

Todo fluye, nadie se puede
bañar dos veces en el mismo
río, porque el río permanece,
pero el agua ya no es la
misma.

Heráclito

Cinética Metalúrgica

JORGE PÉREZ

Bibliografía

PROBLEMS IN METALLURGICAL THERMODYNAMICS AND KINETICS

G.S. UPADHYAYA, Indian Institute of Technology, Kharagpur, India

R.k. DUBE, University College of Swansea, Wales

PERGAMON PRESS

ISBN 0-080208657

INGENIERIA DE LAS REACCIONES QUIMICAS

Octave LEVENSPIEL

Editorial Reverté S.A.

ISBN 968-6708-29-4

RATE PROCESSES OF EXTRACTIVE METALLURGY

Hong YONG

Milton E. WADSWORTH

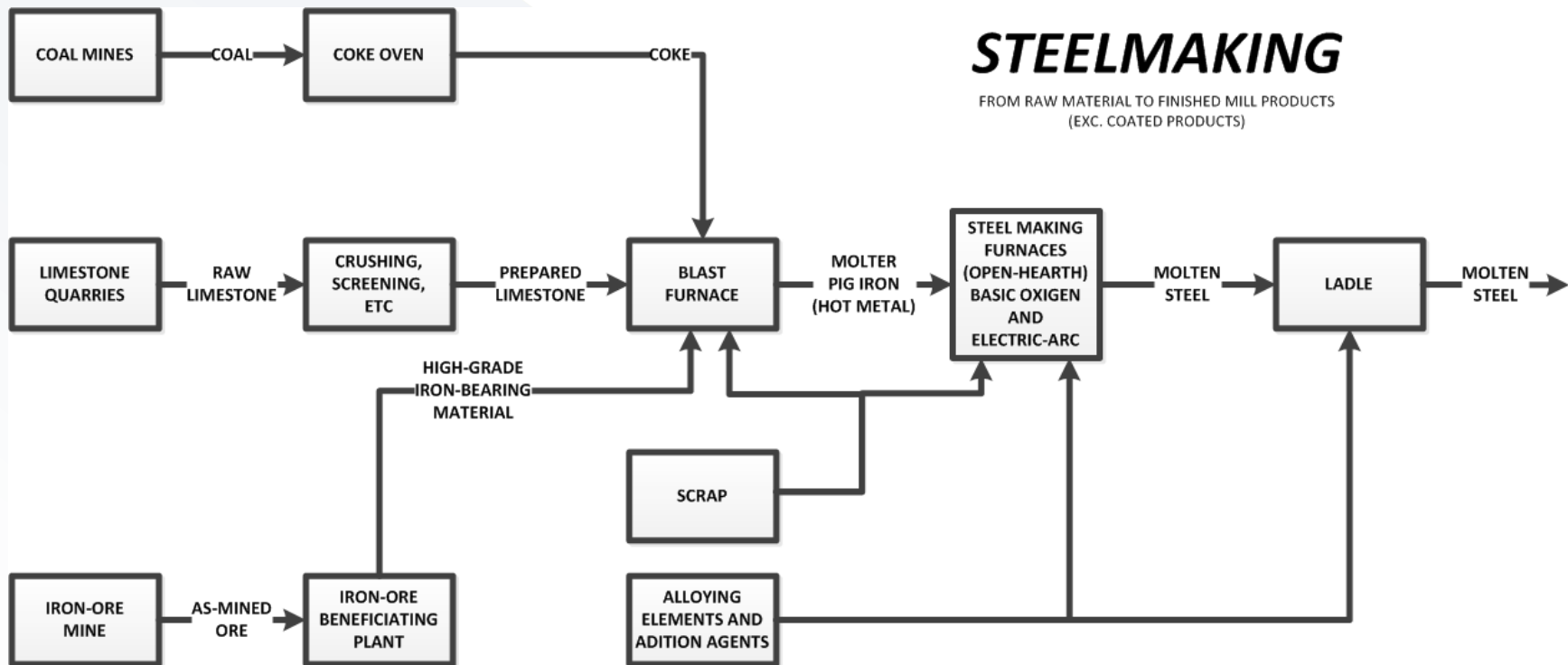
ISBN 0-306-31102-x

ELEMENTOS DE INGENIERIA DE LAS REACCIONES QUIMICAS

H. Scott FOGLER

Prentice Hall

ISBN 970-26-0079-0

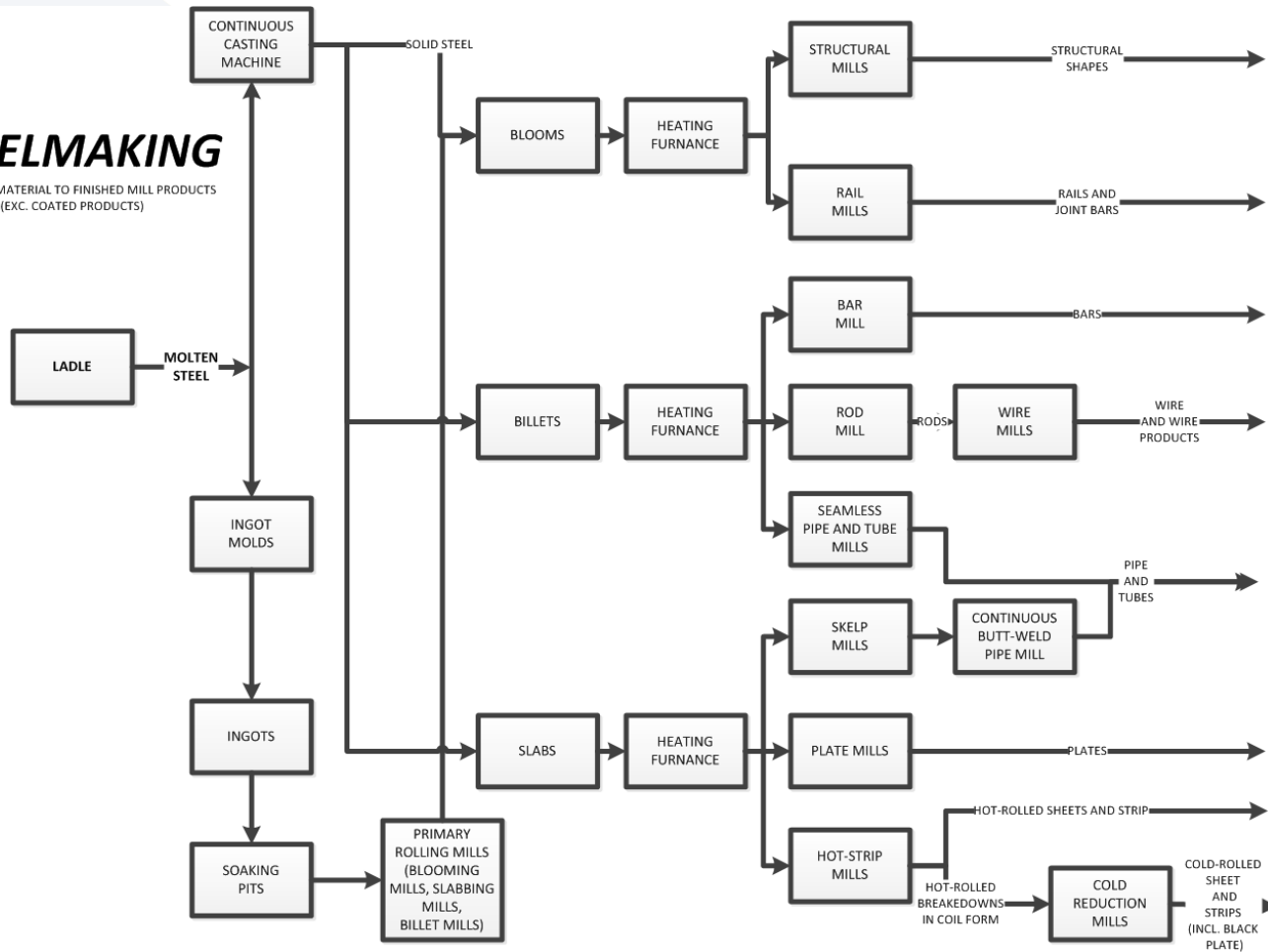


STEELMAKING

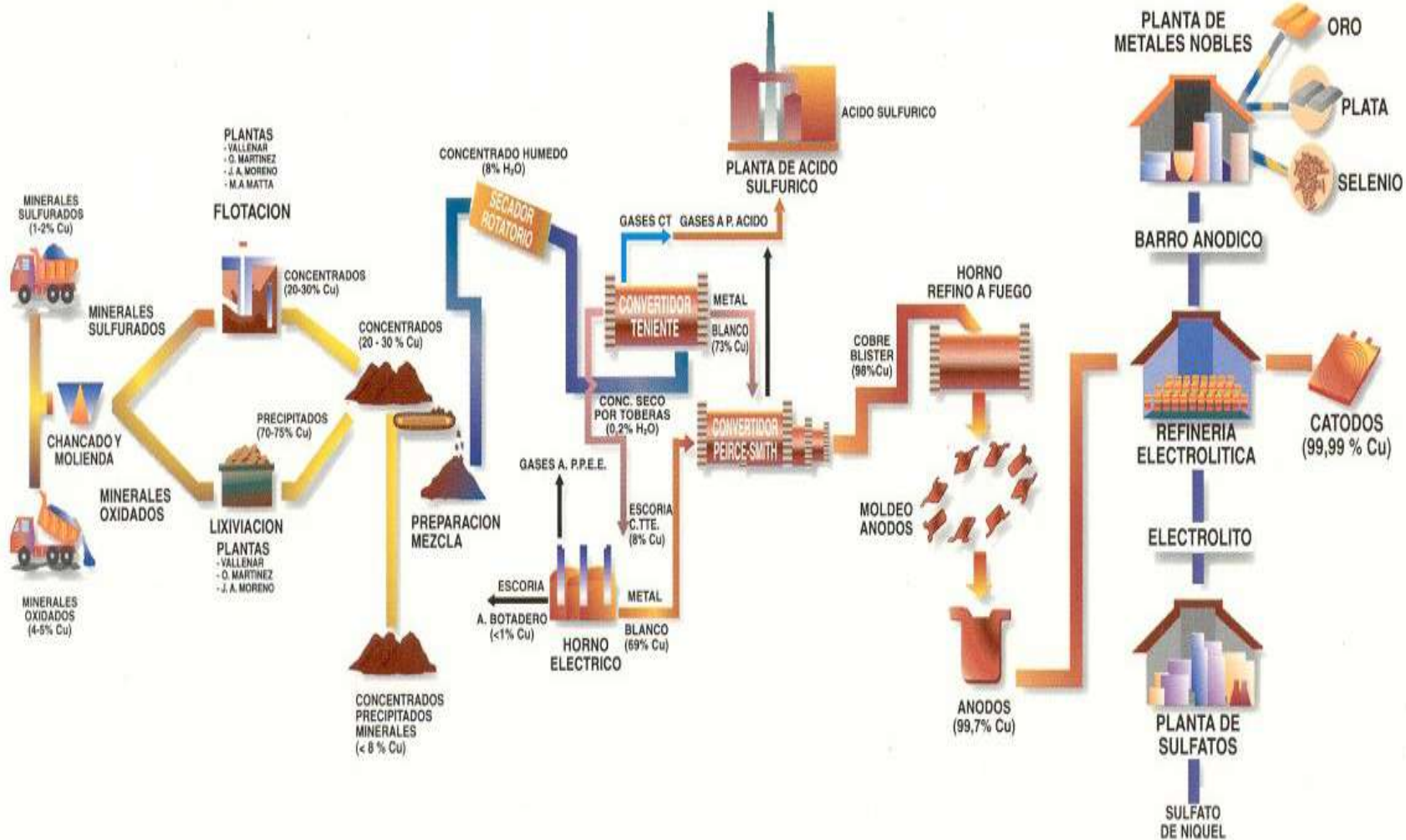
FROM RAW MATERIAL TO FINISHED MILL PRODUCTS
(EXC. COATED PRODUCTS)

STEELMAKING

FROM RAW MATERIAL TO FINISHED MILL PRODUCTS
(EXC. COATED PRODUCTS)



Proceso de producción



Cinética Química

Definición

- La cinética química trata principalmente del estudio de la velocidad, considerando todos los factores que influyen sobre ella y explicando la causa de la magnitud de esa velocidad de reacción.¹
- La cinética química ² estudia la tasa de velocidad de una reacción que puede definirse como la tasa de disminución de la concentración de un reactivo o como la tasa de aumento del producto de la reacción. Si un reactivo de concentración inicial C_0 tiene una concentración C en todo momento “t” la tasa se expresa como $\left(-\frac{dC}{dt}\right)$ si la concentración de producto x se encuentra en cualquier momento la tasa se expresa como $\left(\frac{dx}{dt}\right)$.

¹ Ingeniería de las Reacciones Químicas, Octave Levenspiel, Editorial Reverté

² Problems in Metallurgical thermodynamics and Kinetics, Dr George Arthur, Editorial pergamon

Cinética Química

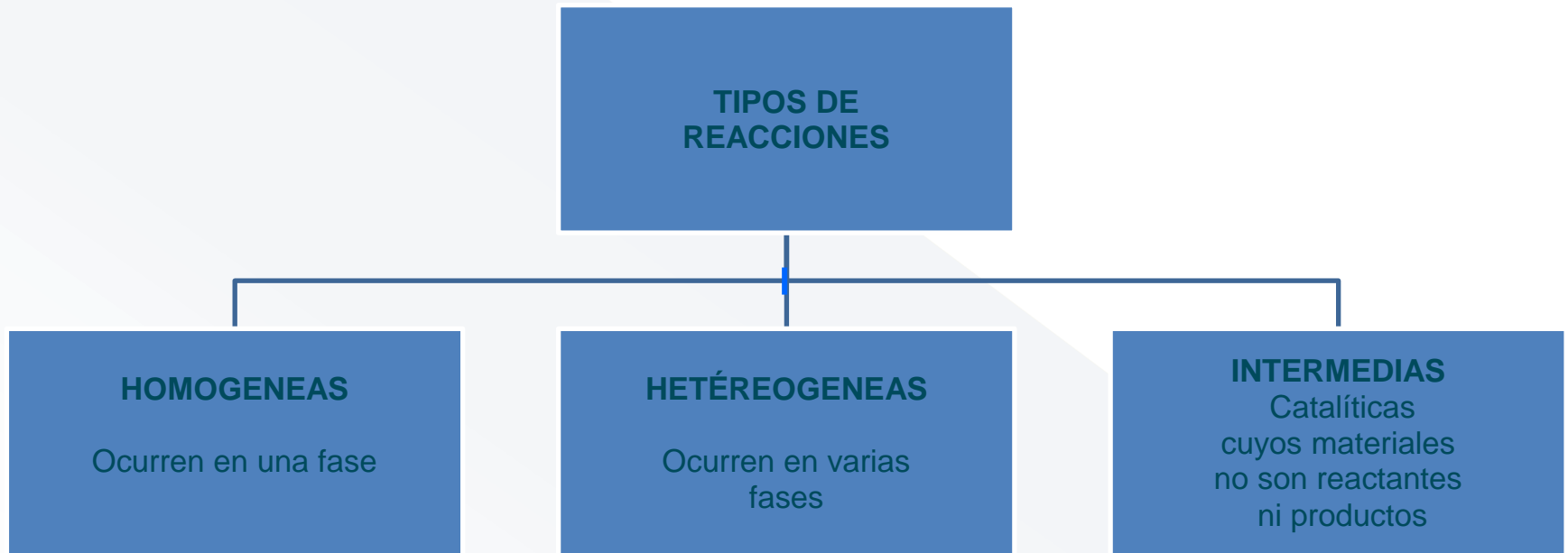
Definición

- ⦿ La cinética química es la velocidad de desaparición de los reactivos lo que es lo mismo a la velocidad de formación de los productos esta velocidad es en función de las propiedades de los materiales de reacción.³

³ Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas, H. Scott Fogler, Editorial Prentice Hall

Clasificación de reacción.

Las reacciones se clasifican de acuerdo al número de fases involucradas.



◉ Ejemplo de reacciones.

Homogéneas

No catalíticas reacciones en fases gaseosas

Catalíticas reacciones en las fases líquidas

Heterogéneas

Quemado de minerales
Lixiviación
Reducción de Hierro

Síntesis de amonio
Oxidación de amonio para ácido nítrico
Oxidación de SO_2 a SO_3

Intermedias

Reacciones bacteriológicas

PARA TODOS LOS CASOS SI LA REACCIÓN GLOBAL OCURRE EN UNA SERIE DE ETAPAS, LA MAS LENTA DE TODA LA SERIE ES LA QUE EJERCE LA MAYOR INFLUENCIA POR LO QUE SE DICE QUE ESA ETAPA CONTROLA LA VELOCIDAD DE LA REACCIÓN.



Expresiones de rapidez en una reacción.

1. Basada en el volumen unitario del fluido reactante

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{Moles formados de } i}{(\text{volúmenes de fluido})(\text{tiempo})}$$

2. Basada en la masa unitaria del sólido en un sistema fluido-sólido

$$r_i' = \frac{1}{w} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{Moles formados de } i}{(\text{masa sólida})(\text{tiempo})}$$

3. Basada en la superficie interfacial unitaria

$$r_i'' = \frac{1}{S} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{Moles formados de } i}{(\text{superficie})(\text{tiempo})}$$

4. Basada en el volumen unitario de sólidos de sistema gas-sólido

$$r_i''' = \frac{1}{V_s} = \frac{dNi}{dt} = \frac{\text{Moles formados de } i}{(\text{Volumen de solido})(\text{tiempo})}$$

5. Basada en la unidad del volumen del reactor

$$r_i'''' = \frac{1}{V_r} = \frac{dNi}{dt} = \frac{\text{Moles formados de } i}{(\text{volumen del reactor})(\text{tiempo})}$$

En general

La velocidad de la reacción es función del estado de sistema

$$r_i = f(\text{Estado del sistema})$$

Es decir:

$$Vr_i = wr_i' = Sr_i'' = Vsr_i''' = Vrr_i''''$$

Signo de la reacción

La velocidad de la reacción será positiva cuando un componente cualquiera aparece como producto (+ RB).



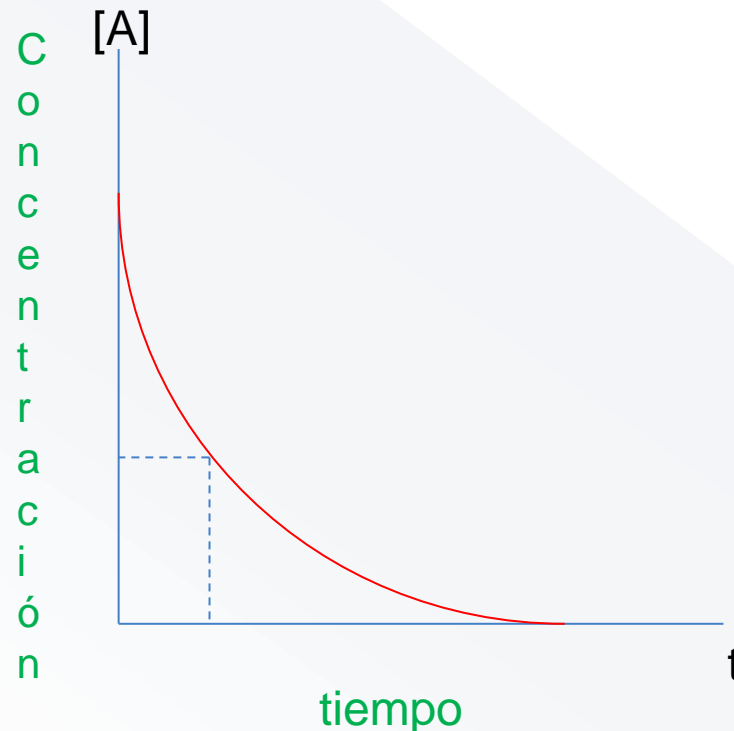
La velocidad de una reacción será negativa cuando un componente cualquiera “a” es un reactante que se está consumiendo (-RA) es decir, la velocidad de la desaparición del reactante.

Ecuación de la velocidad

En la siguiente ecuación “A” produce “B” y “C”



Curva típica de **concentración - tiempo**



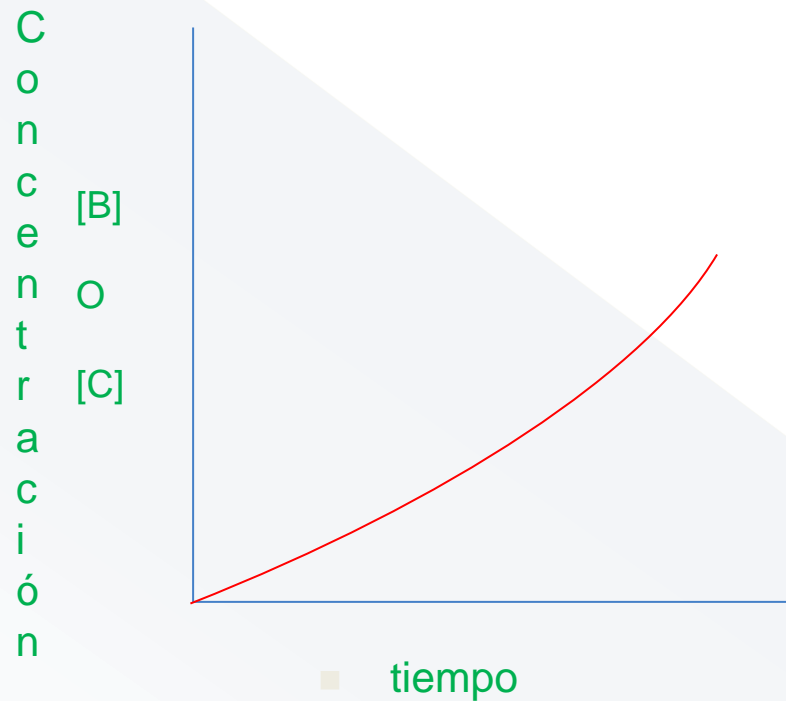
Donde “A” disminuye mientras “B” y “C” aumentan.

La velocidad de esta reacción esta dada por la pendiente de la curva a cierto tiempo” t”

$$velocidad = \frac{-d[A]}{dt}$$

La ecuación anterior muestra que la velocidad de la reacción es igual a la velocidad de decrecimiento de la concentración de “A” con el tiempo.

Además la velocidad puede también expresarse como la velocidad de crecimiento de los productos “B” o “C”



$$velocidad = +\frac{d[B]}{dt} = +\frac{d[C]}{dt}$$

La velocidad de una reacción química puede ser expresada como una velocidad de descomposición o desaparición de un reactivo o la velocidad de formación de un producto

Respecto a las figuras se puede observar que la velocidad de reacción cambia durante el transcurso de la reacción.

La velocidad que es inicialmente máxima decrece a medida que transcurre la reacción .

De acuerdo a lo anterior la velocidad de una reacción depende de la concentración de los reactivos .En esta forma cuando la concentración “A” disminuye la velocidad también disminuye.

$$velocidad \propto [A]^n$$

Donde “n” es una constante conocida como “orden de reacción”

La relación entre la velocidad y la concentración se denomina ecuación de velocidad cuya expresión matemática es:

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_v[A]^n$$

K_v es una constante para cada reacción a cada temperatura y se le denomina constante de velocidad.

Debido a que la velocidad de reacción es una función del estado del sistema podemos decir que es igual a:

$$r_A = f(\text{estado del sistema})$$

$$r_A = f(\text{temperatura, presión y composición})$$

Debido a que la presión de un sistema esta determinada por la temperatura y la composición de la fase por lo que se puede escribir que la velocidad de reacción es una relación entre la temperatura y la composición $r_A = f(\text{temperatura y composición})$.

El comentario anterior se manifiesta como la expresión de la velocidad de reacción “A” mediante el valor constante de reacción K_v que es dependiente de la temperatura y el orden de reacción que muestre la dependencia de la velocidad con la concentración.

Orden de una reacción

Si la expresión anterior se encuentra que experimentalmente la velocidad es directamente proporcional a la concentración $[A]$, se dice que la reacción es de primer orden

$$-\frac{dA}{dt} = K_v[A]$$

Si la velocidad depende del cuadrado de la concentración de $[A]$, la reacción es de Segundo orden.

$$-\frac{dA}{dt} = K_v[A]^2$$

Para la ecuación:



Donde la ecuación de la velocidad es:

$$-\frac{dA}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = K_v[A][B]$$

La reacción es de Segundo orden. Es decir primer orden respecto a "A" y primer orden respecto a "B" .

En general para una reacción



$$velocidad = K_v [A]^{n_1} [B]^{n_2} [C]^{n_3} \dots$$

El orden de la reacción es la suma de los exponentes

$$n_1 + n_2 + n_3 + \dots$$

Esto es el orden con respecto a "A" es n_1 con respecto a B es n_2 y con respecto a C es n_3

Constante de velocidad (Kv)

$$-\frac{dA}{dt} = K_v[A]$$

Es la ecuación de una reacción de primer orden, que tiene las siguientes unidades:

$$-\frac{\text{concentracion}}{\text{tiempo}} = K_v, \text{concentracion.}$$

$$\therefore, K_v = \frac{1}{\text{tiempo}} = (\text{tiempo})^{-1}$$

NOTA: En todos los procesos de primer orden la K_v tiene unidades de t^{-1}

Para una ecuación de segundo orden la ecuación de velocidad =Kv (concentración)²

$$\frac{\text{concentracion}}{\text{tiempo}} = K_v, (\text{conc})^2$$

Por tanto

$$K_v = (\text{tiempo})^{-1} (\text{concentracion})^{-1}$$

De acuerdo con los ejemplos anteriores las unidades de la constante de reacción dependen del orden de reacción.

En general la K_v para una reacción de orden n tiene unidades iguales a:

$$K_v = (\text{tiempo})^{-1} (\text{concentracion})^{1-n}$$

En la gráfica anterior la velocidad de reacción se mide directamente de la pendiente de la curva, esto se hace trazando una tangente a la curva en diferentes puntos obteniendo el valor.

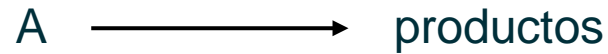
$$\frac{dc}{dt}$$

La pendiente inicial de esta gráfica proporciona la velocidad inicial .

Debido a que no es fácil medir las velocidades en forma gráfica es preferible investigar la ecuación de la velocidad.

Ecuación de velocidad de primer orden integrada.

Considere la reacción:



en donde “a” es la concentración inicial de “A” y “x” la disminución de la concentración de “A” en el tiempo “t”.

La concentración de “A” en el tiempo “t” es:

$$a - x$$

(“x” es la cantidad de A que reacciono)

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[a-x]}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

La ecuación diferencial de velocidad

$$\frac{-d[A]}{dt} = K_v[A]$$

puede escribirse como:

$$\frac{dx}{dt} = K_v[A]$$

$$\frac{dx}{dt} = K_v(a - x)$$

$$\frac{dx}{a - x} = k_v dt$$

al integrar :

$$\ln(a - x) = K_v t + c$$

debido a que cuando $t=0$, $x=0$ la constante será

$$c = -\ln a$$

sustituyendo

$$-\ln(a-x) = Kvt + (-\ln a)$$

$$\ln a - \ln(a-x) = Kvt$$

por lo tanto

$$Kvt = \ln \frac{a}{a-x}$$

$$Kv = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

$$Kv = \frac{2.3}{t} \log \left(\frac{a}{a-x} \right)$$

Determinación de la K_v de 1er orden

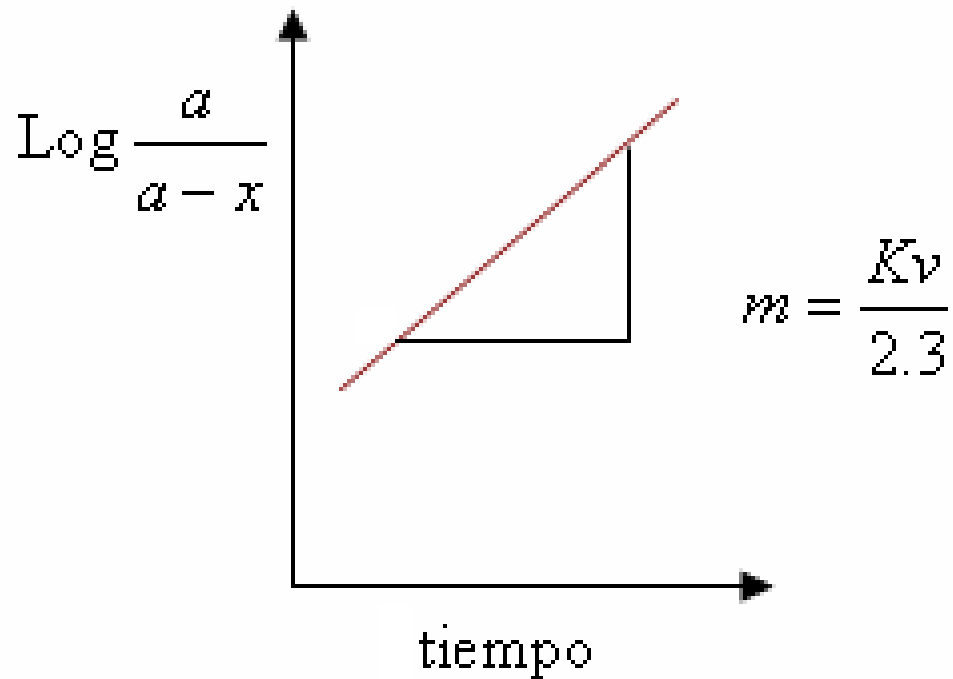
- 1.-Método de sustitución
- 2.-Método gráfico
- 3.-Método de vida fraccionada

1.-Método de sustitución

En este método los valores de $a-x$ se determinan experimentalmente a diferentes tiempos de un experimento, estos valores se sustituyen en la ecuación anterior y se determina un valor medio de la K_v .

2.- Método gráfico

De acuerdo a la última expresión



Siempre y cuando la reacción sea de 1° orden

La última expresión se puede reordenar para dar:

$$\log(a - x) = \log a - \frac{Kt}{2.3}$$

Por lo que una representación del $\log(a-x)$ en función del tiempo deberá dar lugar a una línea recta de pendiente.

$$\frac{-Kv}{2.3}$$

3.-Método vida fraccionaria

Sea $t_{0.5}$ el tiempo necesario para que la concentración inicial “a” disminuya a la mitad. Este valor se conoce como tiempo de vida media de la reacción,

$$K_v = \frac{1}{t_{0.5}} \ln \frac{a}{0.5a} = \frac{1}{t_{0.5}} \ln 2$$

Por tanto:

$$t_{0.5} = \frac{0.693}{K_v}$$

El tiempo necesario para que la concentración del reactante disminuya es independiente de la concentración inicial y es dependiente de la constante de la reacción.

Problema 1

Durante un estudio de desulfuración de hierro (transferencia de azufre del hierro a la escoria) a 1775°K se obtuvieron los siguientes datos.

