

Cinética Química Aplicada

Índice de problemas

- Tema 1: Introducción a la Cinética Química Aplicada
 - **Tema 2:** La ecuación cinética
 - [Tema 3:](#) Cinética homogénea: Reacciones simples
 - [Tema 4:](#) Cinética homogénea: Reacciones múltiples y catalizadas
 - Tema 5: Cinética heterogénea. Transferencia de materia
 - [Tema 6:](#) Cinética heterogénea fluido - fluido
 - [Tema 7:](#) Cinética heterogénea fluido - sólido
 - [Tema 8:](#) Cinética heterogénea catalítica
 - [Tema 9:](#) Catalizadores sólidos
-

CINETICA QUIMICA APLICADA: PROBLEMAS

Tema 02

<u>Problema CQA02-01</u>	<u>Problema CQA02-02</u>	<u>Problema CQA02-03</u>
<u>Problema CQA02-04</u>	<u>Problema CQA02-05</u>	<u>Problema CQA02-06</u>
<u>Problema CQA02-07</u>	<u>Problema CQA02-08</u>	<u>Problema CQA02-09</u>
<u>Problema CQA02-10</u>	<u>Problema CQA02-11</u>	<u>Problema CQA02-12</u>
<u>Problema CQA02-13</u>	<u>Problema CQA02-14</u>	<u>Problema CQA02-15</u>
<u>Problema CQA02-16</u>	<u>Problema CQA02-17</u>	<u>Problema CQA02-18</u>
<u>Problema CQA02-19</u>	<u>Problema CQA02-20</u>	<u>Problema CQA02-21</u>
<u>Problema CQA02-22</u>	<u>Problema CQA02-23</u>	<u>Problema CQA02-24</u>
<u>Problema CQA02-25</u>	<u>Problema CQA02-26</u>	<u>Problema CQA02-27</u>
<u>Problema CQA02-28</u>	<u>Problema CQA02-29</u>	<u>Problema CQA02-30</u>
<u>Problema CQA02-31</u>	<u>Problema CQA02-32</u>	<u>Problema CQA02-33</u>

<u>Problema CQA02-34</u>	<u>Problema CQA02-35</u>	<u>Problema CQA02-36</u>
<u>Problema CQA02-37</u>	<u>Problema CQA02-38</u>	<u>Problema CQA02-39</u>
<u>Problema CQA02-40</u>	<u>Problema CQA02-41</u>	<u>Problema CQA02-42</u>
<u>Problema CQA02-43</u>	<u>Problema CQA02-44</u>	<u>Problema CQA02-45</u>
<u>Problema CQA02-46</u>	<u>Problema CQA02-47</u>	<u>Problema CQA02-48</u>
<u>Problema CQA02-49</u>	<u>Problema CQA02-50</u>	<u>Problema CQA02-51</u>
<u>Problema CQA02-52</u>	<u>Problema CQA02-53</u>	<u>Problema CQA02-54</u>
<u>Problema CQA02-55</u>	<u>Problema CQA02-56</u>	<u>Problema CQA02-57</u>
<u>Problema CQA02-58</u>	<u>Problema CQA02-59</u>	<u>Problema CQA02-60</u>

[Volver](#)

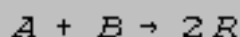
CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema La ecuación cinética

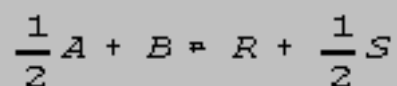
Materia Conceptos básicos

Resuélvanse las siguientes cuestiones:

a) Obtener el orden de la reacción cuya ecuación estequiométrica es:



b) Una reacción cuya ecuación estequiométrica es:



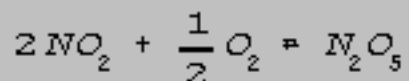
tiene la ecuación cinética:

$$-r_A = 2 C_A^{0,5} C_B$$

Deducir la ecuación cinética para esta reacción si la ecuación estequiométrica está escrita de la forma:



c) Dada la reacción:



Calcular la relación entre la velocidad de formación y desaparición de los tres componentes de la reacción.

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

a.) El orden no se puede deducir de la estequiometría, salvo que la reacción sea elemental.

b.) La ecuación cinética será la misma.

c.)
$$r_{N_2O_5} = -\frac{1}{2} r_{NO_2} = -2 r_{O_2}$$

a) El orden se refiere a ecuaciones cinéticas determinadas experimentalmente; por tanto no puede deducirse directamente a partir de la ecuación estequiométrica.

No obstante, si se tuviera la seguridad de que la reacción indicada fuese elemental, podría afirmarse a partir de la ecuación estequiométrica que la cinética es bimolecular, con lo que la reacción sería de segundo orden.

b) la forma de expresar la estequiometría no influye en la ecuación de velocidad; por tanto, la ecuación cinética será la misma.

c) De la estequiometría se deduce que:

$$r_{N_2O_5} = -\frac{1}{2} r_{NO_2} = -2 r_{O_2}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Conceptos básicos

La ecuación cinética de una reacción es:

$$-r_A = 0,005 C_A^2 \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{min}}$$

Calcúlese el valor numérico y las unidades del coeficiente cinético, si la concentración se expresa en mol/litro y el tiempo en horas.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$k = 3 \cdot 10^{-4} \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{h}}$$

Las unidades de la ecuación cinética son:

$$-\frac{da}{dt} \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{min}} \right] = 0,005 [\text{?}] C_A^2 \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right]^2$$

Las unidades del coeficiente cinético serían:

$$0,005 \left[\frac{\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{min}}}{\frac{\text{mol}^2}{(\text{cm}^3)^2}} \right] = 0,005 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{min}} \right]$$

Si $C_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{e}} \right]$ y $t [\text{h}]$:

$$\begin{aligned} 0,005 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{min}} \right] &= 0,005 \frac{1}{1000} \left[\frac{\text{l}}{\text{cm}^3} \right] 60 \left[\frac{\text{min}}{\text{h}} \right] \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{min}} \right] = \\ &= 3 \cdot 10^{-4} \left[\frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{h}} \right] \end{aligned}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Conceptos básicos

La ecuación cinética para una reacción en fase gaseosa a 400 K viene dada por:

$$-\frac{dp_A}{dt} = 3,66 p_A^2 \quad \frac{\text{atm}}{h}$$

a) Indíquense las unidades del coeficiente cinético.

b) Calcúlese el coeficiente cinético para esta reacción, si la ecuación cinética viene expresada por:

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k C_A^2 \quad \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot h}$$

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$k' = 120 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

donde unidades de la reacción cinética son:

$$-\frac{dP_A}{dt} \left[\frac{\text{atm}}{h} \right] = 3,66 [?] P_A^2 [\text{atm}]^2$$

a.) Las unidades del coeficiente cinético serían:

$$3,66 \left[\frac{\frac{\text{atm}}{h}}{\text{atm}^2} \right] = 3,66 \left[\frac{1}{\text{atm} \cdot h} \right]$$

b.) Al ser la reacción en fase gaseosa, se supondrá aplicable la ecuación de estado de los gases ideales:

$$P_i V = n_i RT$$

$$P_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT$$

Sustituyendo P_A en la ecuación cinética original:

$$-(RT) \frac{dC_A}{dt} = k (RT)^2 C_A^2$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k RT C_A^2$$

luego el nuevo coeficiente cinético será, a 400 K

($R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$):

$$\begin{aligned} k' &= k (RT) = 3,66 \left[\frac{1}{\text{atm} \cdot h} \right] \cdot 0,082 \left[\frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] 400 [\text{K}] = \\ &= 120 \left[\frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot h} \right] \end{aligned}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Conceptos básicos

Una reacción tiene lugar en fase gaseosa a 300 °C y su ecuación de velocidad viene expresada por:

$$-\frac{dp_A}{dt} = 8,00 p_A^2 \quad \frac{\text{mm Hg}}{\text{s}}$$

a) ¿Cuáles son las unidades del coeficiente cinético?

b) ¿Cuánto valdrá k' si la ecuación se expresa de la forma:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k' C_A^2 \quad \frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{min}}$$

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

- a.) Unidades del coeficiente cinético : $\text{mmHg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- b.) $k' = 1,714 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

CRAB2-04
1/1

Las unidades de la ecuación cinética son:

$$-\frac{dP_A}{dt} \left[\frac{\text{mmHg}}{\text{s}} \right] = 8 \left[? \right] P_A^2 \left[\text{mmHg} \right]^2$$

a.) Las unidades del coeficiente cinético serán:

$$8 \left[\frac{\frac{\text{mmHg}}{\text{s}}}{\text{mmHg}^2} \right] = 8 \left[\frac{1}{\text{mmHg} \cdot \text{s}} \right]$$

b.) Al ser la reacción en fase gaseosa, se pondrá aplicable la ecuación de estado de los gases ideales:

$$P_i V = n_i R T$$

$$P_i = \frac{n_i}{V} R T = C R T$$

Sustituyendo P_A en la ecuación cinética original:

$$-R T \frac{dC_A}{dt} = k (R T)^2 C_A^2$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k R T C_A^2$$

luego el nuevo coeficiente cinético será, a 300°C (573 K)
($R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$):

$$k' = k R T = 8 \left[\frac{1}{\text{mmHg} \cdot \text{s}} \right] 0,082 \left[\frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] 573 [\text{K}] \cdot$$

$$760 \left[\frac{\text{mmHg}}{\text{atm}} \right] \cdot 60 \left[\frac{\text{s}}{\text{min}} \right] = 1,714 \cdot 10^7 \left[\frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{min}} \right]$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Conceptos básicos

Dada la reacción en fase gaseosa a baja presión:



cuya ecuación de velocidad a 25 °C viene dada por:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = 17,3 p_A^{2,2} - 0,2 p_R^{0,5}$$

Calcular la ecuación de velocidad en la forma:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = 17,3 C_A^{2,2} - 0,2 C_R^{0,5}$$

donde **p** se expresa en atmósferas, **C** en mol/litro y **t** en horas.

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_A = 19.575 C_A^{2,2} - 0,989 C_R^{0,5}$$

CRA02-05
1/1

Al operar en fase gaseosa a baja presión, es aplicable la ecuación de estado de los gases ideales:

$$P_i V = n_i RT$$

$$P = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT$$

Luego:

$$r_A \Rightarrow -\frac{dC_A}{dt} = 17,3 (RT)^{2,2} C_A^{2,2} - 0,2 (RT)^{0,5} C_R^{0,5}$$

de donde:

$$k_1 = 17,3 (RT)^{2,2}$$

$$k_2 = 0,2 (RT)^{0,5}$$

A 25°C (298 K) se tendrá $(R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}})$:

$$k_1 = (17,3)(0,082 \cdot 298)^{2,2} = 19,575$$

$$k_2 = (0,2)(0,082 \cdot 298)^{0,5} = 0,989$$

Y la nueva ecuación cinética tendrá la forma:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = 19,575 C_A^{2,2} - 0,989 C_R^{0,5}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Conceptos básicos

Un reactor de 200 l de capacidad contiene 80 kg de un sólido de densidad 2 g/cm³, porosidad, = 0,4 y superficie específica de 14 m²/kg. En el reactor se vierten 100 l de una mezcla líquida reaccionante de densidad 1 g/cm³ a una temperatura tal, que la velocidad de reacción basada en la unidad de volumen de fluido es:

$$r = 0,003 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$$

Calcúlense los valores numéricos de dicha velocidad basados en:

- a) La unidad de masa del sólido.
- b) La unidad de superficie del sólido.
- c) La unidad de volumen del sólido.
- d) La unidad de volumen del reactor.

NOTA: La porosidad del sólido se define como el volumen de huecos en el sólido respecto a su volumen total.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

- a.) $-r_A = 3,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- b.) $-r_A = 2,68 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
- c.) $-r_A = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- d.) $-r_A = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

la ecuación cinética tendrá la forma:

$$-r_A = -\frac{1}{V_f} \frac{dN_A}{dt} = 0,003 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} \right]$$

a.) la ecuación cinética referida a la masa del sólido será, siendo $V_f = 100 \text{ l}$ y $M = 80 \text{ kg}$:

$$-r_A = -\frac{1}{M} \left(\frac{1}{V_f} \frac{dN_A}{dt} \right) = \frac{0,003}{M}$$

$$-r_A = -\frac{1}{M} \frac{dN_A}{dt} = \frac{(0,003)(100)}{80} = 3,75 \cdot 10^{-3} \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{s}} \right]$$

b.) la superficie del sólido, S , se obtiene a partir de los datos del problema:

$$S_{\text{superficie}} = \frac{S_{\text{escalizador}}}{M_{\text{escalizador}}} = \frac{S}{M} \quad (S_0 = 14 \frac{\text{m}^2}{\text{kg}})$$

luego:

$$S = S_0 M$$

la ecuación cinética podrá escribirse ahora, referida a la superficie del sólido:

$$-r_A = -\frac{1}{S} \left(\frac{1}{V_f} \frac{dN_A}{dt} \right) = \frac{0,003}{S}$$

$$-r_A = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = \frac{0,003 V_f}{S_0 M} = \frac{(0,003)(100)}{(14)(80)} = 2,68 \cdot 10^{-4} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$$

c) El volumen del sólido, V_s , se obtiene a partir de los datos del problema:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{vacios}}}{V_{\text{sólido}} + V_{\text{vacios}}}$$

$$1 - \varepsilon = \frac{V_{\text{sólido}} + V_{\text{vacios}} - V_{\text{vacios}}}{V_{\text{sólido}} + V_{\text{vacios}}} = \frac{V_{\text{sólido}}}{V_{\text{total}}}$$

$$V_{\text{total}} = \frac{M}{\rho_s}$$

luego:

$$V_s = \frac{M}{\rho_s} (1 - \varepsilon)$$

La ecuación cinética podrá escribirse ahora, referida al volumen de sólido:

$$-r_A = -\frac{1}{V_s} \left(\frac{1}{V_f} \frac{dN_A}{dt} \right) = \frac{0,003}{V_s}$$

$$\begin{aligned} -r_A &= -\frac{1}{V_s} \frac{dN_A}{dt} = 0,003 \frac{V_f}{V_s} = 0,003 \frac{V_f \rho_s}{M(1-\varepsilon)} = \\ &= \frac{(0,03)(100)(2)}{(80)(1-0,4)} = 0,0125 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} \right] \end{aligned}$$

d.) La ecuación cinética referida al volumen de reactor será, cuando $V_R = 200 \text{ l}$:

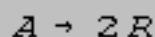
$$-r_A = -\frac{1}{V_R} \left(\frac{1}{V_f} \frac{dN_A}{dt} \right) = \frac{0,003}{V_R}$$

$$-r_A = -\frac{1}{V_R} \frac{dN_A}{dt} = 0,003 \frac{V_f}{V_R} = \frac{(0,003)(100)}{200} = 1,5 \cdot 10^{-3} \left[\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} \right]$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Conceptos básicos

La reacción química en fase gaseosa:



se produce en un reactor que consiste en un recipiente relleno de partículas esféricas no porosas de un catalizador sólido. La superficie específica del catalizador es de $60 \text{ m}^2/\text{m}^3$ de relleno, su densidad es de $3.000 \text{ kg}/\text{m}^3$ de relleno y la porosidad del lecho es de 0,40. La velocidad de desaparición de **A** viene dada por la expresión:

$$-r_A = \frac{1}{M} \frac{dN_A}{dt} = 1,4 C_A$$

donde **t** se mide en horas, **C_A** en mol/l de fluido, **N_A** en mol de **A** que desaparece por reacción química y **M** en kg de catalizador.

Teniendo en cuenta estos datos:

- Calcular las dimensiones del coeficiente cinético.
- Escribir la velocidad de reacción basada en la unidad de volumen del reactor.
- Escribir la velocidad de reacción basada en la unidad de volumen del fluido.
- Escribir la velocidad de reacción basada en la unidad de superficie de catalizador.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

a.) $k = 1,4 \text{ l/kg} \cdot \text{h}$

b.) $k' = 2,52$

c.) $k'' = 6,3$

d.) $k''' = 70$

CR 402-07

1/2

las unidades de la ecuación cinética son:

$$-\frac{1}{M} \frac{dN_A}{dt} \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{h}} \right] = 1,4 [?] C_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]$$

a) las unidades del coeficiente cinético serían:

$$1,4 \left[\frac{\frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{h}}}{\frac{\text{mol}}{\text{L}}} \right] = 1,4 \left[\frac{\text{L}}{\text{kg} \cdot \text{h}} \right]$$

b) El volumen del reactor, V_R , se obtiene a partir de los datos del problema:

$$V_{\text{reactor}} = V_{\text{sólido}} + V_{\text{líquido}}$$

$$V_{\text{sólido}} = \frac{\text{Masa sólido}}{\text{Densidad sólido}} = \frac{M}{\rho} \quad \left(\rho = 3000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 3 \frac{\text{kg}}{\text{L}} \right)$$

$$V_{\text{líquido}} = (V_{\text{reactor}}) (\text{Porcentaje}) = V_R \cdot \epsilon \quad (\epsilon = 0,4)$$

Luego:

$$V_R = \frac{M}{\rho} + V_R \cdot \epsilon$$

$$V_R = \frac{M}{\rho(1-\epsilon)}$$

La ecuación cinética podrá escribirse ahora, referida al volumen del reactor:

$$-r_A' = -\frac{1}{V_R} \left(\frac{1}{M} \frac{dN_A}{dt} \right) = \frac{1,4}{V_R} C_A$$

$$\begin{aligned} -r_A' &= -\frac{1}{V_R} \frac{dN_A}{dt} = 1,4 \frac{M}{V_R} C_A = 1,4 \rho(1-\epsilon) C_A = \\ &= (1,4)(3)(1-0,4) C_A = 2,52 C_A \end{aligned}$$

CRA02-07
2/2

- c.) El volumen del fluido será equivalente al volumen de huecos en el reactor, ya que éstos serán ocupados por el fluido:

$$V_f = V_R \cdot \varepsilon = \frac{M \cdot \varepsilon}{\rho(1-\varepsilon)}$$

La ecuación cinética podrá escribirse ahora, referida al volumen del fluido:

$$-r_A'' = -\frac{1}{V_f} \left(\frac{1}{M} \frac{dN_A}{dt} \right) = \frac{1,4}{V_f} C_A$$

$$\begin{aligned} -r_A'' &= -\frac{1}{V_f} \frac{dN_A}{dt} = 1,4 \frac{M}{V_f} C_A = 1,4 \frac{M \rho(1-\varepsilon)}{M \cdot \varepsilon} C_A = \\ &= \frac{(1,4)(3)(1-0,4)}{0,4} C_A = 6,3 C_A \end{aligned}$$

- d.) La superficie del catalizador, S , se obtiene a partir de los datos del problema:

$$\text{Superficie} = \frac{S_{\text{catalizador}}}{V_{\text{catalizador}}} = \frac{S}{M/\rho} \quad \left(S_0 = 60 \frac{\text{m}^2}{\text{m}^3} = 0,06 \frac{\text{m}^2}{\text{L}} \right)$$

luego
$$S = \frac{S_0 M}{\rho}$$

La ecuación cinética podrá escribirse ahora, referida a la superficie del catalizador:

$$-r_A''' = -\frac{1}{S} \left(\frac{1}{M} \frac{dN_A}{dt} \right) = \frac{1,4}{S} C_A$$

$$\begin{aligned} -r_A''' &= -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = 1,4 \frac{M}{S} C_A = 1,4 \frac{M \rho}{S_0 M} C_A = \\ &= \frac{(1,4)(3)}{0,06} C_A = 70 C_A \end{aligned}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Conceptos básicos

Determinar el factor de expansión para la reacción de hidrogenación de una mezcla compuesta por 30 % de inerte, 40 % de C_2H_4 y 30 % de H_2 .

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

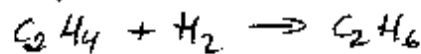
[Volver al enunciado del problema](#)

$$\varepsilon = -0,3$$

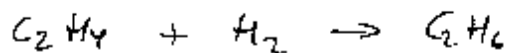
CRA02-08

1/1

La reacción de hidrogenación será:



El concepto de factor de expansión está basado en la variación de volumen a presión y temperatura constantes, que será proporcional al número de moles.



Para $x_A = 0$	Compuesto	0,4	0,3	0	} $V_0 = 1$
	Inerte	0,3			

Para $x_A = 1$	Compuesto	0,1	0	0,3	} $V = 0,7$
	Inerte	0,3			

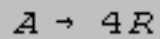
Aplicando el concepto de factor de expansión:

$$\epsilon = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{0,7 - 1}{1} = -0,3$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Conceptos básicos

Obtener el factor de expansión para la reacción isotérmica a presión constante en fase gaseosa:



partiendo de una mezcla inicial conteniendo un 50 % de sustancias inertes.

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$\varepsilon = 1,5$$

CQA02-09

1/1

El concepto de factor de expansión está basado en la variación de volumen a presión y temperatura constantes, que será proporcional al número de moles:

$$A \rightarrow 4R$$

$$\begin{array}{lcl} \text{Para } x_A = 0 & \begin{array}{l} \text{Compuesto } 0,5 \\ \text{Inerte } 0,5 \end{array} & \left. \begin{array}{l} 0 \\ \end{array} \right\} V_0 = 1 \end{array}$$

$$\begin{array}{lcl} \text{Para } x_A = 1 & \begin{array}{l} \text{Compuesto } 0 \\ \text{Inerte } 0,5 \end{array} & \left. \begin{array}{l} (4)(0,5) \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} V = (4)(0,5) + 0,5 = \\ = 2,5 \end{array} \end{array}$$

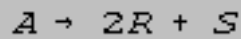
Aplicando el concepto de factor de expansión:

$$\epsilon = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{2,5 - 1}{1} = 1,5$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Conceptos básicos

La reacción elemental:



transcurre isotérmicamente en un reactor experimental a presión constante. Partiendo de una mezcla de 75 % de **A** y 25 % de inerte, se duplica el volumen en 8 minutos.

Determinar la conversión alcanzada en ese tiempo.

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$x_A = 0,67$$

CRA02-10

1/1

Si la presión y la temperatura son constantes, la variación de volumen será proporcional al número de moles:

$$A \rightarrow 2R + S$$

$$\text{Para } x_A = 0 \quad \left. \begin{array}{l} \text{Compuesto} \quad 0,75 \quad 0 \quad 0 \\ \text{líquido} \quad 0,25 \end{array} \right\} V_0 = 1$$

$$\text{Para } x_A = 1 \quad \left. \begin{array}{l} \text{Compuesto} \quad 0 \quad (2)(0,75) \quad 0,75 \\ \text{líquido} \quad 0,25 \end{array} \right\} \begin{array}{l} V = (3)(0,75) + 0,25 = \\ = 2,5 \end{array}$$

Aplicando el concepto de factor de expansión:

$$\epsilon = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{2,5 - 1}{1} = 1,5$$

y considerando la variación lineal del volumen del sistema con la conversión:

$$V = V_0 (1 + \epsilon x_A)$$

de donde:

$$x_A = \frac{V - V_0}{V_0 \epsilon}$$

Para el caso en estudio ($V = 2V_0$):

$$x_A = \frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{1,5} = 0,67$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Mecanismos

Se ha estudiado cinéticamente la reacción reversible:

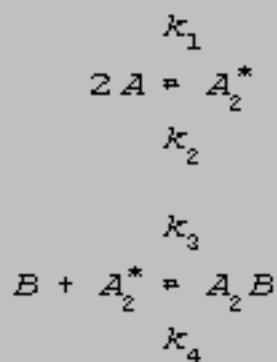


y se encontró que la velocidad de formación del producto se ajusta a la ecuación cinética siguiente:

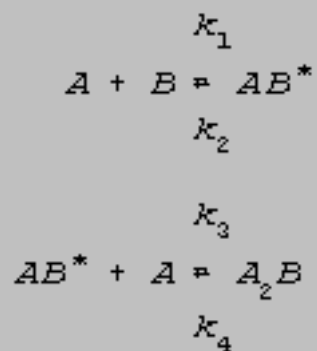
$$r_{A_2 B} = \frac{0,72 C_A^2 C_B}{1 + 2 C_A}$$

Para explicar en transcurso de la reacción se postulan los siguientes mecanismos:

Mecanismo 1:



Mecanismo 2:



Obtener las ecuaciones cinéticas a partir de los respectivos modelos y discutir su consistencia con respecto a la ecuación experimental.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

Mecanismo I:
$$r_{AB} = \frac{k_1 k_3 [A]^2 [O] - k_2 k_4 [A_2 B]}{k_2 + k_3 [O]}$$

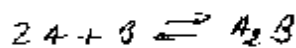
No se encuentra consistencia con la ecuación experimental.

Mecanismo II:
$$r_{AB} = \frac{k_1 k_3 [A]^2 [B] - k_2 k_4 [A_2 B]}{k_2 + k_3 [A]}$$

Es consistente con la ecuación experimental para $k_4 \approx 0$

CQA02-11
1/3

Equación cinética:

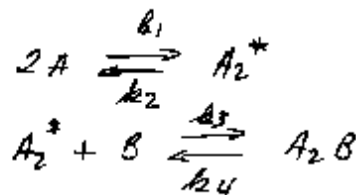


$$r_{A_2B} = \frac{0,72[A]^2[B]}{1 + 2[A]}$$

Si la reacción fuese elemental, la ecuación cinética sería:

$$r_{A_2B} = k[A]^2[B]$$

Mecanismo 1:



Velocidad global:

$$r_{A_2B} = k_3[A_2^*][B] - k_4[A_2B]$$

Reemplazar $[A_2^*]$ por concentraciones medibles:

$$r_{A_2^*} = k_1[A]^2 - k_2[A_2^*]$$

$$r_{A_2^*} = k_4[A_2B] - k_3[A_2^*][B]$$

$$r_{A_2^*} = k_1[A]^2 - k_2[A_2^*] - k_3[A_2^*][B] + k_4[A_2B]$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{A_2^*} = 0$

$$[A_2^*](k_2 + k_3[B]) = k_1[A]^2 + k_4[A_2B]$$

$$[A_2^*] = \frac{k_1[A]^2 + k_4[A_2B]}{k_2 + k_3[B]}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad global:

$$r_{A_2B} = \frac{k_1 k_3 [A]^2 [B] + k_3 k_4 [A_2B] [B]}{k_2 + k_3 [B]} - k_4 [A_2B]$$

$$r_{A_2B} = \frac{k_1 k_3 [A]^2 [B] - k_2 k_4 [A_2B]}{k_2 + k_3 [B]}$$

CRA02-11
2/3

Intento de simplificar la ecuación obtenida para ver si concuerda con la original.

Si k_2 muy pequeña:

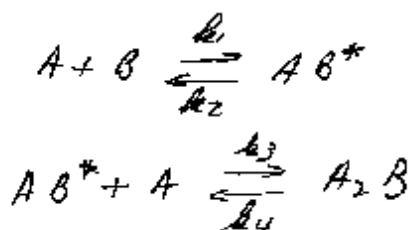
$$r_{A \rightarrow B} = k_1 [A]^2$$

Si k_4 muy pequeña:

$$r_{A \rightarrow B} = \frac{k_1 k_3 [A]^2 [B]}{k_2 + k_3 [B]} = \frac{(k_1 k_3 / k_2) [A]^2 [B]}{1 + (k_3 / k_2) [B]}$$

Ninguna de estas dos formas simplificadas coincide con la ecuación cinética experimental, por lo que el mecanismo ensayado no es consistente y, por tanto, será necesario ensayar otro mecanismo.

Mecanismo 2:



Velocidad global:

$$r_{A \rightarrow B} = k_3 [AB^*] [A] - k_4 [A_2B]$$

Reemplazar $[AB^*]$ por concentraciones medibles:

$$r_{AB^*} = k_1 [A] [B] - k_2 [AB^*]$$

$$r_{AB^*} = k_4 [A_2B] - k_3 [AB^*] [A]$$

$$r_{AB} = k_1 [A] [B] - k_2 [AB^*] - k_3 [AB^*] [A] + k_4 [A_2B]$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{AB^*} = 0$

CRA02-11
3/3

$$[AB^*] (k_2 + k_3 [A]) = k_1 [A][B] + k_4 [A_2B]$$

$$[AB^*] = \frac{k_1 [A][B] + k_4 [A_2B]}{k_2 + k_3 [A]}$$

Substituyendo en la ecuación de velocidad global:

$$v_{A_2B} = \frac{k_1 k_3 [A]^2 [B] + k_3 k_4 [A][A_2B] - k_4 [A_2B]}{k_2 + k_3 [A]}$$

$$v_{A_2B} = \frac{k_1 k_3 [A]^2 [B] - k_4 [A_2B]}{k_2 + k_3 [A]}$$

Intento de simplificar la ecuación obtenida para ver si concuerda con la original:

Si k_2 muy pequeña:

$$v_{A_2B} = k_1 [A][B]$$

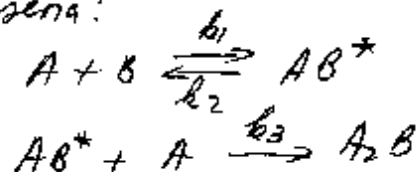
Si k_4 muy pequeña:

$$v_{A_2B} = \frac{k_1 k_3 [A]^2 [B]}{k_2 + k_3 [A]} = \frac{(k_1 k_3 / k_2) [A]^2 [B]}{1 + (k_3 / k_2) [A]}$$

Observase que esta ecuación coincide con la experimental si:

$$\frac{k_1 k_3}{k_2} = 0,72 \quad \frac{k_3}{k_2} = 2$$

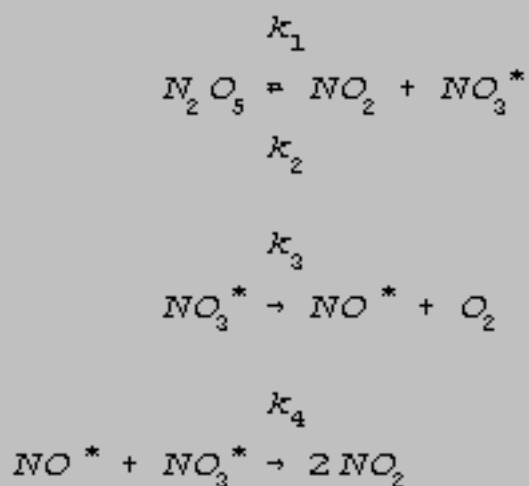
Al haberse hecho la suposición de que k_4 es muy pequeña, esto implica que la segunda reacción es prácticamente irreversible, lo que significa que el mecanismo consistente sería:



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Mecanismos

Demostrar que el siguiente esquema:



propuesto por Ogg (1947) es satisfactorio y puede explicar la descomposición de primer orden observada para el N_2O_5 .

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

$$-r_{N_2O_5} = \frac{2k_1k_3[N_2O_5]}{k_2[NO_2] + 2k_3}$$

El mecanismo será satisfactorio si contemple que la primera reacción sea irreversible ($k_2=0$).

Se trata de ver si se obtiene una ecuación cinética de la forma:

$$-r_{N_2O_5} = k [N_2O_5]$$

Velocidad global:

$$-r_{N_2O_5} = k_1 [N_2O_5] - k_2 [NO_2] [NO_3^*] \quad (1)$$

Reemplazar $[NO_3^*]$ por concentraciones medibles:

$$r_{NO_3^*} = k_1 [N_2O_5] - k_2 [NO_2] [NO_3^*]$$

$$r_{NO_3^*} = -k_3 [NO_3^*]$$

$$r_{NO_3^*} = -k_4 [NO^*] [NO_3^*]$$

$$r_{NO_3^*} = k_1 [N_2O_5] - k_2 [NO_2] [NO_3^*] - k_3 [NO_3^*] - k_4 [NO^*] [NO_3^*]$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{NO_3^*} = 0$

$$[NO_3^*] (k_2 [NO_2] + k_4 [NO^*] + k_3) = k_1 [N_2O_5]$$

$$[NO_3^*] = \frac{k_1 [N_2O_5]}{k_3 + k_2 [NO_2] + k_4 [NO^*]} \quad (2)$$

Reemplazar $[NO^*]$ por concentraciones medibles:

$$r_{NO^*} = k_3 [NO_3^*]$$

$$r_{NO^*} = -k_4 [NO^*] [NO_3^*]$$

$$r_{NO^*} = k_3 [NO_3^*] - k_4 [NO^*] [NO_3^*]$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{NO^*} = 0$

$$k_4 [NO^*] [NO_3^*] = k_3 [NO_3^*]$$

$$[NO^*] = \frac{k_3}{k_4} \quad (3)$$

Sustituyendo (3) en (2):

$$[NO_3^*] = \frac{k_1 [N_2O_5]}{k_2 [NO_2] + 2k_3}$$

(4)

Sustituyendo (4) en (1):

$$-r_{N_2O_5} = k_1 [N_2O_5] - \frac{k_1 k_2 [N_2O_5] [NO_2]}{k_2 [NO_2] + 2k_3}$$

$$-r_{N_2O_5} = \frac{2 k_1 k_3 [N_2O_5]}{k_2 [NO_2] + 2k_3}$$

Obsérvese que la ecuación cinética solo será de primer orden para el N_2O_5 si k_2 es muy pequeña, en cuyo caso:

$$-r_{N_2O_5} = k_1 [N_2O_5]$$

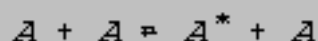
Es decir, solo si el mecanismo propuesto contempla que la primera reacción sea irreversible.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Mecanismos

La descomposición de **A** a 400 °C y presiones comprendidas entre 1 y 10 atmósferas se rige por una ecuación cinética de primer orden.

a) Demuéstrese que el mecanismo del tipo:



está de acuerdo con las experiencias cinéticas.

Sin embargo, pueden suponerse varios mecanismos para explicar la cinética de primer orden. Para afirmar cuál de estos mecanismos es el correcto, es necesario aportar argumentos convincentes a su favor.

b) Con este objeto, ¿qué experimentos adicionales se han de realizar, y qué resultados podrán alcanzarse?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

$$a.) \quad -r_A = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A] + k_3}$$

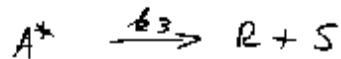
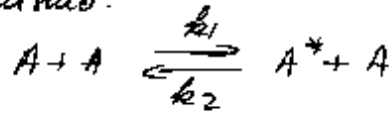
Si $[A]$ es alta, sería de primer orden.

b.) Si $[A]$ es baja, sería de segundo orden, por lo que se podría confirmar el mecanismo realizando experimentos a concentraciones extremas de A y ver si la reacción cambia de orden.

Se trata de ver si se obtiene una ecuación cinética de la forma:

$$-r_A = k[A]$$

a partir del mecanismo:



Velocidad global:

$$-r_A = k_1[A]^2 - k_2[A^*][A]$$

Reemplazar $[A^*]$ por concentraciones medibles:

$$r_{A^*} = k_1[A]^2 - k_2[A^*][A]$$

$$r_{A^*} = -k_3[A^*]$$

$$r_{A^*} = k_1[A]^2 - k_2[A^*][A] - k_3[A^*]$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{A^*} = 0$

$$[A^*](k_2[A] + k_3) = k_1[A]^2$$

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_2[A] + k_3}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad global:

$$-r_A = k_1[A]^2 - \frac{k_1 k_2[A]^3}{k_2[A] + k_3}$$

$$-r_A = \frac{k_1 k_3[A]^2}{k_2[A] + k_3}$$

Esta ecuación no es de primer orden, pero si $k_2[A] \gg k_3$ se tendría:

$$-r_A = \frac{k_1 k_3}{k_2} [A]$$

CRA02-13

2/2

A nivel experimental, la condición propuesta implica que $[A]$ sea alta, es decir, que la reacción sería de primer orden para concentraciones altas de A.

Si la concentración fuese muy baja, se tendría que $k_2[A] \ll k_3$, con lo cual:

$$-r_A = k_1 [A]^2$$

es decir, la ecuación cinética sería de segundo orden.

Por tanto, una forma de confirmar este mecanismo es realizar experimentos a concentraciones extremas de A y ver si la reacción pasa de segundo a primer orden a medida que aumente la concentración.

Comprobado este hecho experimentalmente, podría afirmarse que el mecanismo propuesto es consistente con los datos experimentales.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Mecanismos

Se sabe por experiencia que la descomposición del ozono en fase homogénea transcurre de acuerdo con la ecuación cinética:

$$-r_{O_3} = k \frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

a) Indíquese el orden global de la reacción.

b) Sugiera un mecanismo en dos etapas para explicar esta cinética, e indíquese como podría comprobarse el mecanismo sugerido.

RESULTADO

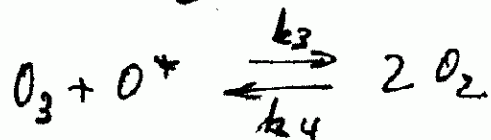
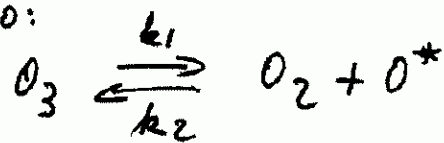
SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

a.) Orden global: $2 - 1 = 1$

b.) Mecanismo:



Ecuación cinética:

$$-r_{O_3} = \frac{2k_1k_3[O_3]^2 - 2k_2k_4[O_2]^3}{k_2[O_2] + k_3[O_3]}$$

Si la segunda reacción es irreversible ($k_4 \approx 0$) y mucho más lenta que la primera ($k_3 \ll k_2$) se obtendría la ecuación cinética propuesta.

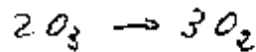
Podría comprobarse el mecanismo obteniendo la velocidad inicial ($[O_2] \approx 0$), que debería ser de primer orden respecto a $[O_3]$.

a) Si la ecuación cinética es

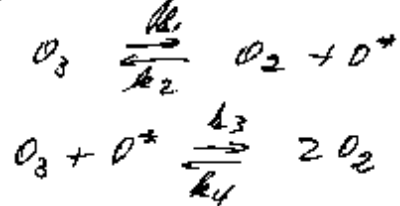
$$-r_{O_3} = \frac{k_1 [O_3]^2}{[O_2]}$$

el orden global es 1.

La ecuación estequiométrica sería:



b.) Teniendo en cuenta que $[O_2]$ está en el denominador, esta molécula debe intervenir en la reacción sin embargo, por lo que se puede sugerir el mecanismo:



Velocidad global:

$$-r_{O_3} = k_1 [O_3] - k_2 [O_2] [O^*]$$

$$-r_{O_3} = k_3 [O_3] [O^*] - k_4 [O_2]^2$$

$$-r_{O_3} = k_1 [O_3] - k_2 [O_2] [O^*] + k_3 [O_3] [O^*] - k_4 [O_2]^2$$

Reemplazar $[O^*]$ por concentraciones conocidas:

$$r_{O^*} = k_1 [O_3] - k_2 [O_2] [O^*]$$

$$r_{O^*} = k_4 [O_2]^2 - k_3 [O_3] [O^*]$$

$$r_{O^*} = k_1 [O_3] - k_2 [O_2] [O^*] - k_3 [O_3] [O^*] + k_4 [O_2]^2$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{O^*} = 0$

$$[O^*] (k_2 [O_2] + k_3 [O_3]) = k_1 [O_3] + k_4 [O_2]^2$$

$$[O^*] = \frac{k_1 [O_3] + k_4 [O_2]^2}{k_2 [O_2] + k_3 [O_3]}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad global:

$$\begin{aligned}
 -r_{O_3} &= k_1 [O_3] - \frac{k_1 k_2 [O_2] [O_3] + k_2 k_4 [O_2]^3}{k_2 [O_2] + k_3 [O_3]} + \\
 &\quad + \frac{k_1 k_3 [O_3]^2 + k_3 k_4 [O_2]^2 [O_3]}{k_2 [O_2] + k_3 [O_3]} - k_4 [O_2]^2 \\
 -r_{O_3} &= \frac{k_1 k_3 [O_3]^2 - k_2 k_4 [O_2]^3 + k_1 k_3 [O_3]^2 - k_2 k_4 [O_2]^3}{k_2 [O_2] + k_3 [O_3]} \\
 -r_{O_3} &= \frac{2 k_1 k_3 [O_3]^2 - 2 k_2 k_4 [O_2]^3}{k_2 [O_2] + k_3 [O_3]} \quad (*)
 \end{aligned}$$

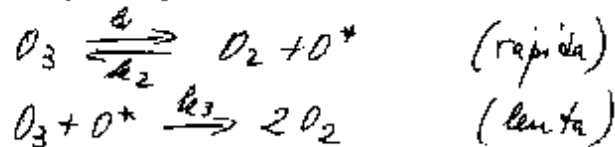
Si la segunda reacción del mecanismo es irreversible ($k_4=0$):

$$-r_{O_3} = \frac{2 k_1 k_3 [O_3]^2}{k_2 [O_2] + k_3 [O_3]}$$

Para que esta reacción coincida con la cinética propuesta, k_3 debe ser muy pequeña, o lo que es lo mismo, la segunda reacción ha de ser mucho más lenta que la primera, que debe alcanzar el equilibrio rápidamente. Quedaría así:

$$-r_{O_3} = \frac{2 k_1 k_3}{k_2} \frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

y el mecanismo consistente sería

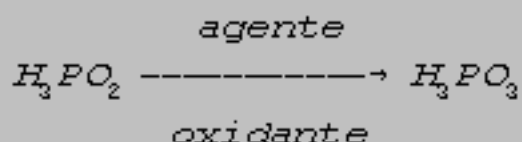


Podría comprobarse el mecanismo sugerido intentando obtener por extrapolación la velocidad inicial, es decir, cuando $[O_2] \approx 0$. En este caso la reacción sería de primer orden respecto a O_3 (ecuación *).

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Mecanismos

El ácido hipofosforoso se transforma en ácido fosforoso por la acción de agentes oxidantes:



La cinética de esta transformación presenta las características siguientes:

Para concentraciones bajas de agente oxidante:

$$r_{H_3PO_3} = k [\text{agente oxidante}] [H_3PO_2]$$

Para concentraciones altas de agente oxidante:

$$r_{H_3PO_3} = k' [H^+] [H_3PO_2]$$

Para explicar las experiencias cinéticas, se ha supuesto que con el ion hidrógeno como catalizador el H_3PO_2 (normalmente no reactivo) se transforma en forma activa, cuya naturaleza se desconoce. Este producto intermedio reacciona con el agente oxidante y da H_3PO_3 . Demuéstrese que este esquema explica los resultados cinéticos observados.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$r_{H_3PO_3} = \frac{k_1 k_3 [H_3PO_2] [H^+] [O_x] - k_2 k_4 [H_3PO_3] [H^+]}{k_2 [H^+] + k_3 [O_x]}$$

Explica las experiencias cinéticas para $k_4 = 0$

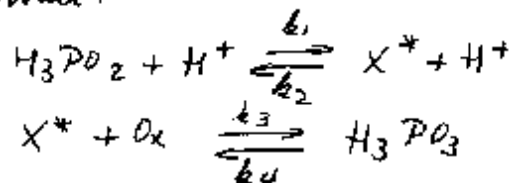
CQA02-15
1/2

Se trata de ver si se obtienen las ecuaciones cinéticas:

$$r_{H_3PO_3} = k [O_2] [H_3PO_2] \quad ([O_2] \text{ bajo})$$

$$r_{H_3PO_3} = k' [H^+] [H_3PO_2] \quad ([O_2] \text{ alto})$$

Según se describe el mecanismo, éste puede formularse de la siguiente forma:



Velocidad global:

$$r_{H_3PO_3} = k_3 [X^*] [O_2] - k_4 [H_3PO_3]$$

Reemplazar $[X^*]$ por concentraciones medibles:

$$r_{X^*} = k_1 [H_3PO_2] [H^+] - k_2 [X^*] [H^+]$$

$$r_{X^*} = k_4 [H_3PO_3] - k_3 [X^*] [O_2]$$

$$r_{X^*} = k_1 [H_3PO_2] [H^+] - k_2 [X^*] [H^+] - k_3 [X^*] [O_2] + k_4 [H_3PO_3]$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{X^*} = 0$

$$[X^*] (k_2 [H^+] + k_3 [O_2]) = k_1 [H_3PO_2] [H^+] + k_4 [H_3PO_3]$$

$$[X^*] = \frac{k_1 [H_3PO_2] [H^+] + k_4 [H_3PO_3]}{k_2 [H^+] + k_3 [O_2]}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad global:

$$r_{H_3PO_3} = \frac{k_1 k_3 [H_3PO_2] [H^+] [O_2] + k_3 k_4 [H_3PO_3] [O_2]}{k_2 [H^+] + k_3 [O_2]} - k_4 [H_3PO_3]$$

$$r_{H_3PO_3} = \frac{k_1 k_3 [H_3PO_2] [H^+] [O_2] - k_2 k_4 [H_3PO_3] [H^+]}{k_2 [H^+] + k_3 [O_2]}$$

CQ402-15
2/2

Para $[O_2]$ bajas: $k_3[O_2] \ll k_2[H^+]$

$$r_{H_3PO_3} = k_1 k_3 [H_3PO_2][O_2] - k_4 [H_3PO_3]$$

que coincidiría con la ecuación cinética propuesta si se considera que la segunda ecuación del mecanismo es irreversible, es decir: $k_4 = 0$

$$r_{H_3PO_3} = k_1 k_3 [O_2][H_3PO_2] \quad \left\{ \begin{array}{l} [O_2] \text{ baja} \\ k_4 = 0 \end{array} \right.$$

Para $[O_2]$ altas: $k_3[O_2] \gg k_2[H^+]$

$$r_{H_3PO_3} = k_1 [H_3PO_2][H^+] - \frac{k_2 k_4}{k_3} \frac{[H_3PO_3][H^+]}{[O_2]}$$

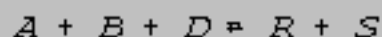
que coincidiría con la ecuación cinética propuesta si se considera también que $k_4 = 0$

$$r_{H_3PO_3} = k_1 [H^+][H_3PO_2] \quad \left\{ \begin{array}{l} [O_2] \text{ alta} \\ k_4 = 0 \end{array} \right.$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Mecanismos

Las sustancias químicas **A**, **B** y **D** se combinan para dar **R** y **S** de acuerdo con la ecuación estequiométrica:



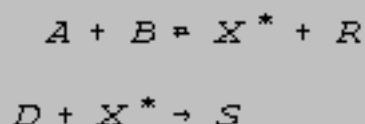
y después de transcurrir la reacción, hasta una extensión significativa, la ecuación cinética observada es:

$$r_R = k \frac{C_A C_B C_D}{C_R}$$

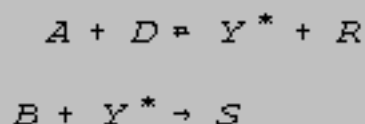
a) Calcúlese el orden de reacción.

Para explicar las experiencias cinéticas han sido propuestos los dos mecanismos siguientes, que implican la formación de un producto intermedio activo:

Mecanismo I:



Mecanismo II:



b) ¿Están de acuerdo estos mecanismos con los datos cinéticos?

c) Si no lo están, indíquese un esquema que esté de acuerdo con los datos cinéticos.

d) Si solamente está de acuerdo uno de ellos, ¿qué línea de investigación puede confirmar que el mecanismo considerado es correcto?. Si ambos están de acuerdo con los datos cinéticos, ¿cuál debe elegirse entre ellos?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

a.) Orden de reacción : $3-1=2$

b.)

Mecanismo I :
$$r_R = \frac{k_1 k_3 [A][B][D]}{k_2 [R] + k_3 [D]}$$

Esta' de acuerdo con la cinética si $[R]$ es alta.

Mecanismo II :
$$r_R = \frac{k_1 k_3 [A][B][D]}{k_2 [R] + k_3 [B]}$$

Esta' de acuerdo con la cinética si $[R]$ es alta.

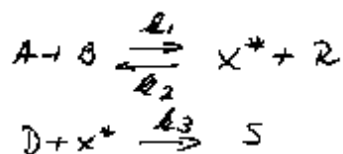
CRA02-16
1/3

a.) Si la ecuación cinética es

$$r_R = k \frac{[A][B][D]}{[R]}$$

el orden de reacción será $3-1=2$

Mecanismo I:



Velocidad global:

$$r_R = k_1[A][B] - k_2[X^*][R]$$

Reemplazar $[X^*]$ por concentraciones conocidas:

$$r_{X^*} = k_1[A][B] - k_2[X^*][R]$$

$$r_{X^*} = -k_3[D][X^*]$$

$$r_{X^*} = k_1[A][B] - k_2[X^*][R] - k_3[D][X^*]$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{X^*} = 0$

$$[X^*](k_2[R] + k_3[D]) = k_1[A][B]$$

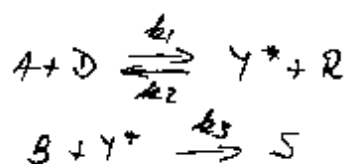
$$[X^*] = \frac{k_1[A][B]}{k_2[R] + k_3[D]}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad global:

$$r_R = k_1[A][B] - \frac{k_1 k_2 [A][B][R]}{k_2[R] + k_3[D]}$$

$$r_R = \frac{k_1 k_3 [A][B][D]}{k_2[R] + k_3[D]}$$

Mecanismo II:



Velocidad global:

$$r_R = k_1 [A][D] - k_2 [Y^+][R]$$

Reemplazar Y^+ por concentraciones conocidas:

$$r_{Y^+} = k_1 [A][D] - k_2 [Y^+][R]$$

$$r_{Y^+} = -k_3 [B][Y^+]$$

$$r_{Y^+} = k_1 [A][D] - k_2 [Y^+][R] - k_3 [B][Y^+]$$

Aproximación de Estado Estacionario: $r_{Y^+} = 0$

$$[Y^+] (k_2 [R] + k_3 [B]) = k_1 [A][D]$$

$$[Y^+] = \frac{k_1 [A][D]}{k_2 [R] + k_3 [B]}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad global:

$$r_R = k_1 [A][D] - \frac{k_1 k_2 [A][D][R]}{k_2 [R] + k_3 [B]}$$

$$r_R = \frac{k_1 k_3 [A][B][D]}{k_2 [R] + k_3 [B]}$$

b.) Ambos mecanismos están de acuerdo con los datos cinéticos, el primero si $[R] \gg [D]$ y el segundo si $[R] \gg [B]$.

c.) No es necesario buscar otro esquema, pues ya hay dos.

d.) Operando a concentraciones de productos bajas, es decir, al comienzo de la reacción, $[R] \approx 0$ y se tendría:

Mecanismo I:

$$r_R = \frac{k_1 k_3 [A][B][D]}{k_3 [D]} = k_1 [A][B]$$

Mecanismo II:

$$r_R = \frac{k_1 k_3 [A][B][D]}{k_3 [B]} = k_1 [A][D]$$

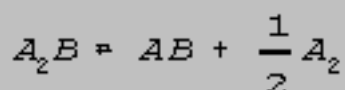
con lo cual, si la velocidad de reacción inicial fuese proporcional a las concentraciones de A y B, el mecanismo más consistente sería el I, mientras que si lo fuese a las concentraciones de A y D, el mecanismo más consistente sería el II.

También podría operarse a concentraciones muy elevadas de A y obtener velocidades al inicio de la reacción. Si son proporcionales a [B], el mecanismo más consistente sería el I y si lo son a [D], lo sería el II.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Mecanismos

La sustancia A_2B se descompone de acuerdo con la ecuación estequiométrica:

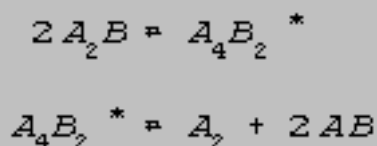


Para deducir la cinética de esta reacción se ha realizado un gran esfuerzo pero los resultados no son concordantes y no se dispone de ninguna ecuación cinética que se ajuste a los datos. Sin embargo, pueden hacerse las observaciones siguientes sobre los datos:

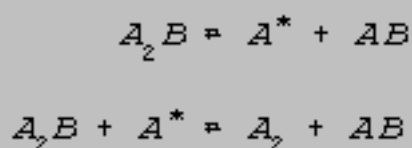
- 1) Al principio de cualquier serie experimental se observa que es de primer orden con respecto al reactivo.
- 2) Cuando el reactivo está casi agotado, los datos se correlacionan bien por una ecuación que es de segundo orden con respecto al mismo.
- 3) La introducción del producto AB con la alimentación no afecta a la velocidad.
- 4) La introducción del producto A_2 con la alimentación hace descender lentamente la velocidad de reacción; sin embargo, no se ha encontrado ninguna proporcionalidad entre el A_2 añadido y el efecto descendente.

Con la esperanza de que un tratamiento teórico pueda sugerir una forma satisfactoria de la expresión cinética, se han de analizar los mecanismos siguientes:

Mecanismo I:



Mecanismo II:



a) ¿Alguno de estos mecanismos está de acuerdo con los datos experimentales encontrados? Si se rechaza un mecanismo, indíquese cuál es la base para rechazarlo.

b) Si ninguno de estos mecanismos es satisfactorio, ¿puede deducirse alguno que esté de acuerdo con los hallazgos experimentales?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

a.) Mecanismo I:
$$-r_{A_2B} = \frac{k_1 k_3 [A_2B]^2 - k_2 k_4 [A_2][AB]^2}{k_2 + k_3}$$

Inconsistente.

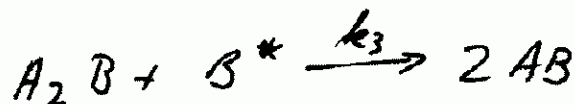
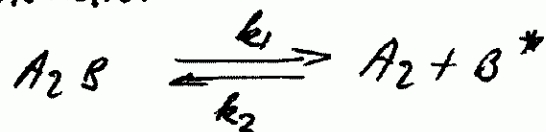
Mecanismo II:
$$-r_{A_2B} = \frac{2k_1 k_3 [A_2B]^2 - 2k_2 k_4 [A_2][AB]^2}{k_2 [AB] + k_3 [A_2B]}$$

Inconsistente.

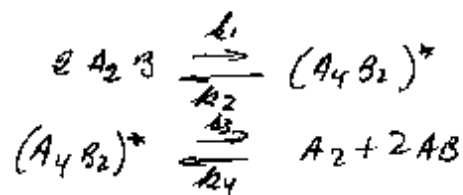
b.) Las observaciones sobre los datos sugieren la ecuación cinética:

$$-r_{AB} = \frac{k [A_2B]^2}{k' [A_2] + k'' [A_2B]}$$

Mecanismo consistente:



Mecanismo I:



Velocidad global:

$$-r_{A_2 B} = k_1 [A_2 B]^2 - k_2 [A_4 B_2]^*$$

Reemplazar $[A_4 B_2]^*$ por concentraciones conocidas:

$$r_{A_4 B_2}^* = k_1 [A_2 B]^2 - k_2 [A_4 B_2]^*$$

$$r_{A_4 B_2}^* = k_4 [A_2] [AB]^2 - k_3 [A_4 B_2]^*$$

$$r_{A_4 B_2}^* = k_1 [A_2 B]^2 - k_2 [A_4 B_2]^* - k_3 [A_4 B_2]^* + k_4 [A_2] [AB]^2$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{A_4 B_2}^* = 0$

$$[A_4 B_2]^* (k_2 + k_3) = k_1 [A_2 B]^2 + k_4 [A_2] [AB]^2$$

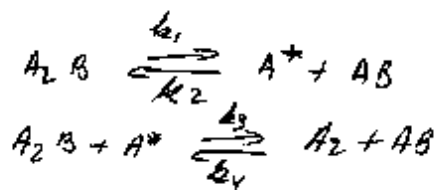
$$[A_4 B_2]^* = \frac{k_1 [A_2 B]^2 + k_4 [A_2] [AB]^2}{k_2 + k_3}$$

Intituyendo en la ecuación de velocidad global:

$$-r_{A_2 B} = k_1 [A_2 B]^2 - \frac{k_1 k_2 [A_2 B]^2 + k_2 k_4 [A_2] [AB]^2}{k_2 + k_3}$$

$$-r_{A_2 B} = \frac{k_4 k_3 [A_2 B]^2 - k_2 k_4 [A_2] [AB]^2}{k_2 + k_3}$$

Mecanismo II:



Velocidad global:

CRA02-17
2/5

$$-r_{A_2B} = k_1 [A_2B] - k_2 [A^*] [AB]$$

$$-r_{A_2B} = k_3 [A_2B] [A^*] - k_4 [A_2] [AB]$$

$$-r_{A_2B} = k_1 [A_2B] - k_2 [A^*] [AB] + k_3 [A_2B] [A^*] - k_4 [A_2] [AB]$$

Reemplazar $[A^*]$ por concentraciones conocidas:

$$r_{A^*} = k_1 [A_2B] - k_2 [A^*] [AB]$$

$$r_{A^*} = k_4 [A_2] [AB] - k_3 [A_2B] [A^*]$$

$$r_{A^*} = k_1 [A_2B] - k_2 [A^*] [AB] - k_3 [A_2B] [A^*] + k_4 [A_2] [AB]$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{A^*} = 0$

$$[A^*] (k_2 [AB] + k_3 [A_2B]) = k_1 [A_2B] + k_4 [A_2] [AB]$$

$$[A^*] = \frac{k_1 [A_2B] + k_4 [A_2] [AB]}{k_2 [AB] + k_3 [A_2B]}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad global:

$$-r_{A_2B} = k_1 [A_2B] - \frac{k_2 k_2 [A_2B] [AB] + k_2 k_4 [A_2] [AB]^2}{k_2 [AB] + k_3 [A_2B]} +$$

$$+ \frac{k_1 k_3 [A_2B]^2 + k_3 k_4 [A_2] [AB] [A_2B]}{k_2 [AB] + k_3 [A_2B]} - k_4 [A_2] [AB]$$

$$-r_{A_2B} = \frac{k_1 k_3 [A_2B]^2 - k_2 k_4 [A_2] [AB]^2 + k_1 k_3 [A_2B]^2 - k_2 k_4 [AB]^2 [A_2]}{k_2 [AB] + k_3 [A_2B]}$$

$$-r_{A_2B} = \frac{2 k_1 k_3 [A_2B]^2 - 2 k_2 k_4 [A_2] [AB]^2}{k_2 [AB] + k_3 [A_2B]}$$

9.) Análisis de los mecanismos.

Mecanismo I:

1.) Primer orden para $[A_2B]$ alto: FALSO

2.) Segundo orden para $[A_2B]$ bajo:

CQADZ-77
3/5

posible si la segunda etapa es irreversible ($k_4=0$):

$$-r_{A_2B} = \frac{k_1 k_3 [A_2B]^2}{k_2 + k_3}$$

- 3.) Velocidad no depende de $[AB]$: FALSO
 - 4.) Velocidad disminuye con $[A_2]$, pero no proporcional: FALSO
- Conclusión: Mecanismo I inconsistente

Mecanismo II:

- 1.) Primer orden para $[A_2B]$ alto:

posible si la segunda etapa es irreversible ($k_4=0$)

$$-r_{A_2B} = \frac{2 k_1 k_3 [A_2B]^2}{k_2 [A_2] + k_3 [A_2B]} \approx 2 k_1 [A_2B]$$

- 2.) Segundo orden para $[A_2B]$ bajo:

posible si la segunda etapa es irreversible ($k_4=0$)

$$-r_{A_2B} = \frac{2 k_1 k_3 [A_2B]^2}{k_2 [A_2] + k_3 [A_2B]} \approx \frac{2 k_1 k_3}{k_2} \frac{[A_2B]^2}{[AB]}$$

- 3.) Velocidad no depende de $[AB]$: FALSO
 - 4.) Velocidad disminuye con $[A_2]$, pero no proporcional: FALSO
- Conclusión: Mecanismo II inconsistente

- b.) Deducción de un mecanismo:

Si se impone la ecuación cinética:

$$-r_{A_2B} = \frac{k [A_2B]^2}{k' [A_2] + k'' [A_2B]}$$

Se amplificarán las observaciones:

1.) Primer orden para $[A_2B]$ alto:

$$-r_{A_2B} = \frac{k}{k''} [A_2B]$$

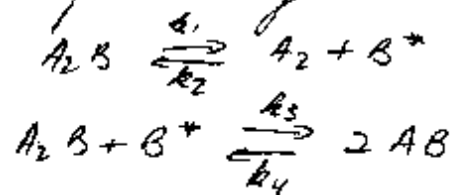
2.) Segundo orden para $[A_2B]$ bajo:

$$-r_{A_2B} = \frac{k}{k'} \frac{[A_2B]^2}{[A_2]}$$

3.) Velocidad no depende de $[AB]$: CIERTO

4.) Velocidad disminuye con $[A_2]$, pero no proporcional: CIERTO

Para formular el mecanismo puede considerarse que las concentraciones del denominador siempre son las de los productos que aparecen como intermediarios (ver mecanismo II), por lo que podría escribirse el siguiente:



Velocidad global:

$$-r_{A_2B} = k_1 [A_2B] - k_2 [A_2][B^*]$$

$$-r_{A_2B} = k_3 [A_2B][B^*] - k_4 [AB]^2$$

$$-r_{A_2B} = k_1 [A_2B] - k_2 [A_2][B^*] + k_3 [A_2B][B^*] - k_4 [AB]^2$$

Reemplazar $[B^*]$ por concentraciones conocidas:

$$r_{B^*} = k_1 [A_2B] - k_2 [A_2][B^*]$$

$$r_{B^*} = k_4 [AB]^2 - k_3 [A_2B][B^*]$$

$$r_{B^*} = k_1 [A_2B] - k_2 [A_2][B^*] - k_3 [A_2B][B^*] + k_4 [AB]^2$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{B^*} = 0$

CRAB2 = 17
5/5

$$[B^*](k_2[A_2] + k_3[A_2B]) = k_1[A_2B] + k_4[AB]^2$$

$$[B^*] = \frac{k_1[A_2B] + k_4[AB]^2}{k_2[A_2] + k_3[A_2B]}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad global:

$$-r_{A_2B} = k_1[A_2B] - \frac{k_1 k_2 [A_2B][A_2] + k_2 k_4 [A_2][AB]^2}{k_2[A_2] + k_3[A_2B]} + \frac{k_1 k_3 [A_2B]^2 + k_3 k_4 [A_2B][AB]^2 - k_4 [AB]^2}{k_2[A_2] + k_3[A_2B]}$$

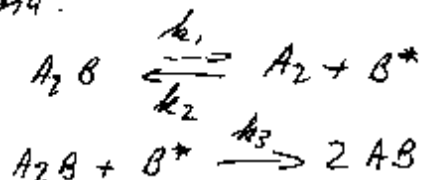
$$-r_{A_2B} = \frac{k_1 k_3 [A_2B]^2 - k_2 k_4 [A_2][AB]^2 + k_1 k_3 [A_2B]^2 - k_2 k_4 [A_2][AB]^2}{k_2[A_2] + k_3[A_2B]}$$

$$-r_{A_2B} = \frac{2 k_1 k_3 [A_2B]^2 - 2 k_2 k_4 [A_2][AB]^2}{k_2[A_2] + k_3[A_2B]}$$

Esta ecuación coincidiría con la ecuación cinética propuesta si la segunda etapa del mecanismo fuese irreversible, es decir, $k_4 = 0$, con lo cual:

$$-r_{A_2B} = \frac{2 k_1 k_3 [A_2B]^2}{k_2[A_2] + k_3[A_2B]}$$

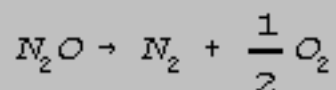
En definitiva, el mecanismo consistente con los datos experimentales será:



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Mecanismos

Se ha encontrado que la descomposición del óxido nitroso en fase homogénea viene dada por la ecuación estequiométrica:



de ecuación cinética:

$$-r_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{k_1 [\text{N}_2\text{O}]^2}{1 + k_2 [\text{N}_2\text{O}]}$$

Dedúzcase un mecanismo que explique esta cinética.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

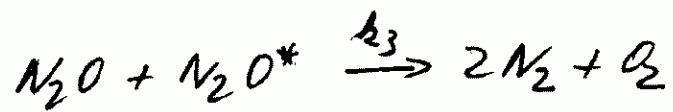
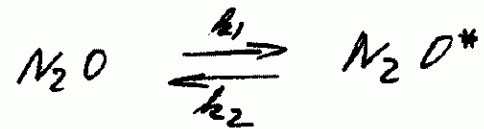
[Página 1](#)

[Página 2](#)

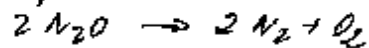
[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

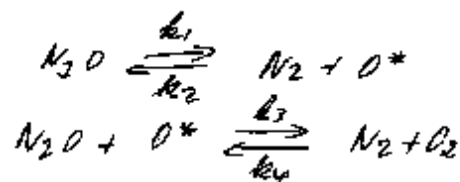
Mecanismo que explica la cinética:



Con objeto de comparar mejor la ecuación cinética con la estequiométrica conviene poner ésta como:



Observando la ecuación cinética, al aparecer N_2O a el denominador, significa que éste reacciona con los productos e intermedios, por lo que, en principio, cabe plantear el mecanismo:



Velocidad global:

$$-r_{\text{N}_2\text{O}} = k_1 [\text{N}_2\text{O}] - k_2 [\text{N}_2] [\text{O}^*]$$

$$-r_{\text{N}_2\text{O}} = k_3 [\text{N}_2\text{O}] [\text{O}^*] - k_4 [\text{N}_2] [\text{O}_2]$$

$$-r_{\text{N}_2\text{O}} = k_1 [\text{N}_2\text{O}] - k_2 [\text{N}_2] [\text{O}^*] + k_3 [\text{N}_2\text{O}] [\text{O}^*] - k_4 [\text{N}_2] [\text{O}_2]$$

Reemplazar $[\text{O}^*]$ por concentraciones conocidas:

$$r_{\text{O}^*} = k_1 [\text{N}_2\text{O}] - k_2 [\text{N}_2] [\text{O}^*]$$

$$r_{\text{O}^*} = k_4 [\text{N}_2] [\text{O}_2] - k_3 [\text{N}_2\text{O}] [\text{O}^*]$$

$$r_{\text{O}^*} = k_1 [\text{N}_2\text{O}] - k_2 [\text{N}_2] [\text{O}^*] - k_3 [\text{N}_2\text{O}] [\text{O}^*] + k_4 [\text{N}_2] [\text{O}_2]$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{\text{O}^*} = 0$

$$[\text{O}^*] (k_2 [\text{N}_2] + k_3 [\text{N}_2\text{O}]) = k_1 [\text{N}_2\text{O}] + k_4 [\text{N}_2] [\text{O}_2]$$

$$[\text{O}^*] = \frac{k_1 [\text{N}_2\text{O}] + k_4 [\text{N}_2] [\text{O}_2]}{k_2 [\text{N}_2] + k_3 [\text{N}_2\text{O}]}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad global:

$$-r_{\text{N}_2\text{O}} = k_1 [\text{N}_2\text{O}] - \frac{k_1 k_2 [\text{N}_2\text{O}] [\text{N}_2] + k_2 k_4 [\text{N}_2]^2 [\text{O}_2]}{k_2 [\text{N}_2] + k_3 [\text{N}_2\text{O}]} +$$

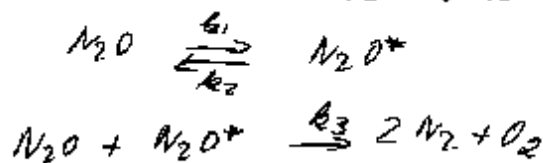
$$+ \frac{k_1 k_3 [\text{N}_2\text{O}]^2 + k_3 k_4 [\text{N}_2\text{O}] [\text{N}_2] [\text{O}_2]}{k_2 [\text{N}_2] + k_3 [\text{N}_2\text{O}]} - k_4 [\text{N}_2] [\text{O}_2]$$

$$-r_{N_2O} = \frac{k_1 k_3 [N_2O]^2 - k_2 k_4 [N_2]^2 [O_2] + k_1 k_3 [N_2O]^2 - k_2 k_4 [N_2]^2 [O_2]}{k_2 [N_2] + k_3 [N_2O]}$$

$$-r_{N_2O} = \frac{2 k_1 k_3 [N_2O]^2 - 2 k_2 k_4 [N_2]^2 [O_2]}{k_2 [N_2] + k_3 [N_2O]}$$

Esta ecuación coincidiría con la ecuación cinética propuesta si la segunda etapa del mecanismo fuese irreversible ($k_4 = 0$). Sin embargo, aparece $[N_2]$ en el denominador. Si se desea que no aparezca será necesario plantear un mecanismo en el que el N_2 no interviene en las reacciones intermedias.

