

CINÉTICA DE LAS REACCIONES HETEROGÉNEAS

Prof. Mario Rodriguez

mrodriguez@uncu.edu.ar

Introducción

La velocidad de la reacción:



$$\text{Velocidad de reacción} = \frac{\text{cantidad de sustancia transformada}}{\text{tiempo de observación}}$$

En el caso límite, cuando $(C_2 - C_1)$ $(t_2 - t_1)$ se vuelven muy pequeños, entonces:

$$\text{Velocidad de reacción} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$$

$$\text{Velocidad de reacción} = \frac{dC}{dt}$$

Energía de activación

Consideremos la reacción:



$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k}{k'} = K$$

Donde: K es la constante de equilibrio. Vant, Hoff en 1886 dedujo la ecuación,

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

$$k = A e^{(E/RT)}$$

Ejemplo:

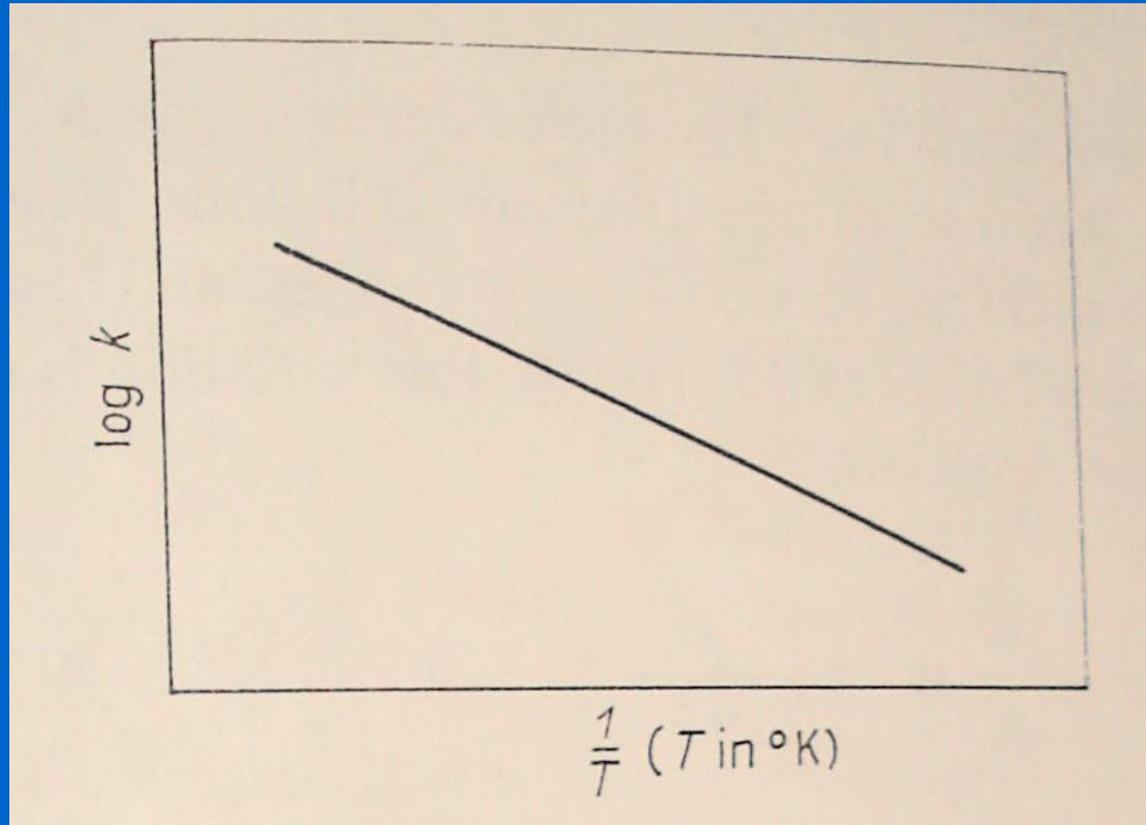


Figura 1. Gráfica de Arrhenius.

Las velocidades de reacción pueden clasificarse en una de las siguientes categorías:

1) La velocidad es constante: esto ocurre sólo en el caso especial de una reacción heterogénea entre un sólido y un fluido, siempre que:

- a) La concentración del reactivo sea constante;**
- b) El área superficial del sólido no cambia durante el proceso.**

2) La velocidad disminuye con en el tiempo, ésto puede ser debido a:

- a) Disminución de la concentración de uno de los reactivos;**
- b) Disminución de la superficie de uno de los reactivos;**
- c) Un producto de la reacción forma una película protectora en la superficie de un reactivo sólido**

3) La velocidad aumenta con el tiempo: estas reacciones se llaman autocatalíticas; el producto de la reacción también reacciona con la sustancia en cuestión.

Las velocidades de reacción varían desde lentas a extremadamente rápidas; por lo tanto, es evidente que se deben conocer los factores necesarios para que una reacción finalice en un tiempo mínimo. Así, deben considerarse los siguientes factores:

- 1) Efecto de la concentración de reactivo.**
- 2) Efecto de la temperatura.**
- 3) Efecto de la agitación o el caudal de gas.**
- 4) Efecto del tamaño de partícula.**

CARACTERÍSTICAS DE LAS REACCIONES HETEROGÉNEAS

La presencia de una interfase

Una reacción heterogénea se caracteriza por tener una interfase entre los reactivos.

Por ejemplo, en una reacción sólido-gas la interfase es la superficie exterior del sólido en contacto con el gas. Para una reacción líquido-líquido, la interfase es la superficie de contacto entre los dos líquidos inmiscibles.