Tiempo(min)	[s] unidades arbitrarias
0	1000
4	860
15	825
33	568
63	448
91	208
151	72
234	27

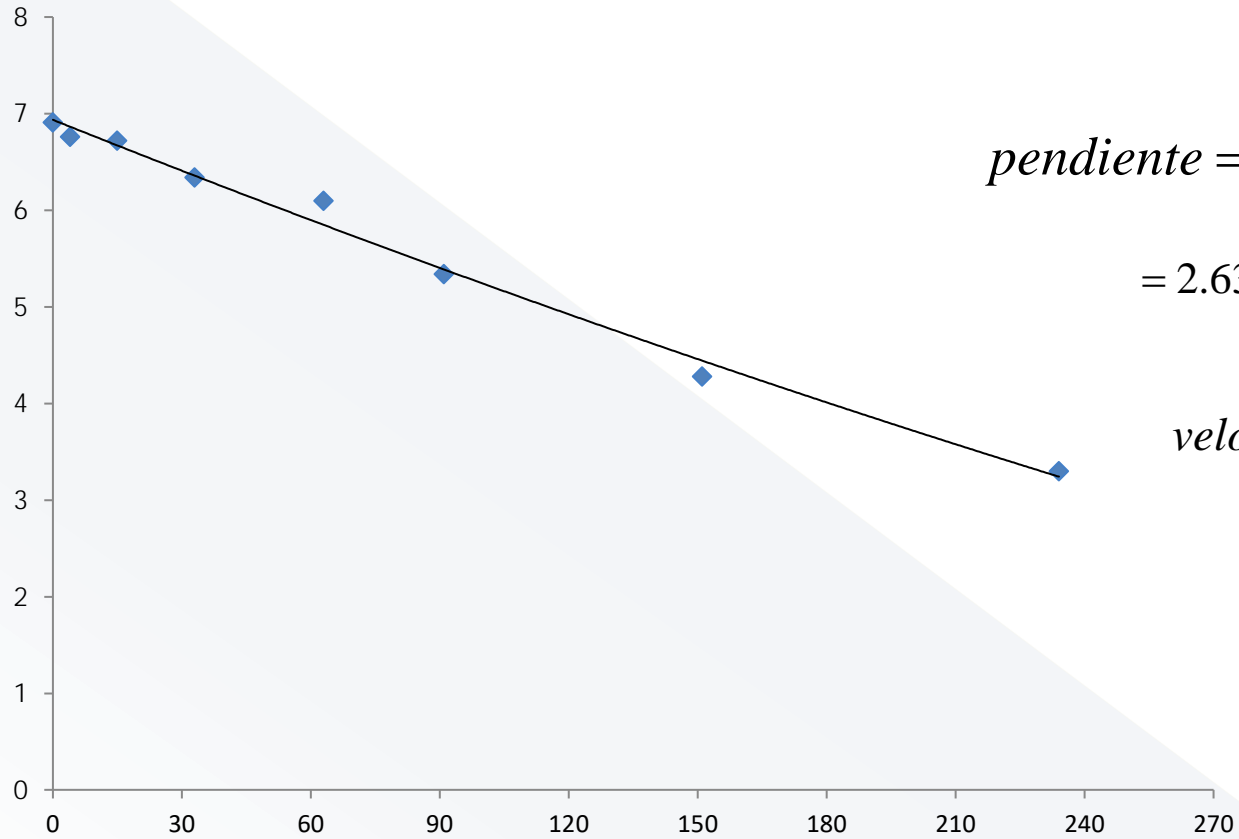
Calcular la constante de esta reacción del primer orden.

$$Kv = \frac{2.3}{t} \log \frac{(a)}{(a-x)}$$

Tiempo (min.)	(S) Unidades arbitrarias	Log	In
0	1000	3	6.907
4	860	2.93	6.756
15	825	2.91	6.715
33	568	2.75	6.342
63	448	2.65	6.104
91	208	2.31	5.337
151	72	1.85	4.276
234	27	1.43	3.295

continuación

In



pendiente = $K = 1.58 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

= $2.63 \times 10^{-4} \text{ segundos}^{-1}$

velocidad = $2.63 \times 10^{-4} [S]$

Tiempo (min)

Problema 2

La descomposición radioactiva del Uranio 238 es de primer orden y su vida media es 4.51×10^9 años (1.42×10^{17} s), ¿calcula la constante de la reacción? ¿en cuantos días se descompondrá 75% de una cierta cantidad de Uranio?

$$t_{0.5} = \frac{0.693}{k} = 4.51 \times 10^9 \therefore k = 1.53 \times 10^{-10} \text{ año}^{-1}$$

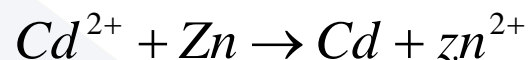
$$k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{a}{a-x} \right) \therefore t_{0.5} = \frac{2.3}{1.53 \times 10^{-10}} \log \frac{100}{100-75}$$

$$= 330 \times 10^{10} \text{ dias}$$

$$= 3.3 \times 10^{12} \text{ dias}$$

Problema 3:

El cadmio presente en la solución que viene de la lixiviación del material tostado de zinc es reducido (cementado) usando zinc metálico de acuerdo a la siguiente reacción:



La cinética de esta reacción acontece de acuerdo a una expresión de velocidad de primer orden, cuya toma integrada es:

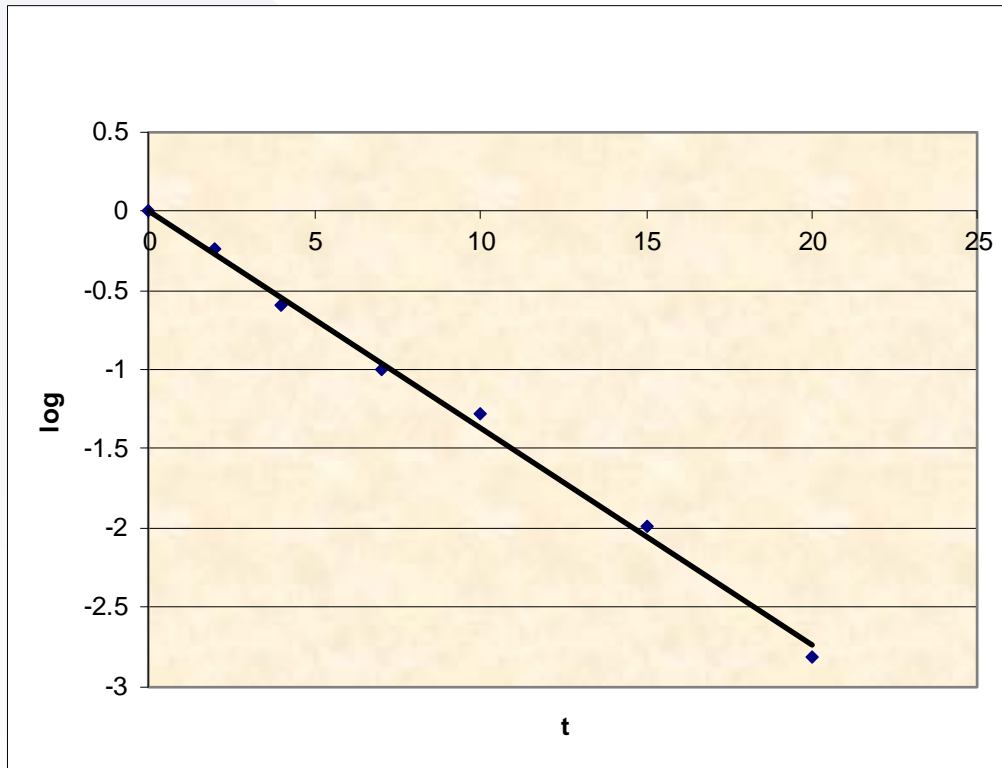
$$\ln \frac{[Cd^{2+}]}{[Cd^{2+}]_0} = \frac{KA t}{V}$$

Donde $[Cd^{2+}]$ y $[Cd^{2+}]_0$, son la concentración inicial de ion cadmio y la concentración a un tiempo "t", "K" es la constante de la velocidad, "v" es el volumen de solución y "A" es el área del reductor.

Cuando V es igual a 2 litros y $A = 18\text{cm}^2$ se obtuvieron los siguientes datos.

Tiempo (h)	Concentración Cd
0	3
2	2.35
4	1.65
7	1.10
10	0.83
15	0.41
20	0.18

Calcular la constante de velocidad.



$$\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{-2.81 - 0}{20 - 0} = -0.1405$$

$$m = \frac{-KA}{v} = -0.1405$$

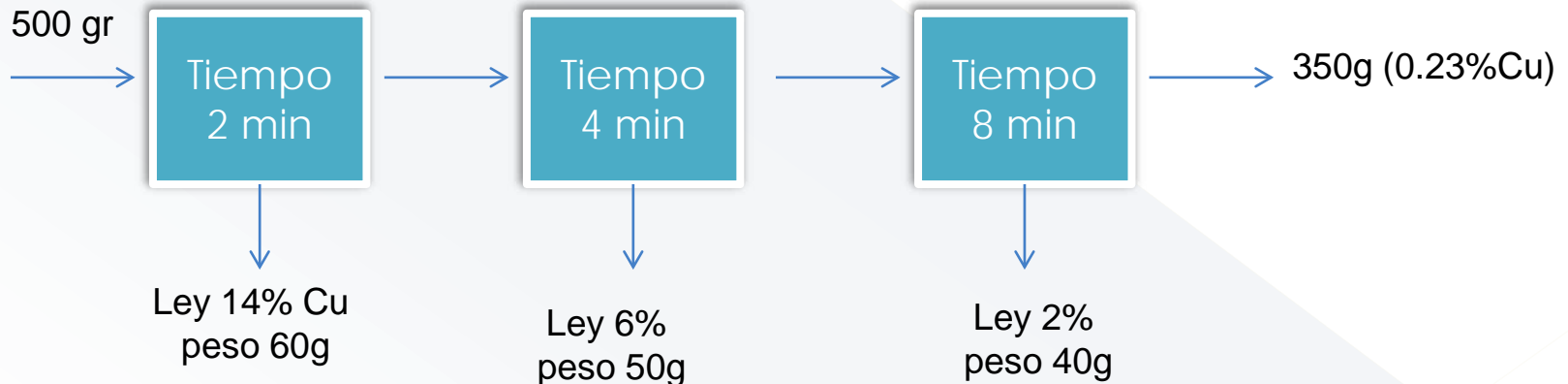
$$2L = 2000 \text{ cm}^3$$

$$\therefore K = \frac{(0.1405)(2000 \text{ cm}^3)}{18 \text{ cm}^2} = 15.611 \text{ cm/hr}$$

Problema 4

La mayoría de los procesos para el beneficio de minerales siguen una ley de primer orden, en particular la flotación generalmente es considerada un proceso con una velocidad de primer orden.

Determinar el tiempo óptimo de flotación de un mineral de cobre con una ley del 2.6% y del cual se obtuvieron los siguientes datos experimentales durante su flotación.

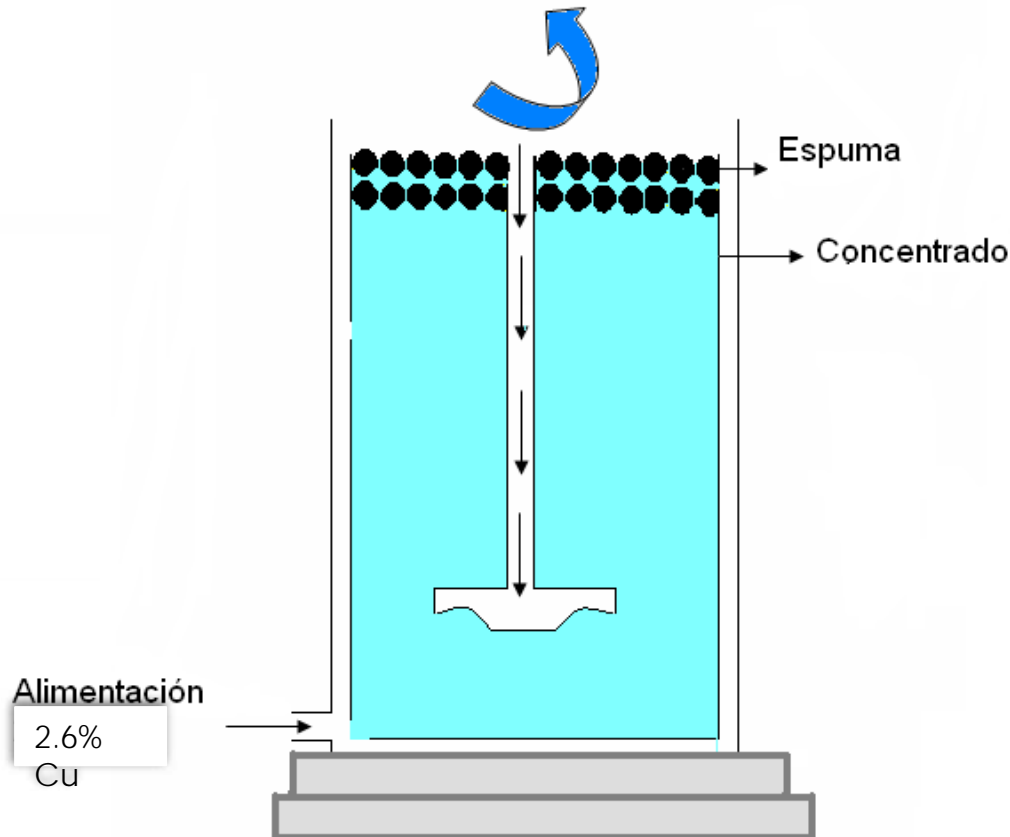


Criterio básico:

Detener la flotación cuando se tenga el incremento en la ley de la espuma y sea igual a la ley de alimentación.

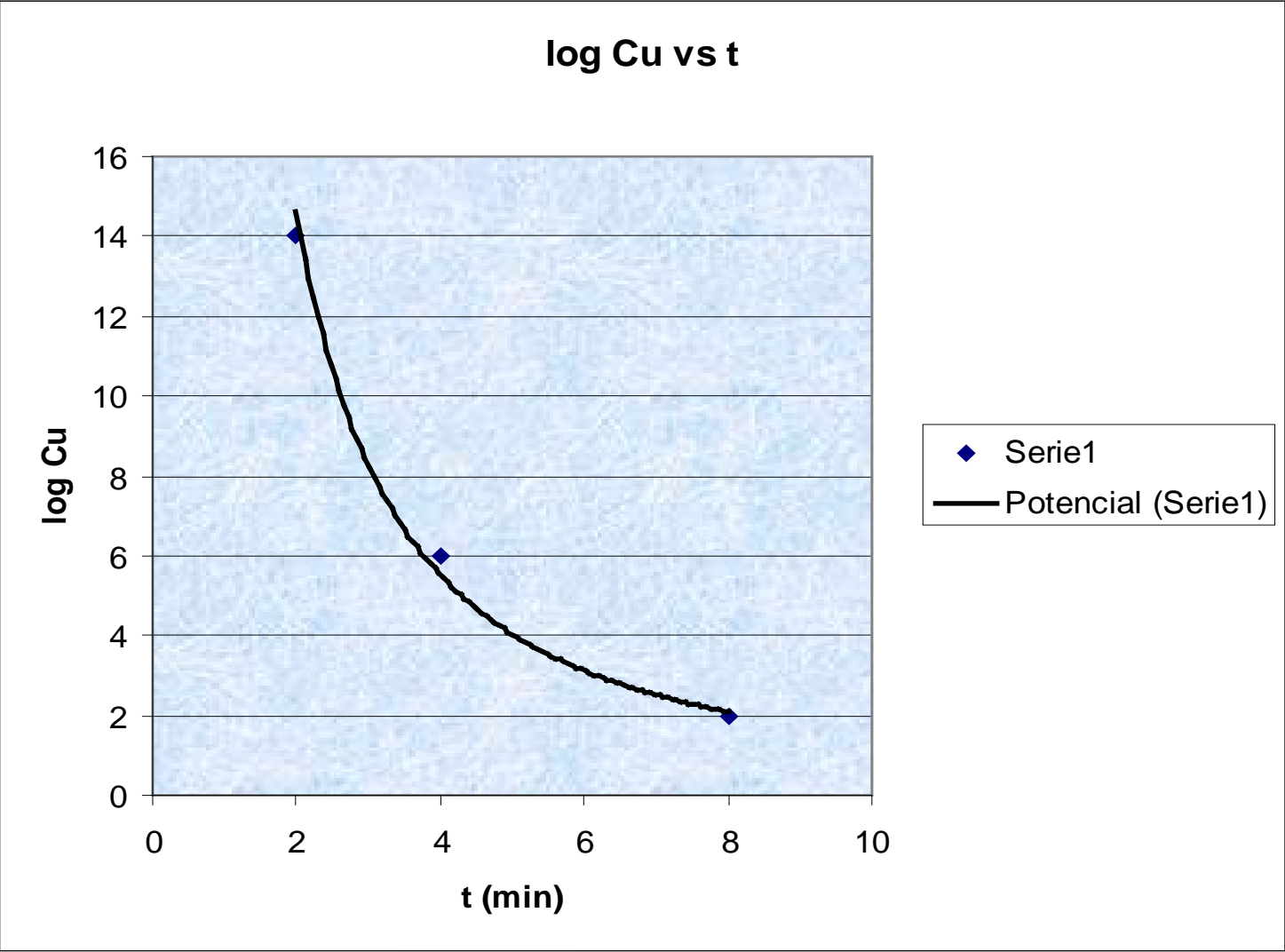
Procedimiento:

- flotar y coleccionar los concentrados en incrementos de tiempo
- graficar los incrementos de la ley con el tiempo

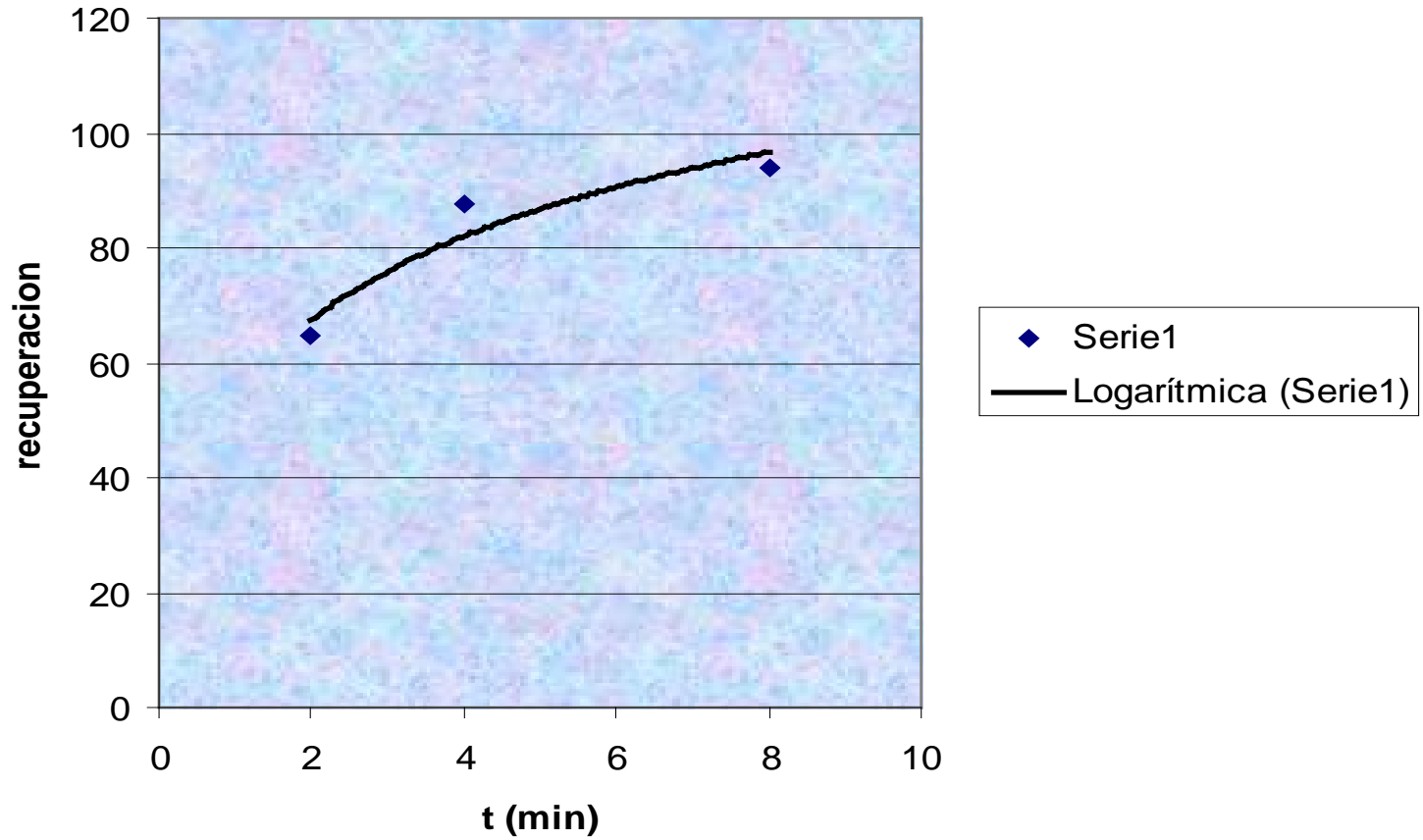


Balance Metalúrgico

Tiempo (min)	Peso (gramo)	% cobre	Contenido	% Recuperación	% recuperación acumulativa
2	60	14	840	64.61	64.6
4	50	6	300	23.1	87.7
8	40	2	80	6.15	93.85
Colas	350	0.23	80.5	6.18	-----

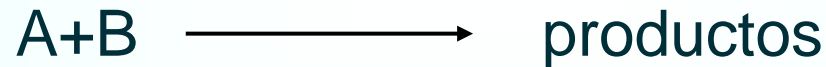


t vs recuperacion



Ecuación de velocidad de segundo orden:

a) Intervención de dos reactivos



“a” y “b” son concentraciones iniciales de A, B y “x” la disminución de la concentración de A y B. En tiempo “t” la concentración de A es igual (a-x) y la concentración de B es igual (b-x)

La ecuación queda:

$$\frac{-d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = K_v[A][B]$$

$$\frac{dx}{dt} = K_v(a-x)(b-x)$$

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = K_v dt$$

$$\frac{1}{(a-b)} \left[\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x} \right] dx = K_v dt$$

⦿ Integrando

$$Kvt = \frac{\ln(a-x) - \ln(b-x)}{a-b} + cte$$

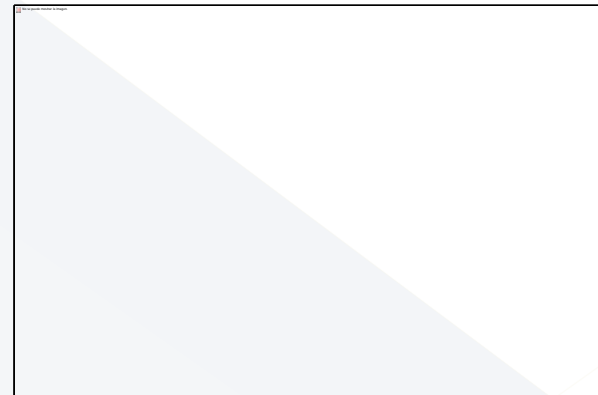
Cuando $t = 0$ y $x = 0$

$$cte = \frac{\ln a/b}{a-b}$$

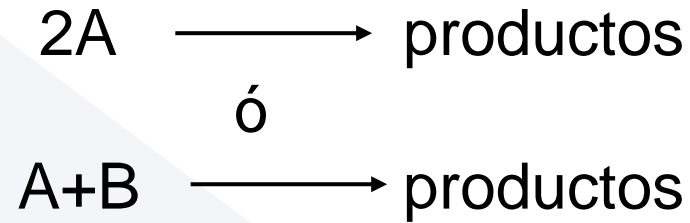
⦿ Por tanto

$$Kvt = \frac{1}{a-b} \ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right]$$

$$Kv = \frac{2.3}{t(a-b)} \log \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right]$$



b) En la reacción interviene un solo reactivo o dos reactivos iguales concentraciones iniciales.



Donde $[A]=[B]$

Si la concentración inicial es "a"

$$\frac{dx}{dt} = Kv(a-x)^2$$

$$\frac{dx}{(a-x)^2}$$

Integrando

$$Kv t = \frac{1}{a-x} + cte$$

si

$$x = 0$$

y

$$t = 0$$

$$\therefore cte = -\frac{1}{a}$$

$$Kv t = \frac{1}{a+x} - \frac{1}{a}$$

$$Kv = \frac{1}{at} \left(\frac{x}{a-x} \right)$$

Determinación de la constante de velocidad

Segundo orden

1.- Método sustitución:

El valor K se calcula sustituyendo los valores experimentales

En la ecuación:

$$(a - x)(b - x)$$

Posteriormente sacar el valor promedio de la constante de velocidad (Kv)

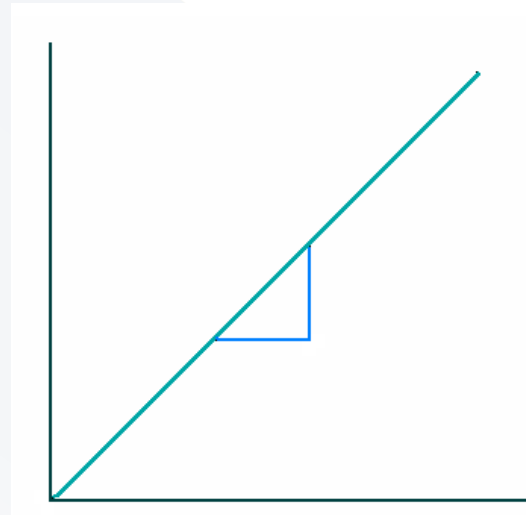
$$K = \frac{2.3}{t(a-b)} \log \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right]$$

2.- Método gráfico:

La ecuación anterior se puede reordenar de la siguiente forma:

$$\log\left(\frac{a-x}{b-x}\right) = -\log\frac{b}{a} + \frac{Kv(a-b)}{2.3}t$$

$$\log\frac{a-x}{b-x}$$



$$m = \text{pendiente} = \frac{Kv(a-b)}{2.3}$$

tiempo

A partir de esta pendiente se puede calcular el valor de la constante de reacción Kv .

❖ Problema:

Durante la etapa de eliminación del arsénico presente en la solución electrolítica del cobre en el proceso de electro refinación de cobre la reducción ocurre de acuerdo a la siguiente reacción.



El ácido arsénico H_3AsO_4 es reducido a ácido arsenioso H_3AsO_3 con bióxido de azufre SO_2 .

a) Mostrar que estos datos experimentales acaten la siguiente expresión de la velocidad y evaluar la constante de velocidad para la concentración inicial SO_2 de 0.15 M.

$$\text{Velocidad} = k[\text{SO}_2][\text{H}_3\text{AsO}_4]$$

b) Derivar una expresión para calcular el tiempo necesario para reducir 90% de ácido arsénico a ácido arsenioso, calcular t .

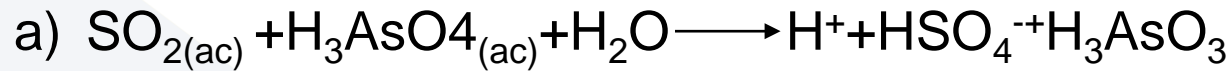
c) Derivar una expresión de la velocidad cuando las concentraciones iniciales de cada reactante son iguales.

d) Derivar una expresión de velocidad cuando la expresión SO_2 es constante.

Datos experimentales

Tiempo (h)	$H_3AsO_4 [M]$
0	0.1
0.2	0.085
0.5	0.069
0.9	0.054
1.5	0.039
2	0.031
2.5	0.025
3	0.021
4	0.014
5	0.01

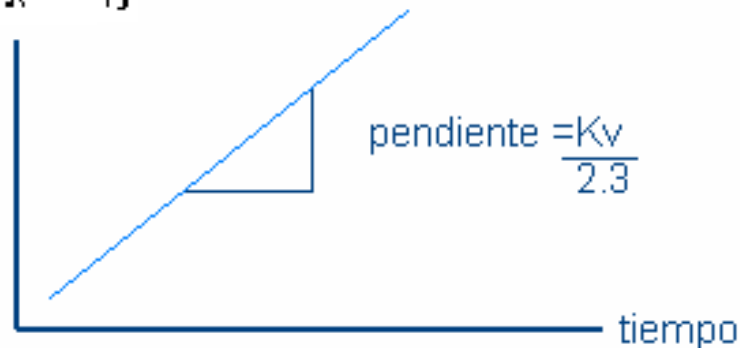
Método gráfico:



	SO_2	H_3AsO_4
Concentración inicial	a	b
Concentración al tiempo "t"	a-x	b-x

Donde x es la cantidad reactante reaccionado

$$\frac{1}{b-a} \ln \left\{ \frac{[a(b-x)]}{[b](a-x)} \right\}$$



$$vel = K [SO_2] [H_3A_S O_4]$$

$$vel = \frac{-d[SO_2]}{dt} = \frac{-dH_3A_S O_4}{dt}$$

$$\frac{dx}{dt} = K (a - x)(b - x)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a - x)(b - x)} = K \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{b - a} \ln \left(\frac{a(b - x)}{b(a - x)} \right) = Kt$$

$$\frac{1}{[H_3AsO_4]_0 [SO_2]_0} \ln \frac{[SO_2]_0 [H_3AsO_4]}{[H_3AsO_4]_0 [SO_2]} = kt$$

$$Z = \frac{1}{[H_3AsO_4]_0 [SO_2]_0} \ln \frac{[SO_2]_0 [H_3AsO_4]}{[H_3AsO_4]_0 [SO_2]}$$

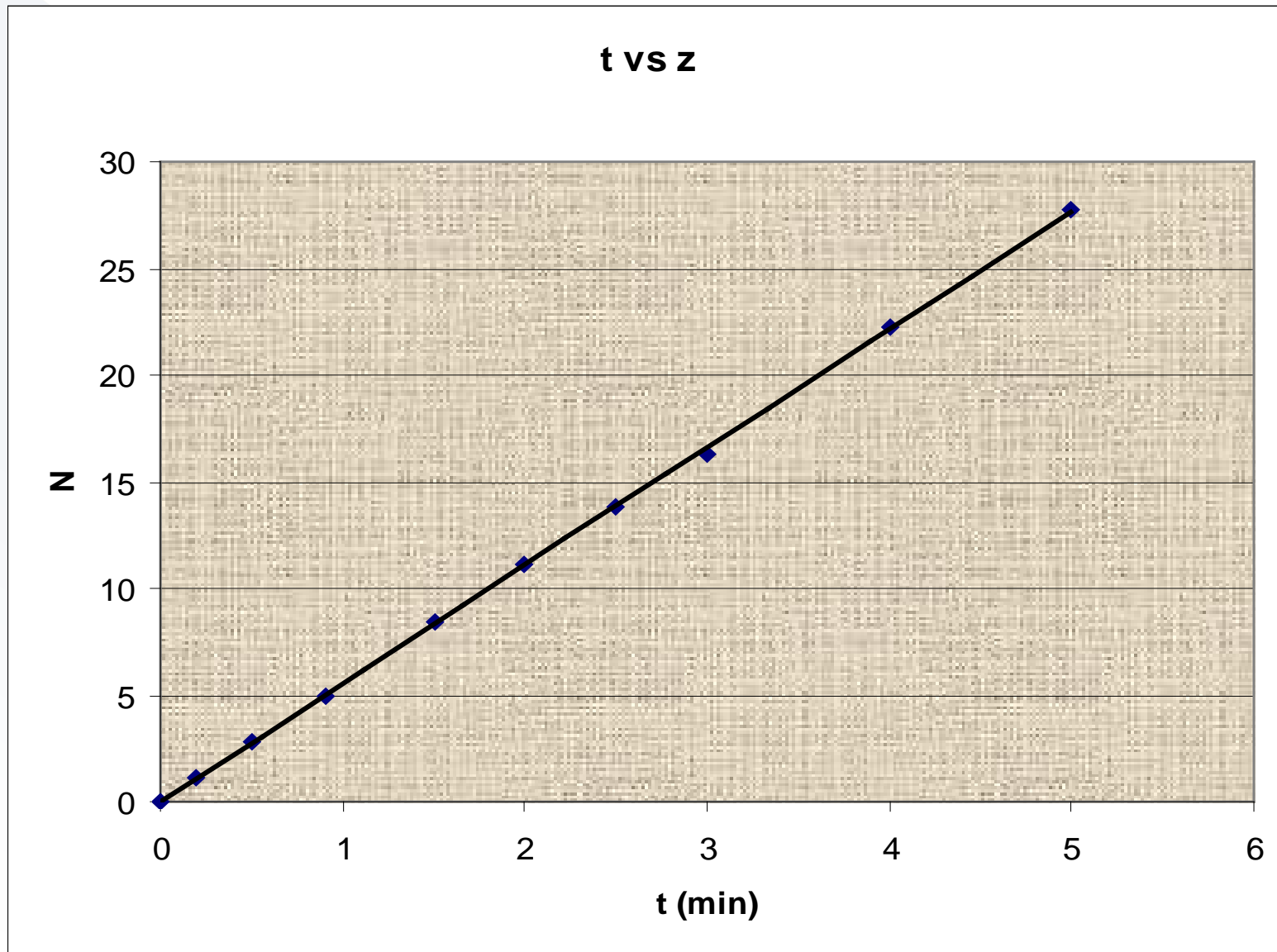
Sustituyendo en Z, se obtienen los siguientes resultados:

Tiempo (h)	b-x H ₃ AsO ₄	x	a-x	z
0	0.1	0	0.15	0
0.2	0.085	0.015	0.135	1.14
0.5	0.069	0.031	0.119	2.79
0.9	0.054	0.046	0.104	5.0
1.5	0.039	0.061	0.089	8.39
2.0	0.031	0.069	0.081	11.1
2.5	0.025	0.075	0.075	13.86
3.0	0.021	0.079	0.071	16.25
4.0	0.014	0.086	0.064	22.29
5.0	0.01	0.09	0.06	27.72

$$\frac{y_2 - y_1}{x_2 - y_1} = \frac{27.72 - 0}{5 - 0} = 5.5$$

$$K = 5.545 \frac{lt}{mol \cdot h}$$

- Graficando "Z" contra "t"



b) Derivar una expresión para calcular el tiempo necesario para reducir 90% de ácido arsénico a ácido arsenioso. Calcular t .

$$\int_0^{0.9b} \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = K \int_0^t dt$$

$$\int_0^{0.9b} \frac{-dx}{(a-b)(a-x)} + \int_0^{0.9b} \frac{dx}{(a-b)(b-x)} = Kt$$

$$\int_0^{0.9b} \frac{-dx}{(a-b)(a-x)} + \int_0^{0.9b} \frac{dx}{(a-b)(b-x)} = Kt$$

$$-\frac{1}{b-a} \ln \frac{a-0.9b}{a} - \frac{1}{b-a} \ln 0.1 = Kt$$

$$\frac{1}{b-a} \left(-\ln \frac{a-0.9b}{a} + \ln 0.1 \right) = Kt$$

$$\frac{1}{0.1-0.15} \left(-\ln \frac{0.15-0.9}{0.15} + \ln 0.1 \right) = Kt_{90\%}$$

$$Kt_{90\%} = \frac{27.72}{K} = 5h$$

C) Derivar una expresión con la velocidad cuando las condiciones iniciales de cada reactante son iguales.

$$\text{velocidad} = \frac{d(H_3AsO_4)}{dt} = K[H_3AsO_4][SO_2] = K[b-x][a-x]$$

Como $(b-x)=(a-x)$

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^2$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = \int_0^t K dt$$

$$-\frac{1}{a-x} \Big|_0^x = K dt$$

$$-\frac{1}{a-x} + \frac{1}{a} = K dt$$

$$\frac{1}{[H_3AsO_4]} + \frac{1}{[H_3AsO_4]} = K t$$

d) Derivar una expresión de velocidad cuando la expresión SO_2 es constante.

$$velocidad = -\frac{d[H_3AsO_4]}{dt} = K_1[H_3AsO_4][SO_2]_0$$

$$[SO_2]_0 = cte.$$

$$\frac{dx}{dt} = K_2[b - x]$$

$$-\int_0^x d(\ln(b - x)) = K_2 \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{b}{b - x} = Kt$$

$$\ln \left[\frac{[H_3AsO_4]_0}{[H_3AsO_4]} \right] = Kt$$

3) Método de vida fraccionaria

Este método es aplicable a las reacciones de 2do orden donde intervienen dos reactivos con concentraciones iniciales iguales.

