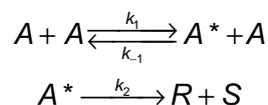




## PROBLEMAS DE FUNDAMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

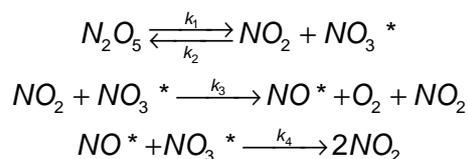
### TEMA 2. ECUACIONES CINÉTICAS

1. La descomposición del componente A a 400 °C y presiones entre 1 y 10 atm sigue una cinética de primer orden. Demuestre que esa cinética es consistente con el siguiente mecanismo:

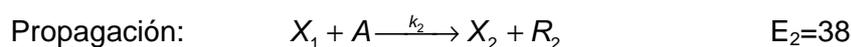
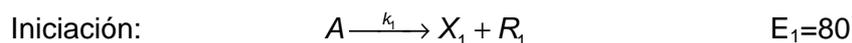


¿Qué experimentos habría que realizar para demostrar con mayor evidencia que este mecanismo es el correcto?

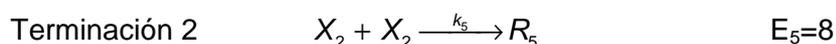
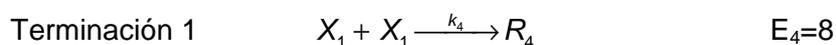
2. Demuestre que el siguiente mecanismo explica la cinética de primer orden observada en la descomposición del  $N_2O_5$ .



3. Se desea deducir la ecuación cinética de descomposición de un hidrocarburo A que transcurre siguiendo las etapas siguientes:



Se duda entre dos posibles terminaciones que pueden tener lugar:



En este esquema  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , y  $R_5$  son compuestos estables,  $X_1$  y  $X_2$  son radicales libres altamente inestables, y  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$ ,  $E_4$  y  $E_5$  son las energías de activación de cada etapa.

Deduzca la ecuación cinética con las dos posibilidades de terminación. Calcule la energía de activación correspondiente y establecer cuál de las dos terminaciones tiene más probabilidades de ocurrir.

4. En una polimerización en fase gas y a temperatura constante partiendo de una concentración inicial de monómero de 0,04 moles por litro, en 34 minutos desaparece el 20% de monómero inicial. Si la concentración inicial es de 0,8 moles por litro se obtiene el mismo resultado (20% de conversión,  $t=34$  min). Deduzca el orden y la constante cinética.



## PROBLEMAS DE FUNDAMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

### TEMA 2. ECUACIONES CINÉTICAS

5. Se ha encontrado experimentalmente que en 10 minutos se convierte en producto el 75% de un líquido reactante mediante una reacción de orden  $\frac{1}{2}$ . Calcule la cantidad convertida en 30 min.
6. Se conocen los valores de  $(-r_A)$  para la reacción entre A y B para distintas concentraciones de ambos:

Exp.	$C_A, \text{mol l}^{-1}$	$C_B, \text{mol l}^{-1}$	$-r_A, \text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$
1	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$
2	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$4,16 \cdot 10^{-3}$
3	$9,2 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$1,66 \cdot 10^{-2}$

Determine el orden respecto a cada uno de los componentes y la constante cinética.

7. Sea la reacción simultánea  $A \xrightarrow{k_1} R$   
 $A \xrightarrow{k_2} 2S$  de primer orden realizada isotérmicamente en un reactor discontinuo. Después de 50 minutos de reacción el 90% de A se descompone y se encuentra que el producto contiene 9,1 moles de R por mol de S. Inicialmente sólo hay A. Determine  $k_1$  y  $k_2$ .
8. La constante de velocidad para la reacción  $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$  que tiene lugar en fase gas es  $k=5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Calcúlese el tiempo necesario para que la concentración de reactante se reduzca a la décima parte de su valor inicial. Calcule también la velocidad cuando la concentración de reactante sea de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$ .
9. Considere el siguiente esquema en serie a volumen constante:  $A \rightarrow B \rightarrow C$ , con  $k_1=0,35 \text{ h}^{-1}$  (1ª reacción),  $k_2=0,13 \text{ h}^{-1}$  (2ª reacción) y  $C_{A0}=60 \text{ mol l}^{-1}$ , sin la presencia inicial de B y C. Determinar en cuanto tiempo llega B a la concentración máxima y qué valor tiene esa concentración.
10. El reactivo A puede descomponerse para formar el producto B. Sin embargo, A también puede dar lugar a C. En ambas reacciones la velocidad de desaparición de A es directamente proporcional a  $C_A$ . Si únicamente ocurriera la reacción  $A \rightarrow B$  se tardaría 4 horas en alcanzar el 50% de conversión. Por otra parte, si únicamente ocurriera la reacción  $A \rightarrow C$  se tardaría 2 horas en alcanzar el mismo grado de conversión. Si las dos ocurren simultáneamente, ¿cuánto tiempo sería necesario para que la concentración final de A sea  $1 \text{ mol l}^{-1}$  si la concentración inicial es  $100 \text{ mol l}^{-1}$ ?



## PROBLEMAS DE FUNDAMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

### TEMA 2. ECUACIONES CINÉTICAS

#### SOLUCIONES

1. La ecuación cinética a partir del mecanismo propuesto es  $-\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 k_2 C_A^2}{k_{-1} C_A + k_2}$

Si  $C_A$  es elevada la ecuación cinética queda simplificada como

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 k_2 C_A^2}{k_{-1} C_A + k_2} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} C_A, \text{ orden 1}$$

Si  $C_A$  es reducida la ecuación cinética queda simplificada como

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 k_2 C_A^2}{k_{-1} C_A + k_2} = k_1 C_A^2, \text{ orden 2}$$

2.  $-\frac{dC_{N_2O_5}}{dt} = \frac{2k_1 k_3}{k_2 + 2k_3} C_{N_2O_5}$

3. Terminación 1:  $-\frac{dC_A}{dt} = \left(\frac{k_1}{2k_4}\right) C_A^{3/2}$  Terminación 2:  $-\frac{dC_A}{dt} = \left(\frac{k_1}{2k_5}\right) C_A^{1/2}$

La terminación 2 es la más probable porque la energía de activación es más baja (51), frente a 74 de la terminación 1.

4.  $-\frac{dC_A}{dt} = 6,56 \cdot 10^{-3} (\text{min}^{-1}) C_A$

5. 100%

6.  $-r_A = 3,17 \cdot 10^{-8} (\text{l}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}) C_A^2 C_B$

7.  $k_1 = 0,0437 \text{ min}^{-1}$ ;  $k_2 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

8. a) 2302 s; b)  $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$

9. a) 4,5 h; b)  $33,4 \text{ mol l}^{-1}$

10. 8,87 h