obtenemos los valores de I_H y I_S :

$$I_H = -40621.08 \text{ Cal/mol-gr.}$$

$$I_S = +9.221 \text{ Cal/mol-gr.}^{\circ}\text{K.}$$

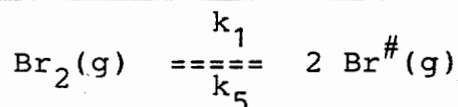
ahora no queda sino sustituir en la expresión de $\Delta G_T^{\circ}/T$, y determinar a continuación la constante de equilibrio, que para la temperatura que estamos considerando de 574.4°K, tenemos:

$$\Delta G_T^{\circ}/T = - 74.32 \text{ Cal/mol-gr.}^{\circ}\text{K}$$

y la constante de equilibrio:

$$\underline{K_{3,6} = 1.76E+16 = k_3/k_6}$$

b) Determinación de la constante de equilibrio para la reacción:



El primer paso consiste en determinar el valor de I_H y I_S , partiendo de los valores de $\Delta H_{298.1}^{\circ}$, $\Delta S_{298.1}^{\circ}$.

Así tenemos:

$$\Delta H_{298.1}^{\circ} = + 46420 \text{ Cal/mol-gr.}$$

$$\Delta S_{298.1}^{\circ} = +24.971 \text{ Cal/mol-gr.}^{\circ}\text{K.}$$

$$\Delta a = +1.889$$

$$\Delta b = -.2462E-2$$

$$\Delta c = +0.2128E-5$$

$$\Delta d = -0.6460E-9$$

sustituyendo en la (7.26) y (7.27), obtenemos los valores de I_H y I_S

$$I_H = + 45948.9 \text{ Cal/mol-gr.}$$

$$I_S = + 14.8540 \text{ Cal/mol-gr.}^{\circ}\text{K}$$

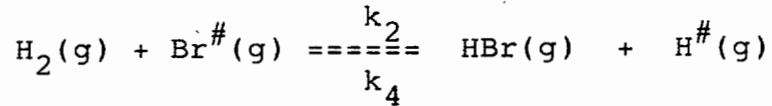
ahora no queda sino sustituir en $\Delta G_T^{\circ}/T$ y determinar a continuación la constante de equilibrio, que para la temperatura que estamos considerando de 574.4 °K, tenemos:

$$\Delta G_T^{\circ}/T = 55.63 \text{ Cal/mol-gr.}^{\circ}\text{K.}$$

y la constante de equilibrio:

$$\underline{K_{1,5} = 6.94E-13 = k_1/k_5}$$

c) Determinación de la constante de equilibrio para la reacción:



El primer paso consiste en determinar el valor de I_H y I_S , partiendo de los valores de $\Delta H_{298.1}^\circ$, $\Delta S_{298.1}^\circ$:

Así tenemos:

$$\Delta H_{298.1}^\circ = + 16360 \quad \text{Cal/mol-gr.}$$

$$\Delta S_{298.1}^\circ = + 1.8138 \quad \text{Cal/mol-gr.}^\circ\text{K.}$$

$$\Delta a = + 0.217$$

$$\Delta b = - 0.11464\text{E-}2$$

$$\Delta c = + 0.23577\text{E-}5$$

$$\Delta d = - 0.95310\text{E-}9$$

sustituyendo en la (7.26) y (7.27), obtenemos los valores de I_H y I_S , que son:

$$I_H = + 16327.3 \quad \text{Cal/mol-gr.}$$

$$I_S = + 0.82300 \quad \text{Cal/mol-gr.}^\circ\text{K.}$$

ahora no queda sino sustituir en $\Delta G_T^\circ/T$ y determinar a continuación la constante de equilibrio, que para la temperatura que estamos considerando de 574.4°K , tenemos:

$$\Delta G_T^\circ/T = + 26.66 \quad \text{Cal/mol-gr.}^\circ\text{K}$$

y la constante de equilibrio:

$$\underline{K_{2,4} = 1.49\text{E-}6 = k_2/k_4}$$

7.3.3.3.- Cálculo de las constantes del mecanismo.-

Las constantes de equilibrio que hemos determinado anteriormente, nos permite plantear las siguientes ecuaciones:

$$K_{E1,5} = 6.93E-13$$

$$K_{E2,4} = 1.49E-06$$

$$K_{E3,6} = 1.76E+16$$

pasamos a continuación a calcular las constantes del mecanismo:

$$k_2^S = 1/[58.44 \cdot (6.93E-13)^{0.5}] = 2.06E+04$$

$$k_3^S = k'_S \cdot 58.44$$

$$k_4^S = k'_S / [k_3^S \cdot (K_{E2,4}) \cdot (K_{E1,5})^{0.5}] = k_2^S / K_{E2,4}$$

$$k_4^S = 2.06E+04 / 1.49E-06 = 1.38E+10$$

$$k'_S = k_4^S / 5.844 = 2.36E+09$$

$$k_3^S = 2.36E+09 \cdot 58.44 = 1.37E+11$$

$$k_6^S = k_3^S / K_{E3,6} = 7.78E-06$$

Resumen de las constantes del mecanismo:

$$k_2^S = 2.06E+04 ; k_3^S = 1.37E+11 ; k_4^S = 1.38E+10 ; k_6^S = 7.78E-06$$

7.3.3.4.- Cálculo de las constantes k_1^S y k_5^S del mecanismo.-

Una vez que hemos determinado las constantes k_2^S, k_3^S, k_4^S y k_6^S , nos queda por determinar las constantes k_1^S y k_5^S , del equilibrio entre el Br_2 y el $Br^\#$.

La ecuación de velocidad de equilibrio es:

$$+d(Br^\#)/dt = 2k_1^S \cdot (Br_2) - 2k_5^S \cdot (Br^\#)^2 - [+d(H^\#)/dt]$$

como hemos determinado el valor de la constante de equilibrio tenemos que:

$$+d(Br^\#)/dt = k_5^S \cdot [2K_{E1,5} \cdot (Br_2) - 2(Br^\#)^2] - [+d(H^\#)/dt]$$

con el programa de simulación de la figura 7-3, tenemos que dando un valor a k_5^S , podemos determinar la velocidad de $(Br^\#)$, que si aplicamos la aproximación del estado estacionario es cero, cosa que no aplicamos aquí. El problema se planteó en la determinación de la concentración inicial de $(Br^\#)_0$; para ello hemos hecho:

$$-d(H_2)/dt = k_2^S \cdot (Br^\#) \cdot (H_2) - k_4^S \cdot (H^\#) \cdot (HBr)$$

teniendo en cuenta que la velocidad $+d(Br^\#)/dt \approx 10E-09$ mientras que la velocidad de $+d(H^\#)/dt \approx 10E-15$, según hemos podido comprobar en experiencias hechas suponiendo el estado estacionario y determinando los valores de dichas velocidades, calculando los $\Delta(Br^\#)/\Delta t$ y $\Delta(H^\#)/\Delta t$; podemos desprestigiar la velocidad del Hidrógeno frente a la del Bromo ambos radicales. Tenemos entonces:

$$+d(H^\#)/dt = k_2^S (Br^\#) (H_2) - k_3^S (H^\#) (Br_2) - k_4^S (H^\#) (HBr) + k_6^S (Br^\#) (HBr) \approx 0.0$$

despejando la $(H^\#)$ y sustituyendo en $-d(H_2)/dt$, tenemos:

$$-d(H_2)/dt = (Br^\#) \cdot \frac{k_2^S (Br_2) (H_2) - k_4^S \cdot k_6^S \cdot (HBr)^2}{(Br_2) + k_4^S \cdot (HBr) / k_3^S} = -d(Br_2)/dt$$

despejando la concentración de $(Br^\#)$ y teniendo en cuenta que según un dato en la determinación de la ecuación cinética la relación $k_4^S/k_3^S = 0.1$, podemos escribir:

$$[Br^\#] = \frac{[-r_{Br_2}] \cdot [(Br_2) + 0.1 \cdot (HBr)]}{k_2^S (Br_2) (H_2) - 0.1 \cdot k_6^S \cdot (HBr)^2}$$

puesta en no conversión:

$$[Br^\#] = \frac{[-r_X] \cdot [X + 0.1 \cdot 2 \cdot (1-X)]}{k_2^S \cdot [1/M_{H_2}^O - 1 + X] - 0.1 \cdot k_6^S \cdot 4 \cdot (1-X)^2}$$

su valor inicial para $X=1.000$, tenemos:

$$[Br^\#]_0 = \frac{[-r_X]_0 \cdot 1.0}{k_2^S \cdot [1/M_{H_2}^O]} =$$

para la experiencia propuesta, anteriormente:

$$(Br_2)_0 = 0.2947 \quad 1/M_{H_2}^O = 1.9127$$

la velocidad inicial determinada es:

$$(-r_X)_0 = 0.01776$$

luego la concentración inicial de $(Br^\#)_0 = 4.5E-07$

Los valores de X, de salida del bloque 3, los comparamos con los valores de X, salida bloque 14, del GFUN que nos dan los valores experimentales.

El valor de k_5^S , que haga posible que el error sea menor de los valores de X encontrado y real.

Para poder comprobar el valor de X, se deriva la expresión de la velocidad de $(Br^\#)$, de la forma siguiente:

$$d^2(Br^\#)/dt^2 = +r_{Br}'' = k_5^S K_{E1,5} \cdot (Br_2)_0 \cdot [-dX/dt] \cdot 2 - k_5^S \cdot (Br^\#) \cdot [r_{Br}']$$

de donde:

$$-dX/dt = \frac{[+r_{Br}'] \cdot 4 \cdot (Br^{\#}) \cdot k_5^S + [+r_{Br}'']}{2 \cdot k_5^S \cdot K_{E1,5} \cdot (Br_2)_0}$$

este es el valor de la velocidad que se introduce en el Integrador 3, que nos da el valor de X, que hay que comparar con el experimental.

Después de numerosos ensayos hemos encontrado que el mejor valor de k_5^S , que se encuentra es el de $1.0E+08$, para errores en el barrido de los datos experimentales menores que 1 %.

Este valor se ha comparado con el determinado por William G. Givens, Jr. and John E. Willard en 1959, por el Departamento de Química de la Universidad de Wisconsin; que encontró que a dicha temperatura el valor de k_5^S era de $1.2E+08$.

Una vez encontrado el valor de k_5^S la determinación de k_1^S es inmediata, ya que tenemos que:

$$k_1^S = K_{E1,5} \cdot k_5^S = 6.93E-13 \cdot 1.0E+08 = 6.93E-05$$

el valor encontrado para la constante k_1^S por los autores arriba mencionados fue de, $k_1^S = 10.E-05$, lo que introduce un error probablemente en determinar la constante de equilibrio.

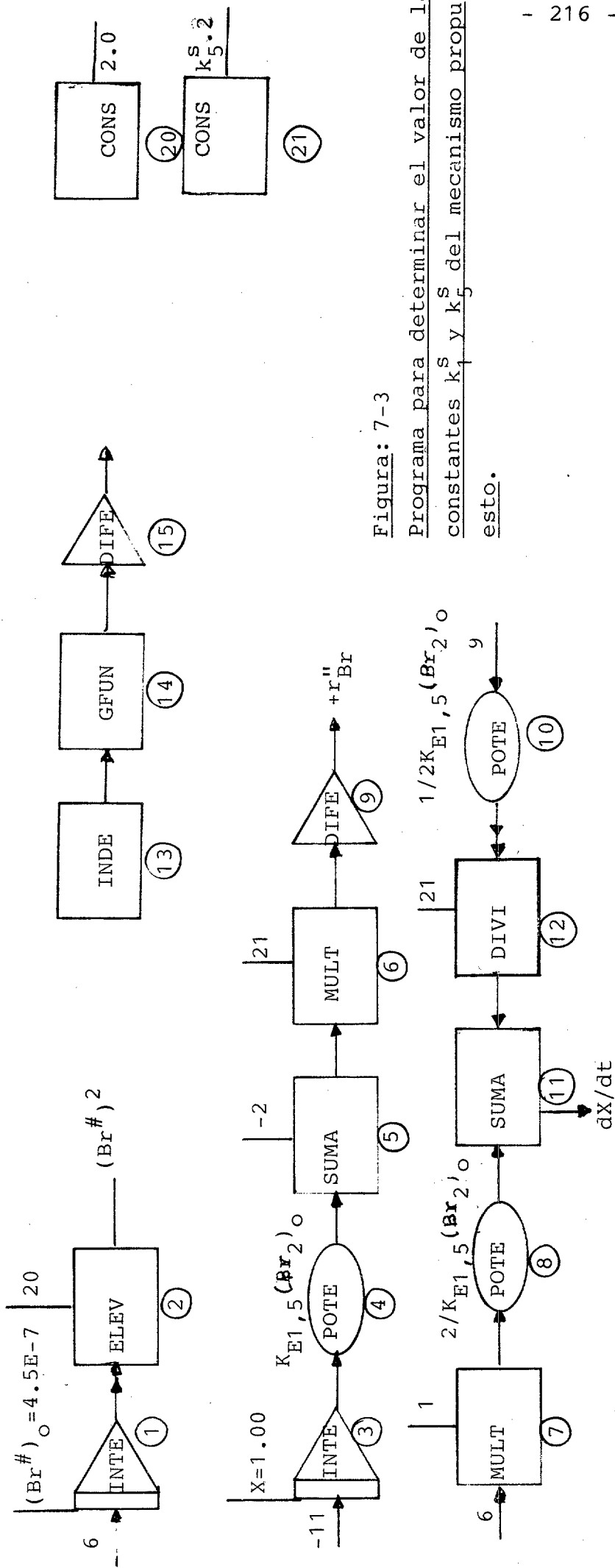


Figura: 7-3

Programa para determinar el valor de las constantes k_1^S y k_5^S del mecanismo propuesto.

Salidas de los bloques:

- 1 .. INTE .. (Br#)
- 3 .. INTE .. X (de la ecuación)
- 5 ... SUMA .. $K_{E1,5} \cdot X - (Br\#)^2$
- 6 ... MULT .. $d(Br\#)/dt$
- 11 .. SUMA .. dx/dt (de la ecuación)
- 14 .. GFUN .. X (Experimental)
- 15 .. DIFE .. dx/dt (Experimental)

7.3.3.5.- Determinación del Resumen de las constantes y referencias encontradas.-

Constantes	Encontrada	Bibliografía	Referencia
k_1^S	6.93E-05	10E-05	J.E.W. (1959)
k_5^S	1.00E+08	1.2E+08	J.E.W. (1959)
k_2^S	2.06E+04	2.39E+04	H.G.R Part III.
k_3^S	1.37E+11	3.10E+11	H.G.R. PartIII.
k_4^S	1.38E+10	1.58E+10	H.G.R. PartIII.
k_6^S	7.78E-06		No encontrado.

Las referencias encontradas se refieren a los valores encontrados en la bibliografía. La referencia:

J.E.W. es: John E. Willard and William G. Given, Jr. del Departamento de Química de la Universidad de Wiscosin.

H.G.R. es: Hougen Watson and Ragatz, del libro Principios de los Procesos Químicos Parte III (Cinética y Catalisis).

7.3.3.6.- Determinación de la validez del mecanismo encontrado.

Una vez que hemos calculado las constantes del mecanismo pasamos a continuación a comprobar la validez del mecanismo propuesto, para ello determinamos la velocidad de aparición del radical ($Br^\#$), que contiene todas las constantes del mecanismo:

$$+d(Br^\#)/dt = 2k_1^S(Br_2) - 2k_5^S(Br^\#)^2 - k_2^S(H_2)(Br^\#) + k_3^S(H^\#)(Br_2) + k_4^S(H^\#)(HBr) - k_6^S(Br^\#)(HBr)$$

es decir cada una de las reacciones elementales es la contribución a la velocidad global de formación de $(Br^\#)$,

$$+d(Br^\#)/dt = [\partial(Br^\#)/dt]^1 - [\partial(Br^\#)/dt]^5 - [\partial(Br^\#)/dt]^2 + [\partial(Br^\#)/dt]^3 - [\partial(Br^\#)/dt]^6 + [\partial(Br^\#)/dt]^4$$

como por otro lado tenemos,

$$(Br^\#) = [K_{E1,5}]^{0.5} \cdot (Br_2)^{0.5}$$

derivando con respecto al tiempo, tenemos:

$$d(Br^\#)/dt = 0.5 \cdot (K_{E1,5})^{0.5} \cdot (Br_2)^{-0.5} [-d(Br_2)/dt]$$

despejando la velocidad del Bromo, tenemos:

$$-d(Br_2)/dt = \frac{2 \cdot (Br_2)^{0.5}}{[K_{E1,5}]^{0.5}} [d(Br^\#)/dt] = Y \cdot [d(Br^\#)/dt]$$

para simplificar el estar escribiendo continuamente el factor constante que multiplica a la velocidad del $Br^\#$, la hemos denominado Y.

