

CINÉTICA DE LAS REACCIONES HETEROGÉNEAS

Prof. Mario Rodriguez

mrodriguez@uncu.edu.ar

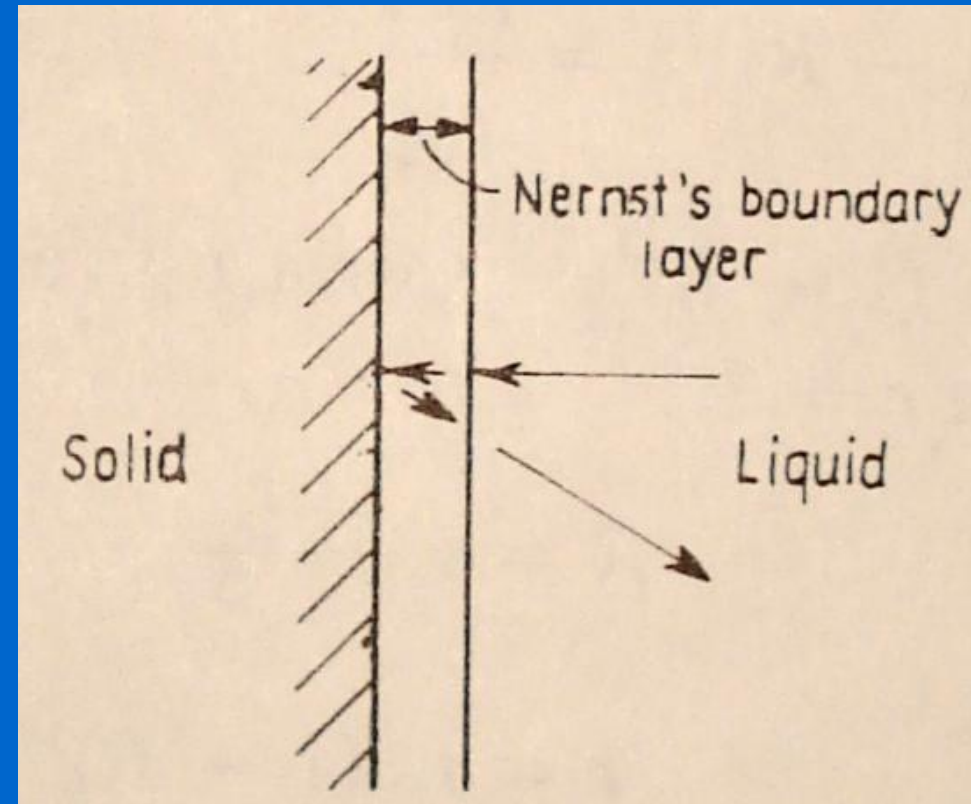
Capa límite

Un sólido en contacto con un líquido está cubierto por una película estanca de dicho líquido a través de la cual los reactivos han de difundir antes de llegar a la interfase para reaccionar. Esta película, llamada capa límite de Nernst, es de unos 0,03 mm de espesor. Su existencia se debe a dos factores hidrodinámicos:

- 1) La adhesión del líquido a la superficie del sólido; en consecuencia, en flujo laminar tal adherencia del líquido tiene una velocidad cero.
- 2) Debido a la viscosidad del líquido su velocidad aumenta, rápidamente de cero hasta el valor de la corriente principal, linealmente con la distancia desde la superficie.

La interacción entre un sólido y un líquido, por lo tanto, tiene lugar a través de los siguientes pasos:

- a) Difusión de las moléculas de reactivo a la interfase.**
- b) Adsorción en la interfase.**
- c) La reacción en la interfase.**
- d) Desorción de los productos.**
- e) Difusión de los productos de la interfase.**



Representación estequemática de una reacción sólido-líquido.

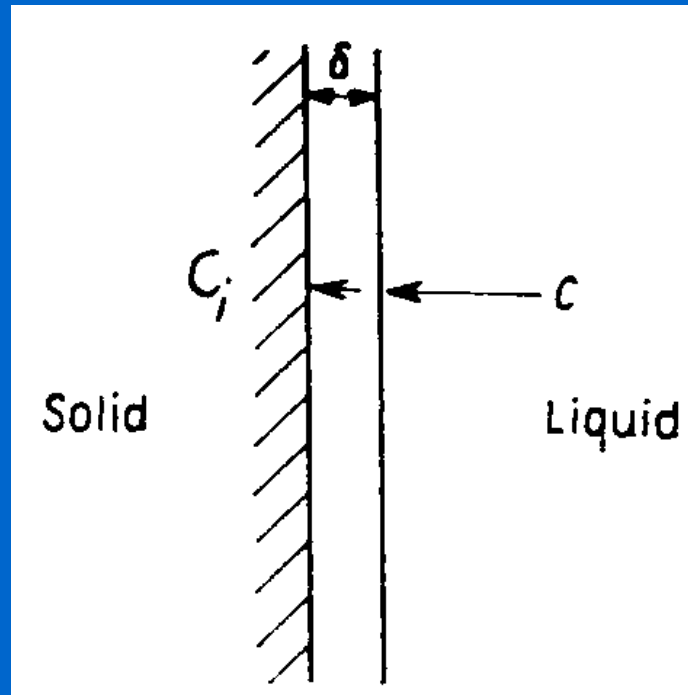
La difusión en la solución está gobernada por la ley Fick (1855):

$$\frac{dn}{dt} = -D A \frac{dC}{dx}$$

dn , es la cantidad de una sustancia disuelta que difunde en un tiempo dt , es proporcional al gradiente de concentración en la dirección de la difusión, $- dC/dx$, y a la sección transversal A . D , es el coeficiente de difusión de la sustancia y se define como la cantidad en gramos o moles de la sustancia que difunde por unidad de tiempo a través de una sección transversal de 1 cm^2 , cuando el gradiente de concentración es la unidad. La concentración se expresará en las mismas unidades.

Tipos de Reacciones Heterogéneas

Como resultado de la existencia de una capa límite, las reacciones heterogéneas pueden tener: control químico, difusional o intermedio, en función de la etapa más lenta. Consideremos una reacción sólido-líquido en la que el sólido tiene forma de una placa en el área superficial A , la concentración del reactivo es C , la concentración en la interfase, C_i y el espesor de la capa límite δ .

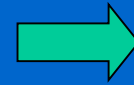


La difusión en la capa límite de Nernst.

