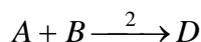
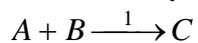


INGENIERIA de la CINETICA QUIMICA

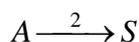
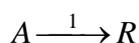
CURSO: 2012-13.HOJA 3: PROBLEMAS de REACCIONES MULTIPLES

1.- Un mol de A y otro de B reaccionan para dar los meta y orto derivados (C y D respectivamente).



En un experimento realizado en discontinuo, partiendo de 1 mol/L de A y 3 moles/L de B, y a una temperatura 70°C, se ha obtenido que la mitad de A desaparece en 20 minutos siendo la relación de isómeros meta y orto del 93% y 7%, respectivamente. Cuando la temperatura aumenta 10°C la concentración de A es la mitad de la inicial a los 10 minutos y la proporción de los isómeros meta y orto a ese tiempo es 60 y 40%, respectivamente. Suponiendo que ambas reacciones siguen una cinética de primer orden en A y B, determinar las constantes de velocidad a las temperaturas indicadas y analizar la influencia de esta variable en la selectividad.

2.- En la reacción en paralelo:



la relación k_1/k_2 vale 24, a 250 °C.

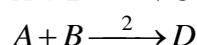
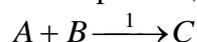
¿Qué relación de constantes cabe esperar a 300 °C?

3.- Se dispone de una mezcla de composición 90% en moles de A (45 mol/l) y 10% de la impureza B (5 mol/l), a partir de la cual se ha de preparar otra mezcla en la que la relación molar de A a B sea de 100/1 o mayor. Para ello, se añade D, que reacciona con A y con B, según:



Suponiendo que las reacciones transcurren hasta conversión completa, calcular la cantidad de D que debe añadirse a una cantidad dada de la mezcla inicial para obtener la mezcla deseada.

4.- Al reaccionar dos compuestos, A y B, se obtienen C y D según:

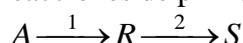


Utilizando $C_{A0} = C_{B0}$, se obtienen los siguientes datos:

t(h)	0	4,5	6	9	10,5	24	27,5	30
C_A (mol/l)	0,181	0,141	0,131	0,119	0,111	0,069	0,064	0,060

Además se observó que $C_C/C_D = 16 =$ constante a lo largo del tiempo. Determinar las ecuaciones cinéticas de ambas reacciones.

5.- Dado el siguiente esquema de reacciones de primer orden:



a) Deducir una expresión para la $C_{R_{max}}$ obtenible y el tiempo a que se obtiene, en función de k_1 y k_2

b) En el caso en que:

$$k_1 = 25 \cdot 10^6 \exp(-10.000/T) \text{ (h}^{-1}\text{)}$$

$$k_2 = 20 \cdot 10^6 \exp(-8.000/T) \text{ (h}^{-1}\text{)}$$

La reacción se produce en fase gaseosa, alimentando A puro, a 600 K y 10 atm. ¿Cuánto vale $C_{R_{\max}}$ y t_{\max} ?

c) ¿Se puede obtener una C_R mayor?

6.- Dado el siguiente esquema de reacción: $A \xrightarrow{1} R \xrightarrow{2} S$
donde: $k_1 = k_2 = 0,021 \text{ min}^{-1}$, siendo: $C_{A_0} = 2 \text{ mol/l}$; $C_{R_0} = C_{S_0} = 0$.

Calcular el tiempo para el cual la concentración de R es máxima, ¿Cuál es el valor de esta concentración máxima?

7.- Para la reacción: $A \xrightarrow{1} R \xrightarrow{2} S$, se han obtenido los siguientes datos:

t	0	0,5	1	1,5	2	2,23	2,5	3
C_A	1	0,60	0,37	0,22	0,14	0,107	0,08	0,05
C_R	0	0,38	0,58	0,68	0,71	0,715	0,71	0,69
C_S	0	0,02	0,05	0,10	0,15	0,178	0,21	0,26

Calcular k_1 y k_2 . Ambas reacciones son de primer orden. Las unidades de t son arbitrarias, las C son fracciones molares.

8.- La cloración de metano supone reemplazar uno, dos o más átomos de hidrógeno por átomos de cloro. En un experimento realizado en discontinuo se ha obtenido la siguiente evolución de las especies:

A (CH_4)	B (CH_3Cl)	C (CH_2Cl_2)	D (CHCl_3)	E (CCl_4)
87,3		2,76	0,90	0,30
85,1	8,43	2,85	1,50	0
82,4		4,47	1,76	0
82,9	9,66	4,21	1,81	0,41
81,5		4,72	1,83	0,20
74,5	11,53	6,53	4,59	1,56
72,7		5,84	3,49	0,49
72,8	11,48	6,64	5,47	1,69
69,4		7,89	3,64	1,19
70	12,39	8,58	3,81	1,32

Estimar la relación de constantes cinéticas, al menos para las tres primeras sustituciones.

