

**PROBLEMAS: Tema 7**

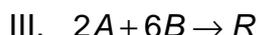
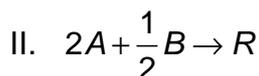
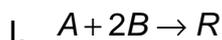
1. (*Autoevaluación*) En un bioreactor de mezcla perfecta trabajando en discontinuo se ha llevado a cabo una fermentación con una concentración inicial de sustrato de 520 g/l cuyo peso molecular es 117 g/mol. Para diversos valores del tiempo de reacción se ha obtenido la concentración de sustrato (reactivo) que aparece en la tabla. Calcule el valor de la conversión para cada tiempo de reacción.

t, h	1,4	1,5	2,8	4,3
C <sub>s</sub> , g/l	513	85	38	18

Solución: 0,013; 0,837; 0,927; 0,965.

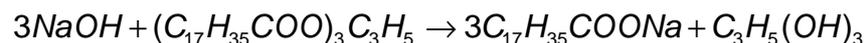
2. (*Autoevaluación*) En distintos reactores se llevan a cabo las siguientes reacciones. Para todos ellos la mezcla inicial contiene 4 moles de A y 10 moles de B y la reacción se detiene cuando quedan 0,75 moles de A. Calcule:

- Cual es reactivo limitante.
- La conversión para A.
- La conversión para B.
- Los moles de R formados.



Solución: I. A; 0,8125; 0,65; 3,25 II. A; 0,8125; 0,081; 1,625 III. B; 0,8125; 0,975; 1,625.

3. (*Autoevaluación*) El jabón consiste en sales sódicas y potásicas de varios ácidos grasos: oleico, esteárico, palmítico, láurico y mistérico. La reacción de saponificación para formar jabón más glicerina a partir de una disolución acuosa de sosa y un triglicérido del ácido esteárico es:



Se dispone de un reactor discontinuo de mezcla perfecta. La mezcla inicial contiene 850 l siendo las concentraciones 400 g/l para el hidróxido sódico y 1780 g/l para el triglicérido del ácido esteárico. Determine:

- Cual es el reactivo limitante.
- La concentración de todos los compuestos (Triglicerido, NaOH, glicerina y jabón) cuando la conversión del reactivo limitante es del 0,2 y de 0,9.
- Si el tiempo necesario para alcanzar la conversión de 0,2 ha sido de 42 minutos, calcule la velocidad media de reacción para ambos reactivos.

Solución: TG; 1,6, 8,8, 0,4 y 1,2 mol/l y 0,2, 4,6 1,8 y 5,4 mol/l;  $9,52 \times 10^{-3}$  y  $28,57 \times 10^{-3}$  mol/l/min.

4. (*Autoevaluación*) La cocción de zanahorias tiene una energía de activación de 160 kJ mol<sup>-1</sup> y un valor de la constante cinética a 121 °C de 1,64 min<sup>-1</sup>. ¿Cuál debe ser el aumento de temperatura para que la constante cinética se doble? Y para que sea diez veces mayor?

Solución: 126,7 °C; 140,5 °C.

5. (*Autoevaluación*) Un estudio experimental efectuado a 25 °C ha permitido determinar que la velocidad de descomposición de un alimento puede expresarse como:

$$(-r_A) = kC_A \quad k=0,115 \text{ min}^{-1}$$

Si la concentración inicial de alimento es de 2 mol/l determinar el tiempo de reacción necesario para alcanzar una conversión del 90%. Repita el cálculo anterior asumiendo una reacción de orden 2 con respecto a A con constante cinética  $k=0,115 \text{ l}/(\text{mol min})$ .

Solución: a)  $t=20 \text{ min}$

6. (*Autoevaluación*) Supongamos que un proceso de pasteurización puede describirse mediante una cinética de primer orden. Se ha comprobado que tras 7 segundos dentro de la cámara, han muerto el 80 % de microorganismos. Tras 13 segundos, el 95%. Determine la constante de velocidad de la reacción de pasteurización.

Solución:  $k=0,23 \text{ s}^{-1}$ .