Los casos posibles, son tres:

1) La velocidad de reacción química en la interfase es mucho más rápida que la velocidad de difusión de los reactivos en la interfase, dando como resultado $C_i = 0$. Estas reacciones son por lo tanto llamadas, reacciones controladas por la difusión.

$$Velocidad = -\frac{D}{\delta} A(C - C_i)$$



$$= k_1 A C$$

2) La velocidad de la reacción química es mucho más lenta que la del proceso de difusión, y por lo tanto determina la velocidad. Estas son reacciones químicamente controladas.

$$Velocidad = k_2 A C_i^n$$

en donde n es el orden de reacción.

3) Ambas velocidades tienen la misma magnitud. Estas son las reacciones de control mixto. En este caso, se forma un gradiente de concentración en contra de la capa límite, pero $C_i \neq 0$:

$$\text{Velocidad} = k_1 A (C - C_i) = k_2 A C_i^n$$

Asumiendo $n=1$, queda

$$C_i = \frac{k_1}{k_1 + k_2} C$$

Luego sustituyo el valor de C_i en la ecuación de velocidad nos queda:

$$\text{Velocidad} = k A C$$

Donde:

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2}$$

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2}$$

Si $k_1 \ll k_2$, entonces $k = k_1 = D/\delta$, es decir, el proceso es controlado por la difusión.

Si $k_2 \ll k_1$, entonces $k = k_2$, es decir, el proceso es químicamente controlado.

Cuando la velocidad es controlada por la difusión, los resultados cinéticos aportan poca información sobre el mecanismo de la reacción química.

Al \uparrow la velocidad de agitación en una reacción sólido-líquido, a veces tiene lugar un \uparrow en la velocidad de la disolución del sólido. Este es el caso, en el que el proceso está controlado por la difusión, éste sigue la ley de velocidad:

$$\text{Velocidad} = \frac{D}{\delta} A C$$

Dado que el espesor de la capa límite disminuye con el aumento de la velocidad de agitación se deduce que la velocidad de disolución también aumenta. En un proceso controlada por la difusión, la velocidad de disolución puede ser usualmente expresada en función de la velocidad de agitación de la siguiente manera:

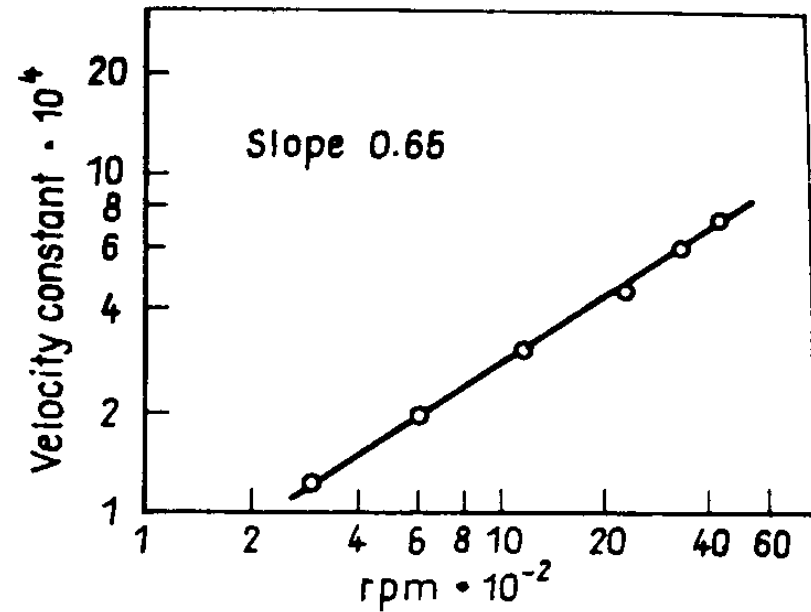
$$\text{Velocidad de disolución} \propto (\text{rpm})^a$$

donde $a \leq 1$.

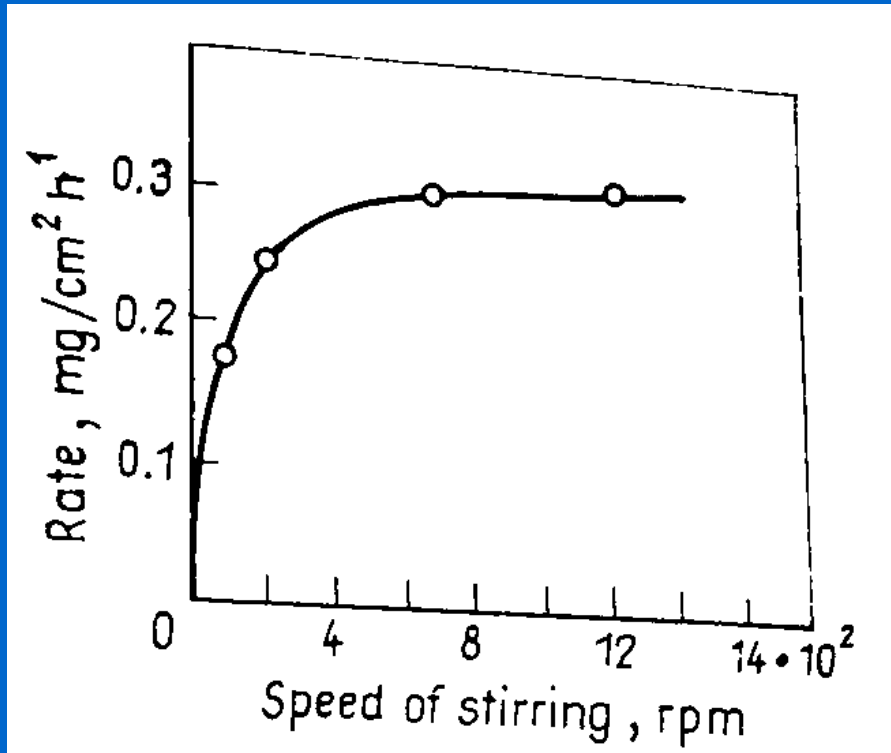
El valor de a se puede obtener mediante la representación del logaritmo de la velocidad de disolución versus el logaritmo de la velocidad de agitación.