Se plantea así un nuevo mecanismo:



Velocidad global:

$$\begin{aligned} -r_{N_2O} &= k_1 [N_2O] - k_2 [N_2O^*] \\ -r_{N_2O} &= k_3 [N_2O] [N_2O^*] \\ -r_{N_2O} &= k_1 [N_2O] - k_2 [N_2O^*] + k_3 [N_2O] [N_2O^*] \end{aligned}$$

Reemplazar $[N_2O^*]$ por concentraciones conocidas:

$$\begin{aligned} r_{N_2O^*} &= k_1 [N_2O] - k_2 [N_2O^*] \\ r_{N_2O^*} &= k_3 [N_2O] [N_2O^*] \\ r_{N_2O^*} &= k_1 [N_2O] - k_2 [N_2O^*] + k_3 [N_2O] [N_2O^*] \end{aligned}$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{N_2O^*} = 0$

$$[N_2O^*] (k_2 + k_3 [N_2O]) = k_1 [N_2O]$$

$$[N_2O^+] = \frac{k_1 [N_2O]}{k_2 + k_3 [N_2O]}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad global:

$$-r_{N_2O} = k_1 [N_2O] - \frac{k_1 k_2 [N_2O]}{k_2 + k_3 [N_2O]} + \frac{k_1 k_3 [N_2O]^2}{k_2 + k_3 [N_2O]}$$

$$-r_{N_2O} = \frac{k_1 k_3 [N_2O]^2 + k_1 k_3 [N_2O]^2}{k_2 + k_3 [N_2O]}$$

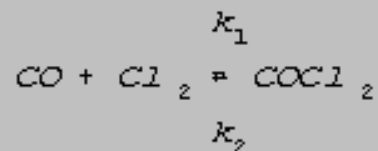
$$-r_{N_2O} = \frac{2 k_1 k_3 [N_2O]^2}{k_2 + k_3 [N_2O]} = \frac{2 \frac{k_1 k_3}{k_2} [N_2O]^2}{1 + \frac{k_3}{k_2} [N_2O]}$$

Ecuación que coincide con la propuesta, por lo que el segundo mecanismo planteado es consistente con la ecuación cinética.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Mecanismos

Se ha encontrado que la formación y descomposición del fosgeno transcurre del modo siguiente:



Reacción directa:

$$r_{\text{COCl}_2} = k_1 [\text{Cl}_2]^{\frac{3}{2}} [\text{CO}]$$

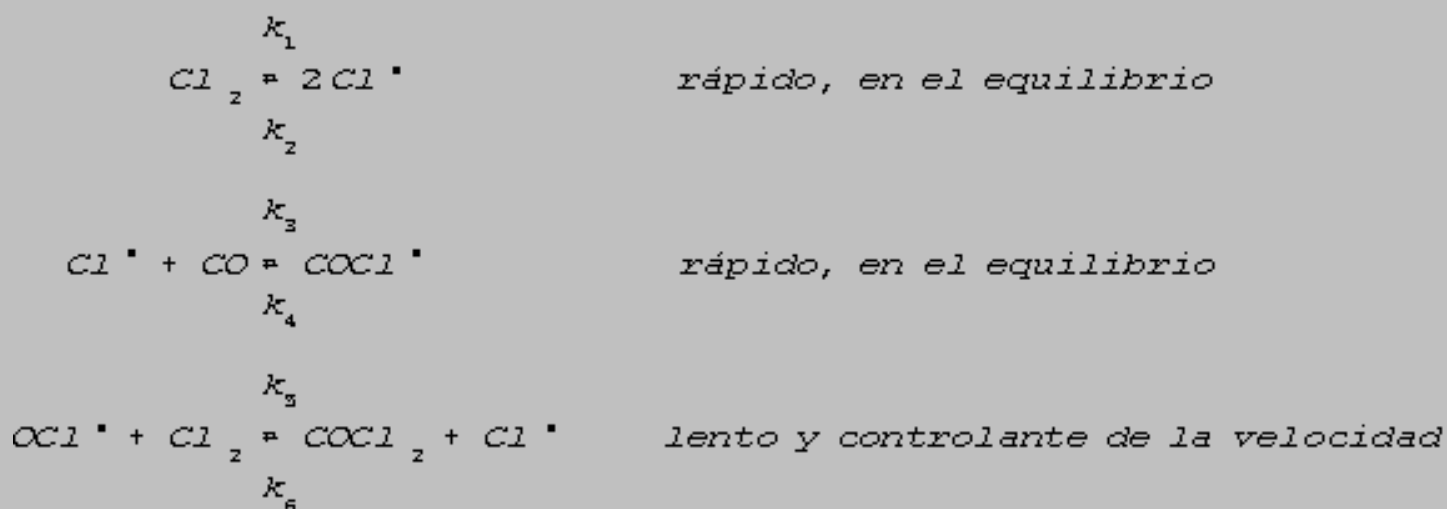
Reacción inversa:

$$-r_{\text{COCl}_2} = k_2 [\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{COCl}_2]$$

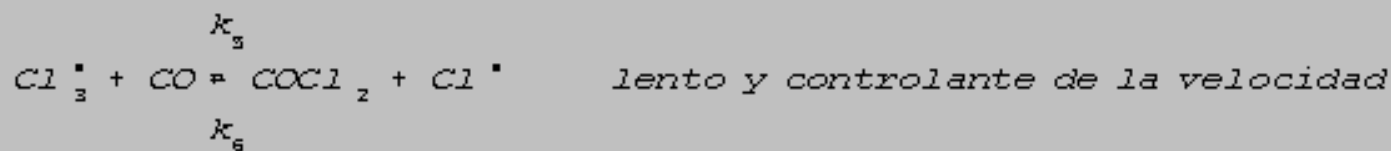
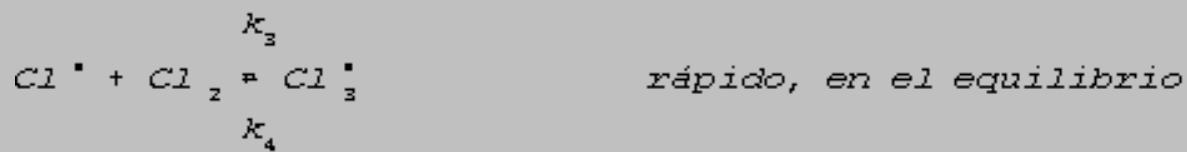
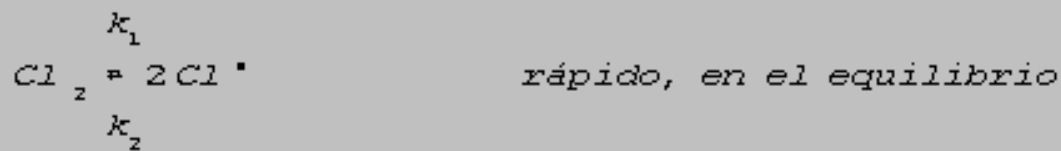
a) Indíquese si estas expresiones son termodinámicamente consistentes.

b) Determinése cuál de los mecanismos siguientes es consistente con estas velocidades encontradas experimentalmente:

Mecanismo I:



Mecanismo II:



RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

a.) Las ecuaciones de velocidad son termodinámicamente consistentes, ya que al igualarlas se obtiene la constante de equilibrio de la reacción.

b.) El mecanismo I permite obtener:

$$r_{COCl_2} = \frac{\sqrt{\frac{k_1}{k_2}} k_3 k_5 [CO][Cl_2]^{3/2} - \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} k_4 k_6 [COCl_2][Cl_2]^{1/2}}{k_4 + k_5 [Cl_2]}$$

y como la tercera reacción es lenta, k_5 ha de ser muy pequeña, lo que permite obtener la ecuación cinética indicada.

a.) Para saber si las ecuaciones de velocidad son termodinámicamente consistentes se considera que en el equilibrio la velocidad directa y la inversa han de ser iguales:

$$k_1 [\text{Cl}_2]^{3/2} [\text{CO}] = k_2 [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{COCl}_2]$$

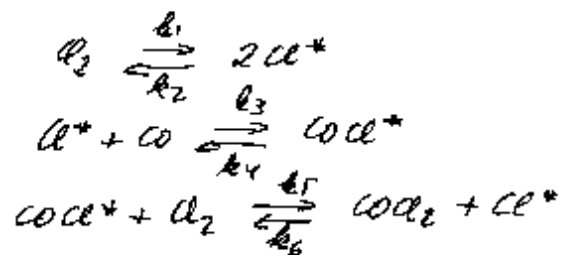
siendo la constante de equilibrio:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{COCl}_2]}{[\text{Cl}_2]^{3/2} [\text{CO}]} = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{Cl}_2] [\text{CO}]}$$

que está de acuerdo con la estequiometría de la reacción.
La velocidad neta será:

$$r_{\text{COCl}_2} = k_1 [\text{Cl}_2]^{3/2} [\text{CO}] - k_2 [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{COCl}_2]$$

b.) Mecanismo I:



Velocidad de reacción global:

$$r_{\text{COCl}_2} = k_5 [\text{COCl}^*] [\text{Cl}_2] - k_6 [\text{COCl}_2] [\text{Cl}^*]$$

Reemplazar $[\text{COCl}^*]$ y $[\text{Cl}^*]$ por concentraciones conocidas:

$$r_{\text{COCl}^*} = k_3 [\text{Cl}^*] [\text{CO}] - k_4 [\text{COCl}^*]$$

$$r_{\text{COCl}^*} = k_6 [\text{COCl}_2] [\text{Cl}^*] - k_5 [\text{COCl}^*] [\text{Cl}_2]$$

$$r_{\text{COCl}^*} = k_3 [\text{Cl}^*] [\text{CO}] - k_4 [\text{COCl}^*] - k_5 [\text{COCl}^*] [\text{Cl}_2] + k_6 [\text{COCl}_2] [\text{Cl}^*]$$

$$r_{ce^*} = k_1 [a_2] - k_2 [ce^*]^2$$

$$r_{ce^*} = k_4 [coe^*] - k_3 [ce^*] [co]$$

$$r_{ce^*} = k_5 [coe^*] [a_2] - k_6 [coe_2] [ce^*]$$

$$r_{ce^*} = k_1 [a_2] - k_2 [ce^*]^2 + k_4 [coe^*] - k_3 [ce^*] [co] + k_5 [coe^*] [a_2] - k_6 [coe_2] [ce^*]$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{coe^*} = r_{ce^*} = 0$

$$k_3 [ce^*] [co] - k_4 [coe^*] - k_5 [coe^*] [a_2] + k_6 [coe_2] [ce^*] = 0 \quad (1)$$

$$k_1 [a_2] - k_2 [ce^*]^2 + k_4 [coe^*] - k_3 [ce^*] [co] + k_5 [coe^*] [a_2] - k_6 [coe_2] [ce^*] = 0 \quad (2)$$

Sumando (1) (2):

$$k_1 [a_2] - k_2 [ce^*]^2 = 0$$

$$[ce^*] = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} [a_2]^{1/2}$$

De (1):

$$[coe^*] = \frac{k_3 [co] [ce^*] + k_6 [coe_2] [ce^*]}{k_4 + k_5 [a_2]}$$

Substituyendo $[ce^*]$:

$$[coe^*] = \frac{\sqrt{\frac{k_1}{k_2}} k_3 [co] [a_2]^{1/2} + \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} k_6 [coe_2] [a_2]^{1/2}}{k_4 + k_5 [a_2]}$$

Substituyendo en la ecuación de velocidad global:

$$r_{coe_2} = \frac{\sqrt{\frac{k_1}{k_2}} k_3 k_5 [co] [a_2]^{3/2} + \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} k_5 k_6 [coe_2] [a_2]^{3/2}}{k_4 + k_5 [a_2]}$$

$$- \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} k_6 [coe_2] [a_2]^{1/2}$$

$$r_{coe_2} = \frac{\sqrt{\frac{k_1}{k_2}} k_3 k_5 [co] [a_2]^{3/2} - \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} k_4 k_6 [coe_2] [a_2]^{1/2}}{k_4 + k_5 [a_2]}$$

CRA02-19
3/5

Si la tercera reacción es lenta, k_5 tendrá que ser mucho menor que k_4 , con lo cual podrá suponerse que:

$$k_4 + k_5 [\text{Cl}_2] \approx k_4$$

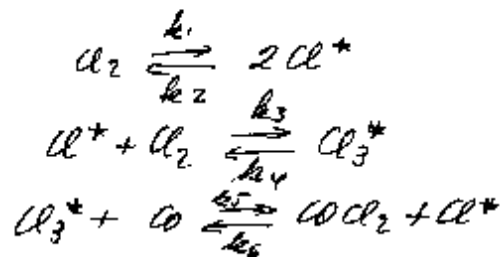
En estas condiciones la ecuación cinética quedará de la forma:

$$r_{\text{COCl}_2} = \left[\frac{k_1}{k_2} \frac{k_3 k_5}{k_4} [\text{CO}] [\text{Cl}_2]^{3/2} - \left[\frac{k_1}{k_2} k_6 [\text{COCl}_2] [\text{Cl}_2]^{1/2} \right]$$

$$r_{\text{COCl}_2} = k [\text{CO}] [\text{Cl}_2]^{3/2} - k' [\text{COCl}_2] [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

cuya forma es idéntica a la de la ecuación para la velocidad neta, lo que permite afirmar que este mecanismo es consistente.

Mecanismo II:



Velocidad de reacción global:

$$r_{\text{COCl}_2} = k_5 [\text{Cl}_3^*] [\text{CO}] - k_6 [\text{COCl}_2] [\text{Cl}^*]$$

Reemplazar $[\text{Cl}_3^*]$ y $[\text{Cl}^*]$ por concentraciones conocidas:

$$r_{\text{Cl}_3^*} = k_3 [\text{Cl}^*] [\text{Cl}_2] - k_4 [\text{Cl}_3^*]$$

$$r_{\text{Cl}_3^*} = k_6 [\text{COCl}_2] [\text{Cl}^*] - k_5 [\text{Cl}_3^*] [\text{CO}]$$

$$r_{\text{Cl}_3^*} = k_3 [\text{Cl}^*] [\text{Cl}_2] - k_4 [\text{Cl}_3^*] - k_5 [\text{Cl}_3^*] [\text{CO}] + k_6 [\text{COCl}_2] [\text{Cl}^*]$$

$$r_{a2}^* = k_1 [a_2] - k_2 [a^*]^2$$

$$r_{a3}^* = k_4 [a_3^*] - k_3 [a^*] [a_2]$$

$$r_{a2}^* = k_5 [a_3^*] [\omega] - k_6 [\omega a_2] [a^*]$$

$$r_{a2}^* = k_1 [a_2] - k_2 [a^*]^2 - k_3 [a^*] [a_2] + k_4 [a_3^*] + k_5 [a_3^*] [\omega] - k_6 [\omega a_2] [a^*]$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{a3}^* = r_{a2}^* = 0$

$$k_3 [a^*] [a_2] - k_4 [a_3^*] - k_5 [a_3^*] [\omega] + k_6 [\omega a_2] [a^*] = 0 \quad (3)$$

$$k_1 [a_2] - k_2 [a^*]^2 - k_3 [a^*] [a_2] + k_4 [a_3^*] + k_5 [a^*] [\omega] - k_6 [\omega a_2] [a^*] = 0 \quad (4)$$

Sumando (3) y (4):

$$k_1 [a_2] - k_2 [a^*]^2 = 0$$

$$[a^*] = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} [a_2]^{1/2}$$

de (3):

$$[a_3^*] = \frac{k_3 [a_2] [a^*] + k_6 [\omega a_2] [a^*]}{k_4 + k_5 [\omega]}$$

Sustituyendo $[a^*]$:

$$[a_3^*] = \frac{\sqrt{\frac{k_1}{k_2}} k_3 [a_2]^{3/2} + \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} k_6 [\omega a_2] [a_2]^{3/2}}{k_4 + k_5 [\omega]}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad global:

$$r_{a2} = \frac{\sqrt{\frac{k_1}{k_2}} k_3 k_5 [\omega] [a_2]^{3/2} + \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} k_5 k_6 [\omega] [\omega a_2] [a_2]^{3/2}}{k_4 + k_5 [\omega]} - \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} k_6 [\omega a_2] [a_2]^{1/2}$$

$$r_{CO_2} = \frac{\sqrt{\frac{k_1}{k_2}} k_3 k_5 [CO][Cl_2]^{3/2} + \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} k_5 k_6 [CO][COCl_2][Cl_2]^{3/2}}{k_4 + k_5 [CO]}$$
$$- \frac{\sqrt{\frac{k_1}{k_2}} k_4 k_6 [COCl_2][Cl_2]^{1/2} - \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} k_5 k_6 [CO][COCl_2][Cl_2]^{1/2}}{k_4 + k_5 [CO]}$$

Si la tercera reacción es lenta, k_5 podría que ser mucho menor que k_4 , con lo cual podría pensarse que $k_4 + k_5 [CO] \approx k_4$

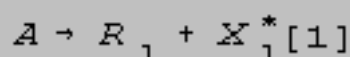
Si además se supone que al ser muy lenta la tercera reacción, los términos que contienen los productos $k_5 \cdot k_6$ podrían ser más pequeños que los demás, estos términos podrían considerarse despreciables. En este caso se obtendría una ecuación cinética idéntica a la del mecanismo I, pero con más hipótesis limitantes. Ello haría deseable el mecanismo I frente al II, a pesar de que este también tuviese cierta coherencia.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

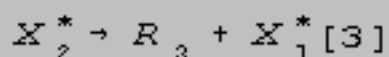
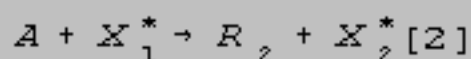
Tema	La ecuación cinética
Materia	Mecanismos

La descomposición térmica de los hidrocarburos puede explicarse en función de un mecanismo de reacción en cadena con radicales libres, propuesto inicialmente por Rice y Herzfeld (1934), que consta de las siguientes etapas:

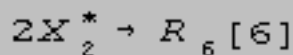
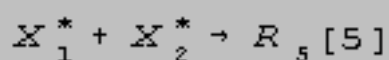
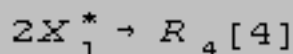
Formación de radicales libres:



Etapas de propagación de la cadena:



Posibles etapas de terminación, que representa la destrucción de los radicales libres:



Empleando las etapas de iniciación y propagación, [1], [2] y [3], determínese sucesivamente el orden de la reacción de descomposición de **A** cuando la terminación transcurre de acuerdo con:

- a) La etapa [4]
- b) La etapa [5]
- c) La etapa [6]

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

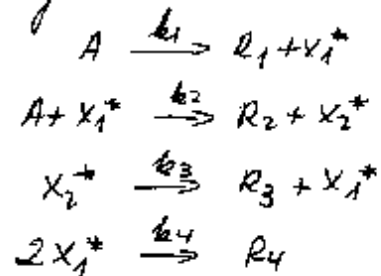
[Volver al enunciado del problema](#)

$$a.) -r_A = k_1 [A] + k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [A]^{3/2}$$

$$b.) -r_A = (k_1 + k_2 K) [A]$$

$$c.) -r_A = 2k_1 [A] + k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [A]^{1/2}$$

a.) Etapas 1, 2, 3 y 4:



Velocidad global:

$$-r_A = k_1[A]$$

$$-r_A = k_2[A][X_1^*]$$

$$-r_A = k_1[A] + k_2[A][X_1^*]$$

Reemplazar $[X_1^*]$ por concentraciones conocidas:

$$r_{X_1^*} = k_1[A]$$

$$r_{X_1^*} = -k_2[A][X_1^*]$$

$$r_{X_1^*} = k_3[X_2^*]$$

$$r_{X_1^*} = -k_4[X_1^*]^2$$

$$r_{X_1^*} = k_1[A] - k_2[A][X_1^*] + k_3[X_2^*] - k_4[X_1^*]^2$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{X_1^*} = 0$

$$[X_2^*] = \frac{k_2[A][X_1^*] + k_4[X_1^*]^2 - k_1[A]}{k_3}$$

Reemplazar $[X_2^*]$ por concentraciones conocidas:

$$r_{X_2^*} = k_2[A][X_1^*]$$

$$r_{X_2^*} = -k_3[X_2^*]$$

$$r_{X_2^*} = k_2[A][X_1^*] - k_3[X_2^*]$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{X_2^*} = 0$

$$[X_2^*] = \frac{k_2[A][X_1^*]}{k_3}$$

CRA02-20
2/5

Iguando ambas expresiones de $[X_2^*]$:

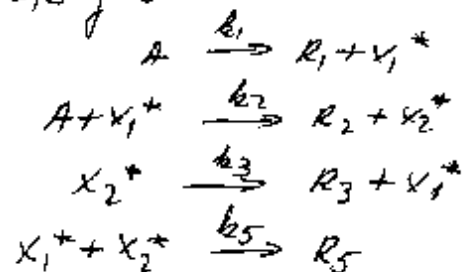
$$k_2[A][X_1^*] + k_4[X_1^*]^2 - k_1[A] = k_2[A][X_1^*]$$

$$[X_1^*] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [A]^{1/2}$$

Substituyendo en la ecuación de velocidad global:

$$-r_A = k_1[A] + k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [A]^{3/2}$$

b.) Etapas 1, 2, 3 y 5:



Velocidad global:

$$-r_A = k_1[A]$$

$$-r_A = k_2[A][X_1^*]$$

$$-r_A = k_1[A] + k_2[A][X_1^*]$$

Reemplazar $[X_1^*]$ por concentraciones conocidas:

$$r_{X_1^*} = k_1[A]$$

$$r_{X_1^*} = -k_2[A][X_1^*]$$

$$r_{X_1^*} = k_3[X_2^*]$$

$$r_{X_1^*} = -k_5[X_1^*][X_2^*]$$

$$r_{X_1^*} = k_1[A] - k_2[A][X_1^*] + k_3[X_2^*] - k_5[X_1^*][X_2^*]$$

Aproximación de Estado Estacionario: $r_{X_1^*} = 0$

$$[X_2^*] = \frac{k_1[A] - k_2[A][X_1^*]}{k_5[X_1^*] - k_3}$$

Reemplazar $[X_2^*]$ por concentraciones conocidas:

$$r_{X_2^*} = k_2[A][X_1^*]$$

$$r_{X_2^*} = -k_3[X_2^*]$$

$$r_{X_2^*} = -k_5[X_1^*][X_2^*]$$

$$r_{X_2^*} = k_2[A][X_1^*] - k_3[X_2^*] - k_5[X_1^*][X_2^*]$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{X_2^*} = 0$

$$[X_2^*] = \frac{k_2[A][X_1^*]}{k_3 + k_5[X_1^*]}$$

Iguando ambas expresiones de $[X_2^*]$:

$$\frac{k_1[A] - k_2[A][X_1^*]}{k_5[X_1^*] - k_3} = \frac{k_2[A][X_1^*]}{k_3 + k_5[X_1^*]}$$

$$\begin{aligned} k_1 k_3[A] + k_1 k_5[A][X_1^*] - k_2 k_3[A][X_1^*] - k_2 k_5[A][X_1^*]^2 &= \\ &= k_2 k_5[A][X_1^*]^2 - k_2 k_3[A][X_1^*] \end{aligned}$$

$$2 k_2 k_5 [X_1^*]^2 - k_1 k_5 [X_1^*] - k_1 k_3 = 0$$

$$[X_1^*] = \frac{k_1}{4k_2} \pm \sqrt{\frac{k_1^2}{16k_2^2} + \frac{k_1 k_3}{2k_2 k_5}} = K$$

$[X_1^*]$ es una combinación de constantes resultante de resolver la ecuación de segundo grado, independiente de cualquier concentración. Podría simplificarse si la primera etapa es lenta (k_1 pequeño) para obtener:

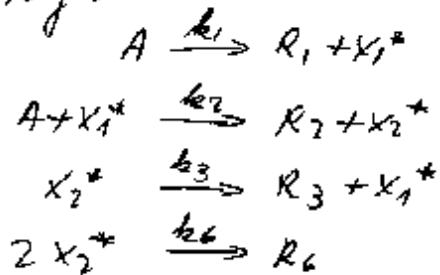
$$K = \sqrt{\frac{k_1 k_3}{2k_2 k_5}}$$

CQA02-20
4/5

Sustituyendo en la ecuación de velocidad global:

$$-r_A = k_1[A] + k_2 K[A] = (k_1 + k_2 K)[A]$$

c.) Etapas 1, 2, 3 y 6:



Velocidad global:

$$\begin{aligned} -r_A &= k_1[A] \\ -r_A &= k_2[A][X_1^*] \\ \hline -r_A &= k_1[A] + k_2[A][X_1^*] \end{aligned}$$

Reemplazar $[X_1^*]$ por concentraciones conocidas:

$$\begin{aligned} r_{X_1^*} &= k_1[A] \\ r_{X_1^*} &= -k_2[A][X_1^*] \\ r_{X_1^*} &= k_3[X_2^*] \\ \hline r_{X_1^*} &= k_1[A] - k_2[A][X_1^*] + k_3[X_2^*] \end{aligned}$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{X_1^*} = 0$

$$[X_1^*] = \frac{k_1[A] + k_3[X_2^*]}{k_2[A]}$$

Reemplazar $[X_2^*]$ por concentraciones conocidas:

$$\begin{aligned} r_{X_2^*} &= k_2[A][X_1^*] \\ r_{X_2^*} &= -k_3[X_2^*] \\ r_{X_2^*} &= -k_6[X_2^*]^2 \\ \hline r_{X_2^*} &= k_2[A][X_1^*] - k_3[X_2^*] - k_6[X_2^*]^2 \end{aligned}$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{X_2^*} = 0$

$$[X_1^*] = \frac{k_3 [X_2^*] + k_6 [X_2^*]^2}{k_2 [A]}$$

igualando ambas expresiones de $[X_1^*]$:

$$k_1 [A] + k_3 [X_2^*] = k_3 [X_2^*] + k_6 [X_2^*]^2$$

$$[X_2^*] = \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [A]^{1/2}$$

Sustituyendo $[X_2^*]$ en la primera expresión para $[X_1^*]$:

$$[X_1^*] = \frac{k_1 [A] + k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [A]^{1/2}}{k_2 [A]}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad global:

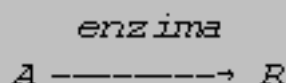
$$-r_A = k_1 [A] + k_1 [A] + k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [A]^{1/2}$$

$$-r_A = 2 k_1 [A] + k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [A]^{1/2}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

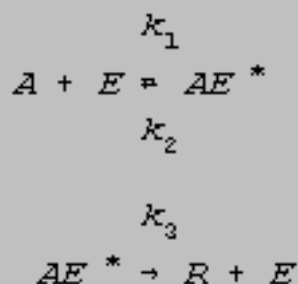
Tema	La ecuación cinética
Materia	Mecanismos

Un reactivo denominado "sustrato" se convierte en producto por la acción de una enzima, una sustancia de peso molecular elevado (mayor de 10.000) análoga a una proteína. Una enzima es altamente específica, catalizando solamente una reacción particular o un grupo de reacciones. Así se tiene:



La mayor parte de estas reacciones presentan las siguientes características cinéticas:

- 1) La velocidad es proporcional a la concentración de la enzima introducida en la mezcla, $[E_0]$.
- 2) Para concentraciones bajas del reactivo, la velocidad es proporcional a la concentración de reactivo. Michaelis y Menten (1913) fueron los primeros en explicar este comportamiento general con el mecanismo siguiente:



- 3) La característica particular de este modelo consiste en suponer que la concentración del producto intermedio puede ser apreciable, en cuyo caso la enzima total está distribuida de la forma:

$$[E_0] = [E] + [AE^*]$$

Como la concentración de la enzima no puede determinarse fácilmente, dedúzcase la ecuación cinética para esta reacción en función de $[E_0]$ y $[A]$ y demuéstrese que explica el comportamiento observado. En el desarrollo utilícese la aproximación del estado estacionario.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_A = \frac{k_1 k_3 [A] [E_0]}{k_1 [A] + k}$$

Según el mecanismo propuesto, la ecuación cinética global será:

$$-r_A = k_1 [A][E] - k_2 [AE^*]$$

Según el enunciado:

$$[E_0] = [E] + [AE^*]$$

de donde:

$$[E] = [E_0] - [AE^*]$$

$$-r_A = k_1 [A][E_0] - k_1 [A][AE^*] - k_2 [AE^*]$$

Reemplazar $[AE^*]$ por concentraciones condiciones:

$$r_{AE^*} = k_1 [A][E] - k_2 [AE^*]$$

$$r_{AE^*} = -k_3 [AE^*]$$

$$r_{AE^*} = k_1 [A][E] - k_2 [AE^*] - k_3 [AE^*]$$

$$r_{AE^*} = k_1 [A][E_0] - k_1 [A][AE^*] - k_2 [AE^*] - k_3 [AE^*]$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{AE^*} = 0$

$$[AE^*] (k_1 [A] + k_2 + k_3) = k_1 [A][E_0]$$

$$[AE^*] = \frac{k_1 [A][E_0]}{k_1 [A] + k_2 + k_3}$$

Substituyendo en la ecuación de velocidad global:

$$-r_A = k_1 [A][E_0] - \frac{k_1^2 [A]^2 [E_0]}{k_1 [A] + k_2 + k_3} - \frac{k_1 k_2 [A][E_0]}{k_1 [A] + k_2 + k_3}$$

$$-r_A = \frac{k_1 k_3 [A][E_0]}{k_1 [A] + k_2 + k_3} = \frac{k_1 k_3 [A][E_0]}{k_1 [A] + k}$$

Análisis de la ecuación cinética obtenida:

Punto 1 del enunciado: $-r_A \propto [E_0]$: CIERTO

Punto 2 del enunciado: $-r_A \propto [A]$ para $[A]$ bajas

Cuando $[A]$ es baja, $k_1[A] \ll k_2$

$$-r_A = \frac{k_1 k_3}{k_2} [A][E_0] \quad \text{CIERTO}$$

Punto 3 del enunciado: $-r_A \neq f([A])$ para $[A]$ altas

Cuando $[A]$ es alta, $k_1[A] \gg k_2$

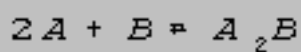
$$-r_A = k_3 [E_0] \quad \text{CIERTO}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Mecanismos

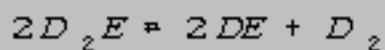
Determinar un mecanismo consistente con las ecuaciones de velocidad encontradas experimentalmente para las siguientes reacciones:

a)



$$r_{A_2B} = k[A][B]$$

b)



$$r_{D_2} = \frac{1960 [D_2E]^2}{[DE] + 18 [D_2E]}$$

RESULTADO

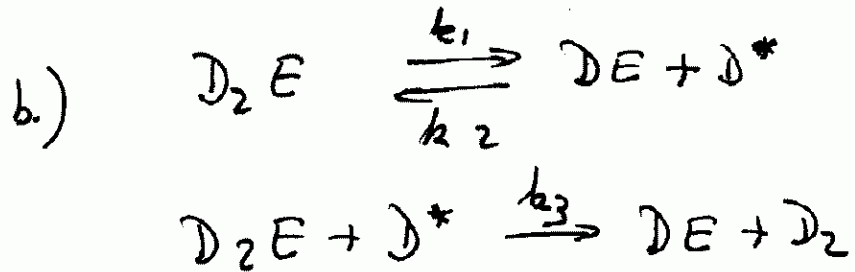
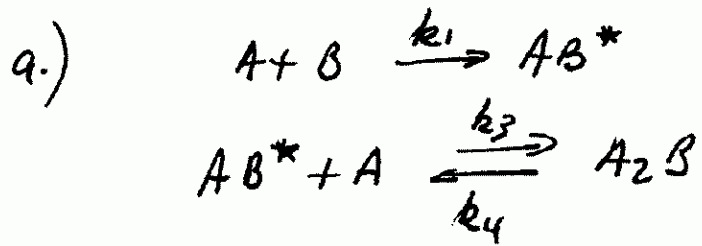
SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)



Reacción a.)

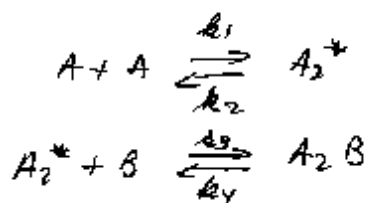


Ecuación cinética:

$$r_{A_2B} = k[A][B]$$

Existen dos posibilidades de reacciones bimoleculares, A con A y A con B, por lo que se ensayarán dos mecanismos:

Mecanismo I:



Velocidad de reacción global:

$$r_{A_2B} = k_3[A_2^*][B] - k_4[A_2B]$$

Reemplazar $[A_2^*]$ por concentraciones conocidas:

$$r_{A_2^*} = k_1[A]^2 - k_2[A_2^*]$$

$$r_{A_2^*} = k_4[A_2B] - k_3[A_2^*][B]$$

$$r_{A_2^*} = k_1[A]^2 - k_2[A_2^*] - k_3[A_2^*][B] + k_4[A_2B]$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{A_2^*} = 0$

$$[A_2^*](k_2 + k_3[B]) = k_1[A]^2 + k_4[A_2B]$$

$$[A_2^*] = \frac{k_1[A]^2 + k_4[A_2B]}{k_2 + k_3[B]}$$

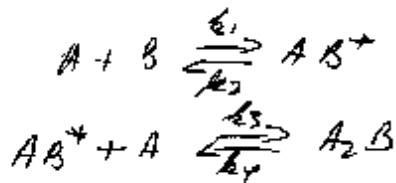
Substituyendo en la ecuación de velocidad global:

$$r_{A_2B} = \frac{k_1 k_3 [A]^2 [B] + k_3 k_4 [A_2B][B]}{k_2 + k_3[B]} - k_4[A_2B]$$

$$r_{A_2B} = \frac{k_1 k_3 [A]^2 [B] - k_2 k_4 [A_2B]}{k_2 + k_3 [A]}$$

Ninguna simplificación llevaría a obtener la reacción cinética propuesta, por lo que este mecanismo es inconsistente.

Mecanismo II:



Velocidad de reacción global:

$$r_{A_2B} = k_3 [AB^*][A] - k_4 [A_2B]$$

Reemplazar $[AB^*]$ por concentraciones conocidas:

$$r_{AB^*} = k_1 [A][B] - k_2 [AB^*]$$

$$r_{AB^*} = k_4 [A_2B] - k_3 [AB^*][A]$$

$$r_{AB^*} = k_1 [A][B] - k_2 [AB^*] - k_3 [AB^*][A] + k_4 [A_2B]$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{AB^*} = 0$

$$[AB^*] (k_2 + k_3 [A]) = k_1 [A][B] + k_4 [A_2B]$$

$$[AB^*] = \frac{k_1 [A][B] + k_4 [A_2B]}{k_2 + k_3 [A]}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad global:

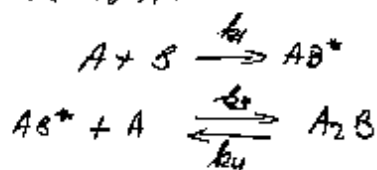
$$r_{A_2B} = \frac{k_1 k_3 [A]^2 [B] + k_3 k_4 [A][A_2B]}{k_2 + k_3 [A]} - k_4 [A_2B]$$

$$r_{A_2B} = \frac{k_1 k_3 [A]^2 [B] - k_2 k_4 [A_2B]}{k_2 + k_3 [A]}$$

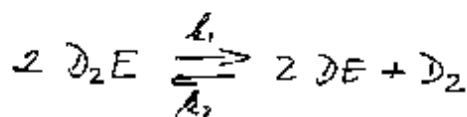
Si se considera que la primera reacción es irreversible, es decir, $k_2 = 0$, se tendrá:

$$r_{A_2B} = \frac{k_1 k_3 [A]^2 [B]}{k_3 [A]} = k_1 [A] [B]$$

que coincide con la ecuación cinética propuesta. Por tanto, el mecanismo consistente sería:



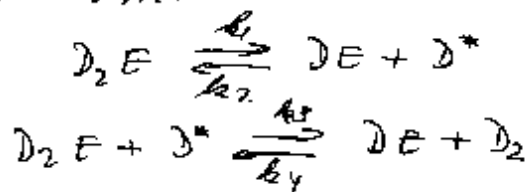
Reacción b.)



Ecuación cinética:

$$r_{D_2} = \frac{1960 [D_2E]^2}{[DE] + 18 [D_2E]}$$

Como aparecen dos especies en el denominador, estas deberán aparecer en las reacciones intermedias, por lo que un mecanismo posible sería:



Ecuación de velocidad global.

$$r_{D_2} = k_3 [D_2E] [D^*] - k_4 [DE] [D_2]$$

Reemplazar $[D^*]$ por concentraciones conocidas:

$$r_{D^*} = k_1 [D_2E] - k_2 [DE][D^*]$$

$$r_{D^*} = k_4 [DE][D_2] - k_3 [D_2E][D^*]$$

$$r_{D^*} = k_1 [D_2E] - k_2 [DE][D^*] - k_3 [D_2E][D^*] + k_4 [DE][D_2]$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{D^*} = 0$

$$[D^*] (k_2 [DE] + k_3 [D_2E]) = k_1 [D_2E] + k_4 [DE][D_2]$$

$$[D^*] = \frac{k_1 [D_2E] + k_4 [DE][D_2]}{k_2 [DE] + k_3 [D_2E]}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad global:

$$r_{D_2} = \frac{k_1 k_3 [D_2E]^2 + k_3 k_4 [D_2E][DE][D_2]}{k_2 [DE] + k_3 [D_2E]} - k_4 [DE][D_2]$$

$$r_{D_2} = \frac{k_1 k_3 [D_2E]^2 - k_2 k_4 [DE]^2 [D_2]}{k_2 [DE] + k_3 [D_2E]}$$

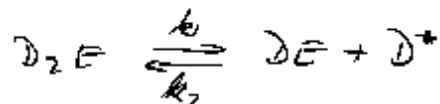
Suponiendo la segunda reacción irreversible, es decir, $k_4 = 0$ se tendrá:

$$r_{D_2} = \frac{k_1 k_3 [D_2E]^2}{k_2 [DE] + k_3 [D_2E]} = \frac{\frac{k_1 k_3}{k_2} [D_2E]^2}{[DE] + \frac{k_3}{k_2} [D_2E]}$$

que coincide con la reacción cinética propuesta, donde:

$$\frac{k_1 k_3}{k_2} = 1960 \quad \frac{k_3}{k_2} = 18$$

Por tanto, el mecanismo consistente será:



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Mecanismos

Determinar la ecuación de velocidad para la oxidación del óxido nítrico:



y proponer un mecanismo consistente con ella, especificando el valor de las constantes.

Para dicha reacción, que se supone irreversible, se han obtenido los siguientes datos, midiendo la velocidad de desaparición de **NO** para distintas concentraciones de **O₂** y **NO**:

Serie	Exp.	[O ₂]	[NO]	- r _{NO}
I	1	1	1	10 ⁸
	2	2	2	410 ⁸
	3	3	1	10 ⁸
	4	1	3	910 ⁸
II	5	0,0001	1	10 ⁶
	6	0,0002	2	810 ⁶
	7	0,0003	1	310 ⁶
	8	0,0001	3	910 ⁶
III	9	1	0,0001	1
	10	2	0,0002	4
	11	3	0,0001	1
	12	1	0,0003	9
IV	13	0,0001	0,0001	0,01
	14	0,0002	0,0002	0,08
	15	0,0003	0,0001	0,03
	16	0,0001	0,0003	0,09

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

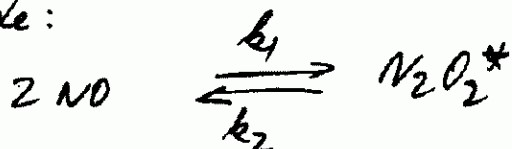
[Página 2](#)

[Página 3](#)

Ecuación cinética deducida a partir de los datos:

$$-r_{\text{NO}} = \frac{k_1 [\text{O}_2] [\text{NO}]^2}{1 + k_2 [\text{O}_2]}$$

Mecanismo consistente:



Análisis de los datos experimentales:

a.) influencia de $[O_2]$:

$[O_2]$ altas: series I y III

Experimentos 1 y 3 $[NO] = cte$ $-r_{NO} = cte$

Experimentos 9 y 11 $[NO] = cte$ $-r_{NO} = cte$

$$-r_{NO} \neq f([O_2])$$

$[O_2]$ bajas: series II y IV

Experimentos 5 y 7 $[NO] = cte$ $-r_{NO} \propto [O_2]$

Experimentos 13 y 15 $[NO] = cte$ $-r_{NO} \propto [O_2]$

$$-r_{NO} = k [O_2]$$

b.) influencia de $[NO]$

$[NO]$ altas: series I y II

Experimentos 1 y 4 $[O_2] = cte$ $-r_{NO} \propto [NO]^2$

Experimentos 5 y 8 $[O_2] = cte$ $-r_{NO} \propto [NO]^2$

$$-r_{NO} = k' [NO]^2$$

$[NO]$ bajas: series III y IV

Experimentos 9 y 12 $[O_2] = cte$ $-r_{NO} \propto [NO]^2$

Experimentos 13 y 16 $[O_2] = cte$ $-r_{NO} \propto [NO]^2$

$$-r_{NO} = k [NO]^2$$

En resumen:

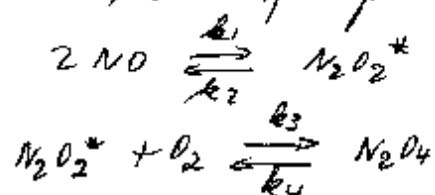
Concentraciones altas: $-r_{NO} = k [NO]^2$

Concentraciones bajas: $-r_{NO} = k' [O_2] [NO]^2$

la ecuación cinética que lleva a estos resultados
límite sería:

$$-r_{NO} = \frac{k_1 [O_2][NO_2]^2}{1 + k_2 [O_2]}$$

Para postular un mecanismo, hay que considerar que, al aparecer $[O_2]$ en el denominador, el O_2 forma parte de las reacciones intermedias, con lo que puede ponerse:



Velocidad de reacción global:

$$-r_{NO} = k_1 [NO]^2 - k_2 [N_2O_2^*]$$

Reemplazar $[N_2O_2^*]$ por concentraciones conocidas:

$$r_{N_2O_2^*} = k_1 [NO]^2 - k_2 [N_2O_2^*]$$

$$r_{N_2O_2^*} = k_4 [N_2O_4] - k_3 [N_2O_2^*][O_2]$$

$$r_{N_2O_2^*} = k_1 [NO]^2 - k_2 [N_2O_2^*] - k_3 [N_2O_2^*][O_2] + k_4 [N_2O_4]$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{N_2O_2^*} = 0$

$$[N_2O_2^*](k_2 + k_3[O_2]) = k_1 [NO]^2 + k_4 [N_2O_4]$$

$$[N_2O_2^*] = \frac{k_1 [NO]^2 + k_4 [N_2O_4]}{k_2 + k_3 [O_2]}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad global:

$$-r_{NO} = k_1 [NO]^2 - \frac{k_1 k_2 [NO]^2 + k_4 [N_2O_4]}{k_2 + k_3 [O_2]}$$

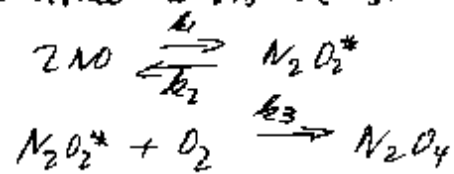
$$-r_{NO} = \frac{k_1 k_3 [NO]^2 [O_2] - k_4 [N_2O_4]}{k_2 + k_3 [O_2]}$$

Si la segunda reacción fuese irreversible, es decir, $k_4 = 0$

se daría:

$$-r_{NO} = \frac{k_1 k_3 [NO]^2 [O_2]}{k_2 + k_3 [O_2]} = \frac{\frac{k_1 k_3}{k_2} [NO]^2 [O_2]}{1 + \frac{k_3}{k_2} [O_2]}$$

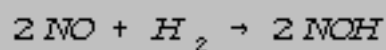
Ecuación que coincide con la ecuación cinética propuesta,
por lo que el mecanismo consistente es:



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

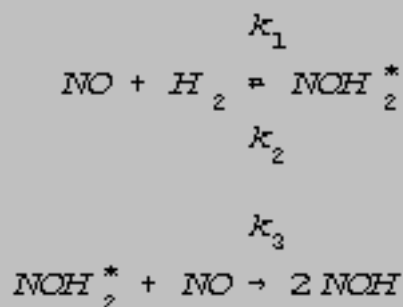
Tema	La ecuación cinética
Materia	Mecanismos

Demuéstrese que el hecho de que la reacción:

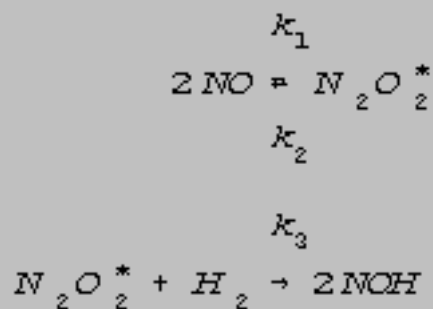


sea de tercer orden, puede justificarse por uno cualquiera de los mecanismos siguientes, en los que ninguna etapa es trimolecular.

Mecanismo 1:



Mecanismo 2:



¿Qué condición adicional debe cumplir alguno de los coeficientes cinéticos?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

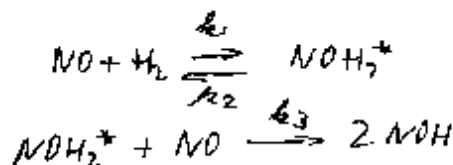
Mecanismo I:
$$r_{\text{NOH}} = \frac{k_1 k_3 [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]}{k_2 + k_3 [\text{NO}]} \quad \text{con } k_2 \gg k_3$$

Mecanismo II:
$$r_{\text{NOH}} = \frac{k_1 k_2 [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]}{k_2 + k_3 [\text{H}_2]} \quad \text{con } k_2 \gg k_3$$

Si la cinética es de tercer orden, la ecuación de velocidad será:

$$-r_{\text{NOH}} = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$$

Mecanismo 1:



Velocidad global:

$$r_{\text{NOH}} = k_3 [\text{NOH}_2^*] [\text{NO}]$$

Reemplazar $[\text{NOH}_2^*]$ por concentraciones medibles.

$$r_{\text{NOH}_2^*} = k_1 [\text{NO}] [\text{H}_2] - k_2 [\text{NOH}_2^*]$$

$$r_{\text{NOH}_2^*} = -k_3 [\text{NOH}_2^*] [\text{NO}]$$

$$r_{\text{NOH}_2^*} = k_1 [\text{NO}] [\text{H}_2] - k_2 [\text{NOH}_2^*] - k_3 [\text{NOH}_2^*] [\text{NO}]$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{\text{NOH}_2^*} = 0$

$$[\text{NOH}_2^*] (k_2 + k_3 [\text{NO}]) = k_1 [\text{NO}] [\text{H}_2]$$

$$[\text{NOH}_2^*] = \frac{k_1 [\text{NO}] [\text{H}_2]}{k_2 + k_3 [\text{NO}]}$$

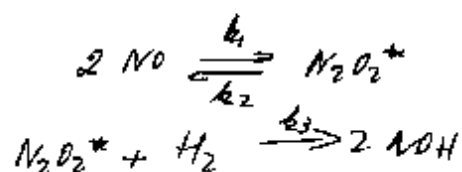
Sustituyendo en la ecuación de velocidad global:

$$r_{\text{NOH}} = \frac{k_1 k_3 [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]}{k_2 + k_3 [\text{NO}]}$$

Para que esta ecuación coincida con la ecuación cinética propuesta, $k_2 \gg k_3$, es decir la primera reacción ha de ser rápida y la segunda lenta, con lo cual:

$$r_{\text{NOH}} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

Mecanismo 2:



Velocidad global:

$$r_{\text{NOH}} = k_3 [\text{N}_2\text{O}_2^*] [\text{H}_2]$$

Reemplazar $[\text{N}_2\text{O}_2^*]$ por concentraciones conocidas:

$$r_{\text{N}_2\text{O}_2^*} = k_1 [\text{NO}]^2 - k_2 [\text{N}_2\text{O}_2^*]$$

$$r_{\text{N}_2\text{O}_2^*} = -k_3 [\text{N}_2\text{O}_2^*] [\text{H}_2]$$

$$r_{\text{N}_2\text{O}_2^*} = k_1 [\text{NO}]^2 - k_2 [\text{N}_2\text{O}_2^*] - k_3 [\text{N}_2\text{O}_2^*] [\text{H}_2]$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{\text{N}_2\text{O}_2^*} = 0$

$$[\text{N}_2\text{O}_2^*] (k_2 + k_3 [\text{H}_2]) = k_1 [\text{NO}]^2$$

$$[\text{N}_2\text{O}_2^*] = \frac{k_1 [\text{NO}]^2}{k_2 + k_3 [\text{H}_2]}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad global:

$$r_{\text{NOH}} = \frac{k_1 k_3 [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]}{k_2 + k_3 [\text{H}_2]}$$

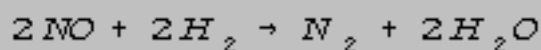
Para que esta ecuación coincida con la ecuación empírica propuesta, $k_2 \gg k_3$, es decir, la primera reacción ha de ser rápida y la segunda lenta, con lo cual:

$$r_{\text{NOH}} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Mecanismos

La ecuación estequiométrica para la reacción entre el óxido nítrico y el hidrógeno es:

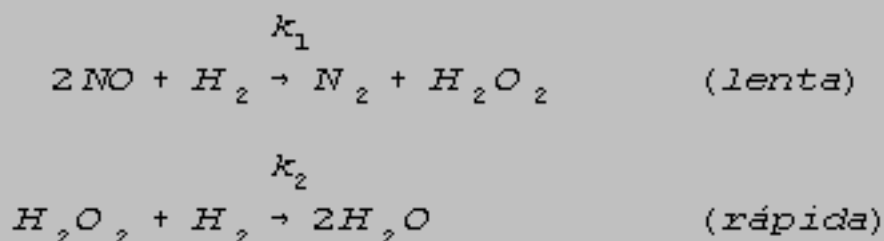


Se ha encontrado que la expresión de la velocidad viene dada por:

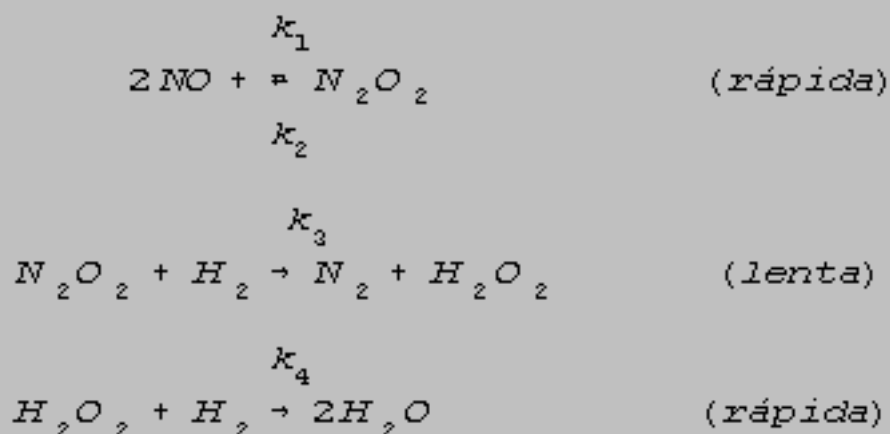
$$r_{\text{N}_2} = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

Se han propuesto los siguientes mecanismos para explicar la cinética:

Mecanismo 1:



Mecanismo 2:



Demostrar que ambos mecanismos son consistentes con la expresión de velocidad observada y con la estequiometría de la reacción.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

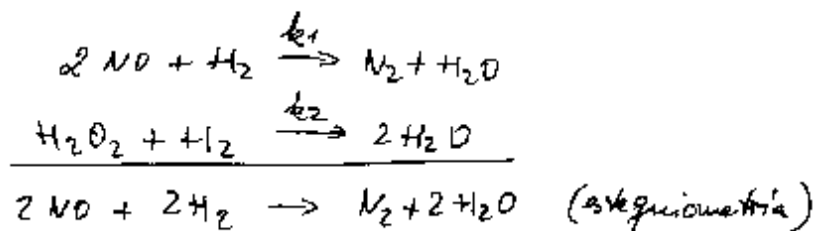
Mecanismo 1: $r_{N_2} = k_1 [NO]^2 [H_2]$

Mecanismo 2: $r_{N_2} = \frac{k_1 k_3 [NO]^2 [H_2]}{k_2 + k_3 [H_2]}$

Como la primera reacción es rápida y la segunda lenta ($k_2 \gg k_3$), se obtiene la ecuación cinética.

El mecanismo 2 parece más razonable, ya que sólo implica choques bimoleculares, frente al choque trimolecular del mecanismo 1.

Mecanismo 1:

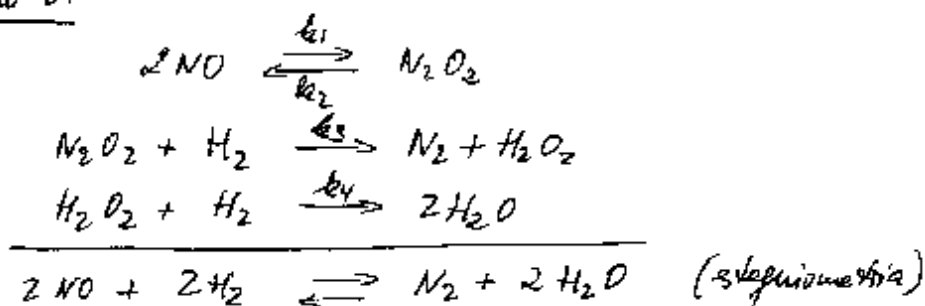


Velocidad de reacción global:

$$r_{\text{N}_2} = k_1 [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

Ecuación que coincide con la ecuación cinética propuesta, por lo que el mecanismo es consistente.

Mecanismo 2:



Velocidad de reacción global:

$$r_{\text{N}_2} = k_3 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{H}_2]$$

Reemplazar $[\text{N}_2\text{O}_2]$ por concentraciones conocidas:

$$r_{\text{N}_2\text{O}_2} = k_1 [\text{NO}]^2 - k_2 [\text{N}_2\text{O}_2]$$

$$r_{\text{N}_2\text{O}_2} = -k_3 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{H}_2]$$

$$r_{\text{N}_2\text{O}_2} = k_1 [\text{NO}]^2 - k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] - k_3 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{H}_2]$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{\text{N}_2\text{O}_2} = 0$

$$[\text{N}_2\text{O}_2] (k_2 + k_3 [\text{H}_2]) = k_1 [\text{NO}]^2$$

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1 [\text{NO}]^2}{k_2 + k_3 [\text{H}_2]}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad global:

$$r_{N_2} = \frac{k_1 k_3 [NO]^2 [H_2]}{k_2 + k_3 [H_2]}$$

Al ser la primera reacción rápida y la segunda lenta, $k_2 \gg k_3$, con lo cual:

$$r_{N_2} = \frac{k_1 k_3 [NO]^2 [H_2]}{k_2}$$

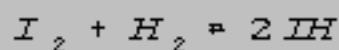
Ecuación que coincide con la ecuación cinética propuesta, por lo que el mecanismo es consistente.

Este mecanismo es más lógico que el mecanismo 1, ya que este implicaría el choque de tres moléculas, menos probable que el choque bimolecular.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Mecanismos

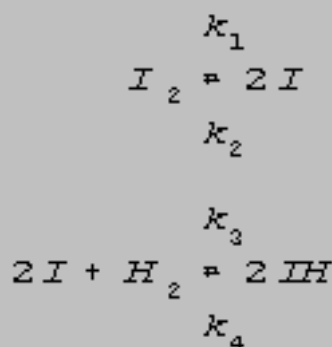
La reacción entre el yodo y el hidrógeno:



en principio fue considerada elemental:

$$r_{IH} = k C_{H_2} C_{I_2}$$

es decir, una reacción bimolecular. Sin embargo, posteriormente se ha podido comprobar que el mecanismo no es bimolecular. Demostrar que la siguiente secuencia:



es consistente con la ecuación cinética de segundo orden indicada..

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

$$r_{IH} = \frac{k_1 k_3 [I_2][H_2] - k_2 k_4 [IH]^2}{k_2 + k_3 [H_2]}$$

Considerando la primera reacción mucho más rápida ($k_2 \gg k_3$) y la segunda reacción irreversible ($k_4 \approx 0$), puede obtenerse la ecuación cinética propuesta.

CRAD2-26
1/2

Velocidad global:

$$r_{IH} = k_3 [I]^2 [H_2] - k_4 [IH]^2$$

Reemplazar $[I]$ por concentraciones conocidas:

$$r_I = k_1 [I_2] - k_2 [I]^2$$

$$r_I = k_4 [IH]^2 - k_3 [I]^2 [H_2]$$

$$r_I = k_1 [I_2] - k_2 [I]^2 - k_3 [I]^2 [H_2] + k_4 [IH]^2$$

Aproximación de estado estacionario: $r_I = 0$

$$[I]^2 (k_2 + k_3 [H_2]) = k_1 [I_2] + k_4 [IH]^2$$

$$[I]^2 = \frac{k_1 [I_2] + k_4 [IH]^2}{k_2 + k_3 [H_2]}$$

Substituyendo en la ecuación de velocidad global:

$$r_{IH} = \frac{k_1 k_3 [I_2] [H_2] + k_3 k_4 [IH]^2 [H_2]}{k_2 + k_3 [H_2]} - k_4 [IH]^2$$

$$r_{IH} = \frac{k_1 k_3 [I_2] [H_2] - k_2 k_4 [IH]^2}{k_2 + k_3 [H_2]}$$

Si se considera que $k_2 \gg k_3$, es decir, que la primera reacción es mucho más rápida, se tendrá:

$$r_{IH} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [I_2] [H_2] - k_4 [IH]^2$$

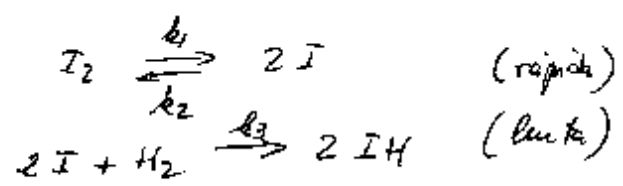
Si además se considera que la segunda reacción es irreversible, es decir, $k_4 = 0$, se tendrá:

$$r_{IH} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [I_2] [H_2]$$

ecuación que coincide con la ecuación cinética propuesta, lo que implica que el mecanismo consistente sería:

[Volver al enunciado del problema](#)

CR402-26
2/2



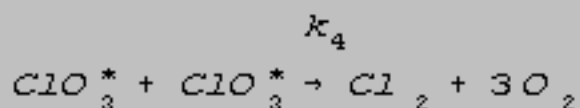
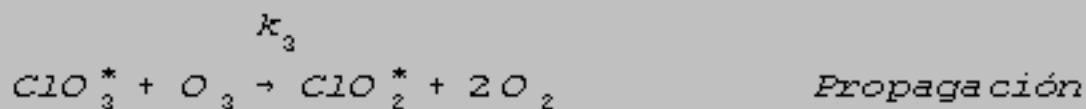
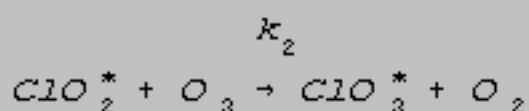
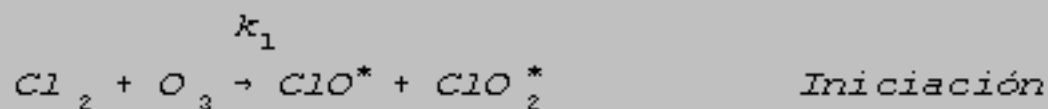
CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Mecanismos

Para la descomposición del ozono catalizada por cloro a baja temperatura se ha encontrado la siguiente expresión de la velocidad:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k [Cl_2]^{\frac{1}{2}} [O_3]^{\frac{3}{2}}$$

se ha propuesto el siguiente mecanismo de reacción en cadena:



¿Es este mecanismo consistente con la ecuación de velocidad experimental?

¿Qué comentario sugiere este mecanismo?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

$$-r_{O_3} = 2 k_1 [U_2][O_3] + 2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} k_3 [U]^{1/2} [O_3]^{3/2}$$

Si el primer sumando fuese nulo (k_1 baja; iniciación como etapa controlante) se obtendría la ecuación cinética propuesta.

Ecuación cinética:

$$-r_{O_3} = k [A_2]^{1/2} [O_3]^{3/2}$$

Velocidad global:

$$-r_{O_3} = k_1 [A_2] [O_3]$$

$$-r_{O_3} = k_2 [AO_2^*] [O_3]$$

$$-r_{O_3} = k_3 [AO_3^*] [O_3]$$

$$-r_{O_3} = k_1 [A_2] [O_3] + k_2 [AO_2^*] [O_3] + k_3 [AO_3^*] [O_3]$$

Reemplazar $[AO_2^*]$ y $[AO_3^*]$ por concentraciones conocidas:

$$r_{AO_2^*} = k_1 [A_2] [O_3]$$

$$r_{AO_2^*} = -k_2 [AO_2^*] [O_3]$$

$$r_{AO_3^*} = k_3 [AO_3^*] [O_3]$$

$$r_{AO_2^*} = k_1 [A_2] [O_3] - k_2 [AO_2^*] [O_3] + k_3 [AO_3^*] [O_3]$$

$$r_{AO_3^*} = k_2 [AO_2^*] [O_3]$$

$$r_{AO_3^*} = -k_3 [AO_3^*] [O_3]$$

$$r_{AO_3^*} = -k_4 [AO_3^*]^2$$

$$r_{AO_3^*} = k_2 [AO_2^*] [O_3] - k_3 [AO_3^*] [O_3] - k_4 [AO_3^*]^2$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{AO_2^*} = r_{AO_3^*} = 0$

$$k_1 [A_2] [O_3] - k_2 [AO_2^*] [O_3] + k_3 [AO_3^*] [O_3] = 0 \quad (1)$$

$$k_2 [AO_2^*] [O_3] - k_3 [AO_3^*] [O_3] - k_4 [AO_3^*]^2 = 0 \quad (2)$$

Sumando (1) y (2):

$$k_1 [A_2] [O_3] - k_4 [AO_3^*]^2 = 0$$

$$[AO_3^*] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [A_2]^{1/2} [O_3]^{1/2}$$

$$= 2A \cdot 2 \cdot 2.7$$

$$= 2$$

Sustituyendo en ①:

$$k_1 [O_2] [O_3] - k_2 [OO_2^*] [O_3] + \frac{k_1 k_3 [O_2]^{1/2} [O_3]^{3/2}}{k_4} = 0$$

$$[OO_2^*] = \frac{k_1 [O_2] [O_3] + \frac{k_1 k_3 [O_2]^{1/2} [O_3]^{3/2}}{k_4}}{k_2 [O_3]}$$

$$[OO_2^*] = \frac{k_1}{k_2} [O_2] + \frac{k_1 k_3}{k_4 k_2} [O_2]^{1/2} [O_3]^{1/2}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad global.

$$-r_{O_3} = k_1 [O_2] [O_3] + k_1 [O_2] [O_3] + \frac{k_1 k_3 [O_2]^{1/2} [O_3]^{3/2}}{k_4} + \frac{k_1 k_3 [O_2]^{1/2} [O_3]^{3/2}}{k_4}$$

$$-r_{O_3} = 2 k_1 [O_2] [O_3] + 2 \frac{k_1 k_3 [O_2]^{1/2} [O_3]^{3/2}}{k_4}$$

Si el primer sumando fuese nulo, la ecuación quedaría:

$$-r_{O_3} = 2 \frac{k_1 k_3 [O_2]^{1/2} [O_3]^{3/2}}{k_4}$$

que coincide con la ecuación cinética propuesta.

Esta simplificación sugiere el supuesto de que el mecanismo es consistente si k_1 es pequeña, es decir, si la etapa de iniciación es la controlante de la velocidad y las de propagación son rápidas.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	La ecuación cinética
Materia	Arrhenius

La pirólisis del etano tiene lugar con una energía de activación de unas 75.000 cal. Calcúlese el aumento relativo de la velocidad de descomposición a 650 °C con respecto a 500 °C.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$\frac{k_{650}}{k_{500}} = 2.794,4 \text{ (veces)}$$

CRA02-28

1/1

La velocidad de reacción depende de la temperatura según la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (R = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}})$$

$$\text{Si } E = 75.000 \text{ cal}$$

$$\text{A } 500^\circ\text{C} (773 \text{ K}) \quad k_1 = k_0 e^{-\frac{75.000}{(1,987)(773)}} = 6,216 \cdot 10^{-22} k_0$$

$$\text{A } 650^\circ\text{C} (923 \text{ K}) \quad k_2 = k_0 e^{-\frac{75.000}{(1,987)(923)}} = 1,737 \cdot 10^{-18} k_0$$

$$\text{luego } \frac{k_2}{k_1} = 2.794,4$$

Es decir, la velocidad a 650°C es cerca de 3.000 veces superior a la velocidad a 500°C

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Arrhenius

En los días típicos de verano, los grillos en el campo mordisquean, saltan y chirrían de vez en cuando. Pero por la noche, cuando se reúnen en gran número se observa que los chirridos son continuados y la velocidad con que chirrían se hace muy regular. En 1897 Dolbear encontró que no sólo era regular sino que la velocidad venía determinada por la temperatura, de acuerdo con la expresión:

$$(\text{número de chirridos en 8 s}) + 4,5 = (\text{Temperatura, } ^\circ\text{C})$$

Suponiendo que la velocidad con que chirrían es una medida directa de la velocidad metabólica, calcúlese la energía de activación, en calorías, de estos grillos en el intervalo de temperatura comprendido entre 15 y 25 °C.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$E = 11.410 \text{ cal/mol}$$

La velocidad de clorido se expresa como:

$$(x^{\circ}\text{Cl}) \cdot (85) + 4,5 = t(^{\circ}\text{C})$$

o bien:

$$\frac{x^{\circ}\text{Cl}}{5} = \frac{t - 4,5}{8}$$

Si esta velocidad es la medida directa de una velocidad de reacción, ésta podrá expresarse mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

por tanto:

$$\frac{t - 4,5}{8} = k_0 e^{-E/RT}$$

debiendo expresarse T en K.