Pasando la ecuación anterior de velocidad en función de la no conversión, tendremos:

$$[\partial X/dt]^1 = Y_0 \cdot k_1^S \cdot X \cdot 2$$

$$[\partial X/dt]^5 = [Y_0 \cdot k_5^S \cdot (Br^\#)^2 / (Br_2)_0] \cdot 2$$

$$[\partial X/dt]^2 = Y_0 \cdot k_2^S \cdot (Br^\#) \cdot (1/M_{H_2}^O - 1 + X)$$

$$[\partial X/dt]^4 = Y_0 \cdot (H^\#) \cdot 2 \cdot (1-X) \cdot k_4^S$$

$$[\partial X/dt]^3 = Y_0 \cdot k_3^S \cdot (H^\#) \cdot X$$

$$[\partial X/dt]^6 = Y_0 \cdot k_6^S \cdot (Br^\#) \cdot 2 \cdot (1-X)$$

donde el valor de Y_0 es:

$$Y_0 = 2 \cdot (Br_2)_0^{0.5} \cdot X^{0.5} / [K_{E1,5}]^{0.5}$$

Para poder comprobar la validez del mecanismo anterior se hace necesario el comparar el valor de X, obtenido con la ecuación anterior y el valor de X, obtenido de una experiencia para ello hemos elegido una de las determinadas por Bodenstein y Lind en Z.Physik.Chem.,57,168,(1907).

La experiencia elegida es:

$$(\text{H}_2)_0 = 0.5637 \quad (\text{Br}_2)_0 = 0.2947 \quad T = 574.4 \text{ }^\circ\text{K.}$$

los datos pasados a no conversión son:

t	0.0	14.5	24.5	34.5	49.5	79.5	99.5	124.5	149.5
X	1.000	0.772	0.666	0.572	0.442	0.289	0.217	0.151	0.111

El diagrama de bloques para el programa de simulación es el que se describe a continuación:

Dond tenemos que:

$$A = 2 \cdot (Br_2)_O^{0.5} / [K_{E1}, 5]^{0.5}$$

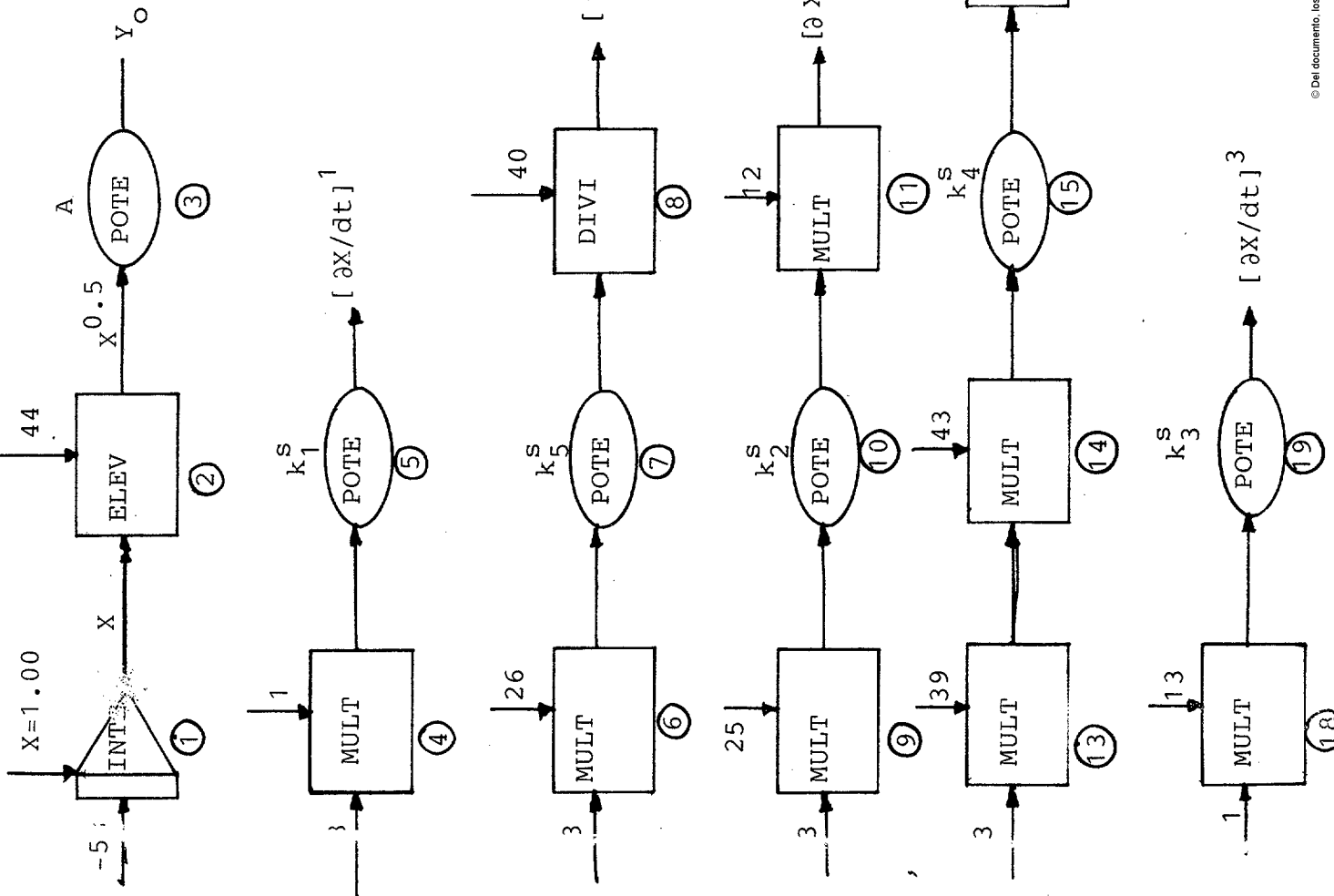


Figura:7-4

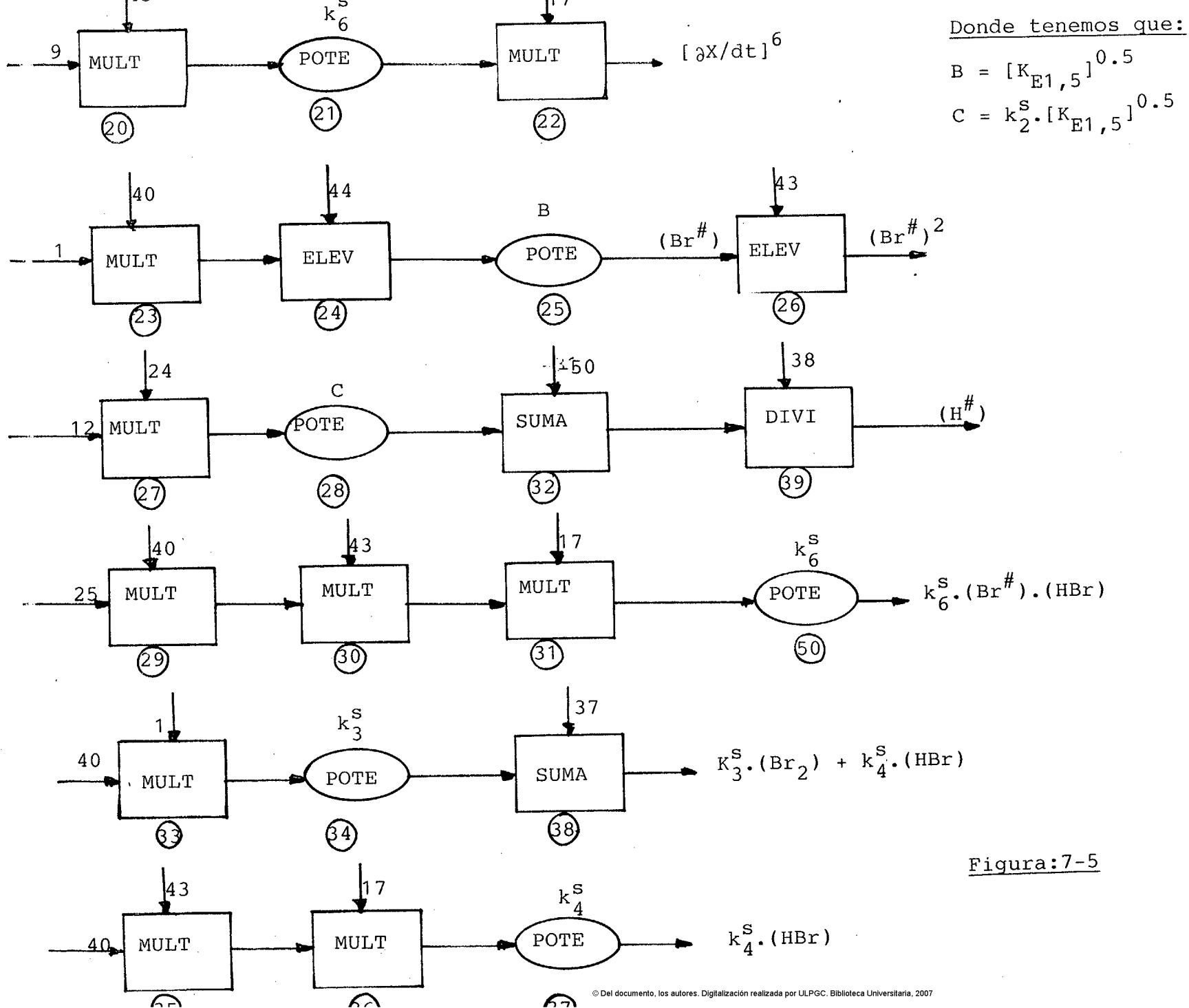


Figura:7-5

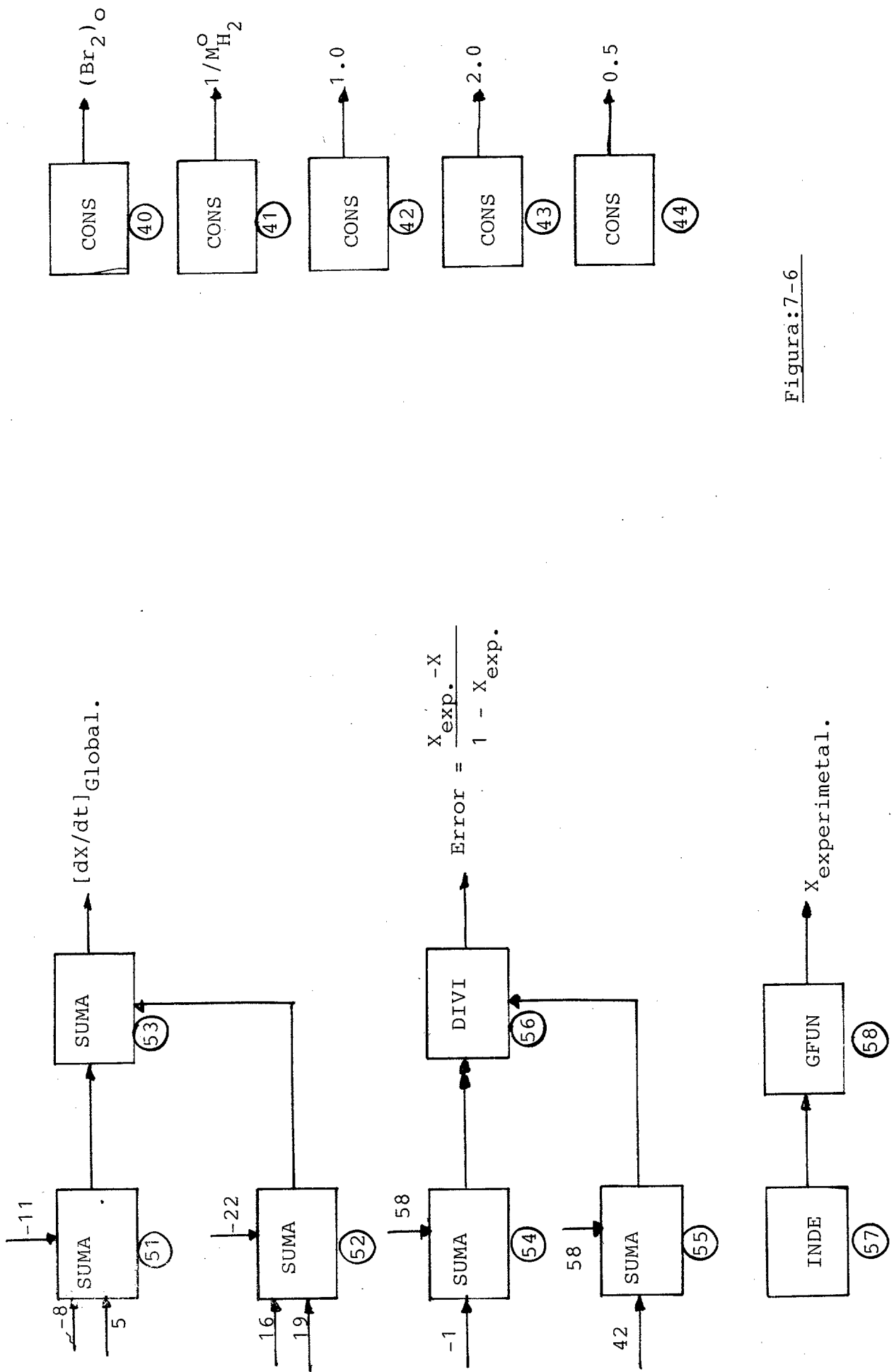


Figura: 7-6

7.3.3.7.- Determinación de las constantes del mecanismo a través de la ecuación cinética.-

Una vez llegado a este punto se plantea otro método que nos permita determinar las constantes del mecanismo, para ello elegimos los valores de la experiencia propuesta anteriormente,

$$(\text{Br}_2)_0 = 0.2947 \quad 1/M_{\text{H}_2}^0 = 1.9127$$

se hace necesario determinar su velocidad inicial, que ya hemos determinado y vale:

$$[-r_X]_0 = 0.01776$$

donde sustituyendo los datos obtenidos tendremos:

$$0.01776 = k \cdot (0.2947)^{0.5} \cdot (1.9127)$$

de donde despejando k, tenemos:

$$k = 0.017105 \quad (\text{aproximado al valor de } 0.01711)$$

como sabemos el valor de k, viene dado por la expresión:

$$k = k_2 \cdot (k_1/k_5)^{0.5}$$

luego el valor de k_2 , es entonces:

$$k_2 = 0.01711 / (6.9\text{E-}13)^{0.5} = 20598.027 = 2.06\text{E}+4$$

$$\underline{k_2 = 2.06\text{E}+4}$$

el valor de k_4 , es inmediato porque:

$$K_{2,4} = 1.49\text{E-}6 = k_2/k_4$$

$$k_4 = 2.06\text{E}+4 / 1.49\text{E-}6 = 1.3824\text{E}+10$$

$$\underline{k_4 = 1.382\text{E}+10}$$

Para determinar el valor de k_3 , se despeja de la ecuación cinética, teniendo en cuenta que:

$$k_6 = k_3 / K_{3,6} \quad \text{y} \quad K_{3,6} = 1.76E+16$$

La ecuación que se obtiene al despejar k_3 , es la siguiente

$$k_3 = \frac{k_4(r) \cdot (\text{HBr})}{k_2 [k_1/k_5]^{0.5} (\text{Br}_2)^{0.5} (\text{H}_2) - [k_4/K_{3,6}] [k_1/k_5]^{0.5} (\text{Br}_2)^{0.5} (\text{HBr})^2 - (r)(E)}$$

donde (r) , es la velocidad.

si llamamos a:

$$k_2 [k_1/k_5]^{0.5} = K'$$

$$[k_4/K_{3,6}] \cdot [k_1/k_5]^{0.5} = K''$$

y pasamos la ecuación a no conversión tenemos:

$$(\text{Br}_2) = (\text{Br}_2)_0 \cdot X$$

$$(\text{H}_2) = (\text{Br}_2)_0 \cdot [1/M_{\text{H}_2}^0 - 1 + X]$$

$$(\text{HBr}) = (\text{Br}_2)_0 \cdot [1 - X]$$

$$k_4 \cdot (r_X) \cdot 2 \cdot (1 - X)$$

$$k_3 = \frac{k_4 \cdot (r_X) \cdot 2 \cdot (1 - X)}{K' \cdot (\text{Br}_2)_0^{0.5} \cdot X^{1.5} \cdot [1/M_{\text{H}_2}^0 - 1 + X] - K'' \cdot (\text{Br}_2)_0^{0.5} \cdot X^{0.5} \cdot 4 \cdot (1 - X)^2 - (r_X) \cdot X}$$

donde (r_X) , es la velocidad de no conversión:

Los valores obtenidos para; X , dx/dt y k_3 son:

X	- dx/dt	k_3
0.773	0.01297	1.322E+11
0.666	0.01085	1.346E+11
0.572	0.00905	1.356E+11
0.442	0.00666	1.362E+11
0.289	0.00403	1.391E+11
0.217	0.00284	1.383E+11
0.151	0.00181	1.386E+11
0.111	0.00122	1.385E+11

El valor medio de k_3 , es el siguiente:

$$\underline{k_3(\text{medio}) = 1.366E+11}$$

El valor de k_6 , se obtiene inmediatamente:

$$K_{3,6} = 1.76E+16 = k_3/k_6$$

$$k_6 = 1.366E+11/1.76E+16 = 7.761E-6$$

$$\underline{k_6 = 7.761E-6}$$

7.3.3.8.- Cálculo de las concentraciones de $(H^\#)$ y $(Br^\#)$.