Disolución de Cu en solución amoniacal

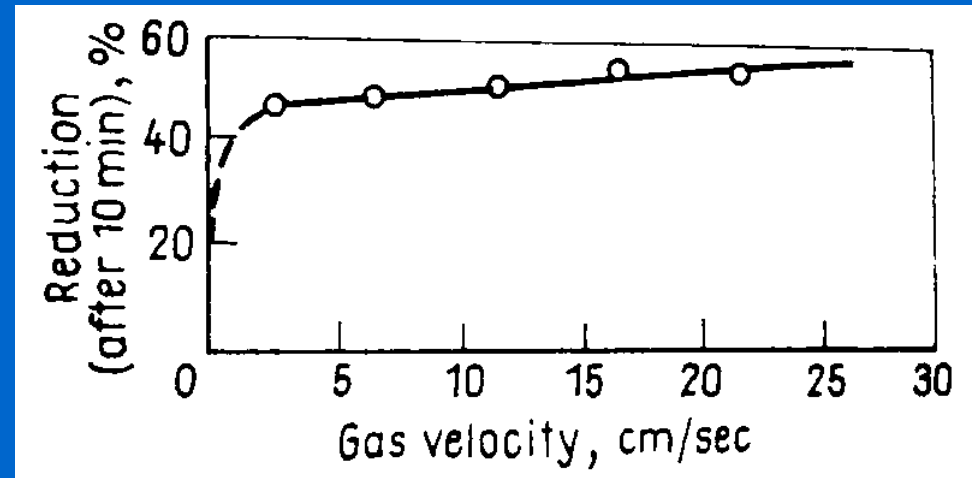
Speed of stirring, rpm	Specific rate of dissolution, mg/cm ² h	
	$p_{O_2} = 1.4 \text{ atm}$	$p_{O_2} = 7.8 \text{ atm}$
470	15.0	30.0
545	17.6	29.0
660	19.3	30.0
820	21.6	31.9



Efecto de la velocidad de agitación sobre la disolución de Cu en solución amoniacal, Lu and Graydon (1955).



Efecto de la velocidad de agitación sobre la disolución de Zn en ácido, Sereka and Akimov (1960).



Efecto de la velocidad de agitación sobre la disolución de hematita con CO, a 1000°C Edström (1953).

Efecto de la Temperatura

Un proceso controlado por la difusión se caracteriza por tener poca dependencia con la T, mientras que el proceso químicamente controlado, depende fuertemente de la T. La razón es que los coeficientes de difusión son linealmente dependientes de la T,

$$D = \frac{RT}{N} \frac{l}{2\pi r \eta}$$

(ecuación de Stokes-Einstein)

mientras que las constantes de las velocidades de la reacción química dependen de forma exponencial con la temperatura,

$$k = A e^{-E/RT}$$

Entonces, si T se duplica D es casi el doble, pero k se incrementa casi un cien por ciento. Por esta razón:

Si el valor de E_a está entre 1 y 3 kcal/mol el proceso controlado por la difusión.

Si $E_a > 10$ kcal/mol el proceso está químicamente controlado.

Si E_a está entre 5-8 kcal/mol es un proceso con control mixto.

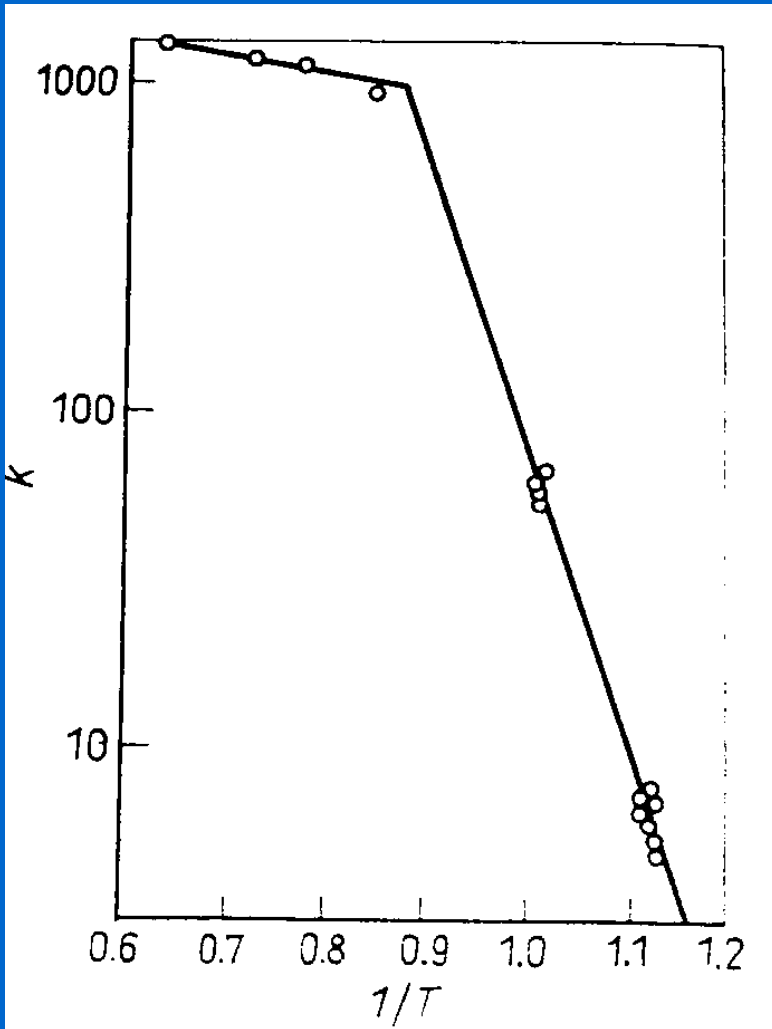
$$D = \frac{RT}{N} \frac{l}{2\pi r \eta}$$

$$k = A e^{-E/RT}$$

En las reacciones sólido-sólido, la situación es diferente, ya que los coeficientes de difusión varían exponencialmente con la temperatura, de acuerdo a

$$D = D_0 e^{-E/RT}$$

Un proceso puede cambiar su mecanismo desde control químico a $\downarrow T$ a control difusional a $\uparrow T$. Esto puede observarse al representar el $\log k$ vs. $1/T$. Se obtienen dos líneas rectas con diferentes pendientes que corresponde a una $\uparrow E_a$ a $\downarrow T$ y una $\downarrow E_a$ a $\uparrow T$.



Efecto de la temperatura sobre la reacción $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$. En un rango de T entre $600-800^\circ C$, $E = 41,5$ kcal/mol, químicamente controlado; y en el rango entre $1100-1300^\circ C$, $E = 1,5$ kcal/mol, controlado por la difusión, Blyholder and Eyring (1957).