Aplicando esta ecuación a las dos temperaturas extremas del intervalo:

$$\text{A } 15^{\circ}\text{C } (288\text{K}): \quad \frac{15 - 4,5}{8} = k_0 e^{-\frac{E}{288R}}$$

$$\text{A } 25^{\circ}\text{C } (298\text{K}): \quad \frac{25 - 4,5}{8} = k_0 e^{-\frac{E}{298R}}$$

Dividiendo ambas ecuaciones:

$$0,512 = e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{288} - \frac{1}{298} \right)}$$

Aplicando logaritmos neperianos:

$$-0,669 = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{288} - \frac{1}{298} \right)$$

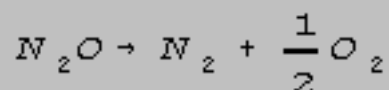
de donde $\left(R = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right)$:

$$E = \frac{(0,669)(1,987)}{\frac{1}{288} - \frac{1}{298}} = 11.410 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} = 47.539 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Arrhenius

Se demuestra experimentalmente que la reacción de descomposición en fase homogénea del óxido nitroso transcurre con la estequiometría:



y la velocidad es:

$$-r_{N_2O} = \frac{k_1 [N_2O]^2}{1 + k_2 [N_2O]^2} \quad \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{min}}$$

siendo:

$$k_1 = 10^{19,39} e^{-\frac{81.800}{RT}} \quad \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{min}}$$

$$k_2 = 10^{8,69} e^{-\frac{28.400}{RT}} \quad \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{min}}$$

a) Calcúlese la energía de activación de esta reacción.

b) Constrúyase una curva de variación de **k** con la temperatura que muestre el cambio de la etapa controlante de la velocidad.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

$$a.) \quad E_{[baja]} = 81.800 \text{ cal/mol}$$
$$E_{[alta]} = 53.400 \text{ cal/mol}$$

$$b.) \quad \ln k_{[baja]} = 44,647 - 41.168 \frac{1}{T}$$

$$\ln k_{[alta]} = 24,638 - 26.875 \frac{1}{T}$$

Ambas rectas se cortan a $T = 714 \text{ K}$, por lo que se representa el intervalo de temperaturas comprendido entre 600 y 800 K .

a.) Para calcular la energía de activación habrá que estudiar por separado las condiciones extremas de concentración, ya que se trata de una ecuación cinética compleja:

Para $[N_2O]$ baja: $k_2 [N_2O] \ll 1$

$$-r_{N_2O} = k_1 [N_2O]^2$$

Por tanto, el coeficiente cinético es el dado por la expresión $(k = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}})$,

$$k_1 = 10^{19,39} e^{\frac{-81800}{RT}}$$

y la energía de activación será:

$$E_{\text{baja}} = 81.800 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Para $[N_2O]$ alta: $k_2 [N_2O] \gg 1$

$$-r_{N_2O} = \frac{k_1}{k_2} [N_2O]^2$$

En este caso, el coeficiente cinético será:

$$k^1 = \frac{k_1}{k_2} = \frac{10^{19,39}}{10^{8,61}} e^{\frac{1}{RT} (81.800 - 28.400)}$$

$$k^1 = 10^{10,78} e^{\frac{-53400}{RT}}$$

y la energía de activación será:

$$E_{\text{alta}} = 53.400 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

b.) La curva de variación se podrá construir considerando las dos aproximaciones asintóticas obtenidas, es decir:

$$k_{baja} = 10^{19,39} e^{-\frac{81.800}{2T}}$$

$$\ln k_{baja} = 44,647 - 41,168 \frac{1}{T}$$

$$k_{alta} = 10^{19,70} e^{-\frac{53400}{2T}}$$

$$\ln k_{alta} = 24,638 - 26,875 \frac{1}{T}$$

Estas dos rectas se cortan en:

$$10^{19,39} e^{-\frac{81.800}{2T}} = 10^{19,70} e^{-\frac{53400}{2T}}$$

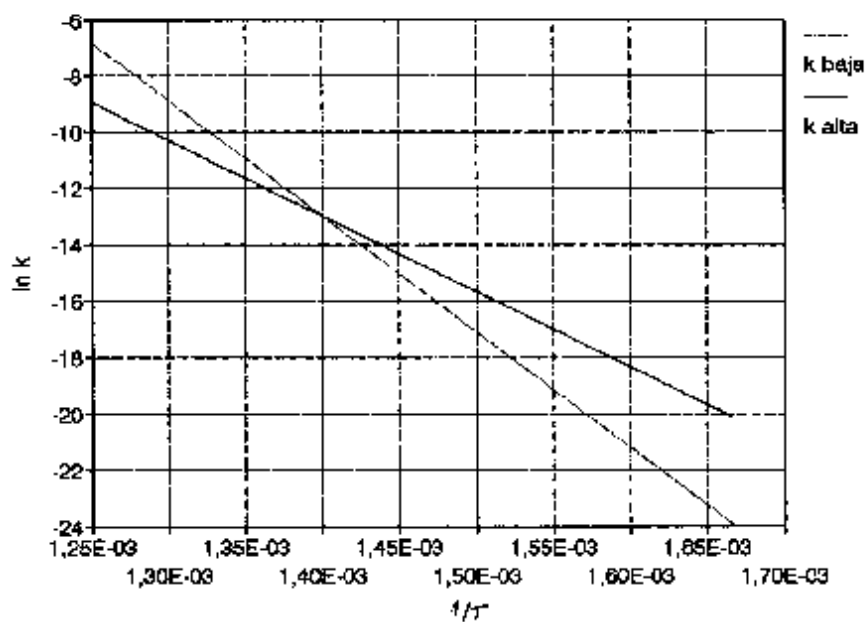
$$\frac{1}{T} = 1,40 \cdot 10^{-3}$$

$$T = 714 \text{ K}$$

por lo que se hará la representación en el intervalo comprendido entre 600 y 800 K.

Clave problema: CQA02-30

T (K)	1/T	ln k)baja	ln k)alta
600	0,001667	-23,9655	-20,1535
610	0,001639	-22,8407	-19,4192
620	0,001613	-21,7522	-18,7086
630	0,001587	-20,6983	-18,0206
640	0,001563	-19,6772	-17,354
650	0,001538	-18,6876	-16,708
660	0,001515	-17,728	-16,0816
670	0,001493	-16,797	-15,4738
680	0,001471	-15,8934	-14,8839
690	0,001449	-15,016	-14,3112
700	0,001429	-14,1637	-13,7547
710	0,001408	-13,3354	-13,214
720	0,001389	-12,5301	-12,6883
730	0,00137	-11,7468	-12,177
740	0,001351	-10,9848	-11,6795
750	0,001333	-10,243	-11,1953
760	0,001316	-9,52076	-10,7238
770	0,001299	-8,81728	-10,2645
780	0,001282	-8,13184	-9,81706
790	0,001266	-7,46375	-9,38093
800	0,00125	-6,81236	-8,9557



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	La ecuación cinética
Materia	Arrhenius

La velocidad de una reacción bimolecular a 500 K es diez veces mayor que a 400 K. Calcúlese su energía de activación:

- A partir de la ecuación de Arrhenius.
- A partir de la teoría de las colisiones.
- A partir de la teoría del complejo activado.
- ¿Cuál es la diferencia porcentual de la velocidad de reacción a 600 K predicha por estos tres métodos?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

- a.) $E = 9.148 \text{ cal/mol}$
b.) $E = 8.705 \text{ cal/mol}$
c.) $E = 8.262 \text{ cal/mol}$

Si la velocidad es 10 veces mayor en función de la temperatura, lo será también el coeficiente cinético; por tanto se aplicará la ecuación correspondiente para las dos temperaturas indicadas ($T_1 = 400 \text{ K}$; $T_2 = 500 \text{ K}$), siendo $R = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$.

a.) Arrhenius: $k = k_0 e^{-E/RT}$

$$10 = \frac{k_0 e^{-E/RT_2}}{k_0 e^{-E/RT_1}}$$

$$\ln 10 = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$E = \frac{R \ln 10}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{(1,987)(2,302)}{\frac{1}{400} - \frac{1}{500}} = 9,148 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

b.) Teoría de la colisión: $k = k_0' T^{1/2} e^{-E/RT}$

$$10 = \frac{k_0' T_2^{1/2} e^{-E/RT_2}}{k_0' T_1^{1/2} e^{-E/RT_1}}$$

$$\ln 10 = \frac{1}{2} \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$E = \frac{R \ln 10 - \frac{R}{2} \ln \frac{T_2}{T_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = E_{\text{Arrh}} - \frac{\frac{R}{2} \ln \frac{T_2}{T_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

$$E = 9,148 - \frac{\frac{1,987}{2} \ln \frac{500}{400}}{\frac{1}{400} - \frac{1}{500}} = 9,148 - 443 = 8,705 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

c.) Teoría del estado de transición: $k = b_0'' T e^{-E/RT}$

$$10 = \frac{b_0'' T_2 e^{-E/RT_2}}{b_0'' T_1 e^{-E/RT_1}}$$

$$\ln 10 = \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

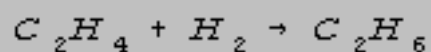
$$E = \frac{R \ln 10 - R \ln \frac{T_2}{T_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = E_{\text{Arrh}} - \frac{R \ln \frac{T_2}{T_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

$$E = 9.148 - \frac{1.987 \ln \frac{500}{400}}{\frac{1}{400} - \frac{1}{500}} = 9.148 - 886 = 8.262 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Arrhenius

El coeficiente cinético para la reacción en fase gaseosa homogénea:



tiene los siguientes valores:

$$k [500 \text{ } ^\circ C] = 6,98 \cdot 10^{-9} \quad \frac{mol}{l \cdot s}$$

$$k [600 \text{ } ^\circ C] = 4,16 \cdot 10^{-9} \quad \frac{mol}{l \cdot s}$$

Encontrar:

- a) La energía de activación experimental.
- b) La energía de activación según la teoría de la colisión.
- c) La energía de activación según la teoría de las velocidades absolutas.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Volver al enunciado del problema](#)

a.) $E = 38.092 \text{ cal/mol}$

b.) $E = 37.587 \text{ cal/mol}$

c.) $E = 37.044 \text{ cal/mol}$

a.) Experimental = Arrhenius: $k = k_0 e^{-E/RT}$

$$6,98 \cdot 10^{-9} = k_0 e^{-\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{500}}$$

$$4,16 \cdot 10^{-6} = k_0 e^{-\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{600}}$$

$$\frac{1,678 \cdot 10^{-3} = e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{600} \right)}}{(R = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}})}$$

$$-6,390 = - \frac{3,33 \cdot 10^{-4}}{1,987} E$$

$$E = 38,092 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

b.) Teoría de la colisión: $k = k_0' \sqrt{T} e^{-E/RT}$

$$6,98 \cdot 10^{-9} = k_0' \sqrt{500} e^{-\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{500}}$$

$$4,16 \cdot 10^{-9} = k_0' \sqrt{600} e^{-\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{600}}$$

$$-6,390 = -0,091 - \frac{3,33 \cdot 10^{-4}}{1,987} E$$

$$E = 37,587 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

c.) Teoría de las velocidades absolutas: $k = k_0'' T e^{-E/RT}$

$$6,98 \cdot 10^{-9} = k_0'' (500) e^{-\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{500}}$$

$$4,16 \cdot 10^{-6} = k_0'' (600) e^{-\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{600}}$$

$$1,678 \cdot 10^{-3} = 0,833 e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{600} \right)}$$

$$-6,390 = -0,182 - \frac{333 \cdot 10^{-4}}{1,987} E$$

$$E = 37,044 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Arrhenius

A menudo se dice que la velocidad de una reacción química típica se duplica cada vez que la temperatura aumenta 10 grados. ¿Cuál debe ser la energía de activación de una reacción para que esta afirmación sea cierta en la proximidad de los 300 K?

NOTA: Expresar el resultado en kJ/mol.

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$E = 51,799 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Si se duplica la velocidad por efecto de la temperatura, significa que se duplica el coeficiente cinético. Así, aplicando la ecuación de Arrhenius a dos temperaturas que cumplan la duplicación del coeficiente cinético:

$$\begin{aligned}k &= k_0 e^{-E/RT_1} \\2k &= k_0 e^{-E/RT_2} \\ \hline 2 &= e^{\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \\ \ln 2 &= \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)\end{aligned}$$

$$\text{De donde: } E = \frac{R \ln 2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

Operando en la proximidad de los 300 K $\left. \begin{array}{l} T_1 = 295 \text{ K} \\ T_2 = 305 \text{ K} \end{array} \right\}$
con $R = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

$$E = \frac{(1,987)(0,693)}{(3,390 - 3,279) \cdot 10^{-3}} = 12,392 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Expresada en kJ/mol:

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$

$$E = (12,392) \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \cdot (4,18) \frac{\text{J}}{\text{cal}} = 51,799 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$E = 51,799 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Arrhenius

En un estudio sobre la hidrólisis del anhídrido acético a distintas temperaturas se han obtenido los siguientes datos:

T (°C)	k (min ⁻¹)
15,0	0,0817
25,0	0,1553
35,0	0,2733

Encontrar las expresiones que relacionan la velocidad de reacción con la temperatura.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_A = 9,77 \cdot 10^6 \cdot e^{-\frac{5.357}{T}} \text{ } G_A$$

Por las unidades del coeficiente cinético, la ecuación cinética debe ser de primer orden:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A$$

$$k = \frac{\text{mol/m}^3 \cdot \text{min}}{\text{mol/m}^3} = \text{min}^{-1}$$

La relación de k con la temperatura viene dada por la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$$

Representando $\ln k$ frente a $\frac{1}{T}$ (en K) se obtiene por regresión lineal:

$$\ln k_0 = 16,095 \quad k_0 = 9,77 \cdot 10^6$$

$$\frac{E}{R} = 5,357 \quad \left(R = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) \quad E = 10,643 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Luego:

$$k = 9,77 \cdot 10^6 e^{-\frac{5,357}{T}}$$

y, por tanto, la velocidad de reacción se escribirá como:

$$-r_A = 9,77 \cdot 10^6 e^{-\frac{5,357}{T}} C_A$$

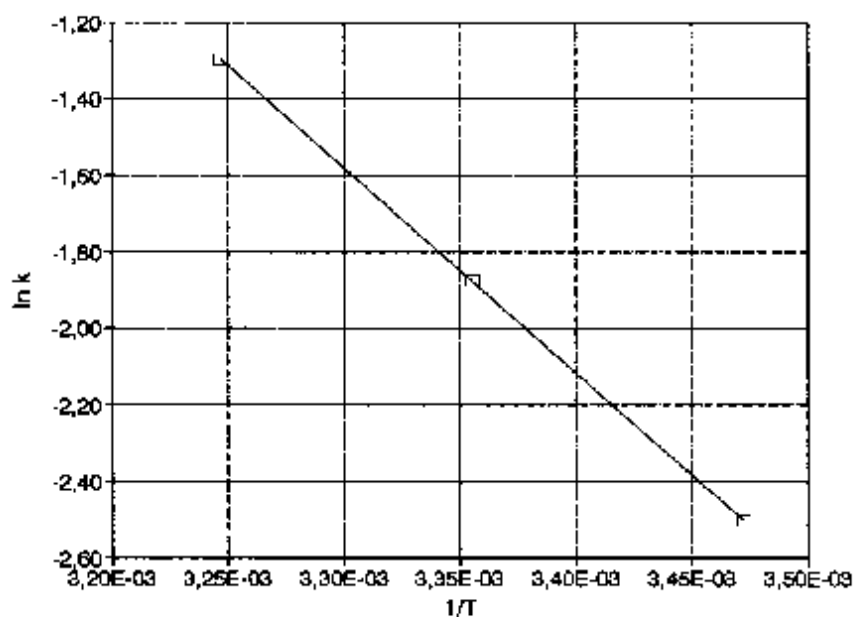
Clave problema: CQA02-34

T (°C)	T (K)	1/T	k (1/min)	ln k	(ln k)
15	288	0,003472	0,0617	-2,5047	-2,50299
25	298	0,003356	0,1533	-1,87536	-1,87891
35	308	0,003247	0,2733	-1,29719	-1,29535

Regression Output:

Constant	16,09459	$k_0 = 9,77E+06$
Std Err of Y Est	0,004347	
R Squared	0,999974	
No. of Observations	3	
Degrees of Freedom	1	

X Coefficient(s)	-5356,1	$E = 10,643 \text{ cal/mol}$
Std Err of Coef.	27,25777	



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Arrhenius

La descomposición térmica del etano es de primer orden. Se han obtenido las siguientes constantes de velocidad a distintas temperaturas:

T (°C)	550	560	570	580	590	600	610	620	630
$k \cdot 10^5$ (s ⁻¹)	2,5	4,7	8,2	12,3	23,1	35,6	57,6	92,4	141,5

Obtener la energía de activación y el factor de frecuencia de la reacción.

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$k_0 = 1,2 \cdot 10^{15}$$

$$E = 74.008 \text{ cal/mol}$$

QAO2-35

1/2

la relación de k con la temperatura viene dada por la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$$

Representando $\ln k$ frente a $\frac{1}{T}$ (en K) se obtiene por regresión lineal:

$$\ln k_0 = 34,72$$

$$k_0 = 1,2 \cdot 10^{15}$$

$$\frac{E}{R} = 37,246 \quad \left(R = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) \quad E = 74,008 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

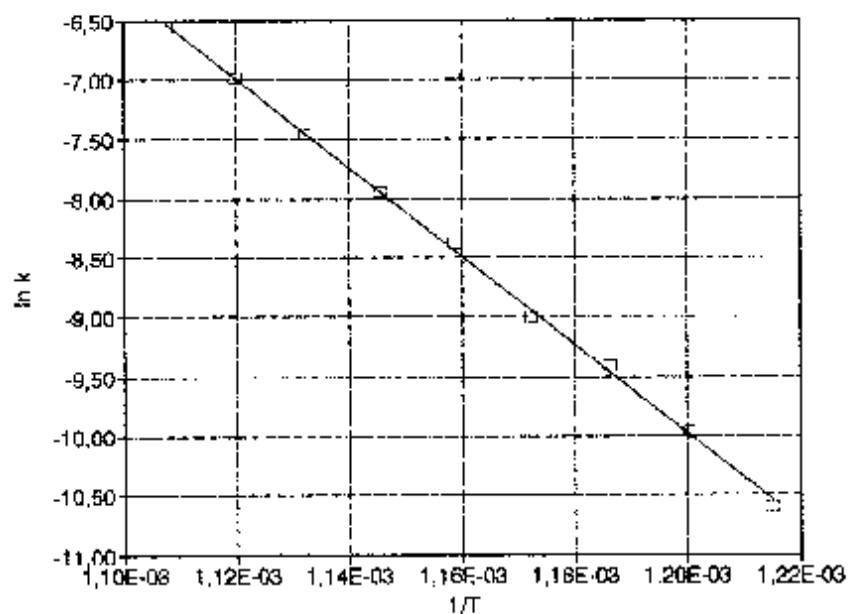
Clave problema: CQA02-35

T (C)	T (K)	1/T	k (1/s)	ln k	(ln k)
550	823	1,22E-03	2,50E-05	-10,5986	-10,5361
560	833	1,20E-03	4,70E-05	-9,96536	-9,99283
570	843	1,19E-03	8,20E-05	-9,40879	-9,46242
580	853	1,17E-03	1,23E-04	-9,00333	-8,94445
590	863	1,16E-03	2,31E-04	-8,37309	-8,43849
600	873	1,15E-03	3,56E-04	-7,94068	-7,94411
610	883	1,13E-03	5,76E-04	-7,4594	-7,46093
620	893	1,12E-03	9,24E-04	-6,9868	-6,98857
630	903	1,11E-03	1,42E-03	-6,56063	-6,52668

Regression Output:

Constant	34,72056	$k_0 = 1,20E+15$
Std Err of Y Est	0,048114	
R Squared	0,998925	
No. of Observations	9	
Degrees of Freedom	7	

X Coefficient(s)	-37246,9	$E = 74.008 \text{ cal/mol}$
Std Err of Coef.	461,7174	



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Arrhenius

La descomposición del NO_2 da una ecuación de velocidad de segundo orden. A diferentes temperaturas se obtuvieron los siguientes datos:

T (K)	592	603	627	651,5	656
k ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$)	522	755	1.700	4.020	5.030

Calcular la energía de activación suponiendo aplicable la ecuación de Arrhenius.

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$k_0 = 4,9 \cdot 10^{12}$$

$$E = 27.068 \text{ cal/mol}$$

Según la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$$

Representando $\ln k$ frente al inverso de la temperatura se obtiene por regresión lineal:

$$\ln k_0 = 29,23$$

$$k_0 = 4,9 \cdot 10^{12}$$

$$\frac{E}{R} = 13.622 \quad \left(R = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) \quad E = 27.068 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

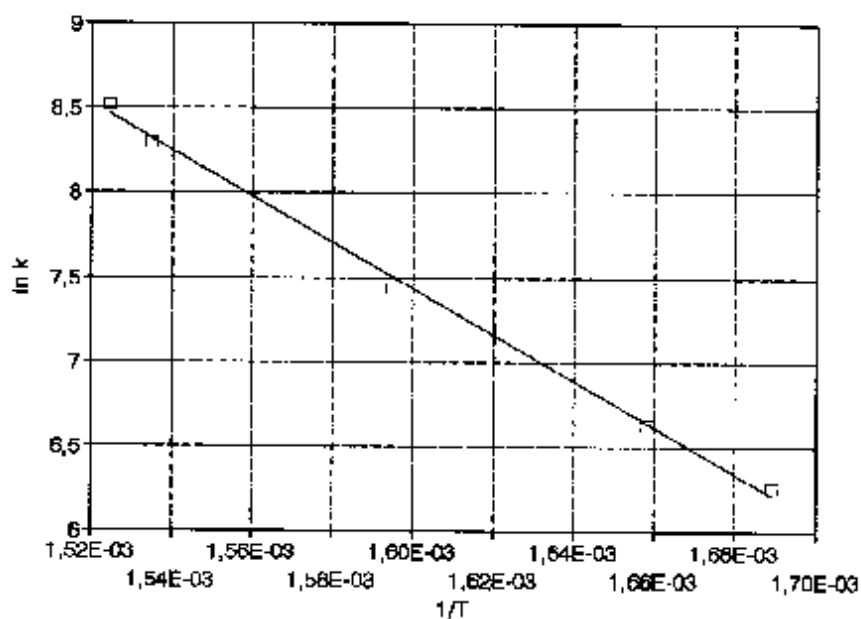
Clave problema: CQA02-36

T (K)	1/T	k (cm ³ /m)	ln k	(ln k)
592	0,001689	522	6,257668	6,218843
603	0,001658	755	6,626718	6,638611
627	0,001595	1700	7,438384	7,503343
651,5	0,001535	4020	8,299037	8,320376
656	0,001524	5030	8,523175	8,463809

Regression Output:

Constant	29,22974	ko = 4,95E+12
Std Err of Y Est	0,057295	
R Squared	0,997519	
No. of Observations	5	
Degrees of Freedom	3	

X Coefficient(s)	-13622,4	E = 27.068 cal/mol
Std Err of Coef.	392,2116	

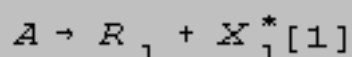


CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

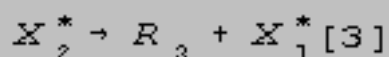
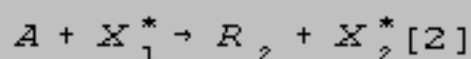
Tema	La ecuación cinética
Materia	Arrhenius

La descomposición térmica de los hidrocarburos puede explicarse en función de un mecanismo de reacción en cadena con radicales libres, propuesto inicialmente por Rice y Herzfeld (1934), que consta de las siguientes etapas:

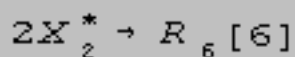
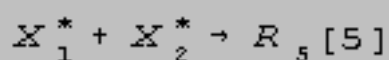
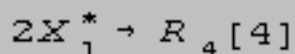
Formación de radicales libres:



Etapas de propagación de la cadena:



Posibles etapas de terminación, que representa la destrucción de los radicales libres:



Las energías de activación de cada una de las etapas descritas tienen los siguientes valores:

Etapas	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]
E (cal/mol)	80	38	15	8	8	8

Empleando las etapas de iniciación y propagación, [1], [2] y [3], determínese sucesivamente la energía de activación global para la reacción de descomposición de **A** cuando la terminación transcurre de acuerdo con:

a) La etapa [4]

b) La etapa [5]

c) La etapa [6]

NOTA: Teniendo en cuenta que la etapa de formación de radicales libres es lenta respecto a todas las demás, puede despreciarse su contribución en la ecuación cinética.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

Página 1

[Volver al enunciado del problema](#)

a.) $E_4 = 74 \text{ cal/mol}$

b.) $E_5 = 62,5 \text{ cal/mol}$

c.) $E_6 = 51 \text{ cal/mol}$

Las ecuaciones cinéticas se han obtenido en el problema:

CQAD2-20

viendo para cada apartado las siguientes:

$$a.) -r_A = k_1[A] + k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} [A]^{3/2}$$

$$b.) -r_A = k_1[A] + \left(\frac{k_1 k_2 k_3}{2 k_5} \right)^{1/2} [A]$$

$$c.) -r_A = 2k_1[A] + k_3 \left(\frac{k_1}{k_6} \right)^{1/2} [A]^{1/2}$$

Si se desprecia la contribución de la etapa de iniciación, se podrá eliminar el primer sumando de las ecuaciones anteriores y, por tanto, se podrá hacer el análisis frente a la temperatura de los coeficientes cinéticos:

$$k_A = \frac{k_2 k_1^{1/2}}{k_4^{1/2}} \quad k_B = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{k_1^{1/2} k_2^{1/2} k_3^{1/2}}{k_5^{1/2}} \quad k_C = \frac{k_3 k_1^{1/2}}{k_6^{1/2}}$$

Si se aplica la ecuación de Arrhenius ($k = k_0 e^{-E/RT}$) a los coeficientes anteriores, como se desea obtener la energía de activación total, según la forma de la ecuación de Arrhenius, aquella se obtendrá sumando las energías parciales multiplicadas por el exponente al que está elevado el coeficiente cinético correspondiente. Así:

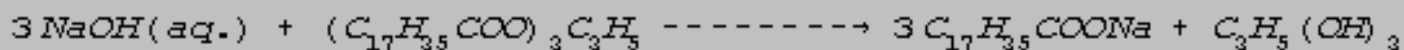
$$E_A = E_2 + \frac{E_1}{2} - \frac{E_4}{2} = 38 + 40 - 4 = 74 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$E_B = \frac{E_1}{2} + \frac{E_2}{2} + \frac{E_3}{2} - \frac{E_5}{2} = 40 + 19 + 7,5 - 4 = 62,5 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$E_C = E_3 + \frac{E_1}{2} - \frac{E_6}{2} = 15 + 40 - 4 = 51 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	La ecuación cinética
Materia	Conceptos básicos

El jabón es una sal sódica o potásica de un ácido graso (palmítico, oléico, láurico, mirístico). Un ejemplo de reacción para obtener un jabón (saponificación) es la reacción entre el hidróxido sódico acuoso con la estearina (estearato de glicerilo):



a) Para un reactor discontinuo, teniendo en cuenta que la reacción se verifica en fase líquida, construir una tabla estequiométrica donde se contemple:

- * Especie
- * Moles iniciales
- * Moles que reaccionan
- * Moles que quedan
- * Concentraciones

b) Si la concentración de la mezcla inicial es de 10 mol/l de NaOH y 2 mol/l de estearato de glicerilo, calcular la concentración de glicerina cuando la conversión del hidróxido sódico es:

- * del 20%
- * del 90%

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

a.) Especies :	A	B	R	S
Moles iniciales :	N_{A0}	N_{B0}	N_{R0}	N_{S0}
Moles que reaccionan :	$3x N_{B0}$	$x N_{B0}$	$3x N_{B0}$	$x N_{B0}$
Moles que quedan :	$N_{A0} - 3x N_{B0}$	$N_{B0} - x N_{B0}$	$N_{R0} + 3x N_{B0}$	$N_{S0} + x N_{B0}$
Concentraciones :	$C_{A0} - 3x C_{B0}$	$C_{B0}(1-x)$	$C_{R0} + 3x C_{B0}$	$C_{S0} + x C_{B0}$

b.) $[C_S]_{20\%} = 0,4 \text{ mol/l}$

$[C_S]_{90\%} = 1,8 \text{ mol/l}$

a.) Especies:



Como B está en menor proporción estequiométrica, se considerará como "reactivo limitante".

Moles iniciales:

$$N_{A0} \quad N_{B0} \quad N_{R0} \quad N_{S0}$$

Fración de moles que reaccionan (conversión)
(en función del reactivo limitante):

$$3 \times N_{B0} \quad x N_{B0} \quad 3 \times N_{B0} \quad x N_{B0}$$

Moles que quedan:

$$N_{A0} - 3 \times N_{B0} \quad N_{B0} - x N_{B0} \quad N_{R0} + 3 \times N_{B0} \quad N_{S0} + x N_{B0}$$

Si el volumen es constante, las moles equivalen a concentraciones; por tanto:

$$C_A = C_{A0} - 3 \times C_{B0}$$

$$C_B = C_{B0} - x C_{B0} = C_{B0}(1-x)$$

$$C_R = C_{R0} + 3 \times C_{B0}$$

$$C_S = C_{S0} + x C_{B0}$$

b.) $C_{A0} = 10 \text{ mol/l}$
 $C_{B0} = 2 \text{ mol/l}$

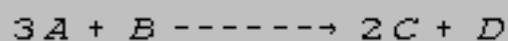
Como $C_{A0} < 3C_{B0}$, B sigue siendo el reactivo limitante, por lo que la concentración de glucosa (S) será, considerando $C_{S0} = 0$:

$$C_S = x C_{B0} = 2x \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{Cuando } x = 0,2 & C_S = 0,4 \text{ mol/l} \\ \text{Cuando } x = 0,9 & C_S = 1,8 \text{ mol/l} \end{array} \right.$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Conceptos básicos

Sea la reacción:



cuya ecuación cinética es:

$$-r_A = k C_A^2$$

siendo el valor de $k = 0,1$ l/mols a temperatura constante y estando expresada C_A en mol/l.

Indíquese la expresión de velocidad referida a los componentes **B**, **C** y **D** y los valores de los respectivos coeficientes cinéticos a la misma temperatura.

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_B = 0,033 C_A^2$$

$$r_C = 0,066 C_A^2$$

$$r_D = 0,033 C_A^2$$

Coefficientes cinéticos en $\text{l/mol}\cdot\text{s}$

De la estequiometría se deduce que:

$$-\frac{r_A}{3} = -r_B = \frac{r_C}{2} = r_D$$

Como la ecuación cinética es:

$$-r_A = 0,1 \text{ } C_A^2$$

se tendrá:

$$-r_B = -\frac{1}{3} r_A = \frac{0,1}{3} C_A^2 = 0,033 C_A^2$$

$$r_C = -\frac{2}{3} r_A = \frac{(0,1)(2)}{3} C_A^2 = 0,066 C_A^2$$

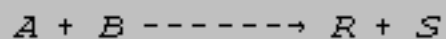
$$r_D = -\frac{1}{3} r_A = \frac{0,1}{3} C_A^2 = 0,033 C_A^2$$

Los coeficientes cinéticos tendrán todas las mismas unidades,
e, decir $\frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}}$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Conceptos básicos

Se desea conocer la ecuación cinética de la reacción irreversible:



realizando ensayos en un reactor discontinuo de presión y volumen constantes.

Indíquese las condiciones experimentales que deben reunir los ensayos necesarios para conocer dicha ecuación cinética.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

A temperatura constante, haciendo ensayos de C_A y C_B frente al tiempo se obtendrán n y k .

A varias temperaturas, obtener los valores correspondientes de k para correlacionarlos mediante la ecuación de Arrhenius.

QA02-40

1/1

Como la cinética de las reacciones homogéneas sólo depende de la concentración y de la temperatura, será necesario realizar ensayos para cada una de estas variables por separado.

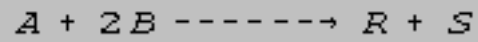
En primer lugar, a una temperatura constante, se realizarán ensayos partiendo de diferentes relaciones de concentración de A y B, midiendo la evolución de la concentración. Aplicando los métodos de análisis de datos convenientes, se obtendrá el coeficiente cinético a la temperatura de trabajo, y el orden de reacción.

Una vez conocido el coeficiente cinético a la temperatura inicial, se realizan ensayos, al menos, a tres temperaturas diferentes, con objeto de obtener la variación del coeficiente cinético con la temperatura según la ecuación de Arrhenius, pudiéndose obtener sus parámetros.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Conceptos básicos

Sea la reacción:



De ella se ha realizado un ensayo partiendo de 10 moles de **A** y 6 moles de **B**.

¿Hay una equivalencia simple entre las conversiones de **A**, **B** y **R**?

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$x_4 = 0,3 x_3$$

$$x_2 = x_5 = x_3$$

C.6402-41

1/1

Dada la estequiometría de la reacción y las cantidades iniciales de reactivos y productos, no existe una equivalencia simple entre las conversiones de B y R, pero pueden ser relacionadas.

El reactivo limitante será B, ya que es el que está presente en menor cantidad y, además, el que posee mayor coeficiente estequiométrico; por tanto:

$$X_B = \frac{N_{B0} - N_B}{N_{B0}}$$

Para el reactivo A:

$$N_A = N_{A0} - \frac{N_{B0} - N_B}{2} = N_{A0} - \frac{N_{B0} X_B}{2}$$

de donde:

$$\begin{aligned} X_A &= \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} = \frac{N_{A0} - N_{A0} + \frac{N_{B0} X_B}{2}}{N_{A0}} = \frac{N_{B0} X_B}{2 N_{A0}} = \\ &= \frac{6}{(2)(10)} X_B = 0,3 X_B \end{aligned}$$

Para los productos:

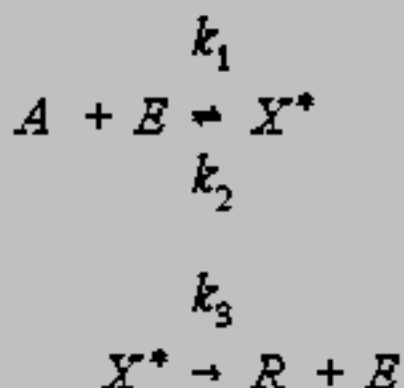
$$N_R = N_S = \frac{N_{B0} - N_B}{2} = \frac{N_{B0} X_B}{2}$$

de donde:

$$X_R = X_S = \frac{N_R}{N_{B0}/2} = \frac{N_{B0} X_B / 2}{N_{B0} / 2} = X_B$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	La ecuación cinética
Materia	Mecanismos

Para explicar la cinética de las reacciones enzima-sustrato, Michaelis y Menten (1913) llegaron al siguiente mecanismo:



con

$$[E_0] = [E] + [X^*]$$

donde $[E_0]$ representa la concentración total de enzima y $[E]$ representa la concentración de enzima libre, sin combinar, y la suposición de equilibrio:

$$K = \frac{[X]}{[A] [E]}$$

Por otro lado, G.E. Briggs y J.B.S. Haldane, *Biochem. J.*, **19**, 338 (1925) emplearon, en vez de la suposición de equilibrio, la suposición de estado estacionario:

$$\frac{d[X]}{dt} = 0$$

¿Qué ecuación cinética final, r_R , en términos de $[A]$, $[E_0]$, k_1 , k_2 y k_3 da:

a) El mecanismo de Michaelis-Menten?

B) El mecanismo de Briggs-Haldane?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

a.) Mecanismo de Michaelis-Menten:

$$v_R = \frac{k_3 [A][E_0]}{\frac{k_2}{k_1} + [A]}$$

b.) Mecanismo de Briggs-Heldane:

$$v_R = \frac{k_3 [A][E_0]}{\frac{k_2 + k_3}{k_1} + [A]}$$

CRA02-42
1/2

a.) Mecanismo de Michaelis-Menten:

Ecuación cinética:

$$r_R = k_3 [X]$$

Obtención de $[X]$ en función de concentraciones medibles:

$$[X] = K [A][E]$$

$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

$$[E_0] = [E] + [X]$$

De donde:

$$[X] = \frac{\frac{k_1}{k_2} [A][E_0]}{1 + \frac{k_1}{k_2} [A]} = \frac{[A][E_0]}{\frac{k_2}{k_1} + [A]}$$

Sustituyendo en la ecuación cinética:

$$r_R = \frac{k_3 [A][E_0]}{\frac{k_2}{k_1} + [A]}$$

b.) Mecanismo de Briggs-Haldane:

Ecuación cinética:

$$r_R = k_3 [X]$$

Obtención de $[X]$ en función de concentraciones medibles:

$$r_X = k_1 [A][E] - k_2 [X] - k_3 [X]$$

$$r_X = \frac{d[X]}{dt} = 0$$

De donde:

$$[X] = \frac{k_1 [A][E]}{k_2 + k_3}$$

CQA02-42

2/2

Como, por otra parte:

$$[E_0] = [E] + [X]$$

Se obtiene:

$$[X] = \frac{k_1 [A] [E_0]}{k_2 + k_3 + k_1 [A]} = \frac{[A] [E_0]}{\frac{k_2 + k_3}{k_1} + [A]}$$

Sustituyendo en la ecuación cinética:

$$r_R = \frac{k_3 [A] [E_0]}{\frac{k_2 + k_3}{k_1} + [A]}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	La ecuación cinética
Materia	Conceptos básicos

El motor de un cohete quema una mezcla estequiométrica de combustible (hidrógeno líquido) en oxidante (oxígeno líquido). La cámara de combustión es cilíndrica, de 75 cm de largo y 60 cm de diámetro, y el proceso de combustión produce 108 kg/s de gases de escape. Si la combustión es completa, encontrar la velocidad de reacción del hidrógeno y del oxígeno.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

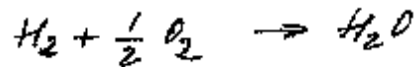
$$-r_{H_2} = 28,294 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$$

$$-r_{O_2} = 14,147 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$$

CQ402-43

1/1

Se produce la reacción:



Se desea obtener

$$-r_{\text{H}_2} = \frac{1}{V} \frac{dN_{\text{H}_2}}{dt}$$

$$-r_{\text{O}_2} = \frac{1}{V} \frac{dN_{\text{O}_2}}{dt}$$

Cálculo del volumen:

$$V = \frac{\pi}{4} D^2 L = \frac{\pi}{4} (0,6)^2 (0,75) = 0,212 \text{ m}^3$$

Gases de escape:

$$\frac{dN_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = \frac{108 \text{ kg/s}}{18 \text{ kg/kmol}} = 6 \text{ kmol/s}$$

Al ser una mezcla estequiométrica:

$$\frac{dN_{\text{H}_2}}{dt} = 6 \text{ kmol/s}$$

$$\frac{dN_{\text{O}_2}}{dt} = 3 \text{ kmol/s}$$

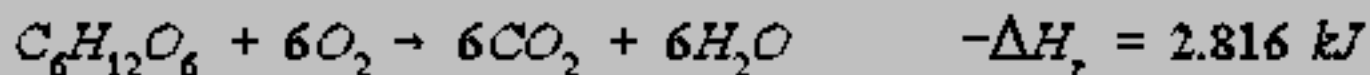
Luego las velocidades serán:

$$-r_{\text{H}_2} = \frac{1}{0,212} (6) = 28,294 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$$

$$-r_{\text{O}_2} = \frac{1}{0,212} (3) = 14,147 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	La ecuación cinética
Materia	Conceptos básicos

Un ser humano (75 kg) consume alrededor de 6.000 kJ de alimentos al día. Supóngase que todo el alimento es glucosa y que la reacción global es:



Encontrar la velocidad metabólica humana (la velocidad de vivir, amar y reir) en términos de moles de oxígeno usados por m³ de persona (= 1 g/cm³) por segundo.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_{O_2} = 1,97 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol } O_2}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$$

CRA02-44
1/1

El consumo de O_2 será:

$$\frac{dN_{glucose}}{dt} = \frac{6.000 \text{ kJ/día}}{2.916 \text{ kJ/mol}} = 2,131 \frac{\text{mol}}{\text{día}}$$

$$\frac{dN_{O_2}}{dt} = 6 \frac{dN_{glucose}}{dt} = (6)(2,131) = 12,784 \frac{\text{mol}}{\text{día}}$$

El volumen de una persona será:

$$V = \frac{75 \text{ kg}}{1.000 \text{ kg/m}^3} = 0,075 \text{ m}^3$$

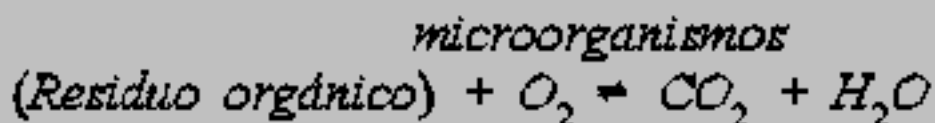
$$-r_{O_2} = \frac{1}{V} \frac{dN_{O_2}}{dt} = \frac{1}{0,075} (12,784) = 170,454 \frac{\text{mol } O_2}{\text{m}^3 \cdot \text{día}}$$

$$\cdot \frac{1}{(24)(3600)} \frac{\text{día}}{\text{s}} = 1,97 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol } O_2}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Conceptos básicos

Considérese una planta de tratamiento de aguas residuales urbanas de una pequeña comunidad. El agua residual, 32.000 m³/día, fluye a través de la planta de tratamiento con un tiempo de residencia medio de 8 h, se burbujea aire a través de unos tanques y los microorganismos contenidos en dichos tanques atacan la materia orgánica y la descomponen:



Una alimentación a la planta típicamente tiene una DBO (demanda bioquímica de oxígeno) de 200 mg O₂/l, mientras que el efluente tiene una DBO despreciable. Encuéntrese la velocidad de reacción o disminución de DBO en los tanques de tratamiento.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_{O_2} = 2,17 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol } O_2}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$$

CQ402-45

1/1

Se pretende obtener:

$$-r_{O_2} = \frac{1}{V} \frac{dN_{O_2}}{dt} \left[\frac{\text{mol } O_2}{\text{m}^3 \cdot \text{seg} \cdot \text{s}} \right]$$

$$V = Q \left[\frac{\text{m}^3}{\text{dia}} \right] \cdot 8 (\text{dias}) = 32.000 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{dia}} \right] \cdot 8 [\text{h}] \cdot \frac{1}{24} \left[\frac{\text{dia}}{\text{h}} \right] =$$
$$= 10.667 \text{ m}^3$$

$$\frac{dN_{O_2}}{dt} = 200 \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right] \cdot 10^{-3} \left[\frac{\text{g}}{\text{mg}} \right] \cdot \frac{1}{32} \left[\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right] \cdot 10^3 \left[\frac{\text{L}}{\text{m}^3} \right] \cdot$$
$$\cdot 32.000 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{dia}} \right] \cdot \frac{1}{(24)(3600)} \left[\frac{\text{dia}}{\text{s}} \right] = 2,315 \frac{\text{mol } O_2}{\text{s}}$$

Luego la abilidad será:

$$-r_{O_2} = \frac{1}{10.667} (2,315) = 2,17 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol } O_2}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	La ecuación cinética
Materia	Conceptos básicos

Algún día se construirán grandes centrales energéticas (alrededor de 1.000 MW eléctricos) utilizando unidades de combustión de lecho fluidizado. Estos gigantes podrían ser alimentados con 240 toneladas de carbón por hora (90% C, 10% H₂), el 50% de las cuáles arderían dentro de una batería de lechos fluidizados primarios, el otro 50% en cualquier otra parte del sistema. Un diseño sugerido usaría una batería de 10 lechos fluidizados, cada uno de ellos de 20 m de largo, 4 m de ancho y conteniendo sólidos hasta una profundidad de 1 m. Encuéntrese la velocidad de reacción en el interior de los lechos, basada en el oxígeno utilizado.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_{O_2} = 4,42 \frac{\mu\text{mol}}{\mu\text{m}^3 \cdot \text{s}}$$

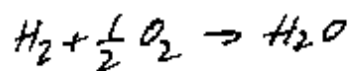
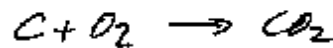
CRA02-46

1/1

Volumen del reactor:

$$V_R = (10)(20)(4)(1) = 800 \text{ m}^3$$

Estequiometría:



Caudales de alimentación (reacciona el 50%)

$$\begin{aligned} \text{C: } & 240.000 \left[\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right] (0,90)(0,50) \frac{1}{3600} \left[\frac{\text{h}}{\text{s}} \right] \frac{1}{12} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kg}} \right] \cdot 10^3 \left[\frac{\text{mol}}{\text{kmol}} \right] = \\ & = 2.703 \text{ mol/s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{H}_2: & 240.000 \left[\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right] (0,10)(0,50) \frac{1}{3600} \left[\frac{\text{h}}{\text{s}} \right] \frac{1}{2} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kg}} \right] \cdot 10^3 \left[\frac{\text{mol}}{\text{kmol}} \right] = \\ & = 1.667 \text{ mol/s} \end{aligned}$$

Oxígeno necesario:

$$\frac{dN_{\text{O}_2}}{dt} = 2.703 + \frac{1.667}{2} = 3.536,5 \text{ mol/s}$$

Velocidad de reacción:

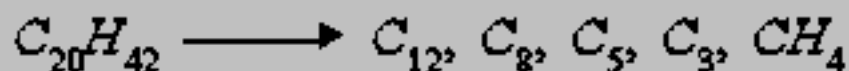
$$-r_{\text{O}_2} = \frac{1}{V} \frac{dN_{\text{O}_2}}{dt} = \frac{1}{800} (3.536,5) = 4,42 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Conceptos básicos

Los reactores FCC ("fluid cracking crackers") están entre las unidades de proceso más grandes que se utilizan en la industria del petróleo. Una unidad típica tiene un diámetro interno de entre 4 y 10 m y una altura entre 10 y 20 m, conteniendo alrededor de 50 toneladas de catalizador poroso de densidad = 800 kg/m³. Se alimenta con alrededor de 38.000 barriles diarios de petróleo crudo (6.000 m³/día, con una densidad 900 kg/m³), y rompe los hidrocarburos de cadena larga dando moléculas más cortas.

Para tener una idea de la velocidad de reacción en estas unidades gigantes, simplifiquemos y supongamos que la alimentación consiste sólo en hidrocarburos C₂₀, es decir:



Si se craquea en la unidad el 60% de la alimentación vaporizada, ¿cuál es la velocidad de reacción expresada como $-r'$ (moles reaccionados/kg-cat·s) y como $-r''$ (moles reaccionados/m³cat·s)?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r' = 2,656 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{kg cat} \cdot \text{s}}$$

$$-r'' = 2,128 \frac{\text{mol}}{\mu^3 \text{cat} \cdot \text{s}}$$

CCAD2-47

1/1

Peso molecular de la alimentación:

$$PM = (12)(20) + (1)(42) = 282$$

Catalizador:

$$M_{cat} = 50.000 \text{ kg}$$

$$V_{cat} = 50.000 \text{ kg} \cdot \frac{1}{800} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} = 62,5 \text{ m}^3$$

Caudal de alimentación:

$$\frac{dN}{dt} = 6.000 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{die}} \right] \cdot 900 \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \cdot \frac{1}{282} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kg}} \right] \cdot 10^3 \left[\frac{\text{mol}}{\text{kmol}} \right] \cdot \frac{1}{(24)(3600)} \left[\frac{\text{die}}{\text{s}} \right] = 221,631 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$$

Como se convierte el 60% del elemento:

$$\frac{dN_{conv}}{dt} = (0,6)(221,63) = 132,978 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$$

Por tanto:

$$-r' = \frac{1}{50.000} (132,978) = 2,656 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{kg cat} \cdot \text{s}}$$

$$-r'' = \frac{1}{62,5} (132,978) = 2,128 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{cat} \cdot \text{s}}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	La ecuación cinética
Materia	Mecanismos

La reacción reversible:



se ha estudiado cinéticamente y se ha encontrado que la velocidad de formación de producto correlaciona bien mediante la siguiente ecuación cinética:

$$r_{AB} = k C_B^2$$

¿Qué mecanismos de reacción sugiere esta ecuación cinética si la química de la reacción sugiere que los compuestos intermedios están formados por una asociación de moléculas de reactivos y que no se produce una reacción en cadena?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

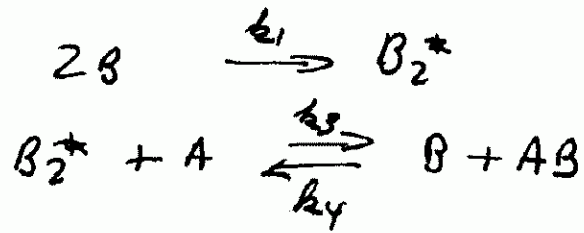
[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

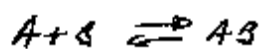
[Página 4](#)

[Volver al enunciado del problema](#)



$$r_{AB} = \frac{1}{2} k_1 k_3 [B]^2$$

Equación cinética:

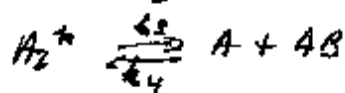
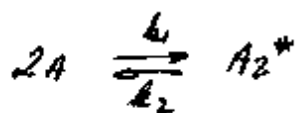


$$r_{AB} = k [B]^2$$

Si la reacción fuese elemental, la ecuación cinética sería:

$$r_{AB} = k [A][B]$$

Mecanismo 1:



Velocidad global:

$$r_{AB} = k_3 [A_2^*][B] - k_4 [A][AB]$$

Reemplazar $[A_2^*]$ por concentraciones medibles:

$$r_{A_2^*} = \frac{1}{2} k_1 [A]^2 - k_2 [A_2^*]$$

$$r_{A_2^*} = k_4 [A][AB] - k_3 [A_2^*][B]$$

$$r_{A_2^*} = \frac{1}{2} k_1 [A]^2 - k_2 [A_2^*] - k_3 [A_2^*][B] + k_4 [A][AB]$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{A_2^*} = 0$

$$[A_2^*] (k_2 + k_3 [B]) = \frac{1}{2} k_1 [A]^2 + k_4 [A][AB]$$

$$[A_2^*] = \frac{\frac{1}{2} k_1 [A]^2 + k_4 [A][AB]}{k_2 + k_3 [B]}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad global:

COAD2-48
2/4

$$r_{AB} = \frac{\frac{1}{2} k_1 k_3 [A]^2 [B] + k_3 k_4 [A] [B] [AB]}{k_2 + k_3 [B]} - k_4 [AB]$$

$$r_{AB} = \frac{\frac{1}{2} k_1 k_3 [A]^2 [B] - k_2 k_4 [A] [AB]}{k_2 + k_3 [B]}$$

Intento de simplificar la ecuación obtenida para ver si concuerda con la original:

Si k_2 muy pequeña:

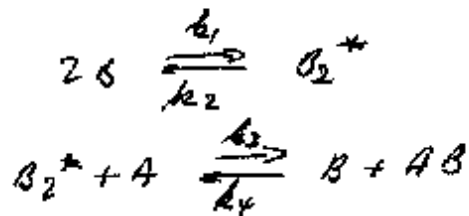
$$r_{AB} = \frac{1}{2} k_1 [A]^2$$

Si k_4 muy pequeña:

$$r_{AB} = \frac{\frac{1}{2} k_1 k_3 [A]^2 [B]}{k_2 + k_3 [B]}$$

Ninguna de estas dos formas simplificadas coincide con la ecuación cinética experimental, por lo que el mecanismo ensayado no es correcto y, por tanto, será necesario ensayar otro mecanismo.

Mecanismo 2:



Velocidad global:

$$r_{AB} = k_3 [B_2^*] [A] - k_4 [B] [AB]$$

Reemplazar $[B_2^*]$ por concentraciones medibles:

$$r_{B_2^*} = \frac{1}{2} k_1 [B]^2 - k_2 [B_2^*]$$

$$r_{B_2^*} = k_4 [B][AB] - k_3 [B_2^*][A]$$

$$r_{B_2^*} = \frac{1}{2} k_1 [B]^2 - k_2 [B_2^*] - k_3 [B_2^*][A] + k_4 [B][AB]$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{B_2^*} = 0$

$$[B_2^*] (k_2 + k_3 [A]) = \frac{1}{2} k_1 [B]^2 + k_4 [B][AB]$$

$$[B_2^*] = \frac{\frac{1}{2} k_1 [B]^2 + k_4 [B][AB]}{k_2 + k_3 [A]}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad global:

$$r_{AB} = \frac{\frac{1}{2} k_1 k_3 [A][B]^2 + k_3 k_4 [A][B][AB]}{k_2 + k_3 [A]} - k_4 [B][AB]$$

$$r_{AB} = \frac{\frac{1}{2} k_1 k_3 [A][B]^2 - k_2 k_4 [B][AB]}{k_2 + k_3 [A]}$$

Intento de simplificar la ecuación obtenida para ver si concuerda con la original:

Si k_2 muy pequeña:

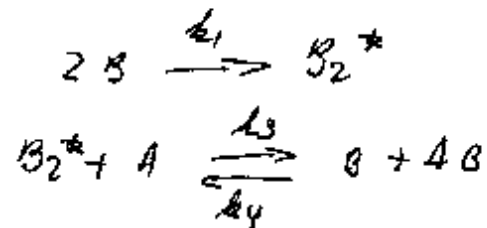
$$r_{AB} = \frac{1}{2} k_1 k_3 [B]^2$$

Ossinese que esta ecuación coincide con la experimental

ni:

$$\frac{1}{2} k_1 k_3 = k$$

Al saber sobre la imposición de que k_2 es muy pequeña, esto implica que la primera reacción es prácticamente irreversible, lo que significa que el mecanismo con estado sería:



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	La ecuación cinética
Materia	Arrhenius

La leche se pasteuriza si es calentada a 63°C durante 30 min, pero si se calienta a 74°C, sólo se necesitan 15 s para obtener el mismo resultado. Encontrar la energía de activación de este proceso de esterilización.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$E = 421.682 \frac{J}{mol}$$

CR402-49

1/1

Según la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-E_a/RT}$$

Para dos temperaturas:

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

Como la velocidad es inversamente proporcional al tiempo:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{t_2}{t_1}$$

Por tanto:

$$\frac{t_2}{t_1} = e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

O, linealizando:

$$\ln \frac{t_2}{t_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Siendo:

$$t_1 = 1.800 \text{ s} \quad T_1 = 336 \text{ K}$$

$$t_2 = 15 \text{ s} \quad T_2 = 347 \text{ K}$$

$$R = 8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

se tendría:

$$\ln \frac{15}{1800} = \frac{E}{8,31} \left(\frac{1}{347} - \frac{1}{336} \right)$$

de donde:

$$E = 421.682 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	La ecuación cinética
Materia	Conceptos básicos

Para una reacción enzima-sustrato que se ajusta al modelo de Michaelis-Menten, la velocidad de desaparición de sustrato viene dada por:

$$-r_A = \frac{1760 [A] [E_o]}{6 + [A]} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right]$$

¿Cuáles son las unidades de las dos constantes?

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$k_3 = 1760 \frac{\text{mol}}{\mu^3}$$

$$k_n = 6 \text{ s}^{-1}$$

CRAD2-50

1/1

Velocidad de reacción:

$$-r_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right]$$

Concentraciones C_A y C_{Eo} en $\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$

llamando:

$$k_3 = 1760$$

$$k_m = 6$$

$$\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] = \frac{k_3 \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right] \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]}{k_m + \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]}$$

Para que el denominador sea coherente:

$$k_m : \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

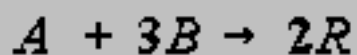
y, por tanto, el numerador:

$$k_3 : \text{s}^{-1}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Conceptos básicos

Para la reacción compleja de estequiometría:



y con una ecuación cinética de segundo orden:

$$-r_A = k_1 [A][B]$$

¿Están las velocidades relacionadas de la forma $r_A = r_B = r_R$? Si no lo están de esa forma, ¿cómo están relacionadas? Ténganse en cuenta los signos positivo y negativo de la velocidad.

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_A = -\frac{1}{3} r_B = \frac{1}{2} r_C$$

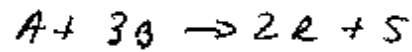
o'

$$r_C = -2 r_A = -\frac{2}{3} r_B$$

CQA02-51

1/1

Si la estequiometría es:



la relación entre las velocidades de reacción será:

$$-r_A = -\frac{1}{3} r_B = \frac{1}{2} r_C$$

o bien:

$$r_C = -2 r_A = -\frac{2}{3} r_B$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	La ecuación cinética
Materia	Arrhenius

A 1.100 K el n-nonano se craquea térmicamente (se descompone en moléculas más pequeñas) 20 veces más rápidamente que a 1.000 K. Encontrar la energía de activación para esta descomposición.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$E = 273.840 \frac{J}{mol}$$

QAD2-52

1/1

Considerando la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{R T}}$$

A 1000 K:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{R} \frac{1}{1000}}$$

A 1100 K:

$$20k = k_0 e^{-\frac{E}{R} \frac{1}{1100}}$$

Dividiendo ambas ecuaciones:

$$\frac{1}{20} = e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{1100} \right)}$$

$$R = 8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$\ln \frac{1}{20} = \frac{E}{8,31} \left(\frac{1}{1100} - \frac{1}{1000} \right)$$

de donde:

$$E = 273.840 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	La ecuación cinética
Materia	Arrhenius

A mitad del siglo XIX, el entomólogo Henri Fabre notó que las hormigas francesas (variedad de jardín) trajinaban activamente en sus asuntos durante los días cálidos, pero eran bastante perezosas en los días fríos. Comprobando sus resultados con hormigas de Oregón, Levenspiel encontró:

Velocidad de carrera (m/h)	150	160	230	295	370
Temperatura (°C)	13	16	22	24	28

¿Qué energía de activación representa este cambio de trajín?

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$E = 44.998 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

CDAD2-53

1/2

Como se basa una energía de activación, se considerará que la velocidad sigue un modelo de ley de Arrhenius:

$$r = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

linealizando esta ecuación:

$$\ln r = \ln k_0 - \left(\frac{E}{R}\right) \frac{1}{T}$$

Representando $\ln r$ frente a $1/T$ (temperatura en K) puede observarse una recta, de cuyo ajuste se obtiene como pendiente:

$$-\frac{E}{R} = -5.412$$

}, teniendo en cuenta que

$$R = 8,31 \text{ J/mol}$$

permite obtener la energía de activación buscada:

$$E = 44.998 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

CQA02-53

2/2

Clave problema: CQA02-53

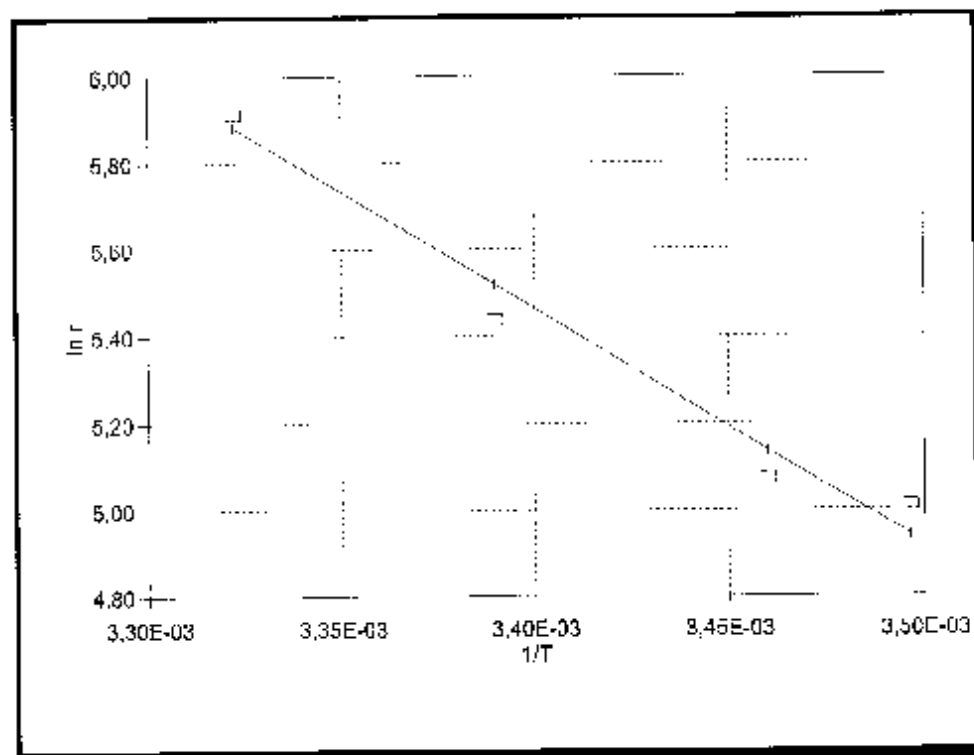
T (°C)	T (K)	1/T	r (m/h)	ln r	(ln r)
13	286	0,0035	150	5,01064	4,941321
16	289	0,00346	160	5,07517	5,137766
22	295	0,00339	230	5,43808	5,518671
24	297	0,00337	295	5,68698	5,642219
28	301	0,00332	370	5,9135	5,88439

Regression Output:

Constant 23,8656
Std Err of Y Est 0,07761
R Squared 0,96996
No. of Observations 5
Degrees of Freedom 3

X Coefficient(s) -5412,33
Std Err of Coef. 549,894

E = 44.998 J/mol



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	La ecuación cinética
Materia	Arrhenius

La máxima temperatura permitida para un reactor es de 800 K. Actualmente nuestro punto de consigna operativo es de 780 K, con un margen de seguridad de 20 K para considerar fluctuaciones en la alimentación, fallos de control, etc. Sin embargo, con un sistema de control más sofisticado, podríamos ser capaces de elevar nuestro punto de consigna hasta 792 K, con el mismo margen de seguridad que el que tenemos ahora.

¿En cuánto puede ser aumentada la velocidad de reacción, o lo que es lo mismo, la velocidad de producción, mediante este cambio si la reacción que se produce en el reactor tiene una energía de activación de 175 kJ/mol?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$\frac{r_2}{r_1} = 1,5$$

CRA02-54

1/1

Si la cinética sigue la ley de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

Aplicando esta ecuación a las dos temperaturas:

$$k_2 = k_0 e^{-\frac{E}{RT_2}}$$

$$k_1 = k_0 e^{-\frac{E}{RT_1}}$$

Dividiendo ambas ecuaciones:

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

Siendo:

$$E = 175.000 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$T_2 = 792 \text{ K}$$

$$R = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$T_1 = 780 \text{ K}$$

Se tendrá:

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{175.000}{8,31} \left(\frac{1}{792} - \frac{1}{780} \right)} = 1,5$$

Es decir, la velocidad de producción puede aumentarse en un 50%.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	La ecuación cinética
Materia	Arrhenius

Cada 22 de mayo planto una semilla de sandía. La riego, combato las babosas, rezo, observo cómo crece mi belleza y finalmente llega el día en que la sandía madura. Entonces la cosecho y lo festejo. Por supuesto, algunos años son tristes, como 1980, cuando un grajo se llevó volando la semilla. En cualquier caso, seis veranos fueron pura alegría y para ellos he tabulado el número de días de crecimiento frente a la temperatura media diurna durante la estación de crecimiento:

Año	1976	1977	1982	1984	1985	1988
Días de crecimiento	87	85	74	78	90	84
Temperatura media (°C)	22,0	23,4	26,3	24,3	21,1	22,7

¿Afecta la temperatura a la velocidad de crecimiento? Si es así, represéntese este hecho mediante una energía de activación.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$E = 28.179 \frac{\text{J}}{\mu\text{mol}}$$

CRAD2-55

1/2

Como se busca una energía de activación, se utilizará una ecuación del tipo Arrhenius. Se considerará que la velocidad de crecimiento es proporcional al inverso del número de días de crecimiento.

Por tanto:

$$\frac{1}{t} = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

linealizando esta ecuación:

$$\ln \frac{1}{t} = \ln k_0 - \left(\frac{E}{R}\right) \frac{1}{T}$$

Representando el primer miembro frente a $1/T$ (temperatura en K) puede observarse una recta, de cuyo ajuste (no necesariamente bueno) se obtiene como pendiente:

$$-\frac{E}{R} = -3.389$$

y teniendo en cuenta que:

$$R = 8,31 \text{ J/mol}$$

permite obtener la energía de activación buscada:

$$E = 28.179 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

CQA02-55
2/2

Clave problema: CQA02-55

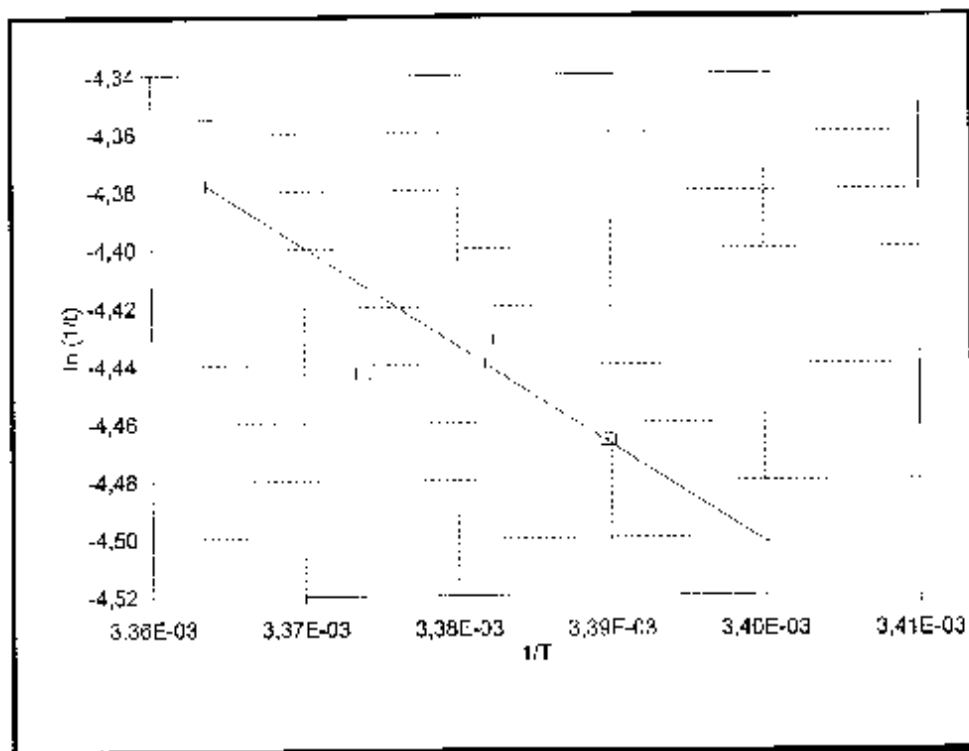
T (°C)	T (K)	1/T	t (días)	ln (1/t)	(ln 1/t)
21,1	294,1	0,0034	90	-4,49981	-4,501862
22	295	0,00339	87	-4,46591	-4,466703
22,7	295,7	0,00338	84	-4,43082	-4,439504
23,4	296,4	0,00337	85	-4,44265	-4,412435
24,3	297,3	0,00336	78	-4,35671	-4,377818
26,3	299,3	0,00334	74	-4,30407	-4,301638

Regression Output:

Constant	7,02257
Std Err of Y Est	0,01901
R Squared	0,94545
No. of Observations	6
Degrees of Freedom	4

X Coefficient(s) -3389,33
Std Err of Coef. 407,062

E = 28.179 J/mol



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	La ecuación cinética
Materia	Conceptos básicos

Cuando se dobla la concentración de reactivo se triplica la velocidad de reacción. Encontrar el orden de reacción.

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$n = 1,585$$

CQA02-56

1/1

Se supone la ecuación cinética:

$$-r = k C_A^m$$

que, en las condiciones indicadas se transforma en:

$$-3r = k (2C_A)^m$$

Dividiendo ambas ecuaciones:

$$\frac{1}{3} = \frac{1}{2^m}$$

de donde:

$$m = \frac{\log 3}{\log 2} = 1.585$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

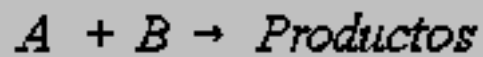
Tema

La ecuación cinética

Materia

Conceptos básicos

Encontrar los órdenes de reacción respecto a **A** y **B** para la estequiometría:



si se dispone de los siguientes datos:

C_A	4	1	1
C_B	1	1	8
$-r_A$	2	1	4

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$a = \frac{1}{2}$$

$$b = \frac{2}{3}$$

QAD2-57

1/1

Se supondrá una ecuación cinética del tipo:

$$-r_A = k C_A^a C_B^b$$

en la cual hay 3 incógnitas (k, a, b), pero con los datos se pueden establecer 3 ecuaciones:

$$2 = k (4)^a (1)^b$$

$$1 = k (1)^a (1)^b$$

$$4 = k (1)^a (8)^b$$

De las dos primeras:

$$\frac{2}{1} = 4^a \quad ; \quad a = \frac{1}{2}$$

De las dos últimas:

$$\frac{4}{1} = 8^b$$

$$2^2 = 2^{3b} \quad ; \quad b = \frac{2}{3}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

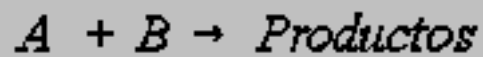
Tema

La ecuación cinética

Materia

Conceptos básicos

Encontrar los órdenes de reacción respecto a **A** y **B** para la estequiometría:



si se dispone de los siguientes datos:

C_A	2	2	3
C_B	125	64	64
$-r_A$	50	32	48

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$a = 1$$

$$b = \frac{2}{3}$$

GRAD 2-58

1/1

Se supondrá una ecuación cinética del tipo:

$$-r_A = k C_A^a C_B^b$$

en la cual hay 3 incógnitas (k, a, b), pero con los datos se pueden establecer 3 ecuaciones:

$$50 = k (2)^a (125)^b$$

$$32 = k (2)^a (64)^b$$

$$48 = k (3)^a (64)^b$$

De las dos primeras:

$$\frac{50}{32} = \left(\frac{125}{64}\right)^b$$

$$\left(\frac{5}{4}\right)^2 = \left(\frac{5}{4}\right)^{3b} ; b = \frac{2}{3}$$

De las dos últimas:

$$\frac{48}{32} = \left(\frac{3}{2}\right)^a$$

$$\frac{3}{2} = \left(\frac{3}{2}\right)^a ; a = 1$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	La ecuación cinética
Materia	Mecanismos

Establecer un mecanismo (suponer y verificar) que sea consistente con la ecuación cinética encontrada experimentalmente:

$$+r_{A_2B} = k [A][B]$$

para la siguiente reacción:

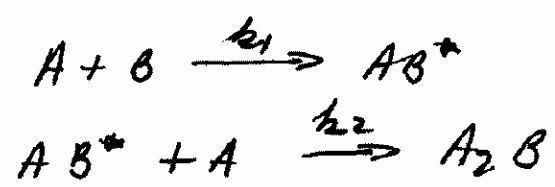


[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

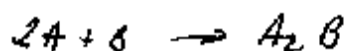
[Volver al enunciado del problema](#)



$$r_{A_2B} = k_1 [A][B]$$

CRA02-59

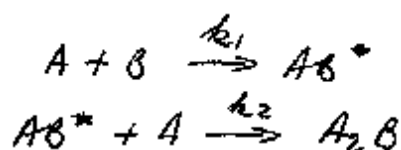
1/1



Ecuación cinética:

$$r_{A_2B} = k [A][B]$$

Mecanismo:



Velocidad global:

$$r_{A_2B} = k_2 [AB^*][A]$$

Reemplazar $[AB^*]$ por concentraciones medibles:

$$r_{AB^*} = k_1 [A][B]$$

$$r_{AB^*} = -k_2 [AB^*][A]$$

$$r_{AB^*} = k_1 [A][B] - k_2 [AB^*][A]$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{AB^*} = 0$

$$[AB^*] = \frac{k_1}{k_2} [B]$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad global:

$$r_{A_2B} = k_1 [A][B]$$

Ecuación que coincide con la experimental.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	La ecuación cinética
Materia	Arrhenius

Los estudios experimentales de una descomposición específica de **A** en un reactor discontinuo usando unidades de presión muestran exactamente la misma velocidad a dos temperaturas diferentes:

a 400 K	$-r_A = 2,3 p_A^2$
a 500 K	$-r_A = 2,3 p_A^2$

donde $-r_A$ viene en $\text{mol/m}^2\cdot\text{s}$ y p_A en atm

- Evaluar la energía de activación utilizando estas unidades
- Transformar las ecuaciones de velocidad a unidades de concentración y luego evaluar la energía de activación.

