



PROBLEMAS DE FUNDAMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

TEMA 3. MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS DE DATOS CINÉTICOS

1. Analice la cinética de la reacción $A + 3B \rightarrow 2R$, en fase líquida, que se ha realizado del siguiente modo: un minuto después de iniciada la reacción se ha interrumpido y medido la concentración del producto. Los resultados obtenidos son:

Experimento	C_{A0} , mol l ⁻¹	C_{B0} , mol l ⁻¹	C_R , mol l ⁻¹
1	1	1	0,010
2	5	1	0,050
3	5	5	0,112

Determine la ecuación de velocidad suponiendo que $C_{R0}=0$.

2. Para la descomposición del etano a 620 °C, deducir la expresión cinética a partir de los siguientes datos obtenidos a la presión atmosférica, empleando como unidades mol, litro y segundo. La velocidad de descomposición de etano puro es $1,052 \cdot 10^{-3}$ mol l⁻¹s⁻¹, pero cuando está presente un 85,26% de inertes la velocidad de descomposición desciende a $5,838 \cdot 10^{-5}$ mol l⁻¹s⁻¹.
3. Una pequeña bomba de reacción, equipada con un dispositivo sensible para la medida de presión, se evacua, y se carga después con una mezcla de 75,94% de reactivo A y de 23,06% de inertes a la presión total de 1 atm. La operación se efectúa a 14°C, temperatura suficientemente baja para que la reacción no transcurra en extensión apreciable.

La temperatura se eleva rápidamente a 100 °C, sumergiendo la bomba en agua hirviendo, obteniéndose los resultados indicados en la tabla. La reacción es $A \rightarrow 2R$, y después de un tiempo suficiente la reacción se completa. Deducir una ecuación cinética que se ajuste a estos datos, expresando las unidades en mol, litro y minuto.

t, min	P, atm	t, min	P, atm
0,5	1,500	3,5	1,990
1,0	1,650	4,0	2,025
1,5	1,760	5,0	2,080
2,0	1,840	6,0	2,120
2,5	1,900	7,0	2,150
3,0	1,950	8,0	2,175



PROBLEMAS DE FUNDAMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

TEMA 3. MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS DE DATOS CINÉTICOS

4. Neyens estudió la cinética irreversible de bromación del *m*-xileno a 17°C. La reacción se llevó a cabo introduciendo pequeñas cantidades de yodo (catalizador) y bromo en xileno líquido puro. Ambos reactivos reaccionan mol a mol. La velocidad de desaparición de bromo se siguió mediante determinación del contenido de bromo por valoración de las muestras extraídas de la mezcla líquida a diferentes tiempos (Tabla). Dado que la concentración del xileno no varía en el curso de la reacción, se asume que la velocidad de desaparición de bromo sigue una cinética del tipo: $-r_{Br_2} = kC_{Br_2}^m$, donde k es la constante cinética aparente que depende de la concentración de xileno. Determine el orden de reacción y la constante cinética de esta ecuación utilizando los distintos métodos diferenciales que conozca y compare los resultados.

t, min	C_{Br_2} , mol l ⁻¹	t, min	C_{Br_2} , mol l ⁻¹	t, min	C_{Br_2} , mol l ⁻¹
0	0,335	13,50	0,1794	41,00	0,0767
2,25	0,2965	15,60	0,1632	45,00	0,0705
4,50	0,2660	17,85	0,1500	47,00	0,0678
6,33	0,2450	19,60	0,1429	57,00	0,0553
8,00	0,2255	27,00	0,1160	63,00	0,0482
10,25	0,2050	30,00	0,1053		
12,00	0,1910	38,00	0,0830		

5. Fisher y Smith investigaron la reacción homogénea entre el vapor de azufre y el metano en un pequeño reactor tubular de sílice de 35,2 ml. En un experimento de 10 min realizado a 600°C y 1 atm la cantidad de disulfuro de carbono producido fue de 0,10 g. El flujo de alimentación del vapor de azufre (S_2) en condiciones estacionarias fue de 0,238 mol h⁻¹.
- a) ¿Cuál es la velocidad de reacción, expresada en moles de disulfuro de carbono producidos por hora y por ml de volumen de reactor?
- b) La ecuación cinética a 600°C se supone que es de segundo grado, de acuerdo con:

$$-dP_{CH_4}/dt = -0,5 dP_{S_2}/dt = kP_{CH_4}P_{S_2}$$

donde P es la presión parcial en atm. El flujo de metano es 0,119 mol h⁻¹ y la concentración de H_2S y CS_2 en la alimentación es cero. Utilice la velocidad de reacción calculada en (a) para determinar la velocidad de reacción específica en mol ml⁻¹ atm² h considerando que: el reactor opera de forma diferencial o el reactor opera de forma integral.