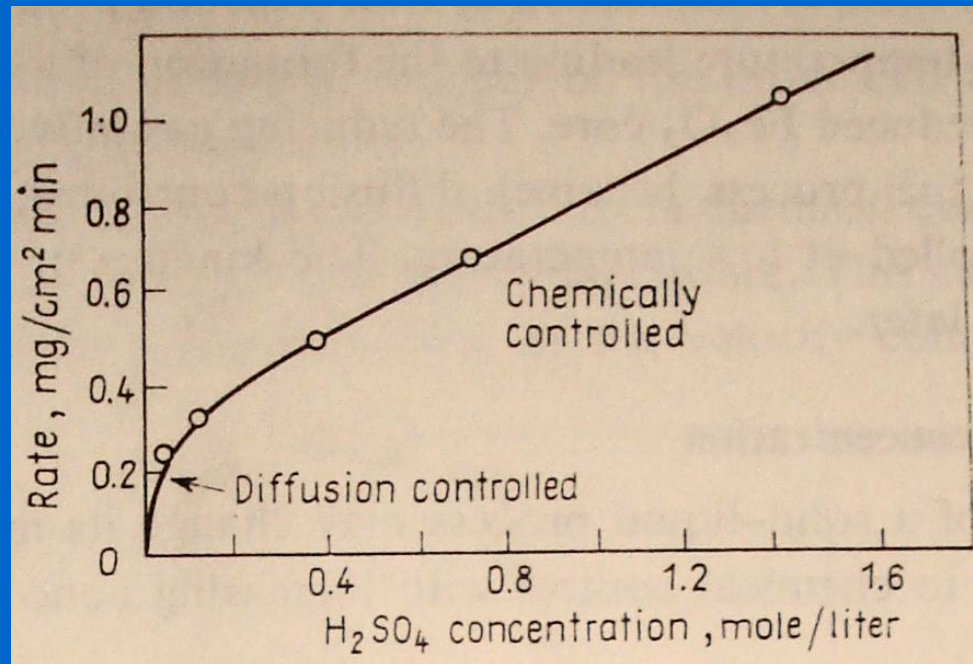
Efecto de la concentración de reactivo

El mecanismo de un proceso sólido-líquido puede cambiar desde control difusional a químico con el \uparrow de la [reactivo] en la fase líquida. Esto es apoyado por el hecho de que a \downarrow [reactivo], la reacción tiene $\downarrow E_a$ y a \uparrow [reactivo] la $E_a \uparrow$. No sólo el cambio en la E_a , sino también la dependencia con la velocidad de agitación es decir, a \downarrow [], la velocidad dependerá en gran medida de la velocidad de agitación (control difusional), y \uparrow [], la velocidad será independiente (control químico). Este cambio en el mecanismo desde difusional a químico se debe al hecho de que a \downarrow [], la velocidad de difusión es muy lenta, por lo que gobierna todo el proceso. Con el \uparrow [reactivo] , la velocidad de difusión \uparrow hasta tal punto que supera la velocidad de la reacción química y por consiguiente el proceso cambia de control difusional a control químico.

Por ejemplo, para la disolución del óxido de cobre en ácido sulfúrico.

El valor de E_a en kcal/mol en el rango de T entre 20-80°C para la disolución de metales en \neq [HCl];
Sekerka and Akimov (1960);

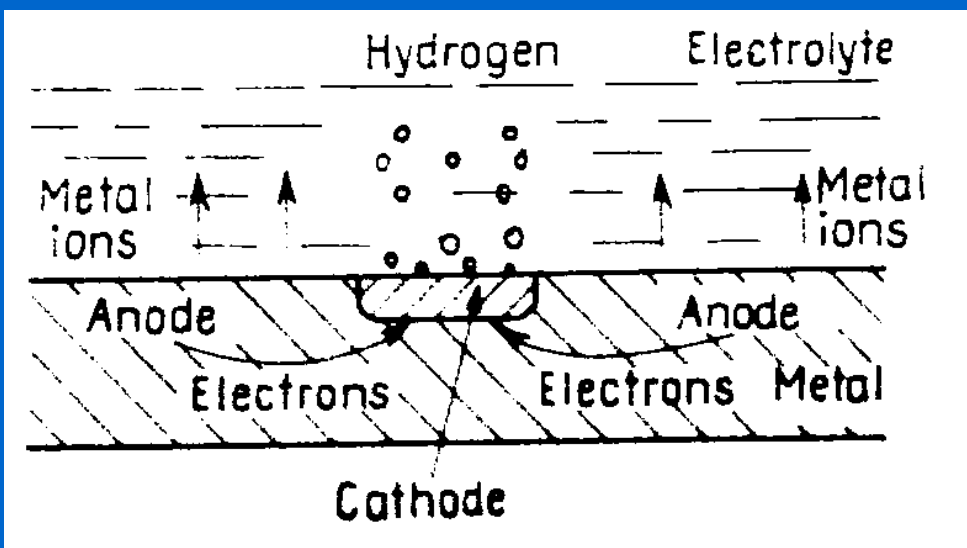
Metal	HCl concentration, N			
	0.05	0.10	0.50	1.0
Zn	1.2	4.9	25.7	28.5
Al	1.4	7.6	6.9	10.2



Efecto de [Ac] sobre la disolución de CuO.
El proceso es aparentemente controlado por la difusión a \downarrow [Ac] y químicamente controlado por encima de 0,2 mol/L,
Wadsworth and Wadia (1955)⁶

Naturaleza electroquímica de algunas de las reacciones heterogéneas

Por ejemplo, cuando el Fe se sumerge HCl, el Fe es oxidado, y los H^+ son reducidos y eliminado como gas hidrógeno. La reacción puede ser dividida en dos semi-reacciones, la oxidación y la reducción, considerando que tienen lugar en diferentes áreas de la superficie metálica (Figura):



Ánodo
Cátodo

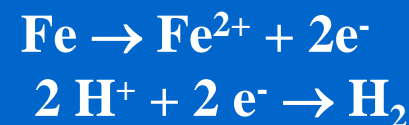


Diagrama esquemático del mecanismo de corrosión electroquímica

Efecto de la relación entre las fases de los reactantes

Por ejemplo, la disolución de un metal en ácido. Si se efectúan ensayos en los que el peso del sólido, W_0 , y la concentración del reactivo, C , fueran los mismos en ambos casos, pero utilizando en cada prueba distintos volúmenes de reactivo, es decir, la relación sólido/líquido fuera variable, se observarían diferencias en las velocidades a las cuales el sólido se disuelve.

Cuando el volumen del líquido es pequeño en comparación con el del sólido, entonces, durante el curso de la reacción la concentración del reactivo ↓ notablemente y ésto se traduce en una ↓ de la velocidad. Sin embargo, cuando el volumen es grande, entonces el cambio en la concentración sería prácticamente insignificante y por lo tanto la misma reacción eleva la velocidad.

En la lixiviación de minerales, la relación entre las fases de reacción se conoce como la densidad de la pulpa y es uno de los parámetros importantes usualmente determinado.