Naturaleza de la interfase

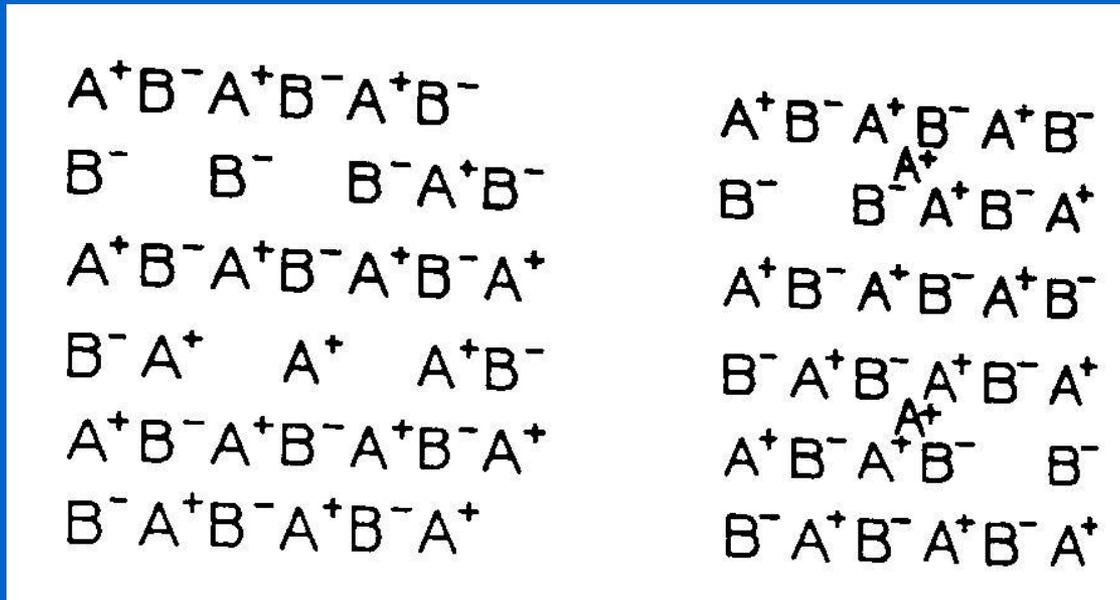
Para reacciones que involucran sólidos (gas-sólido, sólido-líquido y sólido-sólido), la naturaleza de la interfase desempeña un papel importante en la determinación de la cinética de los procesos. Esto se debe a la presencia de defectos en la red y vacancias.

En un cristal ideal de tipo AB, en el cero absoluto el número de átomos de A es exactamente igual al número de átomos de B. A T por encima del 0 K, las vibraciones térmicas de los átomos hacen posible la ocurrencia de defectos en la red, llamados, defectos de Schottky y de Frenkel.

En los cristales que contienen defectos ya sean de Schottky o Frenkel, el número de átomos de A todavía es igual al número de átomos de B y el compuesto se dice que es estequiométrico.

Un defecto de Schottky consiste en un sitio con vacantes catiónicas y un sitio con vacantes aniónicas; es decir, ambos, catión y anión, están incompletos en la red. Los átomos que faltan se consideran que han migrado a la superficie del cristal.

Un defecto de Frenkel consiste en una única vacante en la red (ya sea de cationes o de aniones) y el átomo que debería haber ocupado ese sitio se encuentra ocupando la posición intersticial.



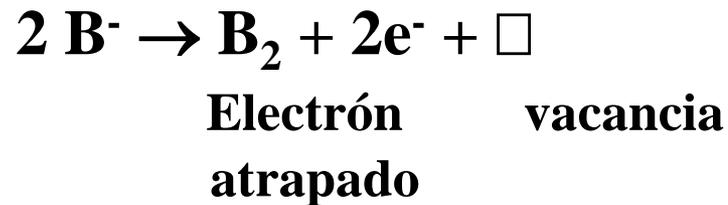
Defecto de Schottky
Defecto de Frenkel
Figura 4. Defectos estequiométricos en la red

Hay un grupo de compuestos en los que algunos sitios de la red pueden estar desocupados y entonces, el número de átomos de A no es exactamente igual al número de átomos de B. Estos son los compuestos no estequiométricos. El dióxido de U, que suele escribirse UO_2 , en realidad se refiere a una fase que tiene la misma estructura cristalina y puede variar en su composición entre UO_2 y $\text{UO}_{2,30}$, sin un cambio notable en el tipo de cristal. El sulfuro de Fe, que se suele escribirse FeS , existe realmente en el rango de composición $\text{Fe}_{1,00}\text{S}$ a $\text{Fe}_{0,88}\text{S}$.

Hay cuatro tipos de compuestos no estequiométricos (Fig. 5):

