



## PROBLEMAS DE FUNDAMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

### TEMA 4. MÉTODOS INTEGRALES DE ANÁLISIS DE DATOS CINÉTICOS

1. La reacción en fase líquida  $A \leftrightarrow R + S$  transcurre de acuerdo con los siguientes datos:

t, min	0	36	65	100	160	$\infty$
$C_A$ , M	0,1823	0,1453	0,1216	0,1025	0,0795	0,0494

Las concentraciones iniciales son:  $C_{A0} = 0,1823$  M,  $C_{R0} = 0$  M,  $C_{S0} = 55$  M. La concentración de S es suficientemente elevada como para considerarla constante. Determine la ecuación cinética. Suponga que la reacción es elemental.

2. Una reacción  $A + B \rightarrow R + S$  en fase líquida transcurre a 300 °C. El análisis de varias muestras extraídas del reactor discontinuo a diferentes tiempos de reacción proporciona los resultados mostrados en la tabla.

Muestra	1	2	3	4
t, min	15	40	60	100
$X_A$	0,15	0,29	0,37	0,47

Si  $C_{A0}$  y  $C_{B0}$  son 1 M, determine la ecuación cinética.

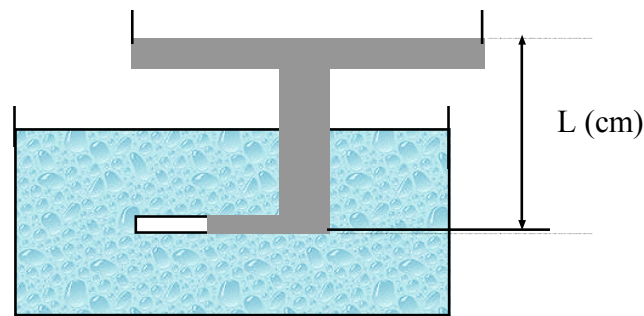
3. Para una reacción de orden cero  $A \rightarrow rR$ , que se efectúa en un recipiente a volumen constante, con un 20% de inertes la presión se eleva desde 1 atm hasta 1,3 atm en 2 min. Si la misma reacción se efectúa en un reactor discontinuo a presión constante, ¿cuál es la variación fraccional del volumen que se producirá en 4 min si la alimentación está a 3 atm y contiene un 40 % de inertes?
4. Cuando la descomposición de primer orden de fase gas  $A \rightarrow 2,5R$  se realiza en un reactor isoterma discontinuo a 2 atm con un 20% de inertes, el volumen aumenta el 60% en 20 min. Calcular el tiempo necesario en un reactor de volumen constante para que la presión alcance 8 atm, si la presión total es de 5 atm y la parcial de inertes es de 2 atm.



## PROBLEMAS DE FUNDAMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

### TEMA 4. MÉTODOS INTEGRALES DE ANÁLISIS DE DATOS CINÉTICOS

5. Tiene lugar la reacción irreversible en fase gas  $A \rightarrow R + S$  en un capilar calibrado introducido en un baño de agua a  $100^\circ\text{C}$ . El capilar está sometido a una presión adicional a la atmósfera de 1000 mmHg.



Se obtienen los siguientes datos de la longitud del capilar ocupado por la mezcla en función del tiempo.

t, min	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	6,0	10,0	$\infty$
L, cm	6,1	6,8	7,2	7,5	7,85	8,1	8,4	8,7	9,4

Calcule la ecuación cinética en unidades de mol, litro y minutos.

6. Determine la constante cinética de la desaparición de A en la reacción de primer orden en fase gas  $2A \rightarrow R$ . Se sabe que si la presión se mantiene constante el volumen de la mezcla disminuye un 20% en 3 min cuando la mezcla de partida contiene un 80% de A y 20% inertes.
7. Para la descomposición térmica del  $\text{N}_2\text{O}$  a 1030 K, se encontró que el periodo de semi-reacción,  $t_{1/2}$ , variaba con la presión inicial,  $P_0$ , como se muestra a continuación:

$P_0$ , Torr	86,5	164	290	360
$t_{1/2}$ , s	634	393	255	212

Deduzca la ecuación cinética correspondiente a la reacción. La reacción se lleva a cabo a volumen constante.



## PROBLEMAS DE FUNDAMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

### TEMA 4. MÉTODOS INTEGRALES DE ANÁLISIS DE DATOS CINÉTICOS

8. En un reactor de mezcla perfecta de 50 litros se lleva a cabo el craqueo térmico de un hidrocarburo puro en fase gaseosa a 700 °C y 5 atm, produciéndose una serie de reacciones que pueden expresarse de forma global como:  $A \rightarrow 4R$ .

Para el estudio de dicha reacción se han utilizado diferentes caudales molares de alimentación, midiéndose las correspondientes concentraciones a la salida del reactor, resultando los siguientes valores:

$F_{A0}$ , mmol h <sup>-1</sup>	13250	2150	375	100	25
$C_A$ , mmol l <sup>-1</sup>	43	27	15	9	5

Deduzca la ecuación cinética que represente dicha reacción.

