

Problemas resueltos de Cinética de las Reacciones Químicas

José Felipe Izquierdo
Fidel Cunill
Javier Tejero
Montserrat Iborra
Carles Fité

Problemas resueltos de Cinética de las Reacciones Químicas

José Felipe Izquierdo
Fidel Cunill
Javier Tejero
Montserrat Iborra
Carles Fité

Departament d'Enginyeria Química i Metal·lúrgia
Facultat de Química

Metodologia, 17

LOS AUTORES

Dr. José Felipe Izquierdo Torres

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

Dr. Fidel Cunill García

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

Dr. Javier Tejero Salvador

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

Dra. Montserrat Iborra Urios

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

Dr. Carles Fité

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

ÍNDICE

pág.

1. CONCEPTOS FUNDAMENTALES

- Resumen de los fundamentos teóricos del capítulo 6
- Problemas resueltos 11
- Nomenclatura 68
- Bibliografía 70

2. CINÉTICA HOMOGÉNEA

- Resumen de los fundamentos teóricos del capítulo 71
- Problemas resueltos 73
- Nomenclatura 118
- Bibliografía 119

3. REACCIONES GAS-SÓLIDO NO CATALIZADAS

- Resumen de los fundamentos teóricos del capítulo 120
- Problemas resueltos 123
- Nomenclatura 146
- Bibliografía 147

4. REACCIONES GAS-LÍQUIDO NO CATALIZADAS

- Resumen de los fundamentos teóricos del capítulo 148
- Problemas resueltos 153
- Nomenclatura 179
- Bibliografía 180

5. REACCIONES CATALIZADAS POR SÓLIDOS

- Resumen de los fundamentos teóricos del capítulo 181
- Problemas resueltos 183
- Nomenclatura 312
- Bibliografía 316

6. CINÉTICA ENZIMÁTICA Y MICROBIANA

- Resumen de los fundamentos teóricos del capítulo 318
- Problemas resueltos 324
- Nomenclatura 351
- Bibliografía 353

CAPÍTULO 3: REACCIONES GAS-SÓLIDO NO CATALIZADAS

• Resumen de los fundamentos teóricos del capítulo

Dentro del modelo cinético de *núcleo sin reaccionar*, existen reacciones en las que aparece un producto sólido de una consistencia parecida al reactante sólido inicial. En este caso sería aplicable el *modelo cinético de núcleo sin reaccionar para partículas de tamaño constante*. Para las reacciones en las que se forma un único producto en estado gaseoso o bien aquellas reacciones en las que aparece un producto sólido de estructura quebradiza que se separa del núcleo sin reaccionar sería aplicable el *modelo cinético de núcleo sin reaccionar para partículas de tamaño decreciente*.

En este tipo de reacciones gas-sólido, que suelen ser de carácter irreversible, para partículas de tamaño constante existen tres etapas que pueden controlar el proceso: la transferencia de materia externa, la difusión a través de la capa de cenizas y la reacción química en la superficie del núcleo sin reaccionar. Si ninguna de las tres etapas en serie controla el proceso, entonces la velocidad de reacción de cada una de las tres etapas en condiciones estacionarias para geometría esférica, es:

$$-R'_A = 4 \pi R^2 k_{Ag} (C_{Ag} - C_{As}) = 4 \pi r_n D_e \frac{C_{As} - C_{An}}{\left(1 - \frac{r_n}{R}\right)} = 4 \pi r_n^2 k_s C_{An} \quad (3.1)$$

Tras eliminar adecuadamente las variables interiores, difícilmente determinables experimentalmente, la ecuación de velocidad, en moles.s⁻¹.partícula, representativa de las tres etapas para geometría esférica es:

$$-R'_A = R' = \frac{4 \pi r_n^2 C_{Ag}}{\left(\frac{r_n^2}{R^2}\right) \left(\frac{1}{k_{Ag}}\right) + \frac{r_n}{D_e} \left(1 - \frac{r_n}{R}\right) + \left(\frac{1}{k_s}\right)} \quad (3.2)$$

En esta ecuación se indica que la resistencia total para el desarrollo del proceso es la suma de resistencias de cada una de las tres etapas que lo controlan. Debe recordarse que el inverso de un coeficiente de velocidad es un coeficiente de resistencia por lo que no es extraño apreciar que estas resistencias vienen dadas por los inversos de los coeficientes de velocidad afectadas, según el caso, de los correspondientes factores de radio del núcleo sin reaccionar r_n y radio inicial R .