Nucleación

El proceso de nucleación juega un papel importante en las reacciones heterogéneas de los siguientes tipos:

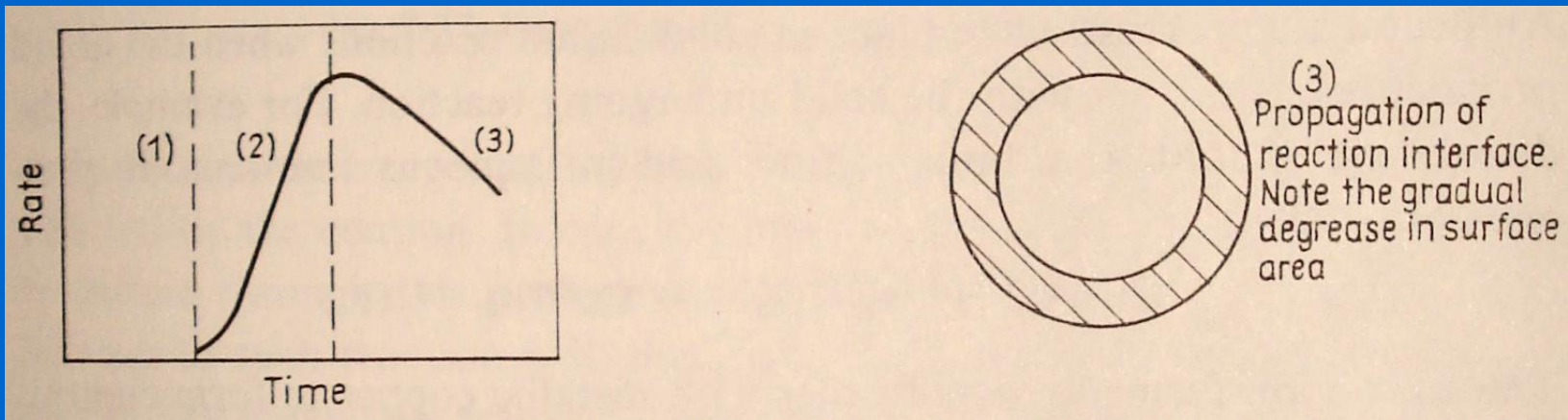
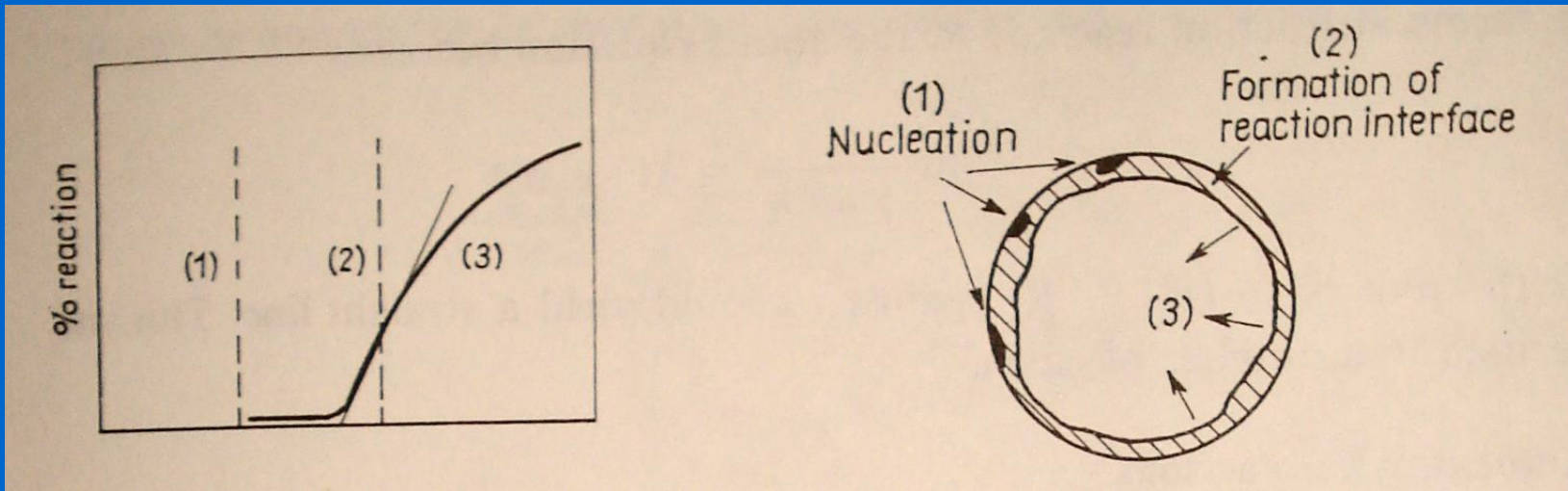
Sólido: La descomposición térmica.

Líquidos: La cristalización, la precipitación de un sólido desde un líquidos, la evolución de gases en líquidos (ebullición).

Gases: la condensación de vapores, deposición de los sólidos desde los gases.

La descomposición térmica de un sólido tiene lugar en 3 etapas:

- 1) Etapa Nucleación o período de inducción:** Esta etapa depende grandemente de imperfecciones en la red cristalina.
- 2) La formación y el crecimiento de la interfase de reacción:** Una vez que los núcleos se forman, la reacción usualmente tiene lugar a una remarcable velocidad, y esta etapa se conoce como el período de aceleración.
- 3) La propagación de la interfase de reacción:** Una vez que la reacción se inicia, se acelera hasta que la interfase de reacción alcanza su máximo tamaño y luego disminuye a medida que se reduce interfase de la reacción y la fase inicial desaparece.



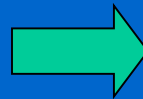
Procesos que tienen lugar durante la descomposición de sólidos.

En el caso de líquidos o gases, la nucleación normalmente se realiza en las paredes del contenedor, a pocos minutos en que aparecen las partículas sólidas presentes en el líquido o el gas, las cuales actúan como núcleos.