La concentración de $H^\#$, se obtiene con la ecuación (7.25) y la de la $(Br^\#)$, se determina con:

$$(Br^\#) = [k_1/k_5]^{0.5} \cdot (Br_2)^{0.5}$$

Los resultados obtenidos los tenemos en la tabla siguiente

t	X	$(Br^\#)$	$(H^\#)$	$(H^\#)/(Br^\#)$
0.0	1.000	4.50E-7	1.30E-13	2.08E-7
14.5	0.772	3.96E-7	1.08E-13	2.73E-7
24.5	0.666	3.68E-7	9.78E-14	2.66E-7
34.5	0.572	3.41E-7	8.82E-14	2.58E-7
49.5	0.442	2.99E-7	7.42E-14	2.47E-7
79.5	0.289	2.42E-7	5.65E-14	2.33E-7
99.5	0.217	2.10E-7	4.74E-14	2.25E-7
124.5	0.151	1.75E-7	3.83E-14	2.18E-7
149.5	0.111	1.50E-7	3.21E-14	2.14E-7

7.3.3.9.- Comparación de los tiempos experimentales con los calculados con la ecuación cinética.-

La ecuación cinética obtenida a la temperatura 574.4°K, es la siguiente una vez calculados los valores de las constantes del mecanismo:

$$- d(\text{Br}_2)/dt = \frac{0.01711 \cdot (\text{Br}_2)^{1.5} (\text{H}_2) - 6.52\text{E}-13 \cdot (\text{Br}_2)^{0.5} \cdot (\text{HBr})^2}{(\text{Br}_2) + 0.1 \cdot (\text{HBr})}$$

No nos queda sino integrar la ecuación diferencial anterior y determinar los valores del tiempo, así hemos construido la tabla siguiente:

X	t(real)	t(ecuación)
0.772	14.5	14.97
0.666	24.5	23.92
0.572	34.5	33.39
0.442	49.5	49.90
0.289	79.5	79.28
0.217	99.5	100.78
0.151	124.5	129.90
0.111	149.5	156.29

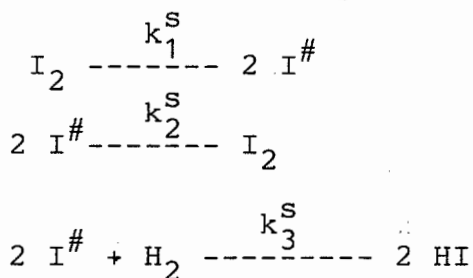
7.3.4.- Determinación de las constantes del mecanismo. Modelo Hiperbólico Irreversible. Caso de dos reactivos. Velocidad inicial de tipo Hiperbólico.-

Llegado a este punto se hace necesario el calcular las constantes del mecanismo propuesto. Después de aplicar los métodos de las velocidades iniciales y del exponente cinético, como hemos visto en los capítulos 5º y 6º, hemos encontrado la siguiente ecuación cinética experimental:

$$-dx/dt = \frac{5.2E-08. (I_2)_0 \cdot X \cdot [1/M_{H_2}^O - 1 + X]}{1.0 + 2E-03. (I_2)_0 \cdot [1/M_{H_2}^O - 1 + X]}$$

7.3.4.1.- Mecanismo propuesto.-

El mecanismo propuesto es el siguiente:



7.3.4.2.- Ecuación de velocidad.-

La velocidad con que desaparece el I_2 , es:

$$-d(I_2)/dt = k_1^S \cdot (I_2) - k_2^S \cdot (I^\#)^2$$

La velocidad con que aparece el intermedio activo $I^\#$, es la siguiente:

$$+d(I^\#)/dt = 2k_1^S \cdot (I_2) - 2k_2^S \cdot (I^\#)^2 - 2k_3^S \cdot (I^\#)^2 \cdot (H_2)$$

aplicando la teoría del estado estacionario al intermedio activo y despejando la concentración de esta tenemos:

$$(I^\#) = \frac{2k_1^S \cdot (I_2)}{2 \cdot k_2^S + 2k_3^S \cdot (H_2)}$$

si sustituimos en la ecuación obtenida para la desaparición de I_2 , tenemos:

$$-d(I_2)/dt = \frac{[k_1^S/k_2^S] \cdot k_3^S \cdot (I_2) \cdot (H_2)}{1.0 + [k_3^S/k_2^S] \cdot (H_2)}$$

por comparación con la ecuación cinética obtenida experimentalmente tenemos:

$$[k_1^S/k_2^S] \cdot k_3^S = 5.2E-08$$

$$[k_3^S/k_2^S] = 2E-03$$

dividiendo una expresión por la otra tenemos el valor de k_1^S , ya que:

$$k_1^S = 5.2E-08 / 2E-03 = 2.6E-05$$

7.3.4.3.- Experiencia elegida para la obtención de las constantes del mecanismo.-

La experiencia elegida para la determinación del mecanismo es una de las determinadas por John H. Sullivan del J.Chem.Phys, 46, 73, (1967).

$$(I_2)_0 = 2.0$$

$$M_{H_2}^O = 0.5$$

los datos de la no conversión frente al tiempo los tenemos indicados en 5.3.4.

7.3.4.4.- Aplicación de la simulación analógica para la determinación de las constantes del mecanismo propuesto.-

De la ecuación cinética tenemos que los datos obtenidos nos dan el valor de la constante k_1^S y la relación existente entre k_3^S/k_2^S , lo que permite diseñar el diagrama de bloques que nos van a permitir calcular el valor correspondiente de las

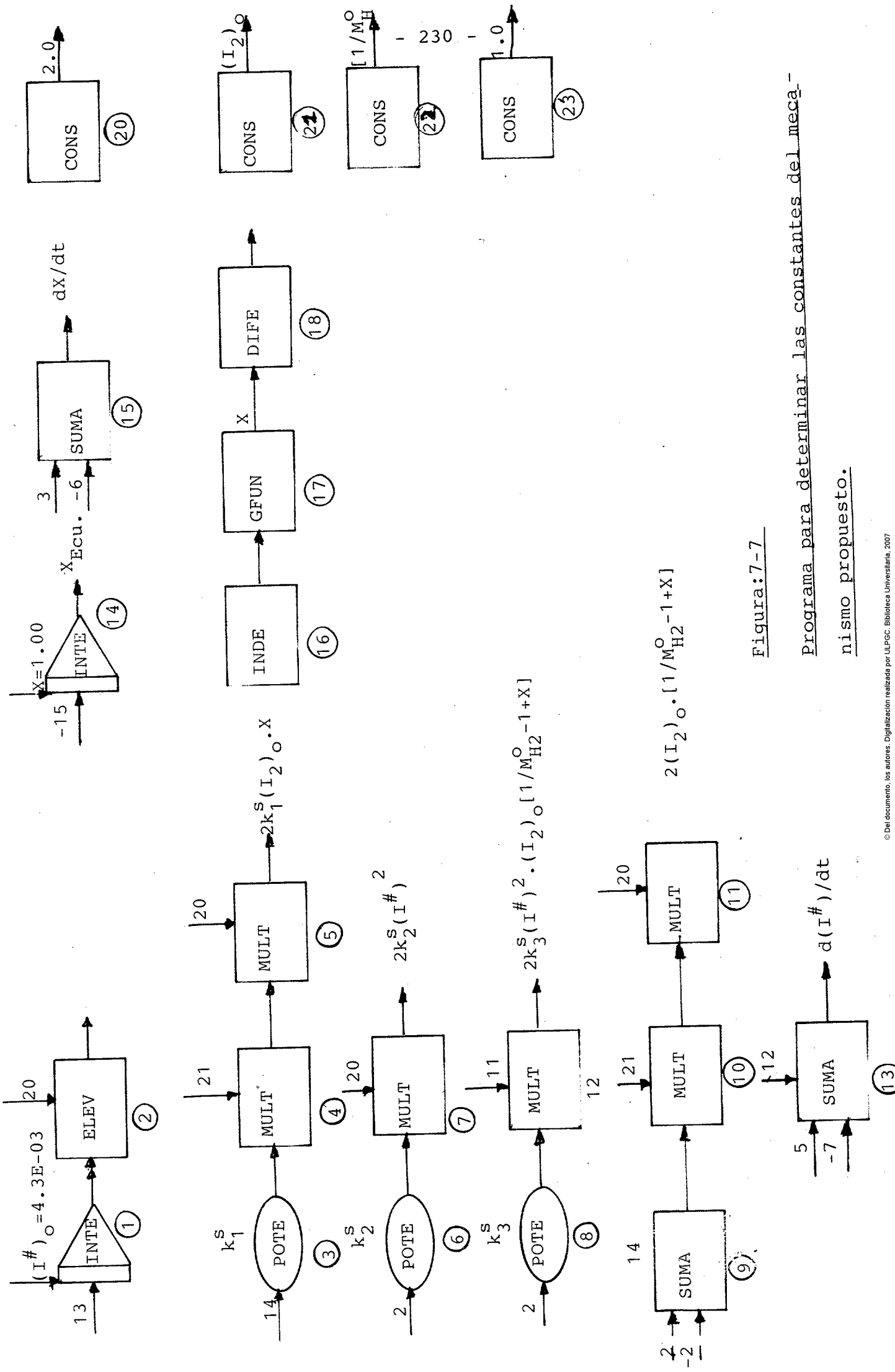


Figura: 7-7

Programa para determinar las constantes del mecanismo propuesto.

constantes. En el diagrama de la figura 7-7, tenemos el diagrama de flujo de bloques analógicos que nos permiten determinar las constantes del mecanismo.

Los pasos a seguir son los siguientes:

1º) Se supone un valor de k_2^S

2º) Se determina k_3^S , por la relación;

$$k_3^S = 2E-03 \cdot k_2^S$$

3º) Se determina la concentración inicial del reactivo intermedio ($I^\#$), para el integrador 1.

$$(I^\#)_0 = \frac{k_1^S \cdot (I_2)_0}{k_2^S + k_3^S \cdot (I_2)_0 \cdot [1/M_{H_2}^O]}$$

4º) Se sustituyen las constantes en el mecanismo propuesto para calcular la desaparición del reactivo:

$$-dx/dt = k_1^S \cdot X - k_2^S \cdot (I^\#)^2$$

5º) Los valores de la no conversión obtenidos en el bloque 14, se comparan con los obtenidos en el bloque 17, GFUN, generador de funciones donde hemos introducido los valores experimentales.

Después de suponer una serie de valores de k_2^S , hemos llegado a determinar los valores de las constantes que nos dieron menor error.

$k_1^S = 2.6E+05 \text{ l/mol.sg}$	$k_2^S = 1.2E+08 \text{ sg}^{-1}$	$k_3^S = 2.4E+05 \text{ l/mol.sg}$
------------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------

7.3.4.4.- Aplicación de la termodinámica para la determinación de las constantes del mecanismo.-

En primer lugar es necesario hacer una recopilación de las propiedades termodinámicas, Entalpía de formación, Entropía de formación y las Capacidades caloríficas en función de la temperatura.

<u>Compuesto</u>	<u>Entalpía de F.</u> (298.1 °K)	<u>Entropía de F.</u> (298.1 °K)	<u>Cp=a+bT+cT²+ T³</u>
I ₂	0.000	62.280	8.504+0.1313E-2.T -0.1068E-05.T ² +0.3125E-09.T ³
I [#]	+18044	43.1841	4.97

Las unidades de la entalpía son: Cal/mol.

Las unidades de la Entropía son: Cal/mol^{°K}

Las unidades de la capacidad calorífica son: Cal/mol.^{°K}

Los datos obtenidos anteriormente han sido determinados por:

Principios de los Procesos Químicos.

Hougen and Watson & Raggatz. Tomo I y II

Editorial Reverte.

Las expresiones que vamos a utilizar para calcular las constantes de equilibrio son:

- Cálculo de la entalpía.

$$\Delta H_T^O = I_H + \Delta a \cdot T + (1/2) \cdot \Delta b \cdot T^2 + (1/3) \cdot \Delta c \cdot T^3 + (1/4) \Delta d \cdot T^4 - \Delta e / T$$

- Cálculo de la entropía.

$$\Delta S_T^O = I_S + \Delta a \cdot \ln T + \Delta b \cdot T + (1/2) \cdot \Delta c \cdot T^2 + (1/3) \cdot \Delta d \cdot T^3 - \Delta e / (2 \cdot T^2)$$

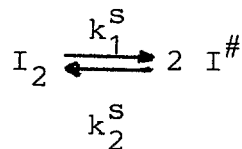
- Cálculo de la Energía libre.

$$\Delta G_T^O / T = I_H / T + (\Delta a - I_S) - \Delta a \cdot \ln T - \Delta b \cdot T / 2 - \Delta c \cdot T^2 / 6 - \Delta d \cdot T^3 / 12 - \Delta e / (2 \cdot T^2)$$

- Cálculo de la constante de equilibrio.

$$K = e^{-(\Delta G_T^O / RT)}, \text{ donde } R = 1.987 \text{ Cal/mol} \cdot ^\circ K$$

Pasamos a continuación a calcular la constante de equilibrio de la reacción propuesta en el mecanismo:



El primer paso consiste en determinar los valores de I_H y I_S , partiendo de los valores dados de $\Delta H_{298.1}^O$, $\Delta S_{298.1}^O$.

Así tenemos:

$$\Delta H_{298.1}^O = 36088 \text{ Cal/mol}$$

$$\Delta S_{298.1}^O = 24.088 \text{ Cal/mol}$$

$$\Delta a = 1.436$$

$$\Delta b = -0.1313E-02$$

$$\Delta c = +0.10684E-05$$

$$\Delta d = -0.3125E-09$$

sustituyendo en las ecuaciones dadas anteriormente, tenemos:

$$I_S = 16.2529 \text{ Cal/mol} \cdot ^\circ K$$

$$I_H = 35709.38 \text{ Cal/mol}$$

ahora no queda sino sustituir en la expresión $\Delta G_T^0/T$, y determinar a continuación la constante de equilibrio, que para la temperatura que estamos considerando de 480.7° K, tenemos:

$$\Delta G_{480.7}^0/480.7 = 50.8789 \text{ Cal/mol}^\circ\text{K}$$

y la constante de equilibrio:

$$K_{E1,2} = 7.577E-12 \text{ atm} = 0.19E-12 \text{ mol/l.}$$

Para calcular los valores de las constantes del mecanismo procedemos como sigue a continuación:

- a) Datos cinéticos, obtenidos a través de aplicar los métodos de la Velocidad Inicial y del Exponente Cinético.

$$[k_1^S/k_2^S] \cdot k_3^S = 5.2E-08$$

$$[k_3^S/k_2^S] = 2E-03$$

Dividiendo uno por el otro, obtenemos el valor de k_1^S , que nos dá:

$$k_1^S = 2.6E-05$$

- b) Datos termodinámicos:

$$K_{E1,2} = 0.19E-12$$

- c) De los datos anteriores tenemos:

$$K_{E1,2} = k_1^S/k_2^S \text{ ----- } k_2^S = 2.60E-06/0.19E-12 = 1.36E+08$$

$$k_3^S = 2.0E-03 \cdot k_2^S = 2.0E-03 \times 1.36E+08 = 2.72E+05$$

los valores encontrados son:

$$k_1^S = 2.6E-05$$

$$k_2^S = 1.36E+08$$

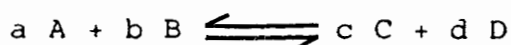
$$k_3^S = 2.72E+05$$

CAPITULO 8º.- CONCLUSIONES.