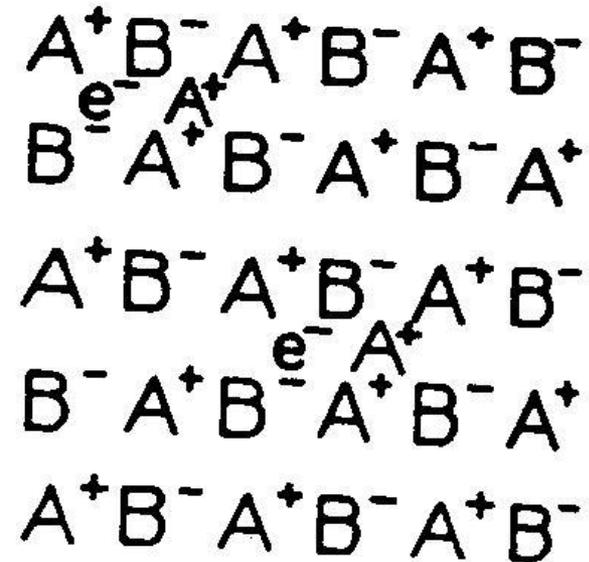
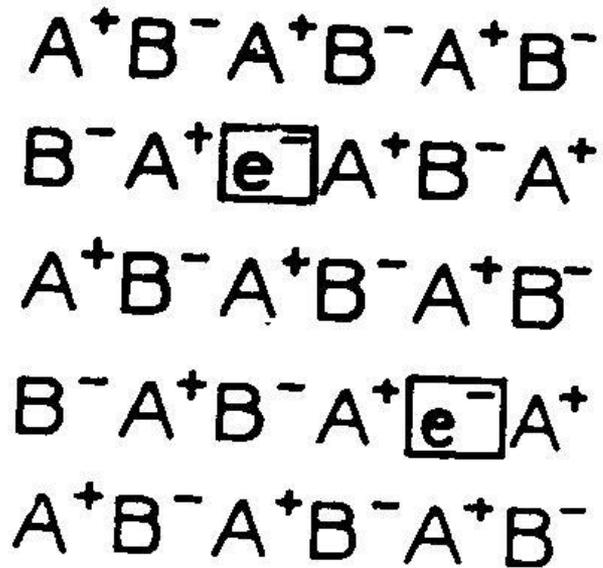
1) Deficiencia no metálica:

a) Los átomos no metálicos se quitan de la red cristalina dejando vacantes y conduciendo a un exceso del metal. Los electrones que se asociaron con el anión permanecen atrapados en las vacantes. El proceso puede ser representado.



Ejemplos: KCl, NaCl, KBr, δ -TiO, ThO₂, CeO₂, PbS.

b) Los átomos del no metal se pierden de la red cristalina y los electrones previamente asociados con ellos se quedan, pero el exceso de iones metálicos los obligan, a ocupar los sitios intersticiales. Así, los electrones libres se encuentran atrapados en las cercanías de estos cationes intersticiales. Ejemplos: ZnO, CdO.



Tipo (a)

Tipo (b)

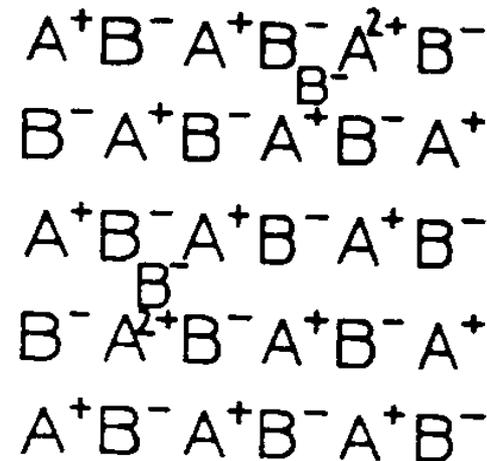
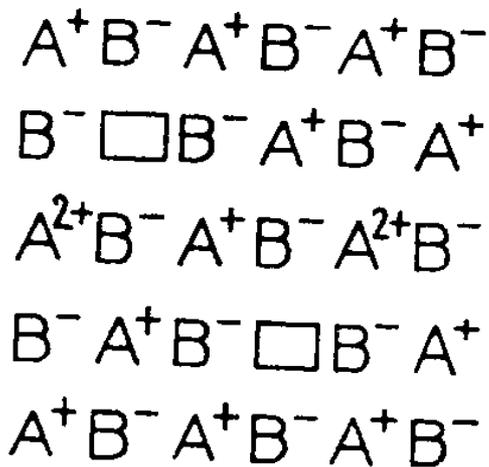
Deficiencia no metálica

2) Exceso no metálico:

- a) La red adquiere átomos adicionales del no metal, que se convierten en aniones al ganar electrones como resultado de la oxidación de algunos de los iones de metal a un estado de oxidación más alto:



- b) La red adquiere átomos adicionales del no metal, el cual pasa a ser anión al ganar electrones como resultado de la oxidación de algunos de los iones del metal. Los aniones adicionales, sin embargo, ocupan posiciones intersticiales. Ejemplo: UO_2 .



Tipo (a)

Tipo (b)

Exceso no metálico

Fig. 5. Defectos no estequiométricos en la red

Se observa que los tipos 1(a) y 1(b) contienen electrones libres, mientras que los tipos 2(a) y 2(b) no poseen. Los electrones atrapados pueden ser excitados a un nivel superior de energía y, por consiguiente, exhibir una coloración. Estos electrones son más móviles y pueden moverse a través de toda la red. En consecuencia, estos compuestos son semiconductores. Son de tipo n, es decir, electrones normales de tipo de conducción.

Para los tipos 2(a) y 2(b) sólo se encuentra que los compuestos de estos metales, pueden mostrar \neq estados de oxidación en sus compuestos. Los de este tipo son también semiconductores, pero involucran un mecanismo \neq , ya que no contienen electrones libres. Aquí, la conductividad se debe a la presencia de \neq estados de oxidación, por lo tanto una disminución en la diferencia de potencial puede hacer que un electrón pueda cambiar de un ion en el estado de oxidación inferior a un ion en el estado de oxidación más alto. Este tipo de semiconductividad se llama de tipo p, es decir, la conducción agujero positivo.