Cuando la nucleación de los sitios activos y la velocidad a la que las partículas están nucleadas crecen, es la etapa más lenta, por lo tanto, ésta determinará la velocidad de la reacción. Entonces la ecuación de velocidad se puede derivar suponiendo que existe la misma probabilidad de formación de núcleos en cada centro activo. Por lo tanto, la velocidad de reacción, dW/dt , será proporcional al peso de la sustancia que reacciona en el tiempo t , es decir:

$$-\frac{dW}{dt} = k W$$

$$-\ln \frac{W}{W_0} = k T$$



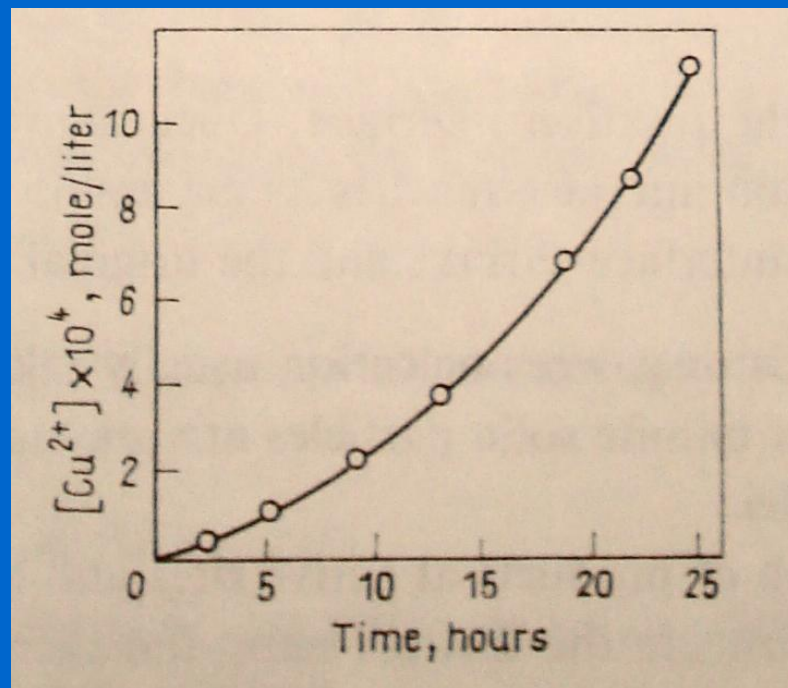
$$\ln \frac{1}{1-R} = k T$$

Reacciones autocatalíticas

Los procesos autocatalíticos tienen lugar en las reacciones sólido-líquido cuando reacciona además, el producto líquido con el sólido (reactivo) sometido a la reacción. Por ejemplo, la disolución de cobre en ácido sulfúrico diluido (o solución acuosa de amoníaco) en presencia de oxígeno:



Por lo tanto, la cantidad de cobre disuelto aumentará a medida que continúe el proceso



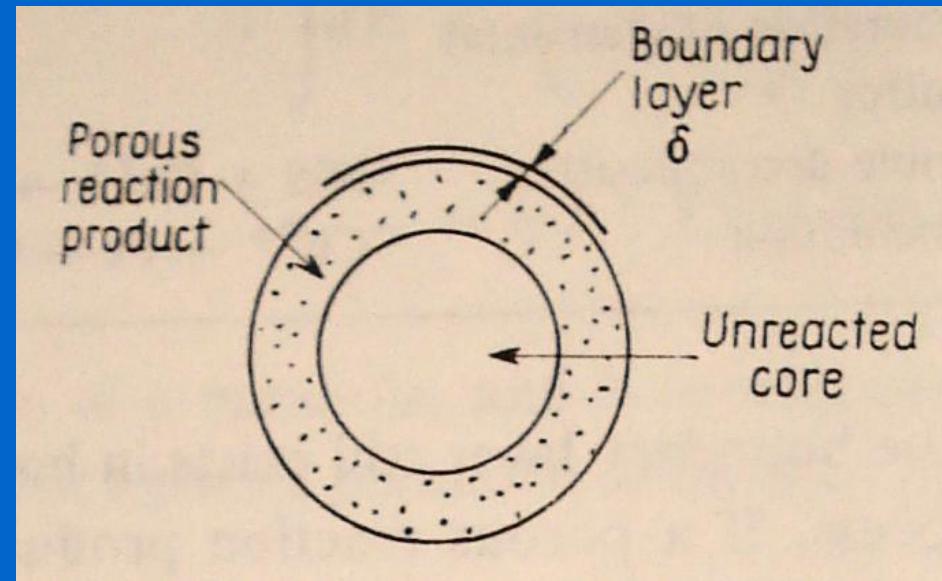
Disolución de láminas de Cu en H_2SO_4 diluido a 25°C en presencia de aire, Lu and Graydon (1954)

Naturaleza de los productos sólidos de una reacción

Si se forma un producto de reacción sólido sobre el reactivo sólido, la cinética de la reacción estará gobernada por la característica de este recubrimiento, es decir, si es poroso o no poroso.

En el caso de que sea una película porosa, no habrá resistencia para que los reactivos lleguen a la interfase y la velocidad no se verá afectada por el recubrimiento.

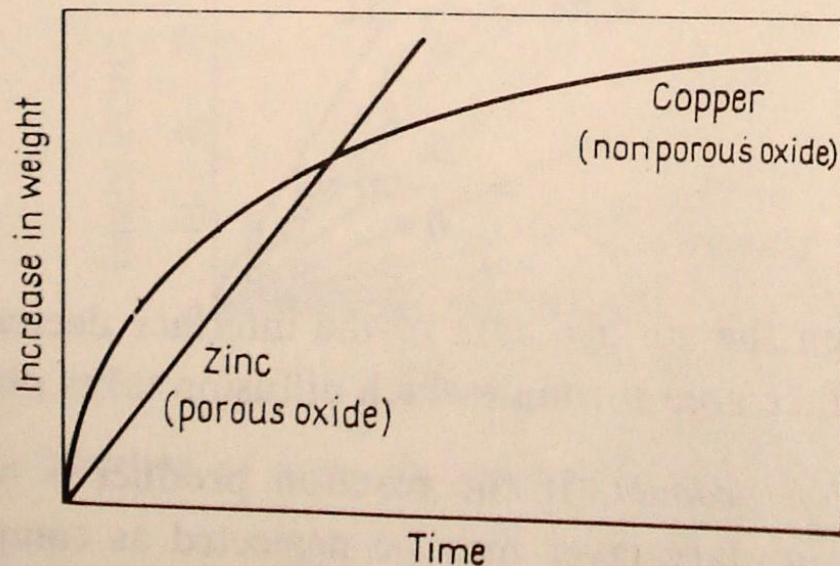
En caso de que la película no sea porosa el reactivo tiene que difundir a través de esta película de protección antes de que llegue la interfase. La cinética de la reacción de este tipo, por lo tanto, difiere notablemente.



La formación de un producto poroso de reacción

La formación de un productos sólido de reacción en reacciones de heterogéneos.

