

## Ejemplo: Reacción sólido-gas

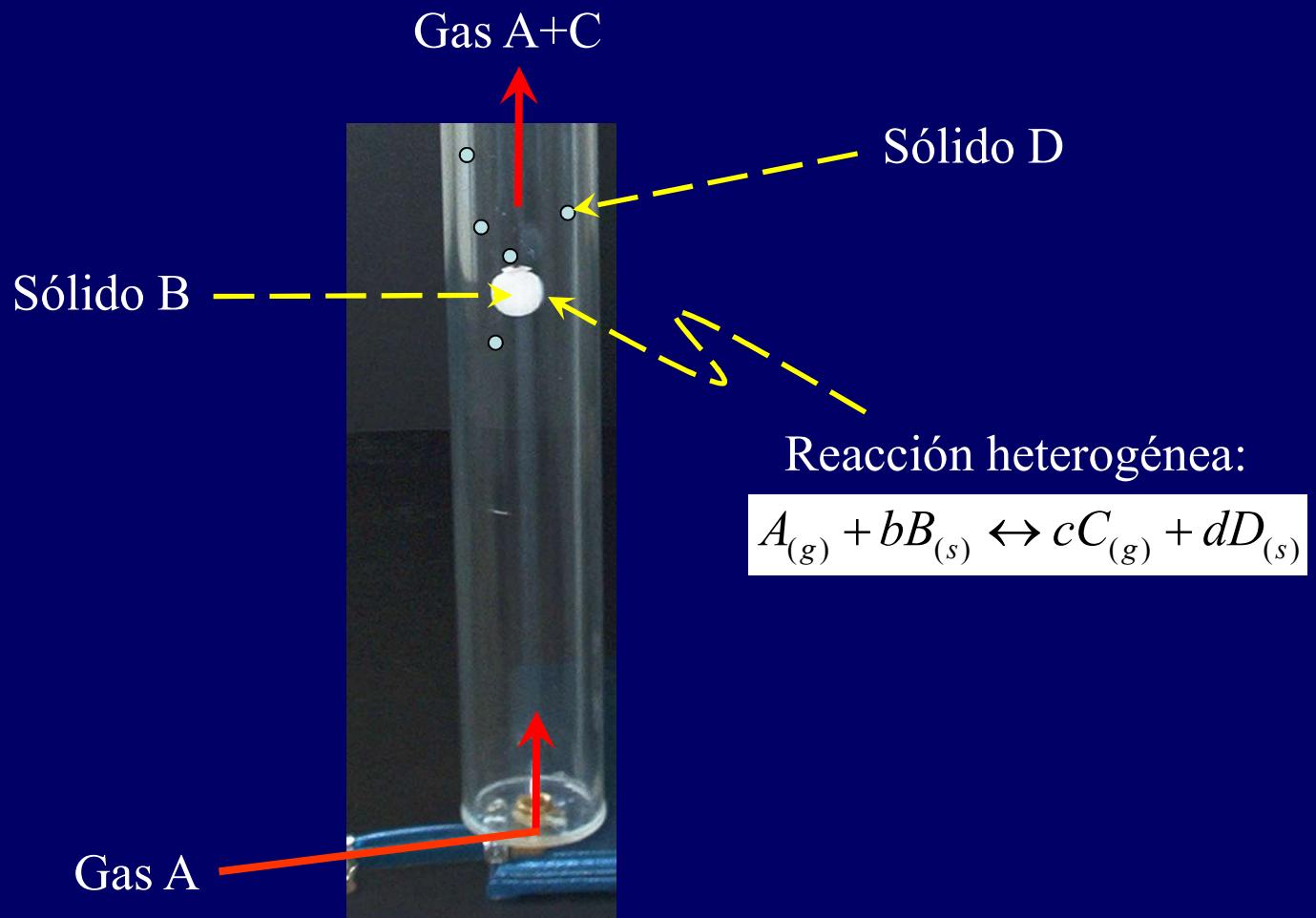