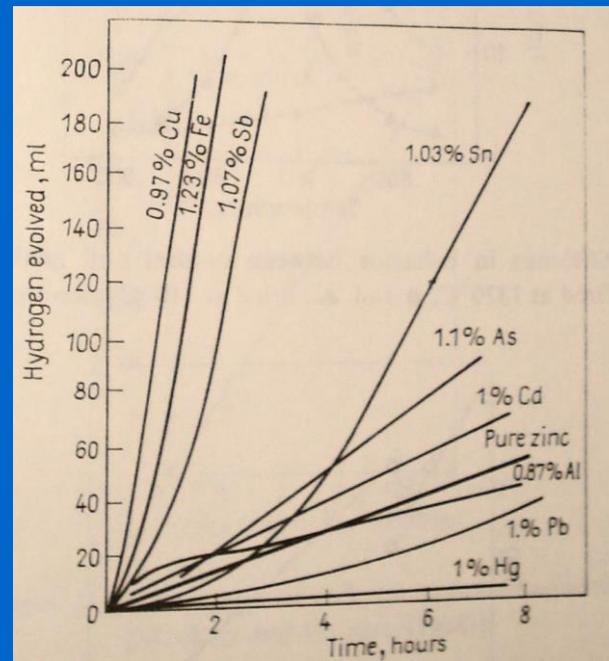


Figura 6. Efecto de los constituyentes minoritarios en la corrosión de Zn por H_2SO_4 0,5 N. Vondráček and Izak-Kristo (1925).¹⁵

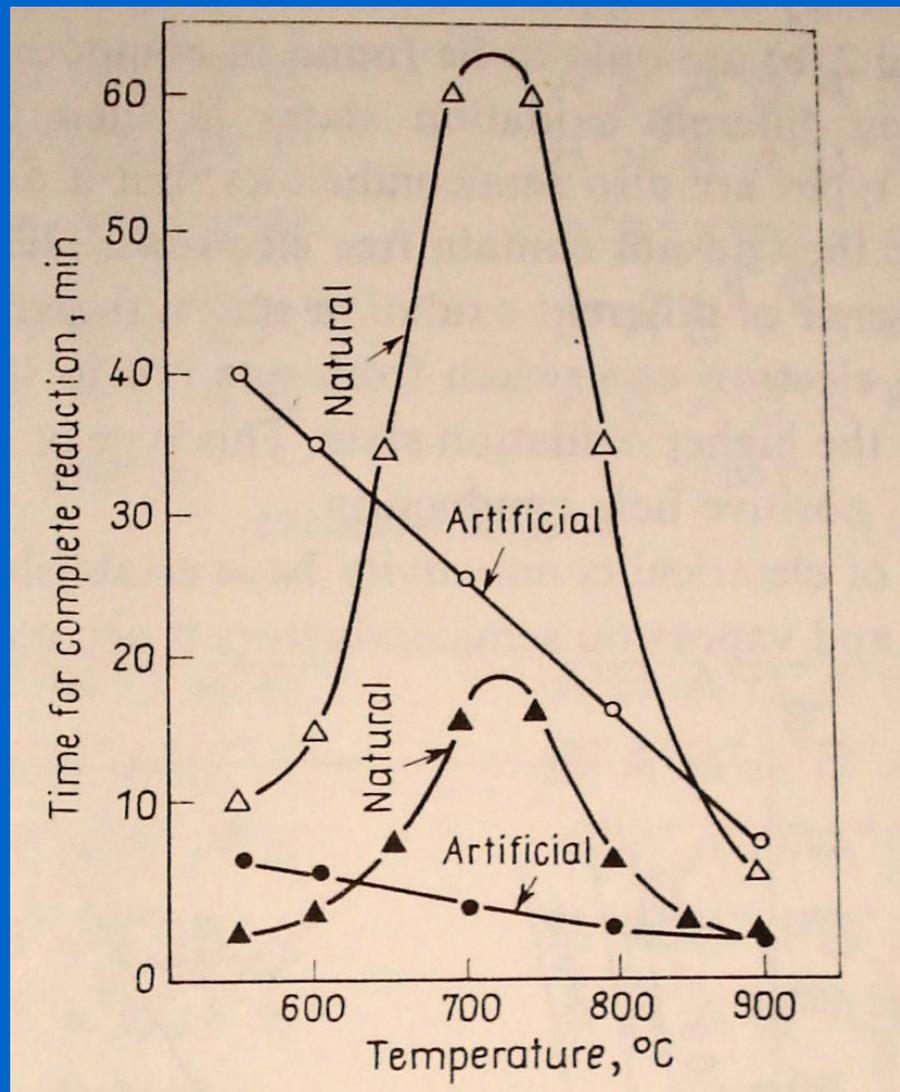


Figura 7. Diferencia de comportamiento entre Fe₂O₃ natural y artificial. O y Δ, calcinados a 1370, • y ▲, secados a 110°C, Henderson (1961).

Además, la estructura reticular de un sólido también influye en su velocidad de reacción. Por ejemplo α -Fe, que es centrado en el cuerpo, tiene una velocidad de reacción con CO_2 saturado con agua, diferente de la de γ -Fe, que es cúbico centrado en la cara. (Fig. 8).