NOTA: La presión no es excesivamente elevada, por lo que puede ser utilizada la ecuación de estado de los gases ideales.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

a.) $E = 0$

b.) $E = 7.417 \text{ J/mol}$

C&A02-60
1/2

a.) Si se considera la variación del coeficiente cinético según la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

y se aplica a las dos temperaturas:

$$k_1 = k_0 e^{-\frac{E}{RT_1}}$$

$$k_2 = k_0 e^{-\frac{E}{RT_2}}$$

es decir:

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

o de forma linealizada:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Como $k_1 = k_2$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \ln \frac{2,3}{2,3} = \ln 1 = 0$$

lo que implica que:

$$E = 0$$

b.) Transformando las unidades de la ecuación cinética:

$$-r_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] = k \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}^2} \right] P_A^2 [\text{atm}^2]$$

Teniendo en cuenta la ecuación de los gases:

$$P_A = \frac{n_A}{V} RT = C_A RT$$

$$-r_A = k R^2 T^2 C_A^2 = k' C_A^2$$

CQA02-60

2/2

riendo:

$$k' = k \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}^2} \right] (0,082)^2 \left[\frac{\text{atm} \cdot \ell}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]^2 (10^{-3})^2 \left[\frac{\text{m}^3}{\ell} \right]^2 \frac{1}{\text{s}} [\text{K}]^2$$
$$= (0,082 \cdot 10^{-3})^2 k T^2 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}} \right]$$

Si se aplica ahora la ecuación de Arrhenius a ambas temperaturas:

$$\ln \frac{k_1'}{k_2'} = \ln \frac{k_1 T_1^2}{k_2 T_2^2} = \ln \frac{T_1^2}{T_2^2} = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Es decir (riendo $R = 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$):

$$\ln \left(\frac{400}{500} \right)^2 = -\frac{E}{8,31} \left(\frac{1}{400} - \frac{1}{500} \right)$$

de donde:

$$E = \frac{(8,31)(2) \ln \frac{400}{500}}{\frac{1}{500} - \frac{1}{400}} = 7.417 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Cinética Química Aplicada

Índice de problemas

- Tema 1: Introducción a la Cinética Química Aplicada
 - [Tema 2](#): La ecuación cinética
 - **Tema 3**: Cinética homogénea: Reacciones simples
 - [Tema 4](#): Cinética homogénea: Reacciones múltiples y catalizadas
 - Tema 5: Cinética heterogénea. Transferencia de materia
 - [Tema 6](#): Cinética heterogénea fluido - fluido
 - [Tema 7](#): Cinética heterogénea fluido - sólido
 - [Tema 8](#): Cinética heterogénea catalítica
 - [Tema 9](#): Catalizadores sólidos
-

CINETICA QUIMICA APLICADA: PROBLEMAS

Tema 03

<u>Problema CQA03-01</u>	<u>Problema CQA03-02</u>	<u>Problema CQA03-03</u>
<u>Problema CQA03-04</u>	<u>Problema CQA03-05</u>	<u>Problema CQA03-06</u>
<u>Problema CQA03-07</u>	<u>Problema CQA03-08</u>	<u>Problema CQA03-09</u>
<u>Problema CQA03-10</u>	<u>Problema CQA03-11</u>	<u>Problema CQA03-12</u>
<u>Problema CQA03-13</u>	<u>Problema CQA03-14</u>	<u>Problema CQA03-15</u>
<u>Problema CQA03-16</u>	<u>Problema CQA03-17</u>	<u>Problema CQA03-18</u>
<u>Problema CQA03-19</u>	<u>Problema CQA03-20</u>	<u>Problema CQA03-21</u>
<u>Problema CQA03-22</u>	<u>Problema CQA03-23</u>	<u>Problema CQA03-24</u>
<u>Problema CQA03-25</u>	<u>Problema CQA03-26</u>	<u>Problema CQA03-27</u>
<u>Problema CQA03-28</u>	<u>Problema CQA03-29</u>	<u>Problema CQA03-30</u>
<u>Problema CQA03-31</u>	<u>Problema CQA03-32</u>	<u>Problema CQA03-33</u>

<u>Problema CQA03-34</u>	<u>Problema CQA03-35</u>	<u>Problema CQA03-36</u>
<u>Problema CQA03-37</u>	<u>Problema CQA03-38</u>	<u>Problema CQA03-39</u>
<u>Problema CQA03-40</u>	<u>Problema CQA03-41</u>	<u>Problema CQA03-42</u>
<u>Problema CQA03-43</u>	<u>Problema CQA03-44</u>	<u>Problema CQA03-45</u>
<u>Problema CQA03-46</u>	<u>Problema CQA03-47</u>	<u>Problema CQA03-48</u>
<u>Problema CQA03-49</u>	<u>Problema CQA03-50</u>	<u>Problema CQA03-51</u>
<u>Problema CQA03-52</u>	<u>Problema CQA03-53</u>	<u>Problema CQA03-54</u>
<u>Problema CQA03-55</u>	<u>Problema CQA03-56</u>	<u>Problema CQA03-57</u>
<u>Problema CQA03-58</u>	<u>Problema CQA03-59</u>	<u>Problema CQA03-60</u>
<u>Problema CQA03-61</u>	<u>Problema CQA03-62</u>	<u>Problema CQA03-63</u>
<u>Problema CQA03-64</u>	<u>Problema CQA03-65</u>	<u>Problema CQA03-66</u>
<u>Problema CQA03-67</u>	<u>Problema CQA03-68</u>	<u>Problema CQA03-69</u>
<u>Problema CQA03-70</u>	<u>Problema CQA03-71</u>	

[Volver](#)

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema Cinética homogénea

Materia Integral, sin tabla, irreversible, concentración

Calcúlese la velocidad de reacción cuando $C_A = 10 \text{ mol/l}$, si

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{min}}$$

cuando $C_A = 1 \text{ mol/l}$.

Nota: Se desconoce el orden de reacción.

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_A = 0,2 (10)^n$$

El valor de $-r_A$ no podrá calcularse si no se conoce el orden de reacción.

Si se desconoce el orden de la reacción, se podría imponer una reacción irreversible de orden n :

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n$$

Cuando

$$C_A = 1 \text{ mol/l}$$

$$-r_A = 0,2 \text{ mol/l}$$

$$k = \frac{0,2}{(1)^n} = 0,2$$

Luego la ecuación cinética sería:

$$-r_A = 0,2 C_A^n$$

Cuando $C_A = 10 \text{ mol/l}$ no se podrá calcular la velocidad, ya que no se conoce el orden. El problema no está definido, ya que según el orden de la reacción el resultado sería diferente:

$$\text{Orden } 0 : -r_A = k = 0,2 \text{ mol/l.s}$$

$$\text{Orden } 1 : -r_A = k C_A = (0,2)(10) = 2 \text{ mol/l.s}$$

$$\text{Orden } 2 : -r_A = k C_A^2 = (0,2)(10)^2 = 20 \text{ mol/l.s}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, irreversible, concentración

Un líquido **A** se descompone, efectuándose la conversión del 50% de **A** en 5 minutos. Calcúlese el tiempo adicional necesario para que la conversión sea del 75% si:

- a) La cinética es de primer orden.
- b) La cinética es de segundo orden.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

a.) $\Delta t = 5 \text{ min}$

b.) $\Delta t = 10 \text{ min}$

Cinética irreversible de primer orden:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A$$

Forma integrada:

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k t$$

o bien:

$$\ln \frac{1}{1-x_A} = k t$$

En 5 min : $x_A = 0,5$

$$k = \frac{1}{5} \ln \frac{1}{1-0,5} = 0,139 \text{ min}^{-1}$$

Cuando la conversión es $x_A = 0,75$

$$t = \frac{1}{0,139} \ln \frac{1}{1-0,75} = 10 \text{ min}$$

Luego el tiempo adicional será:

$$\Delta t = 10 - 5 = 5 \text{ min}$$

Cinética irreversible de segundo orden:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^2$$

Forma integrada:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k t$$

o bien:

$$\frac{x_A}{1-x_A} = C_{A0} k t$$

En 5 min: $x_A = 0,5$

$$k_{A0} = \frac{1}{5} \frac{0,5}{1-0,5} = 0,2 \text{ min}^{-1}$$

Cuando la conversión es $x_A = 0,75$:

$$t = \frac{1}{0,2} \frac{0,75}{1-0,75} = 15 \text{ min}$$

luego el tiempo adicional será:

$$\Delta t = 15 - 5 = 10 \text{ min}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, irreversible, concentración

Se ha encontrado experimentalmente que en 10 minutos se convierte en producto el 75% de un líquido reactivo con un orden de reacción igual a $1/2$. Calcúlese la cantidad convertida en media hora.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

En media hora se convierte el 100%.

CQA03-03
1/2

Cinética irreversible de orden individual $n=0,5$:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n$$

Forma integrada:

$$C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = (n-1) k t$$

o bien:

$$(1-x_A)^{1-n} - 1 = C_{A0}^{n-1} (n-1) k t$$

Para $n=0,5$

$$(1-x_A)^{0,5} - 1 = -0,5 C_{A0}^{-0,5} k t$$

En 10 min: $x_A = 0,75$

$$C_{A0}^{-0,5} k = - \frac{(1-0,75)^{0,5} - 1}{(0,5)(10)} = 0,10$$

En 30 min:

$$(1-x_A)^{0,5} - 1 = -(0,5)(0,10)(30)$$

$$(1-x_A)^{0,5} = -0,5$$

$$x_A = 1 - (-0,5)^2 = 0,75$$

Obsérvese que el resultado es absurdo, ya que la conversión no pueda mantenerse constante con el transcurso del tiempo.

Efectivamente, la ecuación cinética de orden fraccionario sólo es un planteamiento matemático que sólo podría reproducir el comportamiento experimental a un cierto intervalo de condiciones, pero no habría de satisfacerse necesariamente en otros.

Si se calcula el tiempo en que se alcanza la conversión total, es decir, $x_A = 1$:

$$-1 = -(0,5)(0,10) t$$

$$t = 20 \text{ min}$$

Se podrá afirmar que la cantidad convertida en 30 minutos será del 100%.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, irreversible, concentración

En una polimerización en fase gaseosa y a temperatura constante, desaparece el 20% de monómero en 34 minutos, partiendo de la concentración inicial del monómero de 0,04 mol/l y también de 0,8 mol/l. Calcúlese la velocidad de desaparición del monómero.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_A = 5,88 \cdot 10^{-3} \text{ GA}$$

CQAD3-04
1/2

El planteamiento del problema permite suponer que se trata de una cinética de orden n respecto al componente A, es decir:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n$$

Los datos suministrados son de concentraciones iniciales, por lo que cabe aplicar el método de las velocidades iniciales para calcular la velocidad de reacción:

$$(-r_A)_0 = k C_{A0}^n$$

Las concentraciones después de 34 min serán, para $X_A = 0,2$:

$$(C_{A0})_1 = 0,04 \quad C_{A1} = (0,04)(1-0,2) = 0,032$$

$$(C_{A0})_2 = 0,8 \quad C_{A2} = (0,8)(1-0,2) = 0,64$$

Las velocidades iniciales se calcularán como relación de incrementos en el intervalo de tiempo considerado, es decir:

$$-r_{A0} = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

$$(-r_{A0})_1 = \frac{\Delta C_{A1}}{\Delta t} = \frac{0,04 - 0,032}{34} = 2,353 \cdot 10^{-4}$$

$$(-r_{A0})_2 = \frac{\Delta C_{A2}}{\Delta t} = \frac{0,8 - 0,64}{34} = 4,701 \cdot 10^{-3}$$

}, por tanto:

$$2,353 \cdot 10^{-4} = k (0,04)^n$$

$$4,701 \cdot 10^{-3} = k (0,8)^n$$

Dividiendo:

$$\frac{2,353 \cdot 10^{-4}}{4,701 \cdot 10^{-3}} = \left(\frac{0,04}{0,8} \right)^n$$

$$\log 0,05 = n \log 0,05$$

$$n = 1$$

7, por tanto:

$$k = \frac{2,353 \cdot 10^{-4}}{0,04} = 5,88 \cdot 10^{-3}$$

La ecuación cinética será pues:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = 5,88 \cdot 10^{-3} C_A$$

Para comprobar que la ecuación es de primer orden, se contrasta su forma integrada con los datos iniciales:

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = kt$$

o bien:

$$\ln \frac{1}{1-x_A} = kt$$

Aplicando a los datos:

$$t = \frac{\ln \frac{1}{1-0,2}}{5,88 \cdot 10^{-3}} = 37,95 \text{ min}$$

Obsérvese que el valor obtenido para el tiempo es un 11,6% superior al original. Esto probablemente es debido a que se ha tomado el intervalo para calcular la velocidad inicial muy grande, lo cual induce a errores, ya que la pendiente de la curva de concentración con el tiempo varía a lo largo del intervalo considerado.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, irreversible, concentración

En un reactor discontinuo, un reactivo ($C_{AO} = 1 \text{ mol/l}$) alcanza la conversión del 80% en 8 minutos, y se necesitan 18 minutos para que la conversión sea del 90 %. Dedúzcase una ecuación cinética que represente esta reacción.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_A = 0,5 \text{ g}^2$$

El planteamiento del problema permite suponer que se trata de una cinética de orden n respecto al componente A, es decir:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n$$

Forma integrada:

$$C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = (n-1) k t$$

o bien:

$$(1-x_A)^{1-n} - 1 = C_{A0}^{n-1} (n-1) k t$$

Aplicando esta ecuación a los datos ($C_{A0}=1$):

$$t = 8 \text{ min } C_A = 0,8 : (1-0,8)^{1-n} - 1 = (n-1)(8) k$$

$$t = 18 \text{ min } C_A = 0,9 : (1-0,9)^{1-n} - 1 = (n-1)(18) k$$

Dividiendo:

$$\frac{(1-0,8)^{1-n} - 1}{(1-0,9)^{1-n} - 1} = \frac{8}{18}$$

Por iteración (Hoja de cálculo "Tools/Solve for") se obtiene:

$$n = 2$$

Sustituyendo n en la primera ecuación:

$$(1-0,8)^{1-2} - 1 = (2-1)(8) k$$

$$k = \frac{(1-0,8)^{-1} - 1}{8} = 0,5$$

Por tanto, la ecuación cinética será:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = 0,5 C_A^2$$

Para comprobar la suposición inicial se obtiene la ecuación integrada:

$$\frac{x_A}{1-x_A} = 0,5 C_{A0} t$$

7 con los datos del problema ($C_{A0} = 1$):
 $x = 0,8$

$$t = \frac{0,8}{1-0,8} \frac{1}{0,5} = 8 \text{ min}$$

$x = 0,9$

$$t = \frac{0,9}{1-0,9} \frac{1}{0,5} = 18 \text{ min}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, irreversible, concentración

Un hombre metódico va todos los viernes por la noche a una casa de juego con su sueldo semanal de 3.000 ptas; juega durante 2 horas a un juego de azar; después marcha a su casa y le da a su familia el sueldo menos 750 ptas. Su modo de jugar se puede predecir: siempre apuesta cantidades proporcionales al dinero que tiene y, por tanto, sus pérdidas también son predecibles. La "velocidad de pérdida" de dinero es proporcional al dinero que tiene. Esta semana recibió un aumento de sueldo y jugó durante 3 horas, llegando a su casa con la misma cantidad con que llegaba antes del aumento. Calcúlese el valor de ese aumento.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

Aumento de sueldo: 466 ptas.

CRA03-06

1/A

Modo de jugar: velocidad de pérdida es proporcional al dinero:

$$-\frac{dC}{dt} = kC$$

Forma integrada:

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt$$

Datos iniciales:

$$C_0 = 3000 \text{ ptas}$$

$$t = 2 \text{ h}$$

$$C = 3000 - 750 = 2250 \text{ ptas}$$

De donde:

$$k = \frac{\ln \frac{C_0}{C}}{t} = \frac{\ln \frac{3000}{2250}}{2} = 0,144$$

Esta semana:

$$C_0 = \text{nuevo}$$

$$t = 3 \text{ h}$$

$$C = 2250$$

De donde:

$$\ln \frac{C_0}{2250} = (0,144)(3)$$

$$C_0 = (2250)e^{0,432} = 3466$$

Aumento de dinero:

$$\Delta C_0 = 3466 - 3000 = 466 \text{ ptas}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, irreversible, concentración

El método del período medio para el cálculo de órdenes de reacción puede extenderse a cualquier período de conversión. Aplíquese este método definiendo $t_{1/m}$ como el tiempo necesario para que la concentración de reactivo disminuya a $1/m$ del valor inicial.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$\tau_{1/m} = \frac{m^{1-m} - 1}{h^1(m-1)} C_{AO}^{1-m}$$

El período medio se define para las reacciones irreversibles de orden global n , de ecuación cinética:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k \left(\frac{P}{\alpha}\right)^b C_A^{a+b+\dots}$$

es decir:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k' C_A^n$$

cuya forma integrada es:

$$C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = k'(n-1)t$$

Si se define por extensión $t_{1/n}$ como el tiempo necesario para que la concentración de reactivo disminuya a $1/n$ del valor inicial, se podrá poner:

$$(C_A)_{t_{1/n}} = \frac{C_{A0}}{n}$$

por lo que la ecuación integrada puede ponerse de la forma:

$$\left(\frac{C_{A0}}{n}\right)^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = k'(n-1)t_{1/n}$$

de donde:

$$t_{1/n} = \frac{n^{1-n} - 1}{k'(n-1)} C_{A0}^{1-n}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, irreversible, concentración

A un jugador le gusta acudir a las mesas de juego para descansar. No espera ganar y no gana, de modo que elige juegos en los cuáles las pérdidas sean una fracción pequeña del dinero apostado. Juega sin interrupción y sus apuestas son proporcionales al dinero que tiene. Si a la ruleta tarda 4 horas en perder la mitad de su dinero y necesita 2 horas para perder la mitad de su dinero jugando a los dados, ¿cuánto tiempo puede jugar simultáneamente a ambos juegos si empieza con 10.000 ptas. y se retira cuando le quedan 100 ptas., justamente lo necesario para comer unos bocadillos y pagar el transporte de vuelta a su casa?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$t = 8,86 \text{ h}$$

El capital que posee el jugador, C , lo pierde a la ruleta con una velocidad:

$$-\left(\frac{dC}{dt}\right)_R = k_R C$$

y a los dados:

$$-\left(\frac{dC}{dt}\right)_D = k_D C$$

La forma integrada para ambas ecuaciones será:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k t$$

siendo C_0 el capital inicial.

Con los datos para la ruleta:

$$C = \frac{C_0}{2}$$

$$t = 4$$

$$\ln \frac{C_0}{C_0/2} = 4 k_R$$

$$k_R = \frac{\ln 2}{4} = 0,173$$

Con los datos para los dados:

$$C = \frac{C_0}{2}$$

$$t = 2$$

$$\ln \frac{C_0}{C_0/2} = 2 k_D$$

$$k_D = \frac{\ln 2}{2} = 0,347$$

Cuando juega simultáneamente a ambos juegos:

$$-\frac{dC}{dt} = \left(-\frac{dC}{dt}\right)_R + \left(-\frac{dC}{dt}\right)_D = (k_R + k_D) C$$

cuya forma integrada es:

$$\ln \frac{C_0}{C} = (k_R + k_D) t$$

CQAD3-08
2/2

Según los datos del problema:

$$C_0 = 10.000$$

$$C = 100$$

$$\ln \frac{10.000}{100} = (0,173 + 0,347) t$$

de donde:

$$t = \frac{\ln 100}{0,52} = 8,86 \text{ h}$$

Nota: Bajo el punto de vista cinético se puede considerar este problema como una cinética de dos reacciones de primer orden en paralelo.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, irreversible, concentración

Para la descomposición del etano a 620 °C, dedúzcase 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 del etano puro es 7,7 mol/s, pero cuando están presentes 85,26% de inertes la velocidad de descomposición desciende a 2,9 mol/s.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_A = 0,735 C_A^{0,51} \quad [\text{mol}, \text{l}, \text{s}]$$

Los datos del problema corresponden a velocidades iniciales en función de la concentración:

$(-r_A)_0$	(C_{A0})
7,7	100
2,9	$100 - 85,26 = 14,74$

Como se trata de una descomposición de un reactivo, se podrá suponer que se trata de una cinética de orden n respecto al reactivo:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n$$

Referida a velocidades iniciales:

$$(-r_A)_0 = k (C_{A0})^n$$

Aplicando los datos:

$$\begin{aligned} 7,7 &= k (100)^n \\ 2,9 &= k (14,74)^n \end{aligned}$$

$$\text{Dividiendo: } \frac{7,7}{2,9} = \left(\frac{100}{14,74} \right)^n$$

Aplicando logaritmos:

$$\log(2,655) = n \log(6,784)$$

$$\text{De donde: } n = \frac{\log(2,655)}{\log(6,784)} = 0,51$$

Substituyendo para obtener k :

$$k = \frac{7,7}{(100)^{0,51}} = 0,735$$

Por tanto, la ecuación cinética será:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = 0,735 C_A^{0,51}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, irreversible, concentración, Arrhenius

Una reacción transcurre en un 30 % en 30 minutos a 25 °C, y en 5 minutos a 40 °C. Estimar su energía de activación suponiendo una reacción de segundo orden.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$E = 22.138 \text{ cal/mol}$$

CQAD3-10
1/1

Si la reacción es de segundo orden:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^2$$

Forma integrada:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt$$

utilizando conversiones:

$$\frac{x_A}{1-x_A} = C_{A0} k t$$

El coeficiente cinético vendrá dado por la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

Por tanto:

$$\frac{x_A}{1-x_A} = C_{A0} k_0 e^{-E/RT} t$$

Para 25°C (298 K):

$$\begin{aligned} x_A &= 0,3 \\ t &= 30 \text{ min} \end{aligned} \quad \frac{0,3}{0,7} = 30 C_{A0} k_0 e^{-\frac{E}{R} \frac{1}{298}}$$

Para 40°C (313 K):

$$\begin{aligned} x_A &= 0,3 \\ t &= 5 \text{ min} \end{aligned} \quad \frac{0,3}{0,7} = 5 C_{A0} k_0 e^{-\frac{E}{R} \frac{1}{313}}$$

Dividiendo ambas ecuaciones:

$$1 = \frac{30}{5} e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{313} \right)}$$

Aplicando logaritmos neperianos ($R = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$):

$$0 = 1,792 - \frac{1,608 \cdot 10^{-4}}{1,987} E$$

De donde:

$$E = 22.138 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, irreversible, concentración, Arrhenius

Una disolución acuosa de acetato de etilo debe saponificarse con hidróxido sódico. La concentración inicial de acetato de etilo es de 5 g/l y la de sosa 0,1 N. Los valores del coeficiente cinético para dos temperaturas son los siguientes:

Temperatura (°C)	0	20
k [l/(molmin)]	23,5	92,4

La reacción es esencialmente irreversible.

Calcular el tiempo requerido para saponificar el 95% del éster a 40°C.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$t = 0,2 \text{ min}$$

Los datos del coeficiente cinético en función de la temperatura permiten obtener los parámetros de la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

$$\text{A } 0^\circ\text{C} (273\text{ K}) \quad 23,5 = k_0 e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{273} \right)}$$

$$\text{A } 20^\circ\text{C} (293\text{ K}) \quad 92,4 = k_0 e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{293} \right)}$$

$$\frac{23,5}{92,4} = e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{293} \right)}$$

Aplicando logaritmos neperianos ($R = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$):

$$1,369 = \frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{1,987} E$$

De donde:

$$E = 10.880 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Sustituyendo en la primera de las ecuaciones:

$$23,5 = k_0 e^{-\frac{10.880}{(1,987)(273)}}$$

de donde:

$$k_0 = 1,21 \cdot 10^{10} \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{min}}$$

Por tanto, la ecuación de Arrhenius quedará:

$$k = 1,21 \cdot 10^{10} e^{-\frac{5.476}{T}}$$

Si la reacción ocurre a 40°C (313 K):

$$k = 1,21 \cdot 10^{10} e^{-\frac{5.476}{313}} = 305,3 \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{min}}$$

Según las unidades del coeficiente cinético, la reacción será de segundo orden:



$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A C_B$$

Considerando $M = \frac{C_B}{C_A}$ se obtiene la forma integrada:

$$\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)} = (M - 1) C_{A0} k t$$

Cálculo de concentraciones iniciales:

$$\text{AcEt} (\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2; p_m = 73) \quad C_{A0} = \frac{5}{73} = 0,069 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

NaOH

$$C_{B0} = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}} = \frac{0,1}{0,069} = 1,46$$

Por tanto, para una conversión de $x_A = 0,95$:

$$\ln \frac{1,46 - 0,95}{1,46(1 - 0,95)} = (1,46 - 1)(0,069)(305,3) t$$

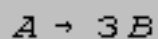
de donde:

$$t = 0,2 \text{ min}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, irreversible, presión total

La reacción homogénea en fase gaseosa de primer orden irreversible:



tiene un coeficiente cinético:

$$k = 0,5 \text{ min}^{-1}$$

Calcular la presión total en un reactor de volumen constante al cabo de 1, 2 y 4 minutos para las siguientes condiciones iniciales:

- a) Producto **A** puro a 10 atm. de presión.
- b) Mezcla de 10% de **A** y 90% de inerte, en moles, a una presión de 10 atm.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

a.) $t = 1 \text{ min}$ $\pi = 17,87 \text{ atm}$
 $t = 2 \text{ min}$ $\pi = 22,64 \text{ atm}$
 $t = 4 \text{ min}$ $\pi = 27,29 \text{ atm}$

b.) $t = 1 \text{ min}$ $\pi = 10,79 \text{ atm}$
 $t = 2 \text{ min}$ $\pi = 11,26 \text{ atm}$
 $t = 4 \text{ min}$ $\pi = 11,73 \text{ atm}$

Si la reacción es de primer orden irreversible, su ecuación cinética será:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A$$

Forma integrada:

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = kt$$

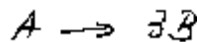
o bien:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-kt}$$

Teniendo en cuenta la ecuación de estado de los gases ideales ($P_i = C_i RT$):

$$\frac{P_A}{P_{A0}} = e^{-kt}$$

Como los resultados se piden en presiones totales hay que transformar los valores de concentración a presiones totales:



$$P_A = P_{A0} - \frac{a}{\Delta n} (\pi - \pi_0)$$

$$a = 1$$

$$\Delta n = 3 - 1 = 2$$

$$P_A = P_{A0} - \frac{1}{2} (\pi - \pi_0)$$

de donde:

$$\frac{P_A}{P_{A0}} = 1 - \frac{1}{2P_{A0}} (\pi - \pi_0)$$

Entonces en la forma integrada de la ecuación cinética:

$$1 - \frac{1}{2P_{A0}} (\pi - \pi_0) = e^{-kt}$$

de donde:

$$\pi = \pi_0 + 2P_{A0}(1 - e^{-kt})$$

a.) $\overline{P}_0 = 10 \text{ atm}$

$f_A = 1$ de donde $P_{A0} = \overline{P}_0$

f , por tanto:

$$\overline{P} = 10 \left[1 + 2(1 - e^{-0.5t}) \right]$$

$t = 1 \text{ min} \quad \overline{P} = 17.87 \text{ atm}$

$t = 2 \text{ min} \quad \overline{P} = 22.64 \text{ atm}$

$t = 4 \text{ min} \quad \overline{P} = 27.29 \text{ atm}$

b.) $\overline{P}_0 = 10 \text{ atm}$

$f_A = 0.1$ de donde $P_{A0} = f_A \overline{P}_0 = (0.1)(10) = 1 \text{ atm}$

f , por tanto:

$$\overline{P} = 10 + 2(1 - e^{-0.5t})$$

$t = 1 \text{ min} \quad \overline{P} = 10.79 \text{ atm}$

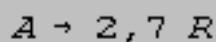
$t = 2 \text{ min} \quad \overline{P} = 11.26 \text{ atm}$

$t = 4 \text{ min} \quad \overline{P} = 11.73 \text{ atm}$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, irreversible, presión total

En un reactor a volumen constante se lleva a cabo la descomposición homogénea en fase gaseosa:



Operando a temperatura constante y partiendo de una mezcla con 80% de **A** y 20% de inertes, se obtienen los siguientes datos:

Tiempo (min)	0	1
Presión total (atm)	1	1,5

Calcular la presión total al cabo de 1 minuto en los casos siguientes:

- a) Partiendo de **A** puro a una presión de 10 atm.
- b) Partiendo de una mezcla de **A** con inerte, en la que la presión parcial de **A** es de 1 atm. y la de inerte de 9 atm.

Considérese para ambos casos:

- i) Reacción de orden cero.
- ii) Reacción de primer orden.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

- a.) i) $\pi = 10,5 \text{ atm}$
 ii) $\pi = 16,25 \text{ atm}$
- b.) i) $\pi = 10,5 \text{ atm}$
 ii) $\pi = 10,63 \text{ atm}$

Si la reacción es de orden cero, su ecuación cinética será:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_0$$

Forma integrada:

$$C_{A0} - C_A = k_0 t$$

o bien:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - \frac{k_0}{C_{A0}} t$$

Teniendo en cuenta la ecuación de estado de los gases ideales ($P_i = C_i RT$)

$$\frac{P_A}{P_{A0}} = 1 - \frac{k_0 RT}{P_{A0}} t = 1 - \frac{k_0'}{P_{A0}} t$$

Si la reacción es de primer orden, su ecuación cinética será:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$$

Forma integrada:

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k_1 t$$

o bien:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-k_1 t}$$

Teniendo en cuenta la ecuación de estado de los gases ideales:

$$\frac{P_A}{P_{A0}} = e^{-k_1 t}$$

Como los resultados se piden en presiones totales, hay que transformar los valores de concentración a presiones totales:

$$A \rightarrow 2,7 R$$

$$P_A = P_{A0} - \frac{a}{\Delta n} (\pi - \pi_0)$$

$$a = 1$$

$$\Delta n = 2,7 - 1 = 1,7$$

De donde:

$$P_A = P_{A0} - \frac{1}{1,7} (\pi - \pi_0)$$

O bien:

$$\frac{P_A}{P_{A0}} = 1 - \frac{1}{1,7 P_{A0}} (\pi - \pi_0)$$

Sustituyendo en las formas integradas de las ecuaciones cinéticas:

Orden cero: $1 - \frac{1}{1,7 P_{A0}} (\pi - \pi_0) = 1 - \frac{k_0'}{P_{A0}} t$

de donde:

$$\pi = \pi_0 + 1,7 k_0' t$$

Primer orden:

$$1 - \frac{1}{1,7 P_{A0}} (\pi - \pi_0) = e^{-k_1 t}$$

de donde:

$$\pi = \pi_0 + 1,7 P_{A0} (1 - e^{-k_1 t})$$

Para poder aplicar estas ecuaciones es necesario conocer los coeficientes cinéticos, para lo que se dan los datos de la medida del 80% de A:

$$\pi_0 = 1 \text{ atm}$$

$$P_{A0} = \gamma_A \pi_0 = (0,8)(1) = 0,8 \text{ atm}$$

Para la reacción de orden cero:

$$1,5 = 1 + (1,7)(1) k_0'$$

de donde:

$$k_0' = 0,294$$

Para la reacción de primer orden:

$$1,5 = 1 + (1,7)(0,8)(1 - e^{-k_1 t})$$

de donde:

$$k_1 = 0,458$$

Las ecuaciones cinéticas integradas quedarán, pues, de la forma:

Orden cero:

$$\pi = \pi_0 + 0,5 t$$

Primer orden:

$$\pi = \pi_0 + 1,7 P_{A0} (1 - e^{-0,458 t})$$

a.) Condiciones de partida:

$$\pi_0 = 10 \text{ atm}$$

$$f_A = 1 \quad \text{de donde } P_{A0} = 10 \text{ atm}$$

Orden cero a $t = 1 \text{ min}$:

$$\pi = 10,5 \text{ atm}$$

Primer orden a $t = 1 \text{ min}$:

$$\pi = 16,25 \text{ atm}$$

b.) Condiciones de partida:

$$\pi_0 = 10 \text{ atm}$$

$$P_{A0} = 1 \text{ atm}$$

Orden cero a $t = 1 \text{ min}$:

$$\pi = 10,5 \text{ atm}$$

Primer orden a $t = 1 \text{ min}$:

$$\pi = 10,63 \text{ atm}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, reversible, concentración

En un reactor discontinuo se efectúa la reacción reversible de primer orden en fase líquida:



con:

$$C_{Ao} = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$
$$C_{Ro} = 0$$

Calcúlese la ecuación cinética de esta reacción, si en 8 minutos se alcanza una conversión del 33,3% y la conversión de equilibrio es del 66,7%.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Volver al enunciado del problema](#)

$$\sim r_A = 5,78 \cdot 10^{-2} C_A - 2,89 \cdot 10^{-2} C_R$$

La ecuación cinética para la reacción



Es:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R$$

Definiendo la relación molar:

$$M = \frac{C_{R0}}{C_{A0}}$$

y las condiciones de equilibrio:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{M + x_{Ae}}{1 - x_{Ae}}$$

Forma integrada:

$$-\ln\left(1 - \frac{x_A}{x_{Ae}}\right) = \frac{M+1}{M+x_{Ae}} k_1 t$$

En las condiciones del problema:

$$x_A = 1/3$$

$$-\ln\left(1 - \frac{1/3}{2/3}\right) = \frac{1}{2/3} (8) k_1$$

$$x_{Ae} = 2/3$$

$$t = 8$$

De donde:

$$M = \frac{0}{0,5} = 0$$

$$k_1 = 5,78 \cdot 10^{-2}$$

Aplicando las condiciones de equilibrio:

$$\frac{5,78 \cdot 10^{-2}}{k_2} = \frac{2/3}{1 - 2/3}$$

de donde:

$$k_2 = 2,89 \cdot 10^{-2}$$

y la ecuación cinética será:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = 5,78 \cdot 10^{-2} C_A - 2,89 \cdot 10^{-2} C_R$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, reversible, concentración

La velocidad de esterificación del ácido acético y el alcohol se aumenta usando HCl como catalizador homogéneo. A 100 °C, las velocidades (mo/lmin) de la reacción directa e inversa son las siguientes:

Reacción directa:

$$r = k C_H C_{OH} \quad k = 4,76 \cdot 10^{-4} \frac{l}{mol \cdot min}$$

Reacción inversa:

$$r' = k C_E C_W \quad k' = 1,63 \cdot 10^{-4} \frac{l}{mol \cdot min}$$

donde:

C_H : concentración de ácido acético

C_{OH} : concentración de alcohol

C_E : concentración de éster

C_W : concentración de agua

Una mezcla inicial consiste de masas iguales de una disolución acuosa al 90% en peso de ácido y otra al 69% en peso de etanol . Suponiendo condiciones de volumen constante, calcúlese la conversión de ácido a éster para varios tiempos de reacción. Suponiendo completa la miscibilidad, estímesese la conversión en equilibrio.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

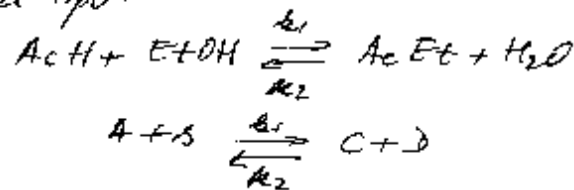
[Volver al enunciado del problema](#)

$$X_A = \frac{X_{Ae} (e^{\alpha t} - 1)}{1 - 2X_{Ae} + e^{\alpha t}}$$

siendo: $\alpha = 2CA_0 k \left(\frac{1}{X_{Ae}} - 1 \right)$

$$X_{Ae} = 0,631$$

La reacción es del tipo:



$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_C C_D$$

Cálculo de las concentraciones iniciales:

$$A: 90\% \text{ peso} = \frac{90g}{100g} (p=1) = 900 \frac{g}{L}$$

$$B: 69\% \text{ peso} = \frac{69g}{100g} (p=1) = 690 \frac{g}{L}$$

Masas iguales de ambas disoluciones ($V_{\text{total}} = 2L$):

$$[A] = \frac{900}{2} = 450 \frac{g}{L} \quad (C_2H_4Cl_2; p_m = 60) = 7,5 \frac{\text{mol}}{L}$$

$$[B] = \frac{690}{2} = 345 \frac{g}{L} \quad (C_2H_6O; p_m = 46) = 7,5 \frac{\text{mol}}{L}$$

Al ser iguales las concentraciones iniciales se puede poner:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^2 + k_2 C_C C_D$$

o bien, como conversiones:

$$\frac{dX_A}{dt} = k_1 C_{A0} (1-X_A)^2 + k_2 C_{A0} X_A^2$$

La constante de equilibrio será:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \left[\frac{C_C C_D}{C_A C_B} \right]_{eq} = \frac{(C_{A0} X_{Ae})^2}{[C_{A0} (1-X_{Ae})]^2} = \left(\frac{X_{Ae}}{1-X_{Ae}} \right)^2$$

de donde:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{4,76 \cdot 10^{-4}}{1,63 \cdot 10^{-4}} = 2,92$$

$$X_{Ae} = \frac{K^{1/2}}{1+K^{1/2}} = 0,631$$

la forma integrada de la ecuación cinética será:

$$\ln \frac{x_{\infty} - (2x_{\infty} - 1)x_A}{x_{\infty} - x_A} = 2k_0 k_1 \left(\frac{1}{x_{\infty}} - 1 \right) t$$

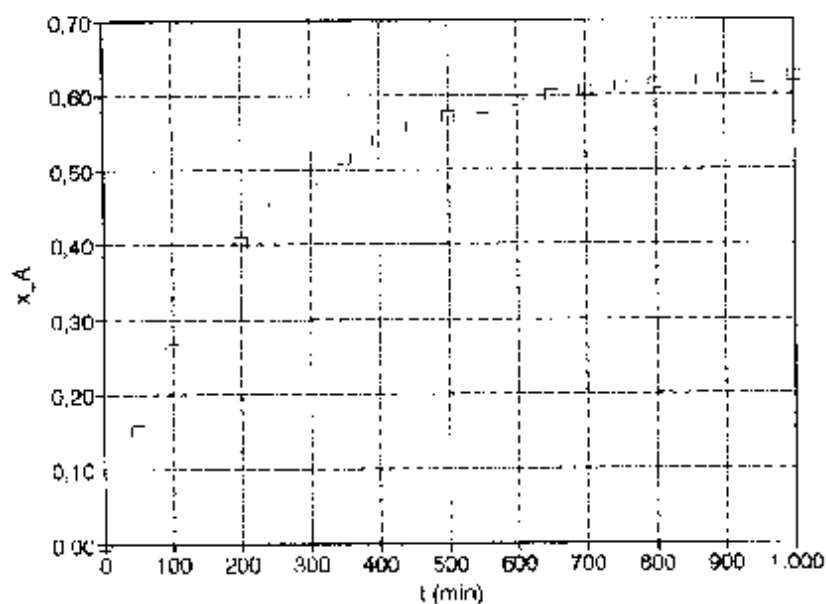
de donde, despejando la conversión $\left[\alpha = 2k_0 k_1 \left(\frac{1}{x_{\infty}} - 1 \right) \right]$:

$$x_A = \frac{x_{\infty} (e^{\alpha t} - 1)}{1 - 2x_{\infty} + e^{\alpha t}}$$

Clave problema: CQA03-15

Segundo orden reversible

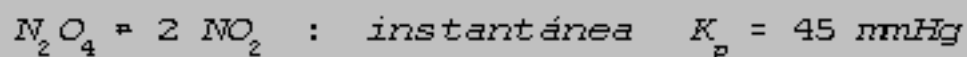
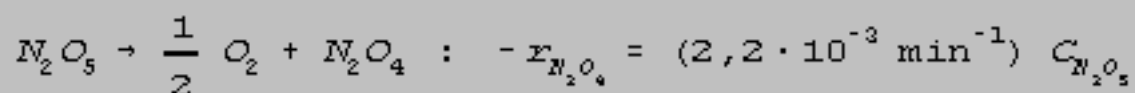
	t (min)	x _A
C _{Ac} =	0	0
7,50	50	0,150998
k ₁ =	100	0,260298
4,76E-04	150	0,341513
k ₂ =	200	0,403043
1,63E-04	250	0,450345
K =	300	0,487123
2,92	350	0,515967
x _{Ae} =	400	0,538746
0,63	450	0,556831
?	500	0,571252
4,18E-03	550	0,58279
	600	0,592047
	650	0,59949
	700	0,605485
	750	0,610321
	800	0,614226
	850	0,617382
	900	0,619936
	950	0,622002
	1000	0,623676



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, reversible, concentración

El pentóxido de nitrógeno se descompone del modo siguiente:



Calcúlense las presiones parciales de los constituyentes en un reactor de volumen constante, después de 6,5 horas, si se parte de N_2O_5 puro a la presión atmosférica.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

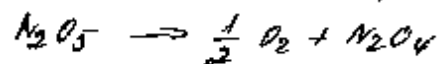
$$P_{N_2O_4} = 372,97 \text{ mm Hg}$$

$$P_{NO_2} = 129,56 \text{ mm Hg}$$

$$P_{O_2} = 218,88 \text{ mm Hg}$$

$$P_{N_2O_5} = 322,25 \text{ mm Hg}$$

Se trata de un sistema de dos reacciones en serie. Sin embargo, al ser la segunda reacción instantánea, la cinética vendrá controlada por la primera. Por tanto, se calculará la conversión del reactivo según la primera reacción y posteriormente se aplicará la condición de equilibrio.



$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A$$

Como el resultado se pide en presiones parciales, teniendo en cuenta la ecuación de estado de los gases ideales ($P_A = C_A RT$) se podrá poner:

$$-r_A = -\frac{dP_A}{dt} = k P_A$$

Forma integrada:

$$\ln \frac{P_{A0}}{P_A} = k t$$

Aplicando los datos del problema:

A puro

$$P_{A0} = 1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$$

$$t = 6,5 \text{ h} = 390 \text{ min}$$

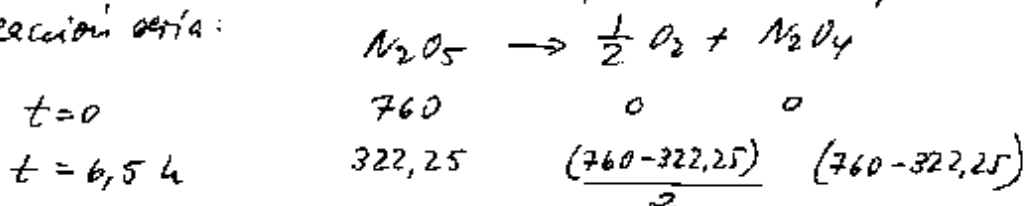
$$k = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$\ln \frac{760}{P_A} = (2,2 \cdot 10^{-3})(390)$$

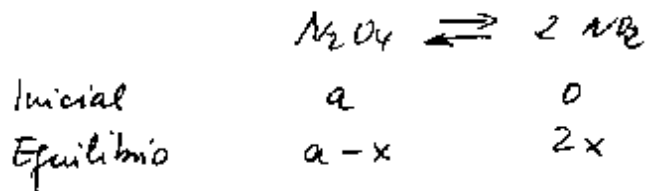
de donde:

$$P_A = \frac{760}{e^{0,858}} = 322,25 \text{ mmHg}$$

La presión parcial de los componentes de la primera reacción sería:



Se considerará ahora el equilibrio, que es instantáneo.
Considerando presiones parciales, ya que se tiene K_p :



Aplicando la definición de constante de equilibrio:

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(2x)^2}{a - x}$$

De donde:

$$4x^2 + K_p x - K_p a = 0$$
$$x = \frac{-K_p \pm \sqrt{K_p^2 + 16 K_p a}}{8}$$

Teniendo en cuenta que a es la concentración de N_2O_4 que se ha obtenido por el estudio cinético:

$$a = 760 - 322,25 = 437,75 \text{ mm Hg}$$

y que, según dato del problema, $K_p = 45 \text{ mm Hg}$:

$$x = \frac{-45 \pm \sqrt{(45)^2 + (16)(45)(437,75)}}{8} = 64,78 \text{ mm Hg}$$

y, por tanto, en el equilibrio:

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 437,75 - 64,78 = 372,97 \text{ mm Hg}$$

$$P_{\text{NO}_2} = (2)(64,78) = 129,56 \text{ mm Hg}$$

y el resto de las componentes:

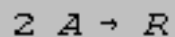
$$P_{\text{O}_2} = \frac{760 - 322,25}{2} = 218,88 \text{ mm Hg}$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_5} = 322,25 \text{ mm Hg}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, irreversible, volumen variable

Calcúlese el coeficiente cinético para la desaparición de **A** en la reacción de primer orden en fase gaseosa:



si la presión se mantiene constante y el volumen de la mezcla reaccionante disminuye el 20% en 3 minutos, cuando la mezcla de partida contiene 80% de **A**.

[RESULTADO](#)

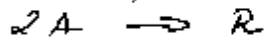
SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$k = 0,231 \text{ min}^{-1}$$

Al producirse un cambio de volumen, será necesario calcular en primer lugar el factor de expansión:



$$\left. \begin{array}{ll} \text{Para } v_0 = 0 & \begin{array}{ll} \text{Componentes} & 0,8 \\ \text{Inerte} & 0,2 \end{array} \end{array} \right\} V_0 = 1$$

$$\left. \begin{array}{ll} \text{Para } v_0 = 1 & \begin{array}{ll} \text{Componentes} & 0 \\ \text{Inerte} & 0,2 \end{array} \end{array} \right\} \begin{array}{l} V = \frac{1}{2}(0,8) + 0,2 = \\ = 0,6 \end{array}$$

$$\varepsilon_A = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{0,6 - 1}{1} = -0,4$$

Como la reacción es de primer orden, su ecuación cinética será:

$$-r_A = \frac{C_{A0}}{1 + \varepsilon_A X_A} \frac{dX_A}{dt} = k C_A$$

Forma integrada:

$$-\ln \left(1 - \frac{V - V_0}{\varepsilon_A V_0} \right) = k t$$

Según los datos del problema:

$$V = 0,8 V_0$$

$$t = 3 \text{ min}$$

$$-\ln \left[1 - \frac{V_0(0,8-1)}{(-0,4) V_0} \right] = 3 k$$

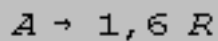
de donde:

$$k = \frac{-\ln \left(1 - \frac{1}{2} \right)}{3} = 0,231 \text{ min}^{-1}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, irreversible, volumen variable

Calcúlese el coeficiente cinético para la desaparición de **A** en la reacción de primer orden en fase gaseosa:



si el volumen de la mezcla reaccionante aumenta un 50% en 4 minutos cuando se parte de **A** puro. La presión total dentro del sistema permanece constante a 1,2 atm. y la temperatura es de 25 °C.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$k = 0,448 \text{ min}^{-1}$$

Al producirse un cambio de volumen será necesario calcular en primer lugar el factor de expansión:



$$\left. \begin{array}{lcl} \text{Para } x_A = 0 & \begin{array}{cc} \text{Componentes} & 1 \\ \text{Inerte} & 0 \end{array} & \end{array} \right\} V_0 = 1$$

$$\left. \begin{array}{lcl} \text{Para } x_A = 1 & \begin{array}{cc} \text{Componentes} & 1,6 \\ \text{Inerte} & 0 \end{array} & \end{array} \right\} V = 1,6$$

$$\epsilon_A = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{1,6 - 1}{1} = 0,6$$

Como la reacción es de primer orden, su ecuación cinética será:

$$-r_A = \frac{C_{A0}}{1 + \epsilon_A x_A} \frac{dC_A}{dt} = k C_A$$

Forma integrada:

$$-\ln \left(1 - \frac{V - V_0}{\epsilon_A V_0} \right) = k t$$

Según los datos del problema:

$$V = 1,5 V_0$$

$$t = 4 \text{ min}$$

$$-\ln \left[1 - \frac{V_0(1,5 - 1)}{(0,6) V_0} \right] = 4 k$$

de donde:

$$k = \frac{-\ln \left(1 - \frac{0,5}{0,6} \right)}{4} = 0,448 \text{ min}^{-1}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, irreversible, volumen variable

Para la reacción de orden cero:



que se efectúa en un reactor de volumen constante, con 20% de inertes, la presión se eleva desde 1 hasta 1,3 atm. en 2 minutos. Para la misma reacción efectuada en un reactor discontinuo de presión constante, ¿cuál es la variación fraccional de volumen en 4 minutos si la alimentación está a 3 atm. y contiene 40 % de inertes?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

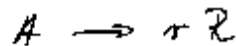
[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$\frac{V}{V_0} = 1,2214$$

Reacción a volumen constante:



$$P_A = P_{A0} - \frac{a}{\Delta n} (\pi - \pi_0)$$

$$a = 1$$

$$\Delta n = r - 1$$

$$P_A = P_{A0} - \frac{1}{r-1} (\pi - \pi_0)$$

Teniendo en cuenta la ecuación de estado de los gases ideales ($P_i = C_i RT$):

$$C_A = C_{A0} - \frac{1}{(r-1)RT} (\pi - \pi_0)$$

Aplicando los datos del problema:

$$\pi_0 = 1$$

$$\pi = 3$$

$$C_A = C_{A0} - \frac{0,3}{(r-1)RT}$$

Como la reacción es de orden cero:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k$$

Forma integrada:

$$C_{A0} - C_A = kt$$

Sustituyendo C_A para el tiempo del problema ($t = 2 \text{ min}$):

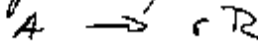
$$C_{A0} - C_{A0} + \frac{0,3}{(r-1)(RT)} = 2k$$

de donde:

$$k = \frac{0,15}{(r-1)(RT)}$$

Reacción a presión constante:

Al producirse un cambio de volumen, será necesario calcular en primer lugar el factor de expansión:



$$\left. \begin{array}{l} \text{Para } v_A = 0 \quad \text{Componente} \quad 0,6 \quad 0 \\ \quad \quad \quad \text{Inerte} \quad 0,4 \end{array} \right\} V_0 = 1$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Para } v_A = 1 \quad \text{Componente} \quad 0 \quad 0,6r \\ \quad \quad \quad \text{Inerte} \quad 0,4 \end{array} \right\} V = 0,6r + 0,4$$

$$\varepsilon_A = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{0,6r + 0,4 - 1}{1} = 0,6(r-1)$$

Como la reacción es de orden cero, su ecuación cinética será:

$$-r_A = \frac{C_{A0}}{1 + \varepsilon_A v_A} \frac{dA}{dt} = k$$

Forma integrada:

$$\frac{C_{A0}}{\varepsilon_A} \ln \frac{V}{V_0} = kt$$

Si la alimentación está a 3 atm y contiene 40% de inerte (60% de A), según la ecuación de estado de los gases ideales y la ley de Dalton:

$$C_{A0} = \frac{P_{A0}}{RT} = f_A \frac{P}{RT} = \frac{(0,6)(3)}{RT} = \frac{1,8}{RT}$$

Por tanto, a $t = 4$ min:

$$\frac{1,8}{(RT)(0,6)(r-1)} \ln \frac{V}{V_0} = \frac{(0,15)(4)}{(r-1)(RT)}$$

de donde:

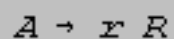
$$\ln \frac{V}{V_0} = \frac{(0,15)(4)(0,6)}{1,8} = 0,2$$

y, por tanto:

$$\frac{V}{V_0} = e^{0,2} = 1,2214$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, irreversible, volumen variable

Para una reacción de orden cero en fase gaseosa homogénea, de estequiometría:



que tiene lugar en un reactor de volumen constante, $V = 1$ cuando $t = 0$ y $V = 1,5$ cuando $t = 1$. Para la misma reacción con la misma composición de la alimentación y la misma presión inicial, que se efectúa en un reactor de presión constante, calcúlese V cuando $t = 1$ si $V = 1$ cuando $t = 0$.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$V = 1,65$$

Reacción a volumen constante:



$$P_A = P_{A0} - \frac{Q}{\Delta n} (\pi - \pi_0)$$

$$Q = 1$$

$$\Delta n = r - 1$$

$$P_A = P_{A0} - \frac{1}{r-1} (\pi - \pi_0)$$

Teniendo en cuenta la ecuación de estado de los gases ideales ($P_i = C_i RT$):

$$C_A = C_{A0} - \frac{1}{(r-1)(RT)} (\pi - \pi_0)$$

Aplicando los datos del problema:

$$\pi_0 = 1$$

$$\pi = 1,5$$

$$C_A = C_{A0} - \frac{0,5}{(r-1)(RT)}$$

Como la reacción es de orden cero:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k$$

Forma integrada:

$$C_{A0} - C_A = k t$$

Sustituyendo C_A para el tiempo del problema ($t = 1 \text{ min}$):

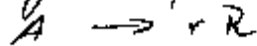
$$C_{A0} - C_{A0} + \frac{0,5}{(r-1)(RT)} = k$$

de donde:

$$k = \frac{0,5}{(r-1)(RT)}$$

Reacción a presión constante:

Al producirse un cambio de volumen, será necesario calcular en primer lugar el factor de expansión:



$$\text{Para } x_A = 0 \quad \left. \begin{array}{ll} \text{Componentes} & 1 \quad 0 \\ \text{Inerte} & 0 \end{array} \right\} V_0 = 1$$

$$\text{Para } x_A = 1 \quad \left. \begin{array}{ll} \text{Componentes} & 0 \quad r \\ \text{Inerte} & 0 \end{array} \right\} V = r$$

$$E_A = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{r - 1}{1} = r - 1$$

Como la reacción es de orden cero, su ecuación cinética será:

$$-r_A = \frac{C_{A0}}{1 + E_A x_A} \frac{dC_A}{dt} = k$$

Forma integrada:

$$\frac{C_{A0}}{E_A} \ln \frac{V}{V_0} = k t$$

Si la alimentación está a 1 atm (se ha supuesto A puro pero el resultado sería el mismo para cualquier composición z_A), considerando la ecuación de estado de los gases ideales:

$$C_{A0} = \frac{P_{A0}}{RT} = \frac{1}{RT}$$

Por tanto, en $t = 1$, siendo $V_0 = 1$ (según dato del problema):

$$\frac{1}{(RT)(r-1)} \ln \frac{V}{1} = \frac{0,5}{(r-1)(RT)}$$

de donde:

$$\ln V = 0,5$$

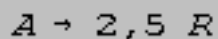
Por tanto:

$$V = e^{0,5} = 1,65$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, irreversible, volumen variable

Cuando la descomposición de primer orden en fase gaseosa homogénea:



se realiza en un reactor isotérmico discontinuo a 2 atm. con un 20% de inertes presentes, el volumen aumenta el 60% en 20 minutos.

Calcúlese el tiempo necesario para que la presión alcance 8 atm., si la presión inicial es 5 atm., 2 de las cuáles se deben a los inertes, si la reacción se efectúa en un reactor de volumen constante.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$t = 31,66 \text{ min}$$

Reacción a presión constante:

Al producirse un cambio de volumen, será necesario calcular en primer lugar el factor de expansión:

$$A \rightarrow 2,5 R$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Para } x_A = 0 \quad \text{Compuestos} \quad 80 \quad 0 \\ \quad \quad \quad \text{Inerte} \quad 20 \end{array} \right\} V_0 = 100$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Para } x_A = 1 \quad \text{Compuestos} \quad 0 \quad (2,5)(80) \\ \quad \quad \quad \text{Inerte} \quad 20 \end{array} \right\} V = (2,5)(80) + 20 = 220$$

$$E_A = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{220 - 100}{100} = 1,2$$

Como la reacción es de primer orden, su ecuación cinética será:

$$-r_A = \frac{C_{A0}}{1 + E_A x_A} \frac{dx_A}{dt} = k C_A$$

Forma integrada:

$$-\ln \left(1 - \frac{V - V_0}{E_A V_0} \right) = k t$$

Según los datos del problema:

$$V = 1,6 V_0$$

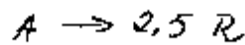
$$t = 20 \text{ min}$$

$$-\ln \left[1 - \frac{V_0 (1,6 - 1)}{(1,2) V_0} \right] = 20 k$$

de donde:

$$k = \frac{-\ln \left(1 - \frac{0,6}{1,2} \right)}{20} = 3,47 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Reacción a volumen constante:



$$P_A = P_{A0} - \frac{a}{\Delta n} (\pi - \pi_0)$$

$$a = 1$$

$$\Delta n = 2,5 - 1 = 1,5$$

$$P_A = P_{A0} - \frac{1}{1,5} (\pi - \pi_0)$$

Como la reacción es de primer orden, su ecuación cinética será:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A$$

O bien, teniendo en cuenta la ecuación de estado de los gases ideales ($P_i = C_i R T$):

$$-r_A = -\frac{dP_A}{dt} = k P_A$$

Forma integrada:

$$\ln \frac{P_{A0}}{P_A} = k t$$

o bien:

$$\ln \frac{P_{A0}}{P_{A0} - \frac{1}{1,5} (\pi - \pi_0)} = k t$$

Según los datos del problema:

$$\pi_0 = 5 \text{ atm}$$

$$P_{A0} = 5 - 2 = 3 \text{ atm}$$

$$\pi = 8 \text{ atm}$$

$$t = \frac{\ln \frac{3}{3 - \frac{1}{1,5} (8 - 5)}}{3,47 \cdot 10^{-2}} = 31,66 \text{ min}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, irreversible, volumen variable

La descomposición en fase gaseosa:



es aproximadamente de segundo orden con respecto a **A**. Cuando se introduce el componente **A** puro a 1 atm en un reactor discontinuo de volumen constante, la presión se eleva un 40% del valor inicial en 3 minutos.

Para un reactor discontinuo de presión constante, calcúlese:

- a) El tiempo necesario para lograr la misma conversión.
- b) El aumento de la fracción de volumen en ese tiempo.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

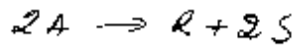
[Página 4](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

a.) $t = 3,897 \text{ min}$

b.) $N = \frac{V - V_0}{V_0} = 0,402$

Reacción a volumen constante:



$$P_A = P_{A0} - \frac{q}{\Delta n} (\pi - \pi_0)$$

$$q = 2$$

$$\Delta n = 3 - 2 = 1$$

$$P_A = P_{A0} - 2(\pi - \pi_0)$$

Como inicialmente se tiene componente A puro:

$$P_{A0} = \pi_0$$

$$P_A = 3\pi_0 - 2\pi$$

Como la reacción es de segundo orden:

$$-r_A = -\frac{d.C_A}{dt} = k.C_A^2$$

Forma integrada:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k.t$$

o bien, en forma de conversiones:

$$\frac{x_A}{1-x_A} = C_{A0} k.t$$

Teniendo en cuenta la ecuación de estado de los gases ideales ($P_i = C_i RT$):

$$\frac{1}{P_A} - \frac{1}{P_{A0}} = \frac{k}{RT} t$$

$$\text{y } \frac{x_A}{1-x_A} = P_{A0} \frac{k}{RT} t$$

Sustituyendo el valor de P_A y teniendo en cuenta que $P_{A0} = \pi_0$.

$$\frac{1}{3\pi_0 - 2\pi} - \frac{1}{\pi_0} = \frac{k}{RT} t$$

Según los datos del problema:

$$\pi_0 = 1 \quad \frac{1}{3 - (2)(1,4)} - \frac{1}{1} = 3 \frac{k}{RT}$$

$$\pi = 1,4 \pi_0$$

$$t = 3 \text{ min}$$

de donde

$$\frac{k}{RT} = \frac{\frac{1}{0,2} - 1}{3} = 1,333$$

Como habrá que comparar conversiones con el reactor a presión constante, de la ecuación integrada en función de las conversiones se puede obtener:

$$X_A = \frac{P_{A0} \frac{k}{RT} t}{1 + P_{A0} \frac{k}{RT} t}$$

Según los datos del problema, $P_{A0} = 1$, y se pondrá el coeficiente cinético de la forma:

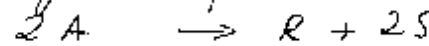
$$k' = \frac{k}{RT}$$

Por tanto, la ecuación anterior quedará como

$$X_A = \frac{k' t}{1 + k' t} \quad (1)$$

Reacción a presión constante:

Al producirse un cambio de volumen, será necesario calcular en primer lugar el factor de expansión:



Para $X_A = 0$	Compuestos	2	0	0	} $V_0 = 2$
	inerte	0			
Para $X_A = 1$	Compuestos	0	1	2	} $V = 3$
	inerte	0			

$$E_A = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{3 - 2}{2} = 0,5$$

Como la reacción es de segundo orden, su ecuación cinética será:

$$-r_A = \frac{C_{A0}}{1 + \varepsilon_A x_A} \frac{dx_A}{dt} = k \cdot C_A^2$$

Forma integrada:

$$\varepsilon_A \ln \left(1 - \frac{V - V_0}{\varepsilon_A V_0} \right) + \frac{(1 + \varepsilon_A)(V - V_0)}{\varepsilon_A V_0 - (V - V_0)} = C_{A0} k t = P_{A0} \frac{k}{RT} t$$

o bien en forma de conversiones:

$$\frac{(1 + \varepsilon_A) x_A}{1 - x_A} + \varepsilon_A \ln (1 - x_A) = C_{A0} k t = P_{A0} \frac{k}{RT} t$$

Según los datos del problema, $P_{A0} = 1$ y se utilizará la definición hecha para k' , con lo que las ecuaciones anteriores quedarían de la forma:

$$\varepsilon_A \ln \left(1 - \frac{V - V_0}{\varepsilon_A V_0} \right) + \frac{(1 + \varepsilon_A)(V - V_0)}{\varepsilon_A V_0 - (V - V_0)} = k' t$$

$$\frac{(1 + \varepsilon_A) x_A}{1 - x_A} + \varepsilon_A \ln (1 - x_A) = k' t \quad (2)$$

El aumento de la fracción de volumen se definirá como:

$$v = \frac{V - V_0}{V_0}$$

Por lo que se podrá simplificar formalmente la primera de las ecuaciones anteriores:

$$\varepsilon_A \ln \left(1 - \frac{v}{\varepsilon_A} \right) + \frac{v(1 + \varepsilon_A)}{\varepsilon_A - v} = k' t \quad (3)$$

- a.) A volumen constante, la conversión obtenida a los 3 minutos será, aplicando la ecuación (1):

$$x_A = \frac{(1,333)(3)}{1 + (1,333)(3)} = 0,80$$

Esta conversión se alcanzará a presión constante en un tiempo calculable aplicando la ecuación (2):

$$\frac{(1+0,5)(0,80)}{1-0,80} + 0,50 \ln(1-0,80) = (1)(1,333) t$$

de donde:

$$t = \frac{6 + 0,5 \ln(0,2)}{1,333} = 3,897 \text{ min}$$

- b.) El aumento de la fracción de volumen se calculará de (3):

$$0,5 \ln\left(1 - \frac{v}{0,5}\right) + \frac{v(1+0,5)}{0,5-v} = (1,333)(3,897)$$

De donde se obtiene por tanteo:

$$v = 0,4017$$

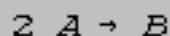
Es decir, el 40,17%

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, tabla, irreversible, concentración

Un pequeño reactor equipado con un dispositivo sensible para la medida de presión, se evacúa y después se llena de reactivo **A** a la presión de 1 atm. La operación se efectúa a 25 °C, temperatura lo suficientemente baja para que la reacción no transcurra en extensión apreciable.