9. Se ha estudiado la reacción en fase líquida  $A + B \rightarrow$  Productos en un reactor discontinuo isotérmico. El análisis de la mezcla de reacción, a diferentes tiempos, permitió determinar las correspondientes conversiones de A, obteniéndose los resultados siguientes:

t. min	0	2	5	15	28	50	80	100	160
$X_A$ , %	0	10	22	45	61	74	82	85	90

Si la mezcla de partida es equimolar ( $C_{A0}=C_{B0}=1$  mol l<sup>-1</sup>), determine la ecuación cinética correspondiente a esta reacción, utilizando los métodos integral y diferencial.

10. Un compuesto puro A ( $C_{A0}=1$  mol l<sup>-1</sup>) se dimeriza en un reactor de mezcla completa de 10 litros de capacidad, de acuerdo con la siguiente reacción en fase líquida:  $2 A \rightarrow B$ . Para investigar su cinética se han utilizado diferentes caudales de alimentación,  $F_{A0}$ , determinándose las correspondientes de salida  $C_A$ . Los resultados alcanzados son los siguientes

$F_{A0}$ , mol h <sup>-1</sup>	12	25	58	90	150	300
$C_A$ , mol l <sup>-1</sup>	0,22	0,30	0,42	0,49	0,57	0,69

Determine la ecuación cinética de esta reacción de dimerización.



## PROBLEMAS DE FUNDAMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

### TEMA 4. MÉTODOS INTEGRALES DE ANÁLISIS DE DATOS CINÉTICOS

11. Se ha estudiado en el laboratorio la reacción irreversible de descomposición del reactivo A según  $A \rightarrow 3R$ . La reacción se ha llevado a cabo en un reactor continuo de flujo pistón, al que alimentaba A puro a una presión de 2 atm. En la tabla se muestran los datos experimentales de concentración frente a tiempo espacial obtenidos.

$\tau$ , min	10	25	40	55	70	85	100	120
$C_A \cdot 10^2$ , mol l <sup>-1</sup>	3,80	3,00	2,50	2,20	1,90	1,72	1,50	1,35

Determine el orden de la reacción y la constante cinética.

12. En la descomposición homogénea del dióxido de nitrógeno ( $2NO_2 \rightarrow N_2 + 2O_2$ ) a temperatura constante, se observa que el tiempo de semirreacción es inversamente proporcional a la presión inicial. Los resultados obtenidos a diferentes condiciones son:

T, °C	694	757	812
P <sub>0</sub> , atm	0,392	0,480	0,460
t <sub>1/2</sub> , s	1520	212	53

Determine el orden cinético de la reacción, el valor de la constante cinética a 694 °C y la energía de activación. ¿Cuál es la fracción molar de N<sub>2</sub> a 694 °C para t<sub>1/2</sub> y t<sub>3/4</sub>?

13. En un reactor cerrado de 5 dm<sup>3</sup> de capacidad, se estudia a 25 °C la reacción irreversible homogénea en fase gas que presenta la siguiente estequiometría  $A + B \rightarrow 2C + D$ . Partiendo de una mezcla equimolar de A y B, se han obtenido los siguientes valores experimentales de la presión total P en función del tiempo:

t, s	0	5	10	20	50	100
P, mm Hg	760,0	802,2	835,0	887,4	970,8	1032

Determine:

- La presión en el interior del reactor a tiempo infinito, el orden cinético global y la constante de velocidad de reacción.
- El tiempo necesario para que la presión en el interior del reactor sea 1,2 atmósferas y el número de moles formados del componente D en el tiempo correspondiente al apartado anterior.



## PROBLEMAS DE FUNDAMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

### TEMA 4. MÉTODOS INTEGRALES DE ANÁLISIS DE DATOS CINÉTICOS

#### SOLUCIONES

- $-r_A(\text{mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}) = 6,78 \cdot 10^{-3} (\text{min}^{-1}) C_A - 4,58 \cdot 10^{-5} (\text{l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}) C_R C_S$
- $-r_A(\text{mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}) = 1,255 \cdot 10^{-2} (\text{l}^{2,8} \text{ mol}^{-2,8} \text{ min}^{-1}) C_A^{2,8}$
- $V/V_0 = 1,22$  (aumento en el volumen del 22%)
- $t = 31,7 \text{ min}$
- $-r_A(\text{mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}) = 1,255 \cdot 10^{-2} (\text{l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}) C_A^2$
- $k = 0,231 \text{ min}^{-1}$
- $k = 2,79 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}^{-1,3} \text{ s}^{-1}$
- $-r_A(\text{mmol l}^{-1} \text{ h}^{-1}) = 0,015 (\text{l mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}) C_A^2$
- $-r_A(\text{mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}) = 0,0561 (\text{l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}) C_A^2$
- $-r_A(\text{mol l}^{-1} \text{ h}^{-1}) = 19,6 (\text{l mol}^{-1} \text{ h}^{-1}) C_A^2$
- $-r_A(\text{mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}) = 7,38 \cdot 10^{-3} (\text{min}^{-1}) C_A$
- a)  $n=2$ ; b)  $k_{(694 \text{ }^\circ\text{C})} = 0,0665 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; c)  $E_a = 245 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  
d)  $y_{(x=25\%)} = 20\%$ ; e)  $y_{(x=75\%)} = 27,3\%$
- A) a)  $1,5 \text{ atm}$ ; b)  $n=2$ ; c)  $k = 1,232 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$   
B) a)  $t = 26,5 \text{ s}$ ; b)  $n^\circ \text{ de moles } D = 0,041$