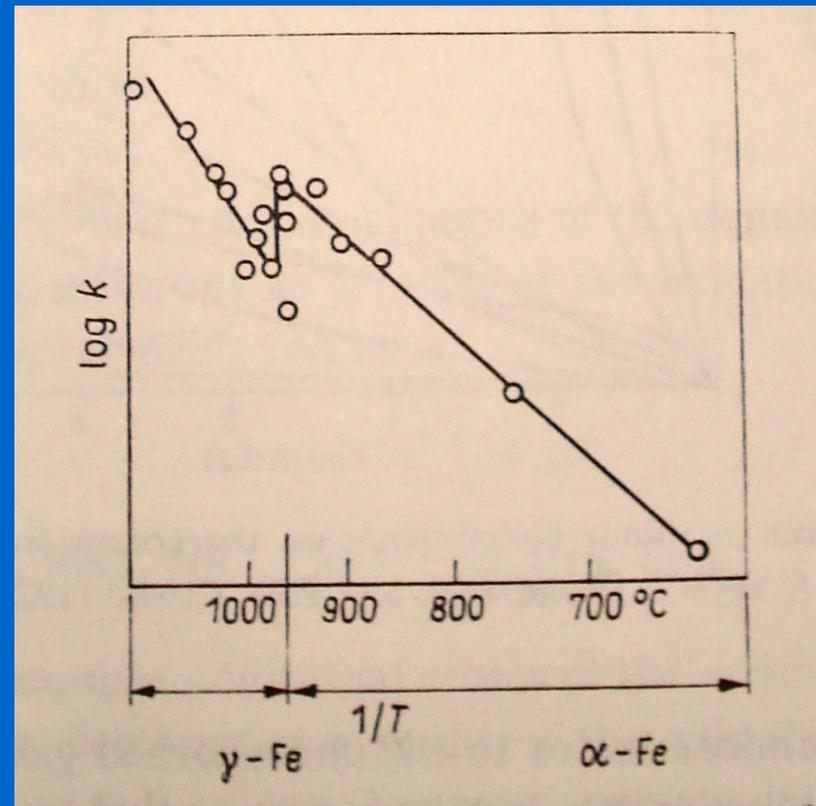


Figura 8. Efecto de la transición $\alpha \rightarrow \gamma$ en la velocidad de reacción de hierro con el CO_2 saturado con agua, Fischbeck y Salzer (1935).

Área de la interfase

Dado que en las reacciones heterogéneas las moléculas que reaccionan son transferidas de una fase a otra, la velocidad de transferencia dependerá de la superficie de la interfase. Por tanto, en las reacciones que implican sólidos, las partículas finas reaccionarán más rápido que las más grandes, debido a su gran área superficial (Fig. 9)

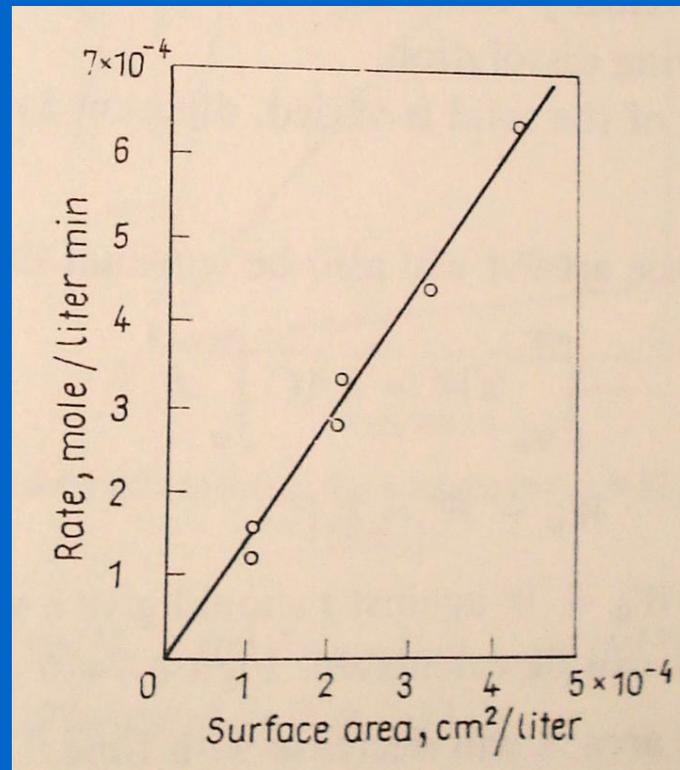


Figura 9. Efecto del área superficial de FeS₂ sobre su velocidad de oxidación acuosa, Mackay and Halpern (1958).

Geometría de la interfase

Consideremos una reacción sólido-líquido; por ejemplo, un metal que se disuelve en un ácido. Suponiendo que la concentración de ácido se mantiene constante, entonces:

$$\text{Velocidad de reacción} = - \frac{dW}{dt} = k A C$$

donde: W es el peso del sólido en el tiempo t ; A , su superficie; C , es la concentración del ácido; k , la constante de velocidad y el signo negativo indica una disminución del peso durante la disolución

Cuando es variada la geometría del sólido, son obtenidas ecuaciones cinéticas diferentes como las siguientes:

De placa plana. La superficie del área A también será constante durante la disolución:

$$\text{Velocidad de reacción} = - \frac{dW}{dt} = k A C$$

$$W_0 - W = k A C t$$

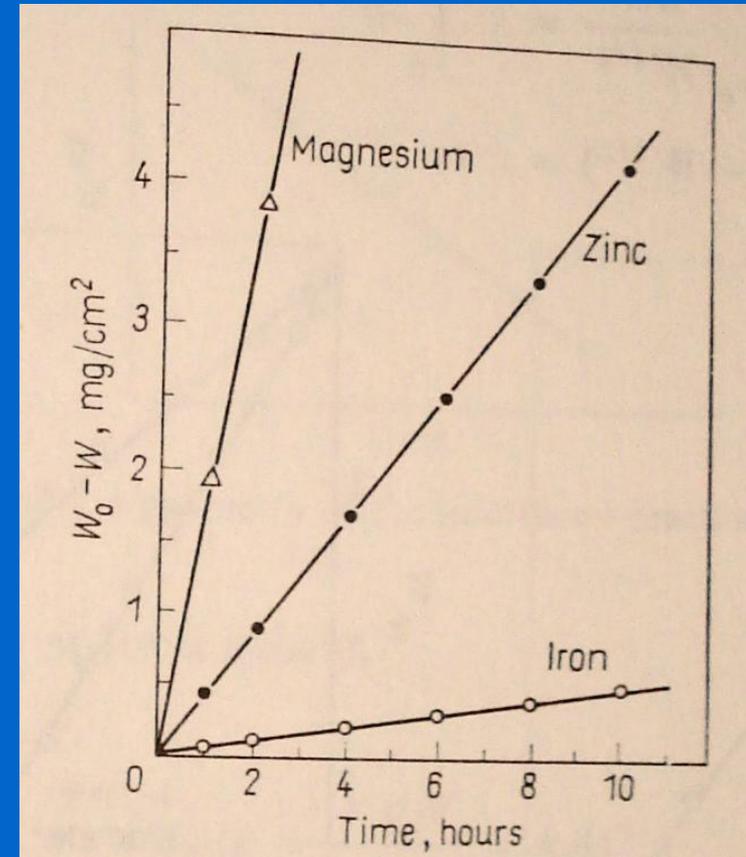


Figura 10. Disolución de metales en superficie plana en H_2SO_4 en 0,1 N.

Esfera. La superficie de A se reducirá con el tiempo:

$$\text{velocidad} = -\frac{dW}{dt} = k A C$$

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

$$r = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{W}{\delta} \right)^{1/3}$$

$$W = \frac{4}{3} \pi r^3 \delta$$

$$3(W_0^{1/3} - W^{1/3}) = k' t$$

La gráfica de $(W_0^{1/3} - W^{1/3})$ versus t o $W^{1/3}$ versus t debe dar una línea recta. Esto se ilustra en la Figura 11.

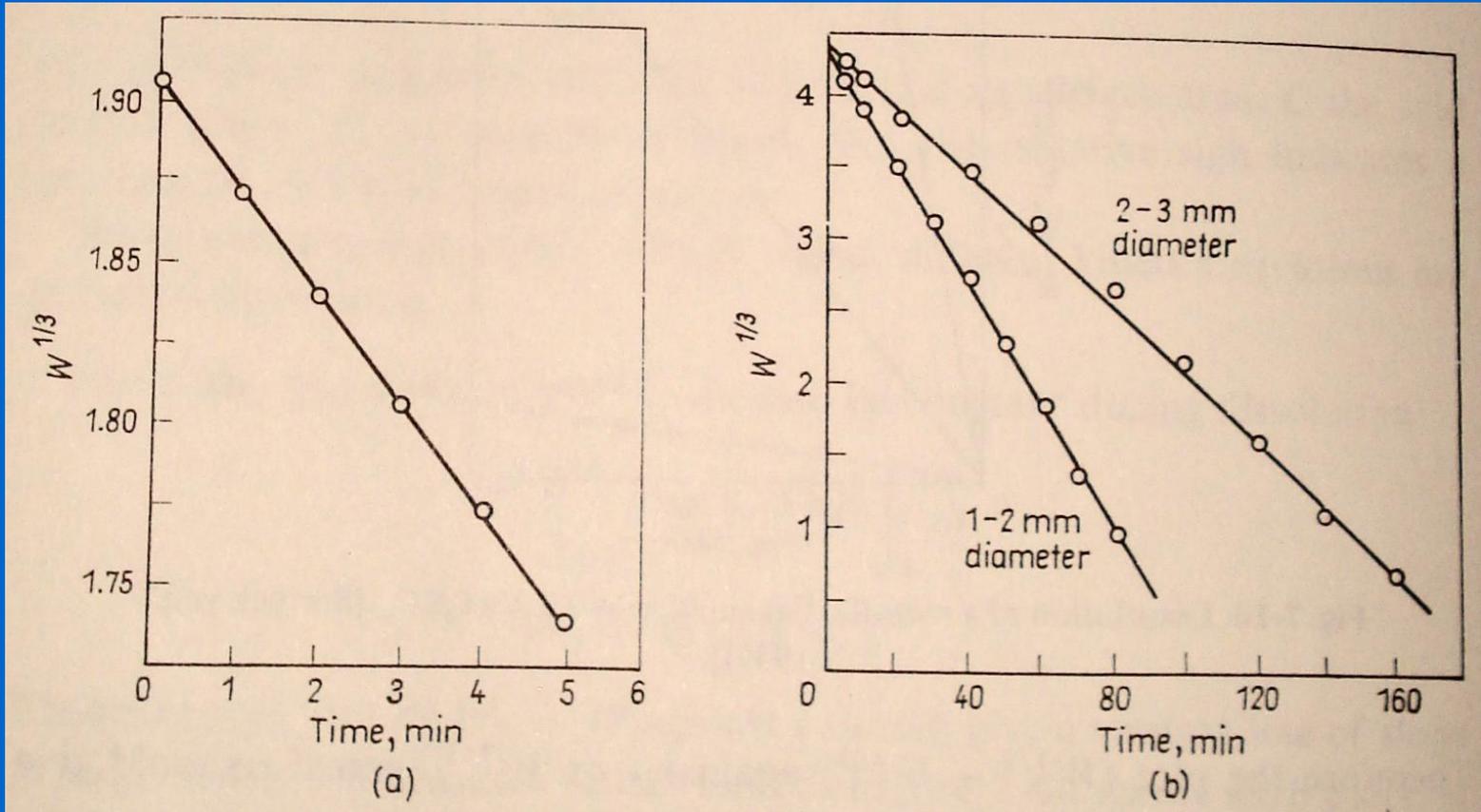


Figura 11. Efecto of geometría de la interfase. (a) Disolución de granos $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in agua, Hixon and Crowell; (b) Reacción de nitrógeno con carburo de calcio, Aono, 1932.