Como resultado de la investigación que se da cuenta en esta memoria, se han llegado a las conclusiones siguientes.

Como hemos indicado el propósito de este trabajo era el desarrollar unos métodos generales para establecer la ecuación cinética de una reacción química, por ajuste de los datos experimentales Composición-Tiempo, a temperatura y volumen constante.

1º) Nuestro primer paso fue buscar en la bibliografía a la que teníamos acceso, los modelos de ecuaciones cinética existentes, la función de velocidad que hemos encontrado puede o no ser de variables separables; los modelos de variables separables responden a un modelo de tipo Potencial y las de variables no separables que responden a un modelo de tipo Hiperbólico.



La ecuación cinética general, según un modelo Potencial para dicha reacción es del tipo:

$$(-r_A) = K_1^S \cdot (A)^{n_A} \cdot (B)^{n_B} - K_2^S \cdot (C)^{n_C} \cdot (D)^{n_D}$$

en general para una reacción cualquiera, tenemos:

$$(-r_A) = K_1^S \cdot \prod C_i^{n_i} - K_2^S \cdot \prod C_i^{n'_i}$$

Mientras que las ecuaciones con modelos Hiperbólicos más corrientes, toman la forma:

$$(-r_A) = \frac{K_1^S \cdot \prod C_i^{n_i} - K_2^S \cdot \prod C_i^{n'_i}}{(1.0 + \sum_j K_j^S \cdot \prod C_i^{n''_i})^v}$$

2º) Una vez determinados los modelos encontrados, con el objetivo de ver la forma de las ecuaciones cinéticas, se realizó una búsqueda bibliográfica exhaustiva de todos los trabajos al que teníamos acceso, se han encontrado una serie de publicaciones referentes a las ecuaciones propuestas por Hougen-Watson, sobre catálisis Heterogénea y los fenómenos de adsorción; también sobre los mismos mecanismos debido a Langmuir-Hinshelwood, además de los trabajos relacionados con la obtención de ecuaciones cinéticas por K.H. Yang and Hougen., sobre los términos de adsorción. Además de lo anterior se han encontrado diversos trabajos relacionados con la obtención de ecuaciones cinéticas en procesos Homogéneos con sus mecanismos.

Del estudio detallado de los casos encontrados, una vez pasadas las ecuaciones a No Conversión, y obtenidas las velocidades iniciales, hemos llegado a clasificarlas en cuatro grandes grupos atendiendo a su velocidad de no conversión:

- a) Primer grupo.- Reacción con un solo reactivo y su velocidad inicial de no conversión es constante y no varía con la concentración inicial del reactivo.
- b) Segundo grupo.- Reacción con un solo reactivo y su velocidad inicial de no conversión es variable con la concentración inicial del reactivo.
- c) Tercer grupo.- Reacción de dos reactivos y su velocidad inicial de no conversión es una función Potencial, dependiendo de $(A)_0$ y M_B^0 (Relación molar).
- d) Cuarto grupo.- Reacción de dos reactivos y su velocidad inicial de no conversión es una función Hiperbólica, dependiendo de $(A)_0$ y M_B^0 .

MODELOS DE REACCIONES DE TIPO HIPERBOLICO ENCONTRADOS EN LA BIBLIOGRAFIA CONSULTADA. ATENDIENDO A LA VELOCIDAD

INICIAL DE NO CONVERSION.

Velocidad inicial constante con la concentración inicial del reactivo. Modelo Potencial.

Un solo reactivo.

a \rightarrow Productos.

Velocidad inicial variable con la concentración inicial del reactivo. Modelo Hiperbólico.

MODELOS HIPERBOLICOS

IRREVERSIBLES.

Dos reactivos.

aA+bB \rightarrow Productos.

Velocidad inicial de tipo Potencial.

Velocidad inicial de tipo Hiperbólico.

REVERSIBLES.

(Los casos son los mismos que en las reacciones Irreversibles)

3º) En este punto se nos planteó la necesidad de buscar los métodos de trabajo para poder determinar los parámetros de las ecuaciones cinéticas, se pasaría a desarrollar un método de Simulación Analógica numérica, que nos va a permitir resolver, las ecuaciones de variables no separables, que responden a un modelo Hiperbólico.

La Simulación Analógica numérica, nos ha permitido fabricarnos nuestras propias experiencias, ya que debido a que actualmente los trabajos de investigación que se publican no traen en las tablas de Composición-Tiempo, salvo excepciones, que nos permitan tomar datos reales de las experiencias, nos hemos tenido que fabricar a través de las ecuaciones cinéticas que si vienen en los trabajos, las experiencias. Además la hemos utilizado para obtener la Velocidad Inicial de no conversión, la Velocidad Relativa y el Exponente Cinético, concepto nuevo que este trabajo ha tratado de desarrollar al máximo y que permite obtener una nueva clasificación de las reacciones de tipo Potencial y en las Hiperbólicas determinar los parámetros de la ecuación cinética.

En cualquier caso, independiente de la forma de la ecuación cinética, las constantes de dicha ecuación han de calcularse a través de datos experimentales.

Se pretende encontrar unos métodos que permitan resolver este tipo de ecuaciones con modelos Hiperbólicos; para ello se ha dividido su estudio en tres partes perfectamente diferenciadas, y estas son las que se describen a continuación:

4º) Primera parte: Método de las velocidades iniciales.-

Este método va a permitir identificar el tipo de reacción y la determinación de algunos datos cinéticos.

Para poder explicar el método en que está basado elijamos una ecuación cinética Hiperbólica y determinemos su velocidad inicial transformándola después en No Conversión:

Sea:



su ecuación cinética de tipo Hiperbólico es,

$$-d(A)/dt = \frac{k' \cdot (A)^{n_A} \cdot (B)^{n_B} - k'' \cdot (C)^{n_C} \cdot (D)^{n_D}}{[a + k^3 \cdot (A)^{n'_A} + k^4 \cdot (B)^{n'_B} + k^5 \cdot (C)^{n'_C} + k^6 \cdot (D)^{n'_D}]^v}$$

donde a, tomo los valores en unos casos 0.0 y en otros 1.0; la velocidad inicial en no conversión es:

$$-dX/dt = \frac{K' \cdot (A)_O^{n_A + n_B - 1} \cdot [1/M_B^O]^{n_B}}{[a + k^3 \cdot (A)_O^{n'_A} + k^4 \cdot (A)_O^{n'_B} [1/M_B^O]^{n'_B}]^v}$$

Para estudiar analíticamente la ecuación anterior es necesario linealizarla, por lo que se la ordena de forma siguiente:

$$\sqrt{\frac{(A)_O^{n_A + n_B - 1} \cdot [1/M_B^O]^{n_B}}{[-r_X]_O}} = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot (A)_O^{n'_A} + \alpha_2 \cdot (A)_O^{n'_B} \cdot [1/M_B^O]^{n'_B}$$

La ecuación anterior puesta de esta forma se puede linealizar, escribiéndola de forma simplificada:

$$Z = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot W_1 + \alpha_2 \cdot W_2$$

donde tenemos:

$$Z = \frac{\sqrt{(A)_0^{n_A + n_B - 1} \cdot (1/M_B^0)^{n_B}}}{[-dx/dt]_0}$$

$$W_1 = (A)_0^{n_A}$$

$$W_2 = (A)_0^{n_A} \cdot (1/M_B^0)^{n_B}$$

$$\alpha_0 = a \sqrt{k'}$$

$$\alpha_1 = k^3 \sqrt{k'}$$

$$\alpha_2 = k^4 \sqrt{k'}$$

Aplicando el método de los mínimos cuadrados como criterio de ajuste, para calcular el valor de los parámetros de la regresión, se llega a establecer el sistema de ecuaciones siguientes:

$$\begin{aligned} \sum_i Z_i &= N \cdot \alpha_0 + \alpha_1 \cdot \sum_i W_{1i} + \alpha_2 \cdot \sum_i W_{2i} \\ \sum_i Z_i \cdot W_{1i} &= \alpha_0 \cdot \sum_i W_{1i} + \alpha_1 \cdot \sum_i W_{1i}^2 + \alpha_2 \cdot \sum_i W_{1i} \cdot W_{2i} \\ \sum_i Z_i \cdot W_{2i} &= \alpha_0 \cdot \sum_i W_{2i} + \alpha_1 \cdot \sum_i W_{1i} \cdot W_{2i} + \alpha_2 \cdot \sum_i W_{2i}^2 \end{aligned}$$

para N puntos.

La primera dificultad la encontramos en la determinación de la velocidad inicial que fue resuelta desarrollando un sencillo programa de Simulación Analógica, como el siguiente:

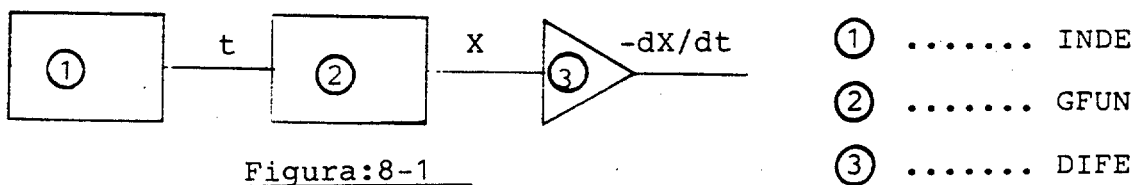


Figura:8-1

Para poder llevar a efecto el cálculo de los parámetros de la ecuación cinética, linealizada, se hace necesario el suponer los valores de los respectivos órdenes para una experiencia determinada de $(A)_0$ y M_B^0 .

Este sistema de ecuaciones, mismo número de incógnitas que de ecuaciones, parámetros de regresión, se resuelve aplicando un programa de Regresión Lineal Múltiple, en el Anexo II se describe el programa con detalle en BASIC.

Una vez determinado los parámetros de la ecuación cinética, ordenes y relaciones de constantes,

<u>Ordenes:</u>	Respecto de A:	n_A	
	Respecto de B:	n_B	
	Exponente v :	v	
	Respecto a A :	n_A'	(Función denominador
	Respecto a B :	n_B'	(Función denominador
Relación de constantes :		$a / \sqrt[v]{k'}$	
Relación de constantes :		$k^3 / \sqrt[v]{k'}$	
Relación de constantes :		$k^4 / \sqrt[v]{k'}$	

La ecuación cinética se nos queda como sigue:

$$[-dx/dt]_0 = \frac{k' \cdot (A)_0^{n_A + n_B - 1} \cdot [1/M_B^0]^{n_B}}{[a + k^3 \cdot (A)_0^{n_A'} + k^4 \cdot (A)_0^{n_B'} \cdot [1/M_B^0]^{n_B'}]^v}$$

la ecuación cinética puesta en concentraciones se nos queda:

$$[-d(A)/dt]_0 = \frac{k' \cdot (A)_0^{n_A} \cdot (B)_0^{n_B}}{[a + k^3 \cdot (A)_0^{n_A'} + k^4 \cdot (B)_0^{n_B'}]^v}$$

5º.- Segunda Parte:Método del Exponente Cinético.-

Este método nos va a permitir confirmar la clasificación anterior y la determinación de los datos cinéticos que nos faltan para completar la ecuación cinética.

Vamos a continuación a exponer las conclusiones que hemos ido obteniendo en el desarrollo de este trabajo.

La hipótesis básica utilizada en su aplicación a los tipos de reacción química que hemos estudiado, es que la velocidad de estas responden a un modelo matemático dado por la siguiente ecuación puesta en no conversión:

$$- dX/dt = [-dX/dt]_0 \cdot F(X)$$

$$F(X) = [-dX/dt]/[-dX/dt]_0 = Y_r = \text{Velocidad Relativa}$$

La función $F(X)$, es una función adimensional que equivale a lo que denominaremos Velocidad Relativa, es un valor que esta comprendido entre un máximo 1.0 y un mínimo 0.0 (cuando la reacción termina y la velocidad es cero).

En las reacciones Irreversibles elementales, la velocidad relativa se demuestra que vale:

$$Y_r = [-dX/dt]/[-dX/dt]_0 = X^n$$

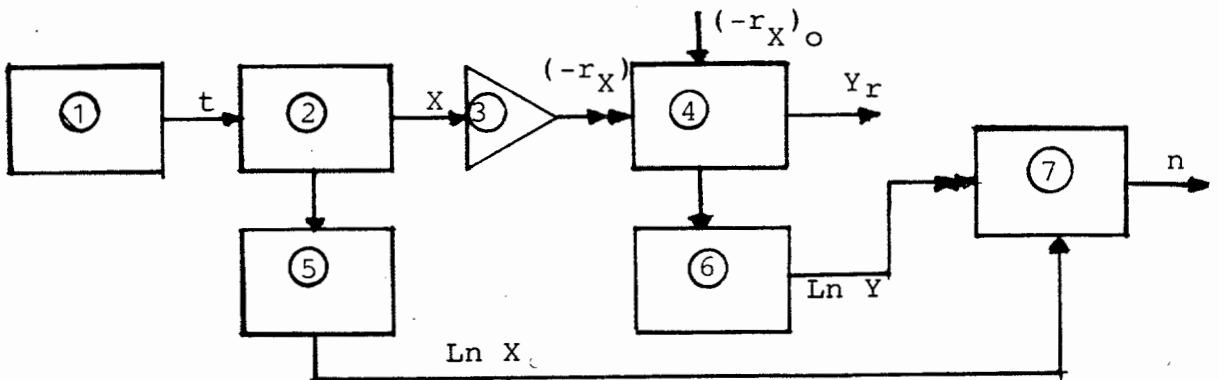
en la que n , Exponente Cinético Global, de la reacción es por definición:

$$n = \text{Exponente Cinético} = \text{Ln } Y_r / \text{Ln } X$$

este exponente cinético, no solo comprende el clásico orden de reacción sino que permite su definición conceptual y matemático en una doble perspectiva, que pasaremos a desarrollar ampliamente.

Para poder determinar el exponente cinético, se hace necesario el utilizar el siguiente programa de Simulación Analógica Numérica, que nos permite determinar la velocidad relativa y el valor del exponente cinético.

El programa que paso a explicar a continuación tiene los siguientes bloques, que paso a desarrollar con detalle, primero un bloque DIVI, con objeto de obtener la velocidad relativa, se introduce el valor de la velocidad inicial, obtenido anteriormente, que divide a la velocidad obtenida en el DIFE; aparecen dos bloques LOGA, que permiten determinar los logaritmos neperianos de la velocidad relativa y de la no conversión, cuyo cociente nos determina el exponente cinético, como ya sabemos, $n = \ln Y / \ln X$, es interesante observar que hay que programar el INDE, a un tiempo tal que empiece con un valor de $X=0.999$, ya que si lo tomamos con el valor inicial de $X=1.000$, al determinar su logaritmo, el computador nos diría que hay un error, al efectuar el cociente $\ln Y / \ln X$ que nos daría el exponente cinético.



- | | | | | | | | | |
|---|------|------|---|------|------|---|------|------|
| 1 | | INDE | 2 | | GFUN | 3 | | DIFE |
| 4 | | DIVI | 5 | | LOGA | 6 | | LOGA |
| | | | 7 | | DIVI | | | |

Figura:8-2

Una vez obtenido el exponente cinético, en las diferentes experiencias encontradas en la bibliografía, hemos encontrado tres casos perfectamente diferenciados:

- a) Que el exponente cinético disminuya a partir de un valor máximo inicial, encontrándose que esto ocurre en las reacciones Irreversibles.
- b) Que el exponente cinético aumente a partir de un valor mínimo inicial, encontrándose que esto ocurre en las reacciones Reversibles.
- c) Existen series de reacciones en las que se cumple que para valores de $(A)_0$ y M_B^0 la reacción se comporta como una Irreversible y para otros valores de $(A)_0$ y de M_B^0 se comporta como una REversible, según los criterios dados en a) y b), anteriormente. Este comportamiento es típico de las reacciones Hiperbólicas.