9.- Para las dos reacciones reversibles en serie llevadas a cabo en un reactor discontinuo:
 $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$ se han determinado las constantes cinéticas directas y las constantes de equilibrio: $k_1=0,001 \text{ min}^{-1}$ $k_2=0,01 \text{ min}^{-1}$ $K_{e1}=0,8$ y $K_{e2}=0,6$

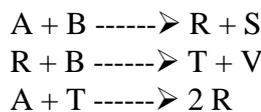
Si se emplea una concentración de A inicial de 1 mol/L, determinar:

- Los perfiles de concentración de los tres componentes.
- A qué tiempo se alcanza el 90% de la conversión de equilibrio de A y cual es la composición de la mezcla en ese tiempo.

- 10.- Los reactivos A y B reaccionan en un recipiente a volumen constante, partiendo de una mezcla equimolecular en ambas especies. El esquema de reacción es:
 $A + B \xrightarrow{1} C$ $A + C \xrightarrow{2} D$ Suponiendo que las reacciones son elementales y para los valores de k_2/k_1 de la Tabla determinar la máxima conversión de C. ¿Existe un óptimo en la selectividad C/D?

k_2/k_1	0,5	1	2
-----------	-----	---	---

- 11.- En el proceso de obtención de carbonato sódico están presentes las siguientes especies químicas: NaCl, H₂SO₄, C, CaCO₃, HCl, CO, CaS, Na₂CO₃.
- Determinar el número de especies clave.
 - Determinar la variación de la composición de las especies no clave en función de la de las especies clave.
 - Formular un grupo de reacciones clave.
- 12.- En la reducción de óxidos de nitrógeno con amoníaco intervienen las siguientes especies químicas: NO, NO₂, N₂O, NH₃, N₂, O₂, H₂O.
Realizar un estudio estequiométrico, obteniendo toda la información posible.
- 13.- En la obtención de metanol a partir de gas de síntesis (CO + H₂) se han determinado las siguientes especies: CO, H₂, CH₃OH, CO₂, H₂O. Realizar un estudio estequiométrico del sistema.
- 14.- Al poner en contacto A y B, a una cierta temperatura y en presencia de un catalizador, se producen las siguientes reacciones:



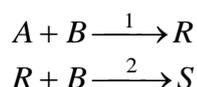
Al inicio de la reacción hay n_{A0} y n_{B0} moles de A y B, y el resto de especies no están presentes, $n_{j0} = 0$.

Al cabo de un cierto tiempo de reacción, se analiza la mezcla, y se determina que hay n_B, n_R y n_V moles de esos tres compuestos (B, R y V).

- ¿Se puede conocer la composición de toda la mezcla?
- Dedúzcanse ecuaciones que proporcionen el número de moles de las restantes especies (A, S y T) después de ese tiempo de reacción.
- Aplicar dichas ecuaciones al caso en que:

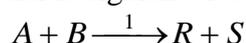
$$\begin{aligned} t = 0 : n_{A0} = 2 ; n_{B0} = 3 \\ t = t : n_B = 1 ; n_R = 1'5 ; n_V = 0'5 \end{aligned}$$

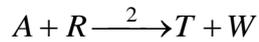
- 15.- Dadas las reacciones elementales:



Al mezclar rápidamente 1 mol de A y 3 moles de B, la reacción es lenta y permite el análisis de composiciones en diversos tiempos. Cuando quedan sin reaccionar 2'2 moles de B, existen en la mezcla de reacción 0'2 moles de S. Calcular la composición de la mezcla cuando la cantidad de S es 0'6 moles.

- 16.- Al estudiar la siguiente reacción múltiple:





en fase líquida, de forma isoterma, se han encontrado los datos de la tabla. Comprobar si las ecuaciones cinéticas de las dos reacciones pueden ser las siguientes:

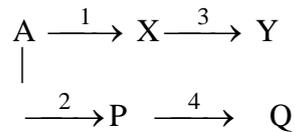
$$r_1 = k_1 C_A C_B$$

$$r_2 = k_2 C_A C_R$$

Calcular el valor de k_1 y k_2 , si $C_{B_0} = 100 \text{ mol/l}$ (aproximadamente constante).

C_A (mol/l)	C_R (mol/l)	R_A (mol/l.min)	R_R (mol/l.min)
3	1	-2,2	0,75
2,5	0,9	-1,8	0,66
1,5	0,6	-0,95	0,50
1	0,4	-0,60	0,42
0,6	0,3	-0,30	0,25

- 17.- Deducir las expresiones de las concentraciones de X, Y, P y Q en función del tiempo para el sistema de reacciones, todas ellas irreversibles y de primer orden:



- 18.- Para el siguiente esquema de reacciones elementales:

$A + 2B \longrightarrow C$ $A + 2C \longrightarrow D + 2E$ y considerando una mezcla inicial donde sólo están presentes las especies A y B, determinar el mínimo número de ecuaciones diferenciales que permiten determinar la composición del sistema en función del tiempo