Pellets sólido (o cable). Despreciando los efectos finales y suponiendo que la longitud del pellets (o cable) $l = \text{constante}$.

$$\text{Velocidad de reacción} = - \frac{dW}{dt} = k A C$$

$$A = 2 \pi r l$$

$$r = \left(\frac{W}{\pi l \delta} \right)^{1/2}$$

$$W = \pi r^2 l \delta$$

La gráfica de $(W_0^{1/2} - W^{1/2})$ versus t , o $W^{1/2}$ versus t debe dar una línea recta (Figura 12). En el caso especial cuando $l = r$:

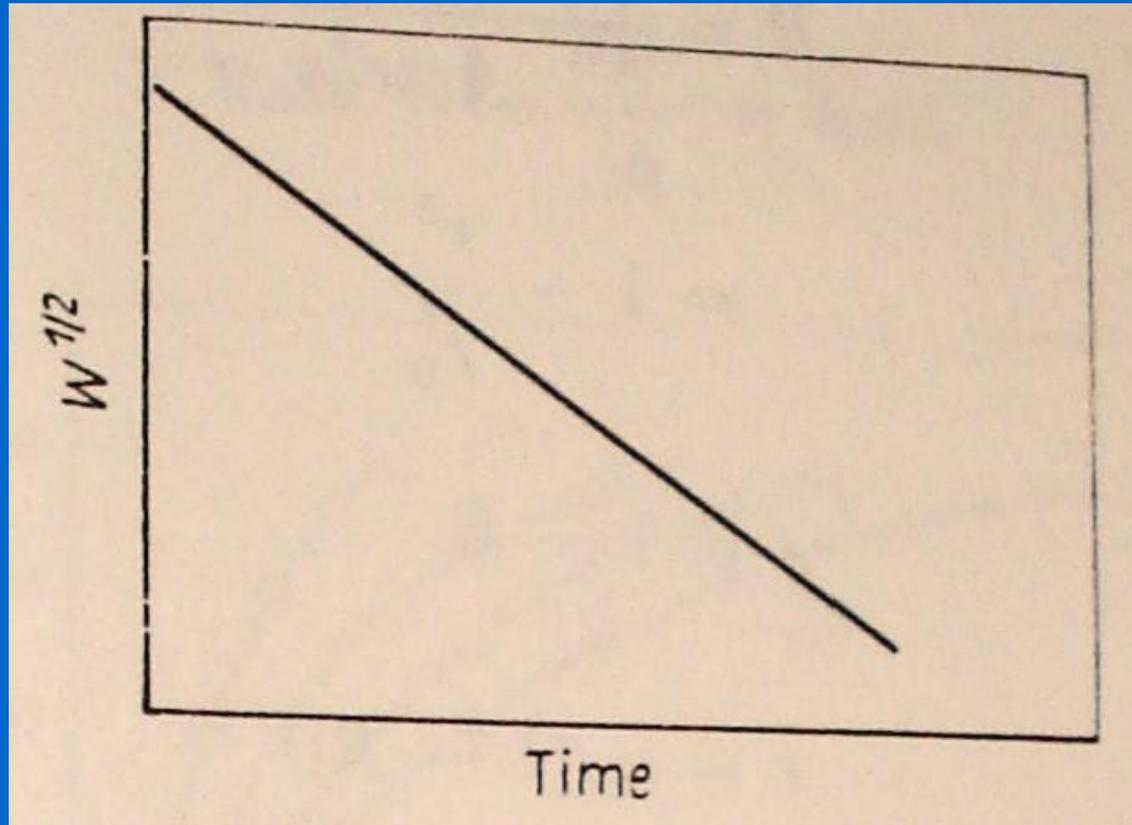


Figura 12. Efecto de la geometría de la interfase de reacción del pellets $l \gg r$.

Cubo

$$\text{Velocidad de reacción} = -\frac{dW}{dt} = k A C$$

$$A = 6 r^2$$

$$W = r^3 \delta$$

$$-\frac{dW}{dt} = 6 k \left(\frac{W^{2/3}}{\delta^{2/3}} \right) C$$

$$= k' W^{2/3}$$

Las ecuaciones de velocidad, expresadas en términos de la fracción de un sólido que reaccionó, vienen dada por la expresión:

$$R = \frac{W_0 - W}{W_0}$$

Las ecuaciones cinéticas se pueden derivar de las distintas formas geométricas de la siguiente manera:

Esfera

$$R = \frac{\frac{4}{3} \pi r_0^3 \delta - \frac{4}{3} \pi r^3 \delta}{\frac{4}{3} \pi r_0^3 \delta}$$

$$= 1 - \frac{r^3}{r_0^3}$$

$$\text{Velocidad de reacción} = - \frac{dW}{dt} = k A C$$

$$1 - (1 - R)^{1/3} = \frac{k C}{r_0 \delta} t$$

La grafica de $1 - (1 - R)^{1/3}$ contra t da una línea recta. Esto fue confirmado experimentalmente como se muestra en la Figura 13