De lo que acabamos de ver experimentalmente, se observa que así como está muy claro lo que ocurre con el exponente cinético para el caso de una reacción Irreversible o Reversible, no ocurre lo mismo con las reacciones Hiperbólicas en las que en unos casos se comporta como si fuera Irreversible y en otras como si fuera Reversible, todo ello nos lleva a estudiar con detalle de manera teórica los casos encontrados en las reacciones Hiperbólicas.

Se hace necesario el explicar con detalle el exponente cinético para el caso de las reacciones vistas anteriormente,

- a) Reacción Irreversible.
- b) Reacción Reversible.
- c) Reacción Hiperbólica.

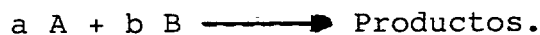
Exponente cinético para reacciones Irreversibles.-

Una vez obtenido el exponente cinético de una reacción de tipo Irreversible, con un programa de simulación analógica como el de la figura 4.2, para una serie de reacciones encontradas en la bibliografía se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- a) Los valores del exponente cinético n , disminuyen a partir de un valor máximo inicial.
- b) Cuando todos los reactivos están en proporción estequiométrica, $\sigma_B^0 = [(A)_0 / (B)_0] / (a/b) = 1.0$ se cumple lo siguiente:

$$n = \sum n_i$$

para el caso de una reacción Irreversible del tipo:



$$-d(A)/dt = k_1^S \cdot (A)^{n_A} \cdot (B)^{n_B} \quad , \text{tendremos,}$$

$$n = n_A + n_B$$

c) En el instante inicial, se encontró la siguiente función:

$$n^0 = n_A + n_B \cdot \sigma_B^0$$

d) El valor que toma el exponente global n , a lo largo de toda la reacción, viene determinado por la ecuación:

$$n = n_A + n_B \cdot \sigma_m \quad (8.1)$$

donde σ_m , es una expresión obtenida de la siguiente forma,

$$\sigma_m = \frac{\sigma_B^0 + \sigma_B^t}{2}$$

donde tenemos que:

$$\sigma_B^t = M_B / (a/b) = \frac{X}{1/\sigma_B^0 - b/a \cdot (1-X)}$$

$$\sigma_B^0 = M_B^0 / (a/b)$$

los valores obtenidos con la ecuación (8.1) coinciden con los que se calculan a partir de los datos experimentales obtenidos por la ecuación:

$$-dx/dt = (-dx/dt)_0 \cdot X^n$$

$$Y = (-dx/dt) / (-dx/dt)_0$$

$$n = \ln Y / \ln X \quad (\text{Exponente Cinético})$$

Los valores de la velocidad se obtendrán a la salida del bloque DIFE, que a su vez se obtienen de los datos experimentales a través de los bloques

GFUN e INDE, como se ha descrito en los programas de las figuras 3.1 y 3.2.

e) De lo anterior se deduce que el modelo matemático para cualquier tipo de reacción Irreversible elemental sería:

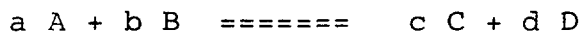
$$- dx/dt = K_0 \cdot X^n = K_0 \cdot X^{n_A + \sum n_i \cdot \sigma_i}$$

donde $\sigma_i = \sigma_m$ (Para el reactivo i).

La aportación de cada reactivo a la velocidad de la reacción viene determinada por el exponente cinético individual.

Exponente cinético para reacciones Reversibles.-

En el caso de que la reacción sea del tipo Reversible como siguiente:



Una vez determinado el exponente cinético de varias reacciones Reversibles, hemos llegado a una serie de condiciones:

- a) Los valores del exponente cinético aumentan a partir de un valor inicial mínimo.
- b) El valor inicial del exponente cinético coincide con el de una reacción Irreversible,

$$n_{\text{rev.}}^0 = n_{\text{irrev.}}^0$$

- c) Los valores que va adquirendo el exponente cinético a medida que transcurre la reacción es:

$$n_{\text{rev.}} = n_{\text{irrev.}} + n_{\phi}$$

$$n_{\text{irrev.}} = n_A + n_B \cdot \sigma_m = n_1$$

$$n_{\phi} = \text{Ln} (1 - (k_2/k_1) \cdot G(X)) / \text{Ln} X$$

donde la función G(X) es:

$$G(X) = (1 - X)^{n_2} / X^{n_1}$$

y el valor de n_2 viene determinado por la expresión:

$$n_2 = n_C + n_D$$

La constante k_1 es:

$$k_1 = k_1^S \cdot (A)_O^n \cdot (1/M_B^O)^{n_B}$$

donde n viene determinado por la expresión:

$$n = n_A + n_B$$

El valor de k_2 , constante del segundo miembro de la reacción Reversible, será:

$$k_2 = k_2^S \cdot (A)_O^{n_2-1} \cdot (c/a)^{n_C} \cdot (d/a)^{n_D}$$

d) Normalmente no conocemos los valores de k_1 y k_2 por lo que se hace necesario el sustituirlo por otra expresión más sencilla y fácil de determinar. Un dato que se puede determinar en la experimentación es el de X_e , valor de la no conversión en el equilibrio, por lo que podemos sustituir el valor de k_1 y k_2 por:

$$k_2/k_1 = X_e^{n_1} / (1-X_e)^{n_2}$$

donde n_1^e , es el valor de n_1 en el equilibrio.

De esta forma el exponente cinético debido a la contribución de la reversibilidad nos queda como sigue:

$$n_\phi = \text{Ln} \left(1 - \frac{X^{n_1^e} \cdot (1-X)^{n_2}}{X^{n_1} \cdot (1-X_e)^{n_2}} \right) / \text{Ln } X$$

donde las únicas incógnitas son los valores de los órdenes n_C y n_D . Tanteando dichos valores y comprobándolos frente a los valores reales, podemos determinar el ajuste de dichos órdenes respecto a los valores reales.

Exponente cinético para el caso de una reacción Hiperbólica

La ecuación cinética para el caso de una reacción de tipo Hiperbólico es:

$$- d(A)/dt = \frac{k_1^S \cdot (A)^{n_A} \cdot (B)^{n_B} - k_2^S \cdot (C)^{n_C} \cdot (D)^{n_D}}{1 + k_3^S \cdot (A)^{n_3} + k_4^S \cdot (B)^{n_4} + k_5^S \cdot (C)^{n_5} + k_6^S \cdot (D)^{n_6}}$$

Se observa que la contribución al exponente cinético no solo será la debido a la parte reversible, sino también a la función del denominador de la ecuación cinética, con lo que el exponente cinético vendrá dado por el término siguiente:

$$n_{\text{hip.}} = n_{\text{irrev.}} + n_\phi + n_{\text{func.}}$$

donde el valor de $n_{\text{func.}}$, vendrá dado por la función del denominador que en cada caso será distinta, y es la contribución al exponente cinético hiperbólico de la función del denominador.

Una vez encontrado el exponente cinético de una reacción de tipo Hiperbólica, con un programa de Simulación Analógica como el de la figura 8-2, para una serie de reacciones encontradas en la bibliografía se han llegado a las siguientes conclusiones:

- a) Los valores del exponente cinético es la suma de tres términos; uno Irreversible, que contiene la información de los ordenes con respecto a los reactivos en numerador de la ecuación cinética; otro reversible que contiene la información de los órdenes con respecto a los reactivos y productos del numerador de la ecuación cinética así como la información que incluye el valor de la no conversión de equilibrio; y otro que es la contribución del denominador de la ecuación cinética a el exponente cinético Hiperbólico global, por lo tanto:

$$n_{\text{hip.}} = n_{\text{irrev.}} + n_{\text{rev.}} + n_{\text{func.}}$$

donde:

$$n_{\text{irrev.}} = n_A + n_B \cdot \bar{\sigma}_B \quad (\text{ver 4.4.1})$$

$$n_{\text{rev.}} = f(X_e, n_A, n_B, n_C, n_D, n_{1e}, X) \quad (\text{ver 4.4.2})$$

y el valor de $n_{\text{func.}}$, donde:

$$n_{\text{func.}} = v \cdot \left[\text{Ln} \frac{F(X_0)}{F(X)} : \text{Ln} X \right] = v \cdot n_f$$

donde:

$$n_f = \frac{n_{\text{hip.}} - n_{\text{irrev.}} - n_{\text{rev.}}}{v} = \text{Ln} \frac{F(X_0)}{F(X)} : \text{Ln} X$$

Como tenemos que las funciones $F(X_0)$ y $F(X)$, pueden ser grandes o pequeñas según el valor de las constantes, ya que tenemos:

$$F(X_0) = a + k^3 \cdot (A)_O^{n'_A} + k^4 \cdot (A)_O^{n'_B} \cdot [1/M_B^O]^{n'_B}$$

$$F(X) = a + k^3 \cdot (A)_O^{n'_A} \cdot X^{n'_A} + k^4 \cdot (A)_O^{n'_B} \cdot [1/M_B^O - b/a(1-X)]^{n'_B}.$$

dependiendo que tengan los valores de las constantes tendremos que los cocientes $F(X_0)/F(X)$, pueden grandes o pequeños, así tenemos que por ejemplo para el caso (6.2.4) el valor de la contribución de $n_{func.}^o$, es despreciable; mientras que para el ejemplo (6.2.1), el valor de $n_{func.}^o$, era muy notable.

b) En el instante inicial tenemos que debido a que el exponente cinético se define como $[n = \ln Y_r / \ln X]$, si tomamos como valor inicial $X=1.000$ (el valor $\ln X$, es cero), por lo que el exponente cinético nos dará infinito, es por tanto que definimos como instante inicial el valor de $X=0.999$; por lo que el valor inicial de el exponente cinético, es:

$$n_{hip.}^o = n_{irrev.}^o + n_{rev.}^o + n_{func.}^o$$

los valores de $n_{irrev.}^o$ y $n_{rev.}^o$, han sido visto en 4.4.1 y 4.4.2 y el valor de $n_{func.}^o$, es el siguiente:

$$n_{func.}^o = 1000 \cdot v \cdot \ln \frac{F(X_0)}{F(X)}$$

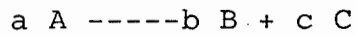
donde $F(X_0)$, ha sido visto arriba y $F(X)$ es:

$$F(X) = a + k^3 \cdot (A)_O^{n'_A} \cdot (0.999)^{n'_A} + k^4 \cdot (A)_O^{n'_B} [1/M_B^O - 0.001]^{n'_B} + \dots$$

de lo que se deduce que el exponente cinético inicial trae consigo información de las diferentes constantes de la ecuación cinética.

De los casos estudiados hemos encontrado que los dos casos siguientes, el exponente cinético inicial trae consigo información sobre órdenes y constantes.

- a) Caso de velocidad inicial de tipo Potencial con un solo reactivo.



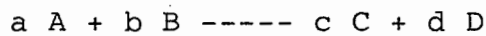
con una ecuación cinética tal como:

$$-d(A)/dt = \frac{[k'/k^3] \cdot (A)^{n_A}}{(A)^{n'_A} + [k^4/k^3] \cdot (B)^{n'_B}}$$

tenemos que el exponente cinético es:

$$n_{\text{func.}}^0 = n_A - n'_A + (b/a) \cdot [k^4/k^3]$$

- b) Caso de velocidad inicial de tipo potencial con dos reactivos:



con una ecuación cinética tal como:

$$-d(A)/dt = \frac{k' \cdot (A)^{n_A} \cdot (B)^{n_B}}{(A)^{n'_A} + [k^4/k^3] \cdot (C)^{n'_C}}$$

tenemos que:

$$n_{\text{func.}}^0 = n_A - n'_A + n_B \cdot \sigma^0 + [k^4/k^3] \cdot (c/a)$$

por lo que en los dos casos anteriores una vez conocidos los órdenes tenemos que, las relaciones de constantes del mecanismo quedan determinadas.

c) De lo anteriormente expuesto tenemos que cualquier reacción de tipo Hiperbólico cumple con la ecuación cinética puesta en no conversión siguiente:

$$- dx/dt = [-dx/dt]_0 \cdot x^n$$

donde n, es el exponente cinético hiperbólico.

=====

6º) Tercera Parte: Estudio del mecanismo aplicando la Simulación analógica y la termodinámica.-

La mayor ventaja de la Simulación analógica surge por el hecho de que son capaces de resolver simultáneamente varias ecuaciones diferenciales. Así tenemos en el caso de una reacción compleja con varios pasos de mecanismo, las ecuaciones diferenciales pueden ser escritas describiendo la velocidad de cambio en la concentración de cada reactante, intermedio de reacción o producto. Como el computador analógico puede simultáneamente resolver estas ecuaciones, es innecesario utilizar un estado real, como se realiza frecuentemente en soluciones aproximadas.

Otra ventaja reside en el hecho de que un gran número de datos pueden obtenerse de una manera rápida y cómoda, debido a la naturaleza del computador, es posible seguir los cambios con el tiempo, de la concentración de cada reactivo, intermedio de reacción o producto. Así cada lectura toma solamente unos minutos, de esta manera utilizando el computador analógico, se puede simular gran número de experiencias de laboratorio.

Los datos sobre las concentraciones en función del tiempo, para una o varias mezclas reaccionantes pueden ser convenientemente guardadas en forma de registro a través de una impresora o en la memoria de una serie de fichero en disket, que permite almacenar gran cantidad de información.

Algunas de las ventajas del uso del computador analógico en comparación con los computadores digitales, además de la mayor velocidad de la computadora analógica, estas puede realizar las operaciones necesarias para resolver simultáneamente varias ecuaciones diferenciales de una manera simple no es necesario unos conocimientos profundos de la computadora en un lenguaje especial, ya que el dominio de manejar los distintos bloques, que desarrollan un programa no es muy complicado.

En los ejemplos que hemos desarrollado en el Capítulo 7º, de aplicación de la simulación analógica para determinar las constantes del mecanismo, hemos visto la facilidad para poder determinar las constantes del mecanismo para una serie de suposiciones y verificando la correcta suposición con los datos experimentales que se guardan en un bloque especial denominado GFUN, ya que éste es uno de los bloques más importantes del programa de Simulación Analógica, generando una función que se aproxima a los valores experimentales.

CAPITULO 9.- BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Turner, Jack S. Discrete Simulation Methods for Chemical Kinetics the Journal of Physical Chemistry - 81 : 25 (1977).
- 2.- Schryer, N.L. The State of the Art in the Numerical Solution of Time-Varying Partial Diferential equations. The Journal of Physical Chemistry. 81 : 25 (1977).
- 3.- Dixon, David A.; Shafer, Richard H. Computer Simulation of Kinetics by the Monte-Carlo Technique Journal of - Chemical Education. 50 : 9 (1973).
- 4.- Edelson, D.; Farrow, L.A. The Steady-State approximation: Fact o Fiction?. International Journal of Chemical Kinetics. 6 : 787-800 (1974).
- 5.- Arndt, Stefan.; Ulrich Langer, Otto. Digsim-Ein Program zur Digitalen Simulation und Uptimierung ver Fahrens - Technischer systeme Chem. Techn. 24 : 6 (1972).
- 6.- Wei, James. Irreversible Thermodynamics and Chemical - Kinetics. (1963).
- 7.- Degan, Hans. Oiscillating Chemical Reactions in Homogeneous Phase Journal of Chemical Education. 49:5 (1972).
- 8.- Chen, J.; Johnson, J. Mecanismo para la Descomposición - producida por Irradiación sobre varios Nitratos Inorgánicos a Temperatura Ambiente. Journal Phys. Chem. - 66 : 2249 (1962).

