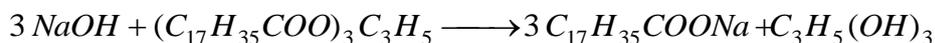


## INGENIERIA de la CINETICA QUIMICA

### **CURSO: 2012-20013. HOJA 2: PROBLEMAS de REACCIONES HOMOGENEAS SIMPLES**

#### **PARTE 1. DATOS EN REACTORES DICONINUOS**

1.- 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 a partir de una disolución acuosa de sosa y esterato de glicerina es:



si la mezcla inicial contiene 400 g/L de hidróxido sódico y 1780 g/L de esterato de glicerina.

¿Cuál es la concentración de glicerina cuando la conversión de hidróxido sódico es

- 20%
  - 90%?
  - ¿Cuál es el reactivo limitante?
- 2.- La reacción de oxidación de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  se produce haciendo reaccionar a un mezcla gaseosa de 28% de  $\text{SO}_2$  y 72% de aire, a una presión inicial de 15 atm. y una temperatura inicial de 227 °C. Calcular la concentración y presión parcial de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$  en función de la conversión del reactivo limitante cuando:
- La temperatura y la presión se mantienen constantes (227 °C y 15 atm.)
  - La temperatura y el volumen del recipiente, o el caudal volumétrico en sistemas de flujo, se mantiene constante.

3.- La reacción en fase gas  $A + 2B \rightarrow C$  sigue una cinética de primer orden respecto a A y B. La reacción se lleva a cabo de forma isoterma en un reactor tubular de flujo pistón. A la entrada al reactor el caudal es de 2,5 L/min y la alimentación es equimolecular en A y B. La temperatura y presión de entrada son 727 °C y 10 atm., respectivamente. La constante cinética en esas condiciones es 2L/mol.min. y la energía de activación 15000 cal/mol.

- ¿Cuál es el caudal volumétrico cuando la conversión de A es del 40%?
- ¿Cuánto vale la velocidad de reacción a la entrada al reactor?
- ¿Cuánto vale la velocidad de reacción cuando la conversión de A es del 40%?
- ¿Cuánto vale la concentración de A a la entrada al reactor?
- ¿Cuánto vale la concentración de A cuando la conversión de A es del 40%?
- ¿Cuánto vale la constante de velocidad a 1227°C?

4. - Para la reacción  $A \rightarrow \text{Productos}$  se ha medido en un reactor tanque continuo la velocidad para diversas concentraciones de A en el reactor, obteniendo los datos de la Tabla.

$C_A$ (mol/L)	1,5	1,3	1,1	0,9	0,7	0,5	0,3
$(-R_A)$ (mol/L h)	28,0	20	12,8	7,7	4,1	1,8	0,5

Determinar el orden de reacción y la constante cinética.

5 - La dimerización de butadieno a vinil ciclohexeno se ha llevado a cabo en fase gas en un recipiente cerrado a volumen constante y a una temperatura de 326 °C. Inicialmente se introduce butadieno puro. La evolución de la presión con el tiempo es la que se muestra en la tabla

<b>t (min)</b>	0	5	10	15	20	25	30	35	40	50
<b>P mm Hg</b>	634,1	611,0	591,9	573,7	559,1	545,7	533,6	523,9	513,7	497,4
<b>t (min)</b>	60	70	80	90	100	120	140	180	220	260
<b>P mm Hg</b>	483,9	477,5	462,4	453,4	445,2	432,2	420,5	404,1	393,3	380,9

¿Cuál es la ecuación cinética?

- 6.- En la siguiente tabla se dan las velocidades de una reacción entre A y B para diversas concentraciones de ambas especies:

Experim.	$C_A$ (mol/l)	$C_B$ (mol/l)	$r$ (mol/l.s)
1	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$5,20 \cdot 10^{-4}$
2	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$4,16 \cdot 10^{-3}$
3	$9,2 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$1,664 \cdot 10^{-2}$

Determinese el orden respecto a cada componente y la constante específica de velocidad.

