

Topicos a cubrir

- Velocidad de reacción para reacciones reversibles
- Tabla estequiométrica
 - Por que necesitamos esta
- Tabla estequiométrica para reactores Batch
 - Volumen constante
 - Volumen variable

Velocidad de reacción

Ley de velocidad: o expresión cinética es una ecuación algebraica que relaciona la velocidad de reacción ($-ra$) con las concentraciones de cada especie

$$(-ra) = k * [f(Ca, Cb, \dots)]$$

k = cte de velocidad específica

El término entre los corchetes $[f(Ca, Cb, \dots)]$ simplemente da la dependencia de la velocidad de reacción en función de la concentración de los reactantes (y también se vera de la concentración de los productos)

Factores que afectan la velocidad de reacción

- Factores que afectan la constante de velocidad específica k

- temperatura
- tipo de catalizador
- presión (generalmente insignificante)

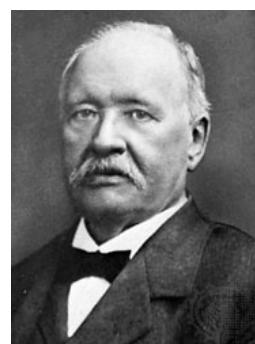
- Factores que afectan la concentración

- presión
- temperatura

Constante de velocidad específica (k) Ley Arhenius

La mayoría de las constantes de velocidad específica pueden ser expresadas por una relación empírica que fue desarrollada por el científico sueco Svante Arhenius

Arhenius estudió la velocidad de reacción como una función de la temperatura y en 1889 él introdujo el concepto de energía de activación como la energía crítica que las substancias químicas necesitan para reaccionar. En 1903 le otorgaron el premio Nobel de química.

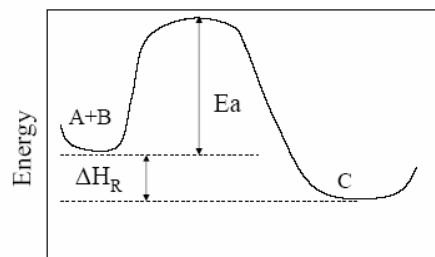


Interpretación de los parámetros de la ecuación de Arhenius

$$k = A \exp(-Ea / RT)$$

- Para una reacción simple en el cual dos moléculas chocan y reaccionan, el factor pre-exponencial puede ser considerado como la frecuencia de colisión.
- Ea se considera como la energía mínima que deben poseer las moléculas de los reactivos para que ocurra la reacción

Energía de Activación

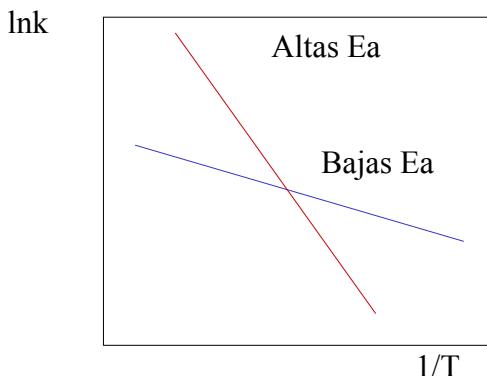


Energía de activación: una simple descripción de Ea podría ser la barrera energética que los reactantes deben superar para que la reacción ocurra

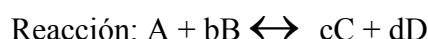
Energía de Activación

$$k = A \exp(-Ea / RT) \rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

k es mas sensible a la temperatura con altas Ea , que con bajas Ea



Velocidad de reacción para reacciones reversibles



Velocidad de reacción para reacciones reversibles.

- Ambas la velocidad de reacción hacia delante y hacia atrás son importantes. La ley de velocidad de reacción debe tener las expresiones para ambas direcciones.
- La ley de velocidad de reacción debe ser termodinámicamente consistente. Esto es al **equilibrio químico**, (*velocidad de reacción cero*), la relación de equilibrio debe ser satisfecha.

Por lo tanto, para el equilibrio la ley de velocidad de reacción debe conducir a la siguiente relación

$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^1 a_B^b}$$

Las actividades son las actividades de las especies para las condiciones de equilibrio.

Estrictamente hablando – todas las reacciones son reversibles !!

Velocidad de reacción para reacciones reversibles

Reacción: $2A \rightleftharpoons B + C$

Si las reacciones son elementales

Para la reacción hacia delante la velocidad de desaparición de A

$$(-r_A) = k_A C_A^2$$

Para la reacción hacia atrás la velocidad de formación de A

$$(r_A) = k_{-A} C_B C_C$$

La velocidad neta de formación de A será :

$$(r_A) = -k_A C_A + k_{-A} C_B C_C$$

Que es la tabla estequiométrica & Por que necesitamos esta?