Puesto que.

$$x = \frac{a}{2}$$

$$t_{0.5} = \frac{1}{Kva} \frac{(a/2)}{(a/2)} = \frac{1}{Kva}$$

En general la vida media de una reacción de orden "n" es igual a:

$$t_{0.5} = \frac{const.}{a^{n-1}}$$

$$\log t_{0.5} = (1-n)\log a + \log(const.)$$

Si $(t_{0.5})_1$ es la vida media para una concentración inicial y $(t_{0.5})_2$ es la vida media cuando la concentración inicial es " a_2 ".

$$\frac{(t_{0.5})_1}{(t_{0.5})_2} = \left(\frac{a_2}{a_1} \right)^{n-1}$$

$$\log \frac{(t_{0.5})_1}{(t_{0.5})_2} = (n-1) \log \frac{a_2}{a_1}$$

Problema

Cuando se cambio la concentración de A en la reacción $A \longrightarrow B$ desde 0.51M hasta 1.03, la vida media varia de 150 a 75 segundos a 25°C. ¿Cual es el orden de reacción y cual es la cte de velocidad?.

$$\log \frac{(t_{0.5})_1}{(t_{0.5})_2} = (n-1) \log \frac{a_2}{a_1}$$

$$\log \frac{(151)_1}{(75)_2} = (n-1) \log \frac{1.03}{0.51}$$

$$1.16 = n - 1 \times -0.0438 = 1.16 + 0.0438 + 1 = 2.203 \approx 2$$

$$K_v = \frac{1}{\frac{t_{0.5}}{a}} = K_v = \frac{1}{(150)(0.51)} = 0.013$$

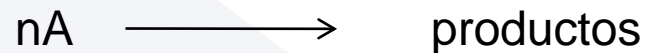
Determinación de orden de reacción

- 1- Método de integración
- 2- Método de vida media
- 3- Método diferencial de Van't Hoff

1.- Método de integración

Los datos experimentales se sustituyen en las ecuaciones para los diferentes ordenes de reacción hasta que se encuentre una ecuación que satisfaga los datos.

Por ejemplo si la siguiente reacción:



es de orden “n” e involucra sustancias que inicialmente tienen una concentración C_0 , la rapidez esta dada por :

$$-\frac{d(c_0 - x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = K(c_0 - x)^n$$

Donde " x " es la cantidad de "A" que desaparece.

Después de integrar se puede graficar $\log \frac{c_0}{c_0 - x}$ contra " t "

y debe resultar una línea recta a través del origen con pendiente $k/2.3$

“Si existe una desviación de la linearidad la reacción no es de primer orden”. Lo mismo se puede hacer para reacciones de otros ordenes de reacción.

2.- Método de vida media

Si las concentraciones de los reactantes son iguales el tiempo de vida media para una reacción de orden "n" esta dado por:

$$t_{0.5} \propto \frac{1}{c_0^{(n-1)}}$$

donde C_0 es la concentración inicial, aplicando logaritmos a la ecuación .

$$\log t_{0.5} = \text{constante} - (n-1) \log c_0$$

Si la vida media de una reacción es conocida para diferentes concentraciones iniciales la ecuación anterior puede ser usada para calcular el orden de la reacción.

La pendiente de la línea obtenida al graficar:

$\log t_{0.5}$ contra $\log c_0$ da un valor $-(n-1)$ y de aquí “n”.

3.- Método diferencial de Van't Hoff

En la ecuación:

$$V = kc^n$$

después de aplicar logaritmos

$$\log V = \log k + n \log c$$

Si se conoce la velocidad de la reacción " v " a varias concentraciones de reactante " c " y se gráfica $\log v$ contra $\log c$ se va a obtener una línea recta cuya pendiente da el valor de el orden de reacción con respecto a la sustancia cuya concentración esta siendo variada.

Ejemplo:

1.- Para la reacción $A+B=C$ se obtuvieron los siguientes datos:

Experimento	Concentración inicial		tiempo de vida media (h)
	A (M)	B (M)	
1	2	2	2.5
2	5	5	1.0

Calcular el orden y la velocidad específica de la reacción.

Solución.

Si se realizaran dos experimentos con concentraciones iniciales $(C_0)_1$ y $(C_0)_2$ sus tiempos de vida media fueran $(t_{0.5})_1$ y $(t_{0.5})_2$, tendríamos.

$$n = 1 + \frac{\log(t_{0.5})_1 - \log(t_{0.5})_2}{\log(c_0)_2 - \log(c_0)_1}$$

Al sustituir valores se tiene:

$$n = 1 + \frac{\log 2.5 - \log 1.0}{\log 5.0 - \log 2.0} \square 2$$

por lo que la reacción es de segundo orden.

La velocidad específica para una reacción de segundo orden cuando ambos reactantes tienen la misma concentración puede ser calculada como:

$$K = \frac{1}{ct_{0.5}} = \frac{1}{2 \times 2.5} = 0.2L/molh$$

2.- Los siguientes datos fueron obtenidos para la cinética de reducción de FeO en una escorificación con carbón de arrabio.

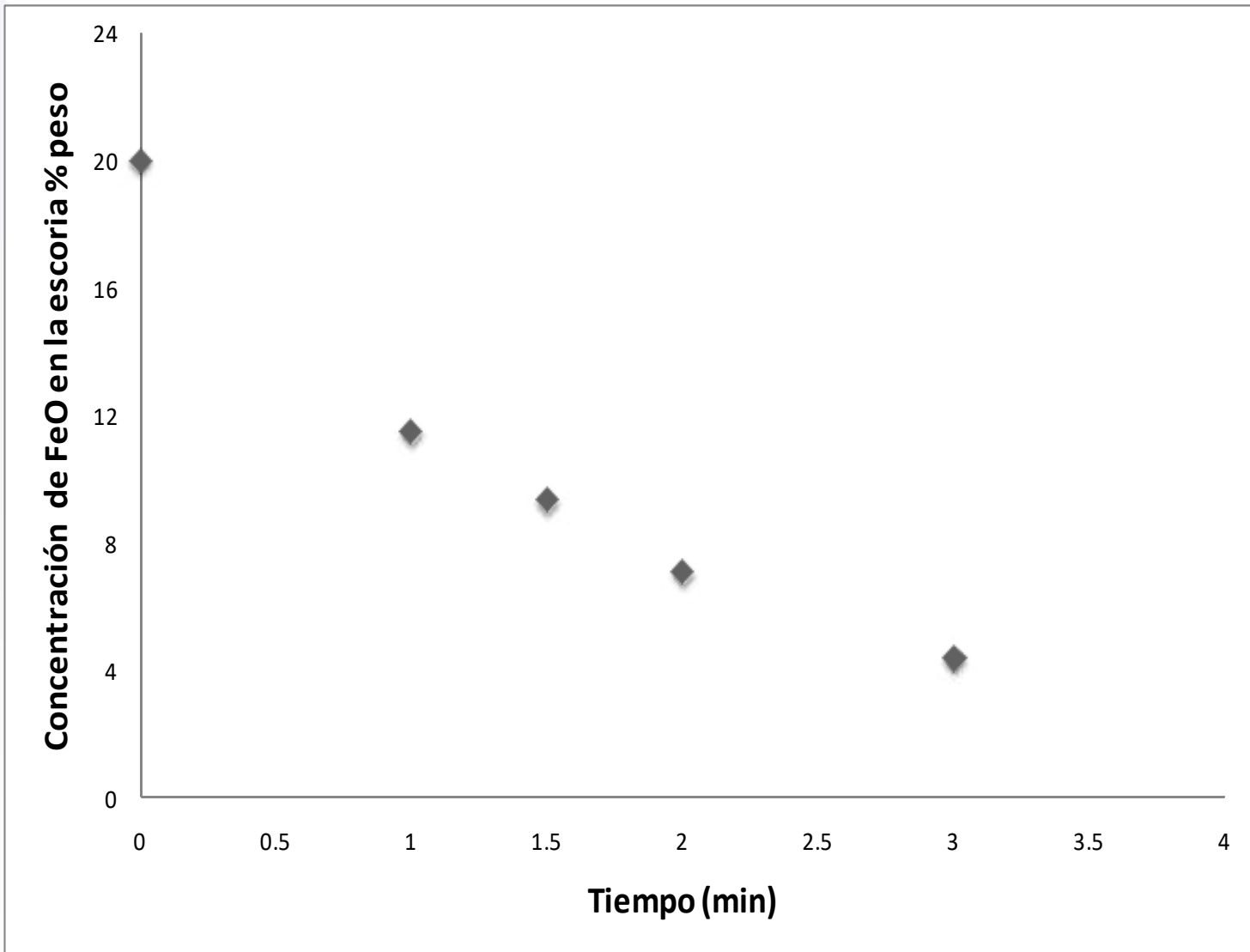
Tiempo (s)	Concentración de FeO en la escoria % Peso
0	20
60	11.50
90	9.35
120	7.10
180	4.40

Calcular el orden de reacción usando el método diferencial de Van't Hoff's al igual que la constante de reacción.

Solución.

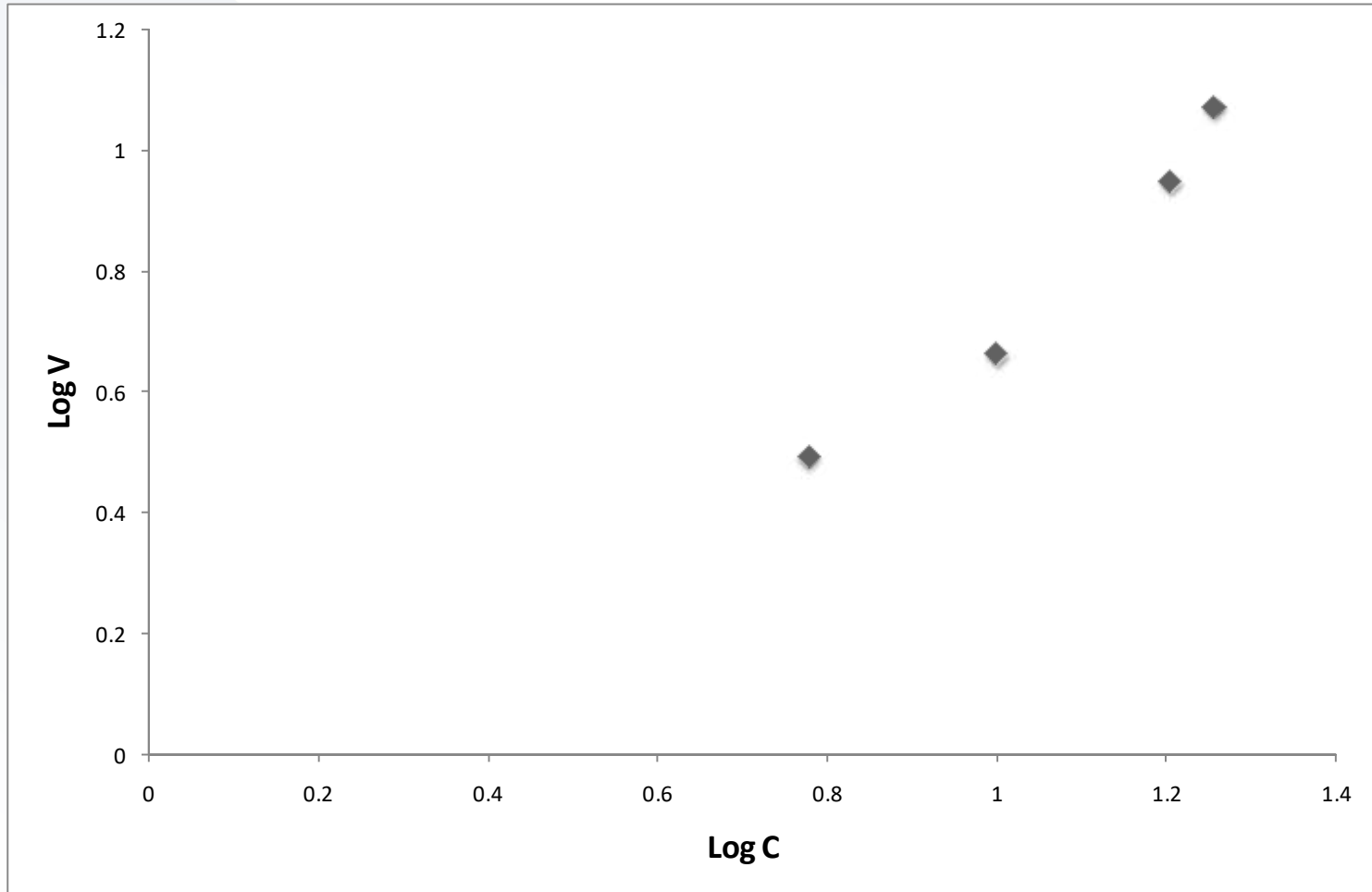
La concentración de FeO en la escoria es graficado contra el tiempo, como se muestra a continuación. Las tangentes son graficadas en los puntos que corresponden a 18,16,10 y 6% peso de FeO.

Se debe determinar el valor de las cuatro pendientes de esas tangentes para obtener las velocidades de reducción de FeO correspondiente a los cuatro valores de concentración de FeO.



	[FeO] escoria (C)%Peso	log C	Pendiente de la tangente	Velocidad de reducción de FeO, %FeO/min	log V
1	18	1.2553	-11.88	11.88	1.0749
2	16	1.2041	-8.94	8.94	0.9513
3	10	1.0000	-4.63	4.63	0.6656
4	6	0.7782	-3.13	3.13	0.4955

Al graficar $\log v$ contra $\log c$ nos da una pendiente que se muestra en la gráfica.



La pendiente es 1.09 por lo que la reacción puede ser considerada como primer orden.

También la intercepción de la línea a $\log C=0$ con la ordenada es igual a -0.34 por lo que :

$$\log K = -0.34 \therefore$$

$$K = 0.4571 \text{ min}^{-1}$$

Ecuación de velocidad 3° orden integradas

Considere la siguiente ecuación $A+B+C \longrightarrow$ producto si a,b,c son las concentraciones iniciales $A,B;C$ y x es la disminución de sus concentraciones en el tiempo t tendremos la ecuación velocidad igual a:

$$\frac{dx}{dt} = Kv(a-x)(b-x)(c-x)$$

Cuando las concentraciones iniciales sean todas iguales " ∂ " la ecuación anterior se convertirá

$$\frac{dx}{dt} = Kv(a-x)^3$$

Solucionando

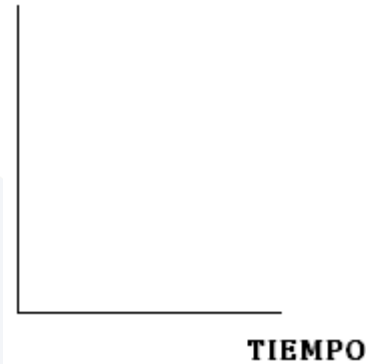
$$\frac{dx}{(a-x)^3} = Kvd t \qquad \frac{1}{2(a-x)^2} = Kvt, t = \text{constante}$$

Como $x=0$ para $t=0$

$$\text{constante} = \frac{1}{2a^2} \therefore Kvt = \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2}$$

Como en los casos anteriores la constante de la velocidad se determina sustituyendo (método de sustitución) los datos experimentales o bien gráficamente en un representación.

$$\frac{1}{2(a - X)^2}$$



Mediante un método de la vida media se tiene que $X = \frac{a}{2}$ cuando $t = t_{0.5}$ por lo que la expresión anterior queda,

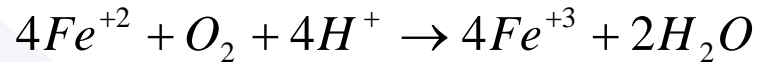
$$Kvt_{0.5} = \frac{3}{2a^2}$$

Resumen de leyes elementales de la velocidad

Orden	Ley de velocidad en forma diferencial	Ley de la velocidad en forma integrada	Unidades típicas de K	Vida media Proporcional a
0	$\frac{dx}{dt} = K$	$Kt = x$	$mol\ dm^3\ s^{-1}$	a^1
1	$\frac{dx}{dt} = K(a-x)$	$Kt = \ln \frac{a}{a-x}$	s^{-1}	a^0
2	$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^2$	$Kt = \ln \frac{x}{a(a-x)}$	$dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$	a^{-1}
2	$\frac{dx}{dt} = K(a-x)(b-x)$	$Kt = l \frac{1}{a \cdot b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$	$dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$	—
3	$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^3$	$Kt = \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2}$	$dm^6\ mol^{-2}\ s^{-1}$	a^{-2}

Problema

La oxidación de ión ferroso (Fe^{+2}) a ión férrico (Fe^{+3}) acontece de acuerdo a la siguiente reacción:



Se ha postulado que la velocidad de esta reacción sigue la siguiente expresión :

$$Velocidad = -\frac{1}{4} \frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = K [Fe^{2+}]^2 [O_2]$$

Usando esta representación obtener una expresión integrada que describa este sistema bajo las siguientes condiciones

- a) La concentración O_2 constante, ó O_2 este presente en exceso
- b) La concentración O_2 es limitada por lo que disminuye a medida que la reacción ocurre.

Si se sabe que la concentración inicial de oxígeno es $2 \times 10^{-4} M$ determinar el valor K de reacción

$t(\text{h})$	Fe^{+2}
0	0.6
0.25	0.568
0.50	0.540
0.75	0.514
1	0.492
1.5	0.455
2.0	0.424
3.0	0.373
5.0	0.313
7	0.276
10	0.231
15	0.188
20	0.159
30	0.125
40	0.109

t(h)	Fe^{+2}	Log K
0	0.6	-0.22185
0.25	0.568	- 0.24565
0.50	0.540	- 0.26760
0.75	0.514	- 0.28904
1	0.492	-0.30803
1.5	0.455	- 0.34199
2.0	0.424	- 0.37263
3.0	0.373	- 0.42829
5.0	0.313	- 0.56446
7	0.276	- 0.55909
10	0.231	- 0.63638
15	0.188	- 0.72580
20	0.159	- 0.798602
30	0.125	- 0.90309
40	0.109	- 0.96257

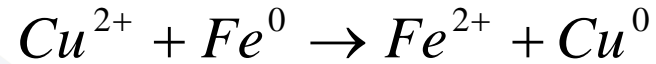
$$m = \frac{y_2 - y_1}{X_2 - X_1} = \frac{-0.96257 - (-0.221849)}{40 - 0} = 0.018518$$

$$m = \frac{-K_v}{2.3}$$

$$K_v = -2.3(-0.018518) = 0.0425914$$

Problema

Se presentan datos que se obtienen durante la reducción de ión cúprico usando hierro



T(h)	Cu ²⁺ (Milimol/l)
0	10
3	7.6
5	6.4
8	4.9
10	4.1
15	2.6
20	1.7
25	1.1
30	0.7

a) Mostrar que estos datos obedecen la siguiente expresión cinética :

$$\frac{-d[Cu^{+2}]}{dt} = \frac{KA}{V} [Cu^{+2}]$$

y evaluar la constante de velocidad cuando $A=10 \text{ cm}^2$ y $V=2 \text{ litros}$

b) Usando la expresión de velocidad determinar el tiempo requerido para eliminar el 90% Cu en la solución.

Dependencia de la temperatura.

Ecuación de Van't Hoff

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\frac{\Delta G^0}{T} = \frac{\Delta H^0}{T} - \Delta S^0; \Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$\frac{d\left(\frac{\Delta G^0}{T}\right)}{dT} = \frac{Rd \ln K}{dT} = \frac{d\left(\frac{\Delta H^0}{T}\right)}{dT} - \frac{d\Delta S^0}{dT}$$

$$\frac{-Rd \ln K}{dT} = \frac{1}{T^2} \Delta H^0 + \frac{1}{T} = \frac{d\Delta H^0}{dT} - \frac{d\Delta S^0}{dT}$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_P dT$$

$$\frac{d(\Delta H^0)}{dT} = \Delta C_P$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT$$

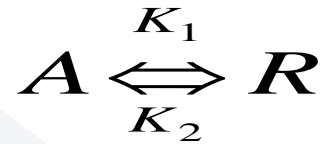
$$\frac{d(\Delta S^0)}{dT} = \frac{\Delta C_P}{T}$$

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

$$\frac{-Rd \ln K}{dT} = \frac{1}{T^2} \Delta H_{298}^0 + \frac{\Delta C_P}{T} - \frac{\Delta C_P}{T}$$

$$\frac{Rd \ln K}{T} = \frac{1}{T^2} \Delta H^0$$

La dependencia de la temperatura de la constante de equilibrio de las reacciones reversibles como las siguiente, esta dada por la ecuación de Vant Hoff.



Debido a que K es igual

$$K = K_c = \frac{[R]}{[A]} = \frac{K_1}{K_2}$$

Se puede describir la Ec Vant Hoff de la forma siguiente:

$$\frac{d(\ln K_1)}{dT} - \frac{d(\ln K_2)}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2}$$

Por tanto

$$\frac{d(\ln K_1)}{dT} = \frac{E_1}{RT^2}$$

$$\frac{d(\ln K_2)}{dT} = \frac{E_2}{RT^2}$$

Donde

$$E_1 - E_2 = \Delta H$$

A partir de esta expresión se formulo la ecuación de Arrhenius:

$$\frac{d(\ln K_v)}{dT} = \frac{E^*}{RT^2}$$

Donde:

K_v = constante de la velocidad

E^* = Energía de activación

Otra forma de representar la ecuación de Arrhenius

$$K = Ae^{\frac{-E}{RT}}$$

Donde:

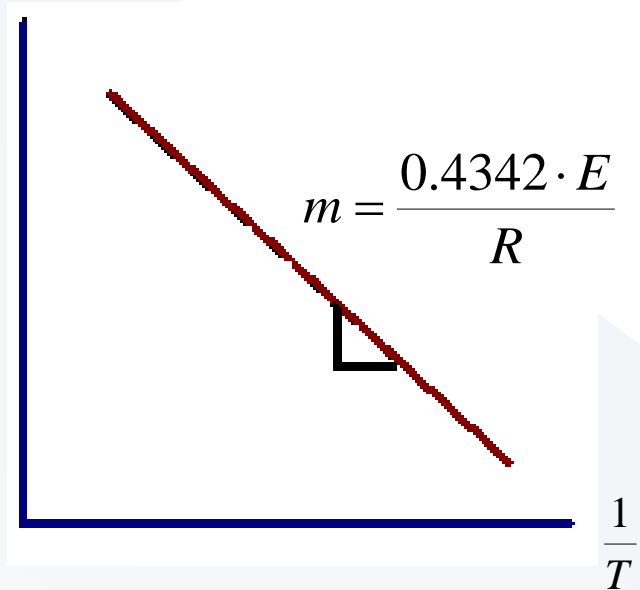
A=es el factor de frecuencia

Resolviendo esta ecuación tenemos

$$\log K = \log A - \frac{0.4342}{R} \cdot E \left(\frac{1}{T} \right)$$

Gráfica

$\log K$

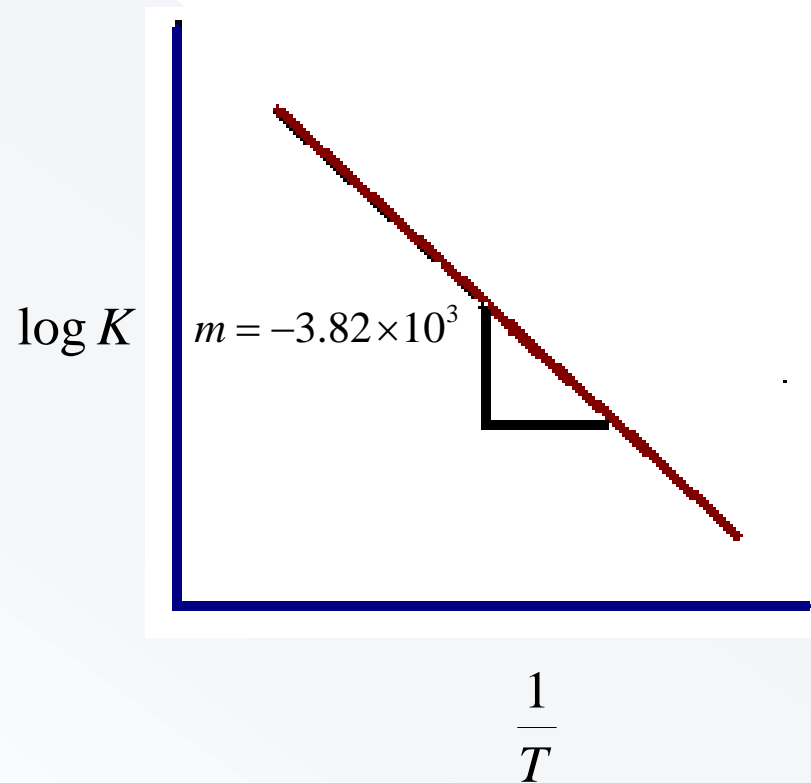


Nota: de la pendiente podemos calcular el valor “energía de activación”

$$R = 1.98717 \frac{\text{Cal}}{\text{mol} * K}$$

Problema

Calcular la energía de activación partiendo de la siguiente información



Solución

$$\frac{-0.4342 \cdot E}{1.98717} = -3.82 \times 10^3$$

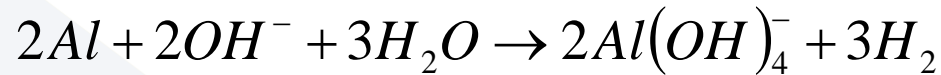
∴

$$E = \frac{-3.82 \times 10^3 \times 1.98717}{-0.4342}$$

$$E = +17419.62$$

Problema

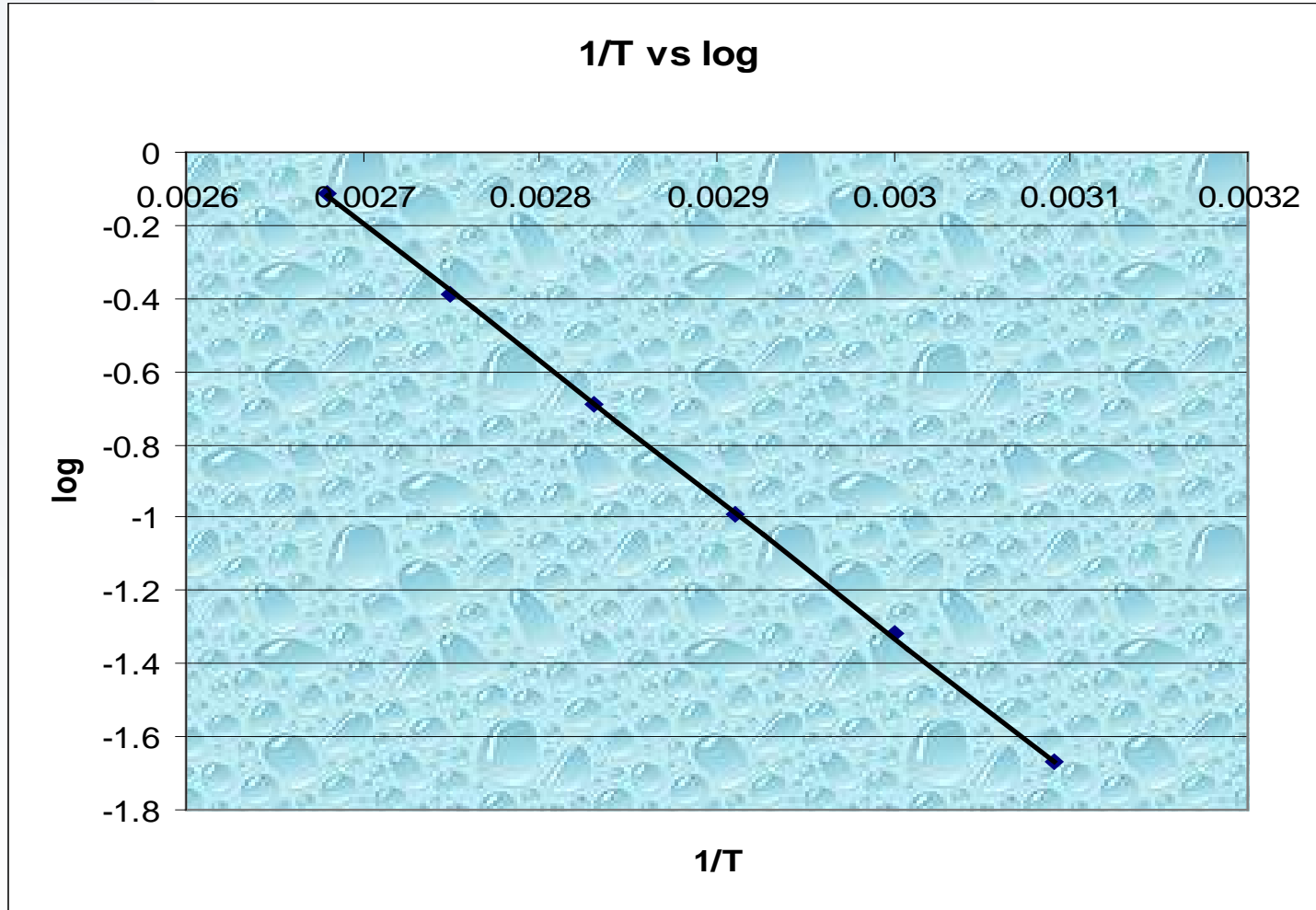
Establecer la energía de activación de Arrhenius para la oxidación del aluminio en una solución de hidróxido de sodio que ocurre de acuerdo a la siguiente reacción.