- 7.- El reactivo A se descompone de forma irreversible. La reacción se ha llevado a cabo en fase líquida y a varias condiciones de temperatura y concentración, obteniendo los datos de velocidad de la Tabla

$C_A$	T (K)	$(-R_A)$
1,5	300	2,6
1,2	310	2,85
0,8	330	3,36

Determinar la ecuación cinética. (Suponer cinética potencial)

- 8.- La velocidad inicial de descomposición del acetaldehído en metano y monóxido de carbono ha sido medida en función de la concentración inicial de este compuesto a una misma temperatura. Los datos obtenidos han sido:

$$C_{A0} \text{ (mol/L)} : 0,1 \quad 0,2 \quad 0,3 \quad 0,4$$

$$r \text{ (mol/L.min)} : 0,085 \quad 0,34 \quad 0,76 \quad 1,4$$

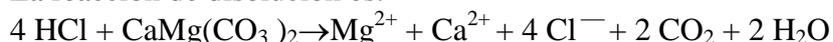
Determinar el orden de reacción y la constante de velocidad en unidades coherentes.

- 9.- Para la reacción en fase gas  $2 \text{ NO} + 2 \text{ H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$  se han determinado los valores de la velocidad inicial a  $826^\circ\text{C}$ , para diferentes presiones parciales de los reactivos, que aparecen en la Tabla. Calcular los órdenes de reacción respecto al NO (A) y al  $\text{H}_2$  (B) y la constante de reacción a esa temperatura.

$P_{\text{NO}_0}$ (mm Hg)	$P_{\text{H}_2_0}$ (mm Hg)	$r_0$
359	400	1,5
300	400	1,03
152	400	0,25
400	289	1,60
400	205	1,10
400	147	0,79

- 10.- La disolución de dolomita (carbonato cálcico magnésico) se realiza mediante ácido clorhídrico.

La reacción de disolución es:



Al cabo de 8 minutos, y para cuatro concentraciones iniciales de ácido clorhídrico, se determinó por absorción atómica la concentración de iones calcio y magnesio, obteniendo los valores de la tabla. La superficie del sólido en contacto con la disolución del ácido puede considerarse constante en el intervalo de tiempo estudiado e igual a  $30 \text{ cm}^2$  sólido/L disolución. Determinar cual es la ecuación cinética (expresada como mol HCl/  $\text{cm}^2$  área de sólido.s) asumiendo que la velocidad de reacción sólo es función de la concentración de ácido clorhídrico.

$C_{HCl\ o} \text{ mol/L}$	4	2	1	0,5	0,1
$C_{Ca\ 2+} \text{ mol/L}$ a $t = 8 \text{ min}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$

- 11.- El reactivo líquido A se descompone siguiendo una cinética de primer orden. En un reactor discontinuo isoterma la conversión que se obtiene a los 5 minutos es del 50%.
- a) ¿Qué tiempo es necesario para alcanzar una conversión del 75%? ¿Y si la concentración inicial de reactivo se duplica?
- b) Repetir cuando la cinética es de segundo orden.
- 12.- En una polimerización isoterma en fase líquida y reactor discontinuo se observa que un 20% del monómero se convierte en 34 minutos cuando se utilizan concentraciones iniciales de monómero de 0,04 y 0,8 mol/L. ¿Cuál es la ecuación cinética?
- 13.- En un reactor discontinuo isoterma se obtiene que cuando la concentración inicial de reactivo es de 1 mol/L las conversiones a 8 y 18 minutos son del 80 y 90%, respectivamente. Encontrar la ecuación de velocidad.
- 14.- La hidrólisis alcalina del nitrobenzoato de etilo (A) se estudió en discontinuo y a temperatura constante. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla. La reacción es irreversible y sigue una cinética potencial. Comprobar si la reacción es de primer o segundo orden.