- 9.- Johnson, H.; Foering, L.; Thompson, R.J. Mecanismo para la Descomposición del Acido Nítrico. Journal Phys.Chem. 57 : 390 (1953).
- 10.- Anderson.; Freeman. Mecanismo de reacción entre Nitrito Sódico y el Oxígeno. Journal Phys. Chem. 65:1648 (1961).
- 11.- Zielen.; Sullivan.; Cohen.; Hindman. Mecanismo para la Reducción del Neptunio (VI) con Peróxido de Hidrógeno. Journal AM. Chem. Soc. 80 : 5632 (1958).
- 12.- Come, Guy-Marie.; Radical Reactions Mechanisms. Mathematical Theory. The Journal of Physical Chemistry. 81 : 25 (1977).
- 13.- Come, Guy-Marie.; Bourlier, Christian.; Guillerm, Christine. Integration Numerique D'Equations Diferentielles Ordinaires, mal Conditionnees, Associees a un probleme de CINETIQUE Chimique. Journal de Chimie Physique. 72 : 1 (1975).
- 14.- Come, Guy-Marie.; Bourlier, Christian.; Guillerm, Christine. Periode D'Induction Lors de la Synthese de HBr. Journal de Chemie Physique. 72 : 2 (1975).
- 15.- Miranker, W.L. Numerical Methods of Boundary Layer type for Stiff Systems of Dfferential Equations. Computing. 11 : 221-234 (1973).
- 16.- Come, Guy-Marie. Singular Perturbation Theory in Chemical Kinetics. Numerical Analysis of Singular Perturbation Problems/ Academic Press.London. 417-424 (1979).

- 17.- Snow, Richard. A Chemical Kinetics Computer Program for Homogeneous and Free-Radical Systems of Reactions. The Journal of Physical Chemistry. 70 : 9 (1966).
- 18.- Aiken, R.C.; Lapidus, L. Pseudo Steady State Approximation for the Numerical Integration of Stiff Kinetics Systems. A.I.E. Journal. 21 : 4 (1975).
- 19.- Aiken, R.C.; Lapidus, L. An Effective Numerical Integration Method for Typical Stiff Systems. A.I.Ch.E. Journal. 20 : 2 (1974).
- 20.- Givens, William G. Jr.; Willard, John. Effect of Temperature and Br_2/Ar Ratio on the Rates of Recombination of Br Atoms produced by flash Photolysis of Gaseous Br_2 . 81 : 4773-4778 (1959).
- 21.- Benson, Sidney W.; Srinivasan, R. Some Complexities in the Reaction System: $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$. The Journal of Chemical Physics . 23 : 1 (1955).
- 22.- Sullivan, John. H. Mechanism of the "Bimolecular" Hydrogen-Iodine Reaction. The Journal of Chemical Physics. 46 : 1 (1967).
- 23.- Matesen, F.A.; Franklin, J.L. A General of Coupled Sets of First order Reactions. 72 : 3337-3341 (1950).
- 24.- Wei, James. Axiomatic Treatment of Chemical Reaction Systems. Journal of Chemical Physics. 36 : 6 (1962).
- 25.- Wei, James.; Norman, Edward. Lie Algebraic Solution of Linear Differential Equations. Journal of Mathematical Physics. 4 : 4 (1963).

- 26.- Wei, James. Note on the Global Validity of the Baker-Hausdorff and Magnus Theorems. Journal of Mathematical Physics. 4 : 10 (1963).
- 27.- Wei, James.; De Prater, Charles. A New Approach to First-Order Chemical Reaction Systems. A.I.Ch.E. Journal. 9 : 1 (1963).
- 28.- Allara, D.L.; Edelson, D. A Computational Modeling Study of the Low-Temperature Pyrolysis of n-Alkanes; Mechanisms of Propane, n-Butane, and n-Pentane Pyrolysis. International Journal of Chemical Kinetics. 7 : 479-507 (1975).
- 29.- Edelson, D.; Allara, D.L. A Computational Analysis of the Alkane Pyrolysis Mechanism: Sensitivity Analysis of Individual Reaction Steps. International Journal of Chemical Kinetics. 12 : 605-621 (1980).
- 30.- Schaad, L.J. The Monte-Carlo Integration of Rate Equations. Journal American Chemical. 85 : 20 (1963).
- 31.- Royo, Miguel.; Melo, Francisco.; Manrique, Antonio.; y Oro, Luis. Hydrofurylation of 1-Heptane by a $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2/\text{PPh}_3$ System. A Kinetic Approach Transition Met. Chem. 7 : 44-49 (1982).
- 32.- Rabinovitch, B. The Monte-Carlo Method. Plotting the Course of Complex Reactions. Journal of Chemical Education. 46 : 5 (1969).
- 33.- Yeoman, M.M.; Davidson, W. Effect of Light on Cell Division in Developing Callus Cultures. Ann. Bot. 35:1085-1100 (1971).

- 34.- Edelson, D.; Field, R.J.; Noyes, R.M. Mechanistic details of the Belousov-Zhabotinsky Oscillations. International Journal of Chemical Kinetics. 7 : 417-432 (1975).
- 35.- Edelson, D.; Noyes, R.M.; Field, R.J. Mechanistic Details of the Belousov-Zhabotinsky Oscillations. II. The Organic Reaction Subset. International Journal of Chemical Kinetics. 11 : 155-164 (1979).
- 36.- Field, R.J. A Reaction Periodic in Time and Space. A Lecture Demonstration. Journal of Chemical Education. 49 : 5 (1972).
- 37.- Lefelhocz, John.F. The Color Blind Traffic Light. An Undergraduate Kinetics Experiment using an oscillating Reaction. Journal of Chemical Education. 49 : 5 (1972).
- 38.- Edelson, David.; Thomas, Valerie M. Sensitivity Analysis of oscillating Reactions. 1. The Period of the Oregonator. Journal Phys. Chem. 85 : 11 (1981).
- 39.- Field, Richard.J.; Koros, Endre.; Noyes, Richard.M. - Oscillations in Chemical Systems. II. Thorough Analysis of Temporal oscillation in the Bromate-Cerium-Malonic Acid System. Journal of the American Chemical Society. 94 : 15 (1972).
- 40.- Orban, M.; Koros, E. (Communication to the Editor). Chemical oscillations during the uncatalyzed Reaction of Aromatic Compounds with Bromate. 1. Search for Chemical oscillators. The Journal of Physical Chemistry. 82 : 14 (1978).

- 41.- Edelson, David.; Noyes, Richard.M. Detailed Calculations Modeling the oscillatory Bray-Liebhafsky Reaction. The Journal of Physical Chemistry. 83:2 (1979).
- 42.- Noyes, Richard.M. A Generalized Mechanism for Bromate-Driven oscillators controlled by Bromide. Journal AM. Chem. Soc. 102 : 14 (1980).
- 43.- Voevodsky, V.V.; Kondratiev, V.N. Determination of Rate Constants for Elementary Steps in Branched Chain - Reactions. Progr. Reaction Kinetics. 1 : 41-65 (1963).
- 44.- Bowen, J.R.; Acrivos, A.; Oppheim, A.K. Singular Perturbation Refinement to Quasy-Steady State Approximation in Chemical Kinetics. Chemical Engineering Science. 18 : 177-188 (1963).
- 45.- Howard, J.A.; Schwalm, W.J.; Ingold, K.V. Absolute Rate Constants for Hydrovarbon Autoxidation.VII. Reactivities of Peroxy Radicals Toward Hydrocarbons and Hydroperoxides.

CAPITULO 10º.- ANEXOS.

1º) ANEXO I.EL PROGRAMA SIMANAL.

Las posibles ventajas de un computador digital para simulaciones analógicas fue reconocido al comienzo del desarrollo de las máquinas digitales. La inclusión de la aritmética de punto flotante en las máquinas digitales proporciona a la simulación digital la principal ventaja sobre la simulación analógica.

SIMANAL incorpora casi todas las características deseables de los programas que se desarrollaron anteriormente más algunas características tales como diferenciadores, retrasadores y la asociación directa de la información numérica con el bloque implicado. La rutina de integración del tipo predicción corrección de segundo orden, es un compromiso entre velocidad y exactitud.

Además SIMANAL proporciona al simulador analógico la ventaja de los computadores digitales manteniendo el concepto familiar de los diagramas de bloques sin que tenga que preocuparse de los problemas de convergencia, estabilidad y otros problemas peculiares de la computación analógica. Estos factores son todos compensados automáticamente por el intérprete SIMANAL.

SIMANAL proporciona al programador cierto número de bloques tales como integradores, sumadores, multiplicadores, reles, etc. Estos bloques son interconectados entre sí de acuerdo con las ecuaciones del problema que se quiera resolver.

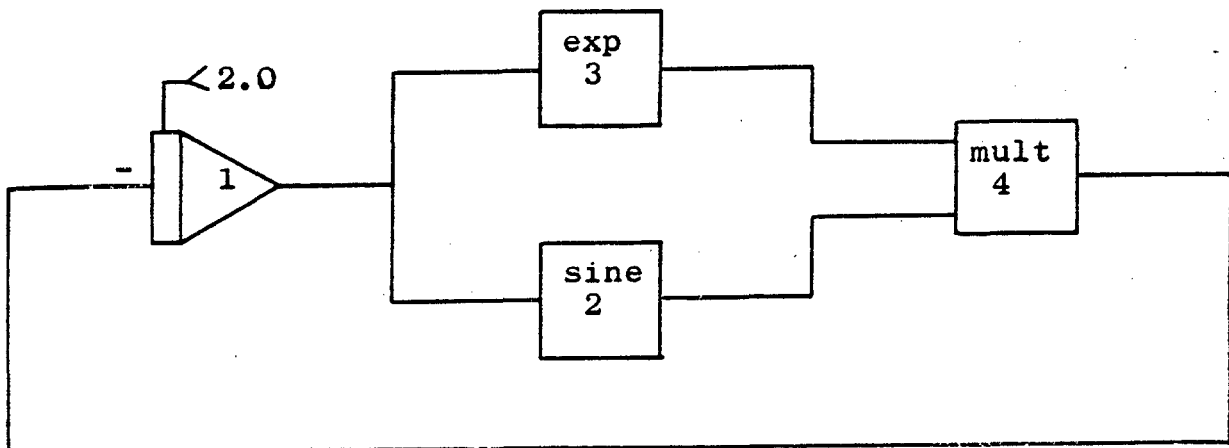
Una vez que está listado el diagrama de bloques, se pasa a realizar un listado identificando únicamente cada bloque y cada una de sus entradas. Este listado es introducido posteriormente en el programa, el cual estará entonces listo para ser ejecutado.

1.- PREPARACION DEL LISTADO

Supongamos que queremos resolver la ecuación diferencial

$$\frac{dy(t)}{dt} = -e^y \text{ sen } y$$

En primer lugar deberemos diseñar el diagrama de bloques que la realiza, el cual es:



Una vez que tenemos dicho diagrama procedemos a -- preparar el listado.

Para ello deberemos especificar en primer lugar el nombre de cada elemento. La descripción de cada elemento, incluyendo el nombre, se hará en el próximo apartado. Después del nombre se especificará el número asociado a cada elemento, de forma que dos elementos diferentes no puedan tener asociado el mismo número. La próxima especificación corresponde a las entradas de cada bloque especificando - en concreto el número asignado a cada uno de los elementos de entrada. Estos números llevarán un signo positivo o negativo dependiendo de que el elemento en cuestión se comporte o no como inversor respecto a las entradas. Por último habrá que especificar el valor que toma el elemento si lo tiene y el valor de las condiciones iniciales si las tiene.

Para nuestro caso en concreto, su listado será

Nombre, Número, Entrada 1, Entrada 2, Entrada 3, Valor de C. I.

INTE, 1, 4,, ,0.2000E + 01

EXPO, 3, 1

SENO,2, 1

MULT, 4, 2, 3

ULTI

Por último hay que añadir en cada listado que se realice una última fila conteniendo el bloque virtual ULTI.

2.- DESCRIPCION DE LOS BLOQUES FUNCIONALES

En este apartado vamos a referirnos a las características de todos los bloques que pueda realizar el programa SIMANAL.

CONSTANTE =====

Abreviatura: CONS



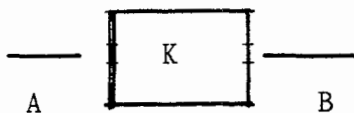
$$A = K$$

Este elemento produce una salida constante. No requiere entrada. El valor de la constante se expresa con punto decimal o con un punto decimal y exponente.

Puede tomar valores negativos y su rango de valores esta comprendido entre 10^{**99} y 10^{**-99} .

POTENCIOMETRO =====

Abreviatura: POTE



$$B = K * A$$

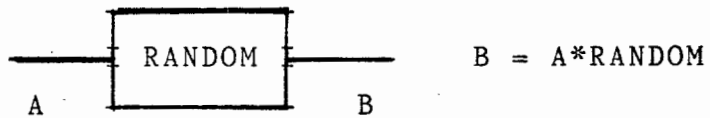
Este elemento produce una salida que es igual a la entrada multiplicada por un valor fijo. Sólo es permitida una entrada a este bloque. El valor que le asignamos -

se expresa en la misma posición que la constante. Acepta valores negativos de K.

AZAR

====

Abreviatura: AZAR

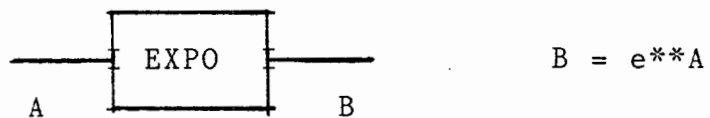


Este elemento produce una salida que es igual a la entrada multiplicada por un valor aleatoria (RANDOM) comprendido entre cero y uno que se genera por software.

EXPONENCIACION

=====

Abreviatura : EXPO

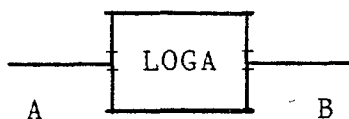


La entrada a este bloque debe ser menor que 88.028 y puede ser negativa o positiva.

LOGARITMO

=====

Abreviatura : LOGA



$$B = \text{LOG}_{be}(A)$$

La salida es igual al logaritmo en base e del valor absoluto de la entrada.

SENO

====

Abreviatura: SENO



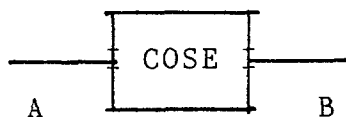
$$B = \text{SEN}(A)$$

La entrada debe ser expresada en radianes.

COSENO

=====

Abreviatura: COSE



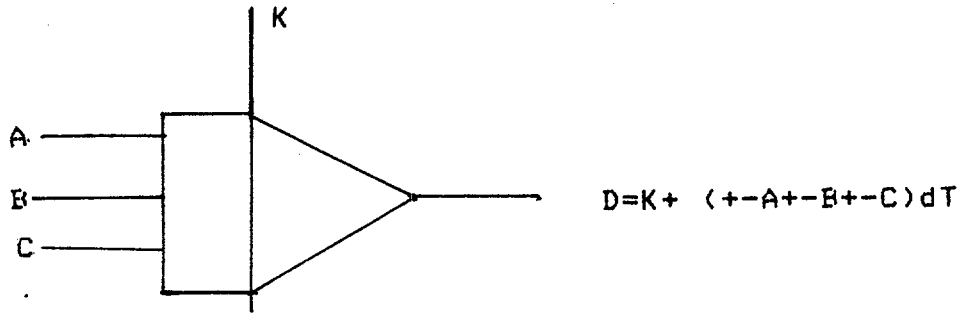
$$B = \text{COS}(A)$$

La entrada deber ser expresada en radianes.

INTEGRACION

=====

Abreviatura: INTE



Este bloque es el más importante del programa. Son posibles hasta tres entradas en cada bloque de integración. Si una de las entradas tiene un signo menos, el valor de esta entrada será multiplicado por -1 antes de la integración.

Este elemento primero suma las entradas, si existe, en la misma posición que la constante. En el caso que se omite dicha condición inicial SIMANAL asume que dicho valor es cero.

RAIZ CUADRADA

=====

Abreviatura: RAIZ

 ---- A I RAIZ I ---- B B = RAIZ (ABS(A))

La salida de este elemento es igual a la raíz cuadrada del valor absoluto de la entrada.