Se eleva la temperatura lo más rápidamente posible hasta 100 °C sumergiendo el reactor en agua hirviendo, obteniéndose los datos dados en la tabla. La ecuación estequiométrica para la reacción es:



y después de permanecer el reactor en el baño bastante tiempo se efectúa un análisis para saber la cantidad de **A**, y se encuentra que ese componente ha desaparecido. Dedúzcase la ecuación cinética que se ajusta a estos datos, expresando las unidades en mol, litro y minuto.

t (min)	(atm)	t (min)	(atm)
1	1,14	7	0,850
2	1,04	8	0,832
3	0,982	9	0,815
4	0,940	10	0,800
5	0,905	15	0,754
6	0,870	20	0,728

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_A = 6,337 C_A^2 \text{ mol/l}\cdot\text{min}$$

Según la ecuación estequiométrica y considerando que el componente A desaparece después de bastante tiempo, se tratará de una reacción irreversible de orden individual desconocido, que se supondrá n :



$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n$$

Forma integrada:

$$C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = (n-1)kt$$

Para comparar esta ecuación con los datos experimentales habrá que suponer un orden de reacción $n \neq 1$. Según la estequiometría, cabe iniciar la suposición con $n=2$, con lo que se obtiene:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt$$

Como los datos están dados como presiones, se aplicará la ecuación de estado de los gases ideales para transformarlas en concentraciones ($P_i = C_i RT$), ya que se pide el resultado en mol, l, min. Como los datos se refieren a presiones totales, habrá que tener en cuenta la variación en el número de moles:

$$P_A = P_{A0} - \frac{a}{\Delta n} (P - P_0)$$

$$a = 2$$

$$\Delta n = 1 - 2 = -1$$

$$P_A = P_{A0} + 2(P - P_0)$$

Como al comienzo de la reacción sólo hay componente A:

$$\pi_0 = P_{A0}$$

por tanto:

$$P_A = 2\pi - P_{A0}$$

o bien:

$$C_A = \frac{2\pi}{RT} - \frac{P_{A0}}{RT}$$

Según los datos del problema:

$$\left. \begin{array}{l} T = 25^\circ\text{C} (298\text{K}): P_A = 1 \text{ atm} \\ T = 100^\circ\text{C} (373\text{K}): P_A = P_{A0} \end{array} \right\} \frac{P_V}{T} = \text{cte}$$

$$\frac{1}{298} = \frac{P_{A0}}{373}$$

$$P_{A0} = 1,252 \text{ atm}$$

y, en forma de concentraciones ($R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$):

$$C_{A0} = \frac{P_{A0}}{RT} = \frac{1,252}{(0,082)(373)} = 0,041 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Haciendo las conversiones de las presiones totales P en concentraciones del componente A, C_A , y teniendo en cuenta la forma integrada de la ecuación cinética:

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + kt$$

representando el primer miembro frente al tiempo se ha de obtener una recta de pendiente k y de ordenada en el origen:

$$\frac{1}{C_{A0}} = 24,480$$

Haciendo esta representación se obtiene, efectivamente, una recta con aproximadamente esa ordenada en el origen y pendiente: $k = 6,337$

por lo que el orden supuesto ($n=2$) es correcto, y la ecuación cinética puede escribirse de la forma:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = 6,337 C_A^2 \quad \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{min}}$$

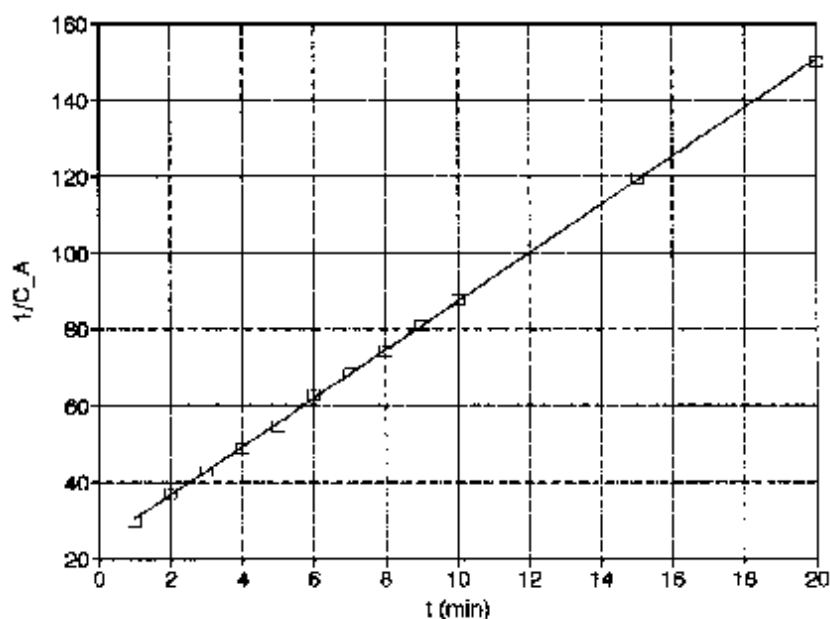
CQA03-23
4/4

Clave problema: CQA03-23

	t (min)	P (atm)	C_A (mol/l)	1/C_A	(1/C_A)
R =	1	1,140	0,034	29,753	30,190
0,082	2	1,040	0,027	36,940	36,527
T =	3	0,982	0,023	42,958	42,864
373	4	0,940	0,021	48,704	49,201
P_Ao =	5	0,905	0,018	54,814	55,538
1,252	6	0,870	0,016	62,676	61,875
C_Ao =	7	0,850	0,015	68,272	68,212
0,041	8	0,832	0,013	74,238	74,549
	9	0,815	0,012	80,915	80,886
	10	0,800	0,011	87,891	87,223
	15	0,754	0,008	119,477	118,909
	20	0,728	0,007	149,931	150,594

Regression Output:

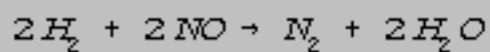
Constant	23,8527433	C_Ao =	0,042
Std Err of Y Est	0,55608121		
R Squared	0,9997702		
No. of Observations	12		
Degrees of Freedom	10		
X Coefficient(s)	6,33706	k =	6,337
Std Err of Coef.	0,03038		



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, tabla, irreversible, concentración

Calcúlese el orden global de la reacción irreversible:



a partir de los siguientes datos a volumen constante, empleando cantidades equimoleculares de H_2 y de NO :

Presión total (mm Hg)	200	240	280	320	326
Período medio (s)	265	186	115	104	67

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

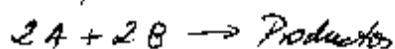
[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$n \simeq 3,5$$

la reacción es del tipo:



y se desea obtener un orden global, por lo que se asumirá una ecuación cinética general del tipo:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^a C_B^b$$

Como los reactivos están presentes en cantidades estequiométricas (equimoleculares de A y B):

$$\frac{C_B}{C_A} = \frac{2}{2} = 1$$

Por tanto:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^a C_A^b = k C_A^n$$

Forma integrada:

$$C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = (n-1)kt$$

Los datos vienen en función del periodo medio, $t_{1/2}$, es decir, el tiempo necesario para que la concentración de reactivos descienda a la mitad de su valor inicial:

$$(C_A)_{t_{1/2}} = \frac{C_{A0}}{2}$$

con lo que la ecuación anterior puede expresarse de la forma:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} C_{A0}^{1-n}$$

Transformación de la concentración en valores de presión total:

$$P = P_A + P_B$$

al ser la mezcla equimolecular ($P_A = P_B$):

$$P = 2P_A$$

y según la ecuación de estado de los gases ideales ($P_i = C_i RT$):

$$C_A = \frac{P}{2RT}$$

Sustituyendo en $t_{1/2}$:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{\ln(n-1)} \cdot \frac{1}{(2RT)^{1-n}} P^{1-n}$$

$$t_{1/2} = k' P^{1-n}$$

Aplicando logaritmos:

$$\log t_{1/2} = \log k' + (1-n) \log P$$

Representando los valores del primer miembro frente a $\log P$, se obtiene una recta de parámetros:

$$\log k' = 8,18 \quad k' = 1,51 \cdot 10^8$$

$$1-n = -2,49 \quad n = 3,49$$

Por tanto, el orden de reacción global buscado es 3,49, aunque hay que destacar que el coeficiente de correlación de los datos es bastante bajo.

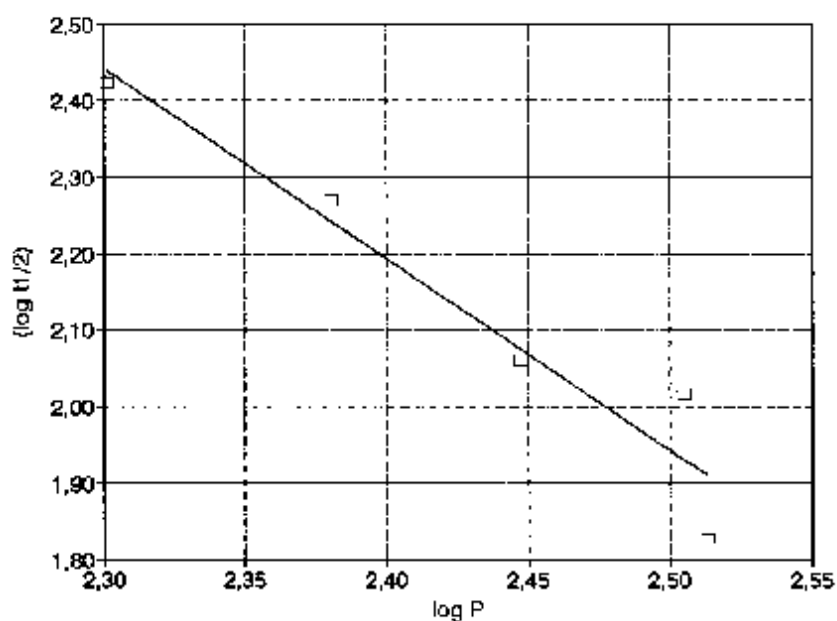
Clave problema: CQA03-24

P (mmHg)	t _{1/2} (s)	log P	log t _{1/2}	(log t _{1/2})
200	265	2,301	2,423	2,439
240	186	2,380	2,270	2,242
280	115	2,447	2,061	2,075
320	104	2,505	2,017	1,930
326	67	2,513	1,826	1,910

Regression Output:

Constant	8,179642	k' = 1,51E+08
Std Err of Y Est	0,072621	
R Squared	0,92835	
No. of Observations	5	
Degrees of Freedom	3	

X Coefficient(s)	-2,49463	(1-n) = -2,49
Std Err of Coef.	0,406111	n = 3,49



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, tabla, irreversible, concentración

Supóngase que la reacción gaseosa entre **A** y **B** se estudia cinéticamente haciendo mediciones isotérmicas del período de vida media para varias composiciones iniciales de los reactivos. Los resultados para cada una de las cuatro diferentes condiciones iniciales son los siguientes:

Presión parcial inicial de A (mm Hg)	500	125	250	250
Presión parcial inicial de B (mm Hg)	10	15	10	20
Período de vida media para B (min)	80	213	160	80

Si la velocidad es de primer orden con respecto al componente **A** y de segundo orden con respecto a **B**, ¿cuál es el valor numérico de la velocidad despecífica de reacción?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

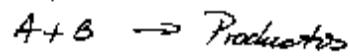
[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$k' = \frac{k}{(RT)^2} = 2,62 \cdot 10^{-6}$$

la reacción es del tipo:



La reacción cinética se podrá en función de B, ya que se conoce el periodo medio para este reactivo:

$$-r_B = -\frac{dC_B}{dt} = k C_A C_B^2$$

Considerando $M = \frac{C_{A0}}{C_{B0}}$

se podrá poner en forma de conversiones:

$$C_{B0} \frac{dx_B}{dt} = k C_{B0} (M - x_B) C_{B0}^2 (1 - x_B)^2$$

o bien:

$$\int_0^{x_B} \frac{dx_B}{(M - x_B)(1 - x_B)^2} = k C_{B0}^2 t$$

descomponiendo en fracciones simples:

$$\frac{1}{(n-1)^2} \int_0^{x_B} \frac{dx_B}{M - x_B} - \frac{1}{(n-1)^2} \int_0^{x_B} \frac{dx_B}{(1 - x_B)} + \frac{1}{n-1} \int_0^{x_B} \frac{dx_B}{(1 - x_B)^2} = k C_{B0}^2 t$$

$$-\frac{1}{(n-1)^2} \ln \frac{M - x_B}{M} + \frac{1}{(n-1)^2} \ln (1 - x_B) + \frac{M-1}{(n-1)^2} \left(\frac{1}{1 - x_B} - 1 \right) = k C_{B0}^2 t$$

$$\frac{\ln \left[\frac{M(1 - x_B)}{M - x_B} \right] + \frac{(M-1)x_B}{1 - x_B}}{(n-1)^2} = k C_{B0}^2 t$$

Por la definición del periodo medio:

$$(x_B)_{t_{1/2}} = 0,5$$

Por tanto:

$$\frac{\ln \left(\frac{M}{2M-1} \right) + (M-1)}{(n-1)^2} = k C_{B0}^2 t$$

Considerando aplicable la ecuación de estado de los gases ideales ($P_i = C \cdot RT$):

$$\frac{\ln \left(\frac{M}{2n-1} \right) + (M-1)}{[P_{B0}(M-1)]^2} = \frac{k}{(RT)^2} t_{1/2}$$

Representando el primer miembro frente al período medio ($M = P_{i0}/P_{B0}$), se obtendrá una recta de pendiente:

$$\frac{k}{(RT)^2} = 2,62 \cdot 10^{-6}$$

no pudiéndose obtener k por carecer del dato de la temperatura.

Clave problema:

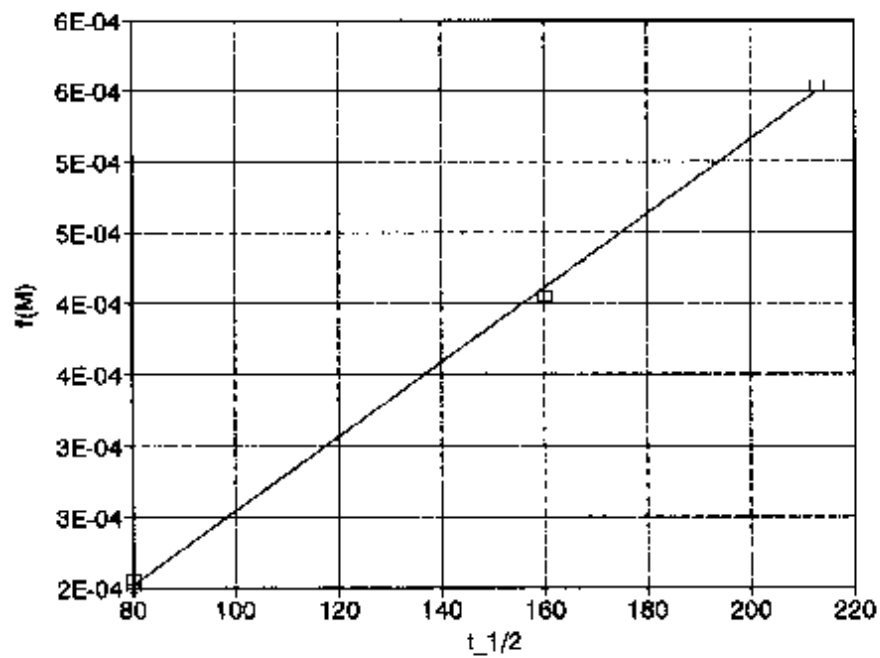
CQA03-25

P_Ao (mm Hg)	P_Bo (mm Hg)	t _{1/2}	M	f(M)	(f(M))
500	10,0	80	50	2,01E-04	2,02E-04
125	15,0	213	8,333333	5,54E-04	5,50E-04
250	10,0	160	25	4,05E-04	4,11E-04
250	20,0	80	12,5	2,05E-04	2,02E-04

Regression Output:

Constant	-7,6E-06
Std Err of Y Est	5,71E-06
R Squared	0,999254
No. of Observations	4
Degrees of Freedom	2

X Coefficient(s)	2,6E-06	k/(RT) ^ 2	2,62E-06
Std Err of Coef.	5,1E-08		



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, tabla, irreversible, concentración, Arrhenius

Hinshelwood y Burk estudiaron la descomposición térmica del óxido nitroso (N_2O), obteniendo los siguientes datos a 1.030 K:

Presión inicial de N_2O (mm Hg)	82,5	139	296	360
Tiempo de vida media (s)	860	470	255	212

También se conocen los siguientes datos adicionales:

Temperatura (K)	1.085	1.030	967
Presión inicial de N_2O (mm Hg)	345	360	294
Tiempo de vida media (s)	53	212	1.520

a) Determinar el orden de reacción y el coeficiente cinético.

b) ¿Cuál es la energía de activación de la reacción?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$a.) \quad n = 1,93$$

$$k = 0,57$$

$$b.) \quad E = 58,5 \text{ kcal/mol}$$

la reacción es del tipo:



y su orden es desconocido. Se puede formular una ecuación cinética del tipo:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n$$

Forma integrada:

$$C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = (n-1)kt$$

Los datos vienen en función del periodo medio, $t_{1/2}$, es decir, el tiempo necesario para que la concentración de reactivos descienda a la mitad de su valor inicial:

$$(C_A)_{t_{1/2}} = \frac{C_{A0}}{2}$$

con lo que la ecuación anterior puede expresarse de la forma:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} C_{A0}^{1-n}$$

Utilizando la ecuación de estado de los gases ideales

($P_i = C_i RT$) para expresar las concentraciones como presiones:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)(RT)^{1-n}} P_{A0}^{(1-n)} = k' P_{A0}^{(1-n)}$$

Tomando logaritmos:

$$\log t_{1/2} = \log \left[\frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)(RT)^{1-n}} \right] + (1-n) \log P_{A0}$$

a.) Si la ecuación cinética es correcta, la representación de $\log t_{1/2}$ frente a $\log P_{A0}$ debe dar una recta, de cuya pendiente se podrá obtener el orden γ de cuya ordenada en el origen se podrá obtener el coeficiente cinético.

$$\text{Para } T = 1030 \text{ K} \quad \left(R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 62,32 \frac{\text{mm Hg} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right)$$

$$1 - n = 0,93$$

$$n = 1,93$$

$$\log k' = 4,693$$

$$k = 0,57$$

b.) Conocido el orden, a partir de los datos de la segunda tabla, se pueden obtener los coeficientes cinéticos para cada una de las temperaturas:

$$k = \frac{(2^{n-1} - 1) P_A^{(1-n)}}{(n-1)(RT)^{1-n} t_{1/2}}$$

Suponiendo una dependencia con la temperatura del tipo de la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$$

Representando $\ln k$ frente a $1/T$ se ha de obtener una recta. Los parámetros de la recta que se obtiene son:

$$\ln k_0 = 28,04$$

$$k_0 = 1,5 \cdot 10^{12}$$

$$\frac{E}{R} = 29.454 \quad \left(R = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) \quad E = 58,5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Por tanto, la energía de activación de la reacción B:

$$E = 58,5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

CQ A 03-26
3/4

Clave problema: CQA03-26

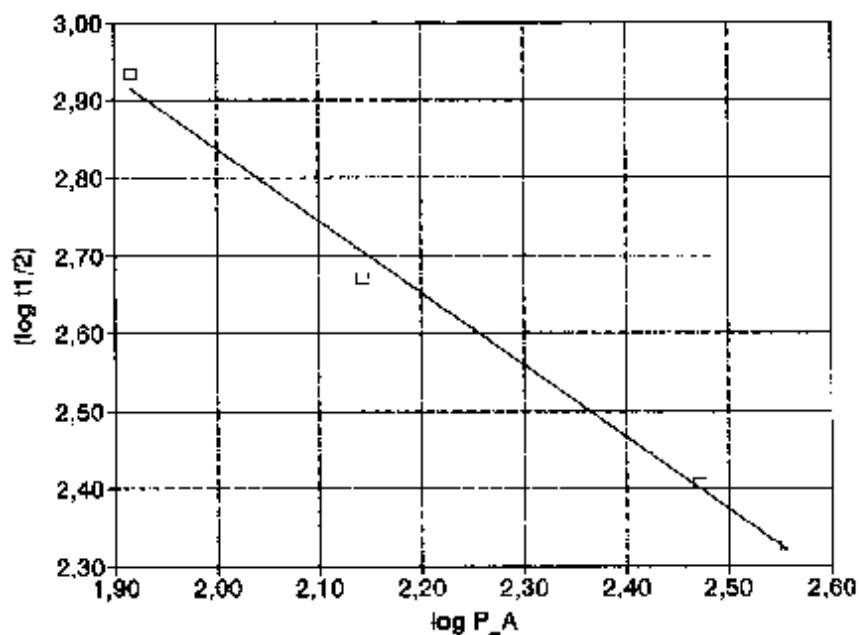
P_Ao (mmH)	t _{1/2} (s)	log P_A	log t _{1/2}	Concentración (log t _{1/2})
82,5	860	1,916	2,934	2,915
139	470	2,143	2,672	2,704
296	255	2,471	2,407	2,400
360	212	2,556	2,326	2,321

R = 62,32 T = 1030

Regression Output:

Constant	4,692941	k' = 4,93E+04
Std Err of Y Est	0,027507	k = 0,57
R Squared	0,993377	
No. of Observations	4	
Degrees of Freedom	2	

X Coefficient(s)	-0,92794	(1-n)	-0,93
Std Err of Coef.	0,053577	n =	1,93



Clave problema: CQA03-26

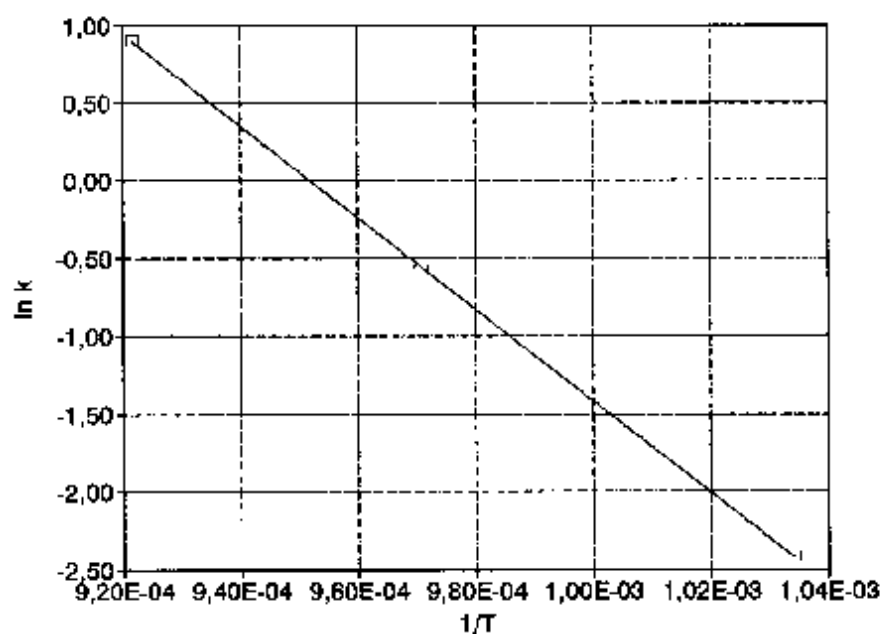
P_Ao (mmHg)	T (K)	11/2	k	Temperatura		(ln k)
				1/T	ln k	
345	1085	53	2,46	9,22E-04	0,900	0,891
360	1030	212	0,56	9,71E-04	-0,574	-0,559
294	967	1520	0,09	1,03E-03	-2,415	-2,422

n = 1,93 R = 62,32 R = 1,987

Regression Output:

Constant 28,03756 k_o = 1,50E+12
 Std Err of Y Est 0,019241
 R Squared 0,999933
 No. of Observations 3
 Degrees of Freedom 1

X Coefficient(s) -29454,1 E = 5,85E+04
 Std Err of Coef. 241,3188



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, tabla, irreversible, presión total

La disociación en fase gaseosa del cloruro de sulfurilo, SO_2Cl_2 , en cloro y dióxido de azufre, a 279°C , ha sido estudiada por Smith (1925). Se empleó el método de la presión total para seguir el curso de la reacción. Bajo condiciones de volumen constante, los resultados fueron, partiendo de cloruro de sulfurilo puro, a 321 mm Hg:

Tiempo (min)	3,4	15,7	28,1	41,1	54,5	68,3	82,4	96,3
Presión total (mm Hg)	325	335	345	355	365	375	385	395

¿Qué orden de reacción sugieren estos datos?

Nota: La conversión es 100% a tiempo infinito.

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

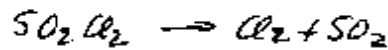
[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_A = 2,68 \cdot 10^{-3} P_A$$

Como los datos vienen dados en presiones totales, habrá que considerar la reacción:



y, por tanto:

$$P_A = P_{A0} - \frac{Q}{\Delta n} (\bar{n} - \bar{n}_0)$$

$$Q = 1$$

$$\Delta n = 2 - 1 = 1$$

Como se parte de A puro:

$$P_{A0} = P_0$$

con lo cual:

$$P_A = 2P_0 - P$$

Teniendo en cuenta la dificultad que resultaría en sustituir P_A en un modelo cinético de orden n , se comenzará suponiendo una reacción de primer orden, que ha de ser irreversible, ya que se dice que la conversión es del 100% a tiempo infinito.

Ecuación cinética:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A$$

Teniendo en cuenta la ecuación de estado de los gases ideales ($P_i = C_i RT$):

$$-r_A = -\frac{dP_A}{dt} = k P_A$$

Forma integrada:

$$\ln \frac{P_{A0}}{P_A} = k t$$

Sustituyendo las presiones parciales en función de la presión total.

$$\ln \frac{T_0}{2T_0 - T} = kt$$

Si el modelo es correcto, la representación del primer miembro frente al tiempo daría una recta de pendiente k .

Teniendo en cuenta que $T_0 = 321 \text{ mmHg}$, se obtiene una recta de pendiente:

$$k = 2,68 \cdot 10^{-3}$$

por lo que se podría afirmar que el orden de la reacción considerada es 1.

Clave problema: CQA03-27

CQA03-27

3/3

Primer orden

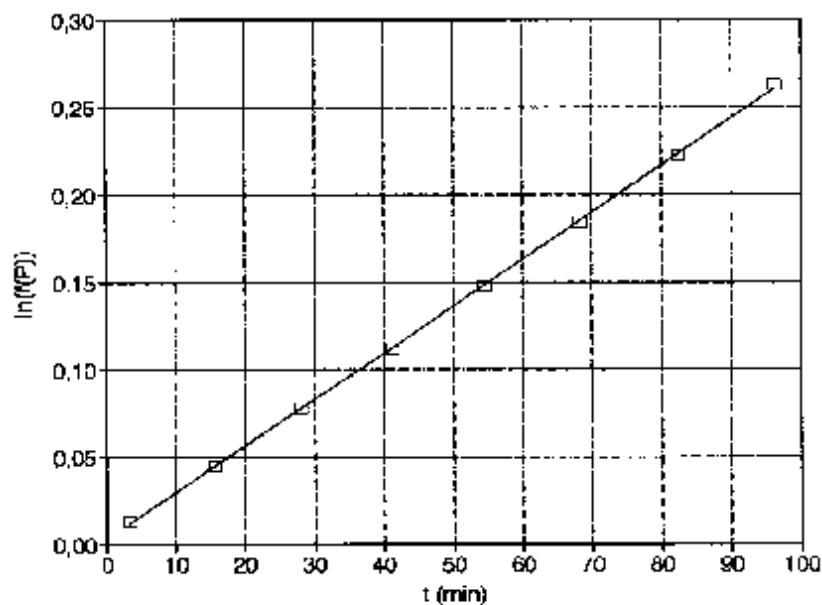
	t (min)	P (mm Hg)	$\ln(f(P))$	$(\ln(f(P)))$
a =	3,4	325	0,013	0,012
1	15,7	335	0,045	0,044
?n =	28,1	345	0,078	0,078
1	41,1	355	0,112	0,112
P_o	54,5	365	0,147	0,148
321	68,3	375	0,184	0,185
	82,4	385	0,222	0,223
	96,3	395	0,262	0,260

Regression Output:

Constant	0,002474
Std Err of Y Est	0,001081
R Squared	0,999869
No. of Observations	8
Degrees of Freedom	6

X Coefficient(s)	0,002676
Std Err of Coef.	1,25E-05

k = 2,68E-03



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

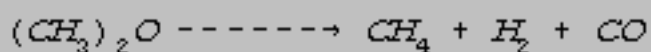
Tema	Cinética homogénea
Materia	Irreversible, tabla, irreversible, presión total

La descomposición térmica del éter dimetílico en fase gaseosa ha sido estudiada por Hinshelwood y Askey (1925), midiendo el aumento de presión en un recipiente de volumen constante.

A 504 °C y a una presión inicial de 312 mm Hg, se obtuvieron los siguientes datos:

Tiempo (s)	390	777	1.195	3.155	
Presión total (mm Hg)	408	488	562	779	931

Suponiendo que inicialmente sólo está presente el éter y que la reacción es:



determinar una ecuación de velocidad para esta descomposición y calcular el valor numérico del coeficiente cinético a 504 °C.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

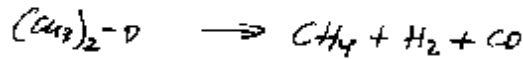
[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-\Gamma_A = 4,4 \cdot 10^{-4} P_A \quad \text{mm Hg} \cdot \text{s}^{-1}$$

Como los datos vienen dados en presiones totales, habrá que considerar la reacción:



y, por tanto:

$$P_A = P_{A0} - \frac{a}{\Delta n} (P - P_0)$$

$$a = 1$$

$$\Delta n = 3 - 1 = 2$$

Como se parte de A puro:

$$P_{A0} = P_0$$

con lo cual:

$$P_A = \frac{3P_0 - P}{2}$$

Teniendo en cuenta la dificultad que resultaría en sustituir P_A en un modelo cinético de orden n , se comenzará suponiendo una reacción de primer orden. Para saber si es irreversible se obtendrá la conversión final a partir de los datos del problema:

$$T_{\infty} = 931 \text{ mmHg}$$

$$P_0 = 312 \text{ mmHg}$$

$$P_{A\infty} = \frac{(3)(312) - 931}{2} = 2,5$$

y, por tanto:

$$X_{A\infty} = \frac{P_{A0} - P_{A\infty}}{P_{A0}} = \frac{312 - 2,5}{312} = 0,99$$

lo que indica que la reacción es irreversible.

Ecuación cinética:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A$$

Teniendo en cuenta la ecuación de estado de los gases

ideales ($P_i = c_i RT$):

$$-r_A = -\frac{dP_A}{dt} = k P_A$$

Forma integrada:

$$\ln \frac{P_{A0}}{P_A} = kt$$

Expresando las presiones parciales en función de la presión total:

$$\ln \frac{2\pi_0}{3\pi_0 - \pi} = kt$$

Si el modelo es correcto, la representación del primer miembro frente al tiempo dará una recta de pendiente k .
Teniendo en cuenta que $\pi_0 = 312 \text{ mm Hg}$, se obtiene una recta de pendiente:

$$k = 4,4 \cdot 10^{-4}$$

que resulta ser el valor de la velocidad específica de reacción a la temperatura considerada.

Clave problema: CQA03-28

CQA03-28

3/3

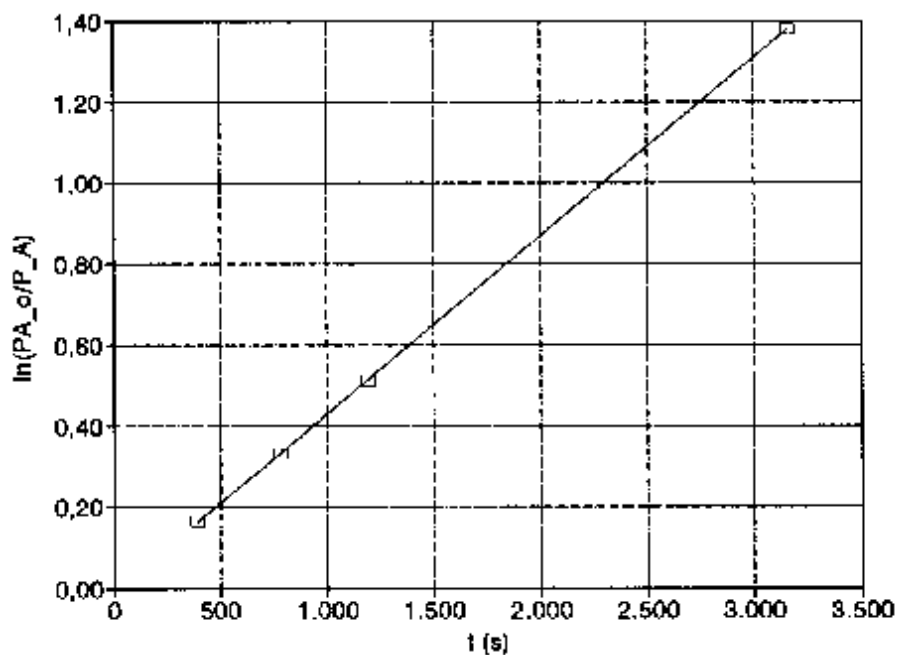
	t (s)	P (mm Hg)	P_A (mol/l)	ln(PA_o/P_A)	(ln(PA_o/P_A))
R =	390	408	264	0,167	0,163
62,32	777	488	224	0,331	0,333
T =	1195	562	187	0,512	0,517
504	3155	779	78,5	1,380	1,378
P_Ao =	?	931			
312					
C_Ao =					
0,010					
n =					
2					

Regression Output:

Constant	-0,0089111
Std Err of Y Est	0,00479174
R Squared	0,99994755
No. of Observations	4
Degrees of Freedom	2

X Coefficient(s)	0,0004397
Std Err of Coef.	2,252E-06

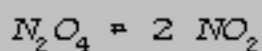
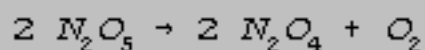
$$k = 4,40E-04$$



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, tabla, irreversible, presión total

El mecanismo de reacción de la descomposición del pentóxido de nitrógeno es complejo. Sin embargo, se puede desarrollar una ecuación de velocidad satisfactoria considerando las siguientes dos reacciones:



La segunda reacción es rápida con respecto a la primera, de manera que puede suponerse que el dióxido de nitrógeno y el tetróxido están en equilibrio. Por lo tanto, únicamente la primera reacción debe considerarse desde el punto de vista cinético.

Calcúlese la velocidad específica de reacción para la primera reacción (que es esencialmente irreversible) usando los siguientes datos de presión total, obtenidos por Daniels y Johnston (1921) a 25 °C:

Tiempo (min)	Presión total (mm Hg)
0	268,7
20	293,0
40	302,2
60	311,0
80	318,9
100	325,9
120	332,3
140	338,8
160	344,4
	473,0

Puede suponerse que inicialmente sólo se encuentra presente el pentóxido de nitrógeno. La constante de equilibrio K_p para la disociación del tetróxido de nitrógeno en dióxido de nitrógeno a 25 °C, es 97,5 mm Hg.

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

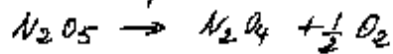
[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$k = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

Cinéticamente, se considerará la primera reacción:



y se adoptará una ecuación cinética de primer orden, ya que hay que hacer transformaciones a presión total que complicarían la ecuación:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

Teniendo en cuenta la ecuación de estado de los gases ideales ($P_i = C_i RT$):

$$-\frac{dP_A}{dt} = kP_A$$

Forma integrada:

$$\ln \frac{P_{A0}}{P_A} = kt$$

Como se dan los datos en presiones totales hay que aplicar la ecuación:

$$P_A = P_{A0} - \frac{a}{\Delta n} (P - P_{A0})$$

En esta ecuación $a=1$ y se conoce $P_{A0} = P_{A0}$ (ya que inicialmente sólo se encuentra presente A), pero se desconoce Δn . Para obtenerlo se considera el dato a $t = \infty$.

Como la reacción considerada es irreversible, a $t = \infty$ desaparecerá A completamente, con lo cual:

$$0 = P_{A0} - \frac{P_{\infty} - P_{A0}}{\Delta n}$$

de donde:

$$\Delta n = \frac{P_{\infty} - P_{A0}}{P_{A0}} = \frac{473 - 268,7}{268,7} = 0,76$$

Por lo tanto:

$$P_A = P_{A0} - \frac{1}{0,76} (P - P_{A0})$$

Sustituyendo esta expresión en la forma integrada de la ecuación cinética:

$$\ln \frac{T_{\infty}}{T_{\infty} - \frac{(T - T_0)}{0,76}} = kt$$

Representando el primer miembro frente al tiempo se obtendría una recta de pendiente k si el modelo supuesto fuese correcto. Si se prescinde del punto a $t=0$, se obtiene un buen ajuste y una pendiente:

$$k = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

velocidad específica de reacción de la reacción irreversible.

Clave problema: CQA03-29

Primer orden irreversible

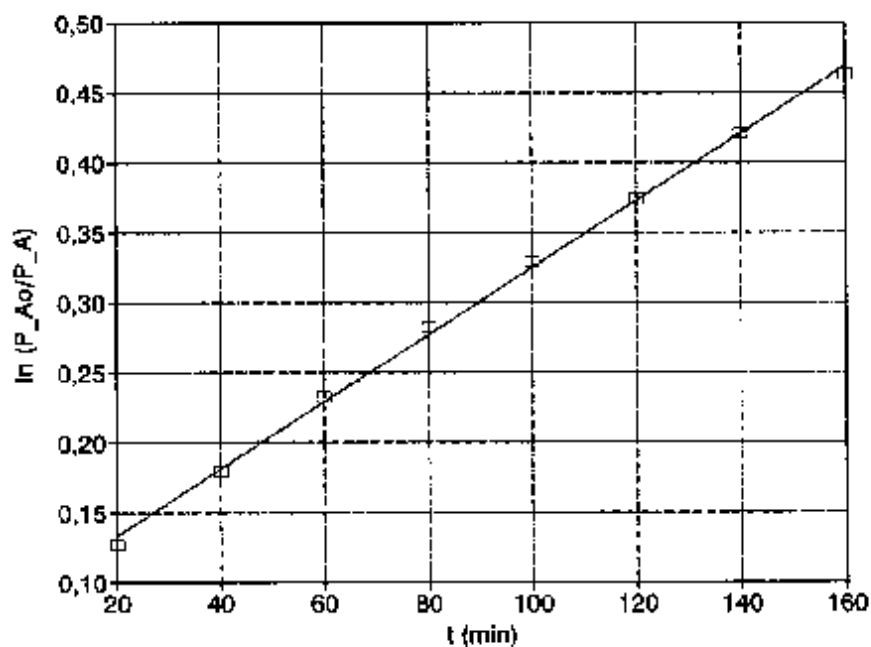
	t (min)	P (mm Hg)	P_A	$\ln (P_{Ao}/P_A)$	$((\ln (P_{Ao}/P_A))$
Quitar ->	0	268,7	268,700	0,000	0,085
	20	293	236,740	0,127	0,133
P_Ao =	40	302,2	224,640	0,179	0,161
268,70	60	311	213,066	0,232	0,229
?n =	80	318,9	202,676	0,282	0,277
0,76	100	325,9	193,469	0,328	0,325
	120	332,3	185,052	0,373	0,372
	140	338,6	176,503	0,420	0,420
	160	344,4	169,136	0,463	0,468
	?	473			

Regression Output:

Constant	0,084699
Std Err of Y Est	0,004586
R Squared	0,998695
No. of Observations	8
Degrees of Freedom	6

X Coefficient(s)	0,002398
Std Err of Coef.	3,54E-05

$$k = 2,40E-03$$



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, tabla, irreversible, presión total

Los datos de la tabla son típicos de la pirólisis del dimetil éter a 504 °C:



La reacción tiene lugar en fase gaseosa en un reactor isoterma a volumen constante. Determinar el coeficiente cinético y el orden de reacción suponiendo que es entero.

¿Qué implica el hecho de que la presión final observada sea 124,1 kPa?

P (kPa)	41,6	54,4	65,1	74,9	103,9	124,1
t (s)	0	390	777	1.195	3.155	

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_A = 4,39 \cdot 10^{-4} \text{ G}$$

El valor observado de la presión final permite establecer que se trata de una reacción irreversible.

la reacción es del tipo:



y su orden es desconocido. Se puede formular, en principio, una ecuación cinética del tipo:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n$$

Como los datos vienen en presiones totales se tendrá:

$$P_A = P_{A0} - \frac{a}{\Delta n} (\pi - \pi_0)$$

$$a = 1$$

$$\Delta n = 3 - 1 = 2$$

El dato para $t = \infty$ permite confirmar la irreversibilidad de la reacción. Teniendo en cuenta la definición de conversión:

$$C_A = C_{A0}(1 - x_A)$$

o bien, considerando la ecuación de estado de los gases ideales ($P_i = C_i RT$):

$$P_A = P_{A0}(1 - x_A)$$

Igualando ambas expresiones de P_A y suponiendo que inicialmente el reactor se carga con A puro, es decir,

$P_{A0} = \pi_0$, se tendrá:

$$\pi_0(1 - x_A) = \pi_0 \left(1 + \frac{a}{\Delta n}\right) - \frac{a}{\Delta n} \pi$$

de donde:

$$x_A = \frac{a(\pi - \pi_0)}{\Delta n \pi_0}$$

o bien, para $t = \infty$:

$$x_A = \frac{(1)(124,1 - 41,6)}{(2)(41,6)} = 0,99$$

Cuando la conversión obtenida es prácticamente la unidad, se responderá que la reacción es irreversible.

Teniendo, pues, en cuenta que:

- Reacción irreversible
- Orden entero
- Escaso número de datos

se aplicará el método integral, comenzando por suponer una ecuación de primer orden, es decir:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A$$

Forma integrada:

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k t$$

en forma de conversiones:

$$\ln \frac{1}{1-x_A} = k t$$

y, expresada en presiones totales:

$$\ln \left[\frac{1}{1 - \frac{a(P_T - P_{T0})}{b n P_{T0}}} \right] = k t$$

Representando el primer miembro frente al tiempo, si la cinética supuesta es correcta, ha de obtenerse una recta de pendiente k . La recta obtenida tiene una pendiente:

$$k = 4,39 \cdot 10^{-4}$$

Por lo que se trata de una cinética de primer orden irreversible de ecuación:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = 4,39 \cdot 10^{-4} C_A$$

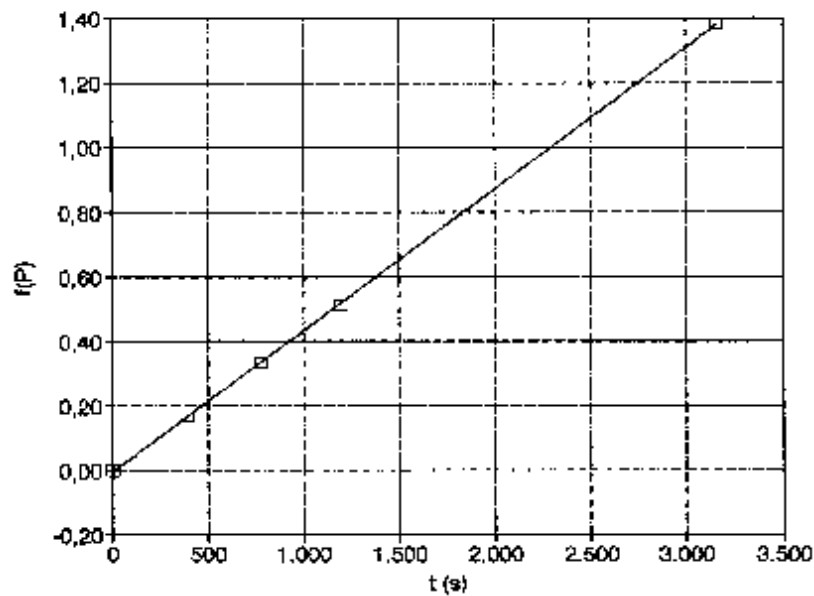
Clave problema: CQA03-30

	t (s)	P (kPa)	f(P)	f(f(P))
a =	0	41,6	0,000	-0,006
	1	390	54,4	0,167
?n =	777	65,1	0,332	0,335
	2	1195	74,9	0,511
P_o	3155	103,9	1,381	1,378
41,6	---	124,1		

Regression Output:

Constant	-0,00559
Std Err of Y Est	0,006026
R Squared	0,999906
No. of Observations	5
Degrees of Freedom	3

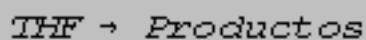
X Coefficient(s)	0,00044	k = 4,39E-04
Std Err of Coef.	2,4E-06	



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, tabla, irreversible, concentración, Arrhenius, regresión múltiple

Determinése la ecuación cinética completa en unidades de moles, litro y segundos, para la descomposición térmica del tetrahidrofurano:



a partir de los datos del período medio de la siguiente tabla:

p (mm Hg)	$t_{1/2}$ (min)	T (°C)
214	14,5	569
204	67	530
280	17,3	560
130	39	550
206	47	539

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Página 6](#)

[Página 7](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$- \tau_A = 6,65 \cdot 10^{13} \cdot e^{-\frac{26.667}{T}} C_A^{1,56}$$

Se trata de una reacción del tipo:



de orden desconocido, que se supondrá n , por lo que la ecuación cinética será:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n$$

Forma integrada:

$$C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = (n-1) k t$$

Como se proporcionan datos del periodo medio (tiempo el que $C_A = C_{A0}/2$):

$$t_{1/2} = \frac{2^{\frac{n-1}{n}} - 1}{k(n-1)} C_{A0}^{1-n}$$

Por otro lado, los datos se dan en función de la temperatura, lo que implica tomar en consideración la ecuación de Arrhenius, es decir:

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

Sustituyendo en la ecuación anterior:

$$t_{1/2} = \frac{e^{E/RT}}{k_0} \left(\frac{2^{\frac{n-1}{n}} - 1}{n-1} \right) C_{A0}^{1-n}$$

Como además se dan los datos en presiones, aplicando la ecuación de estado de los gases ideales ($P_i = C_i RT$):

$$t_{1/2} = \frac{e^{E/RT}}{k_0} \left(\frac{2^{\frac{n-1}{n}} - 1}{n-1} \right) \left(\frac{P_{A0}}{RT} \right)^{1-n}$$

Aplicando logaritmos neperianos:

$$\ln t_{1/2} = \ln \left[\frac{2^{\frac{n-1}{n}} - 1}{k_0(n-1)} \right] + \frac{E}{R} \frac{1}{T} + (1-n) \ln \frac{P_{A0}}{RT}$$

Observese que para mantener la coherencia de las unidades:

$$\text{en } \frac{E}{R} \quad R = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\text{en } \frac{P_{A0}}{RT} \quad R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Se obtiene una ecuación lineal dependiente de dos variables, $\frac{1}{T}$ y $\ln \frac{P_{A0}}{RT}$, es decir, del tipo.

$$Y = A + BX_1 + CX_2$$

ecuación susceptible de análisis de regresión múltiple, cuyos coeficientes permitirán calcular el orden, el factor de frecuencia y la energía de activación de la reacción cinética:

$$C = 1 - n$$

$$n = 1 - C$$

$$B = E/R$$

$$E = B \cdot R$$

$$A = \ln \left[\frac{2^{n-1} - 1}{k_0(n-1)} \right]$$

$$k_0 = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) e^A}$$

siendo:

$$Y = \ln t_{1/2} \quad X_1 = \frac{1}{T} \quad X_2 = \ln \frac{P_{A0}}{RT}$$

Si todos los planteamientos son correctos, el análisis de regresión múltiple proporcionará una recta, como en su caso. De los datos de regresión se obtiene:

$$C = -0,558$$

$$n = 1,56$$

$$B = 26.667$$

$$E = 52.987$$

$$A = -28,37$$

$$k_0 = 1,77 \cdot 10^{12}$$

Por tanto, la ecuación cinética completa para esta reacción será:

$$-r_A = 1,77 \cdot 10^{12} e^{-\frac{52987}{RT}} C_A^{1,56}$$

También puede abordarse el problema intentando separar las variables concentración y temperatura, con objeto de realizar ajustes simples.

Si se observan los datos primero, segundo y quinto, sus valores de concentración $C_{A0} = \frac{P_{A0}}{RT}$ son prácticamente iguales ($4,07 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$), por lo que pueden utilizarse estos datos a $C_{A0} = \text{cte}$ para obtener la dependencia de la ecuación cinética con la temperatura.

Partiendo de la ecuación:

$$t_{1/2} = \frac{e^{E/RT}}{k_0} \cdot \left(\frac{2^{n-1} - 1}{n-1} \right) C_{A0}^{1-n}$$

reordenando los valores constantes:

$$t_{1/2} = \frac{C_{A0}^{1-n}}{k_0} \left(\frac{2^{n-1} - 1}{n-1} \right) \cdot e^{E/RT} = K \cdot e^{E/RT}$$

y tomando logaritmos:

$$\ln t_{1/2} = \ln K + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Ecuación lineal que ajustada por regresión permite obtener de la pendiente el valor:

$$E = 52.852 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Conocida la energía de activación puede ahora reordenarse la ecuación de la forma:

COAD3-31
4/7

$$\begin{aligned}\frac{t_{1/2}}{e^{E/RT}} &= \frac{1}{k_0} \left(\frac{2^{n-1} - 1}{n-1} \right) k_{A0}^{1-n} \\ &= \frac{1}{k_0} \left(\frac{2^{n-1} - 1}{n-1} \right) \left(\frac{P_{A0}}{RT} \right)^{1-n}\end{aligned}$$

y tomando logaritmos:

$$\ln \frac{t_{1/2}}{e^{E/RT}} = \ln \left[\frac{1}{k_0} \left(\frac{2^{n-1} - 1}{n-1} \right) \right] + (1-n) \ln \left(\frac{P_{A0}}{RT} \right)$$

Ecuación lineal de cuya pendiente se obtiene n ,
y conocida esta, de la ordenada en el origen puede
obtenerse k_0 , resultando:

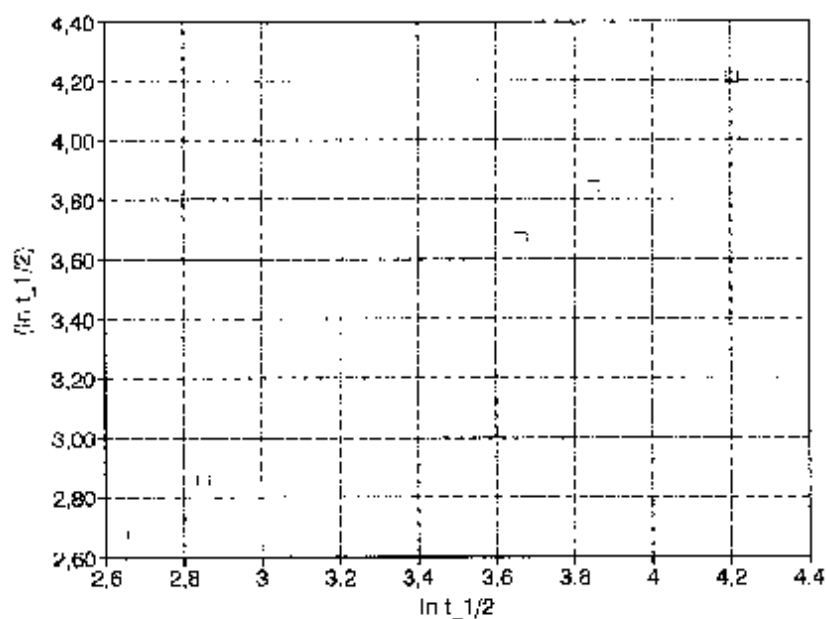
$$\begin{aligned}n &= 1,56 \\ k_0 &= 6,65 \cdot 10^{13}\end{aligned}$$

Clave problema: CQA03-31

P _{Ao} (m)	t _{1/2} (mi)	T (°C)	ln t _{1/2}	1/T (K ⁻¹)	ln(P _{Ao} /RT)	(ln t _{1/2})
214	14,5	569	2,67	1,19E-03	1,131	2,67
204	67	530	4,20	1,25E-03	1,131	4,21
280	17,3	560	2,85	1,20E-03	1,411	2,86
130	39	550	3,66	1,22E-03	0,656	3,67
206	47	539	3,85	1,23E-03	1,129	3,84

Regression Output:

Constant	-28,369	k _o =	1,77E+12
Std Err of Y Est	0,008701		
R Squared	0,999913		
No. of Observations	5		
Degrees of Freedom	2		
		E (cal) =	n =
X Coefficient(s)	26666,7 -0,55829	52,987	1,56
Std Err of Coef.	190,122 0,016178		



CQA03-31
6/7

Clave problema: CQA03-31

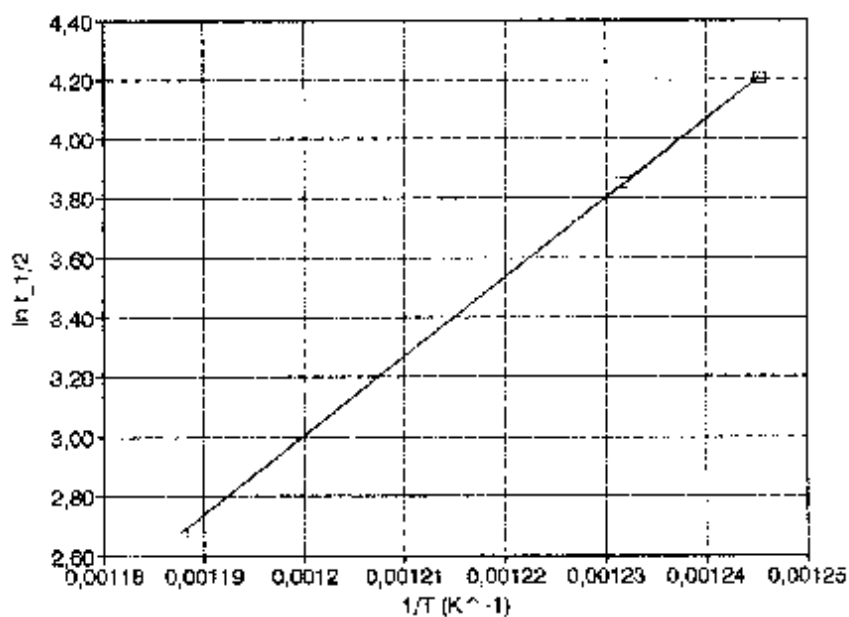
P_Ao (m	t _{1/2} (mi	T (°C)	ln t _{1/2}	1/T (K ⁻¹)	[ln t _{1/2}]
214	14,5	569	2,67	1,19E-03	2,676
204	67	530	4,20	1,25E-03	4,210
206	47	539	3,85	1,23E-03	3,843

Regression Output:

Constant	-28,9145
Std Err of Y Est	0,009153
R Squared	0,999935
No. of Observations	3
Degrees of Freedom	1

X Coefficient(s)	26599,1
Std Err of Coef.	214,88

E (cal) =
52,852



CQA03-31
7/7

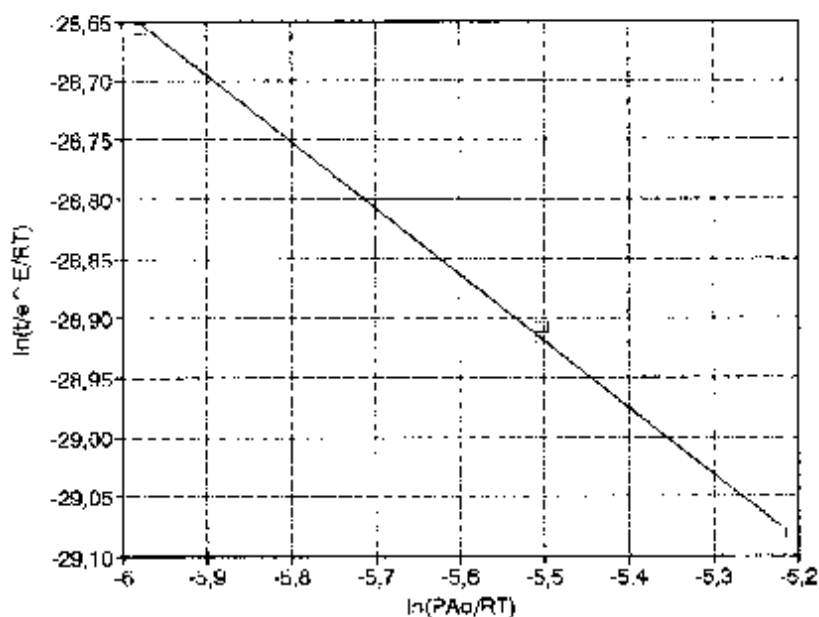
Clave problema: CQA03-31

P_Ao (at	t_1/2	T (K)	ln(t/e^E/	ln(PAo/RT	ln(t/e^E/RT)
0,281579	14,5	842	-28,9162	-5,50209	-28,918264
0,268421	67	803	-28,9199	-5,50252	-28,918023
0,368421	17,3	833	-29,0809	-5,22253	-29,074589
0,171053	39	823	-28,6561	-5,9777	-28,652306
0,271053	47	812	-28,9073	-5,50391	-28,917246

Regression Output:

Constant	-31,9949	k_o =	6,65E+13
Std Err of Y Est	0,007326		
R Squared	0,998266		
No. of Observations	5		
Degrees of Freedom	3		

X Coefficient(s)	-0,5592	n =	1,56
Std Err of Coef.	0,01345		



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema Cinética homogénea

Materia Integral, tabla, reversible, concentración

La reacción en fase acuosa:



transcurre de acuerdo con los datos siguientes:

Tiempo (min)	0	36	65	100	160	
C_A (mol/l)	0,1823	0,1453	0,1216	0,1025	0,0795	0,0494

siendo:

$$\begin{aligned}C_{Ao} &= 0,1823 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \\C_{Ro} &= 0 \\C_{So} &= 55 \frac{\text{mol}}{\text{l}}\end{aligned}$$

Dedúzcase su ecuación cinética.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

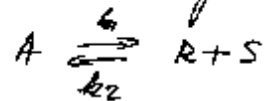
[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_A = 6,73 \cdot 10^{-3} \text{ } G_A - 2,503 \cdot 10^{-3} G_R G_S$$

El dato de la tabla:

$$t = \infty \quad C_A = 0,0494$$

indica que el reactivo A no se consume completamente, por lo que la reacción ha de ser reversible y se puede plantear como:



$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R C_S$$

Utilizando conversiones:

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A)$$

$$C_R = C_{R0} + C_{A0} X_A = C_{A0} X_A$$

$$C_S = C_{S0} + C_{A0} X_A$$

El hecho de que $C_{S0} \approx 55$ mol/l sugiere que S pueda variar poco. En efecto:

$$X_A = 0 \quad C_S = C_{S0} \approx 55$$

$$X_A = 1 \quad C_S = C_{S0} + C_{A0} = 55 + 9,1823 \approx 55$$

Por tanto, C_{S0} se considerará constante y se incorporará al coeficiente cinético de la reacción inversa, quedando:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_2' C_R$$

Definiendo la relación molar:

$$M = \frac{C_{R0}}{C_{A0}}$$

y la condición de equilibrio:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{Re}}{C_{Ae}} C_{S0} = \frac{M + X_{Ae}}{1 - X_{Ae}} C_{S0}$$

Forma integrada de la ecuación cinética:

$$-\ln\left(1 - \frac{X_A}{X_{Ae}}\right) = \frac{M+1}{M+X_{Ae}} k_1 t$$

o bien:

$$\ln \frac{C_{A0} - C_{Ae}}{C_A - C_{Ae}} = \frac{M+1}{M+K_{Ae}} k_1 t$$

La concentración de A en el equilibrio será la de la tabla a tiempo infinito, es decir:

$$C_{Ae} = 0,0494$$

y, por tanto:

$$K_{Ae} = \frac{C_{A0} - C_{Ae}}{C_{A0}} = \frac{0,1823 - 0,0494}{0,1823} = 0,729$$

Además:

$$M = \frac{D}{0,1823} = 0$$

Sustituyendo en la ecuación integrada:

$$\ln \frac{0,1329}{C_A - 0,0494} = 1,372 k_1 t$$

Representando el primer miembro frente al tiempo se obtiene una recta que pasa por el origen, de pendiente:

$$1,372 \cdot k_1 = 9,24 \cdot 10^{-3}$$

de donde:

$$k_1 = 6,73 \cdot 10^{-3}$$

y de la expresión de la constante de equilibrio:

$$K = \frac{6,73 \cdot 10^{-3}}{k_2} = \frac{0,7290}{1 - 0,7290}$$

se obtiene:

$$k_2 = 2,503 \cdot 10^{-3}$$

Por tanto, la ecuación cinética propuesta es correcta y tiene la expresión:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = 6,73 \cdot 10^{-3} C_A - 2,503 \cdot 10^{-3} C_A^2$$

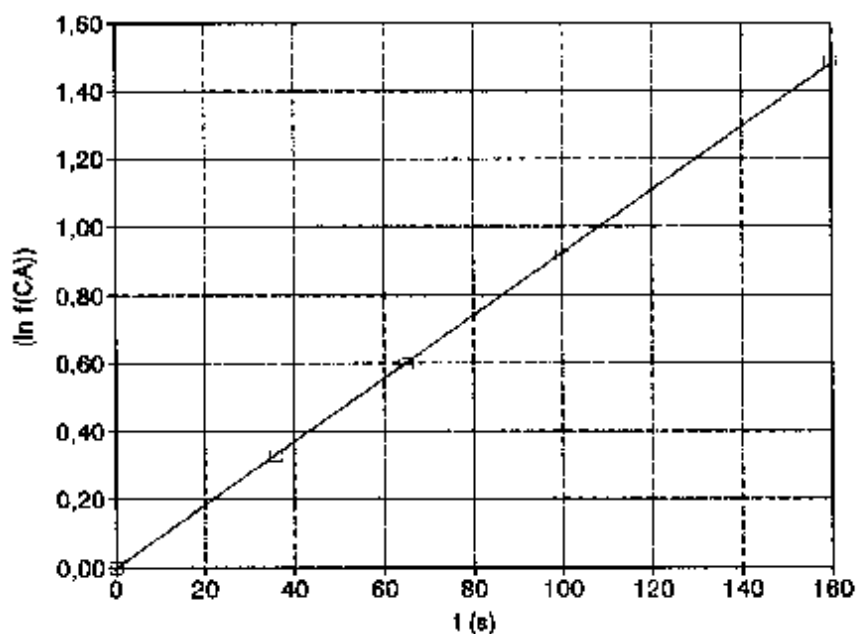
Clave problema: CQA03-32

	C _A (mol/	t (s)	ln f(CA)	(ln f(CA))
C _{Ao} =	0,1823	0	0,000	0,000
	0,1453	36	0,326	0,333
	0,1226	65	0,596	0,600
	0,1025	100	0,917	0,924
	0,0795	160	1,485	1,478
C _{Ae} =	0,0494	?		
X _{Ae} =	0,7290			

Regression Output:

Constant	0
Std Err of Y Est	0,006032
R Squared	0,999888
No. of Observations	5
Degrees of Freedom	4

X Coefficient(s)	0,009238	k1 = 6,73E-03
Std Err of Coef.	2,97E-05	

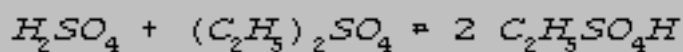


CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema Cinética homogénea

Materia Integral, tabla, reversible, concentración

Para la reacción del ácido sulfúrico con sulfato de dietilo en disolución acuosa:



Hellin y Jungers (1957) determinaron los datos siguientes, a 22,9 °C:

Tiempo (min)	C ₂ H ₅ SO ₄ H (mol/l)	Tiempo (min)	C ₂ H ₅ SO ₄ H (mol/l)
0	0	180	4,11
41	1,18	194	4,31
48	1,38	212	4,45
55	1,63	267	4,86
75	2,24	318	5,15
96	2,75	368	5,32
127	3,31	379	5,35
146	3,76	410	5,42
162	3,81		5,80

Las concentraciones iniciales de H₂SO₄ y (C₂H₅)SO₄ son de 5,5 mol/l.

Dedúzcase una ecuación cinética para esta reacción.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

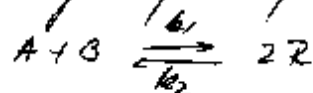
[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_A = 6,70 \cdot 10^{-4} C_A C_B - 5,40 \cdot 10^{-4} C_R^2$$

El dato de la tabla:

$$t = \infty \quad C_R = 5,8$$

indica que no se alcanza la conversión total, y es que el valor de esta serie de $(2)(5,5) = 11$. Por tanto, se trata de una reacción reversible y se puede plantear como:



$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_R^2$$

Como las concentraciones iniciales de reactivos son iguales y la estequiometría es equimolar, se tendrá que $C_A = C_B$, con lo cual:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^2 - k_2 C_R^2$$

es decir, una cinética reversible de segundo orden con las condiciones:

$$C_{A0} = C_{B0}$$

$$C_{R0} = 0$$

Utilizando conversiones y considerando las condiciones de equilibrio:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{x_{R\infty}}{1-x_{R\infty}} \right)^2$$

se tendrá la ecuación cinética de la forma:

$$\frac{dx_A}{dt} = k_1 C_{A0} (1-x_A)^2 - k_2 \left(\frac{1-x_{R\infty}}{x_{R\infty}} \right)^2 x_A^2$$

cuya forma integrada es:

$$\ln \frac{x_{R\infty} - (2x_{R\infty} - 1)x_A}{x_{R\infty} - x_A} = 2C_{A0} k_1 \left(\frac{1}{x_{R\infty}} - 1 \right) t$$

Ahora bien, los datos disponibles son de la frente al tiempo, por lo que hay que transformarlos para obtenerlos en función del

componente A y poder realizar la representación gráfica de la ecuación anterior.

Según la estequiometría:

$$C_R = 2(C_{A0} - C_A)$$

de donde:

$$C_A = C_{A0} - \frac{1}{2} C_R$$

y la conversión:

$$x_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_{A0} + \frac{1}{2} C_R}{C_{A0}} = \frac{1}{2} \frac{C_R}{C_{A0}}$$

y también:

$$x_{Ae} = \frac{1}{2} \frac{C_{Re}}{C_{A0}}$$

Aplicando los datos del problema:

$$C_{A0} = 5,5$$

$$C_{Re} = 5,8$$

$$x_{Ae} = 0,527$$

Transformando los valores de C_R mediante las mencionadas conversiones y representando los nuevos datos frente al tiempo, se obtiene una recta de pendiente:

$$6,607 \cdot 10^{-3} = (2)(5,5) \left(\frac{1}{0,527} - 1 \right) k_1$$

de donde:

$$k_1 = 6,70 \cdot 10^{-4}$$

Aplicando la definición de la constante de equilibrio:

$$\frac{6,70 \cdot 10^{-4}}{k_2} = \left(\frac{0,527}{1-0,527} \right)^2$$

de donde:

$$k_2 = 5,40 \cdot 10^{-4}$$

y, por tanto, la ecuación cinética será:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = 6,70 \cdot 10^{-4} C_A C_B - 5,40 \cdot 10^{-4} C_R^2$$

Clave problema:

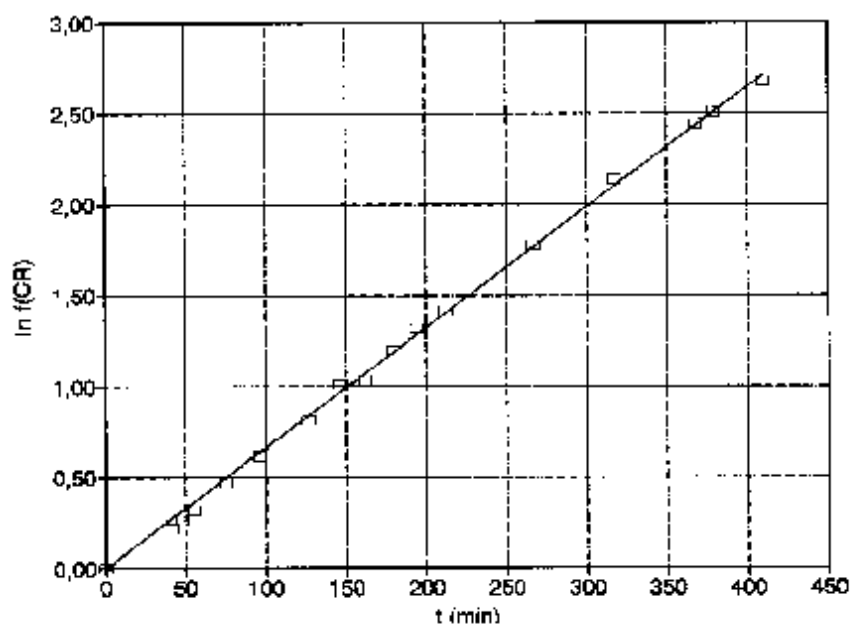
CQA03-33

	C _R (mol/l)	t (min)	X _A	ln f(CR)	(ln f(CR))
C _{Ao} =	0,00	0	0,00	0,000	0,000
5,5	1,18	41	0,11	0,216	0,271
	1,38	48	0,13	0,259	0,317
	1,63	55	0,15	0,314	0,363
	2,24	75	0,20	0,467	0,496
	2,75	96	0,25	0,617	0,634
	3,31	127	0,30	0,814	0,839
	3,76	146	0,34	1,009	0,965
	3,81	162	0,35	1,033	1,070
	4,11	180	0,37	1,194	1,189
	4,31	194	0,39	1,318	1,282
	4,45	212	0,40	1,415	1,401
	4,86	267	0,44	1,773	1,764
	5,15	318	0,47	2,139	2,101
X _{Ae} =	5,32	368	0,48	2,441	2,431
0,53	5,35	379	0,49	2,505	2,504
	5,42	410	0,49	2,673	2,709
C _{Re} =	5,80	?	0,53		

Regression Output:

Constant	0
Std Err of Y Est	0,0336
R Squared	0,9985
No. of Observations	17
Degrees of Freedom	16

X Coefficient(s)	0,006607	k1 = 6,70E-04
Std Err of Coef.	3,73E-05	



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, tabla, reversible, concentración

La reacción entre el yoduro de metilo y la dimetil-p-toluidina forma, en disolución de nitrobenzeno, una sal cuaternaria de amonio ionizada:



Esta reacción puede estudiarse cinéticamente mezclando las disoluciones iniciales e introduciéndolas en tubos de gases que luego se sellan y se colocan en un baño a temperatura constante. Empezando con una disolución inicial que contiene yoduro de metilo y dimetil-p-toluidina a una concentración de 0,05 mol/l, se obtuvieron los datos de la siguiente Tabla:

Tiempo (min)	Fracción de toluidina convertida
10,2	0,175
26,5	0,343
36,0	0,402
78,0	0,523

Considerando una reacción de segundo orden y suponiendo que la constante de equilibrio para esta reacción es 1,43, ¿qué ecuación de velocidad se ajusta mejor a los datos experimentales obtenidos?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

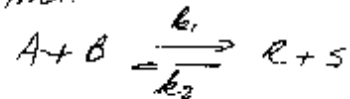
[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_A = 0,496 C_A C_B - 0,347 C_R C_S$$

Como dato del problema se proporciona la constante de equilibrio. Esto, unido al hecho de ser de segundo orden, permite plantear la ecuación estequiométrica:



y la ecuación cinética:

$$-r_A = \frac{-dA}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_S$$

Si, como dice el enunciado, $C_{A0} = C_{B0}$, y los datos vienen dados en conversiones, se podrá poner:

$$-r_A = \frac{dX_A}{dt} = k_1 C_{A0} (1 - X_A)^2 - k_2 C_{A0} X_A^2$$

y considerando la constante de equilibrio:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{Re} C_{Se}}{C_{Ae} C_{Be}} = \frac{C_{A0}^2 X_{Ae}^2}{C_{A0}^2 (1 - X_{Ae})^2} = \left(\frac{X_{Ae}}{1 - X_{Ae}} \right)^2$$

$$-r_A = \frac{dX_A}{dt} = k_1 C_{A0} (1 - X_A)^2 - k_1 C_{A0} \left(\frac{1 - X_{Ae}}{X_{Ae}} \right)^2 X_A^2$$

Forma integrada:

$$\ln \frac{X_{Ae} - (2X_{Ae} - 1) X_A}{X_{Ae} - X_{Ae}} = 2 C_{A0} k_1 \left(\frac{1}{X_{Ae}} - 1 \right) t$$

Representando el primer miembro frente al tiempo y considerando:

$$X_{Ae} = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}} = \frac{\sqrt{1,43}}{1 + \sqrt{1,43}} = 0,544$$

Se obtendrá una recta de cuya pendiente se obtiene

k_1 :

$$2 C_{A0} k_1 \left(\frac{1}{X_{Ae}} - 1 \right) = 0,0414 \left[C_{A0} = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right] \quad k_1 = 0,496$$

CQA03-34

2/3

Por lo que k_2 valdrá:

$$k_2 = \frac{k_1}{K} = \frac{0,496}{1,43} = 0,347$$

y, por tanto, la ecuación cinética será:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = 0,496 C_A C_B - 0,347 C_R C_S$$

Clave problema: CQA03-34

C&A03-34

3/3

Segundo orden reversible

	t (min)	x _A	ln(f(x _A))	(ln(f(x _A)))
C _{Ao} =	10,2	0,175	0,359	0,286
0,05	26,5	0,343	0,936	0,962
K =	36	0,402	1,272	1,357
1,43	78	0,523	3,138	3,100
x _{Ae} =				
0,545				

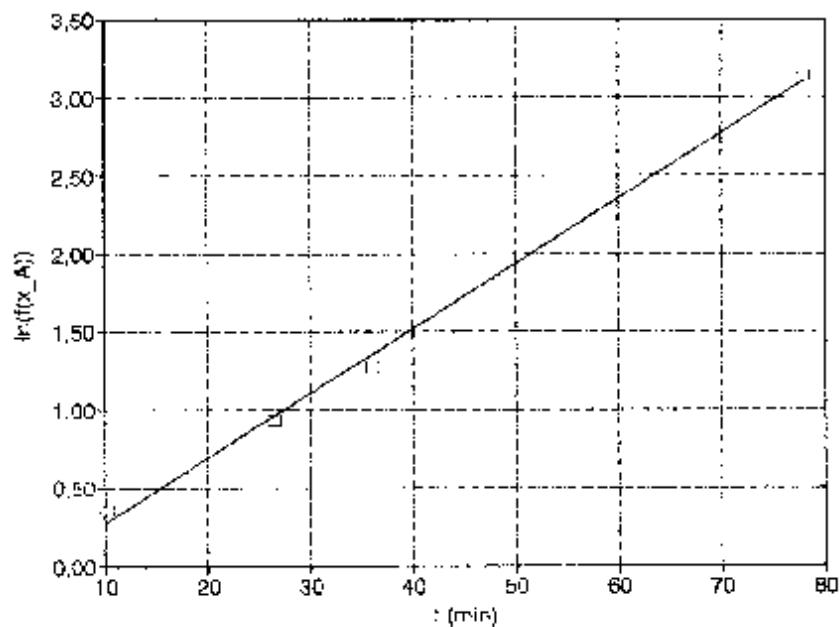
Regression Output:

Constant	-0,1372982
Std Err of Y Est	0,0855337
R Squared	0,99662471
No. of Observations	4
Degrees of Freedom	2

X Coefficient(s)	0,041499
Std Err of Coef.	0,001708

k₂ = 3,47E-01

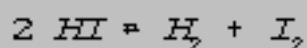
k₁ = 4,96E-01



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, tabla, reversible, concentración

La interpretación de datos cinéticos para reacciones gaseosas es similar a la empleada para sistemas líquidos. El análisis de una ecuación reversible se ilustra por la descomposición, en fase vapor, del yoduro de hidrógeno:



Esta reacción ha sido cuidadosamente estudiada por cierto número de investigadores, por ejemplo, Bodenstein (1898), Taylor (1924) y Kistiakowsky (1928). Esta ecuación se considera generalmente como uno de los más seguros ejemplos de reacción de segundo orden, por lo menos a baja presión.