Para el caso de partículas de tamaño decreciente, no existe capa de cenizas y, por tanto, solamente dos etapas pueden controlar el proceso: la transferencia de materia externa y la reacción química. Las ecuaciones de velocidad de ambas etapas en serie para geometría esférica son:

$$-R'_A = R' = 4\pi r_n^2 k_{Ag} (c_{Ag} - c_{An}) = 4\pi r_n^2 k_s c_{An} \quad (3.3)$$

Tras eliminar adecuadamente las variables interiores, difícilmente determinables experimentalmente, la ecuación de velocidad representativa de las tres etapas para geometría esférica es:

$$-R'_A = R' = \frac{4\pi r_n^2 c_{Ag}}{\frac{1}{k_{Ag}} + \frac{1}{k_s}} \quad (3.4)$$

Teniendo en cuenta que k_{Ag} varía con las dimensiones de la partícula, se pueden dar dos ecuaciones de velocidad:

- a) Régimen de Stokes: caso de partículas de pequeñas dimensiones y, a la vez, baja velocidad de paso del gas. Para esta situación, $k_{Ag} = D/r_n$, con lo que la ecuación de velocidad para geometría esférica es:

$$-R'_A = R' = \frac{4\pi r_n^2 c_{Ag}}{\frac{r_n}{D} + \frac{1}{k_s}} \quad (3.5)$$

- b) Cuando se trata de partículas de mayores dimensiones y, a la vez, hay alta velocidad del gas, $k_{Ag} = \frac{K'}{r_n^{\frac{1}{2}}}$, entonces la ecuación de velocidad será, en este caso, para geometría esférica:

$$-R'_A = R' = \frac{4\pi r_n^2 c_{Ag}}{\frac{r_n^{1/2}}{K'} + \frac{1}{k_s}} \quad (3.6)$$

En la Tabla 3.1 se muestran las ecuaciones cinéticas de variación de conversión de sólido frente al tiempo según la etapa controlante y la geometría para partículas de tamaño constante así como para partículas de tamaño decreciente. En este último caso, se proponen diferentes ecuaciones para los regímenes de contacto y geometría esférica.

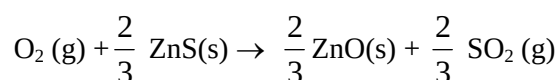
Tabla 3.1. Expresiones de variación de conversión de sólido frente al tiempo según la etapa controlante, la geometría y el tipo de reacción

Geometría	Control de la película gaseosa	Control de la difusión en la capa de cenizas	Control de la reacción química
Partículas de tamaño constante Cilíndrica $X_B = 1 - \left(\frac{r_n}{R} \right)^2$ Esférica $X_B = 1 - \left(\frac{r_n}{R} \right)^3$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B R}{2bk_{Ag}c_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = X_B + (1 - X_B) \ln(1 - X_B)$ $\tau = \frac{\rho_B R^2}{4bD_e c_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{2}}$ $\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s c_{Ag}}$
	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_{Ag}c_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B)$ $\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e c_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}}$ $\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s c_{Ag}}$
Partículas de tamaño decreciente Esférica Partícula pequeña Velocidad baja (Régimen de Stokes)	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{2}{3}}$ $\tau = \frac{\rho_B R^2}{2bDc_{Ag}}$	No hay capa de cenizas	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}}$ $\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s c_{Ag}}$
	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{2}}$ $\tau = (\text{constante}) \frac{R^{3/2}}{c_{Ag}}$	No hay capa de cenizas	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}}$ $\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s c_{Ag}}$

• Problemas resueltos

1. Se tuestan partículas esféricas de blenda de 1 mm de radio en una corriente de oxígeno del 8% a 900°C i 1 atm. La estequiometría de la reacción es: $2 \text{ZnS(s)} + 3 \text{O}_2 \text{(g)} \rightarrow 2 \text{ZnO(s)} + 2 \text{SO}_2 \text{(g)}$. Si el modelo cinético de la reacción está de acuerdo con el modelo de núcleo sin reaccionar: a) Calcúlese el tiempo necesario para la conversión completa de una partícula y la resistencia relativa de la difusión a través de la capa de cenizas durante la operación. b) Repetir el apartado anterior para el caso de partículas de 0'05 mm de radio y comparar los resultados obtenidos. Datos: Densidad sólido = $4'13 \text{ g/cm}^3 = 0'0423 \text{ mol/cm}^3$; constante de velocidad $k_s = 2 \text{ cm/s}$; Coeficiente difusión del gas en capa de ZnO = $0'08 \text{ cm}^2/\text{s}$; Difusión muy rápida de los gases en la película gaseosa.