°C	K
50	0.021
60	0.047
70	0.101
80	0.204
90	0.402
100	0.762

TEMPERATURA				
°C	°K	$\frac{1}{T}$	K	Log
50	323	$\frac{1}{323} = 3.09 \times 10^{-3}$	0.021	-1.67
60	333	$\frac{1}{333} = 3.00 \times 10^{-3}$	0.047	-1.32
70	343	$\frac{1}{343} = 2.91 \times 10^{-3}$	0.101	-0.99
80	353	$\frac{1}{353} = 2.83 \times 10^{-3}$	0.204	-0.69
90	363	$\frac{1}{363} = 2.75 \times 10^{-3}$	0.402	-0.39
100	373	$\frac{1}{373} = 2.68 \times 10^{-3}$	0.762	-0.11

© Gráfica



Solución

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

$$m = \frac{0.4342}{R} \cdot E$$
$$R = 1.98717 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}}$$

$$m = \frac{-1.67 - (-0.11)}{3.09 \times 10^{-3} - 2.68 \times 10^{-3}} = -3804.878$$

$$E = \frac{-(-3804.88)(1.98717) \left(\frac{\text{Cal}}{\text{mol} * \text{K}} \right)}{0.4392} = 17215 \text{cal}$$

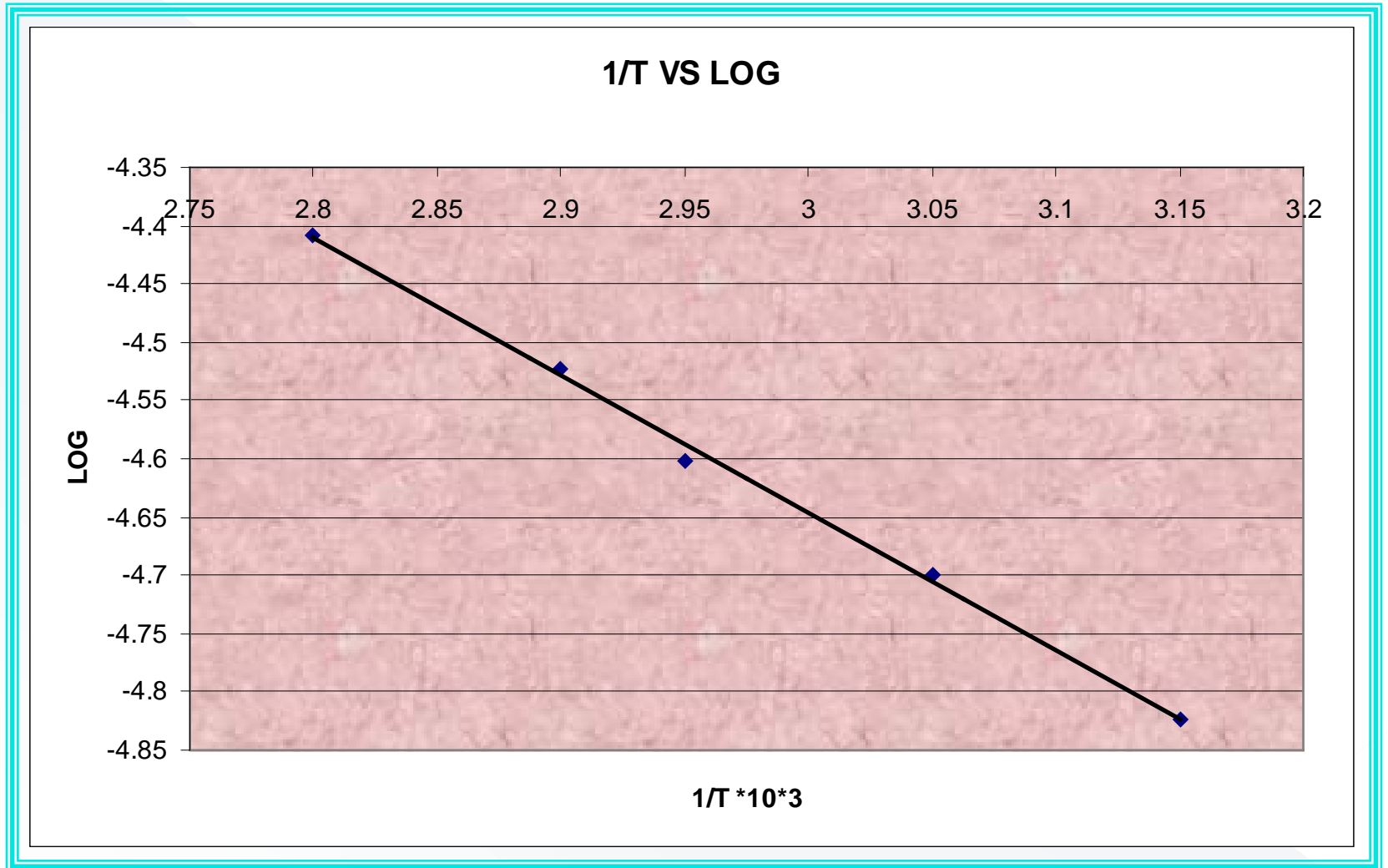
Problema

Calcular la energía de activación de la cementación del cobre usando fierro a partir de una solución sulfato de cobre que contiene 1.32 gramos de cobre por litro de solución a partir de los siguientes datos.

$\frac{1}{T} \times 10^{-3}$	$K \cdot 10^{-5} (\text{cm/seg})$
2.8	3.9×10^{-5}
2.9	3.0×10^{-5}
2.95	2.5×10^{-5}
3.05	2.0×10^{-5}
3.15	1.5×10^{-5}

$\frac{1}{T} \times 10^{-3}$	$K \cdot 10^{-5} (\text{cm/seg})$	Log K
2.8	3.9×10^{-5}	-4.408935
2.9	3.0×10^{-5}	-4.522878
2.95	2.5×10^{-5}	-4.602089
3.05	2.0×10^{-5}	-4.698970
3.15	1.5×10^{-5}	-4.8239087

Graficando.



$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{-4.8239087 - (-4.408935)}{3.15 \times 10^{-3} - 2.8 \times 10^{-3}} = -1185.64$$

$$m = \frac{0.4392}{R} \text{E}$$

$$R = 1.98717$$

Problema

Durante un trabajo se analiza la cinética de la reducción de FeO usando carbono, los valores del porcentaje de FeO reducido como una función del tiempo y la temperatura se presentan a continuación;

Tiempo, minuto	FeO			
	1430°C	1457°C	1488°C	1580°C
0	0	0	0	0
1	33.93	42.46	56.35	78.00
1.5	47.52	53.23	71.16	88.52
2	56.35	64.32	86.98	94.50
3	69.80	78.12	91.68	
4	80.00			

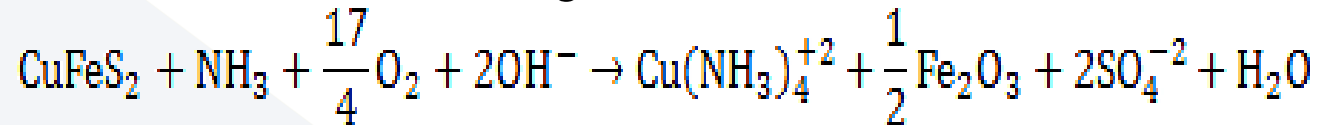
Determine gráficamente el orden de reacción y calcular la energía de activación de proceso.

La cinética de reacciones puede estar controlada por una reacción química o bien por difusión. El valor de energía de activación es un valor indicativo del mecanismo que controla la reacción. En otras palabras una reacción química puede estar cinéticamente controlada por una reacción química o por la difusión o transferencia de masa de algún producto o de algún reactante.

En sistemas controlados por difusión se tienen valores de energía de activación de 3 a 4 kilocalorías/mol este valor tan pequeño implica que la energía de activación es lo suficientemente pequeña para que la reacción ocurra dentro de las primeras cien colisiones.

Problema

La disolución de un disco de calcopirita en soluciones amoniacaes con oxígeno, ocurre de acuerdo a la siguiente reacción:



A continuación se presenta la cantidad de cobre presente en solución, en función del tiempo para diferentes concentraciones de ion hidroxil.

Tiempo (h)	Concentración de cobre (g/L)			
	9.35	9.90	10.20	10.41
0	0	0	0	0
0.1	0.012	0.022	0.030	0.038
0.2	0.024	0.044	0.060	0.075
0.3	0.036	0.065	0.089	0.111
0.4	0.048	0.085	0.119	0.146
0.5	0.060	0.108	0.148	0.183
0.6	0.072	0.129	0.0176	0.129

La expresión cinética para esta reacción es;

$$\text{Velocidad} = KAa_{\text{OH}^-}^b$$

donde:

K= constante de velocidad

A= área interfacial

a= actividad

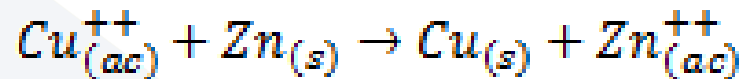
b= exponente

El volumen de la solución es de 1500ml y el área interfacial es de 20cm².

Usar esta información para establecer la dependencia entre la velocidad y la actividad del ión hidroxil. Obtener esta relación de la cinética inicial.

Problema

A continuación se muestra la reducción de cobre con zinc,



Esta reacción es monitoreada como una función del tiempo al contacto 200 ml de solución que contiene 10 ppm Cu^{++} con un disco rotatorio de zinc el cual tiene una área de 10cm^2 . La solución es analizada periódicamente al tomar una muestra de 10 ml de solución; la primera muestra es tomada antes de iniciar la reacción. Mostrar que estos datos siguen una cinética de primer orden al hacer la gráfica correspondiente usando el tiempo de reacción corregido por el cambio en volumen de solución.

A partir de estos datos obtener la constante de la velocidad, k adicionalmente, graficar los datos sin corregir el tiempo de reacción y comparar los resultados. (0.088).



Tiempo de reacción (h)	Volumen de solución (ml)	[Cu ⁺⁺] ppm
0	200	10.00
5	190	6.81
10	180	4.79
15	170	3.20
20	160	2.11
25	150	1.32
30	140	0.82
35	130	0.48
40	120	0.28

Teoría de la velocidad de reacción

Teoría de dependencia de la temperatura a partir de colisión.

La velocidad de colisión de moléculas de un gas puede controlarse a partir de la teoría de la colisiones de gas.

Para colisiones biomoleculares de similares "A" se tendría que el numero de colisiones de moléculas "A" con otra molécula "A" seria:

$$Z_{AA} = \sigma_A^2 \sqrt{\frac{4\pi KT}{MA}} \eta_A^2 = \sigma_A^2 \frac{N^2}{10^6} \sqrt{\frac{4\pi KT}{Ma}} C_A^2$$

Nomenclatura:

Z_{AA} = Numero de colisiones de A con A [seg.*cm³]

M= Peso molecular

σ = Diámetro de una molécula.

$N=6.023 \times 10^{23}$ moléculas/mol

C_A = Concentración de A moles/ litro

η_A = Numero de moles

K=Constante de Boltzmann

Para colisiones biomoleculares de moléculas diferentes de una mezcla "A" y "B" se tienen las siguientes ecuaciones:

$$Z_{AB} = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \eta_A \eta_B * \sqrt{8\pi KT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}$$

$$Z_{AB} = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \frac{N^2}{10^6} \sqrt{8\pi KT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} C_A C_B$$

Únicamente las colisiones mas energéticas y violentas o más específicamente aquellas colisiones que involucran energías en exceso de energía mínima “E” da lugar a la acción.

A partir de la ley de distribución de Maxwell de energías moleculares la fracción de todas las colisiones moleculares que involucran la energía en exceso de esta energía mínima esta dada aproximadamente con la expresión:

$$e^{\frac{-E}{RT}}$$

cuando $E > RT$.

En esta forma la velocidad de la reacción esta dada por :

$$-r_A = \frac{-1}{V} \frac{dN_A}{dt} K C_A C_B = \left(\begin{array}{c} \text{velocidad de} \\ \text{colisiones} \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \text{Fracción de colisiones que involucren} \\ \text{energías en exceso de E} \end{array} \right)$$

$$T_a = Z_{AB} \frac{10^3}{N} e^{\frac{-E}{RT}}$$

$$-r_A = \left(\frac{\sigma_A \sigma_B}{Z} \right)^2 \frac{N}{10^3} * \sqrt{8\pi K T \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} * e^{-E/RT} C_A C_B$$

Esta ecuación nos muestra que la dependencia de la temperatura de la constante de velocidad esta dada por:

$$K \propto T^{\frac{1}{2}} \cdot e^{\frac{-E}{RT}}$$

Teoría de la dependencia de la temperatura a partir del estado de transición:

La teoría del estado de transición brinda una mejor explicación de la transformación de reactantes en productos. Esta teoría plantea que los reactantes se combinan para formar productos intermedios inestables llamados “complejos activos”.

Los cuales se descomponen espontáneamente para formar productos, esta teoría considera que el equilibrio existe entre la concentración de reactantes y complejos activados en todos los momentos y que la velocidad de descomposición de los complejos es la misma para todos los reactivos y su reacciones y que esta dado por:

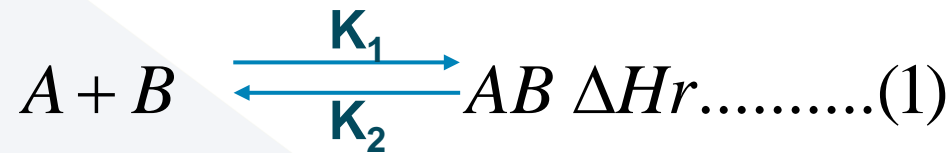
$$\frac{KT}{h}$$

Donde:

K= es la constante de Boltzmann

h= es la constante de Plank

En esta forma para la reacción elemental de izquierda a derecha de una reacción reversible



Se tiene el siguiente esquema conceptual.



En donde:

$$K_C^* = \frac{K_3}{K_4} = \frac{[AB^*]}{[A][B]} \quad \text{y} \quad K_5 = \frac{KT}{h}$$

$$\begin{aligned} r_{A,B} &= \frac{KT}{h} [AB^*] \\ &= \frac{KT}{h} K_C^* C_A C_B \dots \dots \dots (3) \end{aligned}$$

Al expresar la constante de equilibrio de complejo activo en términos de energía libre estándar

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* = RT \ln \frac{K_C^*}{K_C^{*o}} \dots\dots(4)$$

En donde

K_C^{*o} = relación de concentración en el estado estándar.

$$r_{A,B} \rightarrow = \frac{KT}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{\frac{-\Delta H^*}{RT}} K_C^{*o} C_A C_B \dots\dots\dots(5)$$

Debido a que ΔS^* y ΔH^* varían muy poco, el término $\Delta S^*/R$ es menos sensible a la temperatura que los otros dos términos en tal forma que podemos considerarlos constante.

Para reacción (1) se tiene :

$$K_1 \propto T * e^{\frac{-\Delta H_1^*}{RT}}$$

$$K_2 \propto T * e^{\frac{-\Delta H_2^*}{RT}}$$

De donde:

$$\Delta H_1^* - \Delta H_2^* = \Delta H_r$$

Se tiene que buscar una relación ΔH^* y la energía de activación de Arrhenius lo cual se hace con analogías termodinámicas, esto es para sólidos y líquidos se tiene.

$$E = \Delta H^* - RT$$

Por lo que esta teoría muestra que la dependencia de la temperatura de la constante de velocidad esta dada por:

$$K \propto T * e^{\frac{-E}{RT}}$$

De lo anterior se puede concluir que la teoría de colisión establece la velocidad en función del número de colisiones entre los reactantes y la teoría de estado transitorio la establece en función de la velocidad de descomposición de los productos intermedios.

Problema 1

La constante de velocidad para la descomposición de bióxido de nitrógeno es $5.22 \cdot 10^{-5} \text{ dcm}^3/\text{mol} \cdot \text{seg}$ a 592°K y $17 \cdot 10^{-5} \text{ dcm}^3/\text{mol} \cdot \text{seg}$ a 627°K

Calcular: la energía de activación de la reacción.

Problema 2

En una reacción la constante de velocidad a 35°C es el doble del valor que tiene a 25°C .
Calcular la energía de activación de la reacción.

Problema 3

La descomposición del compuesto “A” en disolución es un proceso de 1er orden con una energía de activación 52.3 KJ/mol.

Una disolución de “A” al 10% se descompone en un %10 en 10 minutos a 10°C

¿Qué grado de descomposición se observara con una disolución al 20% después de 20 minutos a 20°C?

Reacciones heterogéneas

Reacciones sólido fluido

aA (fluido)+ bB (sólidos)

Productos fluidos

Productos Sólidos

Productos fluidos y sólidos

Ejemplos:

1. Reacción de Tostación

- ✓ Tostación de concentrados de Zinc



- ✓ Tostación de pirita



2. Reducción



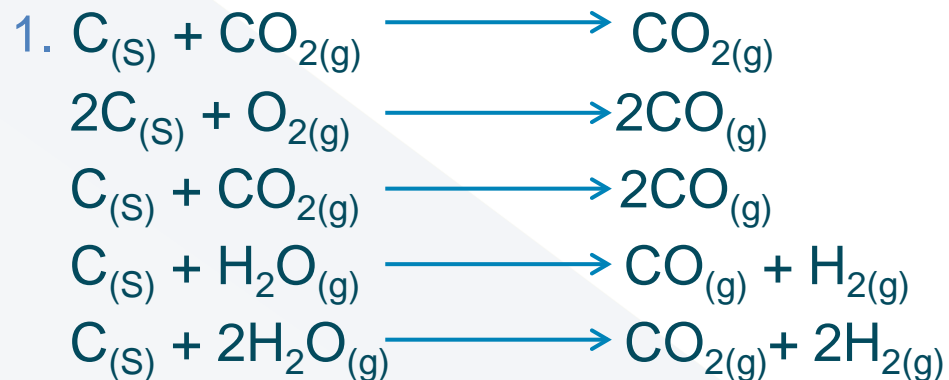
3. Nitrogenación



4. Electrodeposición



Reacciones en las que varia el tamaño del sólido



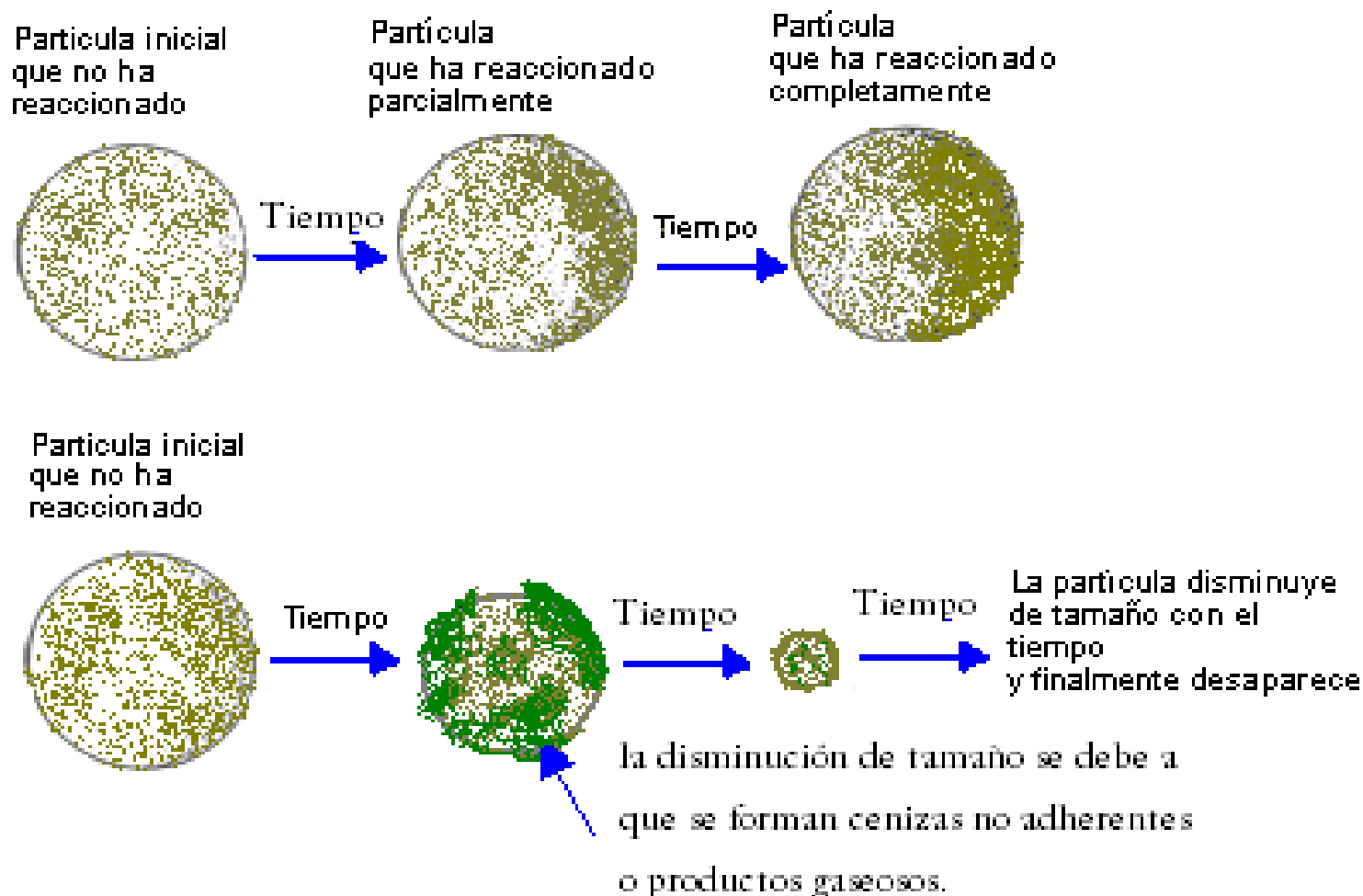


Reacciones no catalíticas de partículas sólidas

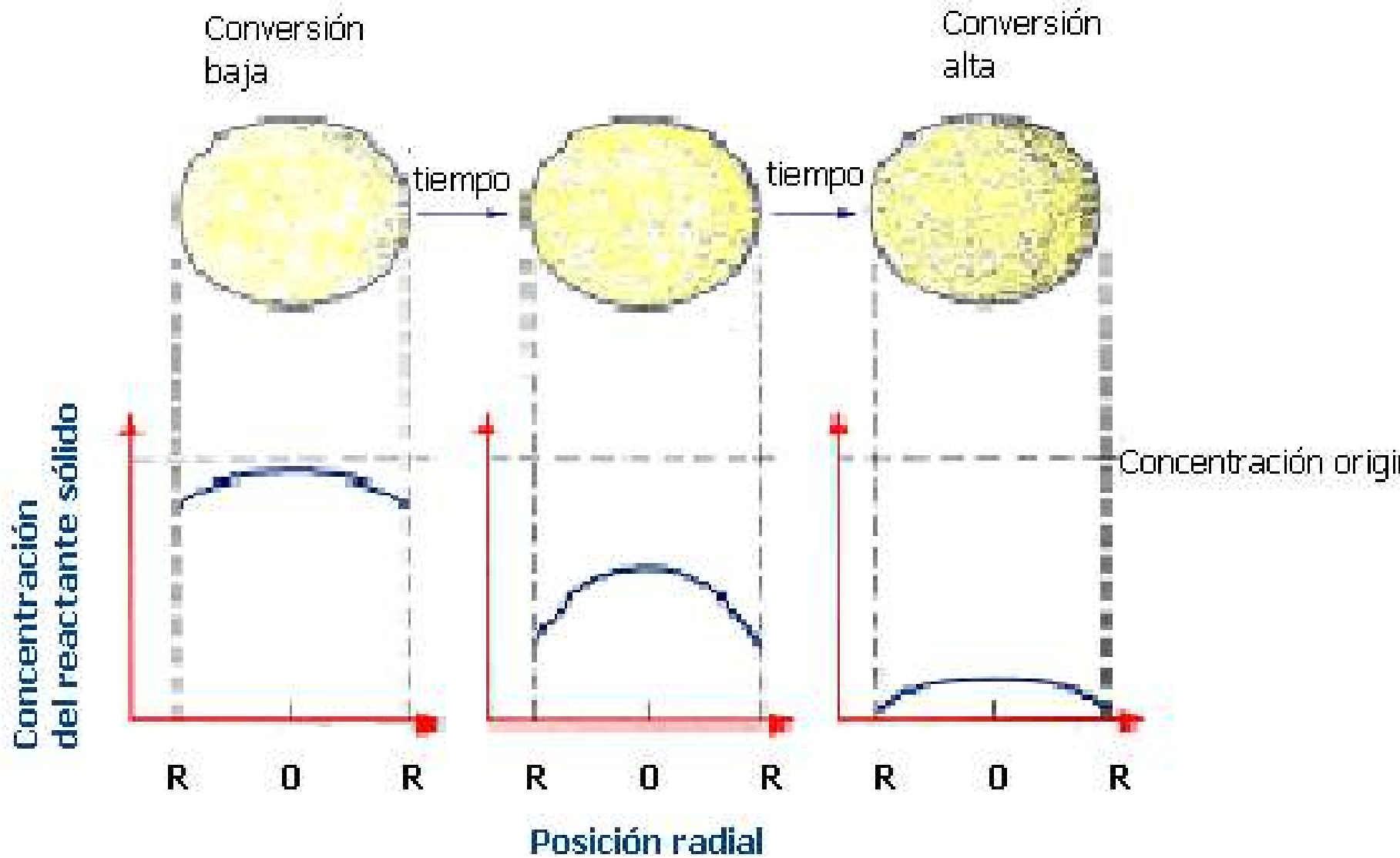
❖ Modelos idealizados

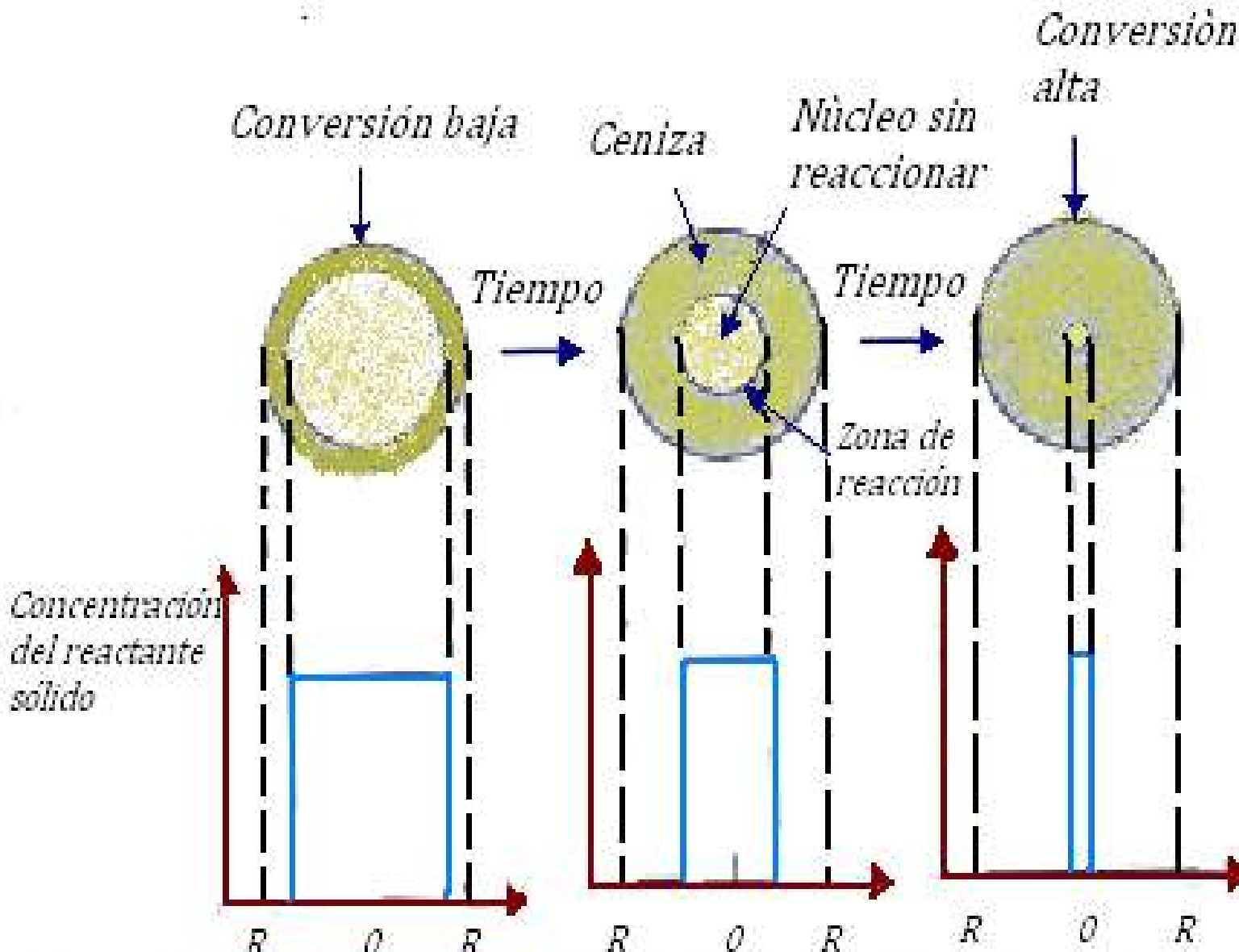
- a) Modelo de conversión progresiva (MCP)
- b) Modelo de núcleo sin reaccionar (MNR)

DIFERENTES TIPOS DE COMPORTAMIENTO DE PARTÍCULAS REACTANTES SÓLIDAS



De acuerdo con el modelo de conversión progresiva la reacción se efectúa de modo continuo en toda la partícula sólida.