$t \text{ (s)}$	0	100	200	300	400	500	600	700
$C_A \text{ M}$	0,05	0,0355	0,0275	0,025	0,0185	0,0160	0,0148	0,0140

- 15.- La reacción en fase líquida  $A \leftrightarrow R + S$  se lleva a cabo en un reactor discontinuo y en las siguientes condiciones iniciales:  $C_{A0} = 0,1823 \text{ mol/L}$ ,  $C_{R0} = 0$ ,  $C_{S0} = 55 \text{ mol/L}$ , obteniendo los datos de la Tabla. Determinar la ecuación de velocidad.

$t \text{ (min)}$	0	35	65	100	160	$\infty$
$C_A \text{ mol/L}$	0,1863	0,1458	0,1216	0,1025	0,0795	0,0494

- 16.- En un reactor discontinuo isoterma se lleva a cabo la reacción elemental  $A \leftrightarrow R$ . Cuando las concentraciones iniciales de A y R son 0,5 y 0 mol/L, respectivamente, se obtiene una conversión de A del 33,3% en 8 minutos. Si la conversión de equilibrio es del 66,7% ¿Cuánto vale la constante cinética? ¿Cuánto valdría la conversión de A a 8 minutos si la mezcla inicial tuviera una concentración de R de 0,2 mol/L?
- 17.- La reacción del di sulfo di fenil ( $\text{PhSO}_2\text{SO}_2\text{Ph}$ ) con hidrazina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ):  
 $\text{PhSO}_2\text{SO}_2\text{Ph (A)} + \text{N}_2\text{H}_4 \text{ (B)} \rightarrow \text{PhSO}_2\text{NHNH}_2 + \text{PhSO}_2\text{H}$   
se ha estudiado utilizando una concentración inicial de A de  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$  y a varias concentraciones iniciales de B, en un reactor discontinuo y a temperatura constante. Se han obtenido los valores de la Tabla.

$C_{B0} \text{ M}$	$5 \cdot 10^{-3}$		$1 \cdot 10^{-2}$		$1,6 \cdot 10^{-2}$		$2 \cdot 10^{-2}$		$3 \cdot 10^{-2}$		$4 \cdot 10^{-2}$	
$t \text{ (min)}$	4	8	4	8	2	4	2	4	2	4	2	4
$C_A/C_{A0}$	0,71	0,51	0,495	0,244	0,548	0,30	0,44	0,194	0,261	0,068	0,149	0,022

¿Cuál es la ecuación cinética?

18.- Varios autores han estudiado la cinética de la reacción entre el etil litio ( $C_2H_5Li$ ) y el etil yodo ( $C_2H_5I$ ) en una disolución orgánica. La reacción que se produce es:



A varias concentraciones iniciales de los reactivos y para varias temperaturas se han obtenido los datos de la Tabla. Determinar la ecuación cinética.

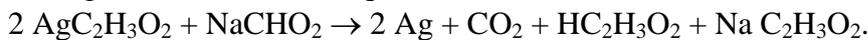
$C_{A0} = 2 M \quad C_{B0} = 1 M$ $T = 65^\circ C$		$C_{A0} = 0,5 M \quad C_{B0} = 5 M$ $T = 20^\circ C$		$C_{A0} = 0,5 M \quad C_{B0} = 5 M$ $T = 60^\circ C$	
t (s)	$C_{LiI} (M)$	t (s)	$C_{LiI} (M)$	t (s)	$C_{LiI} (M)$
0	0	0	0	0	0
600	0,167	1200	0,0169	600	0,162
1200	0,306	2400	0,0327	900	0,219
1800	0,412	3600	0,0495	1200	0,269
2400	0,498	3900	0,0536	1500	0,31
3000	0,569				

19.- La hidrólisis del acetato de etilo en medio ácido (pH 1-2) para dar etanol y ácido acético:  $AE (A) + H_2O (B) \leftrightarrow Etanol (C) + Acido\ Acético (D)$  se ha estudiado en un reactor discontinuo isoterma. Cuando la mezcla inicial tiene la siguiente composición  $C_{A0} = 1 M$ ,  $C_{B0} = C_{C0} = 12,5 M$  y  $C_{D0} = 0$  se obtiene la evolución de D que aparece en la Tabla

t (min)	0	78	94	138	169	348	415	464	$\infty$
$C_D M$	0	0,0777	0,0930	0,1285	0,1414	0,2093	0,2246	0,2326	0,2644

Si la reacción es elemental ¿Cuánto valen la constante cinética?