En primer lugar debe formularse la reacción de manera que pueda determinarse fácilmente el parámetro $b = v_{\text{sólido}}/v_{\text{gas}}$, por lo tanto la reacción se escribirá:



Directamente se obtiene que $b = \frac{2}{3}$.

Como se forma un sólido de estructura consistente, se aplicará el modelo de núcleo sin reaccionar para partículas esféricas de tamaño aparentemente constante en el que no hay control de la transferencia de materia externa debido a la rápida difusión del gas a través de la película gaseosa que se indica en el enunciado.

a) El tiempo de agotamiento total será la suma del tiempo de agotamiento en la capa de cenizas y el de la reacción química:

$$\tau_{\text{total}} = \tau_{\text{C.C.}} + \tau_{\text{R.Q.}} = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e c_{\text{Ag}}} + \frac{\rho_B R}{bk_s c_{\text{Ag}}}$$

El valor de la concentración de oxígeno, considerada constante en el entorno, suponiendo gas ideal, será:

$$p_A = y_A \cdot P_T = c_{\text{Ag}} RT \Rightarrow c_{\text{Ag}} = \frac{y_A P_T}{RT} = \frac{0'08 \cdot 1}{0'082 \cdot 1173} \Rightarrow c_{\text{Ag}} = 8'32 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Substituyendo valores en unidades coherentes:

$$\tau_{\text{total}} = \frac{0'0423 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \cdot \left(1 \text{ mm} \frac{1 \text{ cm}}{10 \text{ mm}}\right)^2}{6 \cdot \frac{2}{3} \cdot 0'08 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \cdot 8'32 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ cm}^3}} + \frac{0'0423 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \cdot \left(1 \text{ mm} \frac{1 \text{ cm}}{10 \text{ mm}}\right)}{\frac{2}{3} \cdot 2 \frac{\text{cm}}{\text{s}} \cdot 8'32 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ cm}^3}}$$

$$\tau_{\text{total}} = 1589'36 \text{ s} + 3814'37 \text{ s} \Rightarrow \tau_{\text{total}} = \mathbf{5404 \text{ s}}$$

La resistencia relativa de la capa de cenizas será:

$$\% \text{ resistencia capa cenizas} = \frac{1589'36}{5403'73} \cdot 100 \Rightarrow \% \text{ C.C.} = 29'4\%$$

b) Para partículas de 0'05 mm de radio:

$$\tau_{\text{total}} = \frac{0'0423 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \cdot \left(0'05 \text{mm} \frac{1\text{cm}}{10\text{mm}}\right)^2}{6 \cdot \frac{2}{3} \cdot 0'08 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \cdot 8'32 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \frac{1\text{L}}{1000\text{cm}^3}} + \frac{0'0423 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \cdot \left(0'05 \text{mm} \frac{1\text{cm}}{10\text{mm}}\right)}{\frac{2}{3} \cdot 0'2 \frac{\text{cm}}{\text{s}} \cdot 8'32 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \frac{1\text{L}}{1000\text{cm}^3}}$$

$$\tau_{\text{total}} = 3'97 \text{ s} + 190'72 \text{ s} \Rightarrow \tau_{\text{total}} = 195 \text{ s}$$

La resistencia relativa de la capa de cenizas será:

$$\% \text{ resistencia capa cenizas} = \frac{3'97}{194'69} \cdot 100 \Rightarrow \% \text{ C.C.} = 2\%$$

Comparando los resultados de ambos apartados se deduce que a medida que disminuye el tamaño de partícula, el tiempo de agotamiento global disminuye y sobretodo la capa de cenizas tiene una influencia cada vez menor. Es decir, que si el tamaño de partícula es muy pequeño, el control del proceso lo lleva mayoritariamente la reacción química (ver dependencia matemática).