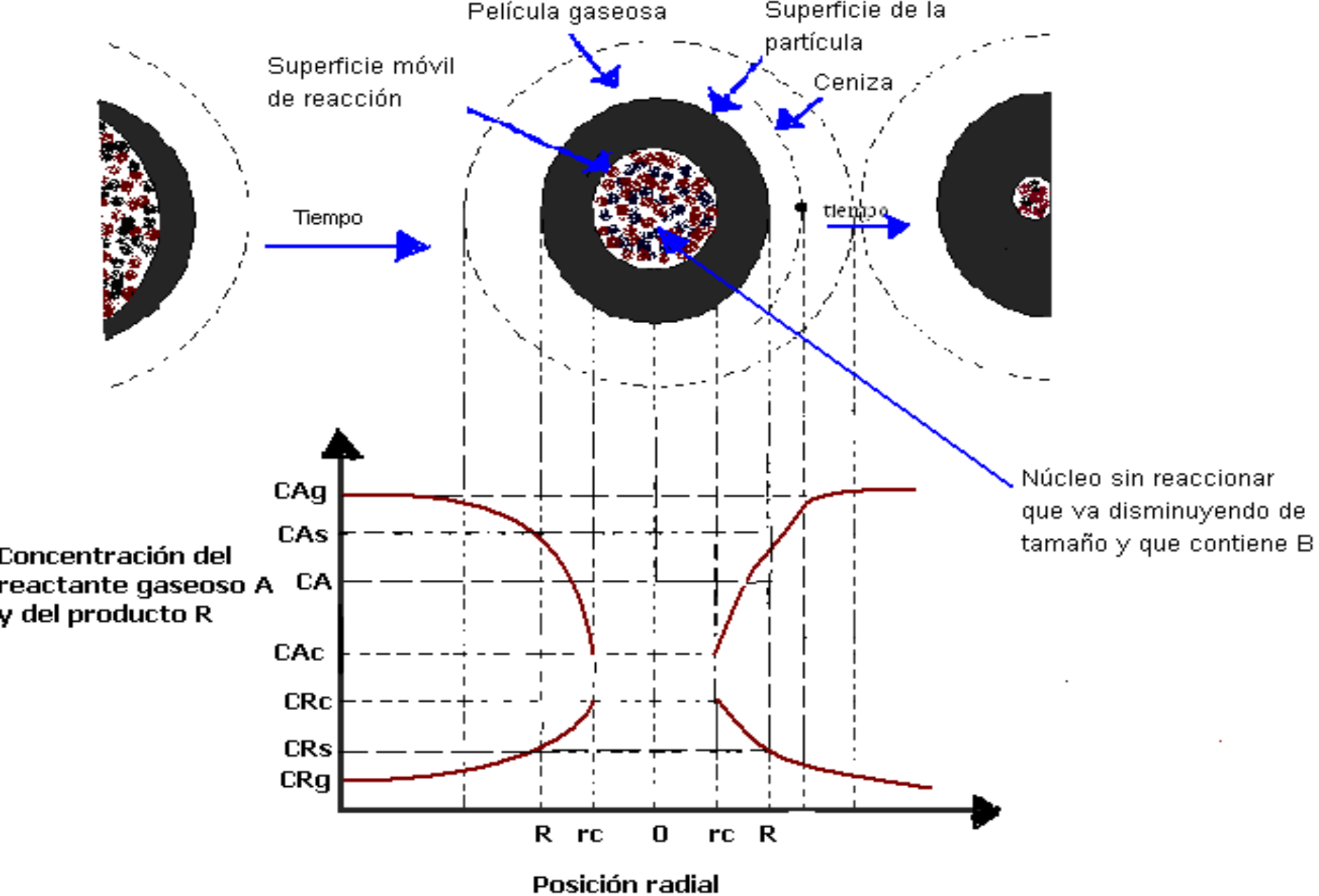
12.5 De acuerdo con el modelo de núcleo sin reaccionar la reacción se efectúa en una capa estrecha que se va desplazando hacia el interior de la partícula sólida. El reactante se convierte completamente a medida que la capa se va desplazando

Modelo de núcleo sin reaccionar para partículas esféricas de tamaño constante

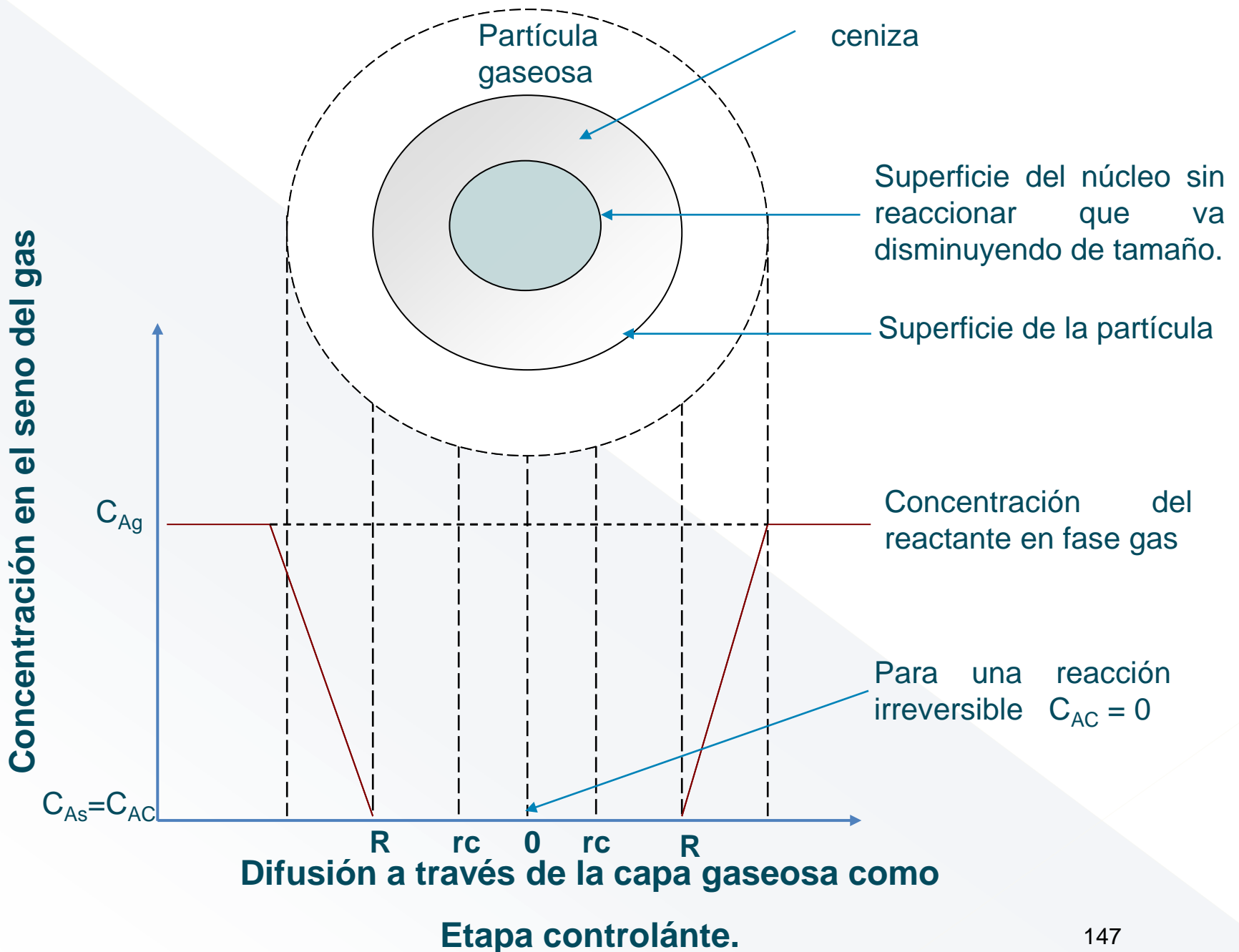


1. Difusión de reactante (A) hasta la superficie del sólido a través de la partícula gaseosa que la rodea.
2. Penetración y difusión de (A) a través de la capa de ceniza hasta la superficie del núcleo que no ha reaccionado o superficie de reacción.
3. Reacción del reactante gaseoso (A) con el sólido en la superficie de reacción
4. Difusión de los productos gaseosos formados a través de la capa de cenizas hacia la superficie exterior del sólido.
5. Difusión de los productos gaseosos de reacción a través de la capa gaseosa hacia el seno del fluido.

Las etapas 4 y 5 no se presentan si se forman productos gaseosos o si la reacción es irreversible.



12.4 Representación de las concentraciones de los reactantes y de los productos para la reacción $A(g) + bB(s) \rightarrow rR(g) + sS(s)$ en el caso de una partícula que no cambia de tamaño



De acuerdo a la figura anterior no existe reactante en la superficie por lo tanto el potencial de concentración

$(C_{Ag}-C_{AS})$ es constante.

Deduciendo las ecuaciones basándonos en la superficie disponible nos referimos a la superficie exterior, constante de la partícula (S ext) teniendo en cuenta $dN_B = b dN_A$

$$\frac{-1}{S_{ext}} \frac{dN_B}{dt} = \frac{-1}{4 \pi R^2} \frac{dN_B}{dt} = \frac{b}{4 \pi R^2} \frac{dN_A}{dt} = bK_g (C_{Ag} - C_{AS}) = bK_g C_{Ag} = \text{cte.}$$

Si

ρ_B =densidad molar de “B” en el sólido

V =volumen de una partícula

La cantidad de “B” presente en una partícula es:

$$N_B = \rho_B V = \left(\frac{\text{moles de } B}{\text{cm}^3 \text{ de sólido}} \right) (\text{cm}^3 \text{ de sólido})$$

La disminución del volumen o del radio del núcleo sin reaccionar que corresponde a la desaparición:

Moles de sólido reactante ó de:

dN_B

bdN_A

Moles de fluido de reactante esta dada por:

$$-dN_B = b dN_A = \rho_B dV = -\rho_B d\left(\frac{4}{3\pi r_c^3}\right) = -4\pi\rho_B r_c^2 dr_c$$

Sustituyendo:

$$\frac{-1}{Sext} \frac{dN_B}{dt} = \frac{\rho_B r_c^2}{R^2} \frac{dr_c}{dt} = bKgC_{Ag}$$

En donde Kg es el coeficiente de transporte de materia entre el fluido y la partícula, integrando se deduce la expresión entre el tiempo y el radio del núcleo sin reaccionar.

$$\frac{-\rho_B}{R^2} \int_R^{r_c} r_c^2 dr_c = bKgC_{Ag} \int_0^t dt$$

Resolviendo integral se tiene:

$$t = \frac{\rho_B R}{3b Kg C_{Ag}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \right]$$

Si “ τ ” es el tiempo necesario para la reacción completa de una partícula y $r_c=0$

$$\tau = \frac{\rho_B R}{3b K_g C_{Ag}}$$

Combinando las dos expresiones:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3$$

La expresión anterior puede ser expresada en función de la conversión fraccional.

Sustituyendo ecuación:

$$1 - X_B = \frac{\text{volumen del núcleo sin reaccionar}}{\text{volumen total de la partícula}}$$

Por lo tanto:

$$1 - X_B = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \left(\frac{r_c}{R}\right)^3$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = X_B$$

La difusión a través de la capa de ceniza como etapa controlante

Para deducción de la expresión entre el tiempo el radio se hace un análisis en dos etapas:

- En la primera se considera una partícula que ha reaccionado parcialmente escribiendo las relaciones de flujo para esta situación.

- Después se aplica este tipo a todos los valores de r_c es decir integramos r_c en “R” y “O”.

La disminución del núcleo que no ha reaccionado es mil veces menor que la velocidad de desplazamiento de “A” hacia la zona sin reaccionar.

La relación entre estas velocidades es aproximadamente igual a la relación de las densidades del sólido y del gas por lo tanto, se puede suponer que el núcleo sin reaccionar permanece estacionario por lo que, respecta el gradiente de concentración de “A” de la ceniza.

De acuerdo con esta hipótesis, la velocidad de reacción “A” viene por su velocidad de difusión hacia la superficie de la reacción.

$$\frac{-dN_A}{dt} = 4\pi r^2 Q_A = 4\pi R^2 Q_{As} = 4\pi r_c^2 Q_{Ac} = \textit{constante}$$

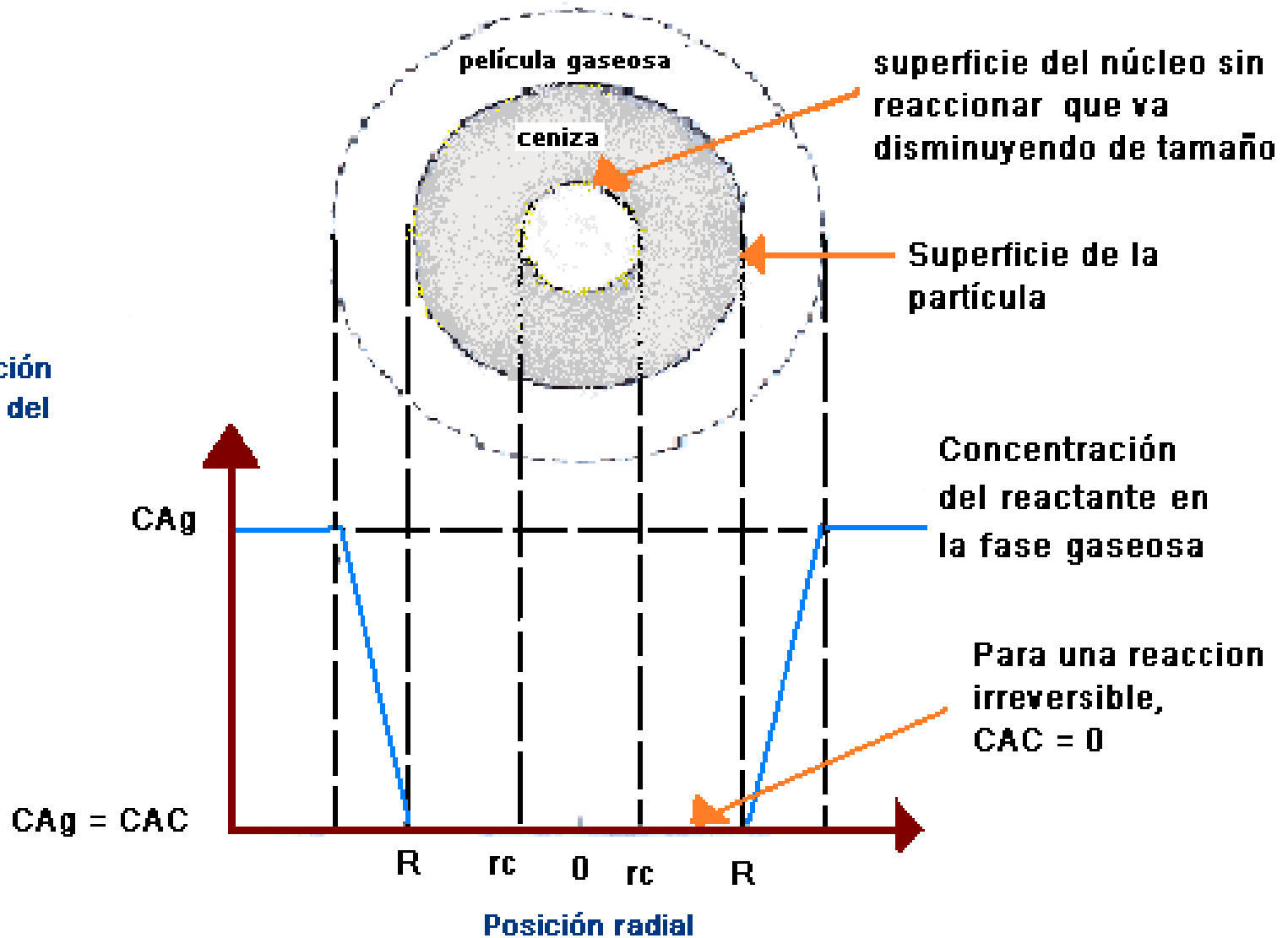
El flujo de "A" a través de la capa de ceniza se expresa por la "ley de inter difusión equimolar de Fick"

$$Q_A = D_e \cdot \frac{dC_A}{dr}$$

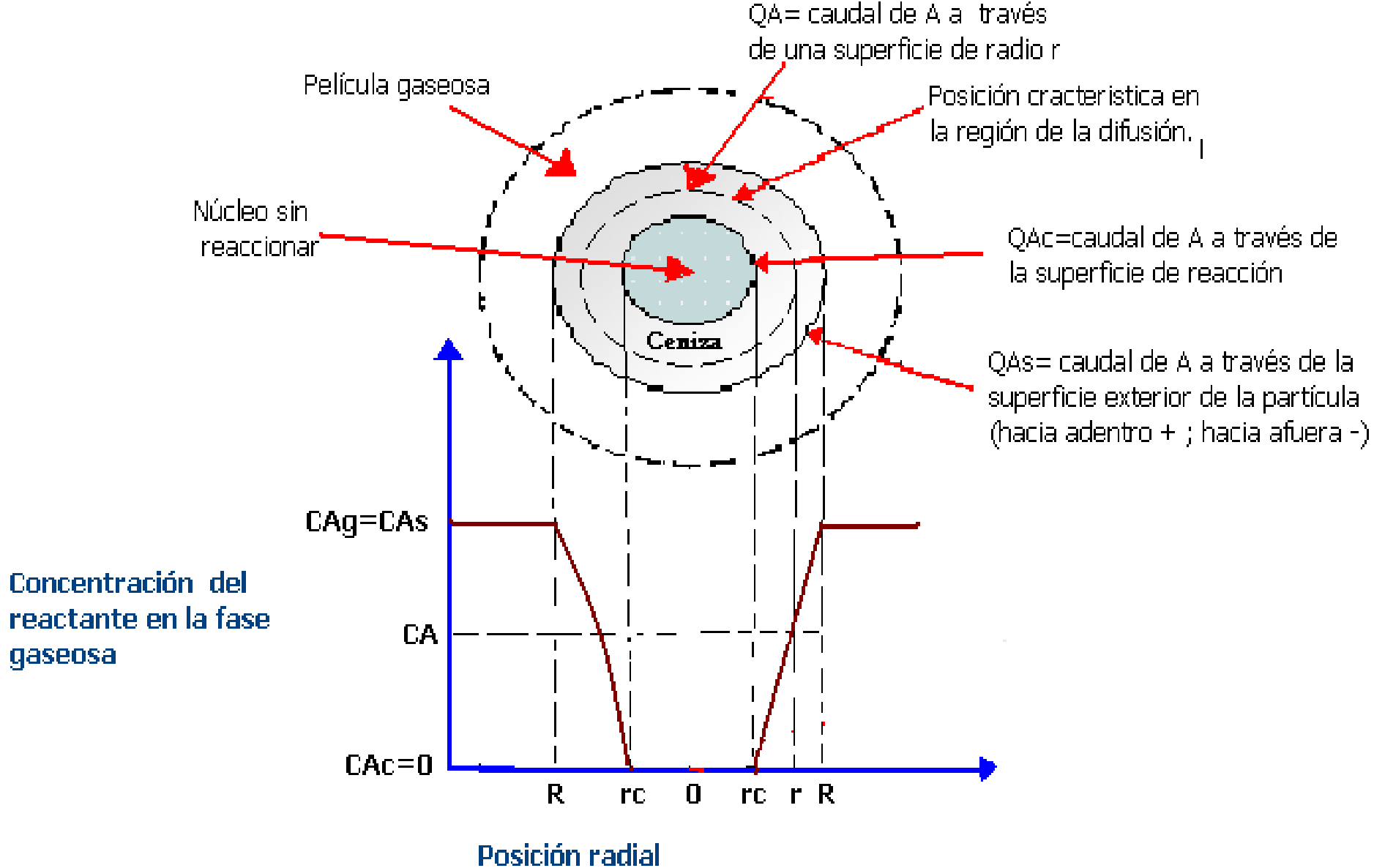
Donde;

D_e = coeficiente de difusión efectiva del reactante gaseoso en la capa de cenizas.

concentración
en el seno del
gas



12.5 Representación de una partícula reactante cuando la difusión a través de la película gaseosa es la resistencia controlante.



12.6 Representación de una partícula reactante cuando la difusión a través de la cenizas es la resistencia controlante

Nota:

La difusión es un proceso de desplazamiento de moléculas debido a su movimiento cinético, la descripción física es de movimientos libres, pequeños y sucesivos. Una molécula dada será conducida lejos de su posición original en el transcurso del tiempo y precisamente como un ejemplo estadístico habrá una velocidad de desplazamiento promedio neta de una región mas concentrada a una región mas diluida.

La ecuación fenomenológica que define esta difusión es la ecuación de la Ley de Fick.

$$Q_A = D_e \cdot \frac{dC_A}{dr}$$

Donde:

Q_A = Es el desplazamiento neto expresado en moléculas que atraviesan la unidad de área por segundo.

D_e = Coeficiente de difusión (conocido), cuyas unidades en el sistema métrico son cm^2/seg .

Los valores de los coeficientes de difusión para gases son alrededor de la unidad para líquidos son del orden de 10^{-5} cm²/seg. ó menores.

La velocidad de una reacción heterogénea esta determinada por el efecto combinado de las distintas etapas, sin embargo la velocidad del proceso esta gobernado por la etapa mas lenta de reacción. En aquellos casos donde esta etapa es lenta incluye la incorporación o desprendimiento de reactantes se dice que la reacción esta controlado por difusión y esta gobernado por las leyes de difusión.

Por otro lado en situaciones de transformación química es la mas lenta, la velocidad de la reacción esta determinada por la reacción cinética de la

.

Cuando existen algunas reacciones en donde no se cumplen ninguno de los dos casos anteriores y en esta situación se dice que la cinética es intermedia en donde la velocidad de transferencia de los reactantes y la velocidad de reacción química son comparables.

La mayoría de las reacciones heterogéneas y especialmente aquella de importancia son controladas por difusión algunos ejemplos son:

- a) Los procesos de absorción de gases solubles en líquidos.
- b) La mayoría de los casos de la disolución de materiales sólidos en líquidos.
- c) La mayoría de las reacciones electroquímicas.
- d) Reacciones catalíticas.

Combinando las ecuaciones:

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 D_e \frac{dC_A}{dr} = cte$$

Integrando a lo largo de la ceniza desde R hasta r_c

$$-\frac{dN_A}{dt} \int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4\pi D_e \int_{C_{Ag}-C_{As}}^{C_{Ac}=0} dC_A$$

Resolviendo integral

$$-\frac{dN_A}{dt} = \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi D_e C_{Ag}$$

Expresando N_A en función de r_C .

$$-dN_A = -b dN_A = -\rho_B dV = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_C^3\right) = -4\pi \rho_B r_C^2 dr_C$$

Sustituyendo

$$\frac{-4\pi \rho_B r_C^2 dr_C}{dt} \left(\frac{1}{r_C} - \frac{1}{R}\right) = b 4\pi D_C$$

Integrando

$$-\rho_B \int_{r_C=R}^{r_C} \left(\frac{1}{r_C} - \frac{1}{R}\right) r_C^2 dr_C = b D_e C_{Ag} \int_0^t dt$$

Resolviendo integral

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6b D_e C_{Ag}} \left[1 - 3\left(\frac{r_C}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_C}{R}\right)^3 \right]$$

Para la conversión completa esto es cuando $r_C=B$

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6 B D_e C_{Ag}}$$

El transcurso de la reacción en función del tiempo necesario para la conversión completa es:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3\left(\frac{r_C}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_C}{R}\right)^3$$

En función de la conversión fraccional (X)

$$X_B = \frac{\text{volumen del nucleo sin reaccionar}}{\text{volumen total de la partícula}}$$

$$X_B = \frac{\frac{4}{3}\pi r_C^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \left(\frac{r_C}{R}\right)^3$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$$

A continuación se presentara otra forma de expresar el modelo cinético donde la difusión a través de la capa de ceniza es la controlante.

Rapidez de difusión

$$J = A D \frac{dc}{dr}$$

Dando valor del área para partículas esféricas

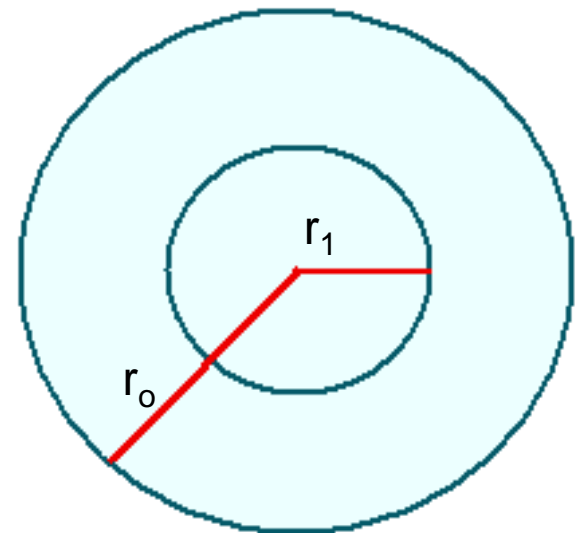
$$J = 4\pi r^2 D \frac{dc}{dr}$$

O bien

$$\int_0^c dc = \frac{J}{4\pi D} \int_{r_1}^{r_0} \frac{dr}{r^2}$$

Resolviendo integral

$$c = \frac{J}{4\pi D} \left[\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_0} \right]$$



Despejando rapidez de difusión de la ecuación anterior

$$J = \frac{4\pi D C}{\left[\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_0} \right]}$$

Si se sabe que

$$J = \frac{a dN}{dt}$$

$$J = \frac{-ad \left(\frac{4}{3} \pi r_1^3 \frac{\rho_s}{M_s} \right)}{dt} = -4\pi r_1^2 \frac{a\rho_s}{M_s} \frac{dr_1}{dt}$$

$$J = \frac{4\pi D C}{\left[\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_0} \right]} = -4\pi r_1^2 a \frac{\rho_s}{M_s} \frac{dr_1}{dt}$$

Integrando la ecuación anterior

$$\int_{r_0}^{r_1} \left[\frac{r_1^2}{r_0} - r_1 \right] dr_1 = \frac{DCM_s}{a\rho_s} \int_0^t dt$$

Resolviendo integral

$$\left[\frac{r_1^3}{3r_0} - \frac{r_1^2}{2} \right]_{r_0}^{r_1} = \frac{DCM_s}{a\rho_s}$$

$$\frac{r_1^3}{3r_0} - \frac{r_1^3}{2} - \frac{r_0^2}{3} + \frac{r_0^2}{2} = \frac{DCM_s t}{a\rho_s}$$

Donde:

a=Coeficiente estequiometrico.

Ms= Peso molecular

Si α ' es la fracción reaccionada.

$$\alpha = \frac{N_i - N_f}{N_i} = \frac{\frac{4}{3} \pi r_i^3 \frac{\rho_s}{M_s} - \frac{3}{4} \pi r_f^3 \frac{\rho_s}{M_s}}{\frac{4}{3} \pi r_0^2 \frac{\rho_s}{M_s}}$$

$$\alpha = \frac{r_i^3 - r_f^3}{r_i^3}; \quad \alpha r_i^3 = r_i^3 - r_f^3$$

$$r_f^3 = r_i^3 - \alpha r_i^3 = r_i^3(1 - \alpha)$$

$$r_f = r_i(1 - \alpha)^{1/3}$$

$$\frac{r_1^3}{3r_0} - \frac{r_1^3}{2} - \frac{r_0^2}{3} + \frac{r_o^2}{2} = \frac{DCM_s t}{a\rho_s}$$

Sustituyendo el radio final en función de la fracción reaccionada.

$$\frac{r_0^2(1-\alpha)}{3} - r_0^2(1-\alpha)^{\frac{2}{3}} - \frac{r_0^2}{3} + \frac{r_0^2}{2} = \frac{DCM_s t}{a\rho_s}$$

$$\left[\frac{(1-\alpha)}{3} - \frac{(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}}{2} + \frac{1}{6} = \frac{DCM_s}{a r_0^{-2} \rho_s} \right] * 2$$

$$\frac{2}{3} - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{\frac{2}{3}} + \frac{1}{3} = \frac{2DCM_s t}{a r_0^2 \rho_s}$$

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{\frac{2}{3}} = \frac{2DCM_s t}{a r_0^2 \rho_s}$$

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{\frac{2}{3}} = K \exp t$$

$$K \exp t = \frac{2DCM_s}{a r_0^2 \rho_s}$$

Problema

Mostrar que los siguientes datos indican que la velocidad de disolución de PbS galena en una solución Cloruro férrico FeCl_3 esta limitado por la difusión de iones férrico a través de la capa producto de azufre. Calcular la constante de la reacción.

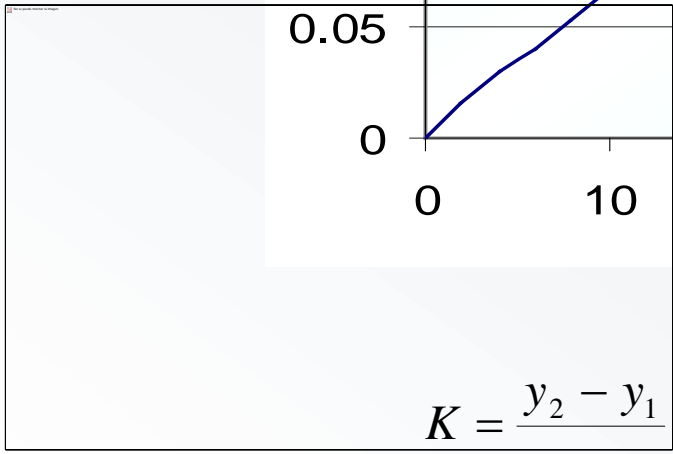
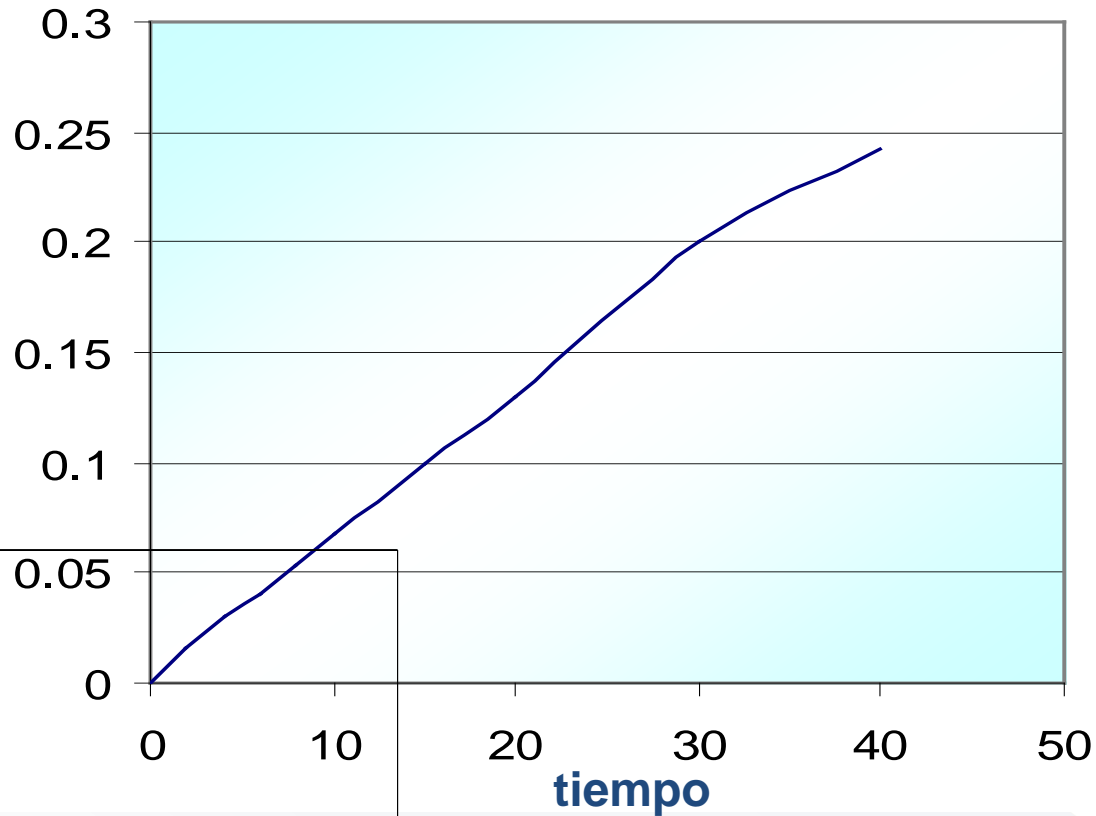
Tiempo (h)	α (fracción reaccionada)
0	0
2	0.34
4	0.46
6	0.52
8	0.58
10	0.64
15	0.74
20	0.81
30	0.92



Tiempo (h)	α (fracción reaccionada)	$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$
0	0	0
2	0.34	0.0153
4	0.46	0.0302
6	0.52	0.0403
8	0.58	0.0525
10	0.64	0.0673
15	0.74	0.0993
20	0.81	0.1295
30	0.92	0.2010

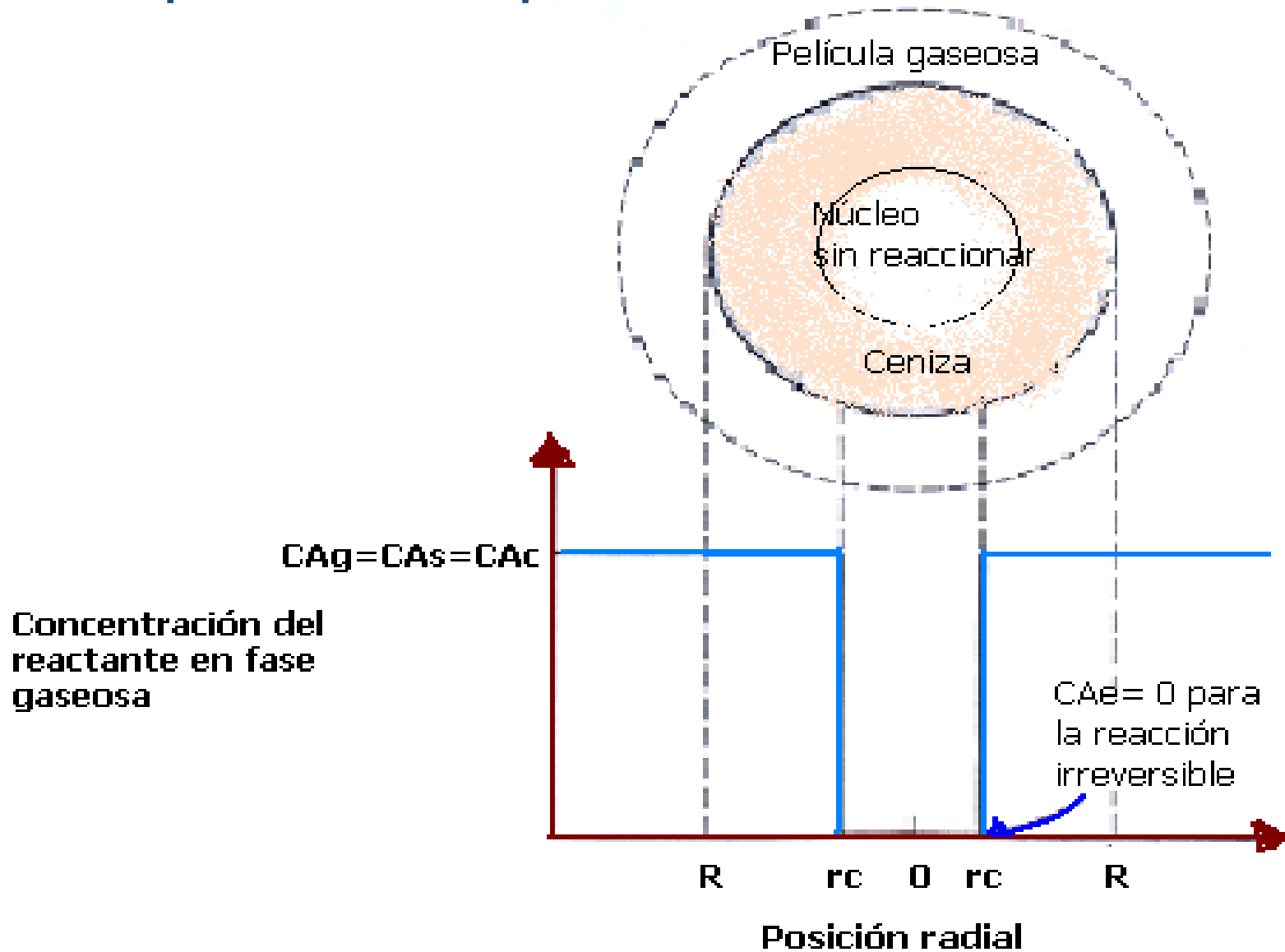
Graficando:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$$



$$K = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{0.201 - 0.0153}{30 - 2} = .00663$$

Reacción química como etapa controlante.