Los valores de equilibrio de la fracción x de HI descompuesto pueden representarse con precisión por la ecuación de Bodenstein:

$$x_e = 0,1376 + 7,22 \cdot 10^{-5} t + 2,576 \cdot 10^{-7} t^2 \quad [t = ^\circ\text{C}]$$

Kistiakowsky usó un método experimental estático para estudiar la reacción. Dentro de tubos de vidrio se colocó yoduro de hidrógeno, se sellaron los tubos y se sumergieron en baños de temperatura constante por varios intervalos de tiempo; después se sacaron los tubos del baño, se enfriaron y los contenidos se analizaron para los tres compuestos posibles. La presión inicial del HI (y por lo tanto, la concentración inicial) y el tamaño del bulbo de reacción se variaron en un amplio rango. Los datos obtenidos a una temperatura promedio de 321,4 °C se dan en la siguiente Tabla:

Tiempo (s)	HI descompuesto (%)	Concentración inicial de HI (mol/l)
82.800	0,826	0,02339
172.800	2,567	0,03838
180.000	3,286	0,04333
173.100	3,208	0,04474
81.000	2,942	0,1027
57.560	2,670	0,1126

61.320	4,499	0,1912
19.200	2,308	0,3115
18.000	2,202	0,3199
16.800	2,071	0,3279
17.400	2,342	0,3464
17.700	2,636	0,4075
18.000	2,587	0,4228
23.400	4,343	0,4736
6.000	2,224	0,9344
5.400	1,903	0,9381
8.160	3,326	1,138
5.400	2,741	1,231

- 1) A partir de esta información, estime los coeficientes cinéticos (l/mols) para la reacción directa y para la reacción inversa; ambas pueden considerarse como de segundo orden.
- 2) ¿Puede utilizarse el método diferencial para interpretar los datos?
- 3) ¿Cuáles serían los valores de los coeficientes cinéticos en unidades mol/l·s·atm²?
- 4) ¿Podría seguirse el curso de la reacción midiendo la presión total del recipiente de reacción a diferentes intervalos de tiempo?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

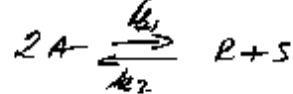
1.) $k_1 = 4,25 \cdot 10^{-6} \text{ l/mol}\cdot\text{s}$
 $k_2 = 7,98 \cdot 10^{-5} \text{ l/mol}\cdot\text{s}$

2.) No puede utilizarse el método diferencial, ya que los datos son a distintas concentraciones iniciales y, por tanto, no se dispone de una curva concentración - tiempo.

3.) $k_1' = 1,79 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}\cdot\text{s}\cdot\text{atm}^2$
 $k_2' = 3,36 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}\cdot\text{s}\cdot\text{atm}^2$

4.) Como la presión total no varía con el curso de la reacción, no puede seguirse este midiendo aquella.

1) Se trata de una reacción de segundo orden reversible:



de ecuación cinética:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^2 - k_2 C_R C_S$$

En función de las conversiones:

$$-r_A = \frac{dX_A}{dt} = k_1 C_{A0} (1-X_A)^2 - k_2 C_{A0} X_A^2$$

y considerando la constante de equilibrio:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{Re} C_{Se}}{C_{Ae} C_{Ae}} = \frac{C_{A0}^2 X_{Ae}^2}{C_{A0}^2 (1-X_{Ae})^2} = \left(\frac{X_{Ae}}{1-X_{Ae}} \right)^2$$

$$-r_A = \frac{dX_A}{dt} = k_1 C_{A0} (1-X_A)^2 - k_1 C_{A0} \left(\frac{1-X_{Ae}}{X_{Ae}} \right)^2 X_A^2$$

Forma integrada:

$$\frac{1}{2C_{A0}} \ln \frac{X_{Ae} - (2X_{Ae} - 1)X_A}{X_{Ae} - X_A} = k_1 \left(\frac{1}{X_{Ae}} - 1 \right) t$$

Representando el primer miembro frente al tiempo y considerando la ecuación de Bodenstein para $T = 321,4^\circ\text{C}$:

$$X_{Ae} = 0,1376 + (7,22 \cdot 10^{-5})(321,4) + (2,576 \cdot 10^{-4})(321,4)^2 = 0,187$$

Se obtendrá una recta de cuya pendiente se obtiene k_1 :

$$k_1 \left(\frac{1}{X_{Ae}} - 1 \right) = 1,84 \cdot 10^{-5} \quad k_1 = 4,25 \cdot 10^{-6} \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

y teniendo en cuenta K :

$$k_2 = k_1 \left(\frac{1-X_{Ae}}{X_{Ae}} \right)^2 = 7,98 \cdot 10^{-5} \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

2.) El método diferencial no puede aplicarse, ya que no se conoce la curva conversión-tiempo. Las datos de la tabla son de experimentos diferentes, a distintas concentraciones iniciales, y por tanto, no son válidos para aplicar el método diferencial.

3.) Si la ecuación cinética es:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^2 - k_2 C_A C_S$$

se puede expresar en presiones parciales teniendo en cuenta la ecuación de estado de los gases ideales ($P_i = C_i RT$):

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1}{(RT)^2} P_A^2 - \frac{k_2}{(RT)} P_A P_S$$

o bien:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1' P_A^2 - k_2' P_A P_S$$

Es decir, para $T = 321,4^\circ\text{C} = 594,4\text{ K}$ ($R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$).

$$k_1' = \frac{k_1}{(RT)^2} \frac{\left[\frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}} \right]}{\left[\frac{\text{atm}^2 \cdot \text{L}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{K}^2} \right] [\text{K}^2]} = \frac{4,25 \cdot 10^{-6}}{(0,082)^2 (594,4)^2} = 1,79 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s} \cdot \text{atm}^2}$$

$$k_2' = \frac{k_2}{(RT)^2} = \frac{7,98 \cdot 10^{-5}}{(0,082)^2 (594,4)^2} = 3,36 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s} \cdot \text{atm}^2}$$

4.) Si se desea medir la presión total, hay que tener en cuenta que:

$$P_A = P_{A0} - \frac{a}{\Delta n} (\pi - \pi_0)$$

o bien:

CQ403-35
3/5

$$P - P_0 = \frac{\Delta n}{n} (P_A - P_B)$$

En este caso, al no haber cambio en el número de moles, $\Delta n = 2 - 2 = 0$, y por tanto:

$$P = P_0$$

es decir, la presión total no varía con el curso de la reacción, por lo que la medida de la presión total no serviría para seguirla.

Clave problema: CQA03-35

Segundo orden reversible

	t (s)	x_A (%)	C_Ao	x_A	ln(f(x_A))	(ln(f(x_A)))
T (°C) =	82.800	0,826	0,02339	0,00826	1,544566	1,496963
321,4	172.800	2,567	0,03838	0,02567	2,989373	3,153959
x_Ae =	180.000	3,286	0,04333	0,03286	3,424732	3,286519
0,187	173.100	3,208	0,04474	0,03208	3,234304	3,159483
K =	81.000	2,942	0,1027	0,02942	1,28714	1,463823
5,32E-02	57.560	2,67	0,1126	0,0267	1,061334	1,032267
	61.320	4,499	0,1912	0,04499	1,083521	1,101493
	19.200	2,308	0,3115	0,02308	0,329997	0,326018
	18.000	2,202	0,3199	0,02202	0,306143	0,303925
	16.800	2,071	0,3279	0,02071	0,280424	0,281832
	17.400	2,342	0,3464	0,02342	0,301258	0,292878
	17.700	2,636	0,4075	0,02636	0,289395	0,298402
	18.000	2,587	0,4228	0,02587	0,273552	0,303925
	23.400	4,343	0,4736	0,04343	0,421146	0,403345
	6.000	2,224	0,9344	0,02224	0,105889	0,082992
	5.400	1,903	0,9381	0,01903	0,089872	0,071945
	8.160	3,326	1,138	0,03326	0,132085	0,12276
	5.400	2,741	1,231	0,02741	0,099761	0,071945

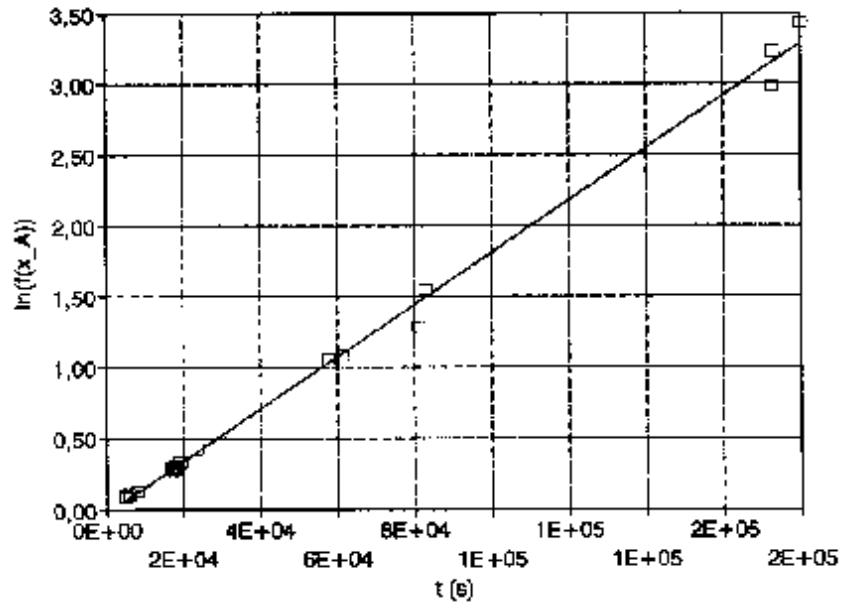
Regression Output:

Constant	-0,02747
Std Err of Y Est	0,074816
R Squared	0,99587
No. of Observations	18
Degrees of Freedom	16

X Coefficient(s)	1,84E-05	k_2 =	7,98E-05
Std Err of Coef.	2,96E-07	k_1 =	4,25E-06

CQA03-35
5/5

Clave problema: CQA03-35



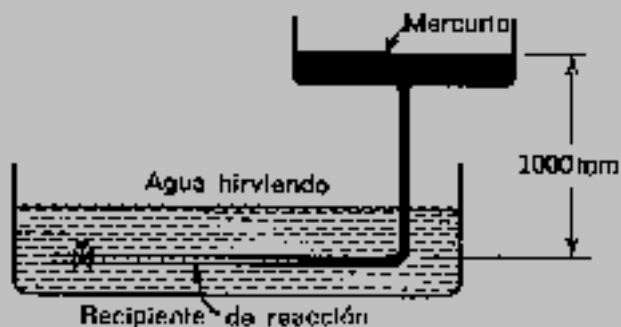
CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, tabla, irreversible, volumen variable

La sustancia gaseosa pura A se prepara bajo refrigeración y se introduce en un capilar de pared delgada que actúa como recipiente de reacción, como se muestra en la Figura. Durante el manejo no hay reacción apreciable. El recipiente de reacción se introduce rápidamente en un baño de agua hirviendo, y el reactivo A se descompone completamente de acuerdo con la reacción:



obteniéndose los datos de la Tabla. Calcúlese la ecuación cinética expresando las unidades en moles, litros y minutos.



Tiempo (min)	5	1	1,5	2	3	4	6	10	
Longitud del capilar ocupada por la mezcla de reacción (cm)	6,1	6,8	7,2	7,5	7,85	8,1	8,4	8,7	9,4

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

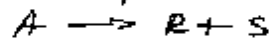
[Página 4](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_A = k C_A^2$$

$$k = 22,059 \text{ l/mol}\cdot\text{min}$$

Al producirse un cambio de volumen, será necesario calcular en primer lugar el factor de expansión:



$$\text{Para } v_0 = 0 \quad \left. \begin{array}{l} \text{Compuesto} \quad 1 \quad 0 \quad 0 \\ \text{Inerte} \quad 0 \end{array} \right\} V_0 = 1$$

$$\text{Para } v_0 = 1 \quad \left. \begin{array}{l} \text{Compuesto} \quad 0 \quad 1 \quad 1 \\ \text{Inerte} \quad 0 \end{array} \right\} V = 2$$

$$E_A = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{2 - 1}{1} = 1$$

La reacción es de orden desconocido y no existe ningún argumento para suponer un orden con el que comenzar un tanteo.

Por ello se tanteará con las ecuaciones de primero y segundo orden (método integral), buscando la mejor correlación de los datos. Se considerará en todos los casos que:

$$V = V_0 (1 + E_A v_0)$$

Primer orden:

$$\text{Ecuación cinética:} \quad -r_A = \frac{C_{A0}}{1 + E_A v_0} \frac{dv_0}{dt} = k C_A$$

$$\text{Forma integrada:} \quad -\ln \left(1 - \frac{V - V_0}{E_A V_0} \right) = k t$$

Segundo orden:

$$\text{Ecuación cinética:} \quad -r_A = \frac{C_{A0}}{1 + E_A v_0} \frac{dv_0}{dt} = k C_A^2$$

$$\text{Forma integrada:} \quad \frac{E_A}{C_{A0}} \ln \left(1 - \frac{V - V_0}{E_A V_0} \right) + \frac{1}{C_{A0}} \frac{(1 + E_A)(V - V_0)}{E_A V_0 - (V - V_0)} = k t$$

Se representarán los primeros miembros de las ecuaciones integradas frente al tiempo y el mejor ajuste ha de dar una

Para representar estas ecuaciones se necesitan conocer E_A (ya calculado) C_{A0} y V_0 . Con respecto a V , se tomará como tal la longitud del capilar, ya que este es un cilindro, cuyo volumen será directamente proporcional a su altura, teniendo en cuenta que siempre se trabajó con cocientes de volúmenes.

Cálculo de C_{A0} :

Los datos del problema son:

A puro

$P = 1000 \text{ mm Hg}$

$T = 100^\circ\text{C} = 373 \text{ K}$

Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales, ($P_i = C_i RT$)

con $R = 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$:

$$C_{A0} = \frac{P_{A0}}{RT} = \frac{1000/760}{(0,082)(373)} = 4,3 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Cálculo de V_0 :

No se conoce el volumen inicial ($a t=0$), pero se conoce el volumen cuando la reacción se ha completado ($a t=\infty$). Como la reacción es irreversible, aplicando el concepto de factor de expansión:

$$E_A = \frac{V - V_0}{V_0}$$

de donde:

$$V_0 = \frac{V}{1+E_A} = \frac{9,4}{1+1} = 4,7$$

Realizando las representaciones mencionadas se obtiene el mejor ajuste para la ecuación cinética de segundo orden, calculándose de la pendiente de la recta:

$$k = 22,059 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{min}}$$

Clave problema: CQA03-36

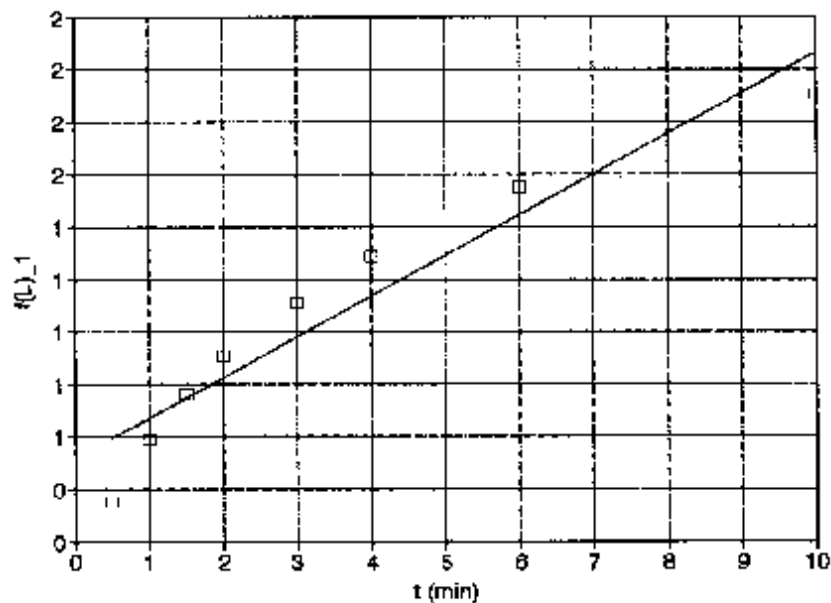
CQA03-36
3/4

	t (min)	L (cm)	Primer orden	
			f(L)_1	f(L)_1
C_Ao =	0,5	6,1	0,354	0,593
4,30E-02	1	6,8	0,592	0,670
?_A =	1,5	7,2	0,759	0,747
1	2	7,5	0,906	0,825
V_o =	3	7,85	1,109	0,980
4,70	4	8,1	1,285	1,135
	6	8,4	1,548	1,444
	10	8,7	1,904	2,064
	?	9,4		

Regression Output:

Constant	0,515144	
Std Err of Y Est	0,155681	
R Squared	0,920787	<----- mal ajuste
No. of Observations	8	
Degrees of Freedom	6	

X Coefficient(s)	0,154845	k =	0,155
Std Err of Coef.	0,016541		



CQA03-36
4/4

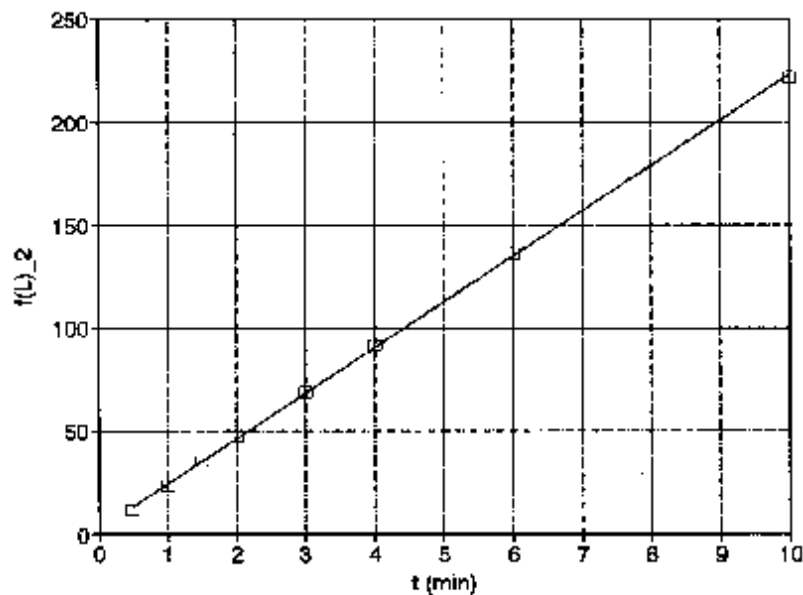
Clave problema: CQA03-36

	t (min)	L (cm)	Segundo orden	
			f(L)_2	(f(L)_2)
C_Ao =	0,5	6,1	11,503	13,296
4,30E-02	1	6,8	23,788	24,326
?_A =	1,5	7,2	35,185	35,355
1	2	7,5	47,459	46,385
V_o =	3	7,85	68,696	68,444
4,70	4	8,1	91,716	90,502
	6	8,4	136,042	134,620
	10	8,7	221,397	222,856
	?	9,4		

Regression Output:

Constant	2,266615
Std Err of Y Est	1,315091
R Squared	0,999698
No. of Observations	8
Degrees of Freedom	6

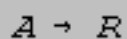
X Coefficient(s)	22,059	k =	22,059
Std Err of Coef.	0,15663		



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Diferencial, tabla, velocidad

Durante un experimento se han obtenido los siguientes datos sobre la velocidad de la reacción:



para distintos valores de la conversión, en un reactor de volumen constante:

$-r_A$	0,75	0,60	0,45	0,30	0,15	0
x_A	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5

Indicar cuál de los siguientes modelos puede ajustarse a ellos, en principio:

- a) Reacción monomolecular de primer orden, reversible.
- b) Reacción bimolecular de segundo orden, reversible.
- c) Reacción de orden cero.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

- a.) Se ajusta
- b.) No se ajusta
- c.) No se ajusta

Según se puede observar en la tabla de datos, la velocidad varía con la conversión, por lo que la cinética no puede ser de orden cero, quedando descartado el modelo d).

Según se puede observar en la tabla de datos, cuando $x_A > 0.5$ la velocidad es nula, lo cual no puede suceder en ninguna reacción irreversible, sea del orden que sea, quedando descartado el modelo c).

4.) Reacción de primer orden reversible:

$$-r_A = k_1 C_A - k_2 C_B$$

utilizando conversiones y definiendo la relación molar:

$$M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}}$$

$$-r_A = k_1 (C_{A0} - C_{A0} x_A) - k_2 (C_{A0} M + C_{A0} x_A)$$

de donde:

$$-r_A = (k_1 - M k_2) C_{A0} - (k_1 + k_2) C_{A0} x_A$$

Representando la velocidad frente a la conversión debería obtenerse una recta. Esto es lo que sucede con:

$$(k_1 + k_2) C_{A0} = 1,5$$

$$(k_1 - M k_2) C_{A0} = 0,75$$

Siendo necesario algún dato adicional para elucidar los parámetros. Sin embargo, se ha demostrado que este modelo es consistente con los datos experimentales.

b.) Reacción de segundo orden reversible:

$$-r_A = k_1 C_A^2 - k_2 C_R^2$$

utilizando conversiones y definiendo la relación molar:

$$M = \frac{C_{R0}}{C_{A0}}$$

$$-r_A = k_1 C_{A0}^2 (1 - x_A)^2 - k_2 C_{A0}^2 (M + x_A)^2$$

de donde:

$$-r_A = (k_1 - M^2 k_2) C_{A0}^2 - 2(k_1 + M k_2) C_{A0}^2 x_A + (k_1 - k_2) C_{A0}^2 x_A^2$$

Ecuación de dos variables, de la forma:

$$-r_A = A + B x_A + C x_A^2$$

que puede ser sometida a regresión múltiple de $-r_A$ frente a x_A y x_A^2 . Esta regresión da una recta, dando:

$$A = 0,75$$

$$B = 1,5$$

$$C = -1,1 \cdot 10^{-14}$$

lo que significa que los datos también son consistentes con este modelo.

Obsérvese, no obstante, que el muy bajo valor de C , prácticamente cero, indica que

$$k_1 \approx k_2$$

y el modelo se convierte en uno de primer orden con los mismos parámetros que aquel, por lo que se considerará el modelo más adecuado el a).

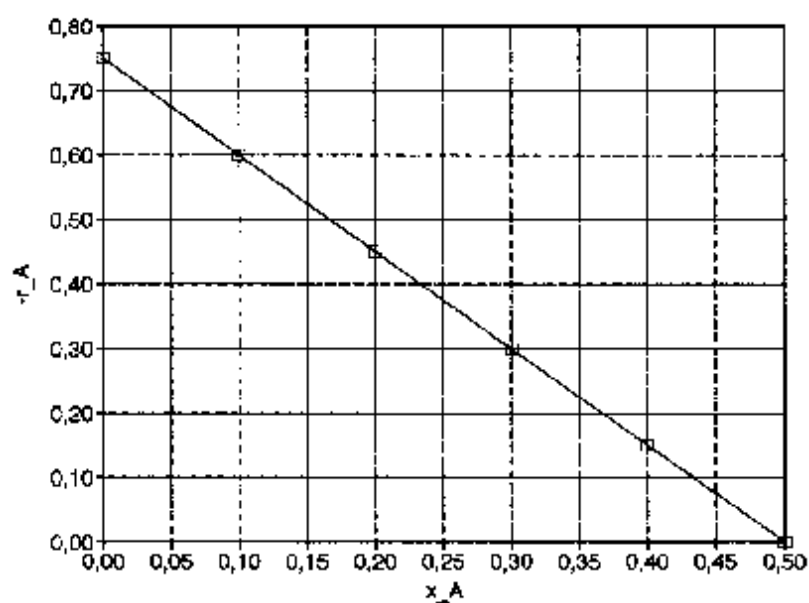
Clave problema: CQA03-37

Primer orden		
-r_A	x_A	(r_A)
0,75	0,0	0,750
0,6	0,1	0,600
0,45	0,2	0,450
0,3	0,3	0,300
0,15	0,4	0,150
0	0,5	0,000

Regression Output:

Constant	0,75
Std Err of Y Est	0
R Squared	1
No. of Observations	6
Degrees of Freedom	4

X Coefficient(s)	-1,5
Std Err of Coef.	0



CQA03-37
4/4

Clave problema: CQA03-37

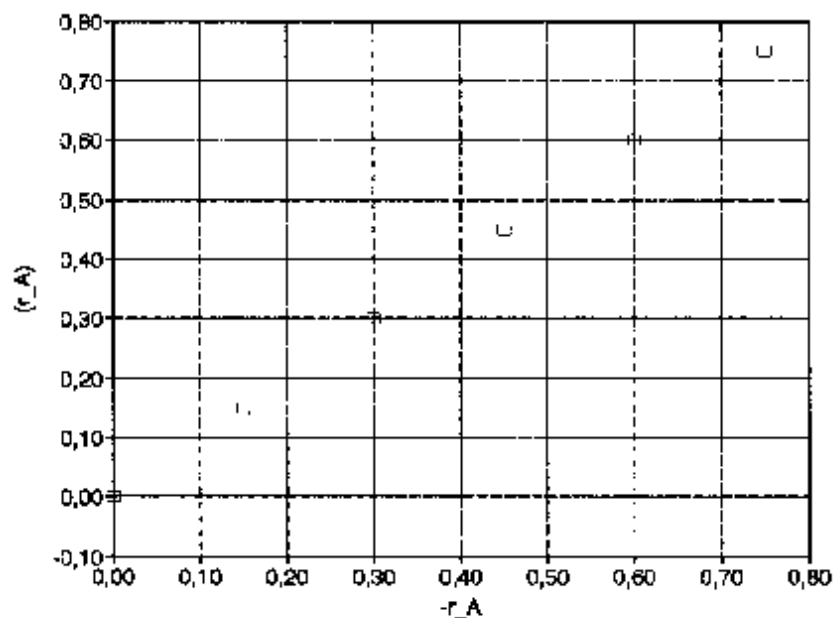
Segundo orden
Regresión múltiple

-r_A	x_A	(x_A)2	(r_A)
0,75	0,0	0	0,750
0,6	0,1	0,01	0,600
0,45	0,2	0,04	0,450
0,3	0,3	0,09	0,300
0,15	0,4	0,16	0,150
0	0,5	0,25	-0,000

Regression Output:

Constant	0,75
Std Err of Y Est	4,05E-16
R Squared	1
No. of Observations	6
Degrees of Freedom	3

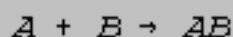
X Coefficient(s)	-1,5	-1,1E-14
Std Err of Coef.	3,46E-15	6,63E-15



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Diferencial, tabla, velocidad

Se ha observado que la presencia de la sustancia **C** aumenta la velocidad de la reacción de **A** on **B**:



Se sospecha que **C** actúa como catalizador combinándose con uno de los reactivos para formar un producto intermedio que después reacciona. A partir de los datos de la tabla, sugiérase un mecanismo posible de reacción y la ecuación cinética para esta reacción.

[A]	[B]	[C]	r_{AB}
1	3	0,02	9
3	1	0,02	5
4	4	0,04	32
2	2	0,01	6
2	4	0,03	20
1	2	0,05	12

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

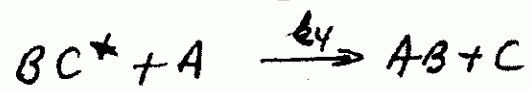
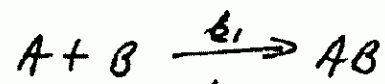
[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

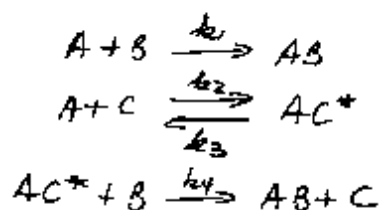
[Volver al enunciado del problema](#)



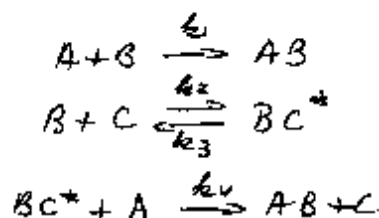
$$r_{AB} = [A][B] + 100[B][C]$$

Si el reactivo C actúa continuándose con uno de los reactivos A o B para formar un producto intermedio, cabe plantear dos mecanismos:

Mecanismo 1:



Mecanismo 2:



Los datos de los dos primeros experimentos ($[C] = \text{cte}$) muestran que, al aumentar $[A]$ y disminuir $[B]$, la velocidad de formación de AB disminuye, lo que sugiere que B juega un papel más activo en el mecanismo, o lo que es lo mismo, que sea el reactivo que intervenga en el complejo activado. Por tanto, inicialmente se ensayará el mecanismo 2 para buscar su consistencia con los datos cinéticos.

Obtención de la ecuación cinética para el Mecanismo 2:

Velocidad global:

$$r_{AB} = k_1 [A][B] + k_4 [BC^*][A]$$

Reemplazar $[BC^*]$ por concentraciones medibles:

$$r_{BC^*} = k_2 [B][C] - k_3 [BC^*]$$

$$r_{BC^*} = -k_4 [BC^*][A]$$

$$r_{BC^*} = k_2 [B][C] - k_3 [BC^*] - k_4 [BC^*][A]$$

Aproximación de estado estacionario: $r_{BC^*} = 0$

$$[BC^*] (k_3 + k_4 [A]) = k_2 [B][C]$$

$$[BC^*] = \frac{k_2 [B][C]}{k_3 + k_4 [A]}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad global:

$$r_{AB} = k_1 [A][B] + \frac{k_2 k_4 [A][B][C]}{k_3 + k_4 [A]} = k_1 [A][B] + \frac{k_2 [A][B][C]}{\frac{k_3}{k_4} + [A]}$$

Si $\frac{k_3}{k_4} \gg [A]$

$$r_{AB} = k_1 [A][B] + \frac{k_2 k_4}{k_3} [A][B][C]$$

o bien:

$$r_{AB} = [A][B] \left(k_1 + \frac{k_2 k_4}{k_3} [C] \right) \quad (1)$$

Si $\frac{k_3}{k_4} \ll [A]$

$$r_{AB} = k_1 [A][B] + k_2 [B][C]$$

o bien:

$$r_{AB} = [B] (k_1 [A] + k_2 [C]) \quad (2)$$

La ecuación (1) muestra que $[A]$ y $[B]$ deben tener la misma influencia sobre la velocidad, mientras que la ecuación (2) muestra que es $[B]$ la que tiene preponderancia.

Teniendo en cuenta que esto es lo que parecen regir los datos, se ensayará primeramente la ecuación cinética (2).

Observando los datos de los que se dispone, la ecuación cinética puede ponerse de forma linealizable como:

$$\frac{r_{AB}}{[B][A]} = k_1 + k_2 \frac{[C]}{[A]} \quad (3)$$

o bien:

$$\frac{r_{AB}}{[B][C]} = k_1 \frac{[A]}{[C]} + k_2 \quad (4)$$

Representando el primer miembro de (3) frente a $[C]/[A]$, o el primer miembro de (4) frente a $[A]/[C]$, se deberían obtener sendas rectas que permitirían obtener k_1 y k_2 de forma redundante, si la ecuación cinética propuesta fuese correcta.

En ambos casos se obtienen sendas rectas, que permiten calcular:

$$k_1 = 1$$

$$k_2 = 100$$

Por tanto, la ecuación cinética que ajusta los datos será:

$$r_{AB} = [A][B] + 100[B][C]$$

y el mecanismo propuesto (mecanismo 2) es consistente con los datos experimentales.

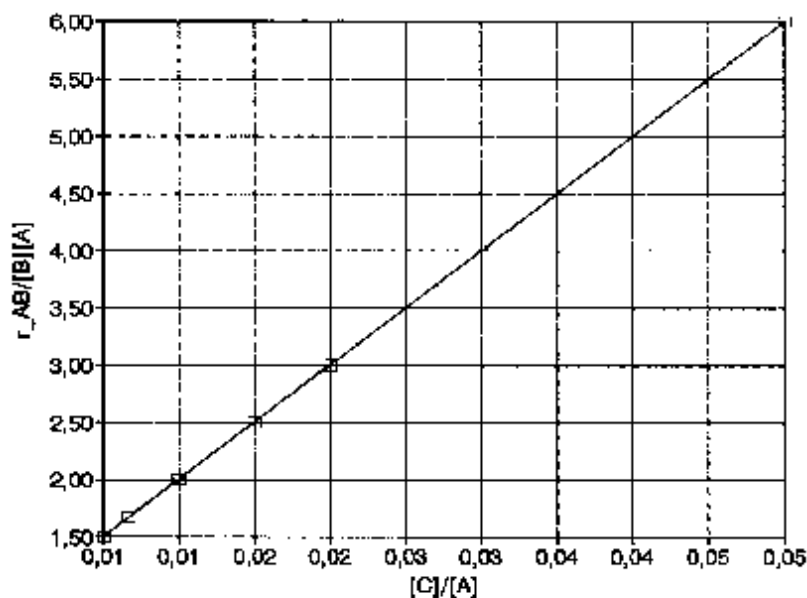
Clave problema: CQA03-38

[A]	[B]	[C]	r_{AB}	$[C]/[A]$	$r_{AB}/[B][A]$	$(r_{AB}/[B])[A]$
1	3	0,02	9	0,020	3,000	3,000
3	1	0,02	5	0,007	1,667	1,667
4	4	0,04	32	0,010	2,000	2,000
2	2	0,01	6	0,005	1,500	1,500
2	4	0,03	20	0,015	2,500	2,500
1	2	0,05	12	0,050	6,000	6,000

Regression Output:

Constant 1 $k_1 = 1,000$
 Std Err of Y Est 8,2E-16
 R Squared 1
 No. of Observations 6
 Degrees of Freedom 4

X Coefficient(s) 100 $k_2 = 100,000$
 Std Err of Coef. 2,2E-14

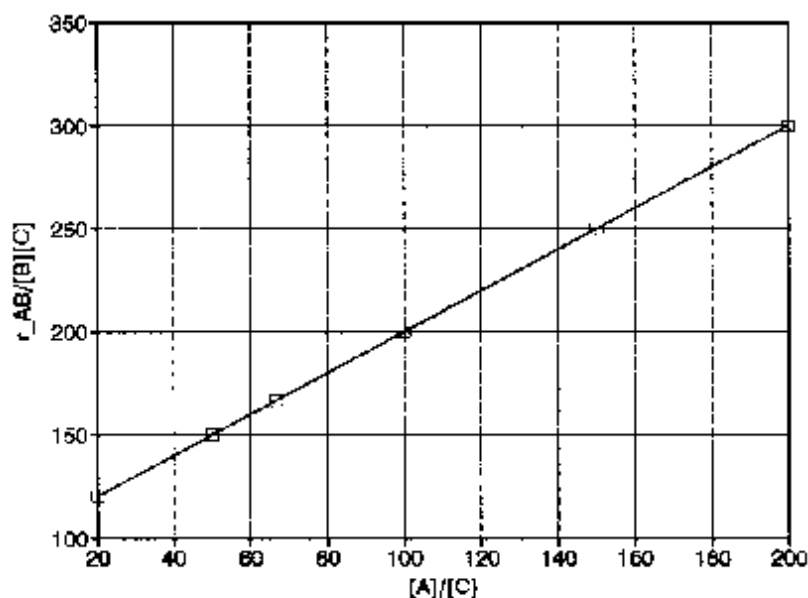


Clave problema: CQA03-38

[A]	[B]	[C]	r_{AB}	$[A]/[C]$	$r_{AB}/[B][C]$	$(r_{AB}/[B])[C]$
1	3	0,02	9	50	150,000	150,000
3	1	0,02	5	150	250,000	250,000
4	4	0,04	32	100	200,000	200,000
2	2	0,01	6	200	300,000	300,000
2	4	0,03	20	66,6667	166,667	166,667
1	2	0,05	12	20	120,000	120,000

Regression Output:

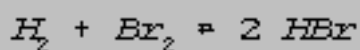
Constant	100	$k_2 =$	100,000
Std Err of Y Est	8,7E-14		
R Squared	1		
No. of Observations	6		
Degrees of Freedom	4		
X Coefficient(s)	1	$k_1 =$	1,000
Std Err of Coef.	5,8E-16		



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Diferencial, tabla, velocidad

Bodenstein y Linde (1906) estudiaron la reacción:



Basándose en el análisis cuidadoso de los datos experimentales encontraron que la ecuación cinética sugería una reacción no elemental. Utilizando los datos de velocidades iniciales mostrados en la Tabla, y suponiendo la reacción irreversible, obténgase el orden de reacción respecto a cada uno de los reactivos.

$[H_2]_0$	$[Br_2]_0$	$(-r_{H_2})10^3$
0,2250	0,2250	1,76
0,9000	0,9000	10,9
0,6750	0,6750	8,19
0,4500	0,4500	4,465
0,5637	0,2947	4,82
0,2881	0,1517	1,65
0,3103	0,5064	3,28
0,1552	0,2554	1,267

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

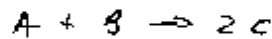
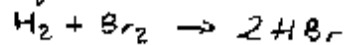
[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_A = 13,5 [H_2]^{0,93} [Br_2]^{0,46}$$

Como la cinética es compleja, se considerará que la reacción:



sigue una ecuación cinética del tipo:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^a C_B^b$$

Si se observa la tabla de datos, puede verse que los cuatro primeros experimentos están realizados a $C_{B0} = C_{A0}$, es decir, concentraciones iguales de ambos reactivos, con lo cual:

$$-r_A = k C_A^{a+b} = k C_A^n$$

tomando logaritmos:

$$\log(-r_A) = \log k + n \log C_A$$

Representando el primer miembro frente a $\log C_A$, para los cuatro primeros puntos, se obtiene una recta de pendiente:

$$n = 1,34$$

Conociendo el orden global, se puede calcular el orden con respecto a cada reactivo, para concentraciones diferentes de éstos:

$$-r_A = k C_A^a C_B^b = k C_A^a C_B^{n-a} = k C_B^n \left(\frac{C_A}{C_B}\right)^a$$

Tomando logaritmos:

$$\log(-r_A) = \log k + \log C_B^n + a \log \frac{C_A}{C_B}$$

o bien:

$$\log\left(\frac{-r_A}{C_B^n}\right) = \log k + a \log \frac{C_A}{C_B}$$

Representando el primer miembro frente a $\log \frac{C_A}{C_B}$, para los cuatro últimos puntos, se obtiene una recta de pendiente:

$$a = 0,91$$

f, por tanto:

$$b = n - a = 1,34 - 0,91 = 0,43$$

También se podría haber obtenido directamente el orden individual a partir de la ecuación cinética inicial:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^a C_B^b$$

Tomando logaritmos:

$$\log(-r_A) = \log k + a \log C_A + b \log C_B$$

Realizando un ajuste por regresión múltiple de dos variables:

$$Y = A + Bx_1 + Cx_2$$

se obtiene:

$$a = 0,93$$

$$b = 0,46$$

$$k = 13,5$$

con un buen coeficiente de regresión, por lo que se considerarían estos resultados como los más consistentes con los datos experimentales, es decir, la ecuación cinética sería:

$$-r_A = 13,5 C_A^{0,93} C_B^{0,46}$$

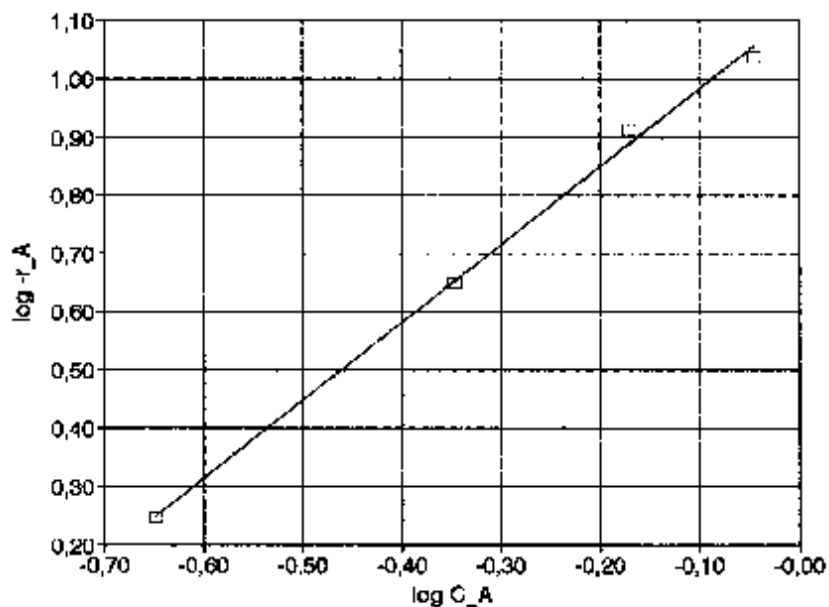
Clave problema: CQA03-39

Velocidades iniciales						
Orden global						
	C_A	C_B	-r_A	log -r_A	log C_A	(log -r_A)
*	0,2250	0,2250	1,760	0,246	-0,64782	0,249312
*	0,9000	0,9000	10,900	1,037	-0,04576	1,055773
*	0,6750	0,6750	8,190	0,913	-0,1707	0,888417
*	0,4500	0,4500	4,465	0,650	-0,34679	0,652543
	0,5637	0,2947	4,820			
	0,2881	0,1517	1,650			
	0,3103	0,5064	3,280			
	0,1552	0,2554	1,267			

Regression Output:

Constant	1,117065	k =	13,094
Std Err of Y Est	0,0221		
R Squared	0,997345		
No. of Observations	4		
Degrees of Freedom	2		

X Coefficient(s)	1,339501	n =	1,34
Std Err of Coef.	0,04887		

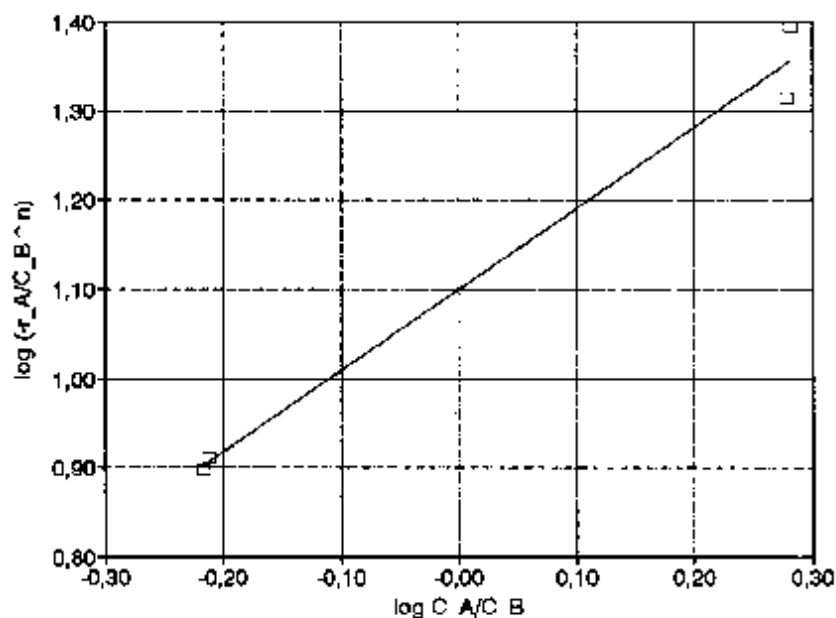


Clave problema: CQA03-39

		Velocidades iniciales			Ordenes individuales		
		C_A	C_B	-r_A	log (-r_A/	log C_A/C	log (-r_A/
		0,2250	0,2250	1,760			
n =		0,9000	0,9000	10,900			
1,34		0,6750	0,6750	8,190			
		0,4500	0,4500	4,465			
*		0,5637	0,2947	4,820	1,394	0,281668	1,355741
*		0,2881	0,1517	1,650	1,315	0,278558	1,35291
*		0,3103	0,5064	3,280	0,912	-0,21271	0,90576
*		0,1552	0,2554	1,267	0,897	-0,21638	0,902467

Regression Output:

Constant	1,099369	k =	12,571
Std Err of Y Est	0,038652		
R Squared	0,985473	<-----	no buen ajuste
No. of Observations	4		
Degrees of Freedom	2		
		b =	0,43
X Coefficient(s)	0,910193	a =	0,91
Std Err of Coef.	0,078142		



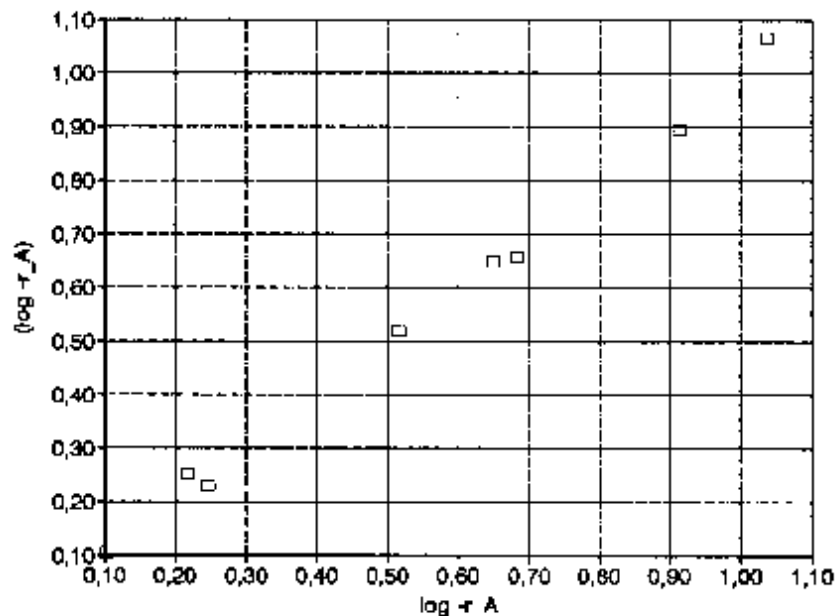
Clave problema: CQA03-39

CQA03-39
5/5

		Velocidades iniciales				
		Regresión múltiple				
C_A	C_B	-r_A	log -r_A	log C_A	log C_B	(log -r_A)
0,2250	0,2250	1,760	0,246	-0,64782	-0,64782	0,228753
0,9000	0,9000	10,900	1,037	-0,04576	-0,04576	1,066711
0,6750	0,6750	8,190	0,913	-0,1707	-0,1707	0,892819
0,4500	0,4500	4,465	0,650	-0,34679	-0,34679	0,647732
0,5637	0,2947	4,820	0,683	-0,24895	-0,53062	0,654677
0,2881	0,1517	1,650	0,217	-0,54046	-0,81901	0,250382
0,3103	0,5064	3,280	0,516	-0,50822	-0,29551	0,520638
0,1552	0,2554	1,267	0,103	-0,80911	-0,59278	0,103514

Regression Output:

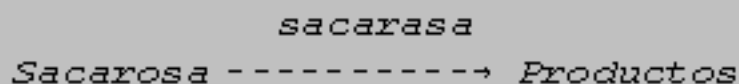
Constant	1,130397	k =	13,502
Std Err of Y Est	0,026352		
R Squared	0,995658		
No. of Observations	8		
Degrees of Freedom	5		
		n =	1,39
X Coefficient(s)	0,933035 0,458783	a =	b =
Std Err of Coef.	0,057328 0,056534	0,93	0,46



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Diferencial, tabla, concentración

La sacarosa se hidroliza a la temperatura ambiente por la acción catalítica de la enzima sacarasa del siguiente modo:



En un reactor discontinuo se han obtenido los siguientes datos cinéticos partiendo de una concentración de sacarosa, $C_{A0} = 1,0$ mmol/l, y una concentración de enzima de 0,01 mmol/l (las concentraciones se han determinado por rotación óptica):

C_A (mmol/l)	t (h)	C_A (mmol/l)	t (h)
0,84	1	0,09	7
0,68	2	0,04	8
0,53	3	0,018	9
0,38	4	0,006	10
0,27	5	0,0025	11
0,16	6	-	-

Compruébese si estos datos se pueden ajustar por una ecuación cinética del tipo de la de Michaelis - Menten, es decir:

$$-r_A = \frac{k_3 C_A C_{E0}}{C_A + M}$$

donde **M** es la denominada "constante de Michaelis".

En caso afirmativo, calcúlense los valores de **k₃** y **M**.

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

Los datos se ajustan al modelo de Michaelis-Menten con:

$$k_3 = 16,006$$

$$M = 4,05 \cdot 10^{-4}$$

Como se proporciona la ecuación cinética probable, lo más adecuado es aplicar el método diferencial de análisis de datos a la ecuación propuesta:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_3 C_A C_{E0}}{C_A + M}$$

que puede transformarse para su representación:

$$\frac{-dC_A/dt}{C_A} = \frac{k_3 C_{E0}}{C_A + M}$$

$$\frac{C_A}{-dC_A/dt} = \frac{1}{k_3 C_{E0}} C_A + \frac{M}{k_3 C_{E0}}$$

Representando el primer miembro frente a C_A se obtendrá una recta, de cuya pendiente se calculará k_3 y de cuya ordenada en el origen se calculará entonces M .

Para realizar estos cálculos se lleva a cabo en primer lugar un ajuste polinómico de la curva C_A-t , que permite obtener:

$$C_A = a + bt + ct^2 + dt^3 + et^4 + ft^5$$

Derivando esta expresión:

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{dt} &= b + 2ct + 3dt^2 + 4et^3 + 5ft^4 = \\ &= B + Ct + Dt^2 + Et^3 + Ft^4 \end{aligned}$$

Representando con los datos obtenidos de esta forma, $C_A/\frac{dC_A}{dt}$ frente a C_A se obtiene una recta de pendiente

($C_{E0} = 0,01$):

$$6,248 = \frac{1}{k_3(0,01)}$$

de donde:

$$k_3 = 16,006$$

GA03-40
2/5

y cuya ordenada en el origen es:

$$0,0065 = \frac{M}{(16,006)(0,01)}$$

de donde:

$$M = 4,05 \cdot 10^{-4}$$

CQA03-40
3/5

TableCurve Numerical Summary

May 11, 1996 7:47 PM

Description: Clave problema: CQA03-40

X-Y Table Size: 11 Active Points: 11

X Variable: t (h)

Y Variable: C_A (mmol/l)

File Source: CQA03-40.IN

Rank 1 Eqn 6002 $y=a+bx+cx^2+dx^3+ex^4+fx^5$

r2	Coef Det	DF	Adj r2	Fit Std Err	F-value
0.9998754325		0.9996885812		0.0046680654	8026.7759768

Parm	Value	Std Error	t-value	95% Confidence Limits	
a	0.999181818	0.023705261	42.15021392	0.938019974	1.060343663
b	-0.15728316	0.033516837	-4.69266111	-0.24375981	-0.07080651
c	-0.00275459	0.015530019	-0.17737192	-0.04282353	0.037314347
d	0.000761473	0.00311766	0.244245028	-0.00728239	0.008805334
e	6.79633e-05	0.00028125	0.241646833	-0.00065769	0.000793616
f	-5.8494e-06	9.34361e-06	-0.62602782	-2.9957e-05	1.8258e-05

Area Xmin-Xmax

2.5826340325

Function min	X-Value	Function max	X-Value
0.0022875874	11	0.8399674886	1.0000010529
1st Deriv min	X-Value	1st Deriv max	X-Value
-0.160270298	1.0412050069	-0.003785919	10.314935694
2nd Deriv min	X-Value	2nd Deriv max	X-Value
-0.01227934	10.99996316	0.0265383548	6.6093438174

Soln Vector	Covar Matrix	SVD Cond
SVDecomp	SVDecomp	3.606045e+12
r2 Coef Det	DF Adj r2	Fit Std Err
0.9998754325	0.9996885812	0.0046680654
Source	Sum of Squares	DF
Regr	0.87455073	5
Error	0.00010895417	5
Total	0.87465968	10
	Mean Square	F
	0.17491015	8026.78
	2.1790834e-05	

X Variable: t (h)

Xmin: 1	Xmax: 11	Xrange: 10
Xmean: 6	Xstd: 3.3166247904	Xmedian: 6
X@Ymin: 11	X@Ymax: 1	X@Yrange: 10

Y Variable: C_A (mmol/l)

Ymin: 0.0025	Ymax: 0.84	Yrange: 0.8375
Ymean: 0.2742272727	Ystd: 0.2957464593	Ymedian: 0.16
Y@Xmin: 0.84	Y@Xmax: 0.0025	Y@Xrange: 0.8375

Clave problema: CQA03-40

Datos obtenidos de TABLECURVE

	t (h)	C_A (mmol/l)	Ajuste curva
	1	0,8400	$a \cdot x^0 = 0,99918$
	2	0,6800	$b \cdot x^1 = -0,15728$
	3	0,5300	$c \cdot x^2 = -0,00275$
	4	0,3800	$d \cdot x^3 = 0,00076$
	5	0,2700	$e \cdot x^4 = 6,8E-05$
	6	0,1600	$f \cdot x^5 = -5,8E-06$
	7	0,0900	Derivada
	8	0,0400	$A \cdot x^0 = -0,15728$
	9	0,0180	$B \cdot x^1 = -0,00551$
E_o =	10	0,0060	$C \cdot x^2 = 0,00228$
0,01	11	0,0025	$D \cdot x^3 = 0,000272$
			$E \cdot x^4 = -2,9E-05$

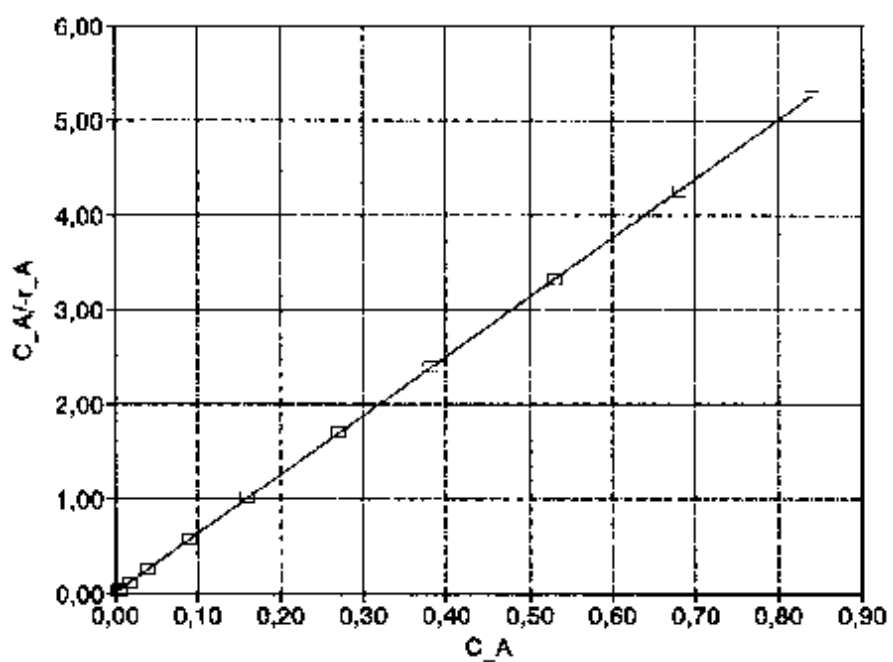
dC_A/dt	C_A	C_A/r_A	(C_A/r_A)
1,6015E-01	0,8400	5,245	5,254
1,5989E-01	0,6800	4,253	4,255
1,5952E-01	0,5300	3,322	3,318
1,5903E-01	0,3800	2,389	2,381
1,5860E-01	0,2700	1,702	1,693
1,5810E-01	0,1600	1,012	1,006
1,5776E-01	0,0900	0,570	0,569
1,5750E-01	0,0400	0,254	0,256
1,5738E-01	0,0180	0,114	0,119
1,5731E-01	0,0060	0,038	0,044
1,5729E-01	0,0025	0,016	0,022

Regression Output:

Constant	0,00649046	M =	4,05E-04
Std Err of Y Est	0,00679009		
R Squared	0,99998785		
No. of Observations	11		
Degrees of Freedom	9		
X Coefficient(s)	6,247568192	k_3 =	16,006
Std Err of Coef.	0,007260324		

Clave problema: CQA03-40

CQA03-40
5/5



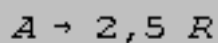
CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Diferencial, tabla, concentración

En un reactor discontinuo de volumen constante se han obtenido los datos siguientes empleando el componente gaseoso puro **A**:

Tiempo (min)	0	2	4	6	8	10	12	14	
Presión parcial de A (mm Hg)	760	600	475	390	320	275	240	215	150

La estequiometría de la descomposición es:



Dedúzcase la ecuación cinética que represente satisfactoriamente esta descomposición.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_A = \frac{1,81 \cdot 10^{-6} P_A^3}{1 + 1,23 \cdot 10^{-5} P_A^2}$$

COA03-41
1/5

La única información de que se dispone es la ecuación estequiométrica y el dato a $t = \infty$, que indica que la reacción es reversible. Todo ello hace suponer que el mecanismo de esta reacción ha de ser complejo, por lo que se sugiere una ecuación cinética del tipo:

$$-r_A = -\frac{dP_A}{dt} = \frac{k_1 P_A^n}{1 + k_2 P_A^m}$$

utilizándose directamente presiones parciales, ya que los datos vienen en esta magnitud y, al ser el volumen constante, será proporcional a la concentración.

Para evitar integrar la ecuación cinética propuesta, se utilizará el método diferencial, ni bien habrá que tantear los órdenes n y m propuestos hasta alcanzar el ajuste deseado.

Transformando la ecuación cinética:

$$\frac{-\frac{dP_A}{dt}}{P_A^n} = \frac{k_1}{1 + k_2 P_A^m}$$

$$\frac{P_A^n}{-dP_A/dt} = \frac{1}{k_1} + \frac{k_2}{k_1} P_A^m$$

Representando el primer miembro (supuesto un valor de n) frente a P^m (supuesto un valor de m), se obtendría una recta, si todas las suposiciones fueran correctas, de cuya ordenada en el origen se obtendría k_1 y de cuya pendiente se obtendría entonces k_2 .

Para realizar estos cálculos se lleva a cabo en primer lugar un ajuste polinómico de la curva C_A-t , que permite obtener:

$$P_A = a + bt + ct^2 + dt^3 + et^4$$

Derivando esta expresión:

$$\begin{aligned}\frac{dP_A}{dt} &= b + 2ct + 3dt^2 + 4et^3 = \\ &= B + Ct + Dt^2 + Et^3\end{aligned}$$

Representando con los datos obtenidos de esta forma $P_A / \frac{dP_A}{dt}$ frente a P_A^m se obtienen los siguientes resultados:

Tanteando valores de m y n para obtener un coeficiente de correlación elevado se llega a:

$$\begin{aligned}m &= 2 \\ n &= 3 \quad r = 0,997\end{aligned}$$

Si se aceptan estos valores como el mejor ajuste, se pueden calcular las constantes de la forma:

$$553.818 = \frac{1}{k_1} \quad k_1 = 1,81 \cdot 10^{-6}$$

$$6,7940 = \frac{k_2}{1,81 \cdot 10^{-6}} \quad k_2 = 1,23 \cdot 10^{-5}$$

Por tanto, una ecuación cinética que ajuste los datos con bastante aproximación sería:

$$-r_A = -\frac{dP_A}{dt} = \frac{1,81 \cdot 10^{-6} P_A^3}{1 + 1,23 \cdot 10^{-5} P_A^2}$$

CQA03-41

3/5

TableCurve Numerical Summary

May 12, 1996 12:37 PM

Description: Clave problema: CQA03-41

X-Y Table Size: 8 Active Points: 7

X Variable: t (min)

Y Variable: p_A (mm Hg)

File Source: CQA03-41.IN

Rank 1 Eqn 6001 $y=a+bx+cx^2+dx^3+ex^4$

r2 Coef Det	DF Adj r2	Fit Std Err	F-value
0.9998656185	0.999193711	2.7914526016	3720.2500788

Parm	Value	Std Error	t-value	95% Confidence Limits	
a	767.8571429	16.91405738	45.3975723	697.7253988	837.988887
b	-97.5928932	12.46166406	-7.83144953	-149.263419	-45.9223676
c	7.343750002	2.892895525	2.538546566	-4.65123169	19.3387317
d	-0.31092172	0.26350369	-1.17995205	-1.40350246	0.781659022
e	0.005918561	0.008200998	0.721687845	-0.02808572	0.039922838

Area Xmin-Xmax

4194.6103896

Function min	X-Value	Function max	X-Value
215.12987013	14	599.6533936	2.0000039863
1st Deriv min	X-Value	1st Deriv max	X-Value
-71.75951508	2.0000039863	-9.827741708	14
2nd Deriv min	X-Value	2nd Deriv max	X-Value
2.4368161809	13.156892423	11.240588707	2.0001024652

Soln Vector	Covar Matrix	SVD Cond		
SVDecomp	SVDecomp	1.162942e+11		
r2 Coef Det	DF Adj r2	Fit Std Err		
0.9998656185	0.999193711	2.7914526016		
Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F
Regr	115955.84	4	28988.961	3720.25
Error	15.584415	2	7.7922076	
Total	115971.43	6		

X Variable: t (min)

Xmin: 2	Xmax: 14	Xrange: 12
Xmean: 8	Xstd: 4.3204937989	Xmedian: 8
X@Ymin: 14	X@Ymax: 2	X@Yrange: 12

Y Variable: p_A (mm Hg)

Ymin: 215	Ymax: 600	Yrange: 385
Ymean: 359.28571429	Ystd: 139.02723269	Ymedian: 320
Y@Xmin: 600	Y@Xmax: 215	Y@Xrange: 385

Clave problema: CQA03-41

Datos obtenidos de TABLECURVE

	t (min)	p_A (mm Hg)	Ajuste curva
	0	760	$a \cdot x^0 = 767,8571$
	2	600	$b \cdot x^1 = -97,5929$
	4	475	$c \cdot x^2 = 7,34375$
	6	390	$d \cdot x^3 = -0,31092$
	8	320	$e \cdot x^4 = 0,00592$
	10	275	Derivada -----
	12	240	$A \cdot x^0 = -97,5929$
	14	215	$B \cdot x^1 = 14,6875$
P_Ae =	150	?	$C \cdot x^2 = -0,93277$
			$D \cdot x^3 = 0,02368$
m =	n =		
2,0	3,0		

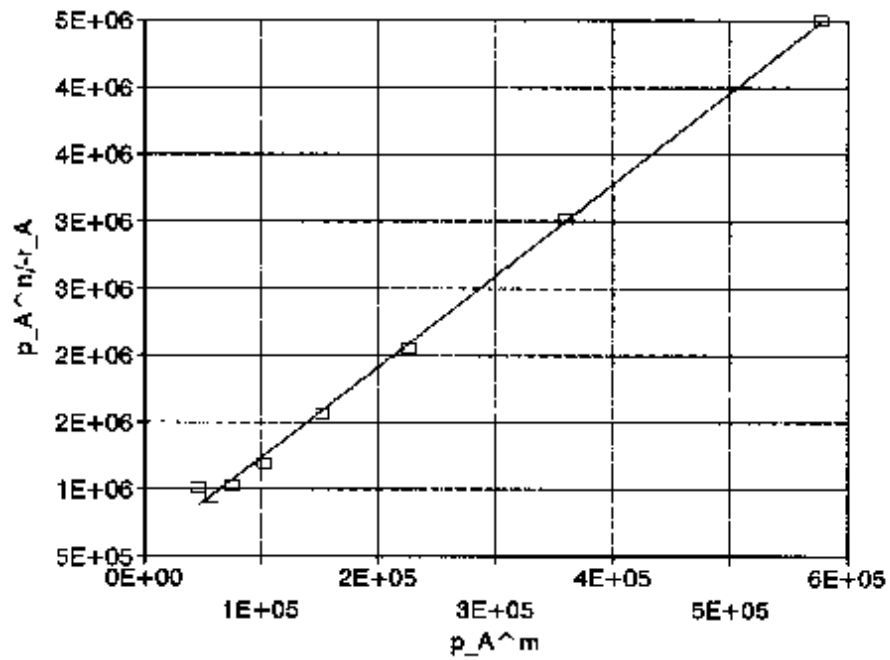
-dp_A/dt	p_A ^ m	p_A ^ n/-r_A	(p_A ^ n/-r_A)
97,5929	5,8E+05	4,496E+06	4,478E+06
71,759524	3,8E+05	3,010E+06	3,000E+06
52,251636	2,3E+05	2,051E+06	2,087E+06
37,932596	1,5E+05	1,564E+06	1,587E+06
27,665764	1,0E+05	1,184E+06	1,250E+06
20,3145	7,6E+04	1,024E+06	1,068E+06
14,742164	5,8E+04	9,377E+05	9,452E+05
9,812116	4,8E+04	1,013E+06	8,679E+05

Regression Output:

Constant	553818,697	k_1 = 1,81E-06
Std Err of Y Est	70196,638	
R Squared	0,99733866	
No. of Observations	8	
Degrees of Freedom	6	
X Coefficient(s)	6,793973099	k_2 = 1,23E-05
Std Err of Coef.	0,14327708	

Clave problema: CQA03-41

CQA03-41
5/5



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Diferencial, tabla, presión total

Un pequeño reactor, equipado con un dispositivo sensible para la medida de presión, se evacúa y se carga después con una mezcla de 76,94% de reactivo A y de 23,06% de inertes a la presión 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 el reactor en agua hirviendo, obteniéndose los datos de la tabla. La ecuación estequiométrica es:



y después de un tiempo suficiente, la reacción se completa.