2. En un horno a 500°C con atmósfera de hidrógeno uniforme, se introducen separadamente tres muestras de piritas de diferentes tamaños y se mantienen durante una hora. Las partículas de 8 mm de diámetro llegan a una conversión del 58% y las partículas de 4 mm de diámetro se convierten hasta el 87'5%. Si la reacción es : $\text{FeS}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{FeS}(\text{s}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ y se puede aplicar el modelo de núcleo sin reaccionar, determínese: a) Cuál es la etapa controlante del proceso. b) El tiempo necesario para la conversión completa de la tercera muestra que contiene partículas de 2 mm de diámetro.

En este caso de estequiometría 1 respecto al sólido y 1 respecto al gas, $b = 1$ y puede aplicarse el modelo del núcleo sin reaccionar para partículas esféricas de tamaño aparentemente constante.

Si controla exclusivamente la transferencia de materia externa o difusión en la película gaseosa, el tiempo necesario para llegar a una conversión viene dado por la expresión:

$$t = \frac{\rho_B R}{3bk_{Ag}C_{Ag}} X_B$$

Aplicando esta expresión a los dos experimentos disponibles:

$$t = \frac{\rho_B R}{3bk_{Ag}c_{Ag}} X_B \Rightarrow 1 = \frac{\rho_B^4}{3.1.k_{Ag}c_{Ag}} 0'58 \Rightarrow \frac{\rho_B}{k_{Ag}c_{Ag}} = 1'293$$

$$t = \frac{\rho_B R}{3bk_{Ag}c_{Ag}} X_B \Rightarrow 1 = \frac{\rho_B^2}{3.1.k_{Ag}c_{Ag}} 0'875 \Rightarrow \frac{\rho_B}{k_{Ag}c_{Ag}} = 1'714$$

Si la temperatura y la concentración de hidrógeno es la misma en ambos experimentos, el cociente $\rho_B/k_{Ag} \cdot c_{Ag}$ debería ser idéntico. Como no lo es, no es posible que la transferencia de materia sea la etapa controlante.

Si controla la difusión en la capa de cenizas, el tiempo en función de la conversión de sólido es:

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e c_{Ag}} \left[1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) \right]$$

Aplicando esta expresión a los dos experimentos disponibles:

$$1 = \frac{\rho_B^4}{6.1.D_e c_{Ag}} \left[1 - 3(1 - 0'58)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - 0'58) \right] \Rightarrow \frac{\rho_B}{D_e c_{Ag}} = 2'381$$

$$1 = \frac{\rho_B^2}{6.1.D_e c_{Ag}} \left[1 - 3(1 - 0'875)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - 0'875) \right] \Rightarrow \frac{\rho_B}{D_e c_{Ag}} = 3'0$$

Los dos valores obtenidos no coinciden y debieran hacerlo si controlase la capa de cenizas.

Si controla la reacción química la ecuación de tiempo es:

$$t = \frac{\rho_B R}{bk_s c_{Ag}} \left[1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \right]$$

Aplicando esta expresión a los dos experimentos disponibles:

$$1 = \frac{\rho_B^4}{1.k_s c_{Ag}} \left[1 - (1 - 0'58)^{\frac{1}{3}} \right] \Rightarrow \frac{\rho_B}{k_s c_{Ag}} = 1$$

$$1 = \frac{\rho_B^2}{1.k_s c_{Ag}} \left[1 - (1 - 0'875)^{\frac{1}{3}} \right] \Rightarrow \frac{\rho_B}{k_s c_{Ag}} = 1$$

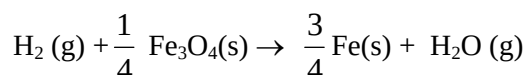
La coincidencia de ambos valores indica que **es la reacción química quien controla** el proceso porque el módulo $\frac{\rho_B}{k_s c_{Ag}}$ debe ser el mismo debido a que la temperatura y la concentración de gas es la misma.

b) El tiempo para conversión completa para partículas de 1 mm de radio es:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{b k_s c_{Ag}} = \frac{\rho_B}{1 \cdot k_s c_{Ag}} \cdot R = 1.1 \Rightarrow \quad \tau = 1 \text{ hora}$$