12.7 Representación de una partícula reactante cuando la reacción química es la resistencia controlante, en el caso de la reacción $A(g) + bB(s) \rightarrow \text{productos}$

La cantidad de sustancia reactante es proporcional a la superficie disponible del núcleo sin reaccionar.

Basándose en la unidad de superficie del núcleo sin reaccionar la velocidad de reacción es :

$$\frac{-1}{4\pi r_c^2} \frac{dN_B}{dt} = \frac{-b}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = bK_S C_{Ag}$$

K_S = Coeficiente cinético de primer orden para la reacción es superficial debido a que

$$-dN_B = -dN_A = -\rho_B dv = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = 4\pi\rho_B r_c^2 dr_c$$

$$\frac{-1}{4\pi r_c^2} \rho_B 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = -\rho_B \frac{dr_c}{dt} = bK_S C_{Ag}$$

Integrando:

$$-\rho_B \int_R^{r_C} dr_C = bK_S C_{Ag} \int_0^t dt$$

$$t = \frac{\rho_B}{bK_S C_{Ag}} (R - r_C)$$

La reacción completa se obtiene cuando $r_C=0$

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bK_S C_{Ag}}$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_C}{R} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$$

Otra forma del desarrollo del modelo

$$\text{velocidad} = KC_A = \frac{dN}{dt}$$

Si se sabe que:

$$A = 4\pi r^2$$

$$N = \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\rho_s}{Mg}$$

Sustituyendo para dN/dt

$$\frac{dN}{dt} = 4\pi r^2 \frac{\rho_s}{M_s} = \frac{dr}{dt}$$

$$\text{velocidad} = -4\pi r^2 \frac{\rho_s}{M_s} = \frac{dr}{dt} = 4\pi r^2 Kc$$

$$-\int_0^r dr = \frac{KcMs}{\rho_s} \int_0^t dt$$

$$r_0 - r = \frac{KcMs}{\rho_s}$$

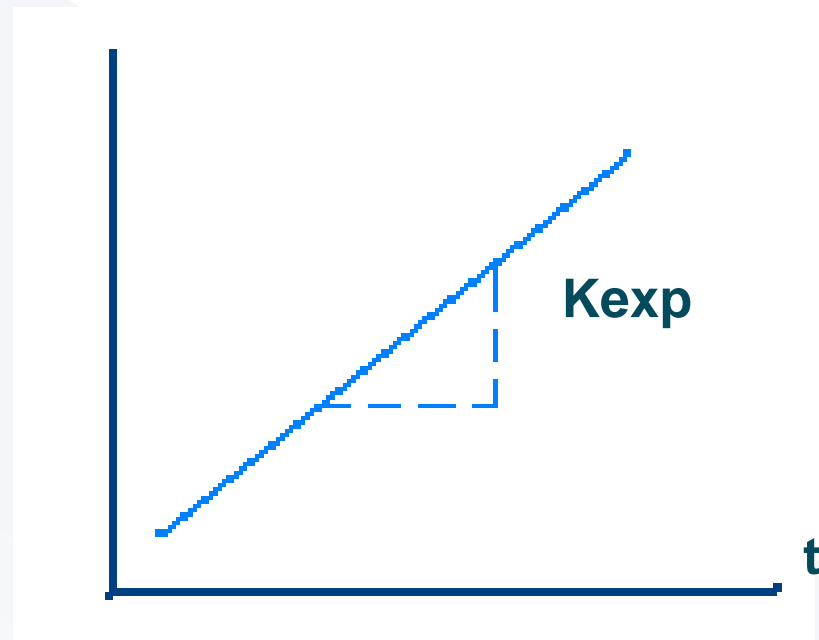
Debido a que $r=r_0(1-\alpha)^{1/3}$

$$r_o - r_1(1-\alpha)^{1/3} = \frac{KCMs}{\rho_s} t$$

$$1 - (1-\alpha)^{1/3} = \frac{KCMs}{\rho_s} \cdot t$$

$$1 - (1-\alpha)^{1/3} = Kexp \cdot t$$

$1 - (1-\alpha)^{1/3}$



Problema

Durante la lixiviación de 5 gramos de calcopirita se obtuvieron los siguientes datos experimentales:

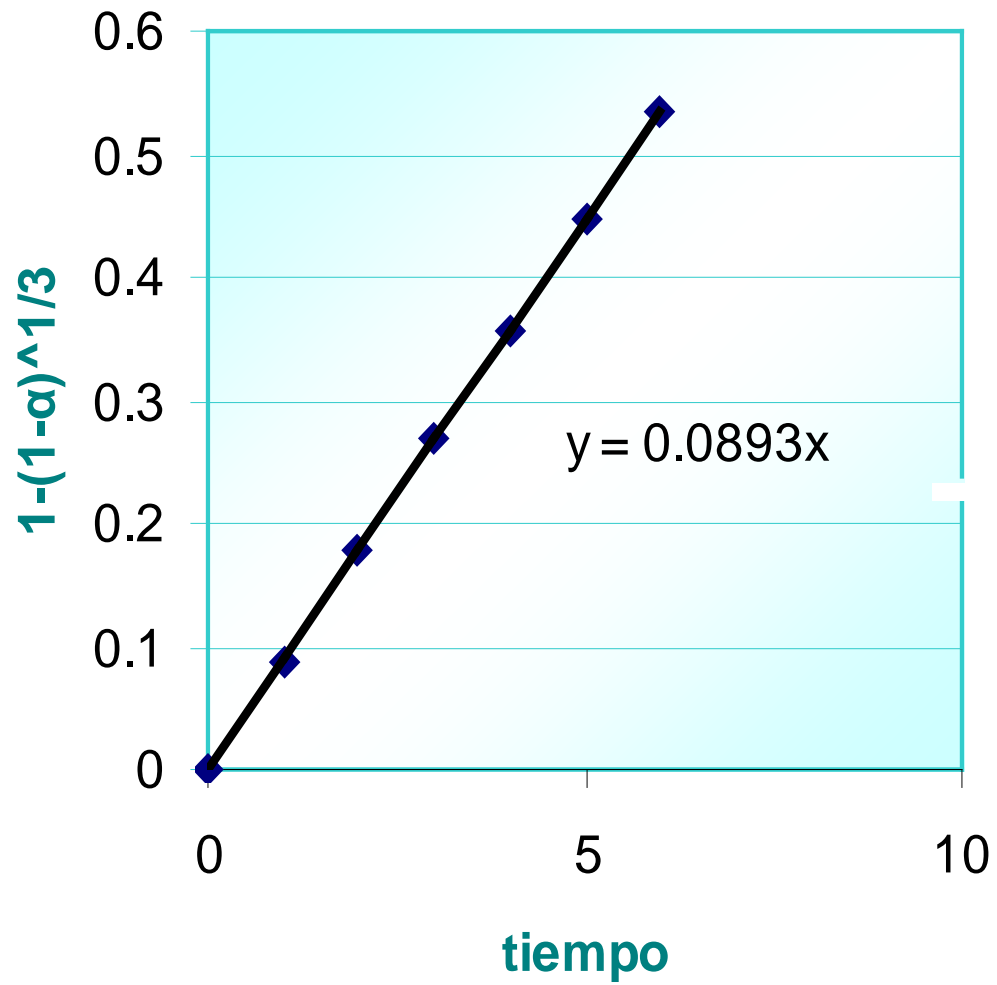
T (h)	Peso reaccionado (g)
0	0
1	1.22
2	2.23
3	3.04
4	3.67
5	4.15
6	4.50

Mostrar que el sistema esta controlado por un sistema químico y calcular la constante de la reacción.

solución

t (h)	Peso reaccionado (g)	α	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
0	0	0	0
1	1.22	$(1*1.22)\div 5=0.244$	0.089
2	2.23	$(2*2.23)\div 10=0.446$	0.179
3	3.04	$(3*3.04)\div 15=0.608$	0.268
4	3.67	$(4*3.67)\div 20=0.734$	0.357
5	4.15	$(5*4.15)\div 25=0.830$	0.446
6	4.50	$(6*4.50)\div 30=0.900$	0.536

$$k = \frac{0.268 - 0.179}{3 - 2} = 0.0894$$



Problema:

Una partícula de malaquita se disuelve en ácido de acuerdo a la siguiente reacción.



Considerando que el consumo del ácido es insignificante calcular el tiempo necesario para que una partícula 0.2 cm reaccione al 50% y al 98% a 25°C.

La reacción esta controlada por el transporte de masa y difusión de iones Hidrógeno a través de una capa producto de la reacción.

$$\text{pH} = 1$$

$$\text{PM} = 221.1$$

$$D_{\text{H}^+} = 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

$$t = 25^\circ\text{C}$$

$$\rho_s = 4 \text{ g/cm}^3$$

Problema.

La calcopirita se disuelve en soluciones oxigenadas de ácido sulfúrico H_2SO_4 de acuerdo a la siguiente reacción.



Cuando se mantiene constante la presión de oxígeno el sistema adapta la siguiente expresión de velocidad:

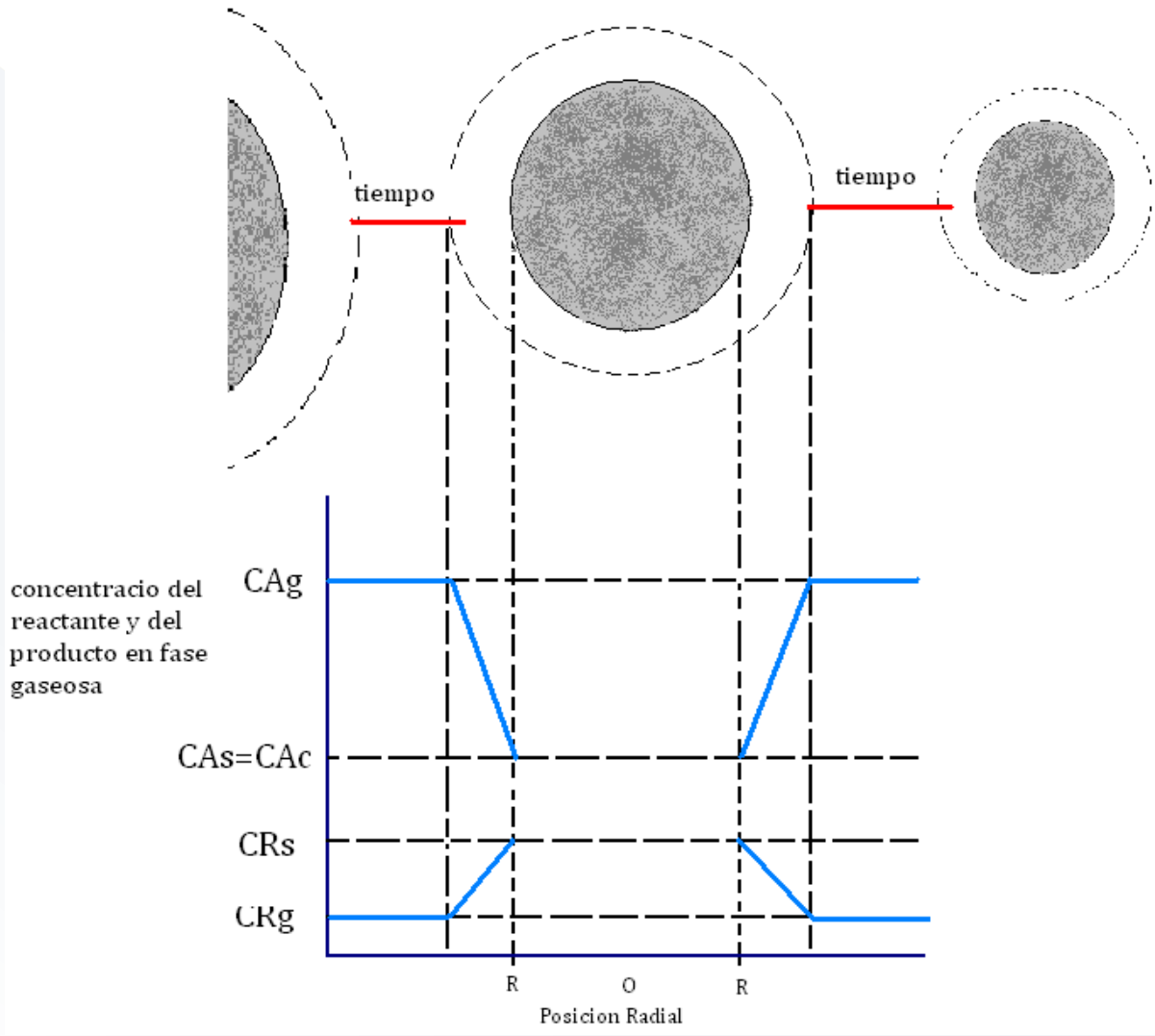
$$\text{Velocidad} = K_A[\text{O}_2]$$

Considere que la partícula de la calcopirita mantiene una geometría esférica al disolverse. Realizar una gráfica del modelo apropiado contra el tiempo de reacción, el diámetro geométrico promedio de la partícula es 10 micrometros. Evaluar la constante experimental de la velocidad para estos datos.

Problema.

Desarrollar un modelo considerando que la reacción química es la etapa controlante de una reacción entre una partícula cúbica y un reactivo oxidante.

Velocidad de reacción para partículas esféricas de tamaño decreciente cuando no se forman cenizas, la partícula reaccionante disminuye de tamaño durante la reacción hasta la desaparición total.



Representación de las concentraciones de los reactantes y de los productos para la reacción $A(g)+bB(s)\rightarrow rR(g)$, entre un gas y un partícula sólida que va disminuyendo de tamaño

Las etapas que ocurren en este caso son:

1. Difusión de reactante A a través de la película gaseosa desde el seno de la masa gaseosa hasta la superficie del sólido.
2. Reacción en la superficie entre el reactante a y el sólido.
3. Difusión de los productos de reacción a través de la película gaseosa desde la superficie del sólido hasta el seno de la masa gaseosa.

Los modelos cinéticos se obtienen según la resistencia controlante.

Modelo cinético para cuando la reacción química es la etapa controlante.

Para este caso el comportamiento es idéntico al de las partículas de tamaño constante.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_C}{R} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$$

Modelo cinético en donde la difusión a través de la película gaseosa es la etapa controlante.

La resistencia a la difusión depende de:

- Velocidad relativa de la partícula y el fluido.
- Tamaño de la partícula.
- Propiedades del fluido.

La correlación de estos factores se ha realizado por diferentes métodos de contacto sólido-liquido. En particular usando el método de caída libre esta correlación se hace mediante la siguiente expresión:

$$\frac{K_g dp^y}{D} = 2 + 0.6(Sc)^{1/3}(Re)^{1/2} = 2 + 0.6 \left(\frac{\mu}{pD} \right)^{1/3} * \left(\frac{dpv\rho}{\mu} \right)$$

Referencia Ranz W.E y Harshall W. R
Chein. Eng. Prog. 48,173(1952)

Aumenta al aumentar la velocidad del fluido y al disminuir el tamaño de la partícula

✓ Para dp y μ pequeñas.

$$Kg \approx \frac{1}{d p}$$

✓ Para dp y μ grandes.

$$Kg \approx \frac{\mu^{1/2}}{d p^{1/2}}$$

Régimen de Stokes

Cuando una partícula de tamaño original “Ro” se reduce con el tiempo hasta un tamaño “r” se tiene:

$$dN_B = \rho_B dv = 4\pi\rho_B R^2 dR$$

$$\frac{-1}{Sext} \frac{dN_B}{dt} = \frac{-\rho_B 4\pi R^2}{4\pi R^2} * \frac{dR}{dt} = -\rho_B \frac{dR}{dt} = bKgC_{Ag}$$

En el régimen de Stokes

$$kg = \frac{2D}{dpy} = \frac{D}{Ry}$$

$$\int_{Ro}^R RdR = \frac{bC_{Ag}D}{\rho_B y} \int_0^t dt$$

$$t = \frac{\rho_B y R_o^2}{2bC_{Ag}D} \left[1 - \left(\frac{R}{Ro} \right)^2 \right]$$

Para la desaparición total

$$\tau = \frac{\rho_B y R_o^2}{2bC_{Ag} D}$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{R}{R_o} \right)^2 = 1 - (1 - X_B)^{2/3}$$

La expresión anterior solo una resistencia controla el proceso de reacción global, sin embargo la importancia de las 3 etapas (película gaseosa, capa de cenizas, reacción química). Varía a medida que se efectúa la conversión.

El tiempo necesario para alcanzar cualquier grado de conversión es igual a la suma de los tiempos necesarios si cada resistencia actuara en forma aislada.

$$t_{\text{total}} = t_{\text{película}} + t_{\text{ceniza}} + t_{\text{reacción}}$$

$$\tau_{\text{total}} = \tau_{\text{película}} + \tau_{\text{ceniza}} + \tau_{\text{reacción}}$$

También puede combinarse directamente las siguientes resistencias individuales

$$\frac{-1}{Sext} \frac{dN_B}{dt} = \frac{bC_A}{\frac{1}{Kg} + \frac{R(R-Tc)}{r_c Dc} + \frac{R^2}{r_c^2 Ks}}$$

$$-\frac{dr_c}{dt} = \frac{\frac{bC_A}{\rho_s}}{\frac{r_c^2}{R^2 kg} + \frac{(R-r_c)r_c}{RD} + \frac{1}{Ks}}$$

Donde;

Resistencia de película

$$\frac{r_c^2}{R^2 kg}$$

Resistencia de ceniza

$$\frac{(R-r_c)r_c}{RD}$$

Resistencia reacción

$$\frac{1}{Ks}$$

Determinación de la etapa controlante de la cinética de una reacción.

Temperatura:

La etapa química de una reacción es mucho mas dependiente de la temperatura que las etapas físicas.

NOTA 1: Esto relacionado con la ecuación de Arrhenius

NOTA 2: Para la reacción química es muy elevada la influencia de la temperatura.

Tamaño de la partícula:

- Tiempo de conversión $\propto R^{1.5 \text{ a } 2.5}$

Cuando la etapa controlante es la difusión en la película (el exponente disminuye al aumentar el modulo Reynolds)

- Tiempo de conversión $\propto R^2$

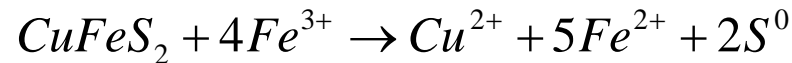
Cuando la etapa controlante es la difusión a través de la ceniza

- Tiempo de conversión $\propto R$

Cuando la etapa controlante es la reacción química.

Problema:

La calcopirita (CuFeS_2) se puede hacer reaccionar en soluciones de sulfato férrico según la reacción:



A partir de los datos que se presentan a continuación, contestar las siguientes preguntas:

- 1.- Demostrar que el proceso está controlado por difusión.
- 2.- Determine el mejor valor promedio del coeficiente de difusión en
- 3.- Presente las graficas de cada fracción de tamaño , en función de $t \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ (horas). También representar los puntos de datos experimentales para la comparación.
- 4.- Determine la energía de activación experimental utilizando la ecuación de Arrhenius.
- 5.- Utilizando la forma en que el coeficiente de difusión depende de la temperatura hacer las graficas de fracción reaccionada contra tiempo para las partículas de 12 micras a las temperaturas de 60, 75 y 90.

Lixiviación de Sulfato Férrico a la Calcopirita

□ Condiciones

Porcentaje de sólidos: 0.5

Temperatura: 93°C

Concentración de Hierro: 0.5 M

Concentración del ácido: 1.0 M H₂SO₄

Tamaño de partículas: 12000ppm

Variable: Tamaño de partículas

Fracción de extracción de Cobre

Tiempo (horas)	4 Micras	Tiempo(horas)	12 Micras	Tiempo (horas)	47 micras
0.250	0.1760	5.00	0.139	6.02	0.0405
0.417	0.1874	7.00	0.159	9.02	0.0466
0.667	0.2252	20.17	0.275	19.35	0.0639
1.000	0.2439	24.33	0.295	24.23	0.0779
1.333	0.2700	29.75	0.329	29.25	0.0871
1.667	0.2933	43.02	0.393	41.00	0.1055
2.333	0.3396	71.00	0.507	50.18	0.1189
3.333	0.3770	99.33	0.581	65.13	0.1332
4.000	0.4000			74.06	0.1474
4.500	0.4070			89.17	0.1650
5.033	0.4211			97.83	0.1698
5.950	0.4463			151.82	0.1959

Lixiviación de Sulfato Férrico a la Calcopirita

□ Condiciones

Porcentaje de sólidos: 0.5

Tamaño de las partículas: 12 micras

Concentración de Hierro: 0.5 M

Concentración del ácido: 1.0 M H_2SO_4

Tamaño de partículas: 12000ppm

Variable: Temperatura

Fracción de extracción de Cobre

Tiempo (minutos)	60°C	Tiempo(minutos)	75°C	Tiempo (minutos)	90°C
215	0.0486	77	0.0667	61	0.1188
410	0.0577	131	0.0785	121	0.1245
645	0.0652	191	0.0937	300	0.1392
1135	0.0773	386	0.1160	420	0.1595
1465	0.0853	620	0.1331	1210	0.2749
1915	0.0930	1115	0.1634	1460	0.2951
2760	0.1051	1445	0.1794	1785	0.3289
3215	0.1143	1890	0.1978	2581	0.3932
4020	0.1205	2735	0.2283	4260	0.5071
4740	0.1294	3191	0.2647	5960	0.5809
5945	0.1355	4000	0.2941		
6006	0.1378	4720	0.3156		
6970	0.1445	5472	0.3241		
7466	0.1488	5985	0.3385		
8380	0.1566	6945	0.3624		
9001	0.1603	7445	0.3737		
9810	0.1667	8360	0.3921		
		8980	0.4030		

Solución

1.-Demuestre que el proceso esta controlado por difusión.

Si, el proceso esta controlado por la reacción química, los datos experimentales deben ajustarse a la siguiente ecuación:

$$1 - (1 - \alpha)^{2/3} = kt \text{ -----(1)}$$

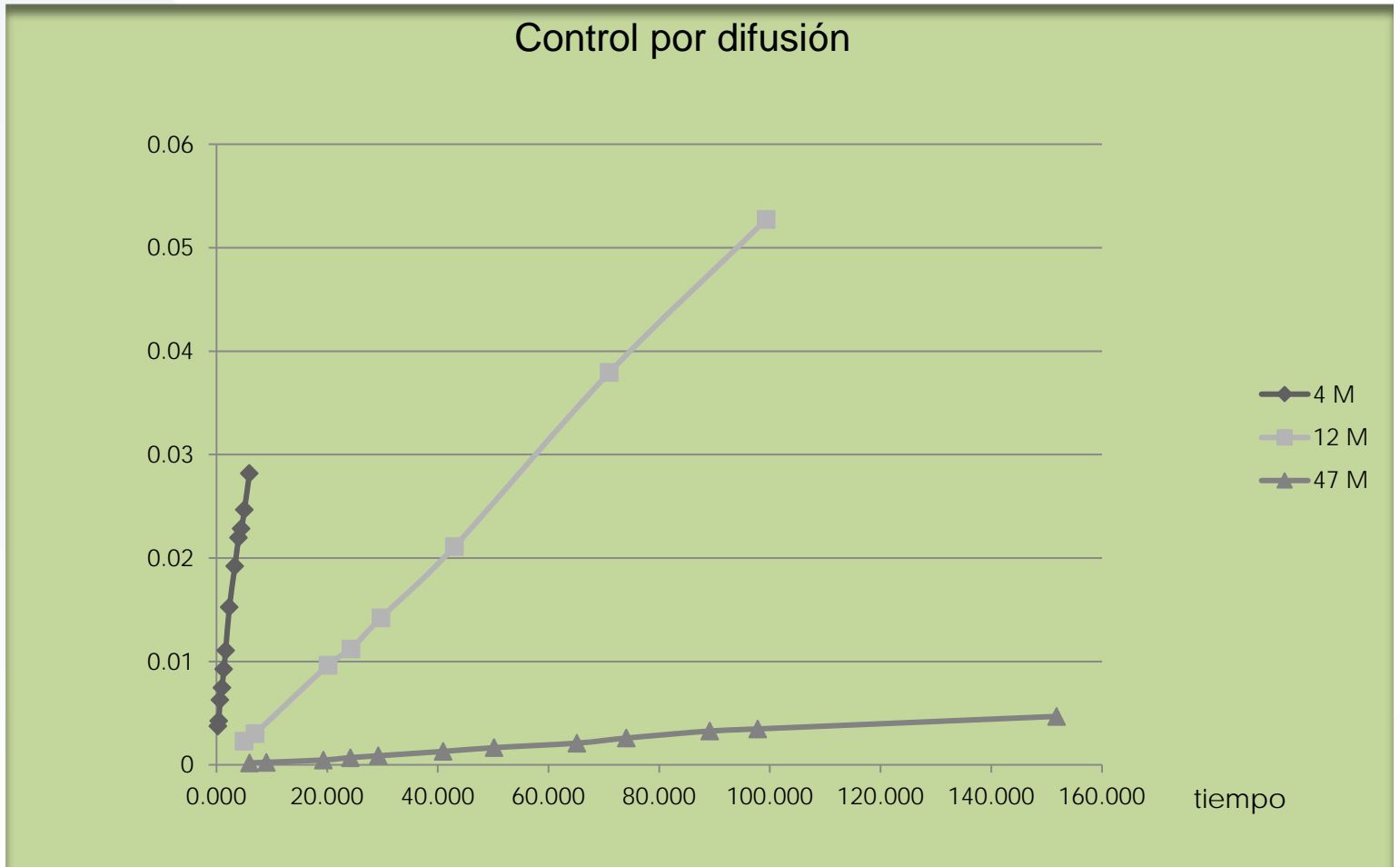
Si el proceso esta controlado por difusión, la ecuación que se ajustar será.

$$1 - 2/3\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = kt \text{ -----(2)}$$

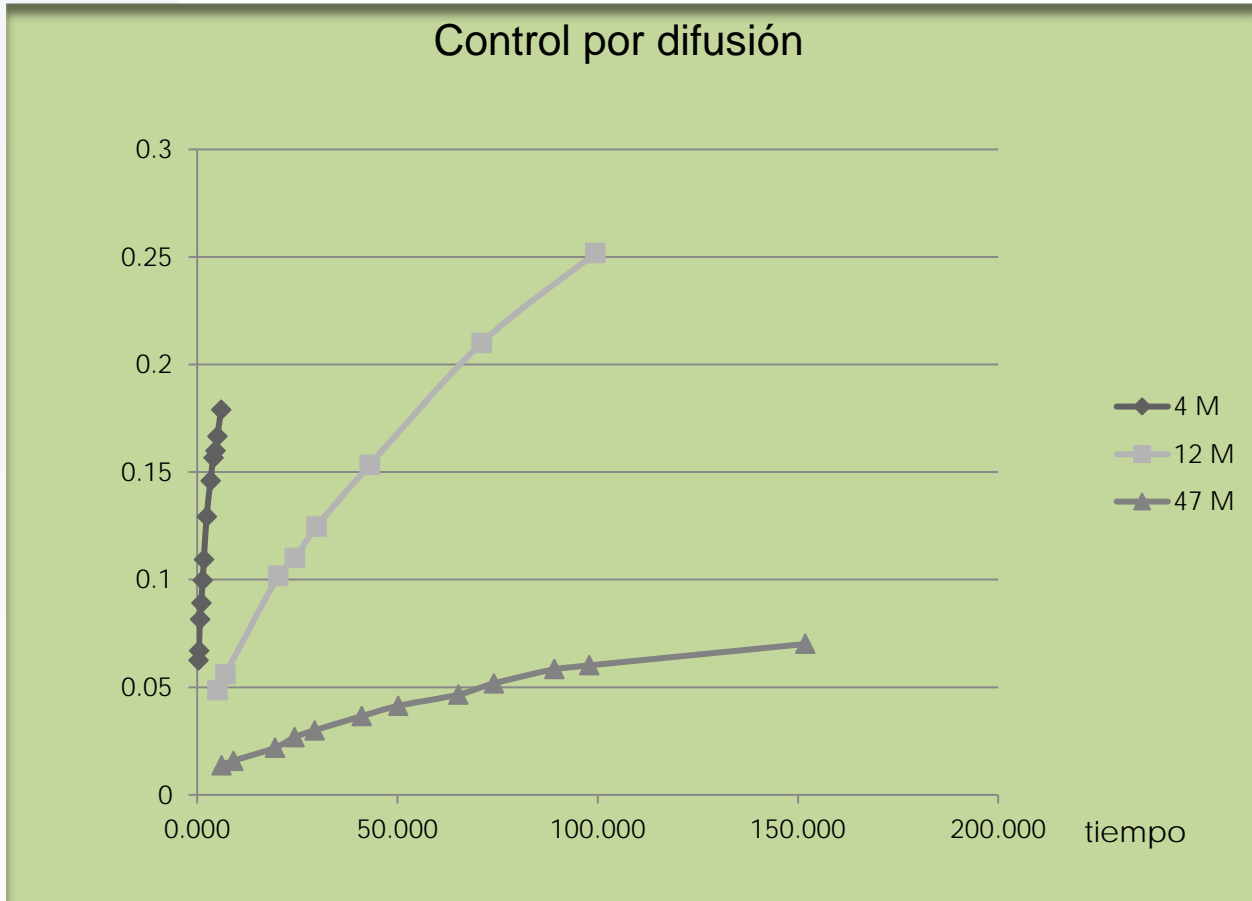
Sustituyendo los valores se obtiene la siguiente información.