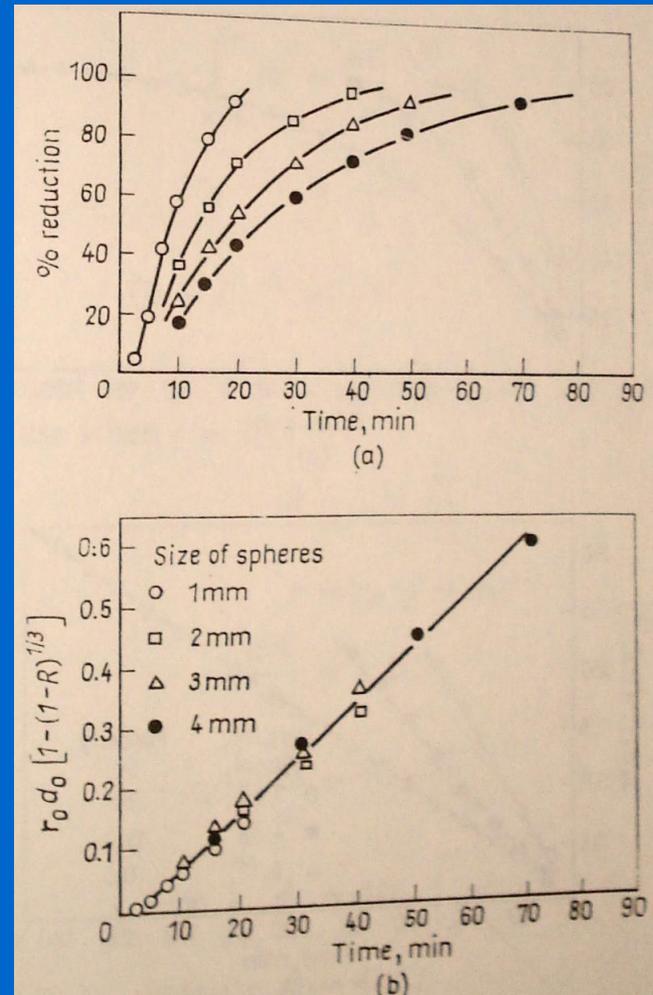


Figura 13. La reducción de esferas de magnetitas (varios tamaños) CO a 950°C. (a) Porcentaje de la reducción versus t ; (b) los mismos datos regráficos teniendo en cuenta los cambios del área superficial de las esferas. Datos por Stalhane y Malberng (1930); graficadas por McKenan (1958-60).

Cubo

$$R = \frac{r_0^3 \delta - r^3 \delta}{r_0^3 \delta}$$

$$= 1 - \frac{r^3}{r_0^3}$$

$$r = r_0 (1 - R)^{1/3}$$

$$\text{Velocidad de reacción} = - \frac{dW}{dt} = k A C$$

$$- \delta 3 r^2 \frac{dr}{dt} = 6 r^2 k C$$

$$1 - (1 - R)^{1/3} = \frac{2 k C}{r_0 \delta} t$$

Por lo tanto $1 - (1 - R)^{1/3}$ versus el t da una línea recta. Esto fue confirmado experimentalmente como se muestra en la Figura 14.

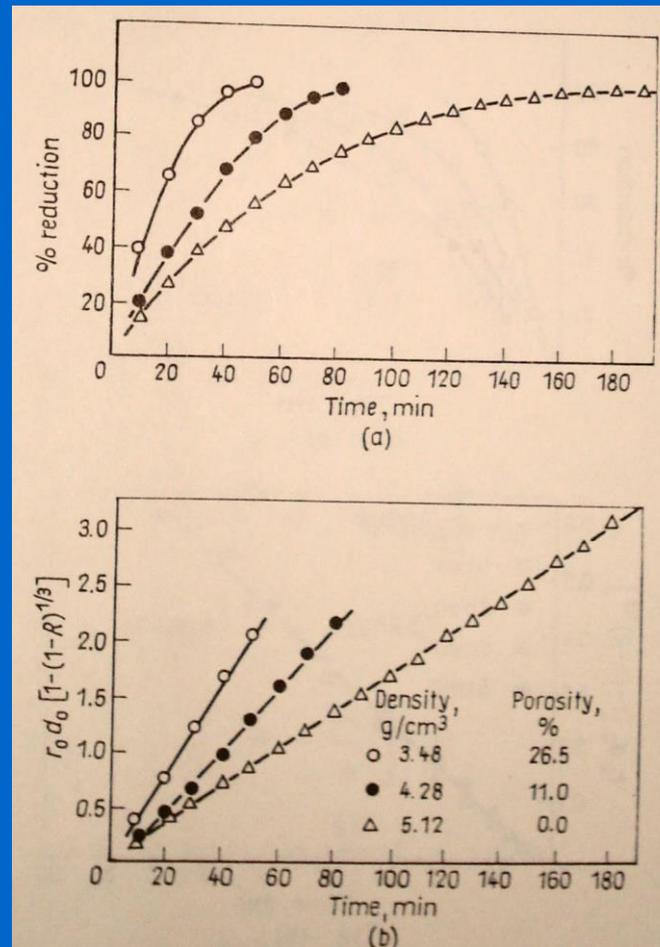


Figura 14. La reducción de cubos de hematitas en tamaños 9/16 (varias porosidades y densidades) por H₂ a 800°C. (a) Porcentaje de la reducción vs t ; (b) los mismos datos re-graficados teniendo en cuenta los cambios del área superficial de las esferas. Datos por Joseph (1936); graficadas por McKenan (1958-60).

Pellets

$$l \gg r$$

$$R = \frac{\pi r_0^2 l \delta - \pi r^2 l \delta}{\pi r_0^2 l \delta}$$

$$r = r_0 (1 - R)^{1/2}$$

$$-\frac{dW}{dt} = k A C$$

$$-2\pi r l \delta \frac{dr}{dt} = 2\pi r l k C$$

$$1 - (1 - R)^{1/2} = \frac{k C t}{r_0 \delta}$$

Por lo tanto, la gráfica $1 - (1 - R)^{1/2}$ contra t da una línea recta.