VALOR ABSOLUTO

=====

Abreviatura: ABSO

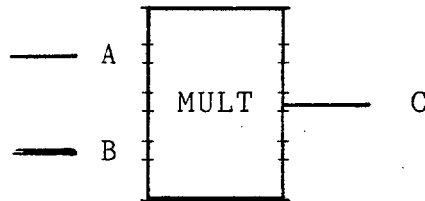


$$B = \text{ABS}(A)$$

MULTIPLICACION

=====

Abreviatura: MULT

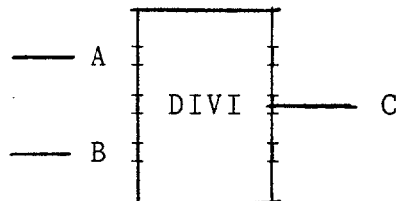


$$C = A \cdot B$$

DIVISION

=====

Abreviatura: DIVI



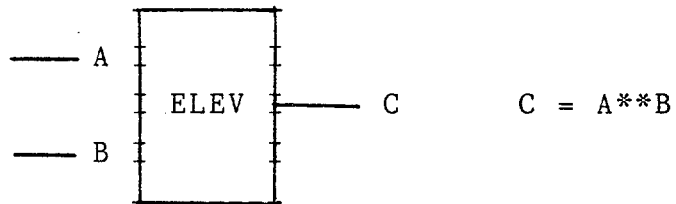
$$C = A/B$$

En este bloque las entradas deben especificarse en un orden determinado, primero la correspondiente al numerador y luego la correspondiente al denominador.

ELEVACION A UNA POTENCIA

=====

Abreviatura: ELEV

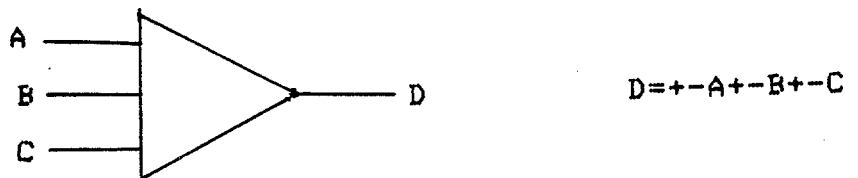


Las entradas deben ser primero A y luego B.

SUMA

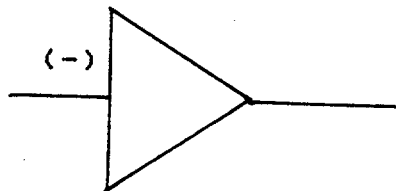
=====

Abreviatura: SUMA



Son posibles tres entradas a cada bloque sumador. Este bloque junto con el integrador son los que admiten cambios de signo en las entradas.

Así el diagrama



es equivalente a un inversor.

VARIABLE INDEPENDIENTE

=====

Abreviatura: INDE



Este bloque genera la variable independiente para uso del programa.

DERIVACION

=====

Abreviatura: DERI

Sólo admite una entrada. La condición inicial, en el caso que exista, debe ser expresada en el mismo formato que la constante. Su omisión hace que SIMANAL la asuma como cero.

RETRASO

=====

Abreviatura: RETR

La salida de este elemento es igual a la entrada pero retrasada un cierto tiempo. El valor del retraso se expresa en el mismo formato que la constante. Sólo puede usarse uno en el programa.

Cuando expresamos el intervalo de impresión (el cual se verá en el próximo apartado), en el caso de que se use un bloque de retraso, sólo será posible un intervalo de -

impresión que sea múltiplo del intervalo del retraso dividido por 50.

ALMACENAMIENTO

=====

Abreviatura: REGI

Este bloque funciona de la siguiente forma:

Cuando $B = 0$ el valor de A es almacenado

Cuando $C = 0$ la salida es igual al valor de A previamente almacenado.

Cuando $C \neq 0$ la salida es cero.

La secuencia de las entradas debe ser primero la A, luego la B y finalmente la C.

FIN DE EJECUCION

=====

Abreviatura: FINA

Cuando la entrada A es mayor que la B se interrumpe la ejecución del programa. La secuencia de las entradas debe ser primero la A y después la B.

LIMITADOR

=====

Abreviatura: LIM

$D = B$ si $A < B$

$D=A$ si $C =A =B$

$D=C$ si $A C$

B debe ser mayor que C. La secuencia de las entradas debe ser primero A, después B y finalmente C.

RECORTADOR NEGATIVO

=====

Abreviatura: CNEG

La función que realiza es:

$C=B$ si $A =0$ $C=0$ si $A 0$

RECORTADOR POSITIVO

=====

Abreviatura: CPOS

La función que realiza es:

$C=B$ si $A 0$

$C=0$ si $A =0$

RELE

=====

Abreviatura: RELE

La función que realiza es:

$D=A$ si $C =0$

$D=B$ si $C 0$

La secuencia de las entradas debe ser primero A, luego B y finalmente la C.

ZONA MUERTA
=====

Abreviatura: ZMTA

Su funcionamiento es el siguiente:

$D=A$ si $A \neq B$

$D=0$ si $C = A = B$

$D=A$ si $A = C$

B debe ser mayor que C. La secuencia de las entradas debe ser primero A, luego B y finalmente C.

GENERACION DE FUNCIONES ARBITRARIAS
=====

Abreviatura: GFUN

SIMANAL tiene la capacidad de soportar funciones de la variable independiente en forma tabular. Las coordenadas de cada punto se introducen por cada línea, primero la abscisa y luego la ordenada, separadas por una coma. Se permiten incrementos desiguales de la variable independiente.

Por ejemplo, si tenemos el siguiente conjunto de puntos

X	Y
0	1
1	1,765
4	5,8
6	23,94
9	50

Lo primero que podemos apreciar es que los datos deben ser introducidos en orden ascendente de la variable independiente. Las líneas del programa deben ser introducidas de la siguiente forma

```
5
0.0,1.0
1.0,1.765
4.0,0.58E+1
6.0,23.94
9.0,50.0
```

La primera línea del programa como vemos indica el número total de datos que van a ser introducidos. Como vemos los datos pueden ser expresados con o sin exponentes pero siempre deben ser expresados con punto decimal.

Estas líneas del programa deberán ser colocadas después de la última línea del programa, que como ya hemos visto anteriormente era la que contenía la palabra ULTI. Si existe en el programa más de un generador de --

funciones se escriben con esta estructura uno detrás del otro.

Las funciones tabuladas se asocian a los bloques GFUN por orden de aparición de éstos en el listado del programa.

3.- LINEA DE CONTROL

Una línea de control deberá ser incluida cada vez que se ejecute el programa. Esta línea debe ser la primera del programa. La información requerida en esta línea es:

Intervalo de impresión. Este valor especifica la frecuencia a la cual el computador imprimirá un valor de la variable independiente.

Límite superior de integración. Este valor especifica hasta que valor de la variable independiente el computador estará integrando.

Número de los bloques de salida. El programador tiene que especificar siete bloques de los cuales el computador listará su salida. El valor de las variables independientes siempre se imprime independientemente de estos siete bloques de salida. Por ejemplo si en un diagrama de bloques cualquie

ra quisieramos tomar la salida de los bloques 1, 3, 49, y 103, deberíamos escribir en esta columna
1, 3, 49, 103, 1, 1, 1

Notese que se han especificado forzosamente siete bloques.

Valor inicial de la variable independiente.

Intervalo de integración mínimo, lo de integración dividido por 64 es puesto en el tamaño del intervalo. Normalmente no ocurrira esto y el programador podra estar seguro de la exactitud de la solución. En el caso que la solución no tenga la exactitud deseada, el programador presentará un mensaje --- INCERR al final de su ejecución. En este caso el mínimo intervalo de integración deseado deberá -- colocarse en dicha posición de acuerdo con la tabla:

```

=====
CODIGO                MINIMO INTERVALO DE INTEGR.
=====
0                      Intervalo de impresión/64 2
"                      /128 3                      "          "
/256

```


Criterio de error. El sistema de error que usa --
SIMANAL para la integración es:

$$\text{error} = 0.2 \frac{|y^p - y^c|}{|y^c|} = 0.00005$$

donde y**p es la salida predicha del integrador e
y**c es la salida correcta del integrador. Este -
criterio puede ser cambiado escribiendo los si---
guientes códigos en esta columna.

```
=====
```

CODIGO	CRITERIO DE ERROR
0	error = 5E-05
1	" = 5E-07
2	" = 5E-06
3	" = 0.00005
4	" = 0.0005
5	" = 0.005
6	" = 0.05

Bloque de AZAR. El bloque de azar si no es utili-
zado en el programa deberá colocarse un cero y en
caso en que se utilice se colocará un uno.

NOTA: Los parámetros de la línea de control tiene que especificarse todos ellos separados por comas y en el orden en que se han definido. Esta línea deberá ser la primera del programa.

4.- PROCEDIMIENTOS DE SECUENCIACION

Desde que un computador digital es un dispositivo secuencial los elementos de un diagrama de bloques no -- pueden ser operados simultáneamente como lo hace un computador analógico. El computador digital sólo puede ejecutar una instrucción a la vez. Sin embargo un método -- fue desarrollado por Stein y Rose para ordenar los elementos en un orden que permitiría la solución del problema. El procedimiento de secuenciación puede explicarse -- de la siguiente forma:

Un elemento puede ser considerado operable cuando todas sus entradas se definen a $t=0$. Este criterio se satisface para todos excepto para bucles algebraicos. Considerando la figura 2 podemos demostrar que nuestro criterio se satisface en la misma:

Ambos integradores se definen a $t=0$ por las condiciones iniciales. Constantes, diferenciadores y variables independientes son también siempre definidas a $t=0$. Des-

de que el integrador 2 se define a $t=0$, POTE se define a $t=0$ porque su entrada es la salida del integrador 2. El sumador 4 tiene dos entradas, integrador 1 y POTE 3. Cuando ambos elementos se definen a $t=0$, SUM 4 es también definido.

Considerar el siguiente ejemplo

$$dx/dt = -5dy/dt + x \cdot y - x$$

$$dy/dt = -dx/dt + y$$

$$x(0) = A \quad y(0) = B$$

Procediendo de una forma sencilla, el diagrama de bloques podría ser el siguiente:

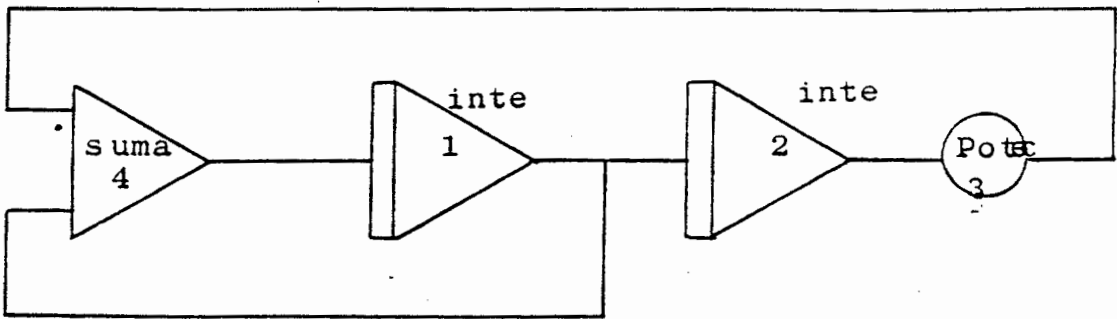


Figura 2

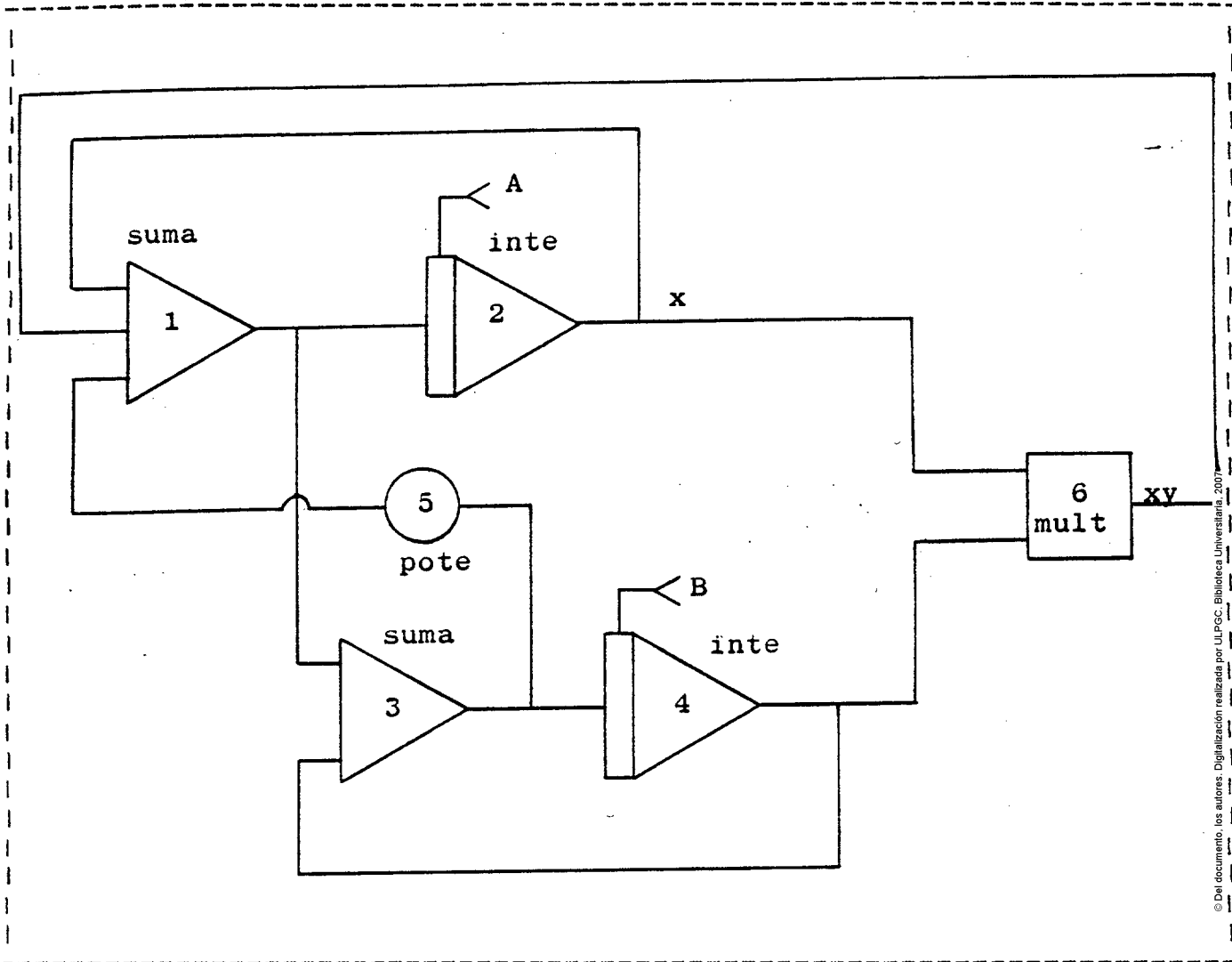


Figura 3

INTE 2 y INTE 4 se definen a $t=0$ a causa de las condiciones iniciales. A la vez MULT 6 se define porque ambas de sus entradas están definidas. Cuando examinamos SUMA 1 encontramos que no puede ser definido hasta que lo sea SUMA 3. A la vez el SUM 3 no puede ser definido hasta que no lo sea el 1, estando por tanto en un sistema de ecuaciones que no puede ser resuelto.

A menudo estos errores de ordenación son difíciles de detectar sin embargo LEANS lo reconoce e imprimirá SORT FAILURE cuando existe esta condición.

Será posible corregir el error por un simple reagrupamiento. Reconsiderando el ejemplo anterior

$$dx/dt = .5dy/dt + xy - x$$

$$dy/dt = -dx/dt + y$$

Sustituyendo dy/dt en la primera ecuación tenemos:

$$dx/dt = .5y/1.5 + xy/1.5 - x/1.5$$

$$dy/dt = -dx/dt + y$$

El correspondiente diagrama de bloques se muestra en la figura 4.