t(hr)	α	Ecuación 1	Ecuación 2	t(hr)	α	Ecuación 1	Ecuación 2	t(hr)	α	Ecuación 1	Ecuación 2
0.250	0.1760	0.06249037	0.003742361	5.00	0.139	0.04866301	0.00229126	6.02	0.0405	0.01368646	0.00018561
0.417	0.1874	0.06683393	0.004267753	7.00	0.159	0.05608693	0.00302812	9.02	0.0466	0.01578107	0.00024642
0.667	0.2252	0.081533746	0.006286408	20.17	0.275	0.10164911	0.00963235	19.35	0.0639	0.02177052	0.00046708
1.000	0.2439	0.088983144	0.007448288	24.33	0.295	0.10998695	0.01121011	24.23	0.0779	0.02667172	0.00069873
1.333	0.2700	0.099588665	0.009259429	29.75	0.329	0.12453086	0.01422046	29.25	0.0871	0.02991959	0.00087733
1.667	0.2933	0.109272152	0.011070568	43.02	0.393	0.15329999	0.0210991	41.00	0.1055	0.03648137	0.00129852
2.333	0.3396	0.129165376	0.015247057	71.00	0.507	0.21002083	0.03793291	50.18	0.1189	0.04131691	0.00166007
3.333	0.3770	0.145924988	0.019222541	99.33	0.581	0.25170759	0.05272513	65.13	0.1332	0.04653161	0.00209802
4.000	0.4000	0.156567335	0.021954672					74.06	0.1474	0.0517669	0.00258733
4.500	0.4070	0.15986019	0.022831766					89.17	0.1650	0.05833703	0.00327085
5.033	0.4211	0.166572455	0.024665194					97.83	0.1698	0.06014488	0.00347236
5.950	0.4463	0.178845568	0.028172066					151.82	0.1959	0.07009906	0.00468424

Graficando: $1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = kt$ vs t



Graficando $1 - (1 - \alpha)^{2/3} = kt$ **vs** t



2.-Determine el valor promedio mejor del coeficiente de difusión en $\frac{cm^2}{segundo}$

$$k = \frac{2VDC}{\sigma r^2}$$

$$D = \frac{k \sigma r^2}{2VDC} = 0.08718 kr.^2$$

V=Volumen molar

$V=M/\rho=(183.51g/mol)/4glcc=45.878 g/mol$

D=Coeficiente de difusión $\frac{cm^2}{segundo}$

C= Concentración de la solución=0.5M

r=Factor estequiometrico=4

r.=radio inicial

Sustituyendo se obtiene:

✓ 4 μ

$$k = \frac{0.0219546 - 0.009259}{4.0 - 1.333} = 0.0047603 \frac{cm}{hr} = 1.3223 \times 10^{-6} \frac{cm}{seg}$$

$$D = 0.08718(1.3223 \times 10^{-6})(4 \times 10^{-6})^2 = 1.8446 \times 10^{-14} \frac{cm^2}{seg}$$

✓ 12 μ

$$k = \frac{0.021099 - 0.0030281}{43.02 - 7.00} = 0.00050169 \frac{cm}{hr} = 1.39358 \times 10^{-7} \frac{cm}{seg}$$

✓ 47 μ

$$k = \frac{0.0034724 - 0.0024642}{97.83 - 9.02} = 0.000363245 \frac{cm}{hr} = 1.0090143 \times 10^{-8} \frac{cm}{seg}$$

$$\bar{D} = 1.8458629 \times 10^{-14}$$

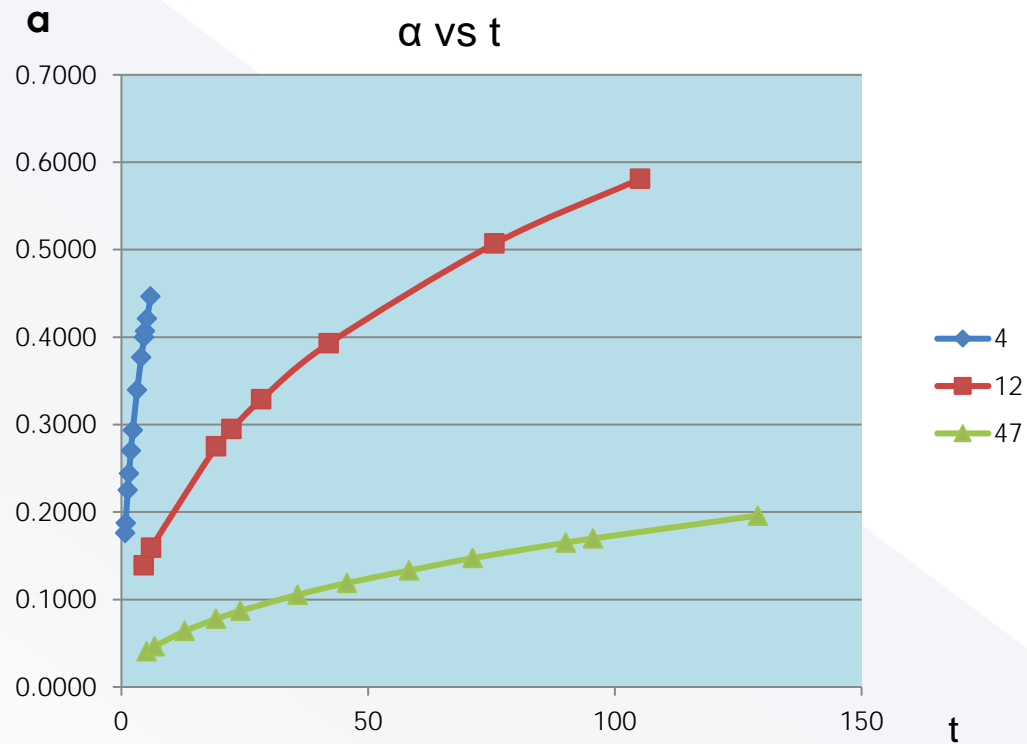
3.- Grafique α vs t(hr) para cada fracción de tamaño. También grafique los datos experimentales.

4μ	
α	t
0.1760	0.786100
0.1874	0.896500
0.2252	1.320600
0.2439	1.564680
0.2700	1.945140
0.2933	2.325600
0.3396	3.202970
0.3770	4.038124
0.4000	4.612064
0.4070	4.796320
0.4211	5.181460
0.4463	5.918170

12μ	
α	t
0.139	4.567163
0.159	6.035800
0.275	19.199700
0.295	22.344700
0.329	28.344900
0.393	42.055800
0.507	75.610430
0.581	105.094900

47μ	
α	t
0.0405	5.109774
0.0466	6.783851
0.0639	12.858260
0.0779	19.235778
0.0871	24.152294
0.1055	35.747220
0.1189	45.701940
0.1332	58.296740
0.1474	71.227410
0.1650	90.043910
0.1698	95.593880
0.1959	128.954300

$$t = \frac{1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}}{k}$$



$$m_1 = \frac{0.17884 - 0.145925}{5.95 - 3.333} = 0.0125773$$

4.- Determine la energía de activación experimental usando una grafica de Arrhenius.

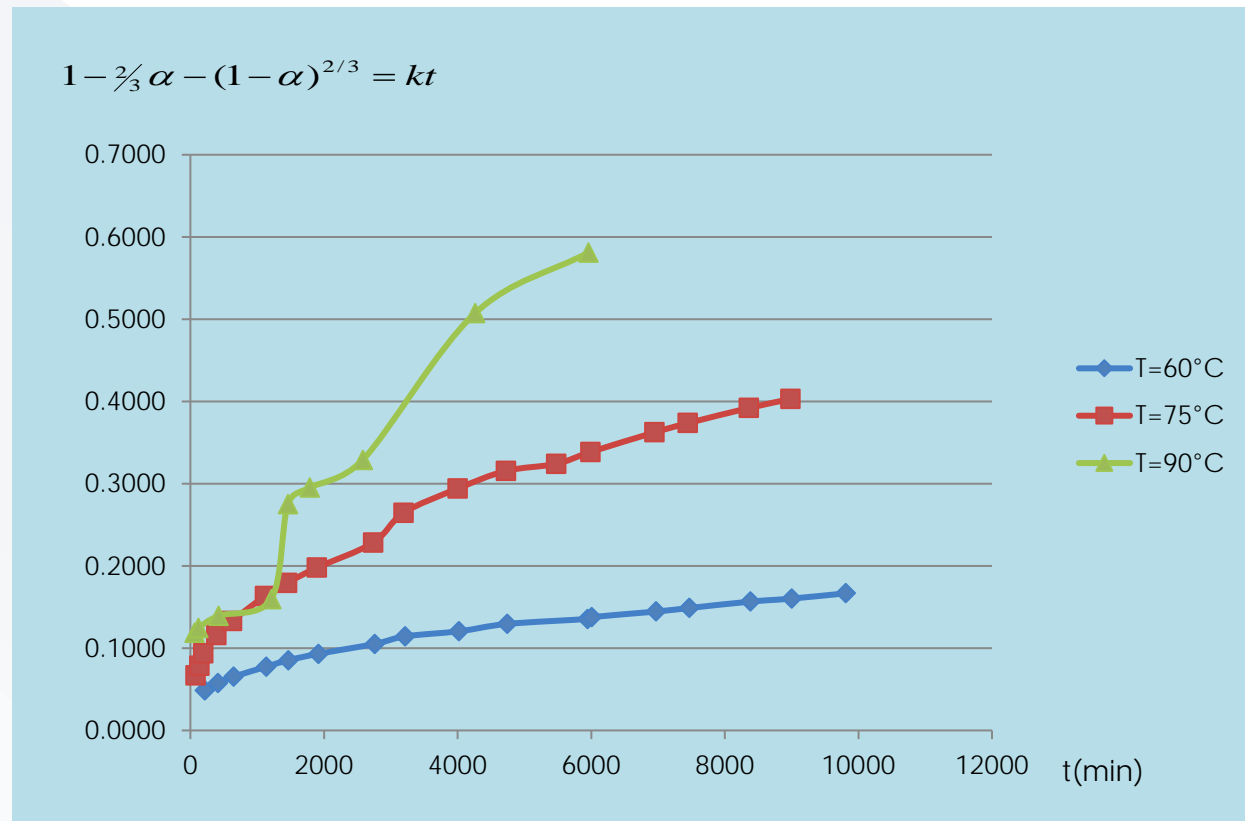
T=60°C	
Tiempo (minutos)	α
215	0.0486
410	0.0577
645	0.0652
1135	0.0773
1465	0.0853
1915	0.0930
2760	0.1051
3215	0.1143
4020	0.1205
4740	0.1294
5945	0.1355
6006	0.1378
6970	0.1445
7466	0.1488
8380	0.1566
9001	0.1603
9810	0.1667

T=75°C	
Tiempo(minutos)	α
77	0.0667
131	0.0785
191	0.0937
386	0.1160
620	0.1331
1115	0.1634
1445	0.1794
1890	0.1978
2735	0.2283
3191	0.2647
4000	0.2941
4720	0.3156
5472	0.3241
5985	0.3385
6945	0.3624
7445	0.3737
8360	0.3921
8980	0.4030

T=90°C	
Tiempo (minutos)	α
61	0.1188
121	0.1245
420	0.1392
1210	0.1595
1460	0.2749
1785	0.2951
2581	0.3289
4260	0.5071
5960	0.5809

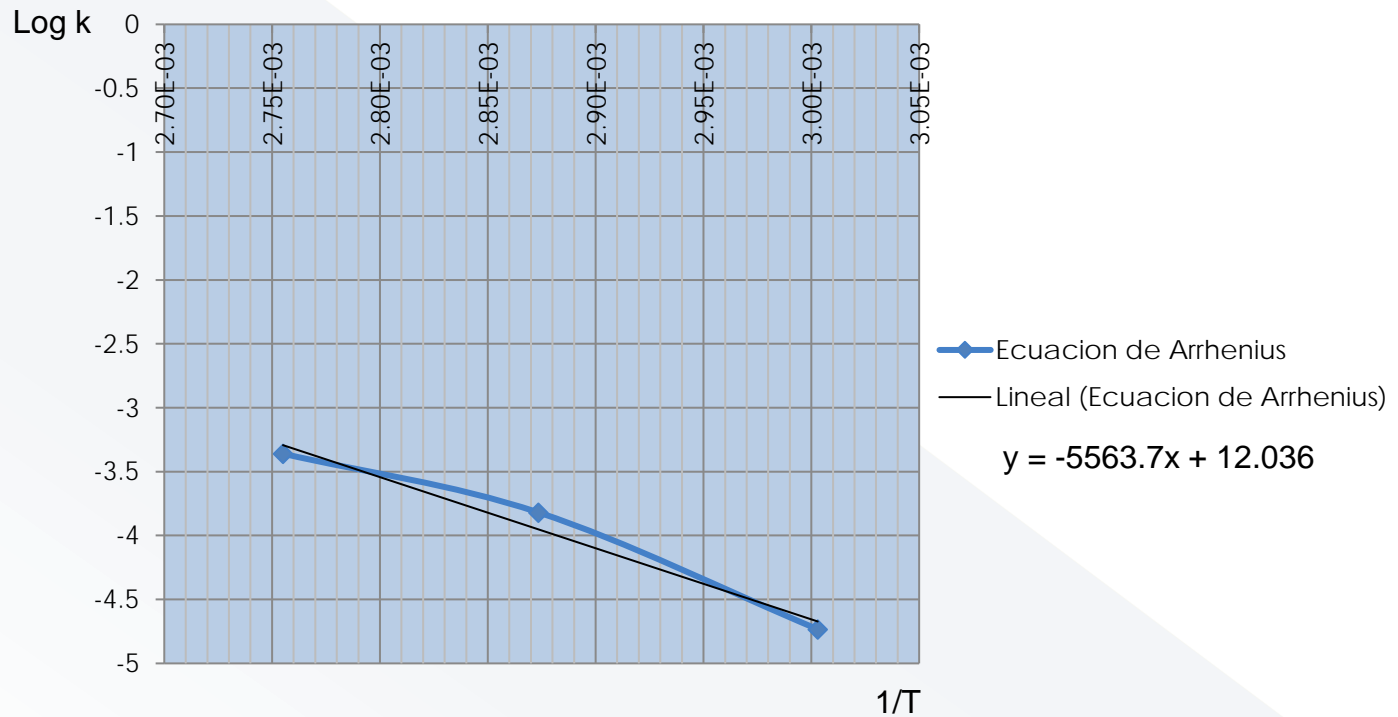
k(cm/hr)	log (t)	T	1/T
1.84E-05	-4.734	333	3.00E-03
1.52E-04	-3.82	348	2.87E-03
4.37E-04	-3.36	363	2.76E-03

Graficando;



Graficando; log k vs 1/T

Ecuacion de Arrhenius



Utilizando la ecuación de Arrhenius;

$$m = \frac{-1.54 - (-0.774)}{3.003 \times 10^{-3} - 2.755 \times 10^{-3}} = -5.5403 \times 10^{-3}$$

$$m = \frac{-\Delta E}{2.303R}$$

$$m = -5.5403 \times 10^3 (2.303)(1.987) = 25352.80 \frac{\text{Cal}}{\text{mol}}$$

$$m = -25.35280 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

5.-Usando la dependencia de la temperatura para D, muestre sus curvas teóricas para medidas de 12μ a las tres temperaturas dadas comparadas con los datos actuales.

$$D = \frac{k\sigma r^2}{2VC}$$

✓ T=60°C

$$D = (1.845 \times 10^{-5})(12 \times 10^{-4})^2 (2.88 \times 10^{-2}) = 7.651584 \times 10^{-13} \frac{\text{cm}^2}{\text{hr}}$$

$$D = 2.12544 \times 10^{-16} \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}}$$

✓ T=75°C

$$D = (1.52000 \times 10^{-4})(4.1472 \times 10^{-8}) = 6.30374 \times 10^{-12} \frac{\text{cm}^2}{\text{hr}}$$

$$D = 1.75 \times 10^{-15} \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}}$$

✓ T=90°C

$$D = (4.37100 \times 10^{-4})(4.1472 \times 10^{-8}) = 1.81232 \times 10^{-11} \frac{\text{cm}^2}{\text{hr}}$$

$$D = 5.03424 \times 10^{-15} \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}}$$

Sustituyendo en la formula, se obtienen los datos de tiempo para las diferentes temperaturas.

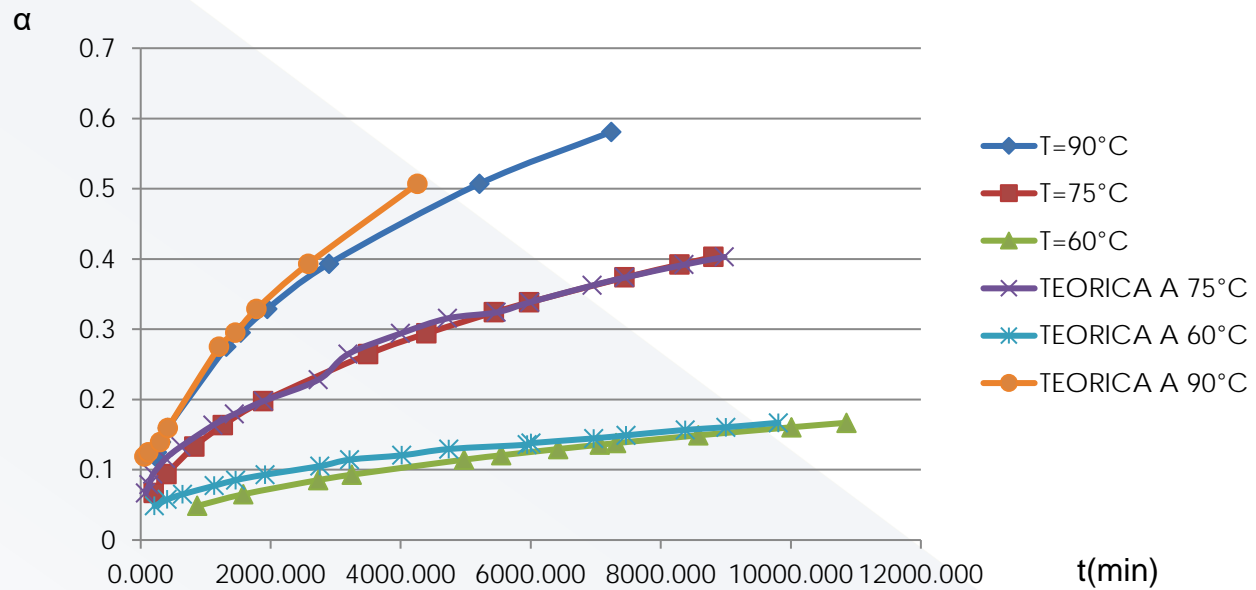
$$t = \frac{1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}}{k}$$

T=60°C	
α	t
0.0486	872.80
0.0652	1583.22
0.0853	2734.00
0.9300	3250.90
0.1143	4976.17
0.1205	5547.14
0.1294	6424.90
0.1355	7066.20
0.1378	7314.69
0.1488	8577.86
0.1603	10012.52
0.1667	10858.26

T=75°C	
α	t
0.0667	201.188
0.0937	402.124
0.1331	827.050
0.1634	1265.430
0.1978	1887.240
0.2647	3502.050
0.2941	4396.750
0.3241	5432.840
0.3385	5976.980
0.3737	7441.920
0.3921	8287.500
0.4030	8812.380

T=90°C	
α	t
0.1188	227.636
0.1245	250.690
0.1392	315.660
0.1595	418.667
0.2749	1322.115
0.2951	1540.970
0.3289	1952.046
0.3932	2901.540
0.5071	5212.910
0.5809	7239.400

Grafica α vs t(min)



a) La disolución de calcopirita fue evaluada a diferentes presiones de oxígeno, mostrar que los datos que se muestran a continuación se adecuen a la siguiente expresión;

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{K_{exp}}{r_0} t$$

$$K_{exp} = K_c \left[\frac{k_a k_h P_{O_2}}{k_a k_h P_{O_2} + 1} \right]$$

Evaluar la constante de la velocidad K_c y el producto $K_a k_h$.
 La temperatura en este caso es 175°C y el tamaño de partícula es 65x100 mallas.

t(min)	Peso de Calcopirita(g)			
	Po ₂ (atm)			
	4	7	12	20
0	21.5	19.25	22.42	20.45
10	18.65	15.31	15.83	12.52
20	16.08	11.95	10.68	6.96
30	13.75	9.12	6.79	3.35
40	11.65	6.78	3.98	1.28
50	9.78	4.87	2.08	0.3
60	8.12	3.26	0.91	0.02
70	6.67	2.2	0.29	

b).- Hacer una grafica de K_{exp} como una función de la presión de oxígeno. Usando K_a , K_h y K_{exp} dibujar la curva a través de estos datos la cual es predeterminada por la expresión para K_{exp} .

c).- Derivar una expresión para la longitud de tiempo para la disolución completa de partículas de calcopirita como una función del tamaño inicial de la partícula y de la presión de oxígeno.

CINÉTICA

ELECTROQUÍMICA

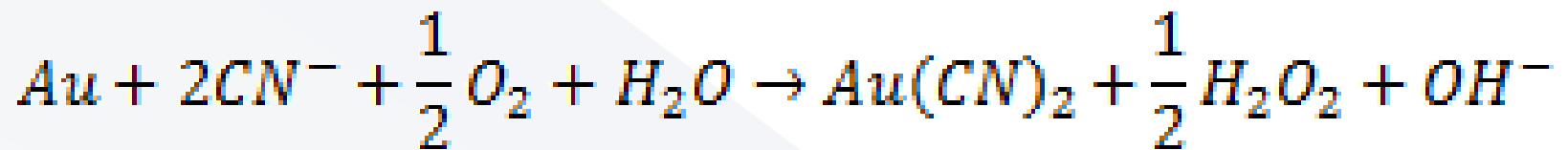
- El intercambio de electrones para uno o más elementos da lugar a un cambio del estado de oxidación o valencia del elemento.

- En las reacciones redox , la pérdida de electrones por un elemento (oxidación) debe ir acompañada por una correspondiente ganancia de electrones por otro elemento(reducción). La reacción puede ser dividida en dos partes , la parte de la oxidación de la reacción redox se llama la media celda anódica, mientras que la parte de la reducción de la reacción redox es llamada la media celda catódica.

- Las reacciones electroquímicas son reacciones heterogéneas redox únicas en el hecho que la transferencia de carga no ocurre en la misma posición física sino más bien las reacciones de media celda están separadas por una distancia finita por lo que la fase sólida debe ser un conductor eléctrico.

PROBLEMA

- La oxidación de oro con oxígeno en presencia de cianuro ocurre de acuerdo a la reacción:



- Si la disolución de oro ocurre mediante un mecanismo electroquímico.
- a) Mostrar las reacciones que ocurren en la zona anódica y en la zona catódica.

- b) Si el transporte de masa de iones oxígeno o cianuro a las zonas catódica o anódica, respectivamente, pueden considerarse importantes en este sistema, derivar una expresión para la velocidad si ocurriera la transferencia del control anódico o control catódico.
- c) Calcular la reacción $[CN^-]/[O_2]$ bajo estas condiciones y comparar la respuesta con los valores observados 4.5 – 7.5 para mostrar que este mecanismo es el control de la velocidad.

- d) Usando esta información calcular la mínima concentración de ion cianuro requerida para prevenir el control anódico cuando $P_{O_2}=1$ atm
A 25°C $D_{O_2}=2.76 \times 10^{-5}$ cm^2/seg $D_{\text{CN}^-}=1.83 \times 10^{-5}$ cm^2/seg

- e) Cuál será la etapa controlante baja cada una de las siguientes condiciones
 - 1.2×10^{-4} M O_2 y 4×10^{-4} M $\text{Ca}(\text{CN})_2$
 - 0.1 atm de presión parcial de oxígeno y 6×10^{-4} M NaCN
 - 0.18 atm de presión parcial de oxígeno y 0.01% peso $\text{Ca}(\text{CN})_2$

TRANSFERENCIA DE MASA (HIDRODINÁMICA)

TRANSFERENCIA DE MASA (HIDRODINÁMICA)

DISCO ROTATORIO

El sistema de disco rotatorio ha sido usado con éxito en el estudio cuantitativo de la cinética de los electrodos. cinética de concentración y cinética de reacciones.

de acuerdo a Riddiford

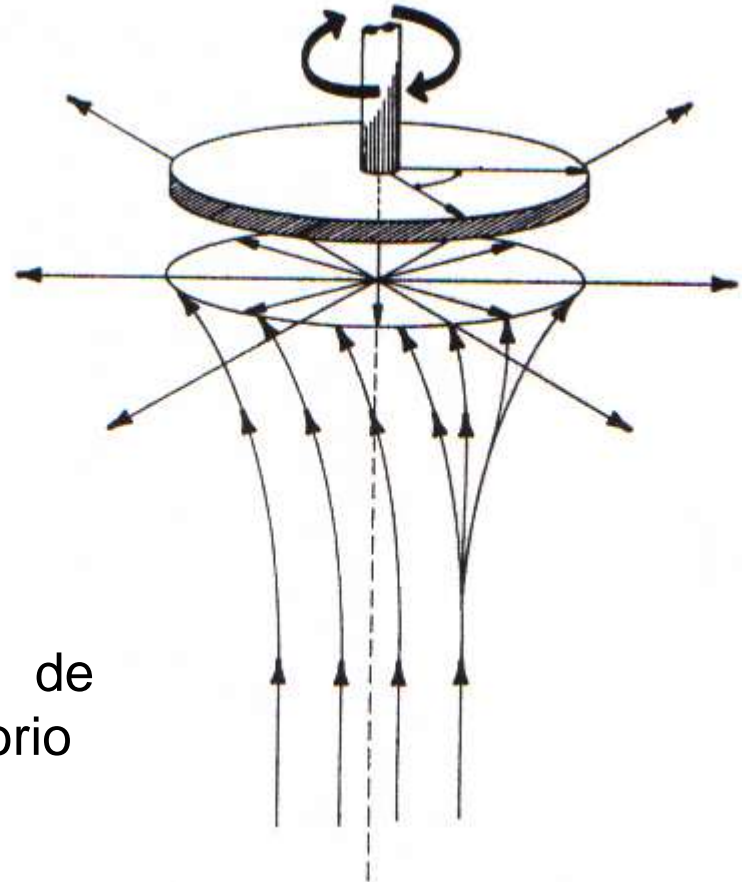


diagrama esquemático del flujo de fluidos de un sistema de disco giratorio

El análisis de sistema empieza por considerar la ecuación de Navier-Stokes en coordenadas cilíndricas para flujo de líquido cercano a un disco plano a $y=0$. Los componentes de la velocidad son v_y , v_θ y v_r las ecuaciones pueden ser explícitamente determinados para las siguientes consideraciones simplificadas.

- 1.- $\frac{dv}{dt} = 0$; fluido incomprensible a estado estacionario.
- 2.- los componentes de la velocidad son independientes de θ a causa de la simetría axial, y
- 3.- v_y es independiente de r

Las condiciones límite para este sistema pueden establecerse por el hecho que cerca de la superficie del disco el fluido se mueve en rotación con el disco, mientras que en una área lejana al disco, el fluido es lanzado radialmente en flujo laminar paralelo a el plano del disco.

Consecuentemente a valores mas grandes de "y" este flujo radial debe ser balanceado por un flujo axial a medida que "y" se aproxima al infinito de este modo se obtienen dos condiciones limite

⊙ 1.- $y = 0$ $v_r = 0$ $v_\theta = \omega r$ $v_y = 0$

⊙ 2.- $y = \infty$ $v_r = 0$ $v_\theta = 0$ $v_y = \text{constante}$

Bajo estas condiciones la ecuación de Navier-Stokes es reducida dando lugar a los siguientes componentes de la velocidad.

$$v_r = r \omega F(\gamma); \quad v_\theta = r \omega G(\gamma); \quad v_y = (\nu \omega)^{1/2} H(\gamma)$$

A distancias lejanas de la superficie del disco el flujo de fluido hacia la superficie del disco a velocidad constante:

$$v_y = -0.886 (\omega \nu)^{1/2}$$

El signo negativo es indicativo del sistema coordinado establecido y el vector de velocidad es dirigido hacia el disco. A medida que el fluido es considerado más cercano a la superficie del disco, la magnitud de v_y es reducida y los componentes de la velocidad v_θ y v_r aumentan. En cierto punto, v_r alcanza un máximo y empieza a disminuir en magnitud.

Finalmente en la superficie $y=0$ el único componente de la velocidad prevalente es v_θ

En estado estacionario la ecuación de flujo es

$$D_i \frac{d^2 C}{dy^2} = v_y \frac{dC_i}{dy}$$

al integrar las condiciones límite

$$\begin{array}{l} y=0 \quad C=0 \quad V_y=0 \\ y=a \quad C=C_b \quad v_y = -0.886 (\omega v)^{1/2} \end{array}$$

se obtiene la expresión para el flujo de masa en la interface.

$$J_{y=0} = -D \left(\frac{dC}{dy} \right)_{y=0} = 0.62 \cdot D^{2/3} v^{-1/6} \omega^{1/2} C$$

el coeficiente de transferencia de masa es

$$K = 0.62 D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}$$

donde

ν = viscosidad cinemática = $\frac{\mu}{\rho}$

D= coeficiente de difusión (cm²/seg)

ω =velocidad angular (rad/seg)

	μ	ν (cm ² /seg)
agua	0.01	0.01
aire	1.8x10 ⁻⁴	0.150
mercurio	0.0156	0.0012
glicerina	8.5	6.8

CILINDRO ROTATORIO

La diferencia con el disco rotatorio radica que el flujo se convierte a turbulento a números de Reynolds muy bajos.

$$Re = \frac{v d}{\nu}$$

Donde

v es la velocidad periférica del cilindro.

d es el diámetro del cilindro y

ν es la viscosidad cinemática.

La transición de un cilindro rotatorio a flujo turbulento empieza a ocurrir a $Re \approx 10^1$ mientras que para el disco rotatorio la transición ocurre a $Re \approx 10^5$. Por ejemplo, para un cilindro de 2 cm \varnothing en agua a 25 °C, ($\nu = 10^{-2} \text{cm}^2/\text{seg}$), la velocidad periférica de 0.1 cm/seg. (≈ 1 rpm) se tendrá un flujo turbulento con un $Re=20$

El flujo de masa para un cilindro rotatorio es:

$$J = 0.079 v^{0.7} d^{-0.3} \nu^{-0.344} D^{0.644} C$$

J Flujo de masa (moles/cm² seg)

v velocidad periférica (cm/seg)

d diámetro del cilindro (cm)

ν viscosidad cinemática (cm²/seg)

D coeficiente de difusión (cm²/seg)

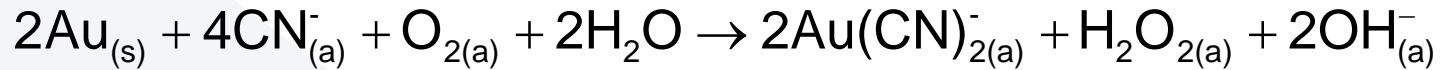
C concentración (moles/cm³)

el coeficiente de transferencia de masa

$$K = 0.079 v^{0.7} d^{-0.3} \nu^{-0.344} D^{0.644}$$

PROBLEMA

a) La oxidación de oro con oxígeno en presencia de ión cianuro se muestra a continuación



la rapidez específica de esta reacción esta dada por,

$$\text{rapidez} = -\frac{1}{2} \frac{V}{A} \frac{d[\text{Au}]}{dt} = -\frac{V}{A} \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$

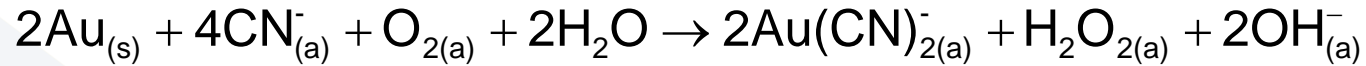
experimentalmente se encontró su valor igual a 12.7 micromoles/cm²-h cuando la reacción ocurrió sobre la superficie de un disco rotatorio de oro de 2 cm. de diámetro girando a 1500 rpm (ω). Si la concentración de oxígeno en este sistema es de 6 ppm (C) y la viscosidad cinemática (ν) de la solución es 0.996×10^{-2} cm²/seg, mostrar que este sistema esta controlado por transporte de masa.