20.- Una disolución acuosa de acetato de plata reacciona con formato de sodio, a  $100^\circ C$ , de acuerdo a la siguiente ecuación estequiométrica:



Cuando las concentraciones de la mezcla inicial son  $C_{A0} = 0,1 M$  y  $C_{B0} = 0,05 M$  se obtienen los valores de concentración de A con el tiempo que se muestran en Tabla.

t (min)	$C_A (M)$
0	0,1
2	0,067
6	0,0438
14	0,0323

Se han propuesto los siguientes modelos cinéticos:

$$r = k C_A C_B \quad r = k C_A^2 C_B$$

¿Cuál de estas cinéticas explica mejor los resultados experimentales?

21.- La deshidrogenación de un alcohol en fase gas:  $R-CH_2OH (g) \rightarrow RCHO (g) + H_2 (g)$  se lleva cabo a a  $1000 K$  y en un reactor a una presión constante de  $2 atm$ . A esta temperatura la constante de velocidad es de  $0,082 L/mol.min$ . Inicialmente, el reactor se carga con alcohol puro a  $2 atm$  y  $1000K$ . Determinar el tiempo necesario para que se alcance una descomposición del 20%, entendiendo descomposición como:

- La conversión del número de moles del alcohol es del 20%
- La concentración del alcohol disminuye un 20% respecto a su valor inicial.

**CURSO: 2012-13. HOJA 2: PROBLEMAS de REACCIONES HOMOGENEAS SIMPLES**  
**PARTE 2. DATOS EN REACTORES CONTINUOS**

22.- La pirólisis de acetona. se ha estudiado en un reactor tubular de 3,3 cm de diámetro interno y 80 cm de longitud a 520° y 1 atm .  $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{CH}_4$

En la Tabla se muestra la conversión de acetona obtenida a la salida del reactor para varios caudales de entrada, alimentando en todos los casos acetona pura al reactor. Comprobar si la cinética de la reacción es de primer o segundo orden.

<b>F másico entrada (g/h)</b>	<b>X<sub>A</sub></b>
130	0,05
50	0,13
21	0,24
10,8	0,35

23- Se ha estudiado la cloración de ácido oleico en un reactor tubular de flujo pistón de 100 cm<sup>3</sup>. Los reactivos se alimentan disueltos en tetracloruro de carbono y la reacción se lleva a cabo a 12,8°C. Para varios caudales de líquido y diversas concentraciones iniciales de A (Cl<sub>2</sub>) se han obtenido las concentraciones de A a la salida del reactor que se muestran en la Tabla. Comprobar que la ecuación cinética es de primer orden respecto a cada reactivo.

<b>Q (L/s)</b>	<b>C<sub>Ao</sub> (mol/L)</b>	<b>C<sub>Bo</sub> (mol/L)</b>	<b>C<sub>A</sub> (mol/L)</b>
1,85	0,0208	0,0242	0,0181
1,07	0,0208	0,0242	0,0162
0,387	0,0186	0,0242	0,0097
0,286	0,0186	0,0242	0,0072
0,174	0,0186	0,0242	0,0056

24- La descomposición de acetaldehído a metano y monóxido de carbono se ha estudiado en un reactor tubular de flujo pistón, a 600°C y 1 atm, introduciendo acetaldehído puro La conversión de acetaldehído (A) a la salida se ha determinado para varios valores de  $V_{\text{Reactor}}/F_{A0}$  obteniendo los resultados de la Tabla. Determinar la ecuación cinética.