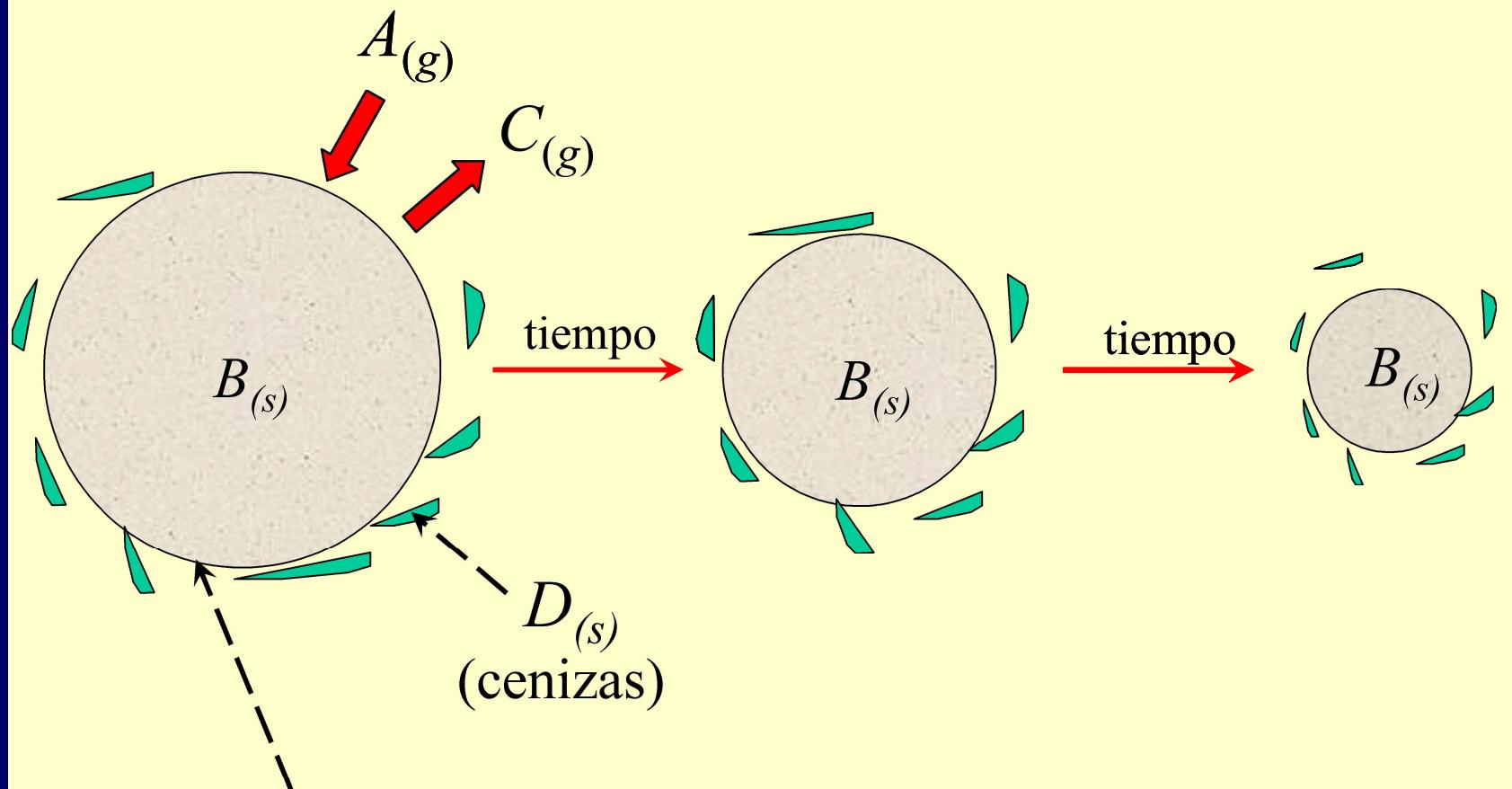
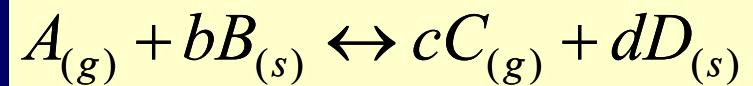