Para responder por que, revisemos nuestro status como diseñador de reactores:

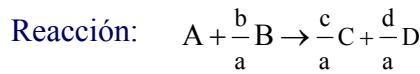
- Escriba BGM
- Obtenga la ley de velocidad de reacción en términos de conversión X
- Combine las ecuaciones
- Resuelva para la conversión la variable deseada (time, volumen)

El problema es que la ley de velocidad de reacción es rara vez expresada en términos de la conversión. Si mas de un reactante esta involucrado en la reacción, como se puede relacionar la conversión y la concentración de una especie con respecto a otra.

Que es la tabla estequiométrica?

- La tabla estequiométrica relaciona el numero de moles de cada especie o flujo molar y la conversión. La tabla estequiométrica cuantos moles de una especie se forman durante la reacción química

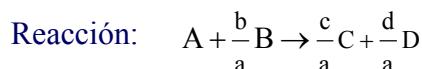
Tabla estequiométrica para reactores Batch



Especie	Inicial	Cambio	Remanente
A	N_{AO}	$-(N_{AO}X)$	$N_A = N_{AO}(1-X)$
B	$N_{BO} = \theta_B N_{AO}$	$-\frac{b}{a}(N_{AO}X)$	$N_B = N_{AO}(\theta_B - \frac{b}{a}X)$
C	$N_{CO} = \theta_C N_{AO}$	$\frac{c}{a}(N_{AO}X)$	$N_C = N_{AO}(\theta_C + \frac{c}{a}X)$
D	$N_{DO} = \theta_D N_{AO}$	$\frac{d}{a}(N_{AO}X)$	$N_D = N_{AO}(\theta_D + \frac{d}{a}X)$
I	$N_{IO} = \theta_I N_{AO}$	-	$N_I = N_{IO}$
Total	N_{TO}		$N_T = N_{TO} + \left(\frac{d}{a} + \frac{c}{a} - \frac{b}{a} - 1\right)N_{AO}X$

Nosotros ahora tenemos la relación entre la conversión y el numero de moles de cada especie

Algunas definiciones útiles



1. Cambio en el numero total de moles

Definamos “ δ ”, como el cambio total en el numero de moles por mol de A que reacciona

$$\delta = \frac{d}{a} + \frac{c}{a} - \frac{b}{a} - 1$$

2. Relación entre ‘ δ ’ y la concentración inicial de A

$$\varepsilon = \frac{\text{Cambio en el numero total de moles para conversion total fr A}}{\text{Numero total de moles alimentados al reactor}}$$

$$\varepsilon = \frac{N_{AO}}{N_{TO}} \delta = y_{AO} \cdot \delta$$



$$\frac{N_T}{N_{TO}} = \frac{N_{TO} + \delta \cdot X \cdot N_{AO}}{N_{TO}} = 1 + \varepsilon \cdot X$$

Calculando la concentración para reactores Batch

De la tabla estequiométrica se tiene $N_i = f(X)$.

La concentración de cualquier especie (reactante y productos) puede ser calculada si nosotros conocemos el volumen ocupado por la mezcla

$$\text{Concentración en Batch Reactores } C_i = \frac{N_i}{V}$$

El cálculo del volumen dependerá de las condiciones de la reacción así como del tipo de reactor

Condiciones

- (i) Reacción fase-gas
- (ii) Reacción fase-líquido

Tipo de Reactor

- A. Volumen constante
- B. Volumen variable

Calculando la concentración para reactores Batch

A. Reactores volumen constante

Case I: Reacciones fase liquida

Ej. reacciones orgánicas en fase liquida, donde $\rho = \text{cte}$

Case II: Reacciones en fase gas 'δ=0'

Ej. oxidación del metano : $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Case III: Reacciones en fase gas con 'δ≠0'

Ej. síntesis del amonio: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2 \text{NH}_3$ [δ < 0]
oxidación del propano: $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \leftrightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ [δ > 0]

B. Reactores con volumen variable

Case IV: Gas Reacción en fase gaseosa

Ej. combustión

Calculando la concentración para reactores Batch

Recuerde el objetivo es calcular el volumen para un reactor batch. De manera de obtener la concentración de cada especie.

$$C_i = \frac{N_i}{V}$$

Case I: Volumen constante + Reacción en fase Líquida

Para reacciones en fase líquida el volumen que nos interesa para los cálculos es el volumen que el líquido ocupa, el cual usualmente es el volumen del líquido inicial, (V_0).

$$V = V_0 \quad [volumen\ del\ líquido\ en\ el\ reactor < volumen\ del\ reactor]$$