Dedúzcase una ecuación cinética que se ajuste a estos datos, expresando las unidades en mol, litro y minuto.

t (min)	(atm)	t (min)	(atm)
0,5	1,5	3,5	1,99
1	1,65	4	2,025
1,5	1,76	5	2,08
2	1,84	6	2,12
2,5	1,90	7	2,15
3	1,95	8	1,175

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Página 6](#)

[Página 7](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_A = 3,72 \cdot C_A^{1,6} \quad \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Según la estequiometría, y teniendo en cuenta que la reacción es completa, se tratará de una reacción irreversible de orden individual desconocido, que se representará así:



Como los datos se refieren a presiones totales, habrá que tener en cuenta que:

$$P_{\text{at}} = P_{\text{at0}} - \frac{q}{\Delta n} (\pi - \pi_0)$$

$$q = 1$$

$$\Delta n = 2 - 1 = 1$$

Teniendo en cuenta la ecuación de estado de los gases ideales ($P_i = C_i RT$):

$$C_A = C_{A0} - \frac{\pi}{RT} + \frac{\pi_0}{RT}$$

Según los datos del problema:

$$T = 14^\circ\text{C} \quad (287\text{K}) \quad \pi = 1$$

$$\frac{P}{T} = \text{cte}$$

$$T = 100^\circ\text{C} \quad (373\text{K}) \quad \pi = \pi_0$$

$$\frac{1}{287} = \frac{\pi_0}{373}$$

$$\pi_0 = 1,30 \text{ atm}$$

Según la ley de Dalton:

$$P_{A0} = f_0 \pi_0 = (0,7694)(1,30) = 1 \text{ atm}$$

y, por tanto ($R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$):

$$C_{A0} = \frac{P_{A0}}{RT} = \frac{1}{(0,082)(373)} = 0,033 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Con los valores obtenidos para C_A y C_{A0} en función de π_0 y de π pueden operarse los datos de la tabla para trabajar

Teniendo en cuenta la estequiometría, podría pensarse que la reacción fuese de primer orden, es decir:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

Forma integrada:

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = kt$$

Representando el primer miembro frente al tiempo se obtendría una recta de pendiente k .

Como esto no sucede, en lugar de considerar otras cinéticas imponiendo cada vez un orden n , podría ser más adecuado aplicar el método diferencial de análisis de datos a una reacción de orden n . Para ello se considera la ecuación cinética:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n$$

que linealizada resultaría:

$$\log\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \log k + n \log C_A$$

Representando el primer miembro frente a $\log C_A$, se obtendría una recta, cuya pendiente sería el orden de reacción y de cuya ordenada en el origen se obtendría k .

Para realizar estos cálculos se lleva a cabo en primer lugar un ajuste polinómico de la curva $C_A - t$, que permite obtener:

$$C_A = a + bt + ct^2 + dt^3 + et^4 + ft^5$$

Derivando esta expresión:

$$\begin{aligned}\frac{dC_A}{dt} &= b + 2ct + 3dt^2 + 4et^3 + 5ft^4 = \\ &= B + Ct + Dt^2 + Et^3 + Ft^4\end{aligned}$$

Representando con los datos obtenidos de esta forma $\log\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)$ frente a $\log C_A$, se obtiene una recta cuya pendiente es:

$$n = 1,592 \approx 1,6$$

y de cuya ordenada en el origen:

$$k = 10^{0,57} = 3,72$$

Por tanto, la ecuación cinética será:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = 3,72 C_A^{1,6} \quad \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{min}}$$

CQA03-42
4/7

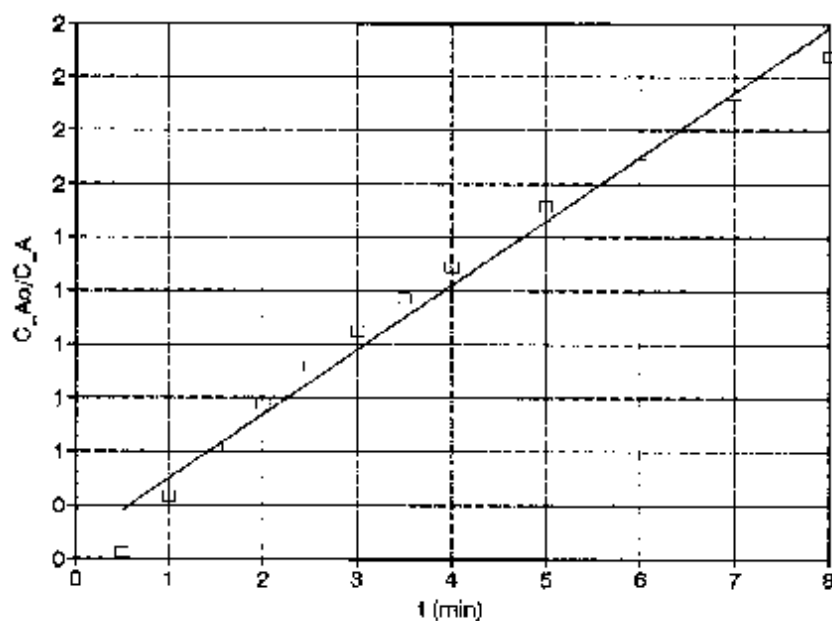
Clave problema: CQA03-42

	t (min)	P (atm)	C _A (mol/l)	C _{Ao} /C _A	(C _{Ao} /C _A)
R =	0,5	1,500	0,026	0,223	0,377
0,082	1,0	1,650	0,021	0,431	0,498
T =	1,5	1,760	0,018	0,616	0,618
379	2,0	1,840	0,015	0,776	0,738
P _o =	2,5	1,900	0,013	0,916	0,859
1,3	3,0	1,950	0,011	1,049	0,979
P _{Ao} =	3,5	1,990	0,010	1,171	1,099
1,000	4,0	2,025	0,009	1,290	1,220
C _{Ao} =	5,0	2,080	0,007	1,513	1,450
0,033	6,0	2,120	0,006	1,714	1,701
	7,0	2,150	0,005	1,896	1,942
	8,0	2,175	0,004	2,078	2,182

Regression Output:

Constant 0,2569209
 Std Err of Y Est 0,08002358
 R Squared 0,98293401 <----- mal ajuste
 No. of Observations 12
 Degrees of Freedom 10

X Coefficient(s) 0,24069 k = 0,241
 Std Err of Coef. 0,01003



CQA03-42
5/7

TableCurve Numerical Summary

May 11, 1996 2:03 PM

Description: Clave problema: CQA03-42

X-Y Table Size: 12 Active Points: 12

X Variable: t (min)

Y Variable: C_A (mol/l)

File Source: CQA03-42.IN

Rank 1 Eqn 6002 $y=a+bx+cx^2+dx^3+ex^4+fx^5$

r2	Coef Det	DF Adj	r2	Fit Std Err	F-value
0.9999865559		0.9999704231		3.39498e-05	89257.582709

Parm	Value	Std Error	t-value	95% Confidence Limits	
a	0.032845456	0.000102493	320.4644327	0.032593619	0.033097292
b	-0.01556933	0.000223007	-69.8153593	-0.01611728	-0.01502138
c	0.004796948	0.000155311	30.88606415	0.004415333	0.005178563
d	-0.00089113	4.60034e-05	-19.3709316	-0.00100416	-0.00077809
e	8.66216e-05	6.02729e-06	14.37156834	7.1812e-05	0.000101431
f	-3.3494e-06	2.87061e-07	-11.6678185	-4.0547e-06	-2.644e-06

Area Xmin-Xmax

0.0773930333

Function min	X-Value	Function max	X-Value
0.004087782	8	0.0261539354	0.5000009516
1st Deriv min	X-Value	1st Deriv max	X-Value
-0.011398456	0.5000009516	-0.000761161	7.1742855813
2nd Deriv min	X-Value	2nd Deriv max	X-Value
-0.000952525	7.9999846059	0.0071719945	0.5000041874

Soln Vector	Covar Matrix	SVD Cond		
SVDecomp	SVDecomp	1.067127e+11		
r2	Coef Det	DF Adj r2		
0.9999865559		0.9999704231		
		Fit Std Err		
		3.39498e-05		
Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F
Regr	0.00051438637	5	0.00010287727	89257.6
Error	6.9155317e-09	6	1.1525886e-09	
Total	0.00051439329	11		

X Variable: t (min)

Xmin: 0.5	Xmax: 8	Xrange: 7.5
Xmean: 3.6666666667	Xstd: 2.4058010699	Xmedian: 3.25
X@Ymin: 8	X@Ymax: 0.5	X@Yrange: 7.5

Y Variable: C_A (mol/l)

Ymin: 0.0040940299	Ymax: 0.0261629504	Yrange: 0.0220689204
Ymean: 0.0121587219	Ystd: 0.0068383497	Ymedian: 0.0107964428
Y@Xmin: 0.0261629504	Y@Xmax: 0.0040940299	Y@Xrange: 0.0220689204

Clave problema: CQA03-42

Datos obtenidos de TABLECURVE

	t	P	C_A	Ajuste curva
R =	0,5	1,500	0,026	$a \cdot x^0 = 0,03284$
0,082	1,0	1,650	0,021	$b \cdot x^1 = -0,01557$
T =	1,5	1,760	0,018	$c \cdot x^2 = 0,00479$
373	2,0	1,840	0,015	$d \cdot x^3 = -0,00089$
P_o =	2,5	1,900	0,013	$e \cdot x^4 = 8,66E-05$
1,3	3,0	1,950	0,011	$f \cdot x^5 = -3,4E-06$
P_Ao =	3,5	1,990	0,010	Derivada -----
1,000	4,0	2,025	0,009	$A \cdot x^0 = -0,01557$
C_Ao =	5,0	2,080	0,007	$B \cdot x^1 = 0,00958$
0,033	6,0	2,120	0,006	$C \cdot x^2 = -0,00267$
	7,0	2,150	0,005	$D \cdot x^3 = 0,000346$
	8,0	2,175	0,004	$E \cdot x^4 = -1,7E-05$

dC_A/dt	log(-dC_A/dt)	log(C_A)	log(-dC_A/dt)	
0,011	-1,94289531	-1,58231	-1,94853	
0,008	-2,079336751	-1,67246	-2,09204	
0,006	-2,213021777	-1,75295	-2,22018	
0,005	-2,338490196	-1,82256	-2,33099	
0,004	-2,449857673	-1,88322	-2,42757	
0,003	-2,543034568	-1,94118	-2,51983	
0,002	-2,618136722	-1,99385	-2,60369	
0,002	-2,680186315	-2,04584	-2,68645	
0,002	-2,798944436	-2,14267	-2,84059	
0,001	-2,960347976	-2,22972	-2,97918	
0,001	-3,129859561	-2,30879	-3,10506	se quita
0,001	-2,974202759	-2,38785	-3,23091	del ajuste

Regression Output:

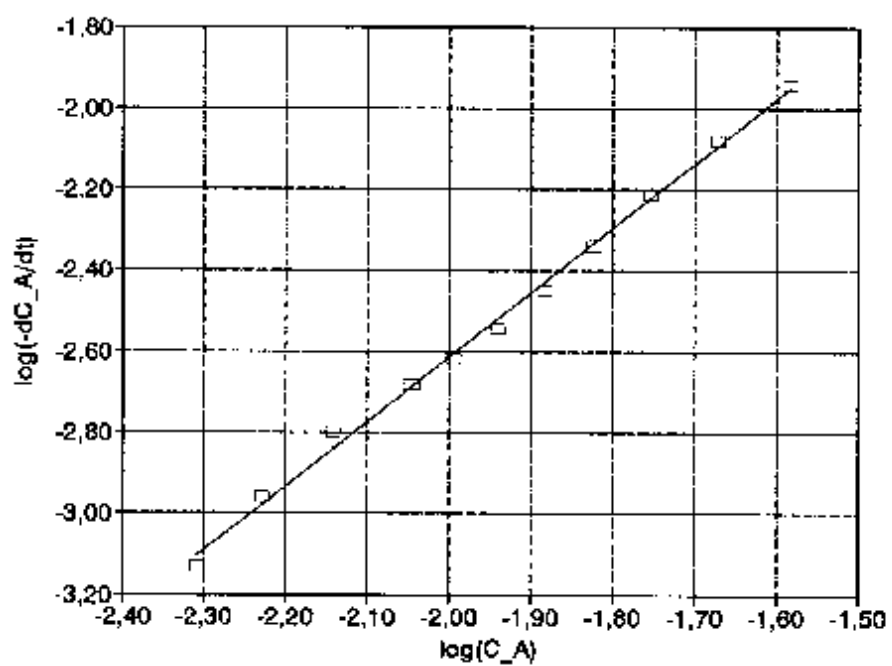
Constant	0,570455	k =	3,719
Std Err of Y Est	0,021827		
R Squared	0,996797		
No. of Observations	11		
Degrees of Freedom	9		
X Coefficient(s)	1,591963	n =	1,592
Std Err of Coef.	0,03008		

Clave problema:

CQA03-42

CQA03-42

7/7



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Diferencial/integral, tabla, concentración

La reacción en fase líquida entre la trimetilamina y el bromuro de n-propilo:



ha sido estudiada por Winkler y Hinshelwood (1935) mediante la inmersión de tubos de vidrio sellados, conteniendo los reactivos, en un baño a temperatura constante. Los resultados a 139,4 °C se muestran en la siguiente Tabla:

Tiempo (min)	Conversión (%)
13	11,2
34	25,7
59	36,7
120	55,2

Las disoluciones iniciales de trimetilamina y bromuro de n-propilo en benceno a una concentración 0,2 molar se mezclan en volúmenes iguales, se introducen en tubos de gases que luego se sellan y se colocan en un baño a temperatura constante.

Después de varios intervalos de tiempo, los tubos se quitan del baño, se enfrían para detener la reacción y se analiza su contenido. El análisis depende del hecho de que el producto, que es una sal cuaternaria de amonio, está completamente ionizado. Por tanto, la concentración de iones bromuro puede estimarse mediante valoración.

A partir de esta información, determinen los coeficientes cinéticos de primero y segundo orden suponiendo que la reacción es irreversible dentro del rango cubierto por los datos. Use el método de integración y el de diferenciación y compárense los resultados. ¿Qué ecuación de velocidad de reacción se ajusta mejor a los datos experimentales?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Página 6](#)

[Página 7](#)

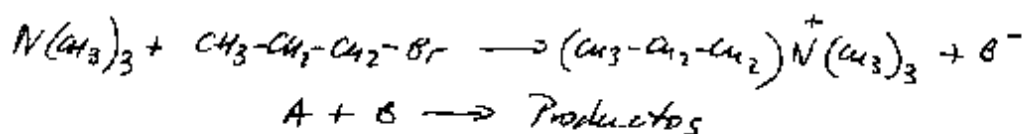
[Volver al enunciado del problema](#)

Método integral: $-r_A = 0,103 \text{ } C_A^2$

Método diferencial: $-r_A = 0,079 \text{ } C_A^{1.885}$

El ajuste de los datos experimentales es mejor para el método integral.

Reacción:



Si se mezclan volúmenes iguales de A y B a concentraciones 0,2 M, las concentraciones iniciales serán, teniendo en cuenta que el volumen es el doble:

$$C_{A0} = C_{B0} = \frac{0,2}{2} = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Método integral:

Se desconoce la ecuación cinética, por lo que se ensayarán cinéticas de primero y segundo orden.

Primer orden:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A$$

Forma integrada:

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k t$$

en forma de conversiones:

$$\ln \frac{1}{1-x_A} = k t$$

Representando el primer miembro frente al tiempo tendría que obtenerse una recta de pendiente k , lo que en realidad no es, pero quizás pueda mejorarse el ajuste, por lo que habrá que ensayar otra ecuación cinética.

Segundo orden:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A C_B$$

Como los reactivos se introducen en proporciones estequiométricas,

se considerará la ecuación de partida:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^2$$

Forma integrada:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k t$$

en forma de conversiones:

$$\frac{x_A}{1-x_A} = k C_{A0} t$$

Representando el primer miembro frente al tiempo, se obtiene una recta de cuya pendiente se calcula:

$$k = \frac{(0,0103)}{(0,1)} = 0,103$$

Por tanto, la ecuación cinética será:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = 0,103 C_A^2$$

Método diferencial:

Se ensayará directamente una cinética de orden n , determinándose este orden mediante el método diferencial.

Ecuación cinética:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n$$

en forma de conversiones

$$\frac{dC_A}{dt} = k C_{A0}^{n-1} (1-x_A)^n$$

Aplicando logaritmos:

$$\log \frac{dC_A}{dt} = \log k C_{A0}^{n-1} + n \log (1-x_A)$$

Representando el primer miembro frente a $\log (1-x_A)$ se obtendrá

una recta de cuya pendiente se calcularía el orden γ de cuya ordenada en el origen se calcularía entonces k .

Para realizar estos cálculos se lleva a cabo en primer lugar un ajuste de la curva $X_A - t$, que permite obtener:

$$X_A = a + b t^c$$

Derivando esta expresión:

$$\frac{dX_A}{dt} = b c t^{c-1}$$

Representando los datos de velocidad obtenidos de esta forma se obtiene una recta (cuyo ajuste no es muy bueno debido a que se tiene muy pocos puntos), de cuya pendiente:

$$n = 1,885$$

y de cuya ordenada en el origen:

$$k = \frac{10^{-1,79}}{(0,1)^{0,885}} = 0,079$$

Por tanto, la ecuación cinética obtenida por el método diferencial será:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = 0,079 C_A^{1,885}$$

que, como se puede observar es muy similar a la obtenida por el método integral. Sin embargo, el ajuste de los datos es mucho mejor para el método integral, por lo que se considerará como ecuación cinética válida la obtenida por este método:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = 0,103 C_A^2$$

CQA03-43
4/7

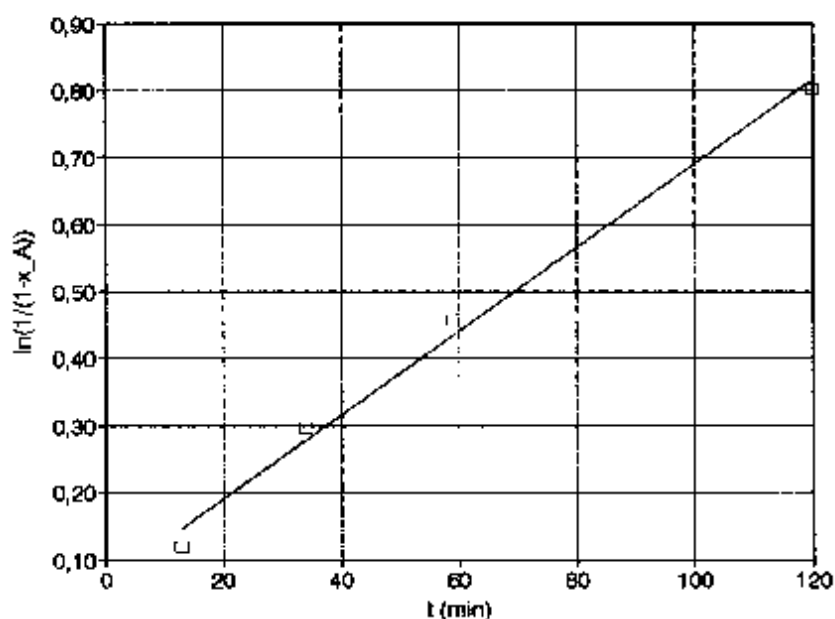
Clave problema: CQA03-43

		Integral Orden 1			
		t (min)	x _A	1 - x _A	ln(1/(1-x _A)) (ln(1/(1-x _A)))
C _{Ao} =	13,0	0,112	0,888	0,119	0,147
	0,1	34,0	0,257	0,743	0,297
		59,0	0,367	0,633	0,457
		120,0	0,552	0,448	0,803

Regression Output:

Constant	0,06546614	
Std Err of Y Est	0,03026694	
R Squared	0,99278364	<----- buen ajuste
No. of Observations	4	
Degrees of Freedom	2	

X Coefficient(s)	0,00626	k =	0,006
Std Err of Coef.	0,00038		



CQA03-43
5/7

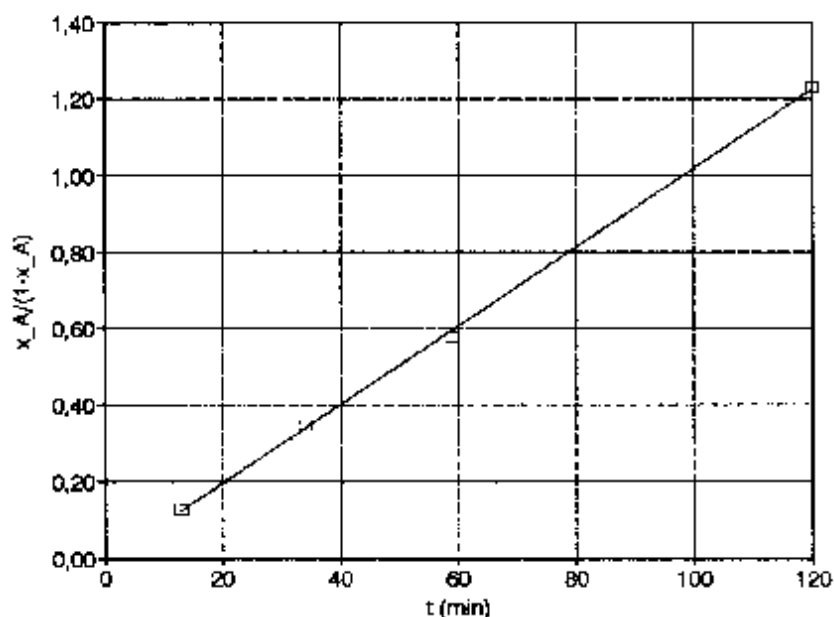
Clave problema: CQA03-43

		Integral Orden 2			
	t (min)	x_A	1 - x_A	x_A/(1-x_A)	(x_A/(1-x_A))
C_Ao =	13,0	0,112	0,888	0,126	0,122
	34,0	0,257	0,743	0,346	0,339
	59,0	0,367	0,633	0,580	0,597
	120,0	0,552	0,448	1,232	1,226

Regression Output:

Constant -0,01202
 Std Err of Y Est 0,01397
 R Squared 0,999431 <----- mejor ajuste
 No. of Observations 4
 Degrees of Freedom 2

X Coefficient(s) 0,010319 k = 0,103
 Std Err of Coef. 0,000174



TableCurve Numerical Summary

May 18, 1996 8:20 PM

Description: Clave problema: CQA03-43

X-Y Table Size: 4 Active Points: 4

X Variable: t (min)

Y Variable: x_A

File Source: CQA03-43.IN

Rank 10 Eqn 8010 $y=a+bx^c$ [Power]

r2	Coef Det	DF	Adj r2	Fit Std Err	F-value
0.9999924819		0.9999774457		0.0008810475	66505.58489

Parm	Value	Std Error	t-value	95% Confidence Limits	
a	-0.19795684	0.009958606	-19.8779665	-0.3263626	-0.06955109
b	0.111951823	0.005668956	19.74822591	0.038856598	0.185047049
c	0.397233645	0.007931362	50.08391497	0.294967077	0.499500213

Area Xmin-Xmax

40.32992397

Function min	X-Value	Function max	X-Value
0.112161346	13.000021967	0.5518543444	120
1st Deriv min	X-Value	1st Deriv max	X-Value
0.0024820853	120	0.0094760901	13.000021967
2nd Deriv min	X-Value	2nd Deriv max	X-Value
-0.000439374	13.000021967	-1.24676e-05	120

r2	Coef Det	DF	Adj r2	Fit Std Err
0.9999924819		0.9999774457		0.0008810475
Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F
Regr	0.10324922	2	0.051624612	133011
Error	7.7624476e-07	2	3.8812238e-07	
Total	0.10325	4		

X Variable: t (min)

Xmin: 13	Xmax: 120	Xrange: 107
Xmean: 56.5	Xstd: 46.321341374	Xmedian: 46.5
X@Ymin: 13	X@Ymax: 120	X@Yrange: 107

Y Variable: x_A

Ymin: 0.112	Ymax: 0.552	Yrange: 0.44
Ymean: 0.322	Ystd: 0.1855172948	Ymedian: 0.312
Y@Xmin: 0.112	Y@Xmax: 0.552	Y@Xrange: 0.44

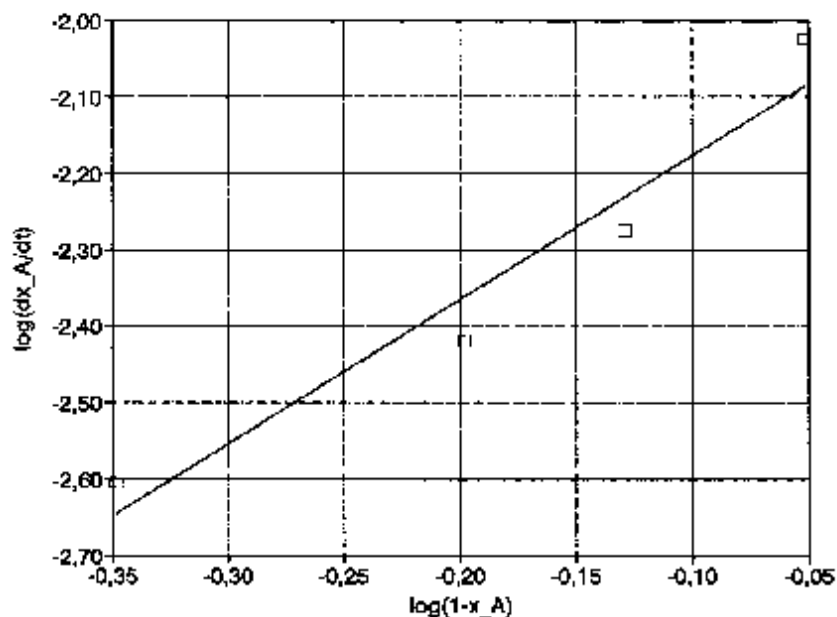
CQA03-43
7/7

Clave problema:		CQA03-43			
		Datos obtenidos de TABLECURVE			
		Diferencial		Ajuste curva $a + b \cdot t^c$	
		t (min)	x _A	1 - x _A	a = -0,1979
					b = 0,1119
					c = 0,3972
C _{Ao} =		13,0	0,112	0,888	Derivada
0,1		34,0	0,257	0,743	
		59,0	0,367	0,633	b*c = 0,044447
		120,0	0,552	0,448	c-1 = -0,6028

dx _A /dt	log(dx _A /dt)	log(1-x _A)	(log(dx _A /dt))
0,009	-2,02365	-0,05159	-2,08524
0,005	-2,27534	-0,12901	-2,23118
0,004	-2,41968	-0,1966	-2,36235
0,002	-2,60549	-0,34872	-2,64534

Regression Output:

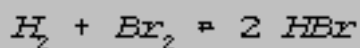
Constant	-1,98799	k =	0,079
Std Err of Y Est	0,072842		
R Squared	0,941295		
No. of Observations	4		
Degrees of Freedom	2		
X Coefficient(s)	1,885004	n =	1,885
Std Err of Coef.	0,332868		



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Diferencial/integral, tabla, concentración

Bodenstein y Linde (1906) estudiaron la reacción:



Basándose en el análisis cuidadoso de los datos experimentales encontraron que la ecuación cinética sugería una reacción no elemental. Utilizando los datos obtenidos para concentraciones iguales de reactivos mostrados en la Tabla, y suponiendo la reacción irreversible, obténgase el orden de reacción respecto a cada uno de los reactivos.

Tiempo (min)	$[H_2] = [Br_2]$ (mol/l)
0	0,2250
20	0,1898
60	0,1323
90	0,1158
128	0,0967
180	0,0752
300	0,0478
420	0,0305

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

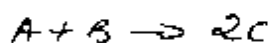
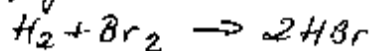
[Página 5](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$n \text{ (orden global)} = 1,5$$

Para obtener ordenes individuales se necesitan datos a
 $[H_2] \neq [Br_2]$

Como la cinética es compleja, se considerará que la reacción



sigue una cinética del tipo:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^a C_B^b$$

Como las concentraciones de las reactivas son iguales se podrá poner:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^{a+b} = k C_A^n$$

Como se desconoce el orden, es conveniente utilizar el método diferencial para determinarlo. Así, tomando logaritmos:

$$\log(-r_A) = \log k + n \log C_A$$

Para realizar esta representación se lleva a cabo en primer lugar un ajuste polinómico de la curva C_A-t , que permite obtener:

$$C_A = a + bt + ct^2 + dt^3$$

Derivando esta expresión:

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{dt} &= b + 2ct + 3dt^2 = \\ &= B + Ct + Dt^2 \end{aligned}$$

Los datos obtenidos del ajuste se utilizan para hacer la representación anterior, que no ajusta muy bien a una recta, pero que da una primera aproximación del orden de reacción para trabajar con el método integral.

La forma integrada de la ecuación cinética es:

$$C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = k(n-1)t$$

Representando el primer ordenamiento frente al tiempo, se obtiene una recta, cuyo mejor ajuste tanteando n resulta ser para:

$$n = 1,5$$

$$k = 1,68 \cdot 10^{-2}$$

Si se desea obtener los órdenes individuales se necesitaría disponer de datos experimentales realizados a concentraciones diferentes de los reactivos.

CQA03-44

3/6

TableCurve Numerical Summary

May 26, 1996 9:50 AM

Description: Clave problema: CQA03-44

X-Y Table Size: 8 Active Points: 7

X Variable: t (min)

Y Variable: C_A = C_B

File Source: CQA03-44.IN

Rank 1 Eqn 2040 $y=a+bx+cx^2+dx^3$

r2	Coef Det	DF Adj r2	Fit Std Err	F-value
0.9912828524		0.9738485572	0.007134538	113.71642404

Parm	Value	Std Error	t-value	95% Confidence Limits	
a	0.21074836	0.009502919	22.17722278	0.180730178	0.240766543
b	-0.00139223	0.00020157	-6.90694615	-0.00202896	-0.00075551
c	4.30031e-06	1.12004e-06	3.83941587	7.62277e-07	7.83835e-06
d	-4.7892e-09	1.70712e-09	-2.80542263	-1.0182e-08	6.03322e-10

Area Xmin-Xmax

30.715903577

Function min	X-Value	Function max	X-Value
0.0297643269	420	0.1845855027	20.000030754
1st Deriv min	X-Value	1st Deriv max	X-Value
-0.000314411	420	-0.00010512	299.3066104
2nd Deriv min	X-Value	2nd Deriv max	X-Value
-3.46814e-06	420	8.025919e-06	20.000030754

Soln Vector

Covar Matrix

GaussElim

LUDecomp

r2	Coef Det	DF Adj r2	Fit Std Err
0.9912828524		0.9738485572	0.007134538

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F
Regr	0.017365055	3	0.0057883517	113.716
Error	0.0001527049	3	5.0901633e-05	
Total	0.01751776	6		

X Variable: t (min)

Xmin: 20	Xmax: 420	Xrange: 400
Xmean: 171.14285714	Xstd: 142.74385985	Xmedian: 128
X@Ymin: 420	X@Ymax: 20	X@Yrange: 400

Y Variable: C_A = C_B

Ymin: 0.0305	Ymax: 0.1898	Yrange: 0.1593
Ymean: 0.0983	Ystd: 0.0540335698	Ymedian: 0.0967
Y@Xmin: 0.1898	Y@Xmax: 0.0305	Y@Xrange: 0.1593

Clave problema: CQA03-44

CQA03-44
4/6

Datos obtenidos de TABLECURVE

	t (min)	C_A = C_B	Ajuste curva
C_Ao =	0	0,225	$a \cdot x^0 = 0,210748$
0,225	20	0,1898	$b \cdot x^1 = -0,00139$
C_Bo =	60	0,1323	$c \cdot x^2 = 4,3E-06$
0,225	90	0,1158	$d \cdot x^3 = -4,8E-09$
	128	0,0967	
	180	0,0752	Derivada -----
	300	0,0478	$A \cdot x^0 = -0,00139$
	420	0,0305	$B \cdot x^1 = 8,6E-06$
			$C \cdot x^2 = -1,4E-08$

-dC_A/dt log(dC_A/d log(C_A)) (log(dC_A/dt))

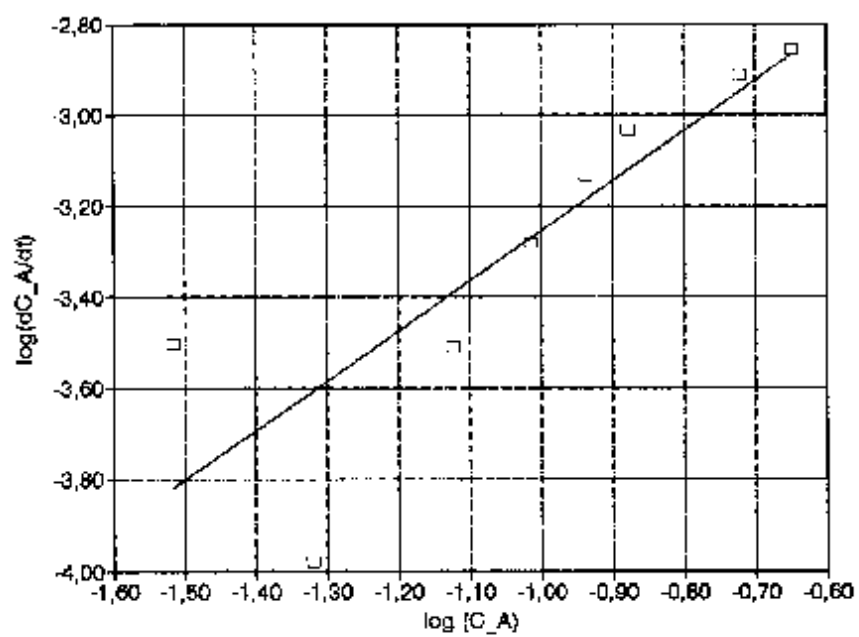
1,39E-03	-2,856	-0,648	-2,868
1,23E-03	-2,912	-0,722	-2,949
9,28E-04	-3,032	-0,878	-3,120
7,35E-04	-3,134	-0,936	-3,184
5,27E-04	-3,278	-1,015	-3,270
3,10E-04	-3,509	-1,124	-3,389
1,05E-04	-3,978	-1,321	-3,605
3,14E-04	-3,502	-1,516	-3,819

Regression Output:

Constant	-2,15808	k =	6,95E-03
Std Err of Y Est	0,210391		
R Squared	0,731006		
No. of Observations	8		
Degrees of Freedom	6		
X Coefficient(s)	1,095488	n =	1,095
Std Err of Coef.	0,271296		

Clave problema: CQA03-44

CQA03-44
5/6



Clave problema: CQA03-44

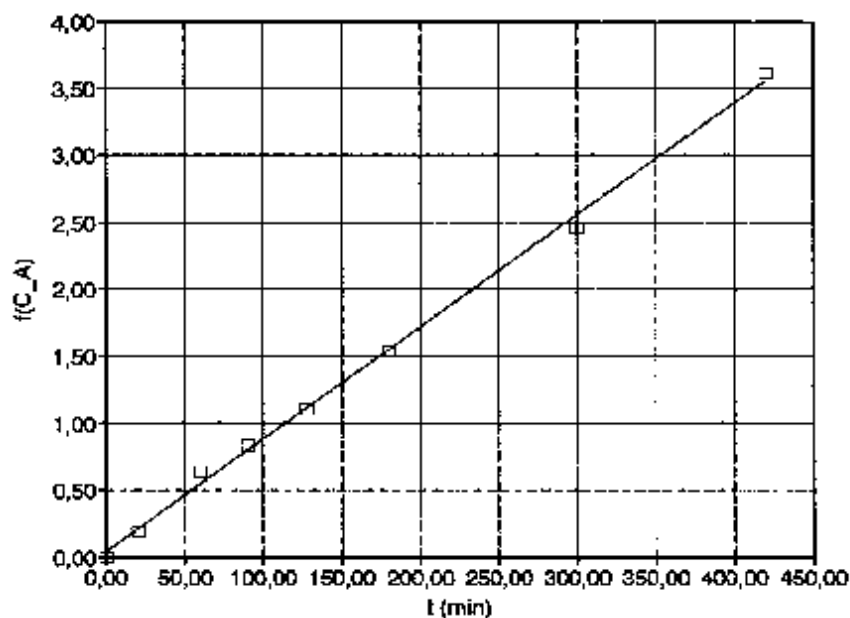
CQA03-44
6/6

		Método integral		
	t (min)	C _A = C _∞	f(C _A)	(f(C _A))
C _{Ao} =	0	0,225	0	0,043709
0,225	20	0,1898	0,187181	0,211299
C _{Bo} =	60	0,1323	0,641102	0,548477
0,225	90	0,1158	0,83045	0,797861
	126	0,0967	1,107598	1,116281
n =	180	0,0752	1,53844	1,552014
1,5	300	0,0478	2,465708	2,55755
	420	0,0305	3,617798	3,563066

Regression Output:

Constant	0,043709
Std Err of Y Est	0,063503
R Squared	0,997675
No. of Observations	8
Degrees of Freedom	6

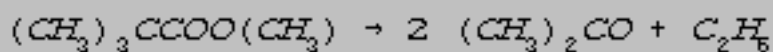
X Coefficient(s)	0,008379	k = 1,68E-02
Std Err of Coef.	0,000165	



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Diferencial/integral, tabla, presión total

Raley y cols. han obtenido los datos que se indican para la reacción:



usando un reactor de volumen constante y manteniendo la temperatura constante.

Determinar el orden de reacción y evaluar el coeficiente cinético para el orden correcto. Al reactor se carga el reactivo puro.

Tiempo (min)	Presión total (mm Hg)	Tiempo (min)	Presión total (mm Hg)
0	173,5	12	244,4
2	187,3	14	254,5
3	193,4	15	259,2
5	205,3	17	268,7
6	211,3	18	273,9
8	222,9	20	282,0
9	228,6	21	286,8
11	239,8		491,8

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

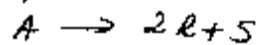
[Página 5](#)

[Página 6](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_A = 0,0187 C_A$$

la reacción es del tipo:



y su orden desconocido. Se puede formular una ecuación cinética del tipo:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n$$

Teniendo en cuenta la ecuación de estado de los gases ideales ($P_i = C_i RT$):

$$-r_A = -\frac{dP_A}{dt} = k (RT)^{1-n} P_A^n$$

Como los datos vienen dados en presiones totales, se tendrá:

$$P_A = P_{A0} - \frac{Q}{\Delta n} (T - T_0)$$

$$Q = 1$$

$$\Delta n = 3 - 1 = 2$$

Como al reactor se carga el reactivo puro:

$$P_{A0} = P_0$$

con lo cual:

$$P_{A0} = P_0 \left(1 + \frac{Q}{\Delta n}\right) - \frac{Q}{\Delta n} P$$

Sustituyendo en la ecuación cinética:

$$\frac{Q}{\Delta n} \frac{dP}{dt} = k (RT)^{1-n} \left[P_0 \left(1 + \frac{Q}{\Delta n}\right) - \frac{Q}{\Delta n} P \right]^n$$

El dato para $t = \infty$ permite confirmar la irreversibilidad de la reacción. Utilizando la definición de conversión en presiones parciales:

$$P_A = P_{A0} (1 - X_A)$$

y sustituyendo por presiones totales sabiendo que $P_{A0} = P_0$:

$$P_0 (1 - X_A) = P_0 \left(1 + \frac{Q}{\Delta n}\right) - \frac{Q}{\Delta n} P$$

de donde

$$X_A = \frac{Q (P - P_0)}{\Delta n P_0}$$

7, para $t \rightarrow \infty$:

$$x_A = \frac{(1)(491,8 - 173,5)}{(2)(173,5)} = 0,92$$

Como la conversión obtenida es muy alta, se supondrá que la reacción es irreversible.

Como hay un gran número de datos, se aplicará, en principio, el método diferencial, para obtener el orden. Posteriormente se podrá aplicar el método integral con el orden conocido para determinar el coeficiente cinético.

Aplicando logaritmos a la ecuación cinética:

$$\log\left(\frac{q}{\Delta n} \frac{d\pi}{dt}\right) = \log[k(RT)^{1-n}] + n \log\left[\pi_0\left(1 + \frac{q}{\Delta n}\right) - \frac{q}{\Delta n} \pi\right]$$

Representando el primer miembro frente al factor de n , se podría obtener n de la pendiente de la recta, pero no se puede obtener la porque se desconoce la temperatura.

Para realizar estos cálculos se lleva a cabo en primer lugar un ajuste polinómico de la curva $\pi-t$, que permite obtener:

$$\pi = a + bt + ct^2 + dt^3 + et^4$$

Derivando esta expresión:

$$\begin{aligned} \frac{d\pi}{dt} &= b + 2ct + 3dt^2 + 4et^3 = \\ &= B + Ct + Dt^2 + Et^3 \end{aligned}$$

Los datos obtenidos del ajuste permiten calcular los valores para la representación anterior, que no ajustan muy bien a una recta pero que permiten calcular un orden aproximado de 0,952.

Este orden aproximado induce a ensayar una ecuación cinética de primer orden por el método integral, es decir:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A$$

o, en presiones parciales:

$$-r_A = -\frac{dP_A}{dt} = k P_A$$

Forma integrada:

$$\ln \frac{P_{A0}}{P_A} = k t$$

y en función de las presiones totales:

$$\ln \frac{P_{T0}}{P_{T0} \left(1 + \frac{a}{\Delta n}\right) - \frac{a}{\Delta n} P} = k t$$

Representando el primer miembro frente al tiempo, se obtiene una recta cuya pendiente es:

$$k = 0,0187 \text{ min}^{-1}$$

por lo que la ecuación cinética completa se podrá escribir como:

$$-r_A = 0,0187 C_A$$

CQA03-45
4/7

TableCurve Numerical Summary

May 21, 1996 7:04 PM

Description: Clave problem: CQA03-45
X-Y Table Size: 15 Active Points: 14
X Variable: t (min)
Y Variable: P (mm Hg)
File Source: CQA03-45.IN

Rank 1 Eqn 6001 $y=a+bx+cx^2+dx^3+ex^4$

r2 Coef Det	DF Adj r2	Fit Std Err	F-value
0.9999477884	0.9999151562	0.2842149167	43091.635871

Param	Value	Std Error	t-value	95% Confidence Limits	
a	175.1891401	0.816681319	214.5134657	173.3361409	177.0421392
b	5.996168473	0.440935296	13.59874914	4.995713701	6.996623246
c	0.037676796	0.07302353	0.515954185	-0.12800905	0.203362645
d	-0.00630248	0.004666665	-1.35053116	-0.01689085	0.004285896
e	0.000140767	0.000100914	1.394923644	-8.82e-05	0.000369735

Area Xmin-Xmax

4563.5421529

Function min	X-Value	Function max	X-Value
187.28404037	2.0000039008	286.73347125	21
1st Deriv min	X-Value	1st Deriv max	X-Value
4.4443594259	20.174928017	6.0764318426	2.2111652993
2nd Deriv min	X-Value	2nd Deriv max	X-Value
-0.136302173	11.194781887	0.0262172555	20.999633495

Soln Vector	Covar Matrix	SVD Cond		
SVDcomp	SVDcomp	9.140601e+11		
r2 Coef Det	DF Adj r2	Fit Std Err		
0.9999477884	0.9999151562	0.2842149167		
Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F
Regr	13923.445	4	3480.8613	43091.6
Error	0.72700307	9	0.080778119	
Total	13924.172	13		

X Variable: t (min)

Xmin: 2	Xmax: 21	Xrange: 19
Xmean: 11.5	Xstd: 6.2480766271	Xmedian: 11.5
X@Ymin: 2	X@Ymax: 21	X@Yrange: 19

Y Variable: P (mm Hg)

Ymin: 187.3	Ymax: 286.8	Yrange: 99.5
Ymean: 239.86428571	Ystd: 32.727513881	Ymedian: 242.1
Y@Xmin: 187.3	Y@Xmax: 286.8	Y@Xrange: 99.5

CQA03-45
577

Clave problema: CQA03-45

Datos obtenidos de TABLECURVE

	t (min)	P (mm Hg)	Ajuste curva
	0	173,5	$a \cdot x^0 = 175,1891$
	2	187,3	$b \cdot x^1 = 5,996168$
	3	193,4	$c \cdot x^2 = 0,037677$
	5	205,3	$d \cdot x^3 = -0,0063$
a =	6	211,3	$e \cdot x^4 = 0,000141$
1	8	222,9	
n =	9	228,6	Derivada -----
2,000	11	239,8	$A \cdot x^0 = 5,996168$
P_o =	12	244,4	$B \cdot x^1 = 0,075354$
173,5	14	254,5	$C \cdot x^2 = -0,01891$
	15	259,2	$D \cdot x^3 = 0,000563$
	17	268,7	
	18	273,9	
	20	282,0	
	21	286,8	
	---	491,8	

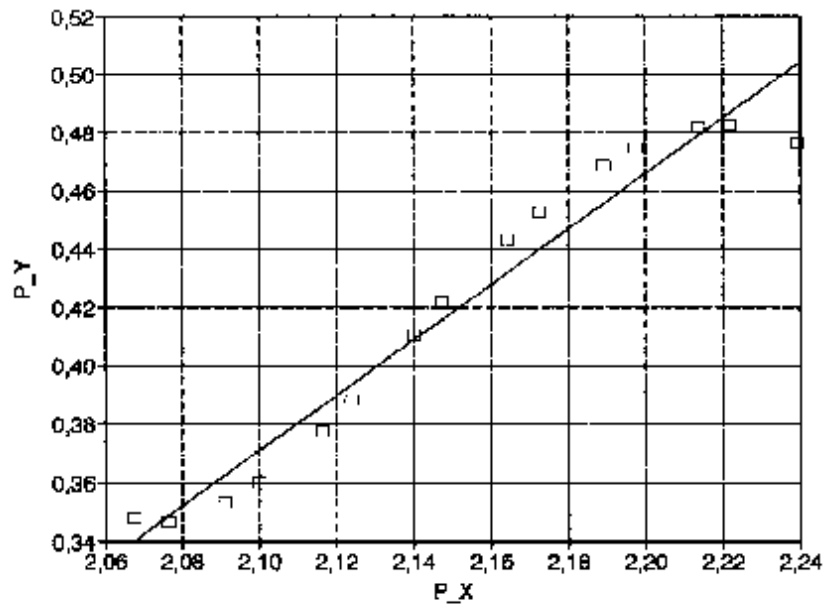
dP/dt	P	P_Y	P_X	(P_Y)
6,00	173,5	0,48	2,239	0,504
6,08	187,3	0,48	2,222	0,487
6,07	193,4	0,48	2,214	0,479
5,97	205,3	0,47	2,198	0,464
5,89	211,3	0,47	2,189	0,456
5,68	222,9	0,45	2,173	0,440
5,55	228,6	0,44	2,164	0,432
5,29	239,8	0,42	2,147	0,416
5,15	244,4	0,41	2,140	0,409
4,89	254,5	0,39	2,124	0,394
4,77	259,2	0,38	2,116	0,386
4,58	268,7	0,36	2,100	0,371
4,51	273,9	0,35	2,091	0,362
4,44	282,0	0,35	2,076	0,349
4,45	286,8	0,35	2,068	0,340

Regression Output:

Constant	-1,62742	K' =	2,36E-02
Std Err of Y Est	0,011616		
R Squared	0,955695		
No. of Observations	15		
Degrees of Freedom	13		
X Coefficient(s)	0,951625	n =	0,952
Std Err of Coef.	0,056828		

Clave problema: CQA03-45

CQA03-45
6/7



CQA03-45
7/7

Clave problema: CQA03-45

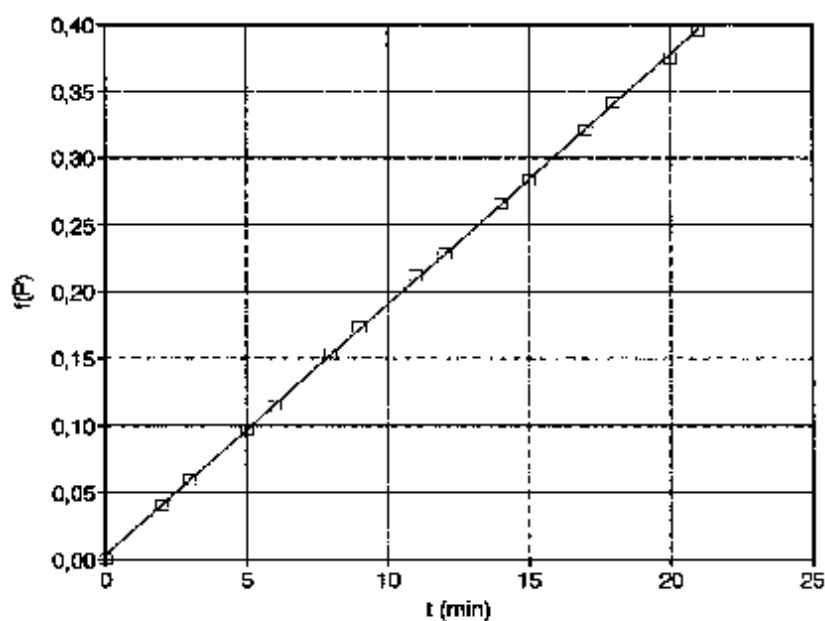
Método integral

	t (min)	P (mm Hg)	f(P)	(f(P))
	0	173,5	0	0,002904
	2	187,3	0,040582	0,040377
	3	193,4	0,059059	0,059114
	5	205,3	0,086117	0,086587
a =	6	211,3	0,115336	0,115324
1	8	222,9	0,153574	0,152797
?n =	9	228,6	0,172914	0,171534
2,000	11	239,8	0,212038	0,209007
P_o =	12	244,4	0,228562	0,227743
173,5	14	254,5	0,265828	0,265217
	15	259,2	0,283656	0,283953
	17	268,7	0,32069	0,321427
	18	273,9	0,341557	0,340163
	20	282,0	0,374955	0,377637
	21	286,8	0,395287	0,396373
	---	491,8		

Regression Output:

Constant	0,002904
Std Err of Y Est	0,001576
R Squared	0,999854
No. of Observations	15
Degrees of Freedom	13

X Coefficient(s)	0,018737	k = 0,018737
Std Err of Coef.	6,28E-05	



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Diferencial/integral, tabla, volumen variable

En un reactor a presión constante se ha investigado la cinética de la descomposición en fase gaseosa de un compuesto orgánico. Una mezcla de 73% del reactivo y 27% de inertes se introduce en el reactor ocupando un volumen de 1,1 cm³ a 0 °C. A esta temperatura no se observa cambio de volumen apreciable en 1 hora de tiempo. El recipiente de reacción se introduce súbitamente en agua hirviendo (100 °C) y se empieza a contar el tiempo, manteniéndose en su interior la presión constante e igual a 1.000 mm Hg, anotándose los siguientes datos:

Volumen (cm ³)	Tiempo (s)	Volumen (cm ³)	Tiempo (s)
1,2	< 1	3,3	84
1,5	6	3,6	104
1,8	19	3,9	130
2,1	29	4,2	160
2,4	40	4,5	210
2,7	53	4,8	330
3,0	67	-	-

A tiempo infinito el volumen fue de 4,5 cm³. Contestar a las siguientes cuestiones.

- ¿Qué puede decirse de estos datos respecto a la estequiometría de la reacción?
- ¿Y con respecto a su mecanismo?
- ¿Cuál es su cinética?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Página 6](#)

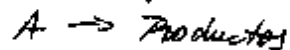
[Página 7](#)

[Página 8](#)

[Página 9](#)

- a.) $A \rightarrow 4,15 \text{ Productos}$
- b.) Si no se conocen los productos, no es planteable un mecanismo.
- c.) $-r_A = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ G}$

- a) Se trata de una reacción a presión constante, de estequiometría desconocida, en principio, del tipo:



Teniendo en cuenta que aumenta el volumen, a presión constante se puede afirmar que está aumentando el número de moles, es



$$\left. \begin{array}{l} \text{Para } x_A = 0 \\ \text{Compuestos} \quad 0,73 \quad 0 \quad 0 \\ \text{Inerte} \quad 0,27 \end{array} \right\} V_0 = 1$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Para } x_A = 1 \\ \text{Compuestos} \quad 0 \quad 0,73r \quad 0,73s \\ \text{Inerte} \quad 0,27 \end{array} \right\} V = 0,73(r+s+\dots) + 0,27$$

$$\varepsilon_A = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{0,73(r+s+\dots) + 0,27 - 1}{1} = 0,73(n-1)$$

siendo n el número de moles de productos que se forman, suponiéndose la reacción irreversible.

Como se desconoce la estequiometría, es necesario calcular n a partir de ε_A , que puede ser obtenido a partir de los datos del problema:

Teniendo en cuenta que a $P = 1,000 \text{ atm}$

$$T = 0^\circ\text{C} (273 \text{ K}) \quad V = 1,1 \text{ m}^3$$

$$T_0 = 100^\circ\text{C} (373 \text{ K}) \quad V_0 = ?$$

y suponiendo aplicable la ecuación de estado de los gases ideales ($PV = nRT$):

$$\left. \begin{array}{l} PV = nRT \\ P_0 V_0 = n_0 RT \end{array} \right\} \begin{array}{l} P = P_0 \\ n = n_0 \end{array}$$

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0}$$

$$V_0 = V \frac{T_0}{T} = (1,1) \frac{(373)}{(273)} = 1,5 \text{ m}^3$$

Por tanto, teniendo en cuenta que $V_{00} = 4,95 \text{ cm}^3$, el factor de expansión será:

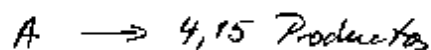
$$E_A = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{4,95 - 1,5}{1,5} = 2,3$$

Obtenido el valor de E_A se podrá ahora calcular el número de moles totales de productos:

$$2,3 = 0,73 (n - 1)$$

Es decir:
$$n = \frac{2,3}{0,73} + 1 = 4,15$$

La estequiometría de la reacción podrá escribirse entonces, como:



ya que no se sabe cuántos productos se generen.

Obsérvese en la tabla de datos que V_0 es el volumen para $t = 6 \text{ s}$, por lo que será necesario considerar este tiempo como el tiempo inicial de la reacción y, por tanto, corregir los datos de tiempo respecto a este nuevo origen, es decir, definir un tiempo real, t_R , de la forma:

$$t_R = t - 6$$

b.) Respecto al mecanismo de esta reacción, el hecho de que su estequiometría se revele compleja, induce a afirmar que el mecanismo sea asimismo complejo, pero no es planteable debido a que no se conocen los productos.

c) A partir de los datos experimentales se puede intentar obtener una ecuación cinética que los ajuste. Como hay un gran número de datos se aplicará, en principio, el método diferencial para obtener el orden. Posteriormente se podrá aplicar el método integral con el orden conocido para determinar el coeficiente cinético. Para volumen variable:

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k \left(\frac{N_A}{V} \right)^n$$

Considerando que:

$$N_A = N_{A0}(1 - x_A)$$

$$V = V_0(1 + \epsilon_A x_A)$$

se obtiene:

$$N_A = \frac{N_{A0}}{V_0 \epsilon_A} (V_0 \epsilon_A + V_0 - V)$$

de donde:

$$dN_A = -\frac{N_{A0}}{V_0 \epsilon_A} dV$$

Sustituyendo en la ecuación cinética:

$$-r_A = \frac{1}{V} \frac{N_{A0}}{V_0 \epsilon_A} \frac{dV}{dt} = \frac{k N_{A0}^n}{V_0^n \epsilon_A^n} (V_0 \epsilon_A + V_0 - V)^n$$

o bien, teniendo en cuenta que $\frac{N_{A0}}{V_0} = C_{A0}$:

$$\frac{dV}{dt} = \left(\frac{\epsilon_A}{C_{A0}} \right)^{1-n} k V (V_0 \epsilon_A + V_0 - V)^n$$

La concentración inicial, C_{A0} , se calcula mediante los datos del problema ($R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$):

$$P_{A0} = 1000 \text{ mm Hg} = 1,316 \text{ atm}$$

$$T = 100^\circ \text{C} = 373 \text{ K}$$

$$C_{A0} = \frac{P}{RT} = \frac{1,316}{(0,082)(373)} = 0,043 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 4,3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

Para realizar el ajuste de la reacción cinética es necesario obtener previamente las velocidades, para lo que se llena a continuación en primer lugar un ajuste polinómico de la curva $V-t$, que permite obtener:

$$V = a + bt + ct^2 + dt^3$$

Derivando esta expresión:

$$\begin{aligned}\frac{dV}{dt} &= b + 2ct + 3dt^2 = \\ &= B + Ct + Dt^2\end{aligned}$$

Nuevamente obtenidas las velocidades, aplicando logaritmos a la reacción cinética:

$$\log\left(\frac{dV}{dt}\right) = (1-n)\log\left(\frac{E_A}{E_{A0}}\right) + \log k + \log V + n \log (V_0 E_A + V_0 - V)$$

Se obtiene una ecuación dependiente de dos variables, $\log V$ y $\log (V_0 E_A + V_0 - V)$, es decir, del tipo:

$$Y = A + Bx_1 + Cx_2$$

Ecuación susceptible de análisis por regresión múltiple obteniéndose, con un coeficiente de correlación bajo:

$$r = 1,235$$

Este orden aproximado induce a ensayar una reacción cinética de primer orden por el método integral, es decir:

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k C_A$$

que para volumen variable es:

$$-r_A = \frac{C_{A0}}{1 + E_A X_A} \frac{dC_A}{dt} = k C_A$$

Forma integrada:

$$-\ln \left(1 - \frac{V - V_0}{C_A V_0} \right) = k t$$

Representando el primer miembro frente al tiempo, se obtiene una recta de pendiente k . Se obtiene un excelente ajuste con:

$$k = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

por lo que la ecuación cinética será:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = 9,8 \cdot 10^{-3} C_A$$

CQA03-46
6/9

TableCurve Numerical Summary

May 22,1996 11:33 AM

Description: Clave problema: CQA03-46

X-Y Table Size: 12 Active Points: 11

X Variable: t_R (s)

Y Variable: V (cm3)

File Source: CQA03-46.IN

Rank 1 Eqn 2040 $y=a+bx+cx^2+dx^3$

r2	Coef Det	DF Adj r2	Fit Std Err	F-value
0.9997537054		0.999589509	0.0186636268	9471.4152491

Parm	Value	Std Error	t-value	95% Confidence Limits	
a	1.429331195	0.0194134	73.62601129	1.383245011	1.475417379
b	0.031630516	0.000611813	51.69967779	0.030178111	0.03308292
c	-0.0001092	4.74576e-06	-23.0109085	-0.00012047	-9.7938e-05
d	1.34909e-07	9.60302e-09	14.04856862	1.12112e-07	1.57706e-07

Area Xmin-Xmax

1235.7298041

Function min	X-Value	Function max	X-Value
1.8223694815	13.000024388	4.8023384919	324
1st Deriv min	X-Value	1st Deriv max	X-Value
0.0021647443	269.82257664	0.028859599	13.000024388
2nd Deriv min	X-Value	2nd Deriv max	X-Value
-0.000207886	13.000024388	4.385404e-05	324

Soln Vector

Covar Matrix

GaussElim

LUDecomp

r2	Coef Det	DF Adj r2	Fit Std Err
0.9997537054		0.999589509	0.0186636268

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F
Regr	9.8975617	3	3.2991872	9471.42
Error	0.0024383168	7	0.00034833097	
Total	9.9	10		

X Variable: t_R (s)

Xmin: 13	Xmax: 324	Xrange: 311
Xmean: 105.45454545	Xstd: 93.181933481	Xmedian: 78
X@Ymin: 13	X@Ymax: 324	X@Yrange: 311

Y Variable: V (cm3)

Ymin: 1.8	Ymax: 4.8	Yrange: 3
Ymean: 3.3	Ystd: 0.9949874371	Ymedian: 3.3
Y@Xmin: 1.8	Y@Xmax: 4.8	Y@Xrange: 3

CQA03-46
7/9

Clave problema: CQA03-46

Datos obtenidos de TABLECURVE

	t (s)	t_R (s)	V (cm3)	Ajuste curva
	< 1	—	1,2	$a \cdot x^0 = 1,429331$
	6	0	1,5	$b \cdot x^1 = 0,031631$
	19	13	1,8	$c \cdot x^2 = -0,00011$
	29	23	2,1	$d \cdot x^3 = 1,35E-07$
E_A =	40	34	2,4	
2,3	53	47	2,7	Derivada -----
V_o =	67	61	3	$A \cdot x^0 = 0,031631$
1,500	84	78	3,3	$B \cdot x^1 = -0,00022$
C_Ao =	104	98	3,6	$C \cdot x^2 = 4,05E-07$
4,3E-05	130	124	3,9	
	160	154	4,2	
	210	204	4,5	
	330	324	4,8	
	—		4,95	

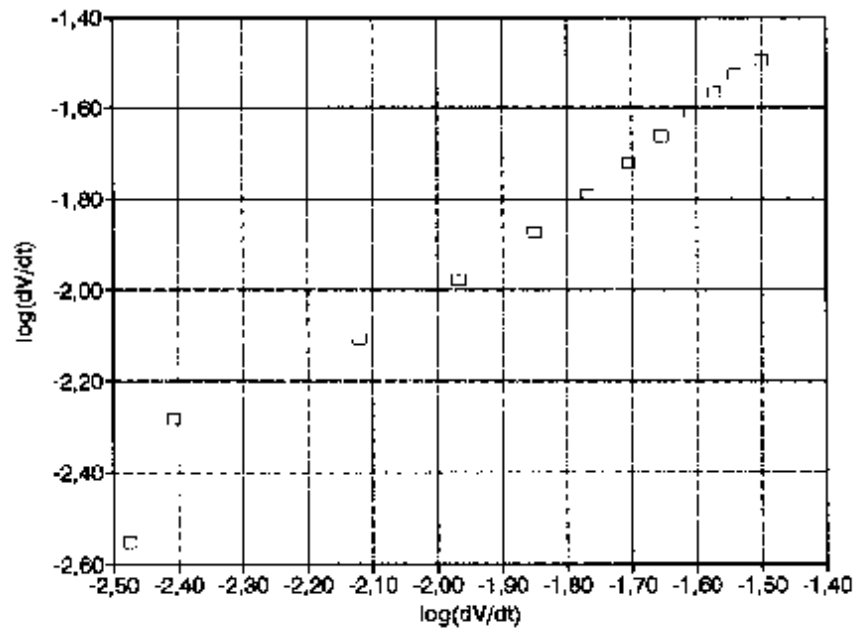
dV/dt	log(dV/dt)	log(V)	log(F(V))	log(dV/dt)
3,16E-02	-1,500	0,1	0,57	-1,497
2,89E-02	-1,540	0,2	0,54	-1,528
2,68E-02	-1,572	0,3	0,50	-1,565
2,47E-02	-1,608	0,3	0,45	-1,609
2,23E-02	-1,652	0,4	0,41	-1,661
1,98E-02	-1,703	0,4	0,35	-1,720
1,71E-02	-1,768	0,5	0,29	-1,791
1,41E-02	-1,850	0,5	0,22	-1,874
1,08E-02	-1,968	0,6	0,13	-1,976
7,60E-03	-2,119	0,6	0,02	-2,106
3,92E-03	-2,407	0,6	-0,12	-2,282
3,36E-03	-2,474	0,7	-0,35	-2,552

Regression Output:

Constant	-2,21696	k =	7,81E-02
Std Err of Y Est	0,051023		
R Squared	0,98061		
No. of Observations	12		
Degrees of Freedom	9		
X Coefficient(s)	0,143149	1,234711	n = 1,235
Std Err of Coef.	0,193706	0,124811	

Clave problema: CQA03-46

CQA03-46
8/9



Clave problema: CQA03-46

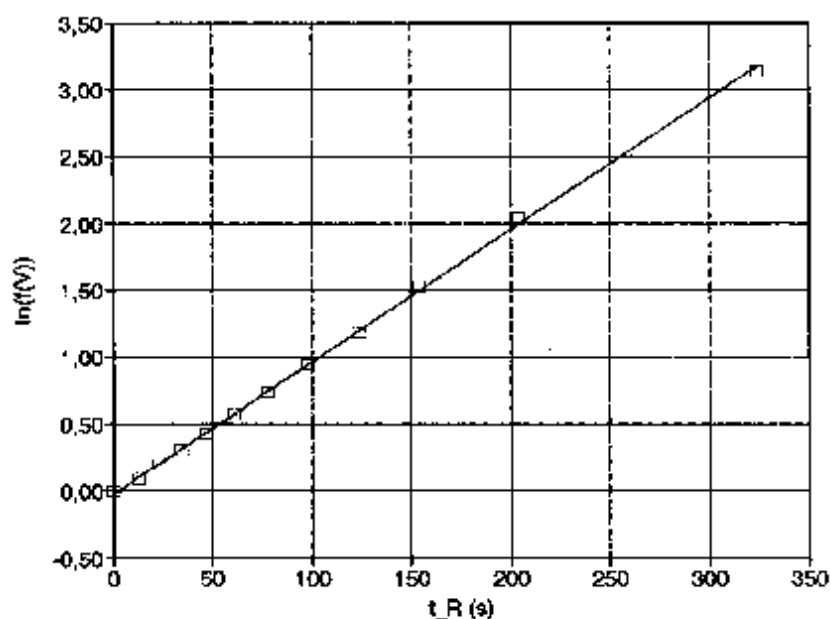
Método integral
Primer orden

	t (s)	t_R (s)	V (cm ³)	ln(f(V))	(ln(f(V)))
	< 1	—	1,2		
	6	0	1,5	0,000	-0,024
	19	13	1,8	0,091	0,104
	29	23	2,1	0,191	0,202
E_A =	40	34	2,4	0,302	0,311
2,3	53	47	2,7	0,427	0,439
V_o =	67	61	3	0,571	0,577
1,500	84	78	3,3	0,738	0,745
C_Ao =	104	98	3,6	0,938	0,942
4,3E-05	130	124	3,9	1,190	1,198
	160	154	4,2	1,526	1,494
	210	204	4,5	2,037	1,987
	330	324	4,8	3,135	3,171
	---		4,95		

Regression Output:

Constant	-0,02435
Std Err of Y Est	0,024478
R Squared	0,999365
No. of Observations	12
Degrees of Freedom	10

X Coefficient(s)	0,009861	k = 9,86E-03
Std Err of Coef.	7,86E-05	



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, irreversible, concentración

La reacción de Diels-Alder entre el ciclopentadieno (**A**) y la benzoquinona (**B**) sigue una ecuación cinética del tipo:

$$r = k C_A C_B$$

siendo, a 25 °C:

$$k = 9,92 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{s}}$$

Si se emplea un reactor discontinuo y se pueden ignorar los posibles cambios de volumen, determinar el tiempo necesario para alcanzar el 95% de conversión del reactivo limitante usando como concentraciones iniciales 0,1 kmol/m³ de ciclopentadieno y 0,08 kmol/m³ de benzoquinona.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$t = 2,196 \text{ h}$$

La reacción es del tipo:



La ecuación cinética:

$$r = k C_A C_B$$

Como la reacción es 1/1, el reactivo limitante será el de menor concentración, es decir, la benzoginona (B).