Diagrama esquemático:



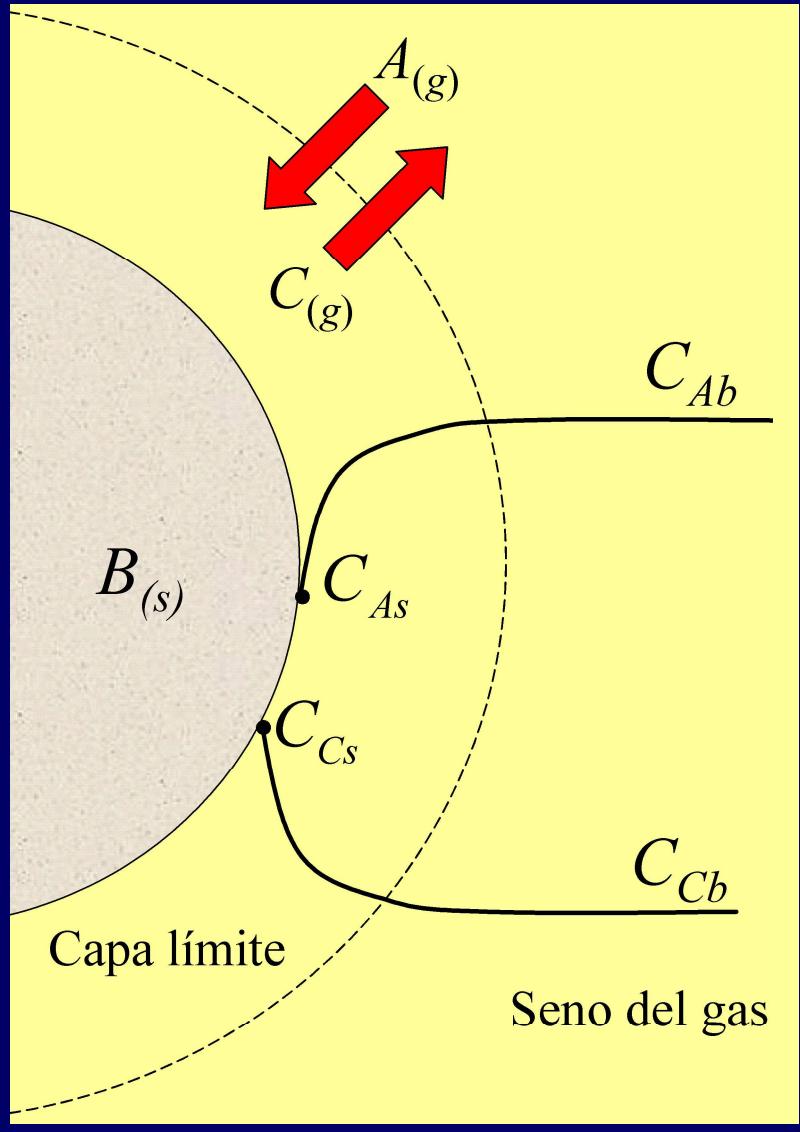
Reacción reversible:



# Consideraciones

- Régimen Estacionario en Fase Gaseosa
- Sistema Binario en Fase Gaseosa
- Presión y Temperatura Constantes
- Reacción Reversible
- Reacción Elemental
- Sólido no Poroso