3. La reacción $4 \text{H}_2(\text{g}) + \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 3 \text{Fe}(\text{s})$ se lleva a cabo a 1 atm i 600°C y se puede considerar que se ajusta a un modelo de núcleo sin reaccionar. Si el proceso se realiza en atmósfera de hidrógeno prácticamente puro y las partículas de óxido de hierro son esféricas de 10 mm de diámetro y 4'64 g/cm³ de densidad. Calcúlese: a)¿Cuanto tiempo se necesita para la conversión completa de una partícula de óxido de hierro?. b) Indíquese si controla alguna de las etapas del proceso. En caso negativo, indíquese su contribución a la resistencia total. c)¿Cuanto tiempo se necesita y qué conversión de sólido habrá cuando el diámetro del núcleo sin reaccionar se reduzca un 50% del inicial?. Datos: Coef. difusión H₂ en Fe = 0'03 cm²/s ; Coef. cinético = 40 cm/s ; Fe₃O₄ = 232 g/mol

En primer lugar debe formularse la reacción de manera que pueda determinarse fácilmente el parámetro $b = v_{\text{sólido}}/v_{\text{gas}}$, por lo tanto la reacción se escribirá:



Directamente se obtiene que $b = \frac{1}{4}$.

Como se forma un sólido de estructura consistente, se aplicará el modelo de núcleo sin reaccionar para partículas esféricas de tamaño aparentemente constante en el que no hay control de la transferencia de materia externa debido a que se trabaja en atmósfera de hidrógeno puro y eso hace que su difusión a través de la película gas-sólido sea muy alta dado que no debe competir con ningún gas para penetrar en el sólido.

a) El tiempo para conversión completa será la suma del tiempo de agotamiento en la capa de cenizas y el de la reacción química:

$$\tau_{\text{total}} = \tau_{\text{C.C.}} + \tau_{\text{R.Q.}} = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e c_{Ag}} + \frac{\rho_B R}{bk_s c_{Ag}}$$

El valor de la concentración de hidrógeno puro a 1 atm., considerado como gas ideal, será:

$$p_A = y_A \cdot P_T = c_{Ag} RT \Rightarrow c_{Ag} = \frac{y_A P_T}{RT} = \frac{1.1}{0.082.873} \Rightarrow c_{Ag} = 1.40.10^{-2} \text{ mol/L}$$

Substituyendo valores en unidades coherentes:

$$\tau_{\text{total}} = \frac{4.64 \frac{\text{gFe}_3\text{O}_4}{\text{cm}^3} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{232 \text{ g}} \left(5 \text{ mm} \frac{1 \text{ cm}}{10 \text{ mm}} \right)^2}{6 \cdot \frac{1}{4} \cdot 0.03 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \cdot 1.40.10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ cm}^3}} + \frac{4.64 \frac{\text{gFe}_3\text{O}_4}{\text{cm}^3} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{232 \text{ g}} \left(5 \text{ mm} \frac{1 \text{ cm}}{10 \text{ mm}} \right)}{\frac{1}{4} \cdot 0.40 \frac{\text{cm}}{\text{s}} \cdot 1.40.10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ cm}^3}}$$

$$\tau_{\text{total}} = 7954 \text{ s} + 72 \text{ s} \Rightarrow \tau_{\text{total}} = \mathbf{8026 \text{ s}}$$

b) La contribución de la capa de cenizas a la resistencia total es:

$$\% \text{ resistencia capa cenizas} = \frac{7954}{8026} \cdot 100 \Rightarrow \% \text{ C.C.} = 99.1\%$$

Se puede decir que existe un **control prácticamente exclusivo de la capa de cenizas**

c) Si prácticamente controla la difusión en la capa de cenizas y el tamaño del núcleo sin reaccionar es el 50% del inicial, $r_c = 0.5.5 \text{ mm} = 2.5 \text{ mm} \equiv 0.25 \text{ cm}$. La conversión de sólido se calculará mediante:

$$X_B = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 = 1 - \left(\frac{0.25}{0.5} \right)^3 \Rightarrow X_B = \mathbf{0.875}$$

El tiempo necesario para alcanzar esta conversión será:

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e c_{Ag}} \left[1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) \right]$$

Substituyendo valores en unidades coherentes:

$$t = 7954 \left[1 - 3(1 - 0.875)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - 0.875) \right] \Rightarrow t = \mathbf{3977 \text{ s}}$$