	Process	Example
Solid-gas	Oxidation of metals	$\text{Metal} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Oxide}$
	Oxidation of sulfides	$\text{Sulfide} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Oxide} + \text{SO}_2$
	Reduction of oxides by gases	$\text{Oxide} + \text{CO} \rightarrow \text{Metal} + \text{CO}_2$
	Thermal decomposition of carbonates or sulfates	$\text{Carbonate} \rightarrow \text{Oxide} + \text{CO}_2$ $\text{Sulfate} \rightarrow \text{Oxide} + \text{SO}_3$
Solid-liquid	Leaching of sulfides with liberation of elemental sulfur	$\text{CuS} + 2 \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{S} + 2 \text{Fe}^{2+}$
	Double decomposition	$\text{NiS} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{CuS} + \text{Ni}^{2+}$
	Cementation	$\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$



La cinética de oxidación de superficies planas de metales.
 (1) Caso de Zn: una reacción de formación de productos porosos;
 (2) Caso de Cu: una reacción de formación de productos no porosos

La resistencia debida a la capa límite todavía existe en ambos casos y puede regir el proceso. Si se forma un producto de la reacción poroso en la superficie de una superficie plana, el proceso está controlado por difusión a través de la capa límite y la velocidad de dicho proceso se regirá por la ecuación:

$$Velocidad = \frac{D}{\delta} A C$$

En el caso de una partícula esférica que reacciona para formar un producto poroso, la ecuación de velocidad será:

$$Velocidad = \frac{D}{\delta} \pi r^2 C$$

En este caso, aunque el área superficial de la interfase disminuya con el tiempo, todavía, la superficie efectiva a través del cual se lleva a cabo difusión es constante.

Producto de la reacción no poroso. la resistencia de la capa límite se puede despreciar en comparación con la resistencia a través de la capa de producto del sólido. Si el grosor de esta capa de producto es y , y W es el masa del producto de reacción sólida en el tiempo t , entonces, $y = k W$, donde k es una constante. La difusión a través de la capa de producto sólido vendrá dada por la ecuación:

$$\frac{dW}{dt} = \alpha \frac{D A C}{y} \quad \longrightarrow \quad = \frac{\alpha D A C}{k W}$$

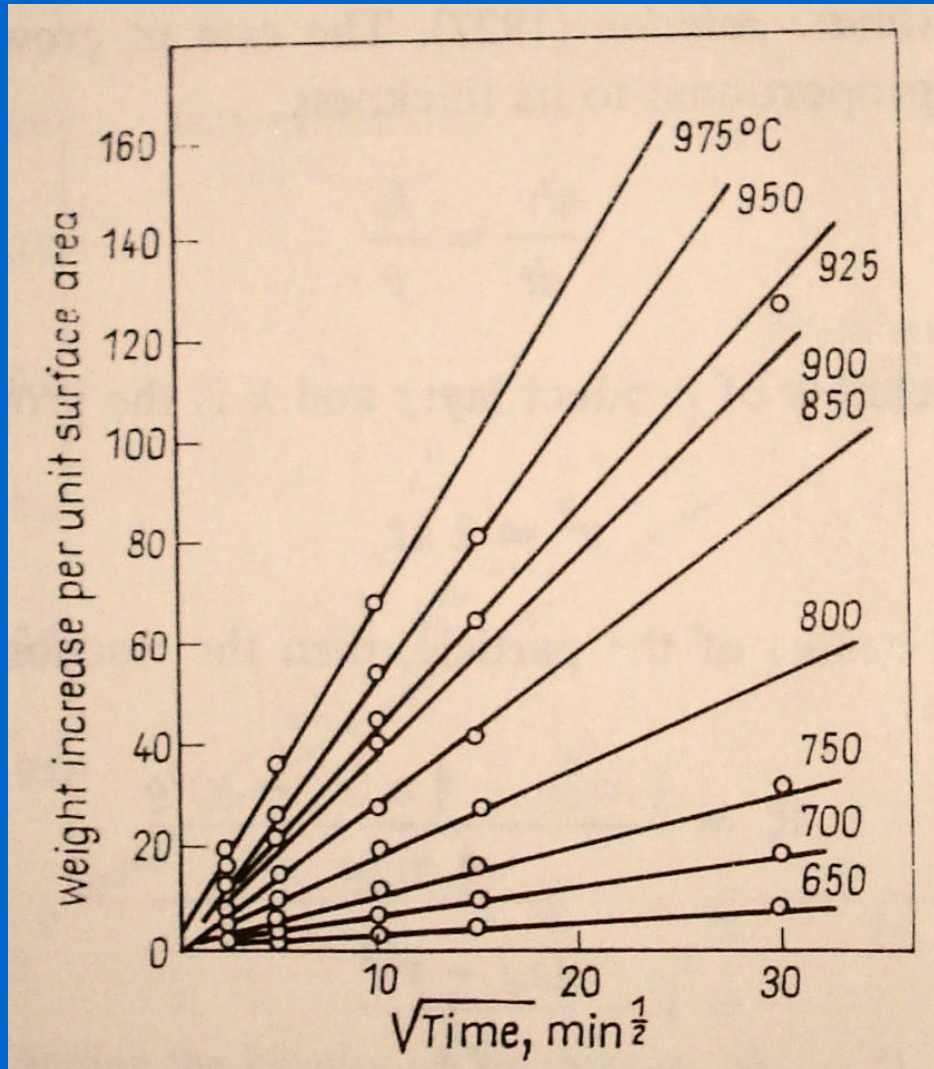
donde α , es el factor estequiométrico. En el caso especial cuando C es constante, es decir, cuando hay un suministro continuo de los reactivos, entonces:

$$W \int dW = \frac{\alpha D A C}{k W}$$

$$\frac{W^2}{2} = k' t + \text{constante}$$

Esta es la ecuación de una parábola, y se denomina habitualmente la ley parabólica.

La gráfica de W vs. t da una parábola, o la gráfica de W contra el $t^{1/2}$ da una línea recta.



La oxidación de Fe. Ley parabólica,
Davis et al. (1951)

Esta ecuación fue deducida por primera vez por Tammann, y encontró aplicación en la cinética de oxidación de un número de metales, por ej., Fe en aire.

$$\frac{1}{2}(W_0^2 - W^2) = k' t$$

El valor de la constante en la ecuación anterior se puede evaluar cuando $t = 0$, $W = W_0$ y la ecuación se convierte en:

$$\frac{W}{W_0} = 1 - R$$

En términos de la fracción que reaccionó $R = 1 - W/W_0$, la ecuación parabólica se puede transformar de la siguiente manera:

$$1 - (1 - R)^2 = k'' t$$

Si el sólido está en la forma de una esfera, el argumento anterior no será de aplicación, ya que A está disminuyendo continuamente durante la reacción. Para este problema se han ofrecido varias soluciones, algunas son aproximadas y otras exactas.