El coeficiente de difusión de(D) oxígeno es $2.76 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{seg}$ de

$$J = 0.62 D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C$$

b) Calcular la rapidez de esta reacción sobre la superficie de un cilindro rotatorio de 1.5 cm de diámetro

Solución a)



$$\text{rapidez} = -\frac{1}{2} \frac{V}{A} \frac{d[\text{Au}]}{dt} = -\frac{V}{A} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = J$$

rapidez exp. = 12.7×10^{-6} moles/cm²hr

diámetro del disco = 2 cm

$\omega = 1500$ rpm

$$[\text{O}_2] = 6 \text{ ppm} = \frac{6 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3}{32 \text{ g/mol}} = 1.8750 \times 10^{-7} \text{ moles/cm}^3$$

$$v = 0.996 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{seg}$$

$$D_{\text{O}_2} = 2.76 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{seg}$$

$$J = 0.62 D^{2/3} v^{-1/6} \omega^{1/2} C$$

$$J = 0.62 (2.76 \times 10^{-5})^{2/3} (0.996 \times 10^{-2})^{-1/6} \left(\frac{1500}{60} * 2\pi \right)^{1/2} (1.8750 \times 10^{-7})$$

$$J = 2.8687 \times 10^{-9} \text{ moles/cm}^2 \text{ - seg} = 1.0327 \times 10^{-5} \text{ moles/cm}^2 \text{ - hr}$$

$$\text{rapidez} = J = 10.32 \text{ micromoles/cm}^2 \text{ - hr}$$

Solución b)

$$v = 1500 \frac{\pi d}{60} = 117.8 \frac{\text{cm}}{\text{seg}}$$

$$J = 0.079 v^{0.7} d^{-0.3} v^{-0.344} D^{0.644} C$$

$$v = 0.996 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{seg}$$

$$D_{\text{O}_2} = 2.76 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{seg}$$

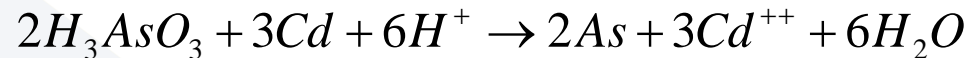
$$C_{\text{O}_2} = 6 \text{ ppm} = \frac{6 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3}{32 \text{ g/mol}} = 1.8750 \times 10^{-7} \text{ moles/cm}^3$$

$$J = 0.079 (117.8)^{0.7} (1.5)^{-0.3} (0.996 \times 10^{-2})^{-0.344} (2.76 \times 10^{-5})^{0.644} (1.87 \times 10^{-7})$$

$$J = 7.52 \text{ micromoles}$$

Problema:

La reducción de ácido arsenioso con cadmio ocurre de acuerdo a la siguiente reacción:



Mostrar que la constante de la velocidad para la reducción de ácido arsenioso sobre cadmio sigue la dependencia de la potencia preestablecida por la ecuación de Levich graficando los datos experimentales que se proporcionan a continuación.

Después de realizar esta grafica, mostrar la relación entre velocidad de reacción y velocidad rotacional la cual es preestablecida por la ecuación de Levich y comparar la curva esperada con los datos experimentales.

Velocidad rotacional (rpm)	Constante de la velocidad experimental (cm/hr)
0	0
64	4
215	7.9
540	15.1
720	19.2
980	24
1400	30
1850	27.8

Coeficientes de difusión:

$$Cd^{++} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{seg}$$

$$H_3AsO_3 = 1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{seg}$$

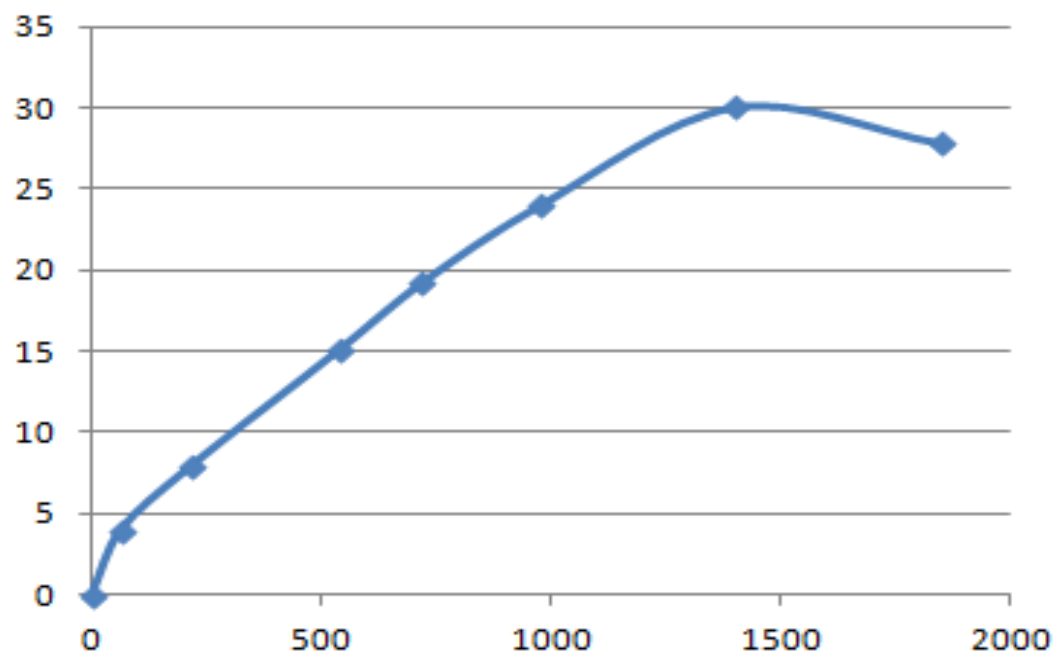
Viscosidad cinemática:

$$1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{seg}$$

$$J = 0.62D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C$$

Solucion

K (cm/seg)



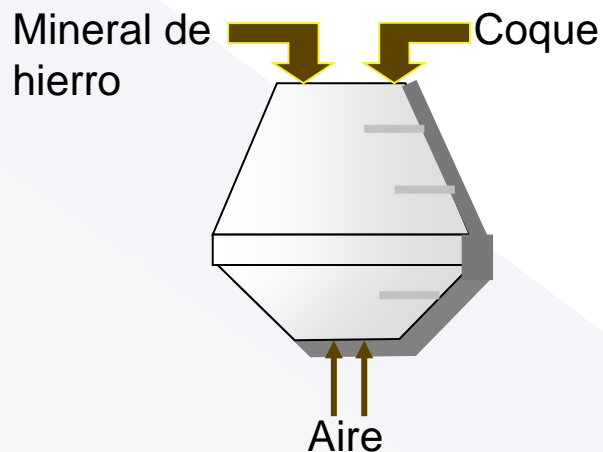
◆ Constante de la velocidad experimental (cm/hr)

$W^{(1/2)}$ (rad/seg)

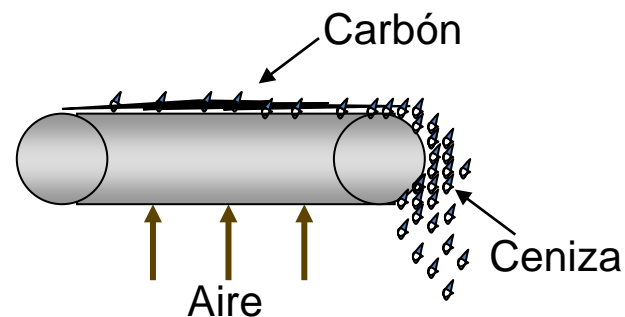
Diferentes tipos de contacto en las operaciones gas-sólido:

1. Flujo en pistón de sólido gas.
2. Flujo de sólidos en mezcla completa.
3. Operaciones semicontinuas.
4. Operaciones discontinuas.

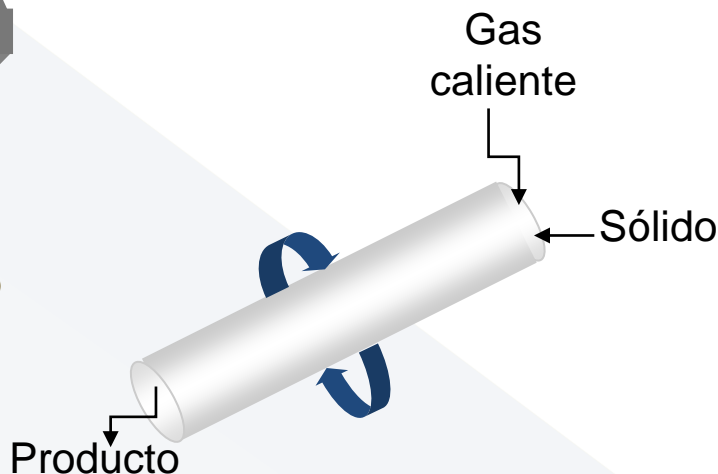
Fig. 12.13 Distintos tipos de contacto en reactores Sólido-fluido (a-c) flujo de pistón en contracorriente, en corriente cruzada, y en corriente directa (d) flujo intermedio de gas o flujo mixto de sólidos (e) funcionamiento semicontinuo.



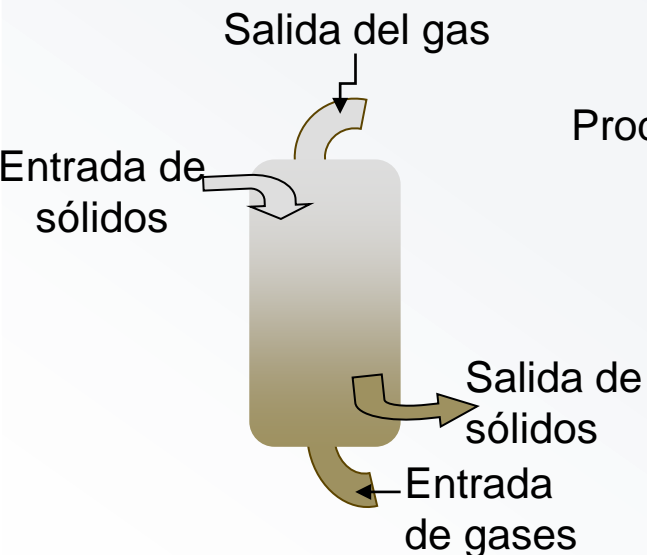
(a) Horno alto



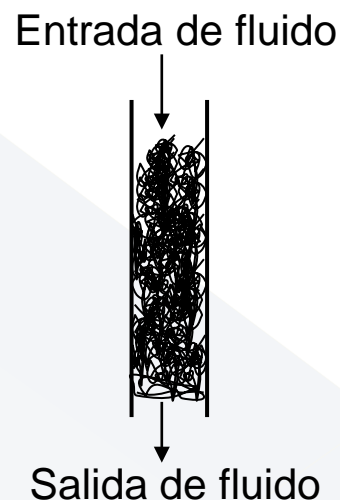
(b) Sistema móvil de alimentación para hornos de carbón



(c) Secador rotativo para materiales termo-sensibles



(d) Reactor de lecho fluidizado



(e) Lecho de intercambio de ión

1. Flujo en pistón de sólidos y gases.

Cuando los sólidos y los gases pasen a través de un reactor en flujo en pistón sus composiciones en la temperatura cambia a lo largo del reactor.

El conducto entre fases puede realizarse en varias formas:

- a) Flujo en contra corriente (Fig. a) como en los hornos de cuba y cemento.
- b) Flujo cruzado (Fig. b) cintas transportadoras de alimentación a los hornos.
- c) Flujo en corriente directa (Fig. c) secadores.

2.- Flujo de sólidos en mezcla completas.

El mejor ejemplo es un reactor de lecho fluidizado (Fig. d)

3.- Operaciones semicontinuas.

Un ejemplo es la columna de cambio iónico (Fig. e)

4.- Operaciones discontinuas.

Un ejemplo la disolución y reacción de un sólido en un fluido como es el caso del ataque de un sólido por un ácido.

Mezcla de partículas de tamaños diferentes (pero constante) con flujo en pistón en sólido.

Suponiendo que la disolución de partículas es una función de una distribución discreta (esta distribución se obtiene al medir el tamaño de partícula usando cribado).

Si F es la cantidad de sólidos que se está tratando por unidad de tiempo (caudal del sólido) y cuando la variación de la densidad del sólido es despreciable F será también el flujo de masa del sólido.

Sea $F(R_i)$ la cantidad de material de tamaño “ R_i ” que entra en el reactor y “ R_m ” el tamaño de las partículas mayores de la alimentación (para partícula que no cambia de tamaño).

$$F = \sum_{R_i=0}^{R_m} F(R_i) ; \quad \frac{cm^3}{seg} \quad \text{ó} \quad \frac{g}{seg}$$

Para flujo en pistón todos los sólidos permanecen en el reactor durante el mismo tiempo “ t_p ” .

Admitiendo lo anterior y conociendo la cinética para cualquiera de las resistencias controlantes puede calcularse la conversión

$X_B(R_i)$ para cualquier tamaño de “ R_i ”.

$$\left(\begin{array}{l} \text{valor medio de} \\ \text{la fracción de} \\ \text{"B" no convertida} \end{array} \right) = \sum_{\text{todos los tamaños}} \left(\begin{array}{l} \text{fracción del reactante "B"} \\ \text{no convertido en partículas} \\ \text{de tamaño } R_i \end{array} \right) \left(\begin{array}{l} \text{fracción de la} \\ \text{alimentación} \\ \text{de tamaño } R_i \end{array} \right)$$

En términos matemáticos:

$$1 - \bar{X}_B = \sum_{R_i=0}^{R_m} [1 - X_B(R_i)] \frac{F(R_i)}{F}, \quad 0 \leq X_B \leq 1$$

$$1 - \bar{X}_B = \sum_{R(tp=\tau)}^{R_m} [1 - X_B(R_i)] \frac{F(R_i)}{F}$$

- Siendo $R(t_p = \tau)$ el radio de la partícula mayor totalmente convertida en el reactor.

Problema

Una mezcla de tamaño de partículas en flujo en pistón, constituida por:

30% partículas de 50μ de radio

40% partículas de 100μ de radio

30% partículas de 200μ de radio

Se descarga sobre una parrilla móvil. El tiempo necesario para conversión completa de los tres tamaños de la alimentación es 5, 10 y 20 minutos respectivamente.

Calcular la conversión de los sólidos para tiempo de resistencia en reactor de 8 minutos.

30% partículas de 50 μ de radio, 5min para su conversión total

40% partículas de 100 μ de radio, 10 min para su conversión total

30% partículas de 200 μ de radio, 20min para su conversión total

¿conversión a 8 min.?

$$\bar{X}_B = \sum_{R_i=0}^{R_U} [1 - X_B(R_i)] \frac{F(R_i)}{F}$$

$$\frac{F(50\mu)}{F} = 0.3$$

$$\tau(50) = 5 \text{ minutos}$$

$$\frac{F(100\mu)}{F} = 0.4$$

$$\tau(100) = 10 \text{ minutos}$$

$$\frac{F(200\mu)}{F} = 0.3$$

$$\tau(200) = 20 \text{ minutos}$$

Debido a que el tiempo es directamente proporcional al tamaño de partícula, el sistema está controlado por una reacción química, por lo tanto:

$$1 - \bar{X}_B(Ri) = \left(1 - \frac{t_p}{\tau(R_i)}\right)^3$$

Aplicando al problema:

$$1 - \bar{X}_B = \left(1 - \frac{8 \text{ min}}{10}\right)^3 (0.4) + \left(1 - \frac{8}{20}\right)^3 (0.3) = 0.068$$

Por lo tanto la fracción no convertida de sólido es igual 93.2%

Flujo de una mezcla completa de partículas de un solo tamaño constante y gas de composición uniforme.

Este tipo de situación se presentan en reactor de lecho fluidizado como en la figura d. Como el tiempo de permanencia en el reactor no es el mismo para todas las partículas se calcula una conversión media \bar{X}_B de las partículas por lo que para los sólidos que salen del reactor se puede escribir lo siguiente;

$$\left(\text{valor medio de la fracción de B no convertida} \right) = \sum_{\substack{\text{partículas de} \\ \text{todas las coladas}}} \left(\begin{array}{l} \text{fracción del reactante no} \\ \text{convertido para partículas} \\ \text{que permanecen en el reactor} \\ \text{un tiempo comprendido entre} \\ \text{t y t+dt} \end{array} \right) \left(\begin{array}{l} \text{fracción de la corriente} \\ \text{de salida que ha permanecido} \\ \text{en el reactor un tiempo} \\ \text{comprendido entre} \\ \text{t y t+dt} \end{array} \right)$$

En términos matemáticos:

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^{\alpha} (1 - X_B) E dt \quad X_B \leq 1$$

E es la distribución de edades de salida de los sólidos en el reactor:

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^{\tau} (1 - X_B) E dt$$

Para el flujo en mezcla completa de sólidos con un tiempo medio de \bar{t} de residencia en el reactor.

$$E = \frac{e^{-\frac{t}{\bar{t}}}}{\bar{t}}$$

Por lo tanto para flujo de sólidos de tamaño único en mezcla completa que resulta totalmente convertido en el tiempo τ tenemos:

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^{\tau} (1 - X_B) \frac{e^{-\frac{t}{\bar{t}}}}{\bar{t}} dt$$

Esta ecuación puede integrarse para distintas resistencias controlantes.

Si la resistencia controlante es la película gaseosa se tiene:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{rc}{R} \right)^3 = X_B$$

Combinando las dos ecuaciones anteriores:

$$(1 - X_B) = \int_0^{\tau} \left(1 - \frac{t}{\tau} \right) \frac{e^{-\frac{t}{\tau}}}{t} dt$$

Al integrar por partes:

$$\bar{X}_B = \frac{\bar{t}}{\tau} \left(1 - e^{-\tau/\bar{t}} \right)$$

O en su forma equivalente desarrollada, utilizada para valores grandes de:

$$\frac{\bar{t}}{\tau}$$

$$1 - \bar{X}_B = \frac{1}{2} \frac{\tau}{\bar{t}} - \frac{1}{3!} \left(\frac{\tau}{\bar{t}} \right)^2 + \frac{1}{4!} \left(\frac{\tau}{\bar{t}} \right)^3$$

Si la resistencia controlante es la de reacción química se tiene:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}}$$

Combinando las ecuaciones:

$$(1 - \bar{X}_B) = \int_0^{\tau} \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^3 \frac{e^{-\frac{t}{\tau}}}{t} dt$$

Integrando por partes (fórmula de recurrencia)

$$\bar{X}_B = 3 \frac{\bar{t}}{\tau} - 6 \left(\frac{\bar{t}}{\tau}\right)^2 + 6 \left(\frac{\bar{t}}{\tau}\right)^3 \left(1 - e^{-\frac{\tau}{\bar{t}}}\right)$$

O en su forma equivalente, usada para valores grandes de $\frac{t}{\tau}$

$$1 - \bar{X}_B = \frac{1}{4} \frac{\tau}{t} - \frac{1}{20} \left(\frac{\tau}{t} \right)^2 + \frac{1}{120} \left(\frac{\tau}{t} \right)^3$$

Si la resistencia controlante es la difusión a través de la ceniza se tiene:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B)$$

Combinando las ecuaciones:

$$1 - \bar{X}_B = \frac{1}{5} \frac{\tau}{t} - \frac{19}{420} \left(\frac{\tau}{t} \right)^2 + \frac{41}{4620} \left(\frac{\tau}{t} \right)^3 - 0.00149 \left(\frac{\tau}{t} \right)^4 + \dots$$

Ejemplo:

La conversión de una alimentación de tamaño único en un reactor de flujo en mezcla completa .

Se tostaron partículas de pirrotita (FeS) y se encontró que el tiempo necesario para la conversión completa se relacionaba con el tamaño de las partículas del modo siguiente:

$$\tau \propto R^{1.5}$$

Durante la reacción las partículas permanecen como sólidos consistentes, el tiempo de alimentación es de 20 min y el tiempo medio de paso por el reactor es de 60 min .

Calcular la fracción de sulfuro sin convertir.

Solución

Si la resistencia controlante es la de reacción química tendremos.

$$t \propto R$$

Si la resistencia controlante es la de difusión a través de la ceniza.

$$t \propto R^2$$

El flujo de sólidos en un lecho fluidizado se aproxima al de mezcla completa. Experimentalmente se encuentra que el exponente a que esta elevado el diámetro esta comprendido entre esos dos valores.

Por lo tanto la etapa controlante R.Q.

$$1 - \bar{X}_B = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{3} \right) - \frac{1}{20} \left(\frac{1}{3} \right)^2 + \frac{1}{120} \left(\frac{1}{3} \right)^3 = 0.078$$

Cuando: Etapa controlante Difusión

$$1 - \bar{X}_B = \frac{1}{5} \left(\frac{1}{3} \right) - \frac{19}{420} \left(\frac{1}{3} \right)^2 + \frac{41}{4620} \left(\frac{1}{3} \right)^3 = 0.062$$

Por consiguiente la fracción de sulfuro que queda sin reaccionar esta comprendido entre 6.2% y 7.8% cuyo valor medio es;

$$1 - \bar{X}_B = 0.07$$

Reacciones heterogéneas a elevada temperatura

En términos generales las reacciones heterogéneas involucran las siguientes etapas:

1. Transporte de los reactantes hacia la interfase de reacción.
2. Reacción en la interfase
3. Transporte de los productos de la reacción de la interfase hacia el exterior.

Las etapas 1 y 3 son similares a los procesos de difusión y su velocidad esta gobernada por la teoría de difusión.

La etapa 2 obedece a la reacción química y es dependiente de la temperatura de acuerdo a la ecuación de Arrhenius.

En muchos procesos metalúrgicos la temperatura es elevada y la velocidad de reacción en la interfase también es elevada. De aquí que la velocidad de transporte de las sustancias es de considerable importancia en muchos procesos metalúrgicos.

Velocidad de Oxidación de carbón en horno de hogar abierto

El oxígeno de la escoria se difunde a través de una capa delgada o película de metal y es mezclada por convección.

De la primera ley de Fick , la rapidez de transferencia de oxígeno a través de un área unitaria de la capa en términos de masa por unidad de tiempo es

$$\frac{[\text{O}]_{se} - [\text{O}]_p}{100\Delta l} \rho$$

- Considerando que un átomo de carbón reacciona con un átomo de oxígeno la velocidad de consumo de carbón es de 12/16. Cada unidad de carbón reaccionado viene de un volumen de sección transversal unitaria de longitud igual a la profundidad del baño por lo que la disminución del porcentaje de carbón es:

$$\frac{100}{l\rho}$$

$$-\frac{dc}{dt} = D \frac{[O]_{se} - [O]}{l\Delta l} \frac{12}{16}$$

- l = profundidad del baño
 Δl = espesor de la película

Para las condiciones de procesamiento se usan los siguientes valores aproximados

$$[O]_{se} = 0.23\% \text{ (limite de solubilidad a } 1600^{\circ}\text{C)}$$

$$[O] = 0.04\%$$

$$l = 76 \text{ cm (valor promedio de la profundidad del ba\~no)}$$

$$\Delta L = 0.003 \text{ cm (Samarin, A.M. y L.A.Shvartzman, J.Phys.Chem. 1941 (1948) vol.21 (vol.22).)}$$

$$D = 3 \times 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}}$$

(esta difusividad de oxigeno es seleccionada como intermedia entre la de C, S, Mn, P, Si)

$$-\frac{d[c]}{dt} = 3 \times 10^{-4} \left(\frac{0.19}{76 \times 0.003} \right) \frac{12}{16} = 1.87 \times 10^{-4} \% / \text{seg}$$

$$= 0.67\% / \text{hr}$$

La velocidad de descarburización de aceros en los hornos de hogar abierto esta controlada por la difusión de oxígeno a través de una delgada capa de metal de una escoria oxidante para la reacción con carbón.

Aplicando la teoría de difusión, la velocidad de descarburización $-\frac{d[c]}{dt}$ esta dada por:

$$-\frac{d[c]}{dt} = D \left[\frac{[O]_{sat} - [O]}{l\Delta L} \right] \frac{12}{16} \% \text{por. seg} \quad \text{-----(1)}$$

Donde:

$[O]_{sat}$ = Concentración de oxígeno en la interfase, peso %

$[O]$ = Concentración de oxígeno en el baño principal, peso %

l = Profundidad del baño, cm.

ΔL = Espesor de la capa metálica rica en oxígeno en contacto con la escoria, cm.

D = Coeficiente de difusión de oxígeno, cm^2/seg .

La velocidad de oxidación de metal esta generalmente controlada por difusión de ión metal ó ión oxígeno a través de la capa de óxido. Las velocidades de oxidación de la mayoría de los metales en un rango intermedio de temperaturas siguen la ley de la velocidad parabólica;

$$-\frac{dy}{dt} = \frac{k'}{y} \quad \text{-----} \quad (2)$$

Donde:

y = Espesor de la capa de óxido

k' = Constante

t = Tiempo

Integrando la ecuación (2) ,

$$y^2 = 2k't + A' \quad \text{-----} \quad (3)$$

Donde: **A' es una constante de integración**

Considerando que el aumento en peso debido a la oxidación, Δm es proporcional a el espesor y :

$$\Delta m^2 = 2Kt + A \quad \text{-----} \quad (4)$$

Donde:

K es la constante de la velocidad parabólica y A es una constante

Ejemplo:

Calcular la velocidad de descarburización en % por h para un baño de acero de 40 cm de profundidad en un horno de hogar abierto a partir de los datos siguientes:

- a) La diferencia del contenido de oxígeno en la interfase escoria-metal y en el baño principal = 0.04%
- b) El espesor de la capa de metal rica en oxígeno = 0.004 cm
- c) El coeficiente de difusión de oxígeno = $2 \times 10^{-4}\text{ cm}^2/\text{seg}$

Usando la ecuación (1):

$$-\frac{d[c]}{dt} = \frac{2 \times 10^{-4} \times 0.04 \times 12}{40 \times 0.004 \times 16}$$

$$= 0.375 \times 10^{-4} \% \text{ seg}$$

$$= 0.375 \times 10^{-4} \times 60 \times 60 \% \text{ hora}$$

$$= 1350 \times 10^{-4} \% / \text{h}$$

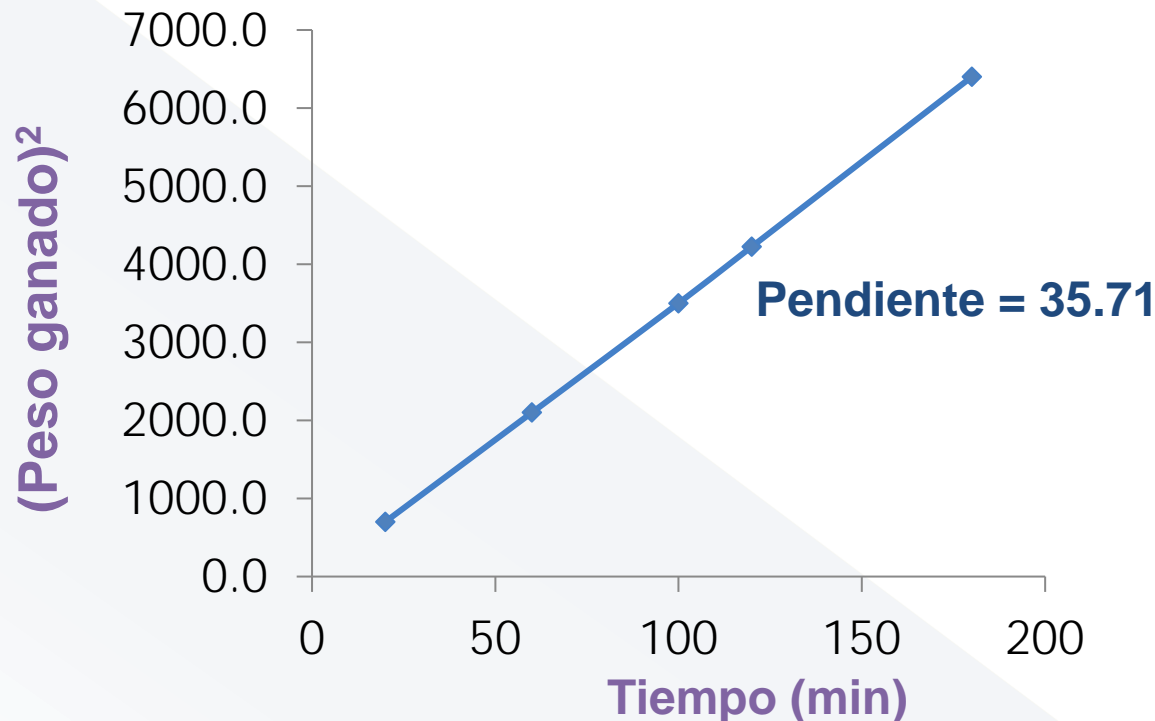
La velocidad de descarburización es 0.135 %/h

Ejemplo:

Los siguientes datos fueron obtenidos durante la oxidación de Niobio en una atmosfera de oxígeno puro a 200°C:

Peso ganado mg/cm ²	t (min)
(26.45)	20
(45.82)	60
(59.16)	100
(65.00)	120
(80.00)	180

De acuerdo a la ecuación (4) al graficar $(\text{peso ganado})^2$, Δm^2 contra el t , se va a obtener una línea recta con una pendiente igual a: $2K$

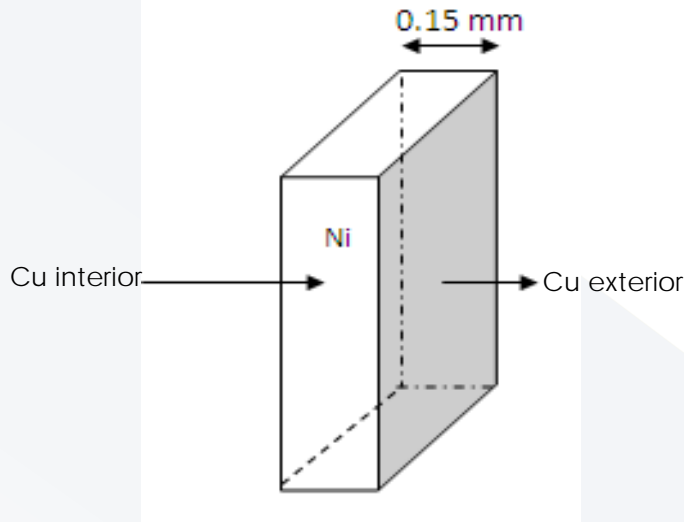


La pendiente es igual a 35.71 y la constante de la velocidad parabólica es 17.85 mg²/cm⁴/min

Problema

- Se tiene una placa delgada de níquel (0.15 mm de espesor). A través de esta placa de níquel, se hace difundir cobre. El cobre entra en el níquel a razón de 5×10^{-7} mole/m²/s, y sale del mismo por el extremo opuesto a razón de 2×10^{-7} mole/m²/s. Las masas moleculares del níquel y el cobre son 58.7 g/mole y 63.5 g/mole respectivamente. Las densidades de estos metales son 8.75 g/cm³ para el níquel y 8.81 g/cm³ para el cobre.
- ¿Cuál es la rapidez promedio del incremento de la fracción mol del cobre en el níquel?

$$J_{\text{Cu}} = -D_{\text{Cu-Ni}} A \frac{d[\text{Cu}]}{dx} \dots\dots\dots(1)$$



La ecuación (1) representa el flux molar de cobre en níquel. Al realizar el balance molar de cobre en níquel resulta en:

$$\frac{dn_{\text{Cu}}}{dt} = J_{\text{Cu exterior}} - J_{\text{Cu interior}} (\text{Area de transferencia}) \dots\dots\dots(2)$$

Para llegar a la ecuación 2 y poder manipularla, se han hecho las siguientes consideraciones:

- ⦿ El flux molar de cobre ocurre en 1 dimensión (x).
- ⦿ El área de transferencia es 1m² (para propósitos de cálculo).

$$\frac{dn_{Cu}}{dt} = D J_{Cu} \times \text{area} = (5-2) 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \times 1 \text{m}^2$$

$$\frac{dn_{Cu}}{dt} = 3 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{s}}$$

El número total de moles de Ni en la placa es:

$$n_{Ni} = \frac{V_{Ni} \rho_{Ni}}{M_{Ni}} = \frac{(0.15 \times 10^{-3}) (1) \text{m}^3 \times 8750 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}{0.0587 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}} = 22.4 \text{ mol}$$

Si se considera que la fracción molar del cobre en níquel es demasiado pequeña, el número total de moles de níquel y cobre se puede aproximar al número de moles de níquel i.e.

$n_{\text{total}} = n_{Ni} = n_{Ni} + n_{Cu}$ entonces, la variación de la fracción mol del cobre es:

$$\frac{dx_{Cu}}{dt} = \frac{1}{n_{Ni}} \cdot \frac{dn_{Cu}}{dt} = \frac{1}{22.4 \text{ mol}} \cdot 3 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{s}}$$

$$\frac{dx_{Cu}}{dt} = 1.34 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$$