4. Una partícula esférica sólida de radio R reacciona con un compuesto gaseoso según un modelo de núcleo sin reaccionar. La partícula se convierte totalmente en producto sólido en 200 minutos y en este proceso las etapas de difusión a través de la capa de cenizas y de reacción química contribuyen en un 50% cada una a la resistencia global. Determinar el tiempo necesario y la resistencia relativa de la difusión en la capa de cenizas para los casos siguientes: a) Para llegar a una conversión de sólido del 50%. Discutir el nuevo valor de la resistencia de la capa de cenizas. b) Para llegar a una conversión completa de partículas de radio $R/4$. Comparar y discutir los resultados de la resistencia de la capa de cenizas entre los dos tamaños de partícula.

Si cada partícula se agota en 200 minutos y solamente hay control de la capa de cenizas y de la reacción química de manera que su contribución al control del proceso es idéntica:

$$\tau_{\text{total}} = 200 = \tau_{\text{C.C.}} + \tau_{\text{R.Q.}} = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e c_{\text{Ag}}} + \frac{\rho_B R}{bk_s c_{\text{Ag}}} = 100 \text{ min} + 100 \text{ min}$$

$$\left(\frac{\rho_B R^2}{6bD_e c_{\text{Ag}}} \right) / \left(\frac{\rho_B R}{bk_s c_{\text{Ag}}} \right) = 1 \Rightarrow \frac{k_s R}{6D_e} = 1$$

a) Para llegar a una conversión de sólido del 50%:

$$X_B = 0.5 = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \Rightarrow \left(\frac{r_c}{R} \right) = 0.7937$$

El tiempo necesario, teniendo en cuenta que controlan dos etapas cuya contribución a la resistencia total no se conoce para esa conversión, será:

$$t = \frac{\rho_B R}{bk_s c_{\text{Ag}}} \left(1 - \frac{r_c}{R} \right) \left\{ 1 + \frac{k_s R}{6D_e} \left[\left(\frac{r_c}{R} + 1 \right) - 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 \right] \right\}$$

Sustituyendo en unidades coherentes lo valores conocidos:

$$t = 100(1 - 0.7937) \left\{ 1 + 1 \left[(0.7937 + 1) - 2(0.7937)^2 \right] \right\} \Rightarrow t = 100.02063 (1 + 0.5337) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow t = 20'63 + 11'01 \Rightarrow \mathbf{t = 31'64 \text{ minutos}}$$

La resistencia de la capa de cenizas es:

$$\% \text{ resistencia capa cenizas} = \frac{11'01}{31'64} \cdot 100 \Rightarrow \mathbf{\% \text{ C.C.} = 34'8\%}$$

Esto indica que el control de la capa de cenizas va aumentando a medida que aumenta la conversión, lo cual es lógico teniendo en cuenta que el grosor de dicha capa aumenta a medida que el núcleo sin reaccionar va disminuyendo su tamaño.

b) Para el caso de partículas cuyo radio es la cuarta parte del anterior, el tiempo de agotamiento será la suma del correspondiente a la capa de cenizas más el correspondiente a la reacción química. Teniendo en cuenta que para radio R el tiempo de agotamiento correspondiente a ambas etapas era idéntico (100

minutos) y que las condiciones de trabajo son idénticas cuando se trata de partículas de $R/4$, se podrá deducir lo siguiente:

Para la capa de cenizas:

$$\frac{\rho_B R^2}{6bD_e c_{Ag}} = 100 \Rightarrow \frac{\rho_B}{6bD_e c_{Ag}} = \frac{100}{R^2} = \frac{\tau_{C.C. \text{ para } R/4}}{\left(\frac{R}{4}\right)^2} = \frac{16 \cdot \tau_{C.C. \text{ para } R/4}}{R^2} \Rightarrow 16 \cdot \tau_{C.C. \text{ para } R/4} = 100 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \tau_{C.C. \text{ para } R/4} = 6'25 \text{ minutos}$$

Para la reacción química:

$$\frac{\rho_B R}{bk_s c_{Ag}} = 100 \Rightarrow \frac{\rho_B}{bk_s c_{Ag}} = \frac{100}{R} = \frac{\tau_{R.Q. \text{ para } R/4}}{\left(\frac{R}{4}\right)} = \frac{4 \cdot \tau_{R.Q. \text{ para } R/4}}{R} \Rightarrow 4 \cdot \tau_{R.Q. \text{ para } R/4} = 100 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \tau_{R.Q. \text{ para } R/4} = 25 \text{ minutos}$$