PROBLEMAS DE FUNDAMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

TEMA 3. MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS DE DATOS CINÉTICOS

6. Una determinada reacción $A+B \rightarrow R+S$ se lleva a cabo de forma discontinua a $139,4\text{ }^{\circ}\text{C}$. La concentración inicial de ambos reactivos es $0,2\text{ M}$. La tabla muestra la evolución de la conversión con el tiempo.

Experimento	t, min	Conversión, %
1	13	11,2
2	34	25,7
3	59	36,7
4	120	55,2

A partir de los resultados experimentales determine si la cinética de esta reacción es de primero o segundo orden, asumiendo que se trata de una reacción irreversible. Utilice el método integral y diferencial y compare los resultados. Calcule la constante cinética.

7. Se utiliza un reactor de mezcla perfecta para determinar la cinética de una reacción cuya estequiometría es $A \rightarrow R$. Con este propósito se ha medido la concentración de A a la salida de un reactor de 1 litro alimentado por diversos caudales con una concentración inicial de A de 100 mol l^{-1} . Determinar la ecuación cinética que se ajuste a los datos obtenidos suponiendo que dicha velocidad depende únicamente de C_A .

Experimento	Q, l min ⁻¹	C _A , mol l ⁻¹
1	0,5	25
2	0,7	30
3	2	50
4	10	80

Una vez establecida la ecuación cinética determinar cuál sería la velocidad de reacción para una conversión de A de 0,9 y calcular el caudal con el que se llevaría a cabo la reacción para ese grado de conversión.



PROBLEMAS DE FUNDAMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

TEMA 3. MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS DE DATOS CINÉTICOS

8. Se desea investigar la cinética $A + 3B \leftrightarrow 2R$. Se preparan disoluciones A y B de diferentes concentraciones iniciales y se introducen al reactor a temperatura constante. Después de un minuto se detiene la reacción introduciéndolo en un *dewar* con hielo y se determina la composición de la mezcla reaccionante. Los resultados se muestran en la tabla.

Experimento	C_{B0} , M	C_{A0} , M	C_R , M
1	1	1	0,010
2	5	1	0,0224
3	1	5	0,050
4	5	5	0,112

- a) ¿Qué información se puede obtener de la ecuación cinética a partir de estos experimentos?
- b) En un quinto experimento con las condiciones del experimento 4, la composición de la mezcla es $C_R=1$ M tras una semana de reacción (tiempo infinito). Explique razonadamente si la reacción es efectivamente reversible
- c) Si se realizan otros tres experimentos en las condiciones de la siguiente tabla, ¿qué información adicional se puede obtener de la ecuación cinética? (tiempo transcurrido = 1 minuto).

Experimento	C_{B0} , M	C_{A0} , M	C_{R0} , M	C_R , M
6	0	0	1	0,999
7	0	0	5	4,975
8	0	0	25	24,375



PROBLEMAS DE FUNDAMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

TEMA 3. MÉTODOS DIFERENCIALES DE ANÁLISIS DE DATOS CINÉTICOS

SOLUCIONES

- $-r_A (\text{mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}) = 0,015 (\text{l}^{1/2} \text{ mol}^{1/2} \text{ min}^{-1}) C_A C_B^{1/2}$
- $-r_{Et(OH)} (\text{mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 0,646 (\text{l}^{1/2} \text{ mol}^{1/2} \text{ min}^{-1}) C_{Et(OH)}^{3/2}$
- $-r_A (\text{atm min}^{-1}) = 0,471 (\text{atm}^{-0,5} \text{ min}^{-1}) P_A^{1,5}$
- $-r_{Br_2} (\text{mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}) = 0,102 (\text{l}^{0,5} \text{ mol}^{-0,5} \text{ min}^{-1}) C_{Br_2}^{1,5}$
- a) $r_{CS_2} = 2,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol h}^{-1} \text{ ml}^{-1}$; b) $k = 1,13 \cdot 10^{-3} \text{ mol atm}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ ml}^{-1}$;
c) $k = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol atm}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ ml}^{-1}$
- $-r_A (\text{mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}) = 0,05 (\text{l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}) C_A^2$
- a) $-r_A (\text{mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}) = 0,37 (\text{l}^{0,5} \text{ mol}^{-0,5} \text{ min}^{-1}) C_A^{1,5}$; b) $Q = 0,13 \text{ l min}^{-1}$
- a) $\frac{dC_R}{dt} = 0,01 (\text{l}^{0,5} \text{ mol}^{-0,5} \text{ min}^{-1}) C_A C_B^{0,5} - k_2 C_R^n$; b) $K = 5,19 \cdot 10^{-3}$;
c) $\frac{dC_R}{dt} = 0,01 (\text{l}^{0,5} \text{ mol}^{-0,5} \text{ min}^{-1}) C_A C_B^{0,5} - 0,001 (\text{l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}) C_R^2$