<b>V<sub>R</sub> / F<sub>Ao</sub> (L.s/mol)</b>	<b>X<sub>A</sub></b>
10	0,083
20	0,158
40	0,267
80	0,423
160	0,599
320	0,746

25.- La reacción  $A \rightarrow 2R$  se lleva a cabo en un reactor tanque agitado continuo de 5 L, siendo la concentración de A a la entrada de 1 mol/L. Se han realizado experimentos a dos temperaturas, variando el caudal volumétrico a la entrada, obteniendo las concentraciones de producto a la salida que se muestran en la tabla. Determinar la ecuación cinética

<b>T °C</b>	<b>Q cm<sup>3</sup>/s</b>	<b>C<sub>R</sub> (mol/L)</b>
13	2	1,8
13	15	1,5
84	15	1,8

26.- Una reacción en fase líquida, que sigue una cinética de segundo orden, se ha llevado a cabo en una batería de tres tanques. La concentración de entrada de A al primer tanque es 2 M y el tiempo de residencia en cada tanque es 6 minutos. A la salida del tercer tanque la conversión de A es del 88%. Determinar la constante cinética.

27.- La reacción en fase gas  $2A \leftrightarrow B+C$  se estudia en un tanque agitado continuo. Se alimenta A puro a 600K y 40 atm. Variando  $V_R/F_{A0}$  se han obtenido las conversiones a la salida que se muestran en la tabla. La conversión de equilibrio es del 90%. Determinar la constante de velocidad suponiendo que la ecuación estequiométrica anterior es la de la reacción elemental.

$V_R / F_{A0}$ (L.s/mol)	$X_A$	$V_R / F_{A0}$ (L.s/mol)	$X_A$
0,017	0,05	0,633	0,50
0,065	0,15	1,21	0,60
0,139	0,25	2,61	0,70
0,260	0,35	7,80	0,80
		19,62	0,85

28.- Una reacción en fase gas  $2A \rightarrow R$  se lleva a cabo en un reactor tanque continuo a 200 °C y 1 atm., alimentando A puro. Se han realizado dos experimentos, obteniendo los resultados de la Tabla. Determinar la ecuación cinética

$F_{A0} / V_R$ (mol/sL)	$F_{A\text{ salida}} / F_{A0}$
0,10	0,20
0,15	0,30

29.- Una reacción en fase gas  $2A \rightarrow R$  se lleva a cabo en un reactor tanque continuo a 150 °C y 2 atm. y alimentando A puro. Se han realizado dos experimentos, obteniendo los resultados de la Tabla. Se sabe que la ecuación cinética tiene la forma:  $r = \frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_A}$ . Determinar los parámetros cinéticos.

$V_R / F_{A0}$ (s L/mol)	$F_{A\text{ salida}} / F_{A0}$
3,87	0,2
2,55	0,30

30- Se lleva a cabo la reacción homogénea  $A \rightarrow R+S$ , en fase líquida, en un reactor tanque continuo, a varias temperaturas, obteniendo los resultados que se muestran en la Tabla.

T = 20 °C		T = 30 °C		T = 40 °C	
r (mol/Lmin)	$C_A$ (mol/L)	r (mol/Lmin)	$C_A$ (mol/L)	r (mol/Lmin)	$C_A$ (mol/L)
0,33	0,5	0,73	0,5	1,60	0,5
0,35	0,75	0,81	0,75	1,92	0,75
0,27	1,5	0,69	1,5	1,85	1,5
0,16	3	0,41	3,0	1,20	3,0

- Comprobar si estos datos se ajustan a un modelo cinético potencial, calculando todos los parámetros posibles.
- Si el modelo potencial no resultara aceptable, indique cual de los siguientes modelos hiperbólicos es más adecuado.

$$r = \frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_A} \quad r = \frac{k_3 C_A}{(1 + k_4 C_A)^2} \quad r = \frac{k_5 C_A}{(1 + k_6 C_A^2)}$$

c) ¿Cuál es la función que liga los parámetros del modelo seleccionado con la temperatura?