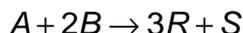
7. (*Autoevaluación*) La obtención de un producto P se realiza a partir de un sustrato S en fase líquida y en un reactor discontinuo de mezcla perfecta con una concentración inicial de S de 60 mM. Se conoce que el valor de la constante cinética, a 25 °C, es  $3,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .

- Calcule la concentración de reactivo para los siguientes tiempos de reacción; 1 h, 2 h, 3 h, 5 h.
- Resuelva el apartado a) si la reacción se realiza a 50 °C.
- Resuelva el apartado a) para una constante cinética igual a  $3,0 \times 10^{-3} \text{ l}/(\text{mol min})$  y representa gráficamente C vs t para ambos casos.

Datos: Energía de activación 35 kJ/mol.

Solución: a) 0,05; 0,042; 0,035; 0,024 b) 0,035; 0,020; 0,012; 0,004 c) 0,059; 0,0587; 0,058; 0,0569.

8. Se ha realizado el estudio cinético de la reacción de oxidación de A mediante un alcohol B. Se conoce que la velocidad de desaparición de A puede escribirse como:



$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^{n_1}C_B^{n_2}$$

La reacción se ha llevado a cabo para diferentes concentraciones iniciales de B, siempre en exceso. La evolución de  $C_A$  con el tiempo se detalla en las siguientes tablas.

$C_{A0}=8 \text{ mM}$  y  $C_{B0}=300 \text{ mM}$

t, min	10	30	50	90	150	300
$C_A$ , mM	7,40	5,74	5,03	3,15	1,64	0,33

$C_{A0}=8 \text{ mM}$  y  $C_{B0}=200 \text{ mM}$

t, min	10	30	50	90	150	300
$C_A$ , mM	7,66	6,38	5,94	4,30	2,78	0,97

$C_{A0}=8 \text{ mM}$  y  $C_{B0}=375 \text{ mM}$

t, min	10	30	50	90	150	300
$C_A$ , mM	3,71	2,60	2,38	1,27	0,54	0,07

Determinese la ecuación cinética mediante la determinación del orden de reacción con respecto a A ( $n_1$ ), con respecto a B ( $n_2$ ) y la constante cinética (k).

Solución:  $n_1=1, n_2=1, k=0,0367 \text{ l}/(\text{mol min})$

**Problemas adicionales**

9. A 35°C el  $\text{N}_2\text{O}_5$  se descompone en un 15,8% en 20 min, en un 35,0% en 50 min. Demostrar que se trata de una reacción de primer orden

10. En la reacción  $\text{A} \rightarrow \text{B}$  se ha hallado experimentalmente que, para una concentración de A de 0,02, 0,03 y 0,05 moles/L, la velocidad de reacción resultó ser  $4,8 \cdot 10^{-6}$ ;  $1,08 \cdot 10^{-5}$ ; y  $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. Calcule el orden de esa reacción.

Solución: orden dos.

11. Para la reacción de formación del yoduro de hidrogeno a 400 °C, a partir de sus elementos, la energía de activación es de 41 Kcal/mol. Calcular el aumento que experimentará la velocidad de dicha reacción al elevar la temperatura desde 400 a 500 °C.

Solución: 53 veces mayor.

12. Para una reacción del tipo  $\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{B}(\text{g})$  se han medido las velocidades cuando la concentración de A era 0,10 M y cuando era 0,040 M. ¿Cual será el orden de la reacción si la relación entre la velocidad primera (a 0,10 M) y la segunda (a 0,040 M) resulto ser de 6,25?

Solución: orden dos.

13. La reacción  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{HI}$  tiene una constante cinética  $k=0,0064 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a 400° C. Si se introducen 2 moles de  $\text{H}_2$  y 3 moles de  $\text{I}_2$  en un matraz de 10 l y se calienta a 400° C ¿Cuáles serán las concentraciones de las distintas sustancias cuando la conversión para el  $\text{H}_2$  sea del 25%?

Solución: 0,15 M; 0,25 M; 0,1 M.