Finalmente:

$$\tau_{\text{Total para } R/4} = 6'25 + 25 \Rightarrow \tau_{\text{Total para } R/4} = \mathbf{31'25 \text{ minutos}}$$

La resistencia de la capa de cenizas es:

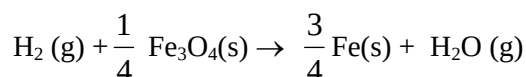
$$\% \text{ resistencia capa cenizas} = \frac{6'25}{31'25} \cdot 100 \Rightarrow \mathbf{\% C.C. = 20\%}$$

Si se compara este valor de la resistencia de la capa de cenizas a conversión total para partículas $R/4$ (20%) con el de partículas de radio R (50%), se deduce que a medida que las partículas son más pequeñas, la resistencia o el control de la capa de cenizas es cada vez menos significativo.

Resumiendo, el control de la capa de cenizas aumenta a medida que aumenta la conversión de sólido y a una misma conversión de sólido, partículas de tamaños mayores poseen un mayor control o una mayor resistencia en la capa de cenizas que el que tienen partículas más pequeñas.

5. Partículas esféricas de 4'8 mm de diámetro de magnetita (Fe_3O_4) se convierten completamente en un horno a 600°C en hierro en atmósfera de hidrógeno puro en 100 minutos. Si se puede aplicar el modelo de núcleo sin reaccionar y el coeficiente de difusión en la capa de cenizas es $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ y la constante de velocidad de reacción vale $0'01 \text{ m/s}$, determínese: a) La contribución de la capa de cenizas a la resistencia global. b) El tiempo necesario para que partículas de magnetita de 2'4 mm de diámetro lleguen a convertirse en un 87'5% en hierro.

La reacción que tiene lugar es:



Directamente se obtiene que $b = \frac{v_{\text{sólido}}}{v_{\text{gas}}} = \frac{1}{4}$.

Como se forma un sólido de estructura consistente, se aplicará el modelo de núcleo sin reaccionar para partículas esféricas de tamaño aparentemente constante en el que no hay control de la transferencia de materia externa debido a que se trabaja en atmósfera de hidrógeno puro y eso hace que su difusión a través de la película gas-sólido sea muy alta dado que no debe competir con ningún gas para penetrar en el sólido.

a) El tiempo para conversión completa será la suma del tiempo de agotamiento en la capa de cenizas y el de la reacción química:

$$\tau_{\text{total}} = \tau_{\text{C.C.}} + \tau_{\text{R.Q.}} = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e c_{\text{Ag}}} + \frac{\rho_B R}{bk_s c_{\text{Ag}}}$$

El valor de la concentración de hidrógeno puro a 1 atm., considerado como gas ideal, será:

$$p_A = y_A \cdot P_T = c_{\text{Ag}} RT \Rightarrow c_{\text{Ag}} = \frac{y_A P_T}{RT} = \frac{1.1}{0'082.873} \Rightarrow c_{\text{Ag}} = 1'40.10^{-2} \text{ mol/L}$$

Substituyendo valores en unidades coherentes:

$$\tau_{\text{total}} = 100 \text{ min.} \cdot \frac{60\text{s}}{1\text{min}} = \frac{\rho_B \left(2'4\text{mm} \frac{1\text{m}}{1000\text{mm}} \right)^2}{6 \cdot \frac{1}{4} \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot 1'40.10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \frac{10^3 \text{L}}{1\text{m}^3}} + \frac{\rho_B \left(2'4\text{mm} \frac{1\text{m}}{1000\text{mm}} \right)}{\frac{1}{4} \cdot 0'01 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 1'40.10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \frac{10^3 \text{L}}{1\text{m}^3}}$$

$$6000 = 0'275 \rho_B + 0'0687 \rho_B \Rightarrow \rho_B = 17462 \text{ mol.m}^{-3} \Rightarrow 6000 = 4800 + 1200$$

La resistencia de la capa de cenizas es:

$$\% \text{ C.C.} = \frac{4800}{6000} \cdot 100 \Rightarrow \% \text{ C.C.} = 80\%$$