Case II: Reactor volumen constante Reacción en fase gas con ' $\delta=0$ '

$$V = V_0 = V_R \quad [el\ gas\ ocupa\ el\ volumen\ total\ del\ reactor]$$

Calculando la concentración para reactores Batch

Case III: Volumen constante Reacción fase gas con ' $\delta \neq 0$ '

$$V = V_0 = V_R \quad [El\ gas\ ocupa\ el\ volumen\ total\ del\ reactor]$$

En estos sistemas la presión varía con la conversión. La variación de la presión es usada para monitorear el progreso de la reacción. La presión y la conversión se relacionan de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\frac{PV}{P_o V_0} = \frac{ZN_t RT}{ZN_{t0} RT_o} = \frac{P}{P_o} = \frac{N_t T}{N_{t0} T_o} \rightarrow P = P_o \frac{N_t T}{N_{t0} T_o}$$

$$\rightarrow \frac{N_t}{N_{t0}} = \frac{N_{t0} + \delta \cdot X \cdot N_{A0}}{N_{t0}} = 1 + \varepsilon \cdot X$$

$$P = P_o (1 + \varepsilon X) \frac{T}{T_o}$$

Calculando la concentración para reactores Batch

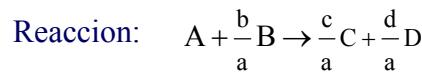
Case IV: Reactor volumen variable con reacción en fase-gas

$$V \neq V_0$$

La presión en estos sistemas puede ser constante o variar con la conversión. Para cualquier conversión x, el volumen del reactor puede ser relacionado con el volumen inicial y otros parámetros (P_0 , T_0 , P, y T) de acuerdo con la expresión

$$\begin{aligned} V &= V_o \frac{N_T}{N_{TO}} \left(\frac{P_o}{P} \right) \frac{T}{T_o} \left(\frac{Z}{Z_o} \right) \\ &= V_o (1 + \varepsilon X) \left(\frac{P_o}{P} \right) \frac{T}{T_o} \left(\frac{Z}{Z_o} \right) \end{aligned}$$

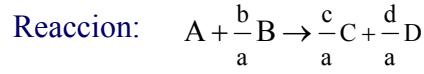
Tabla estequioemetrica para reactores flujo



Especie	Alimentacion (mol/s)	Cambio en Reactor (mol/s)	Salida del Reactor (mol/s)
A	F_{AO}	$-(F_{AO}X)$	$F_A = F_{AO}(1 - X)$
B	$F_{BO} = \theta_B F_{AO}$	$-\frac{b}{a}(F_{AO}X)$	$F_B = F_{AO}(\theta_B - \frac{b}{a}X)$
C	$F_{CO} = \theta_C F_{AO}$	$\frac{c}{a}(F_{AO}X)$	$F_C = F_{AO}(\theta_c + \frac{c}{a}X)$
D	$F_{DO} = \theta_D F_{AO}$	$\frac{d}{a}(F_{AO}X)$	$F_D = F_{AO}(\theta_D + \frac{d}{a}X)$
I	$F_{IO} = \theta_I F_{AO}$	-	$F_I = F_{IO}$
Total	F_{TO}		$F_T = F_{TO} + \delta F_{AO}X$

Yo espero que Ud. Vea la similitud entre las dos tablas

Tabla estequiométrica cambio fase



<i>Especie</i>	<i>Alimentacion</i> (mol/s)	<i>Cambio</i> <i>Reactor</i>	$X < X_c$	<i>Salida</i> $X > X_c$
A	F_{AO}	$-(F_{AO}X)$	$F_A = F_{AO}(1-X)$	$F_A = F_{AO}(1-X)$
B	$F_{BO} = \theta_B F_{AO}$	$-\frac{b}{a}(F_{AO}X)$	$F_B = F_{AO}(\theta_B - \frac{b}{a}X)$	$F_B = F_{AO}(\theta_B - \frac{b}{a}X)$
C	$F_{CO} = \theta_C F_{AO}$	$\frac{c}{a}(F_{AO}X)$	$F_C = F_{AO}(\theta_c + \frac{c}{a}X)$	$F_C = F_{AO}(\theta_c + \frac{c}{a}X)$
D	$F_{DO} = \theta_D F_{AO}$	$\frac{d}{a}(F_{AO}X)$	$F_D = F_{AO}(\theta_D + \frac{d}{a}X)$	$F_D = y_d F_T$
Total	F_{TO}		$F_T = F_{TO} + \delta F_{AO}X$	$F_T = F_{AO}(\theta_B + \theta_C + 1) + F_{AO}X(\frac{c}{a} - \frac{b}{a} - 1) + y_d F_T$