14. Un estudio experimental ha permitido determinar que la descomposición de un alimento (A) puede expresarse como:



A 25 °C la constante cinética de la reacción es  $0,115 \text{ min}^{-1}$ . Además, se conoce que la energía de activación es de 40 kJ/mol. Si la concentración inicial de alimento A es de 3 mol/l y la de B es 12 mol/l (no se alimenta producto R y P), determínese:

- La composición de la mezcla de reacción ( $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_R$  y  $C_P$ ) cuando se alcanza una conversión para A del 95%.
- El tiempo de reacción necesario para alcanzar una conversión (para A) del 95 %.
- El tiempo necesario si la descomposición la realizáramos a 40 °C.

Solución: a) 0,15 M; 10,575 M; 2,85 M; 5,7 M b) 26 min c) 12 min.

15. Se ha seguido la evolución de una reacción de descomposición de una proteína láctea (P). Los datos cinéticos obtenidos se recogen en la tabla. La reacción se ha llevado a cabo a una temperatura de 25 °C y con una concentración inicial de proteína de 18 mM. Calcúlese el orden de reacción y la constante cinética.

t, h	1	2	4	8	16	40
$C_{P_0}$ , mM	13,98	11,07	8,39	5,26	3,03	1,35

Solución:  $k=0,0172 \text{ l/(mmol h)}$ , orden dos.

16. Señalar las proposiciones correctas referentes a la velocidad de una reacción química:

- Se puede expresar en las unidades  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .
- Se puede expresar en las unidades  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .
- Se puede expresar en las unidades  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ .
- Las unidades de su expresión dependen de la ecuación de la velocidad.
- Su valor numérico es cte. durante todo el tiempo que dure la reacción.
- Su valor numérico depende de la temperatura a la que se realice la reacción.

17. Señalar las proposiciones correctas:

- La cte. de velocidad,  $k$ , de cualquier reacción química, puede expresarse siempre en las unidades  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ .
- Las unidades de  $k$  dependen de la ecuación de la velocidad.
- La cte. de velocidad conserva el mismo valor numérico durante toda la reacción.
- El valor numérico de la  $k$  es independiente de la temperatura a la que se realice la reacción.
- El orden total de la reacción química es siempre igual a la suma de los coeficientes estequiométricos de los reactivos.
- El orden total de cualquier reacción química es siempre un número entero.

18. (*Autoevaluación*) La producción de margarina se realiza mediante la hidrogenación de aceite y se lleva a cabo a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  y 5 bar en presencia de un catalizador de níquel soportado sobre una base de sílice. En ella el hidrógeno satura los enlaces insaturados del aceite. Para las condiciones de operación establecidas, se conoce que la velocidad de reacción es función únicamente de la concentración de hidrogeno. Se han obtenido los valores de velocidad frente a concentración de la tabla. Deduzca la ecuación cinética.

$C_H$ , mol/l	0,14	0,12	0,10	0,07
$-r_H$ , mol/l.s	$10,47 \times 10^{-5}$	$8,34 \times 10^{-5}$	$6,30 \times 10^{-5}$	$3,710 \times 10^{-5}$

Solución:  $k=1,99 \times 10^{-3} [(\text{l/mol})^{0,5}/\text{s}]$ , orden 1,5.

19. Un reactivo líquido se descompone siguiendo una cinética de primer orden. Se conoce que partiendo de una concentración inicial de  $87\ \mu\text{mol/l}$  ( $\text{PM}= 342\ \text{g/mol}$ ), tras 17 minutos la conversión es del 33 %.

- Que tiempo será necesario para alcanzar una concentración de  $1,5\ \text{mg/l}$ .
- Repita el problema suponiendo una cinética de orden dos.

Solución: a)  $t=126,8\ \text{min}$  b)  $t= 650\ \text{min}$

20. La reacción química  $A \rightarrow 3B$  sucede en fase líquida en un reactor discontinuo de 500 litros, con concentración inicial de A de  $2\ \text{mol/L}$ . Si se desea obtener 20 kg de B. Calcule:

- La conversión de A necesaria.
- Idem, si la concentración inicial de A es  $1\ \text{mol/L}$
- Idem, si la estequiométrica de reacción fuera  $2A \rightarrow 3B$  ( $C_{A0}=2M$ )

Datos: peso moleculares A  $60\ \text{g/mol}$ ; B  $30\ \text{g/mol}$

Solución: a)  $X_A=0,22$ , b)  $0,44$ , c)  $0,44$