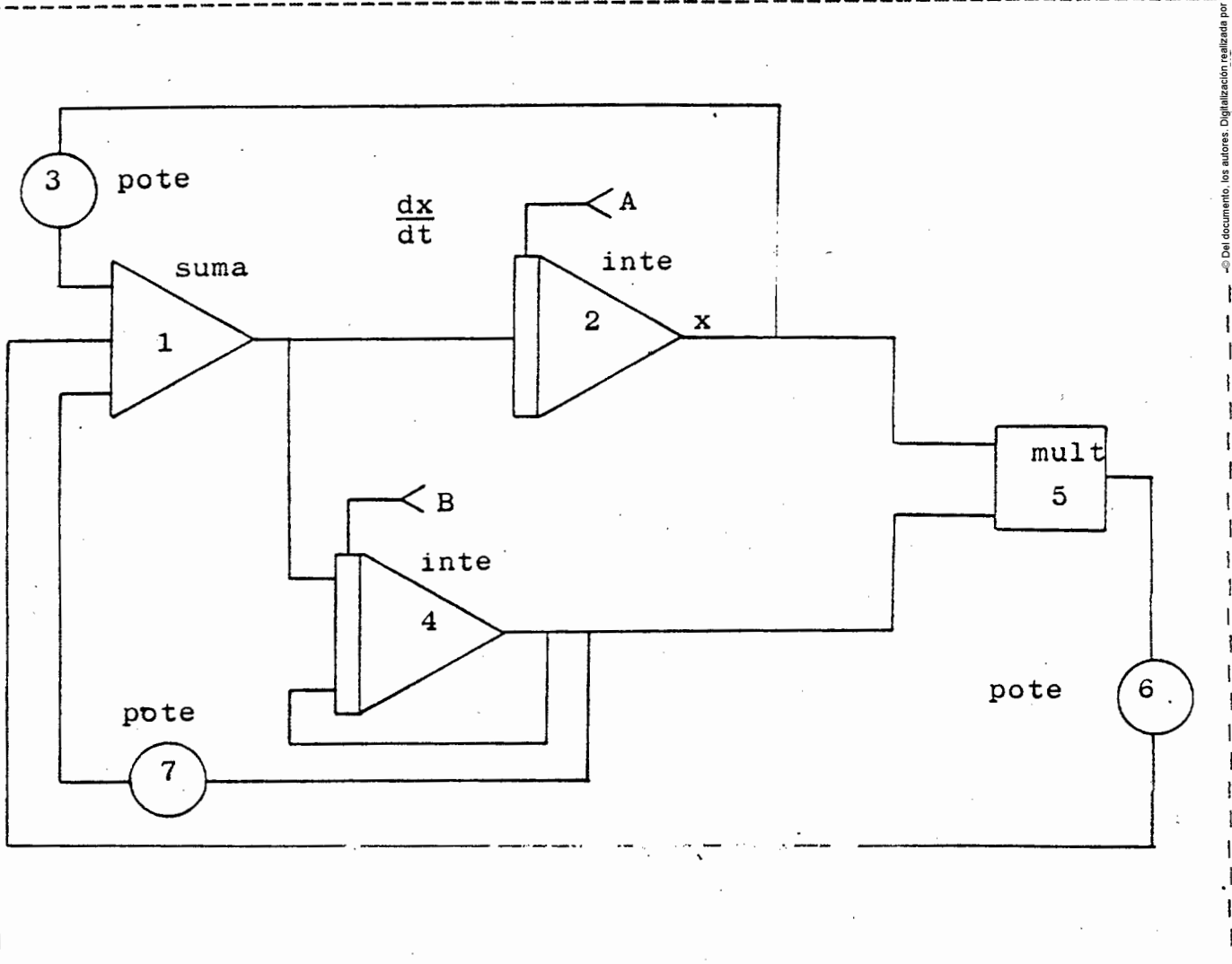


Figura 4

5.- LIMITACIONES DE SIMANAL

Las limitaciones de este programa se refieren al número máximo que puede haber respecto al número total de bloques máximo que puede tomar el número total de bloques del sistema y al máximo de ciertos tipos de bloques.

Estas limitaciones son:

=====	
ELEMENTOS	NUMERO MAXIMO
=====	
Bloques.....	300
Integradores.....	50
Generadores de variables independientes.....	5
Diferenciadores.....	5
Rtrasadores.....	1
Generadores de funciones arbitrarias.....	10
Número de datos en generadores de funciones arb..	25

6.- MENSAJES DE ERROR

SIMANAL tiene dentro de su realización una serie de mensajes de error que ordenador presentará en los casos siguientes:

1.- BLOQUE NUMEROXXX ELEMENTO ILEGAL

Causa: El nombre del bloque descrito en las columnas de la 1 a la 4 no corresponde con ninguno de los nombres abreviados de los descritos en el apatado de des---

cripción de los bloques.

2.- ERROR DE SECUENCIA

Causa: A.- Un mismo número de un bloque ha sido usado dos veces.

B.- Ha sido colocado como entrada a alguno de los bloques del programa el número de algun - bloque no definido.

3.- INCERR

Causa: No ha sido satisfecho el criterio de error del programa.

Nota: Este mensaje no indica necesariamente que la solución sea incorrecta. Este mensaje lo que indica es un aviso al programador de que algunas veces los resultados están fuera de lugar. Para probar si son exactos o no, se debe cambiar el intervalo mínimo de integración y correr de nuevo el programa. Si los resultados son los mismos entonces es que no ha habido e rror en los anteriores.

PROBLEMAS DE EJEMPLO

Trayectoria de un cuerpo:

Deseamos calcular la trayectoria de un cuerpo con una velocidad inicial de 100 ft/sec, y ángulos de salida de 30, 45, y 60 grados. Las ecuaciones que describen

este tipo de movimiento son:

$$\begin{aligned} dx \text{ ---} &= V_0 \cos Q_0 & x(0) &= 0 \text{ dt} \\ dy \text{ ---} &= V_0 \sin Q_0 - gt & y(0) &= 0 \text{ dt} \end{aligned}$$

Donde*

x: distancia horizontal y: distancia vertical
Vo: velocidad inicial=100ft/sec Qo: ángulo de
partida g:aceleración de la gravedad=32ft/sec**2

Necesitamos tres ejecuciones, una para cada va
lor del ángulo de partida. Investigaremos la trayecto
ria del proyectil desde t=0 a t=6 segundos, con una
impresión cada 1/2 sec.

Substituyendo los valores numéricos en las e--
cuaciones:

$$\begin{aligned} dx \text{ ---} &= 100 \cos Q_0 \text{ dt} \\ dy \text{ ---} &= 100 \sin Q_0 - 32t \text{ dt} \end{aligned}$$

El diagrama del bloque será el indicado en la
figura 5.

El valor de Qo deberá expresarse en radianes.
30= 0.5236 rad. 45= 0.7854 rad. 60= 1.047 rad.

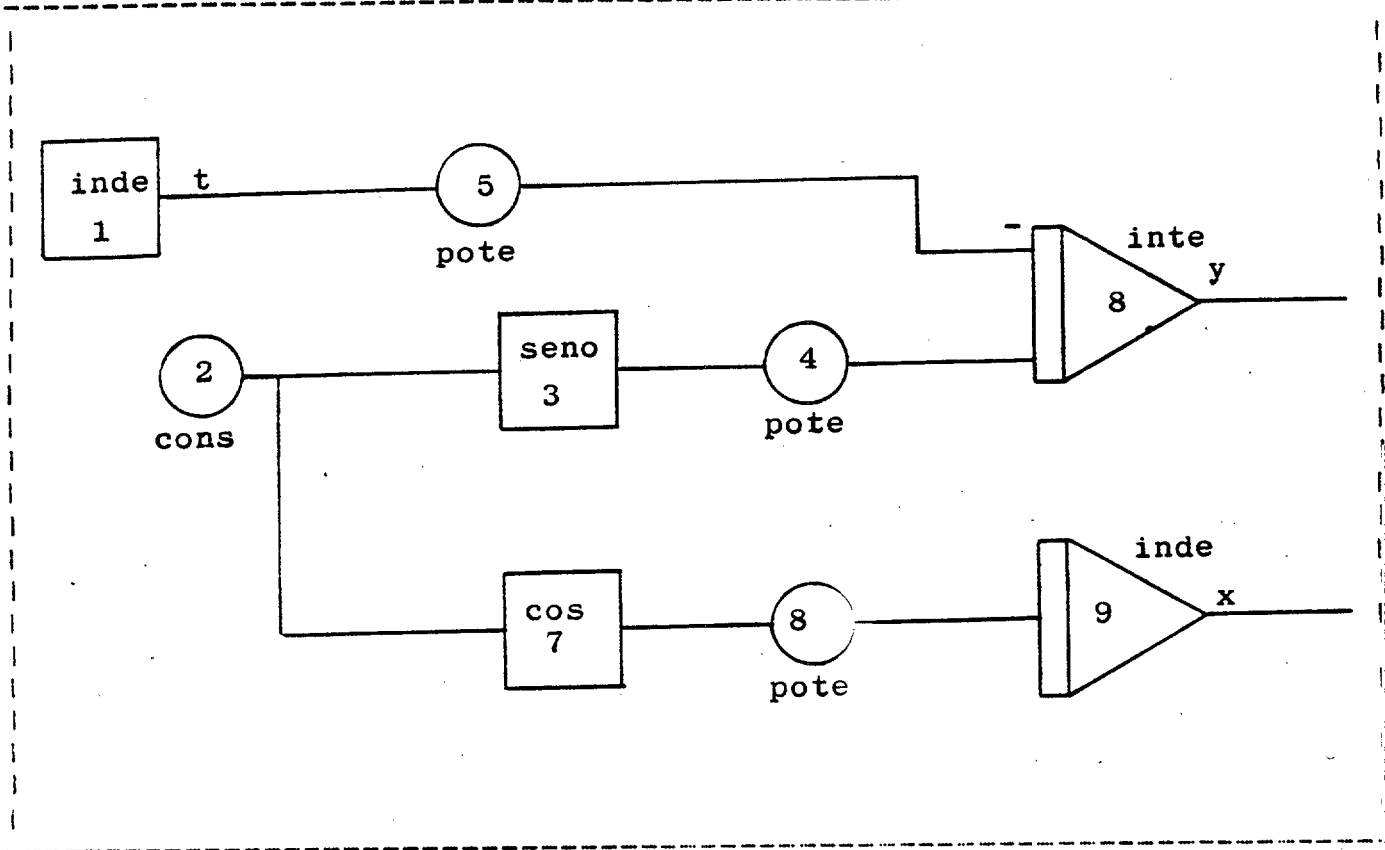


Figura 5

```
=====
| 0.5,6.0,1,2,3,4,6,7,9,0.0,0.0,0.0,0.0 |
| INDE,1 |
| POTE,5,1,,,32 |
| CONS,2,,,0.5236 |
| SENO,3,2 |
| POTE,4,3,,,100 |
| INTE,6,4,-5, |
| COSE,7,2 |
| POTE,8,7,,,100 |
| INTE,9,8 |
| ULTI |
=====
```

EJECUCION DEL PROGRAMA

=====

Para ejecutar este programa se dispone de un macromando que tiene distintas opciones, que son:

- 1), Escribiendo SIMANAL nombre fichero saldrá un listado, por la pantalla del terminal, pasado por el -- programa SIMANAL del fichero de entrada correspondiente al trabajo que se quiere simular.
Donde "nombrefichero" es el nombre del fichero donde se ha introducido el listado correspondiente al diagrama de bloques del problema estudiado.
Este fichero debe crearse desde el editor siguiendo las normas descritas en la documentación adjunta y por conveniencia debe guardarse como UNNUMBERED.
- 2) Escribiendo LISDATOS saldrá un listado, por la pantalla, del terminal de los resultados de ejecutar programa con el fichero definido en el apartado anterior.
- 3) Escribiendo PLOT CROSS se tendrá opción de sacar una serie de gráficas de los resultados obtenidos después de haber realizado los dos apartados anteriores.
Este programa nos dará gráficas sucesivas de Y frente a X en un número indefinido según se le vayan - pidiendo. Para acabar la presentación de dichas gráficas, basta con entrar un cero cuando nos pida el programa otra gráfica más aparte de las ya pedidas

por el usuario.

Las gráficas salen todas juntas después de haber finalizado (tecleando un 0) la petición de todas ellas

Este programa está autodocumentado y nos pedirá la salida correspondiente a la variable "Y", la correspondiente a la variable "X", el valor máximo y mínimo de cada una de ellas y por último el carácter que queremos que se imprima en cada punto de la -- gráfica.

2º) ANEXO II. PROGRAMA DE REGRESION MULTIPLE.-

Este programa determina los coeficientes de una ecuación lineal de varias variables utilizando el método de los mínimos cuadrados. La ecuación es de la forma siguiente:

$$y = c + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_nx_n$$

donde: y = variable dependiente

c = constante

a_1, a_2, \dots, a_n = coeficientes de las variables independientes
 x_1, x_2, \dots, x_n

Como resultado se imprimen la constante y los coeficientes.

Los datos de entrada son las coordenadas x e y de puntos conocidos. Una vez que se ha determinado la ecuación, utilizando los datos de entrada, se pueden predecir valores de la variable dependiente para valores dados de las variables independientes.

La sentencia de dimensión en la línea número 30 limita el número de puntos datos conocidos que la ecuación puede contener. Se puede modificar este límite de acuerdo con el esquema siguiente:

```
30 DIM X(N + 1), S(N + 1), A(N + 1, N + 2)
```

donde N = número de puntos datos conocidos.

```
10 PRINT "REGRESION LINEAL MULTIPLE"
```

```
20 PRINT
```

```
29 REM - DIMENSIONAMIENTO DE LAS VARIABLES X(N + 1),
```

```
S(N+1), T(N+1), A(N+1,N+2)
```

```
30 DIM X(9), S(9), T(9), A(9,10)
40 PRINT "NUMERO DE PUNTOS CONOCIDOS";
50 INPUT N
60 PRINT "NUMERO DE VARIABLES INDEPENDIENTES";
70 INPUT V
80 X(1)=1
90 FOR I=1 TO N
100 PRINT " PUNTO"; I
110 FOR J=1 TO V
119 REM - INTRODUCIR LAS VARIABLES INDEPENDIENTES PARA
      CADA PUNTO
120 PRINT "VARIABLE";J;
130 INPUT X(J+1)
140 NEXT J
149 REM - INTRODUCIR LA VARIABLE DEPENDIENTE PARA CADA PUNTO
150 PRINT "VARIABLE DEPENDIENTE";
160 INPUT X(V+2)
170 FOR K=1 TO V+1
180 FOR L=1 TO V+2
190 A(K,L)+X(K)*X(L)
200 S(K)=A(K,V+2)
210 NEXT L
220 NEXT K
230 S(V+2)=S(V+2)+X(V+2)12
240 NEXT I
```

```
250 FOR I=2 TO V+1
260 T(I)=A(1,I)
270 NEXT I
280 FOR I=1 TO V+1
290 J=I
300 IF A(J,I)<>0 THEN 340
305 J=J+1
310 IF J<=V+1 THEN 300
320 PRINT "NO TIENE SOLUCION UNICA"
330 GOTO 810
340 FOR K=1 TO V+2
350 B=A(I,K)
360 A(I,K)=A(J,K)
370 A(J,K)=B
380 NEXT K
390 Z=1/A(I,I)
400 FOR K=1 TO V+2
410 A(I,K)=Z*A(I,K)
420 NEXT K
430 FOR J=1 TO V+1
440 IF J=1 THEN 490
450 Z=-A(J,I)
460 FOR K=1 TO V+2
470 A(J,K)=A(J,K)+Z*A(I,K)
480 NEXT K
```

```
490 NEXT J
500 NEXT I
510 PRINT
520 PRINT "COEFICIENTES DE LA ECUACION:"
525 PRINT "      CONSTANTE:"A(1,V+2)
530 FOR I=2 TO V+1
540 PRINT "VARIABLE(";I-1;"):";A(I,V+2)
550 NEXT I
560 P=0
570 FOR I=2 TO V+1
580 P=P+A(I,V+2)*S(I)-T(I)*S(1)/N)
590 NEXT I
600 R=S(V+2)-S(1)12/N
610 Z=R-P
620 L=N-V-1
630 I=P/V
640 PRINT
650 I=P/R
660 PRINT "COEFICIENTE DE";
661 PRINT "DETERMINACION"
665 PRINT "      (R12)=";I
670 PRINT "COEFICIENTE MULTIPLE"
675 PRINT "CORRELACION=";SQR(I)
680 PRINT "ERROR ESTANDARD ESTIMADO";
681 PRINT SQR(ABS(Z/L))
```

```
690 PRINT
700 PRINT "INTERPOLACION:";
701 PRINT "(INTRODUCIR 0 PARA FINALIZAR EL PROGRAMA)"
710 P=A(1,V+2)
720 FOR J=1 TO V
730 PRINT "VARIABLE";J;
740 INPUT X
750 IF X=0 THEN 810
760 P=P+A(J+1,V+2)*X
770 NEXT J
780 PRINT "VARIABLE DEPENDIENTE =" ;P
790 PRINT
800 GOTO 710
810 END
```