Solución aproximada de Jander (1927). La velocidad de crecimiento de una capa de producto es inversamente proporcional a su espesor:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k}{y} \quad \Rightarrow \quad y^2 = 2kt \quad (1)$$

donde y es el grosor de la capa de producto y k es la constante de proporcionalidad.

$$y = r_0 \left[1 - (1 - R)^{1/3} \right] \quad (2)$$

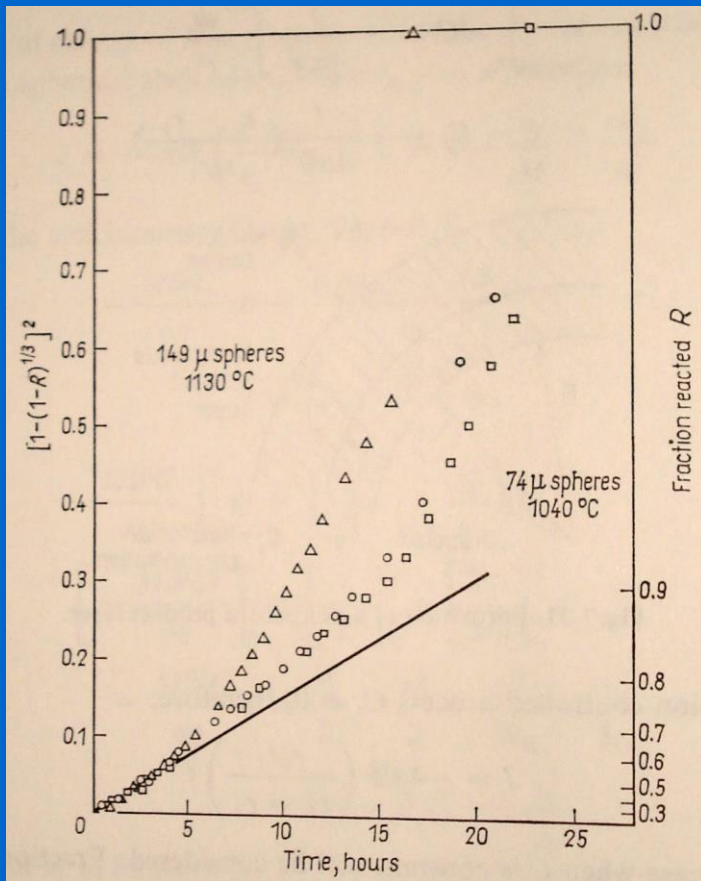
$$\left[1 - (1 - R)^{1/3} \right]^2 = \frac{2kt}{r_0^2} = k't \quad (3)$$

La gráfica de $[1 - (1 - R)^{1/3}]^2$ versus t debería dar una línea recta. Esto encontró aplicación sólo en la etapa inicial del proceso.

El fracaso de esta ecuación se debe a:

i) La ecuación (1) es para una superficie plana. Es aplicable a una esfera, sólo cuando el radio es muy grande en comparación con el espesor de la capa de producto.

ii) La ecuación (2) sólo es correcta cuando el volumen del núcleo sin reaccionar más el volumen del producto de la reacción iguala al volumen de material original. Esto es aproximado sólo en las primeras etapas de la reacción



Representación de la cinética de la

reacción $\text{Ni}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{NiO}_{(s)}$ de acuerdo a la ecuación de Jander [Carter (1963)]

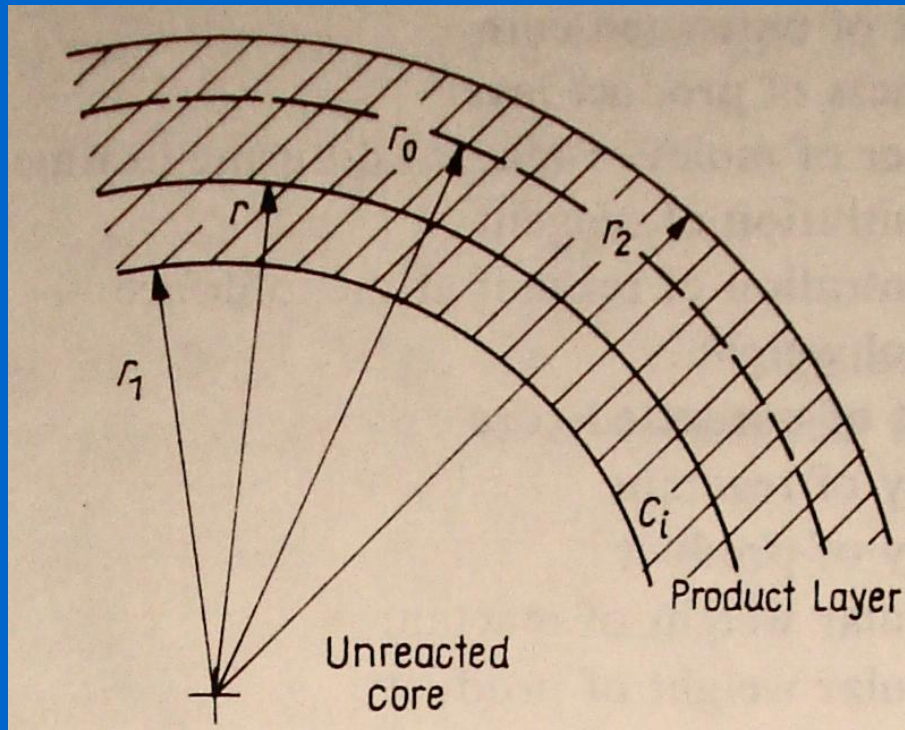
Modelo simplificado de Crank (1957) y Ginstling Brounshtein (1950).

Si J es el número de moléculas de la difusión de reactivos en el tiempo t a través de la capa de producto (Figura), de acuerdo a la ley de Fick:

$$J = -A D \frac{dC}{dr} = -4\pi r^2 D \frac{dC}{dr}$$



$$C - C_i = -\frac{J}{4\pi D} \left(\frac{r_0 - r_1}{r_0 r_1} \right)$$



Formación de una capa de producto no poroso

Un resumen de las ecuaciones aplicables a las reacciones controladas por difusión a través de una capa de producto sólido poroso se da en la Tabla. Para facilitar la evaluación de los datos cinéticos para cualquier valor de la fracción que reaccionó, R .

Ecuaciones cinéticas aplicables a reacciones controladas por la difusión a través de la capa no porosa de productos. La geometría del sólido responde a una esfera.

1) Jander's equation	$[1 - (1 - R)^{1/3}]^2 = kt$	Approximate
2) Crank-Ginstling and Brounshtein's equation	$1 - \frac{2}{3} R - (1 - R)^{2/3} = kt$	Applicable to most cases although not very exact
3) Valensi's equation	$[1 + (z - 1) R]^{2/3} + (z - 1) (1 - R)^{2/3} = kt$	Exact equation.