# Transporte de Interfase



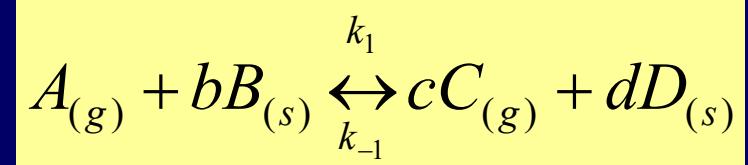
$$N_{As} = k_{mA}(C_{Ab} - C_{As})$$

$$N_{Cs} = -k_{mC}(C_{Cs} - C_{Cb})$$

Por estequiometría:

$$N_{As} = -\frac{N_{Cs}}{c}$$

# Cinética Intrínseca



Para reacción elemental y  $c=1$ :

$$(-R_A) = k_1 C_{As} - k_{-1} C_{Cs}$$

En el equilibrio químico,  $(-R_A) = 0$  de donde:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{C_{Ceq}}{C_{Aeq}} = K_{eq} = \left( \begin{array}{c} \text{Constante de} \\ \text{equilibrio químico} \end{array} \right)$$

# Cinética Intrínseca (2)

De aquí se obtiene:

$$k_{-1} = \frac{k_1}{K_{eq}}$$

Por lo cual la cinética intrínseca se puede escribir:

$$(-R_A) = k \left( C_{As} - \frac{C_{Cs}}{K_{eq}} \right) \text{ mol/(m}^2\text{s)}$$

donde:  $k = k_1$  es la *constante cinética intrínseca*.

# Cinética Intrínseca (3)

OJO: La constante cinética  $k$  depende únicamente de la temperatura absoluta de acuerdo a la *Ley de Arrhenius*:

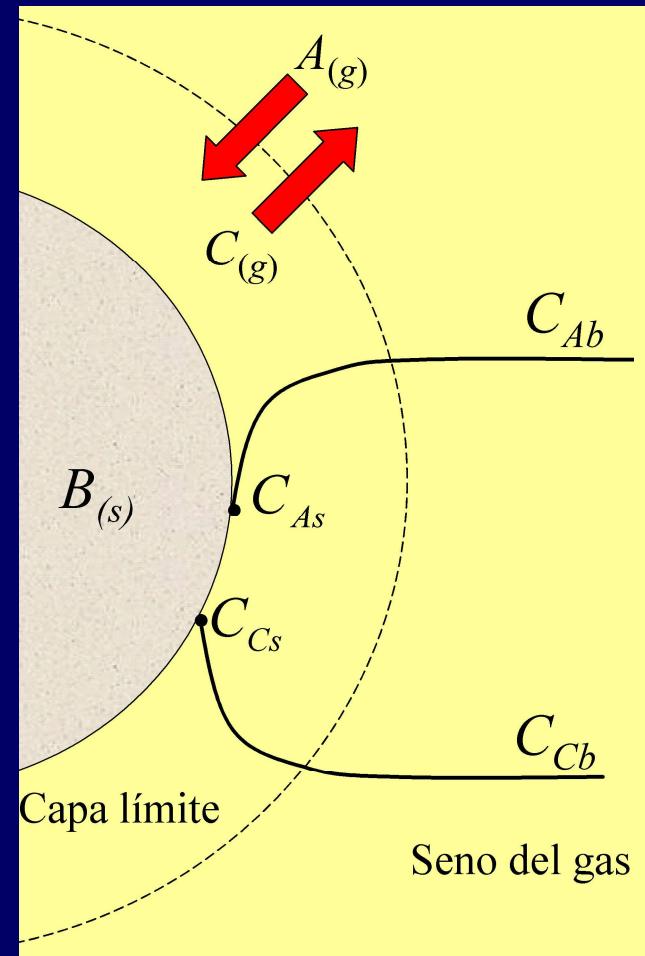
$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

donde:

$$E_a = \begin{pmatrix} \text{Energía de activación} \\ \text{de la reacción química, J/mol} \end{pmatrix}$$

$$A = (\text{Factor de frecuencia, m/s})$$

# Balance de A en Régimen Estacionario



$$\left( \begin{array}{l} \text{Rapidez de transporte de A} \\ \text{a la superficie del sólido} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{l} \text{Rapidez de consumo de A} \\ \text{en la superficie del sólido} \end{array} \right)$$

$$N_{As} = (-R_A)$$

$$k_{mA}(C_{Ab} - C_{As}) = k \left( C_{As} - \frac{C_{Cs}}{K_{eq}} \right)$$

# Concentración de A en la Superficie del Sólido

$$C_{As} = \frac{C_{Ab}}{\left(1 + \frac{k}{k_{mA}}\right)} + \frac{C_{Cs}}{K_{eq} \left(1 + \frac{k_{mA}}{k}\right)}$$

Expresión general

OJO!:

$$C_{As} = C_{As}(C_{Ab}, C_{Cs}, k, k_{mA}, K_{eq})$$

# Caso Extremo 1

$$k \gg k_{mA}$$

La capacidad de la cinética intrínseca es mucho mayor que la de transferencia de masa externa

De donde:

$$C_{As} = \frac{C_{Cs}}{K_{eq}} = C_{Aeq}$$

La concentraciones de A y C en la interfase son las del equilibrio químico

*Reacción controlada por la transferencia de masa externa*

## Caso Extremo 1 (b)

Relaciones que resultan de esta simplificación:

$$N_{As} = k_{mA}(C_{Ab} - C_{Aeq})$$

$$N_{Cs} = -ck_{mA}(C_{CAb} - C_{CAeq})$$

Para fase gaseosa, sistema binario e isotérmico:

$$\frac{P}{RT} = C_A + C_C = \text{constante}$$

## Caso Extremo 1 (c)

De donde:

$$C_{Ab} + C_{Cb} = C_{Aeq} + C_{Ceq} \quad (1)$$

$$K_{eq} = \frac{C_{Ceq}}{C_{Aeq}} \quad (2)$$

Resolviendo (1) y (2):

$$C_{Aeq} = \frac{C_{Ab} + C_{Cb}}{1 + K_{eq}}$$

## Caso Extremo 1 (d)

De donde:

$$N_{As} = k_{mA} \left[ \frac{K_{eq}}{1 + K_{eq}} \right] \left( C_{Ab} - \frac{C_{Cb}}{K_{eq}} \right)$$

*Control por transferencia de masa externa,  
fase gaseosa, sistema binario e isotérmico.*

## Caso Extremo 1 (e)

Cuando  $K$  es muy grande (reacción irreversible):

$$C_{As} = C_{Aeq} = 0$$

*Reacción instantánea*

De aquí se obtiene:

$$N_{As} = k_{mA} C_{Ab}$$

*¡Cuidado! ¡Falso valor de la “constante cinética”!*

## Caso Extremo 2

$$k \ll k_{mA}$$

La capacidad de la cinética intrínseca es mucho menor que la de transferencia de masa externa

De donde:

$$C_{As} = C_{Ab}$$

La concentración de A en la interfase es igual a la del seno del fluido (capa límite despreciable)

*Reacción controlada por la cinética intrínseca*

## Caso Extremo 2 (b)

De donde:

$$N_{As} = k \left( C_{Ab} - \frac{C_{Cb}}{K_{eq}} \right)$$

Cuando  $K$  es muy grande (reacción irreversible):

$$N_{As} = kC_{Ab}$$

*¡La cinética aparente es idéntica a la cinética intrínseca de la reacción!*

# Control Mixto

Rapidez de consumo de A:

$$N_{As} = k_{mA}(C_{Ab} - C_{As})$$

Rapidez de producción de C:

$$N_{Cs} = -k_{mC}(C_{Cs} - C_{Bb})$$

Por estequiometría:

$$k_{mA}(C_{Ab} - C_{As}) = \frac{1}{c} k_{mC}(C_{Cs} - C_{Cb})$$

## Control Mixto (2)

De donde:

$$k_{mA} = \frac{k_{mC}}{c} \frac{(C_{Cs} - C_{Cb})}{(C_{Ab} - C_{As})}$$

Por otro lado, para la mezcla gaseosa:

$$C_{Ab} + C_{Cb} = C_{As} + C_{Cs} = \frac{P}{RT} = c_T$$

De donde:

$$k_{mA} = \frac{k_{mC}}{c}$$

*Relación entre coeficientes  
de transferencia de masa*

## Control Mixto (3)

Por tanto:

$$C_{As} = \frac{C_{Ab}}{\left(1 + \frac{k}{k_{mA}}\right)} + \frac{C_{Cs}}{K_{eq}\left(1 + \frac{k_{mA}}{k}\right)} \quad (1)$$

$$C_{Ab} + C_{Cb} = C_{As} + C_{Cs} = c_T \quad (2)$$

## Control Mixto (4)

Resolviendo (1) y (2):

$$C_{As} = \frac{\frac{C_{Ab}}{\left(1 + \frac{k}{k_{mA}}\right)} + \frac{c_T}{K_{eq}\left(1 + \frac{k_{mA}}{k}\right)}}{1 + \frac{1}{K_{eq}\left(1 + \frac{k_{mA}}{k}\right)}}$$

*Concentración de A en la interfase*

## Control Mixto (5)

O bien, después de algo de álgebra:

$$C_{As} = \frac{\left(1 + \frac{1}{K_{eq}} + \frac{k_{mA}}{k} + \frac{k}{K_{eq} \cdot k_{mA}}\right) C_{Ab}}{\left(1 + \frac{k}{k_{mA}}\right) \left(1 + \frac{1}{K_{eq}} + \frac{k_{mA}}{k}\right)} + \frac{C_{Cb} / K_{eq}}{\left(1 + \frac{1}{K_{eq}} + \frac{k_{mA}}{k}\right)}$$

*Concentración de A en la interfase*

Verificar casos extremos de esta expresión

## Control Mixto (6)

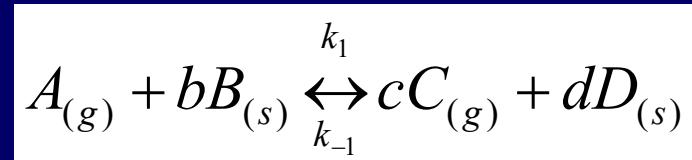
De donde:

$$N_{As} = \frac{\left( C_{Ab} - \frac{C_{Cb}}{K_{eq}} \right)}{\frac{1 + 1/K_{eq}}{k_{mA}} + \frac{1}{k}}$$

*Rapidez de consumo de A  
en la interfase*

Verificar casos extremos de esta expresión

# Resumen de Expresiones



Reacción Reversible ( $K_{eq}$ = finita )			Reacción Irreversible ( $K_{eq}$ = $\infty$ )	
Control	$C_{As}$	$N_{As} = (-R_A)$	$C_{As}$	$N_{As} = (-R_A)$
Transferencia de Masa Externa	$C_{As} = C_{Aeq}$	$N_{As} = k_{mA} \left[ \frac{K_{eq}}{1+K_{eq}} \right] (C_{Ab} - \frac{C_{Cb}}{K_{eq}})$	$C_{As} = 0$	$N_{As} = k_{mA} C_{Ab}$
Cinética Intrínseca	$C_{As} = C_{Ab}$	$N_{As} = k(C_{Ab} - \frac{C_{Cb}}{K_{eq}})$	$C_{As} = C_{Ab}$	$N_{As} = kC_{Ab}$
Mixto	$C_{As} = \frac{C_{Ab}}{\left(1+\frac{k}{k_{mA}}\right)} + \frac{C_{Cs}}{K_{eq}\left(1+\frac{k_{mA}}{k}\right)}$	$N_{As} = k_{mA}(C_{Ab} - C_{As})$	$C_{As} = \frac{C_{Ab}}{\left(1+\frac{k}{k_{mA}}\right)}$	$N_{As} = \left(\frac{1}{1/k_{mA} + 1/k}\right) C_{Ab}$