Por tanto:

$$-\frac{dC_B}{dt} = k C_A C_B$$

En cualquier instante, las concentraciones serán, siendo

$$M = \frac{C_{A0}}{C_{B0}} :$$

$$C_B = C_{B0}(1 - X_B)$$

$$C_A = C_{A0} - C_{B0} X_B = C_{B0}(M - X_B)$$

Por tanto, la ecuación cinética puesta en función de las conversiones de B será:

$$\frac{dX_B}{dt} = k C_{B0} (M - X_B)(1 - X_B)$$

Forma integrada:

$$\ln \frac{M - X_B}{M(1 - X_B)} = C_{B0} (M - 1) k t$$

Para $X_B = 0,95$:

$$C_{B0} = 0,08$$

$$M = \frac{0,1}{0,08} = 1,25$$

$$t = \frac{\ln \frac{1,25 - 0,95}{1,25(1 - 0,95)}}{(0,08)(1,25 - 1)(9,92 \cdot 10^{-3})} = 7,906 \text{ s} = 2,196 \text{ h}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, reversible, concentración

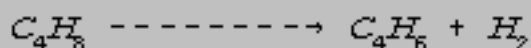
Watson (1948) ha estudiado el *cracking* térmico no catalítico de los butenos a 1 atm. La variación del coeficiente cinético con la temperatura determinada de sus datos experimentales es:

$$\log k = - \frac{60.000}{4,575 T} + 15,27$$

$$k : \frac{\text{moles de butenos crackeados}}{l \cdot h \cdot atm}$$

$$T : K$$

Si bien el alimento consiste en diferentes butenos y los productos varían desde el coque hasta el butadieno, la reacción irreversible puede considerarse como de primer orden con la estequiometría:



Se desea *craquear* butenos en un reactor discontinuo, que operará a 649 °C y estará equipado con agitación eficiente. La carga inicial del reactor consistirá en 0,5 kmol de butenos y 5 kmol de vapor de agua. Bajo estas condiciones, el cambio en el número de moles durante el curso de la reacción puede despreciarse.

- Determinése el tiempo requerido para convertir el 30% de los butenos.
- Determinése el volumen requerido de reactor.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

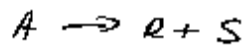
[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$t = 1,53 \text{ s}$$

La reacción es del tipo:



Y, según las unidades del coeficiente cinético, la ecuación de velocidad será:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k P_A$$

O bien, considerando aplicable la ecuación de estado de los gases ideales ($P_i = C_i RT$):

$$-\frac{dP_A}{dt} = k RT P_A$$

Forma integrada:

$$\ln \frac{P_{A0}}{P_A} = k RT t$$

En forma de conversiones:

$$\ln \frac{1}{1-x_A} = k RT t$$

Por otra parte, a $649^\circ\text{C} = 922\text{ K}$:

$$\log k = \frac{-60.000}{(4,575)(922)} + 15,27 = 1,046$$

$$k = 11,11$$

9.) Para una conversión de $x_A = 0,3$
($R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$)

$$t = \frac{\ln \frac{1}{1-0,3}}{(11,11)(0,082)(922)} = 4,25 \cdot 10^{-4} \text{ s} = 1,53 \text{ s}$$

b.) Si se parte de:

0,5 kmol butano

5 kmol agua

Total 5,5 kmol = 5.500 mol

Es aplicable la ecuación de estado de los gases ideales:

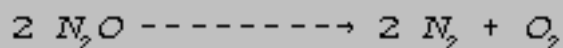
$$PV = nRT$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(5.500)(0,082)(922)}{1} = 415.822 \text{ l} = 415,8 \text{ m}^3$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, reversible, concentración

El óxido nítrico se descompone aproximadamente de acuerdo con una ecuación cinética de segundo orden. La velocidad específica de la reacción en la dirección indicada:



es, a 895 °C:

$$k = 977 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

Calcular la fracción descompuesta a 1 y 10 segundos y a 10 minutos. La velocidad de la reacción inversa es despreciable y la presión inicial es de 1 atm.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$(X_A)_{15} = 1,02 \cdot 10^{-4}$$

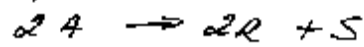
$$(X_A)_{105} = 1,02 \cdot 10^{-3}$$

$$(X_A)_{10 \text{ min}} = 0,06$$

CQ403-44

1/2

La reacción es del tipo:



Según las unidades del coeficiente cinético, la ecuación de velocidad será de segundo orden:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^2$$

Forma integrada:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k t$$

en forma de conversiones:

$$\frac{X_A}{1 - X_A} = C_{A0} k t$$

de donde:

$$X_A = \frac{C_{A0} k t}{1 + C_{A0} k t}$$

Suponiendo aplicable la ecuación de estado de los gases ideales ($P_i = C_i R T$):

$$P_{A0} = 1 \text{ atm}$$

$$R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$T = 845^\circ\text{C} = 1168 \text{ K}$$

$$C_{A0} = \frac{P_{A0}}{RT} = \frac{1}{(0,082)(1168)} = 1,044 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Poniendo k en unidades coherentes:

$$k = 9,77 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}} = 9,77 \cdot 10^{-3} \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

Por tanto:

$$C_{A0} \cdot k = 1,02 \cdot 10^{-4}$$

COAD3-49

2/2

Substituyendo en la ecuación de la conversión:

$$X_A = \frac{1,02 \cdot 10^{-4} t}{1 + 1,02 \cdot 10^{-4} t} \quad \left\{ \begin{array}{ll} t = 15 & X_A = 1,02 \cdot 10^{-4} \\ t = 105 & X_A = 1,02 \cdot 10^{-3} \\ t = 10 \text{ min} & X_A = 0,06 \\ & = 600 \text{ s} \end{array} \right.$$

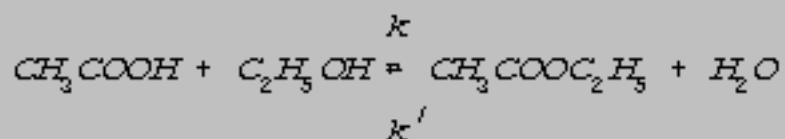
CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, reversible, concentración

En presencia de agua y ácido clorhídrico (como catalizador), la velocidad de esterificación (mol/lmin) de ácido acético y alcohol etílico a 100 °C, está dada por las ecuaciones:

$$r = k C_{AcH} C_{EtOH} \quad k = 4,76 \cdot 10^{-4} \frac{l}{mol \cdot min}$$

$$r = k' C_{AcEt} C_{H_2O} \quad k' = 1,63 \cdot 10^{-4} \frac{l}{mol \cdot min}$$

para la ecuación estequiométrica:



Un reactor se carga con 300 l de una disolución acuosa que contiene 72 kg de ácido acético, 149 kg de alcohol etílico y la misma concentración de ClH que se usa para obtener los coeficientes cinéticos. La densidad puede suponerse constante e igual a 1,82 kg/l.

a) ¿Cuál será la conversión de ácido acético a éster después de 120 minutos de tiempo de reacción?

b) ¿Cuál es la conversión de equilibrio?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

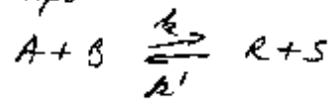
[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$a.) \quad K_H = 0,267$$

$$b.) \quad X_H = 0,31$$

La reacción es del tipo:



de ecuación cinética global:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A C_B - k' C_R C_S$$

Concentraciones iniciales

$$\text{CH}_3\text{COOH} \text{ (pm: 60)} \quad C_{A0} = \frac{72}{(300)(60)} = 4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kmol}}{\text{L}} = 4 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \text{ (pm: 46)} \quad C_{B0} = \frac{149}{(300)(46)} = 1,08 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kmol}}{\text{L}} = 10,8 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \quad C_{R0} = 0$$

$$\text{H}_2\text{O} \text{ (pm: 18)} \quad C_{S0} = \frac{(300)(182) - (72 + 149)}{(300)(18)} = 6,0 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kmol}}{\text{L}} = 60 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Como A es el que está en menor cantidad, es el reactivo limitante.

En cualquier instante, las concentraciones serán:

$$C_A = C_{A0} (1 - X_A)$$

$$C_B = C_{B0} - C_{A0} X_A$$

$$C_R = C_{R0} + C_{A0} X_A = C_{A0} X_A$$

$$C_S = C_{S0} + C_{A0} X_A$$

Substituyendo en la ecuación cinética:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_{A0} (1 - X_A) (C_{B0} - C_{A0} X_A) - k' C_{A0} X_A (C_{S0} + C_{A0} X_A)$$

Utilizando conversiones:

$$\frac{dX_A}{dt} = k (1 - X_A) (C_{B0} - C_{A0} X_A) - k' X_A (C_{S0} + C_{A0} X_A)$$

Operando:

$$\frac{dx_A}{dt} = C_{A0}(1-k')x_A^2 - (kC_{A0} + k'C_{B0} + k'C_{B0})x_A + kC_{B0}$$

Sustituyendo valores numéricos:

$$\frac{dx_A}{dt} = 1,25 \cdot 10^{-3} x_A^2 - 1,68 \cdot 10^{-2} x_A + 5,14 \cdot 10^{-3}$$

o bien:

$$\frac{dx_A}{x_A^2 - 13,46 x_A + 4,11} = 1,25 \cdot 10^{-3} dt$$

Descomponiendo el primer miembro en fracciones simples para integrar:

$$\int_0^{x_A} \frac{0,078 dx_A}{x_A - 13,41} - \int_0^{x_A} \frac{0,078 dx_A}{x_A - 0,58} = 1,25 \cdot 10^{-3} t$$

$$\ln \frac{x_A - 13,41}{-13,41} - \ln \frac{x_A - 0,58}{-0,58} = 1,6 \cdot 10^{-2} t$$

$$\ln \left(0,043 \frac{x_A - 13,41}{x_A - 0,58} \right) = 1,6 \cdot 10^{-2} t$$

a.) Para $t = 120$ min:

$$\frac{x_A - 13,41}{x_A - 0,58} = \frac{e^{1,92}}{0,043}$$

de donde:

$$x_A = 0,50$$

CRA03-50
3/3

b.) La conversión de equilibrio puede calcularse de:

$$\frac{dx_A}{dt} = 0 = 1,25 \cdot 10^{-3} x_{Ae}^2 - 1,68 \cdot 10^{-2} x_{Ae} + 5,14 \cdot 10^{-3}$$

o bien:

$$x_{Ae}^2 - 13,46 x_{Ae} + 4,11 = 0$$

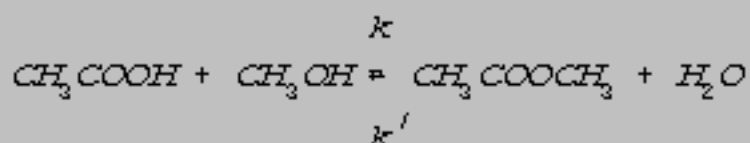
$$x_{Ae} = \frac{7,98 \pm \sqrt{63,74 - 16,44}}{2} = \begin{cases} x_{Ae1} = 13,41 \\ x_{Ae2} = 0,58 \end{cases}$$

La conversión de equilibrio será, pues:

$$x_{Ae} = 0,58$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, reversible, concentración

La reacción de esterificación del ácido acético por metanol es una reacción de segundo orden reversible:



y está catalizada por la presencia de un ácido. Con ClH 1 M a 25 °C, los coeficientes cinéticos son los siguientes:

$$k = 6,77 \cdot 10^{-4} \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{min}}$$

$$k' = 1,482 \cdot 10^{-4} \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{min}}$$

Se carga un reactor agitado con 1.000 l de una disolución acuosa que contiene 200 kg de ácido acético y 500 kg de metanol, con una concentración de ClH de 1 mol/l. La reacción se desarrolla isotérmicamente a 25 °C y la densidad de la mezcla permanece constante e igual a 1,03 kg/l.

- Calcular la conversión de ácido acético a los 60 minutos de reacción.
- Calcular la conversión de equilibrio.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

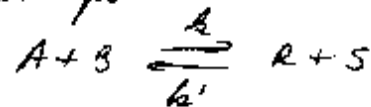
a.) $X_A = 0,42$

b.) $X_{Ae} = 0,76$

CQA03-51

1/3

La reacción es del tipo:



de ecuación cinética:

$$-r_A = -\frac{dA}{dt} = k C_A C_B - k' C_R C_S$$

Concentraciones iniciales:

$$\text{CH}_3\text{COOH} \quad (p_m: 60) \quad C_{A0} = \frac{200}{(1000)(60)} = 3,33 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kmol}}{\text{L}} = 3,33 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{CH}_3\text{OH} \quad (p_m: 32) \quad C_{B0} = \frac{500}{(1000)(32)} = 1,56 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kmol}}{\text{L}} = 15,63 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{CH}_3\text{COOCH}_3 \quad C_{R0} = 0$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad (p_m: 18) \quad C_{S0} = \frac{(1,03)(1000) - (200 + 500 + 36,5)}{18} = 16,31 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$C_{\text{gen}} = \frac{1 \text{ mol}}{\text{L}} = 36,5 \frac{\text{kg}}{1000 \text{ L}}$$

Como A es el que está en menor cantidad, es el reactivo limitante.

En cualquier instante, las concentraciones serán:

$$C_A = C_{A0} (1 - X_A)$$

$$C_B = C_{B0} - C_{A0} X_A$$

$$C_R = C_{R0} + C_{A0} X_A = C_{A0} X_A$$

$$C_S = C_{S0} + C_{A0} X_A$$

Sustituyendo en la ecuación cinética:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_{A0} (1 - X_A) (C_{B0} - C_{A0} X_A) - k' C_{A0} X_A (C_{S0} + C_{A0} X_A)$$

Utilizando conversiones:

$$\frac{dX_A}{dt} = k(1-X_A)(C_{B0} - C_{A0}X_A) - k'X_A(C_{S0} + C_{A0}X_A)$$

Operando:

$$\frac{dX_A}{dt} = C_{A0}(k-k')X_A^2 - (kC_{A0} + kC_{B0} + k'C_{S0})X_A + kC_{B0}$$

Sustituyendo valores numéricos:

$$\frac{dX_A}{dt} = 1,76 \cdot 10^{-3} X_A^2 - 15,25 \cdot 10^{-3} X_A + 10,58 \cdot 10^{-3}$$

O bien:

$$\frac{dX_A}{X_A^2 - 8,66X_A + 6,01} = 1,76 \cdot 10^{-3} dt$$

Descomponiendo el primer miembro en fracciones simples para integrar:

$$\int_0^{X_A} \frac{0,14 dX_A}{X_A - 7,9} - \int_0^{X_A} \frac{0,14 dX_A}{X_A - 0,76} = 1,73 \cdot 10^{-3} t$$

$$\ln \frac{X_A - 7,9}{-7,9} - \ln \frac{X_A - 0,76}{-0,76} = 12,3 \cdot 10^{-3} t$$

$$\ln \left(0,096 \frac{X_A - 7,9}{X_A - 0,76} \right) = 12,3 \cdot 10^{-3} t$$

a.) Para $t = 60 \text{ min}$:

$$\frac{X_A - 7,9}{X_A - 0,76} = \frac{e^{0,738}}{0,096}$$

de donde: $X_A = 0,42$

b.) La conversión de equilibrio puede calcularse de:

$$\frac{dx_A}{dt} = 0 = 1,76 \cdot 10^{-3} x_{Ae}^2 - 15,25 \cdot 10^{-3} x_{Ae} + 10,58 \cdot 10^{-3}$$

o bien:

$$x_{Ae}^2 - 8,66 x_{Ae} + 6,01 = 0$$

$$x_{Ae} = \frac{8,66 \pm \sqrt{74,99 - 24,04}}{2} \rightarrow \begin{aligned} x_{Ae,1} &= 7,9 \\ x_{Ae,2} &= 0,76 \end{aligned}$$

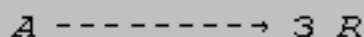
La conversión de equilibrio será, pues:

$$x_{Ae} = 0,76$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, irreversible, volumen variable

Una reacción homogénea de primer orden en fase gaseosa:



se estudia primero en un reactor a presión constante. A una presión de 2 atm. y empezando con **A** puro, el volumen aumenta 75% en 15 minutos.

Si la misma reacción se lleva a cabo en un reactor a volumen constante y la presión inicial es de 2 atm., ¿cuánto tiempo se necesitará para que la presión llegue a 3 atm.?

Si la mezcla inicial hubiera constado de 70% en moles de **A** y 30% en moles de helio (inerte) a una presión total de 2 atm., ¿cuál sería el aumento de volumen después de 15 minutos en un reactor a presión constante?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

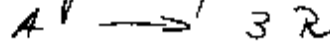
[Volver al enunciado del problema](#)

$$t = 14,98 \text{ min}$$

$$\frac{V}{V_0} = 1,04$$

Reacción a presión constante

Al producirse un cambio de volumen, será necesario calcular en primer lugar el factor de expansión:



$$\left. \begin{array}{l} \text{Para } v_R=0 \text{ Compuesto } 1 \qquad 0 \\ \text{muerte } 0 \end{array} \right\} V_0 = 1$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Para } v_R=1 \text{ Compuesto } 0 \qquad 3 \\ \text{muerte } 0 \end{array} \right\} V = 3$$

$$E_A = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{3 - 1}{1} = 2$$

Como la reacción es de primer orden, la ecuación cinética será:

$$-r_A = \frac{C_{A0}}{1 + E_A v_A} \frac{dC_A}{dt} = k C_A$$

Forma integrada:

$$-\ln \left(1 - \frac{V - V_0}{E_A V_0} \right) = k t$$

Según los datos del problema:

$$V = 1.75 V_0$$

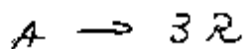
$$t = 15 \text{ min}$$

$$-\ln \left[1 - \frac{V_0(1.75 - 1)}{(3) V_0} \right] = 15 k$$

de donde:

$$k = \frac{-\ln \left(1 - \frac{0.75}{3} \right)}{15} = 1.92 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Reacción a volumen constante



$$P_A = P_{A0} - \frac{a}{\Delta n} (\pi - \pi_0)$$

$$a = 1$$

$$\Delta n = 3 - 1 = 2$$

$$P_A = P_{A0} - 0,5 (\pi - \pi_0)$$

Como la reacción es de primer orden, su ecuación cinética será:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A$$

o bien, teniendo en cuenta la ecuación de estado de los gases ideales ($P_i = C_i RT$):

$$-\frac{dP_A}{dt} = k P_A$$

Forma integrada:

$$\ln \frac{P_{A0}}{P_A} = k t$$

o bien:

$$\ln \frac{P_{A0}}{P_{A0} - 0,5(\pi - \pi_0)} = k t$$

Según los datos del problema:

$$\pi_0 = 2 \text{ atm}$$

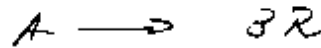
$$P_{A0} = \pi_0 = 2 \text{ atm}$$

$$\pi = 3 \text{ atm}$$

$$t = \frac{\ln \frac{2}{2 - 0,5(3 - 2)}}{1,92 \cdot 10^{-2}} = 14,98 \text{ min}$$

Reacción a presión constante

El factor de expansión cuando hay inerts será:



$$\begin{array}{lcl} \text{Para } x_A = 0 & \text{Compuestos} & 0,7 \quad 0 \\ & \text{Inerte} & 0,3 \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{lcl} \text{Para } x_A = 0 \\ \text{Compuestos} \\ \text{Inerte} \end{array}} \right\} V_0 = 1$$

$$\begin{array}{lcl} \text{Para } x_A = 1 & \text{Compuestos} & 0 \quad (0,7)(3) \\ & \text{Inerte} & 0,3 \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{lcl} \text{Para } x_A = 1 \\ \text{Compuestos} \\ \text{Inerte} \end{array}} \right\} V = 2,1 + 0,3 = 2,4$$

$$E_A = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{2,4 - 1}{1} = 1,4$$

Según los datos del problema:

$$t = 15 \text{ min}$$

$$\text{De } -\ln \left(1 - \frac{V - V_0}{E_A V_0} \right) = kt$$

se obtiene:

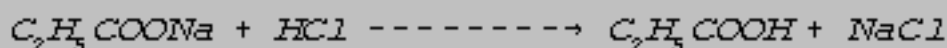
$$\begin{aligned} \frac{V}{V_0} &= (1 - e^{-kt}) E_A + 1 = \\ &= (1 - e^{-0,0288}) (1,4) + 1 = 1,04 \end{aligned}$$

Es decir, el aumento de volumen será del 4% respecto al valor inicial.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, tabla, reversible, concentración

Uno de los pasos en la producción de ácido propiónico es la acidificación de la disolución acuosa de su sal sódica, de acuerdo con la siguiente reacción:



La velocidad de reacción puede representarse por una ecuación de segundo orden reversible. Los datos de laboratorio sobre la velocidad de la reacción se obtienen tomando muestras de 10 ml de la mezcla de reacción a diferentes tiempos y neutralizando el ClH que no reacciona con una disolución de NaOH 0,515 N. La cantidad original del ácido está determinada por medio de una muestra que se toma a tiempo cero. La temperatura es de 50 °C y los moles iniciales de ambos reactivos son los mismos. Los datos obtenidos son los siguientes:

Tiempo (min)	NaOH gastados (ml)
0	52,5
10	32,1
20	23,5
30	18,9
50	14,4
	10,5

Se desea calcular el tiempo para obtener una conversión del 75% de propionato sódico. La carga inicial del reactor contendrá 371 g/l de propionato sódico y 141 g/l de ácido clorhídrico. Se puede suponer la densidad de la mezcla de reacción constante e igual a 1,436 g/cm³.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$t = 61,1 \text{ min}$$

La reacción es del tipo:



de segundo orden reversible:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_S$$

Como se parte de iguales concentraciones iniciales y la estequiometría es equimolar, se tendrá que:

$$C_A = C_B$$

con lo cual:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^2 - k_2 C_R C_S$$

es decir, una cinética reversible de segundo orden con las condiciones:

$$C_{A0} = C_{B0}$$

$$C_{R0} = C_{S0} = 0$$

Utilizando conversiones y considerando las condiciones de equilibrio:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{x_{Ae}}{1-x_{Ae}} \right)^2$$

se tendrá la reacción cinética de la forma:

$$\frac{dx_A}{dt} = k_1 C_{A0} (1-x_A)^2 - k_2 \left(\frac{1-x_{Ae}}{x_{Ae}} \right)^2 x_A^2$$

cuya forma integrada es:

$$\ln \frac{x_{Ae} - (2x_{Ae} - 1)x_A}{x_{Ae} - x_A} = 2C_{A0} k_1 \left(\frac{1}{x_{Ae}} - 1 \right) t$$

Ahora bien, los datos disponibles son los resultados de la valoración del CH_3COOH (A) con NaOH . Como es sabido, los equivalentes de CH_3COOH y NaOH son iguales en la valoración, es decir, si las concentraciones vienen dadas en molaridades (= molaridades):

$$V_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}}$$

Como

$$\left. \begin{array}{l} V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 10 \text{ ml} = 0,01 \text{ l} \\ C_{\text{NaOH}} = 0,515 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \end{array} \right\} C_A = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot 0,515}{0,01} = 51,5 V_{\text{NaOH}}$$

Se tendrá así, a partir de la tabla:

$$t = 0 \quad C_{A0} = (52,5)(51,5) = 2,7 \cdot 10^3 \text{ mol/l}$$

$$t = \infty \quad C_{A\infty} = (10,5)(51,5) = 0,54 \cdot 10^3 \text{ mol/l}$$

y, por tanto:

$$x_{A\infty} = \frac{C_{A0} - C_{A\infty}}{C_{A0}} = 0,80$$

Transformando los valores de V_{NaOH} mediante la ecuación anterior y representando el primer miembro de la ecuación cinética integrada frente al tiempo, se obtiene una recta de pendiente:

$$0,032 = (2)(2,7 \cdot 10^3) \left(\frac{1}{0,8} - 1 \right) k_1$$

de donde:

$$k_1 = 2,36 \cdot 10^{-5}$$

CQA03-53

3/4

Para obtener el tiempo que tarda en alcanzarse una conversión de 0,75, será necesario conocer las concentraciones iniciales:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa} \quad (\text{pm: } 96) \quad C_{A0} = \frac{371}{96} = 3,86 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{CeH} \quad (\text{pm: } 36,5) \quad C_{B0} = \frac{141}{36,5} = 3,86 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Comprobándose que, efectivamente, los reactivos están en proporciones estequiométricas, con lo cual:

$$t = \frac{\ln \frac{K_{eq} - (2K_{eq} - 1)X_A}{K_{eq} - X_A}}{2K_{eq} k_1 \left(\frac{1}{K_{eq}} - 1 \right)} = \frac{\ln \frac{0,8 - (1,6 - 1)(0,75)}{0,8 - 0,75}}{(2)(2,7 \cdot 10^3)(2,36 \cdot 10^{-5}) \left(\frac{1}{0,8} - 1 \right)} =$$
$$= 61,1 \text{ min}$$

CQ 403-53
4/4

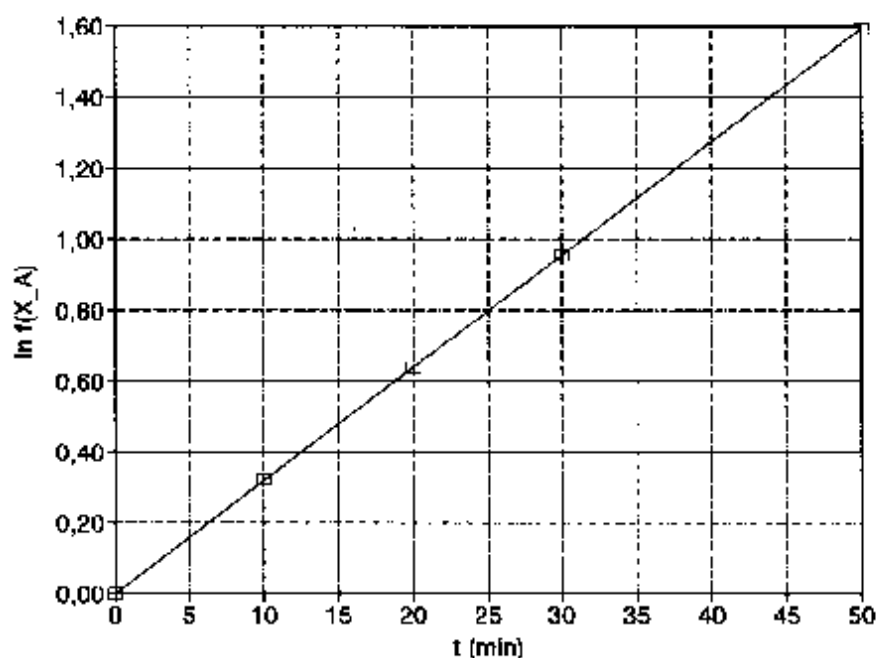
Clave problema: CQA03-53

	t (min)	V NaOH (ml)	C_A	X_A	ln f(X_A)	(ln f(X_A))
V CIH (l):	0,00	52,5	2703,8	0,00	0,000	0,000
0,01	10,00	32,1	1653,2	0,39	0,320	0,318
C CIH (N):	20,00	23,5	1210,3	0,55	0,638	0,637
0,515	30,00	18,9	973,35	0,64	0,956	0,955
	50,00	14,4	741,6	0,73	1,591	1,592
C_Ao =	?	10,5	540,75	0,80		
2,70E+03						
C_Ae =						
5,41E+02						
X_Ae =						
0,80						

Regression Output:

Constant	0
Std Err of Y Est	0,0013
R Squared	1
No. of Observations	5
Degrees of Freedom	4

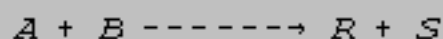
X Coefficient(s)	0,03183749	k1 = 2,36E-05
Std Err of Coef.	2,0863E-05	



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, tabla, irreversible, concentración

Para obtener la ecuación cinética de la ecuación:



se ha realizado un experimento a temperatura uniforme en un reactor discontinuo en el que pueden considerarse el volumen y la presión constantes. Las condiciones iniciales han sido las siguientes:

$$C_{A0} = 50 \text{ mol/l}$$

$$C_{B0} = 1 \text{ mol/l}$$

$$C_{R0} = C_{S0} = 0 \text{ mol/l}$$

La variación de C_B con el tiempo figura en la siguiente tabla:

C_B (mol/l)	1,0	0,8	0,6	0,4	0,2	0
t (h)	0	1	2	3	4	5

¿Qué puede decirse de la cinética de esta reacción a la vista de los datos?

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-\frac{dG}{dt} = 0,2 \text{ mol/l}\cdot\text{min}$$

Como B desaparece completamente en el ensayo, la reacción es irreversible.

Como la concentración inicial de A es mucho mayor que la de B, puede considerarse constante a lo largo de todo el ensayo, por lo que no puede decirse nada acerca de su cinética.

Observando los datos de la evolución de B con el tiempo, cabe sospechar de una cinética de orden cero respecto a B, es decir:

$$-\frac{dB}{dt} = k$$

cuya forma integrada es:

$$C_{B0} - C_B = k t$$

Representando el primer miembro frente al tiempo se obtiene una recta de perfecto ajuste a los datos, cuya correlación por regresión lineal permite obtener de la pendiente:

$$k = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{min}}$$

Clave problema: CQA03-54

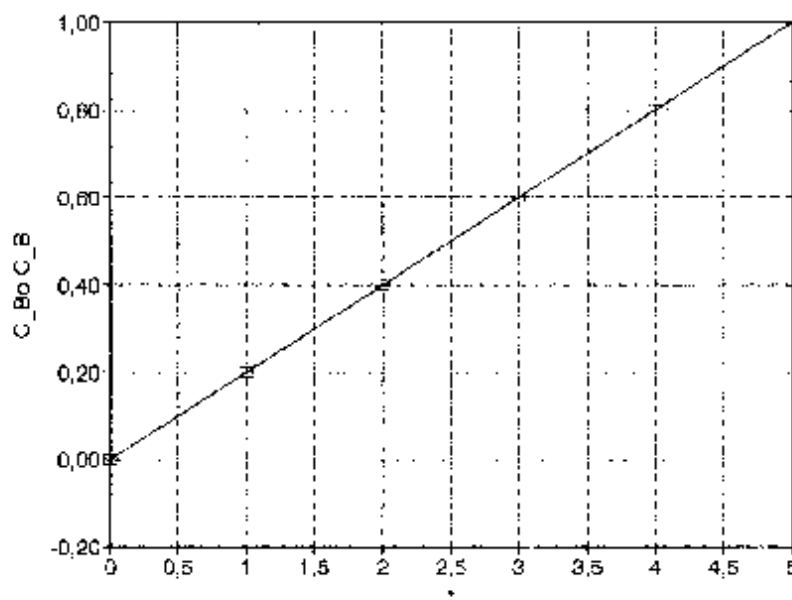
C_{Bo} = 1

C _B (mol/l)	t (h)	C _{Bo} -C _B	[C _{Bo} -C _B] (mol/l)
1	0	0	-3E-17
0,8	1	0,2	0,2
0,6	2	0,4	0,4
0,4	3	0,6	0,6
0,2	4	0,8	0,8
0	5	1	1

Regression Output:

Constant -3E-17
 Std Err of Y Est 3,41E-17
 R Squared 1
 No. of Observations 6
 Degrees of Freedom 4

X Coefficient(s) 0,2 k = 0,2
 Std Err of Coef. 8,16E-18



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, tabla, irreversible, concentración

Se desea conocer la expresión cinética de la reacción homogénea:



Para ello se ha realizado un experimento, en reactor discontinuo, en fase líquida a volumen, presión y temperatura constantes. Los reactivos **A** y **B** se han disuelto en un inerte, y sus concentraciones iniciales han sido:

$$C_{A0} = 0,2 \text{ mol/l}$$

$$C_{B0} = 0,4 \text{ mol/l}$$

Los datos obtenidos en el ensayo se recogen en la siguiente tabla:

C_A (mol/l)	0,200	0,192	0,180	0,144	0,082	0,042
t (min)	0	4	10	30	70	100

Indíquese el orden de la reacción y el valor del coeficiente cinético a la temperatura de trabajo.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_B = 0,005 C_B$$

QAD3-55
1.5

Según la estequiometría de la reacción, cabe plantear como primer modelo una reacción de segundo orden del tipo:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A C_B$$

cuya forma integrada es, considerando que $M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}}$:

$$\ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)} = (M - 1) C_{A0} k t$$

Teniendo en cuenta que:

$$M = \frac{0.4}{0.2} = 2$$

se tendría:

$$\ln \frac{2 - x_A}{2(1 - x_A)} = C_{A0} k t$$

Si se transforman los datos de concentraciones en conversiones según:

$$x_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}$$

representando el primer miembro frente al tiempo se obtendría una recta, de cuya pendiente podría obtenerse el coeficiente cinético.

Realizando un ajuste por regresión lineal se observa que los datos no ajustan bien a una recta, por lo que es necesario descartar este modelo.

Aplicando ahora el método integral a un modelo de primer orden para el reactivo A.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A$$

cuya forma integrada es:

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k t$$

Representando el primer miembro frente al tiempo se obtendría una recta si el modelo fuese consistente con los datos experimentales. Un ajuste por regresión lineal muestra que este hecho no sucede, por lo que será necesario descartar también este modelo.

Si se aplica el método integral a un modelo de primer orden para el reactivo B:

$$-r_B = -\frac{dC_B}{dt} = k C_B$$

cuya forma integrada es:

$$\ln \frac{C_{B0}}{C_B} = k t$$

podriéndose obtener la concentración de B a partir de los datos experimentales haciendo:

$$C_B = C_{B0} - (C_{A0} - C_A) = C_{B0} - C_{A0} + C_A$$

Si se representa el primer miembro de la forma integrada frente al tiempo, se obtiene una recta con un buen ajuste por regresión lineal, de cuya pendiente se obtiene:

$$k = 0,005 \text{ min}^{-1}$$

Por tanto, la ecuación cinética para la reacción propuesta puede ponerse de la forma:

$$-r_B = -\frac{dC_B}{dt} = 0,005 C_B$$

que resulta consistente con los datos experimentales.

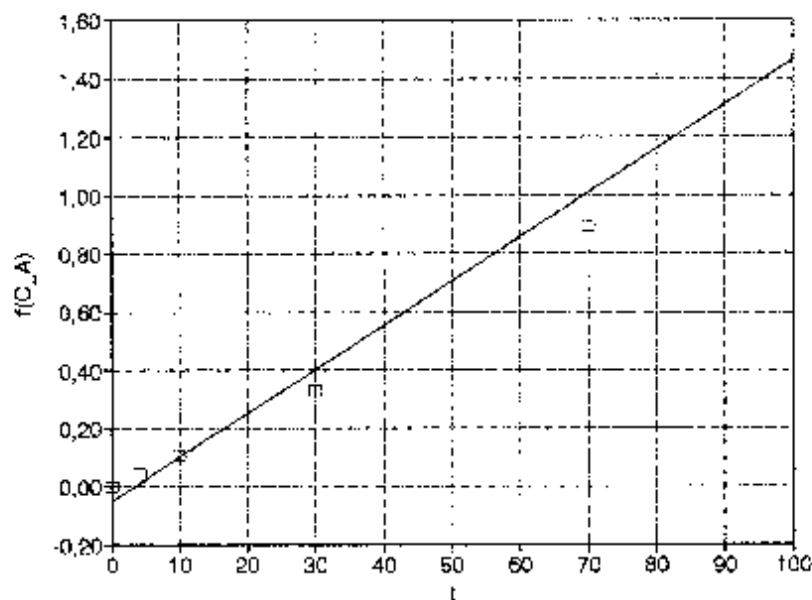
Clave problema: CQA03-55

C_Ao =	0,2 mol/l	Primer orden A
C_Bo =	0,4 mol/l	
M =	2	
C_A	t	f(C_A) [f(C_A)]
(mol/l)	(min)	
-----		+++++
0,2	0	0 -0,05107
0,192	4	0,040822 0,009363
0,18	10	0,105361 0,100019
0,144	30	0,328504 0,402203
0,082	70	0,891598 1,006572
0,042	100	1,560648 1,459849

Regression Output:

Constant	-0,05107	
Std Err of Y Est	0,090052	
R Squared	0,983135	Mal ajuste
No. of Observations	6	
Degrees of Freedom	4	

X Coefficient(s)	0,015109
Std Err of Coef.	0,000989



CQA03-55
5/5

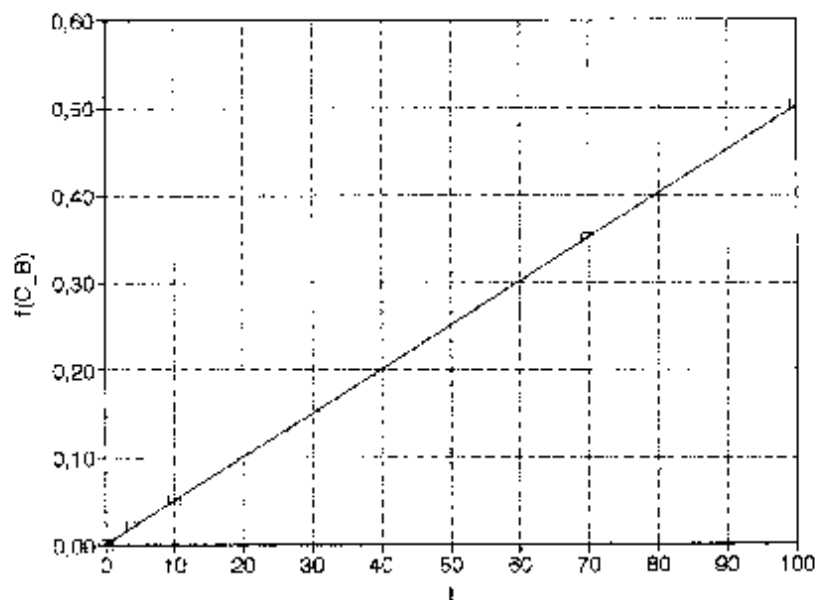
Clave problema: CQA03-55

C_Ao =	0,2	mol/l	Primer orden B	
C_Bo =	0,4	mol/l		
M =	2			
C A	t	C B	f(C_B)	{f(C_B)}
(mol/l)	(min)	(mol/l)		
0,2	0	0,4	0	0,00029
0,192	4	0,392	0,020203	0,02034
0,18	10	0,38	0,051293	0,050414
0,144	30	0,344	0,150823	0,150663
0,082	70	0,282	0,349557	0,351161
0,042	100	0,242	0,502527	0,501535

Regression Output:

Constant	0,00029	
Std Err of Y Est	0,001056	
R Squared	0,999979	BUEN ajuste
No. of Observations	6	
Degrees of Freedom	4	

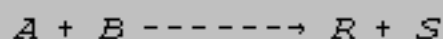
X Coefficient(s)	0,005012
Std Err of Coef.	1,16E-05



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, tabla, irreversible, concentración

Para hallar la expresión cinética de la reacción:



se ha realizado un ensayo en un reactor discontinuo a temperatura uniforme y en disolución acuosa, de tal modo que la mezcla tiene volumen y presión constante. La concentración inicial de **A** es 0,3 mol/l y los datos de concentración frente al tiempo se dan en la siguiente tabla:

C_A (mol/l)	0,300	0,283	0,268	0,242	0,207	0,158	0,107	0,075
t (min)	0	2	4	8	15	30	60	100

Indíquese el orden de la reacción y el valor del coeficiente cinético a la temperatura del ensayo.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_A = 0,1 \text{ } C_A^2$$

Según la estequiometría de la reacción, cabe plantear como primer modelo una reacción de primer orden:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

cuya forma integrada es:

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = kt$$

Representando el primer miembro frente al tiempo se obtendría una recta cuya pendiente sería el coeficiente cinético.

Realizando un ajuste por regresión lineal, se observa que los datos no ajustan bien a una recta, por lo que es necesario descartar este modelo.

Aplicando ahora el método integral a un modelo de segundo orden:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$$

cuya forma integrada es:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt$$

Representando el primer miembro frente al tiempo se obtendría una recta si el modelo fuese consistente con los datos experimentales. Un ajuste por regresión lineal muestra un muy buen coeficiente de correlación, obteniéndose de la pendiente de la recta:

$$k = 0,1 \frac{l}{mol \cdot min}$$

Por tanto, la reacción propuesta tiene la ecuación cinética:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = 0,1 C_A^2$$

Clave problema: CQA03-56

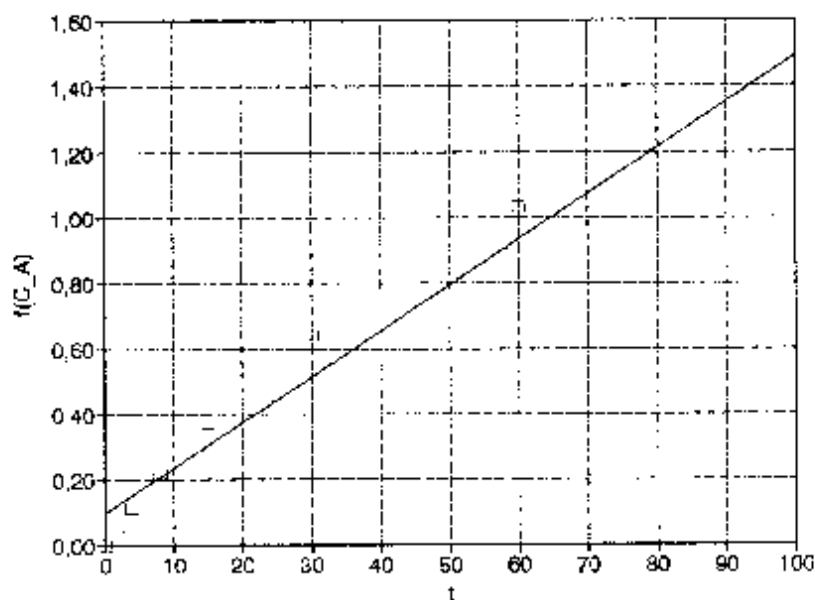
Primer orden

C_A (mol/l)	t (min)	f(C_A)	[f(C_A)]
0,3	0	0	0,094517
0,283	2	0,058336	0,122456
0,268	4	0,112795	0,150395
0,242	8	0,214845	0,206274
0,207	15	0,371064	0,304061
0,158	30	0,641187	0,513605
0,107	60	1,030954	0,932692
0,075	100	1,386294	1,491476

Regression Output:

Constant	0,094517	
Std Err of Y Est	0,096624	
R Squared	0,968459	Mal ajuste
No. of Observations	8	
Degrees of Freedom	6	

X Coefficient(s)	0,01397
Std Err of Coef.	0,001029



Clave problema: CQA03-56

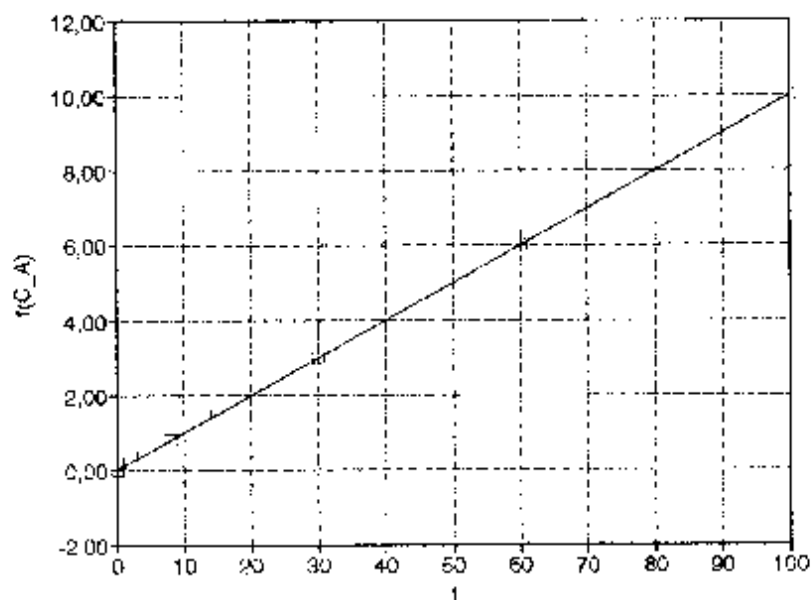
Segundo orden

C_A (mol/l)	t (min)	f(C_A)	[f(C_A)]
0,3	0	0	-0,00114
0,283	2	0,200236	0,198968
0,268	4	0,39801	0,399079
0,242	8	0,798898	0,7993
0,207	15	1,497586	1,499687
0,158	30	2,995781	3,000516
0,107	60	6,012461	6,002175
0,075	100	10	10,00439

Regression Output:

Constant	-0,00114
Std Err of Y Est	0,005101
R Squared	0,999998 BUEN ajuste
No. of Observations	8
Degrees of Freedom	6

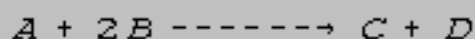
X Coefficient(s)	0,100055
Std Err of Coef.	5,43E-05



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, tabla, irreversible, presión total

Se desea conocer la ecuación cinética de la reacción en fase gaseosa:



Para ello, los reactivos en cantidades estequiométricas, junto con inerte al 50% de la mezcla total, se introducen en un reactor discontinuo de volumen constante, que trabaja a temperatura uniforme (300 °C). Los datos de presión total frente al tiempo se dan en la siguiente tabla:

P (atm)	2,00	1,90	1,85	1,80	1,75	1,72	1,70
t (min)	0	9	16	30	60	106	180

Indíquese la ecuación cinética y los valores del coeficiente cinético en unidades de presión y en unidades de concentración.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_B = k C_B^2$$

$$k = 0,075 \text{ atm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 3,48 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

1.2403 57
1.1

Para utilizar el método integral en la determinación de la ecuación cinética, es conveniente transformar en primer lugar los datos de presión total en presiones parciales mediante la ecuación, válida para las reactivos:

$$P_i = P_{i0} - \frac{i}{\Delta n} (\pi - \pi_0)$$

$$\text{Siendo } \Delta n = 2 - 3 = -1$$

$$\pi_0 = 2 \text{ atm}$$

Como inicialmente existe un 50% de inerte:

$$P_{\text{inerte}} = 1 \text{ atm}$$

y si A y B están en proporciones estequiométricas (1/2):

$$P_{A0} = \frac{1}{3} (1 \text{ atm}) = 0,333 \text{ atm}$$

$$P_{B0} = \frac{2}{3} (1 \text{ atm}) = 0,667 \text{ atm}$$

Por tanto, las ecuaciones de conversión de la presión total en presiones parciales serán:

$$P_A = 0,333 + (\pi - 2)$$

$$P_B = 0,667 + 2(\pi - 2)$$

Según la estequiometría de la reacción se puede proponer una ecuación cinética de primer orden respecto a A, es decir:

$$-r_A = -\frac{dA}{dt} = k \cdot C_A$$

cuya forma integrada es:

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k \cdot t$$

Representando el primer miembro frente al tiempo se obtendría una recta cuya pendiente sería el coeficiente cinético

68403-53

2011

Realizando un ajuste por regresión lineal se observa que los datos no ajustan bien a una recta, por lo que es necesario descartar este modelo.

La estequiometría también requiere, en principio, un modelo de ecuación cinética de segundo orden respecto a B, es decir:

$$-r_B = -\frac{dC_B}{dt} = k C_B^2$$

cuya forma integrada es:

$$\frac{1}{C_B} - \frac{1}{C_{B0}} = k t$$

Representando el primer miembro frente al tiempo se observaría una recta si el modelo fuese consistente con los datos experimentales. Un ajuste por regresión lineal muestra un muy buen coeficiente de correlación, obteniéndose de la pendiente de la recta:

$$k = 0,075 \frac{1}{\text{atm} \cdot \text{min}}$$

Suponiendo válida la ecuación de estado de los gases ideales:

$$P_B = \frac{C_B}{RT}$$

Siendo:

$$T = 300^\circ\text{C} = 573\text{K}$$

$$R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

se obtendrá:

$$k' = (0,075)(0,082)(573) = 3,48 \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{min}}$$

CQA03-57
3/4

Clave problema: CQA03-57

Po = 2 atm
P_Ao = 0.33333 atm
P_Bo = 0.66667 atm

P (atm)	t (min)	P_A (atm)	P_B (atm)
2	0	0.333333	0.666667
1.9	9	0.233333	0.466667
1.85	16	0.183333	0.366667
1.8	30	0.133333	0.266667
1.75	60	0.083333	0.166667
1.72	106	0.053333	0.106667
1.7	180	0.033333	0.066667

CQA03-57

4.5

Clave problema: CQA03-57

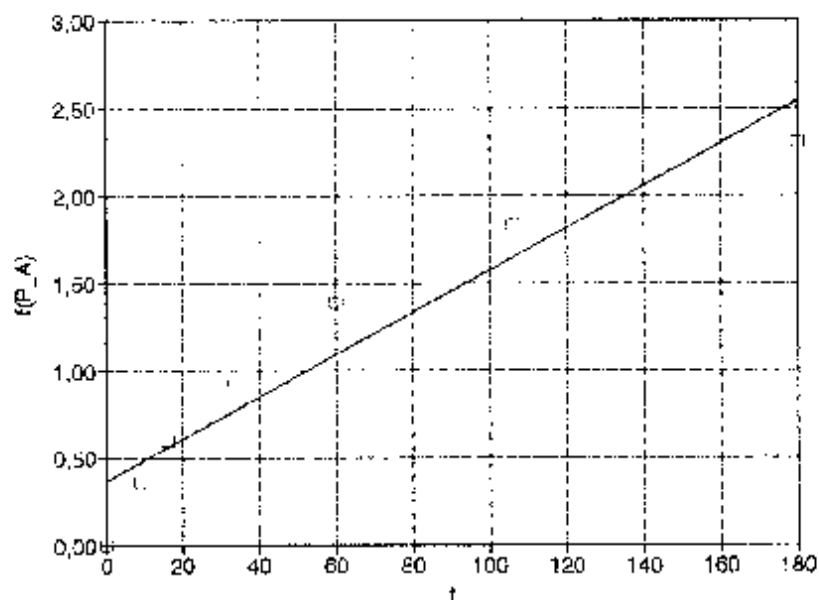
Primer orden A:

t (min)	P_A (atm)	f(P_A)	[f(P_A)]
0	0,33333	0	0,362606
9	0,23333	0,36675	0,471549
16	0,18333	0,597837	0,556282
30	0,13333	0,916291	0,72675
60	0,08333	1,386294	1,088894
106	0,05333	1,832581	1,645714
180	0,03333	2,302585	2,54147

Regression Output:

Constant	0,362606	
Std Err of Y Est	0,269497	
R Squared	0,911423	Mal ajuste
No. of Observations	7	
Degrees of Freedom	5	

X Coefficient(s)	0,012106
Std Err of Coef.	0,001688



Clave problema: CQA03-57

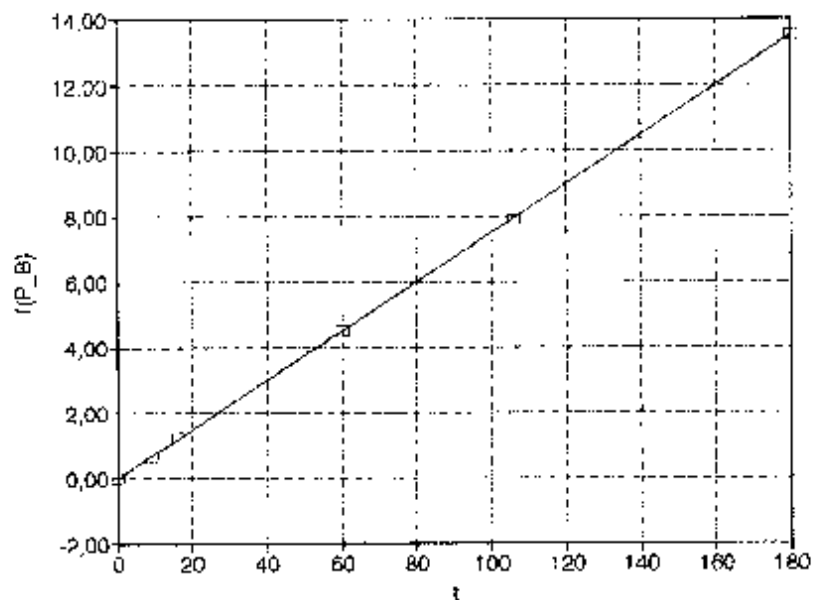
Segundo orden B:

t (min)	P_B (atm)	f(P_B)	[f(P_B)]
0	0,66667	0	-0,00416
9	0,46667	0,642857	0,669701
16	0,36667	1,227273	1,193815
30	0,26667	2,25	2,242043
60	0,16667	4,6	4,488246
106	0,10667	7,875	7,932425
180	0,06667	13,5	13,47306

Regression Output:

Constant	-0,00416	
Std Err of Y Est	0,034877	
R Squared	0,999957	BUEN ajuste
No. of Observations	7	
Degrees of Freedom	5	

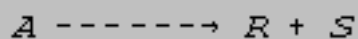
X Coefficient(s)	0,074873
Std Err of Coef.	0,000218



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, tabla, irreversible, concentración, Arrhenius

Se hallado la cinética de la reacción:



resultando ser de segundo orden. Los valores que el coeficiente cinético toma con la temperatura se recogen en la siguiente tabla:

k (l/mols)	0,2	0,5	1,0	4,9
T (°C)	300	320	340	380

Hállese el valor de la energía de activación.

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$E = 29.488 \text{ Cal/mol}$$

COAC 3-58
1/2

La variación del coeficiente cinético con la temperatura viene expresada por la ecuación de Arrhenius.

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

Tomando logaritmos para linealizar esta ecuación:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$$

Representando el primer miembro frente al inverso de la temperatura podrá obtenerse la energía de activación a partir de la pendiente de la recta obtenida.

Un ajuste por regresión lineal permite obtener para la pendiente el valor:

$$\text{pende} = 14.841 = \frac{E}{R}$$

$$\text{siendo } R = 1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

se tendrá:

$$E = (1.987)(14.841) = 29.488 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

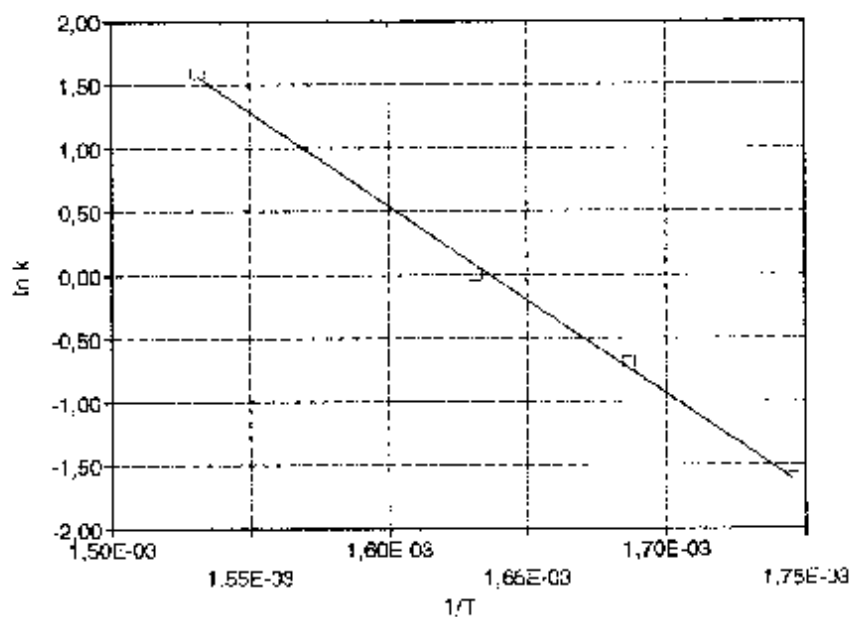
Q2A03-58
2/2

Clave problema: CQA03-58

k	T (°C)	T (K)	ln k	1/T	(ln k)
0,2	300	573	-1,61	1,75E-03	-1,612
0,5	320	593	-0,69	1,69E-03	-0,739
1	340	613	0,00	1,63E-03	0,078
4,9	380	653	1,59	1,53E-03	1,561

Regression Output:

Constant	24,28731	k _o =	3,53E+10
Std Err of Y Est	0,066882		
R Squared	0,998364		
No. of Observations	4		
Degrees of Freedom	2		
		E (cal/mol)	29.488
X Coefficient(s)	-14841		
Std Err of Coef.	424,771		



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, tabla, reversible, concentración

Sea la reacción reversible:



Se desea conocer su cinética a una cierta temperatura, en la cual la conversión de equilibrio al partir de cada componente por separado y puro es de 0,5.

Se ha realizado un experimento en el que se parte de **A** diluido en inerte, de modo que su concentración inicial es de 0,1 mol/l. Los datos del ensayo realizado en un reactor discontinuo, isoterma, a presión y volumen constante se dan en la siguiente tabla:

C_A (mol/l)	0,10	0,08	0,07	0,065	0,060	0,055
t (min)	0	25	45	60	80	115

Hállese el valor de los respectivos coeficientes cinéticos.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$k_1 = 0,01 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 0,01 \text{ min}^{-1}$$

CGA03-59
1/2

La ecuación cinética para una ecuación reversible de primer orden es de la forma:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R$$

cuya forma integrada es:

$$-\ln \left(1 - \frac{x_A}{x_{Ae}} \right) = \frac{M+1}{M+x_{Ae}} k_1 t$$

siendo: $M = \frac{C_{R0}}{C_{A0}}$

y la constante de equilibrio:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{Re}}{C_{Ae}} = \frac{M+x_{Ae}}{1-x_{Ae}}$$

Como $C_{R0} = 0$, se tendrá que $M = 0$, siendo la conversión de equilibrio $x_{Ae} = 0,5$, tal como indica el enunciado.

La ecuación integrada queda pues:

$$-\ln (1 - 2x_A) = 2 k_1 t$$

obteniéndose x_A a partir de los datos experimentales de la forma:

$$x_A = C_{A0}(1 - x_A) = 0,1(1 - x_A)$$

Representando el primer miembro de la ecuación integrada frente al tiempo, se obtendría una recta, de cuya pendiente podría obtenerse uno de los coeficientes cinéticos. Realizando un ajuste por regresión lineal, se obtiene un muy buen coeficiente de correlación, y a partir de la pendiente de la recta:

$$k_1 = \frac{0,02}{2} = 0,01 \text{ min}^{-1}$$

y a partir de la constante de equilibrio:

$$K = \frac{0,5}{0,5} = 1 = \frac{k_1}{k_2}$$

de donde: $k_2 = 0,01 \text{ min}^{-1}$

CQA03-59
2/2

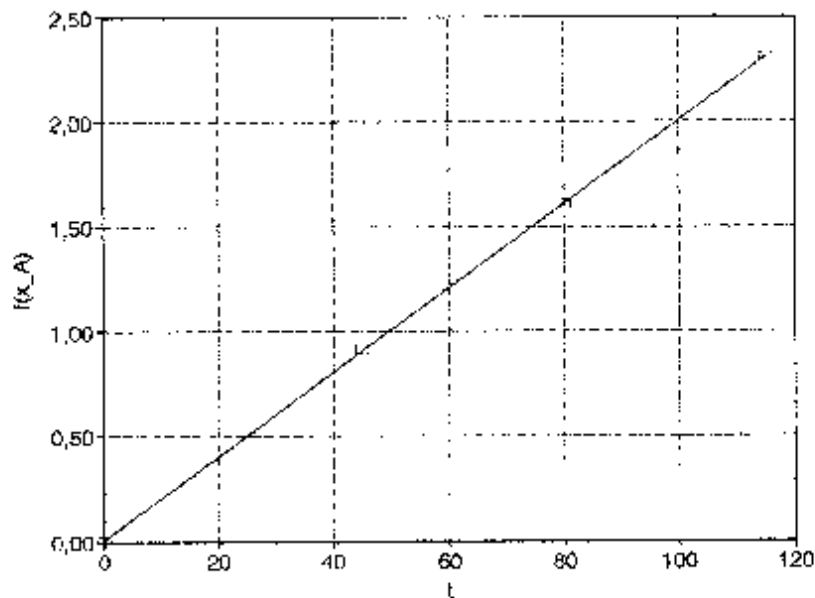
Clave problema: CQA03-59

C_Ao =	0,1			
C_Ro =	0			
x_Ae =	0,5			
M =	0			
C_A	t	x_A	f(x_A)	[f(x_A)]
(mol/l)	(min)			
----- +++++ +++++ +++++				
0,1	0	0	0	0,007453
0,08	25	0,2	0,510826	0,507329
0,07	45	0,3	0,916291	0,907231
0,065	60	0,35	1,203973	1,207157
0,06	80	0,4	1,609438	1,607058
0,055	115	0,45	2,302585	2,306885

Regression Output:

Constant	0,007453
Std Err of Y Est	0,006785
R Squared	0,999944
No. of Observations	6
Degrees of Freedom	4

X Coefficient(s) 0,019995 k = 0,009998
Std Err of Coef. 7,46E-05



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, tabla, irreversible, concentración

El reactivo **A** se descompone en un reactor discontinuo según



La composición de **A** en el reactor se mide a varios tiempos, obteniéndose los siguientes resultados:

t (s)	0	20	40	60	120	180	300
C _A (mol/l)	10	8	6	5	3	2	1

Encontrar una ecuación de velocidad que represente estos datos.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} \right] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ C}_A^{1,4}$$

CDA03-60

1/5

Suponiendo una cinética de primer orden:

$$-r_A = k C_A$$

se tiene una ecuación integrada:

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -kt$$

Representando el primer miembro frente al tiempo debería obtenerse una recta, si se cumpliera esta hipótesis, lo que no sucede, tal como muestra la gráfica adjunta y, por tanto, se plantea una nueva hipótesis.

Suponiendo una cinética de segundo orden:

$$-r_A = k C_A^2$$

se tiene una ecuación integrada:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt$$

Representando el primer miembro frente al tiempo debería obtenerse una recta, si se cumpliera esta hipótesis, lo que no sucede, tal como muestra la gráfica adjunta y, por tanto, se plantea una nueva hipótesis.

Suponiendo una cinética de orden n :

$$-r_A = k C_A^n$$

se tiene una ecuación integrada:

$$C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = (n-1)kt$$

CEAD3-60

2/5

Para representar el primer miembro frente al tiempo y obtener una recta que ratifique esta hipótesis, es necesario imponer un valor de n . Partiendo de un valor inicial $n = 1,5$ y tanteando los valores que producen un mejor coeficiente de correlación, se llega a un valor:

$$n = 1,4$$

tal como se muestra en la gráfica adjunta, lo que permite obtener el valor del coeficiente cinético:

$$k = \frac{0,002}{1,4 - 1} = 5 \cdot 10^{-3} \left[\frac{\text{l}^{1,4}}{\text{mol}^{0,4}} \right]$$

y, por tanto, la ecuación cinética:

$$-r_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} \right] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Ca}^{1,4}$$

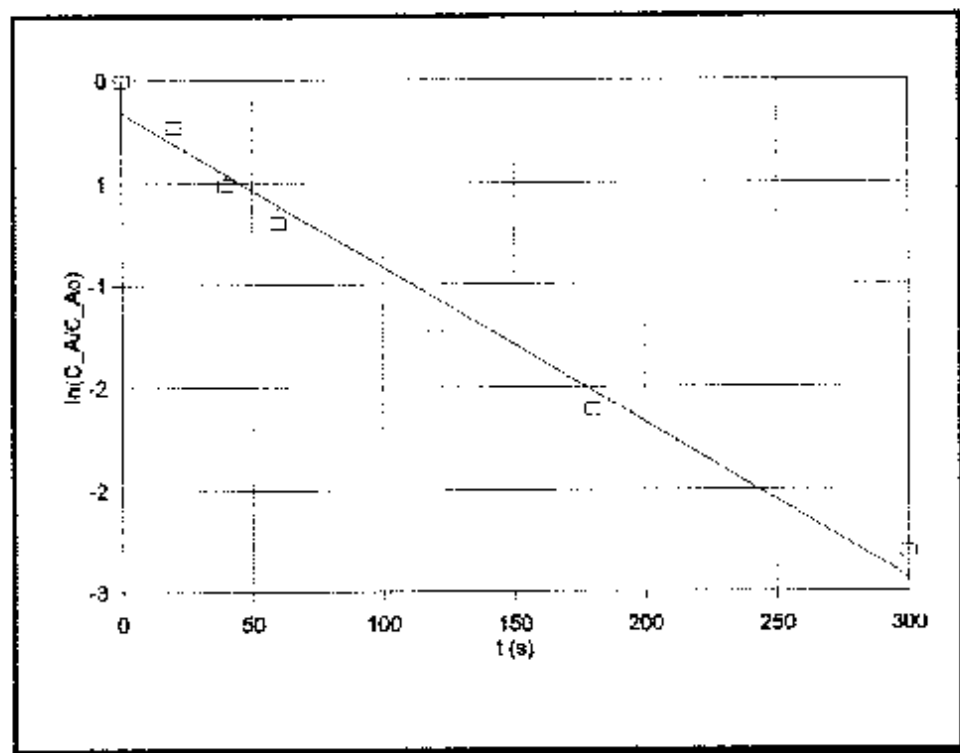
CQA03-60
3/5

Clave problema: CQA03-60

Primer orden				
	t (s)	C _A (mol)	ln(C _A /C _∞)	ln(C _A /C _∞)
C _∞ = 10	0	10	0	-0,154
	20	8	-0,22314	-0,306
	40	6	-0,51083	-0,458
	60	5	-0,69315	-0,610
	120	3	-1,20397	-1,065
	180	2	-1,60944	-1,520
	300	1	-2,30259	-2,430

Regression Output:

Constant	-0,15448	
Std Err of Y Est	0,12978	
R Squared	0,97903	mal ajuste
No. of Observations	7	
Degrees of Freedom	5	
X Coefficient(s)	-0,00759	
Std Err of Coef.	0,0005	



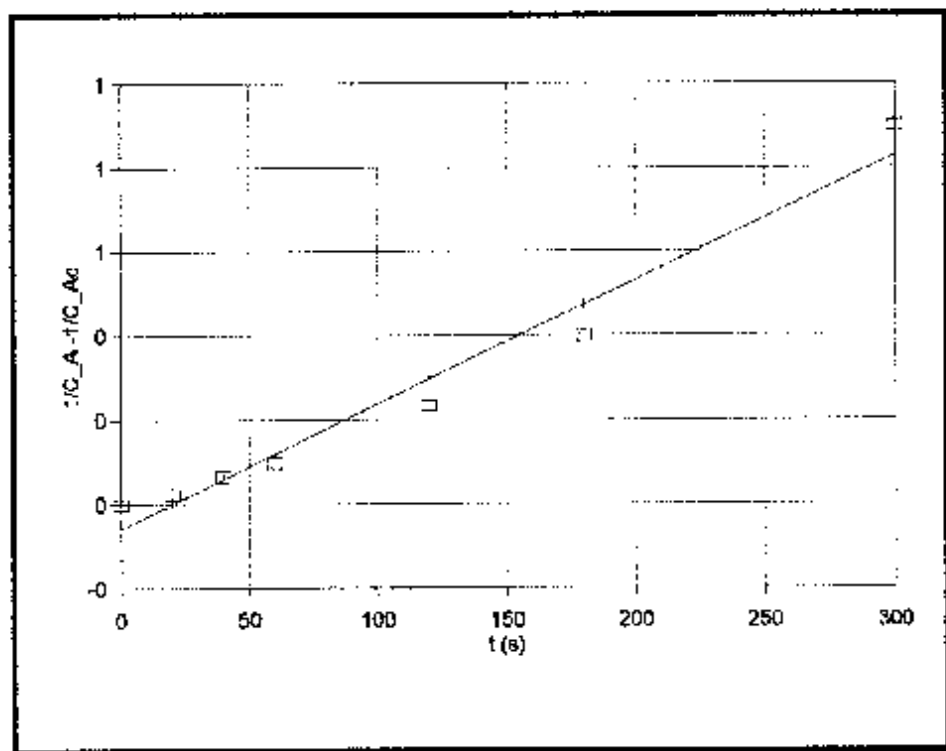
CQA03-60
4/5

Clave problema: CQA03-60

Segundo orden				
	t (s)	C _A (mol/l)	1/C _A - 1/C _{Ao}	1/C _A - 1/C _{Ao}
C _{Ao} = 10	0	10	0	-0,057
	20	8	0,025	0,002
	40	6	0,06667	0,061
	60	5	0,1	0,120
	120	3	0,23333	0,297
	180	2	0,4	0,474
	300	1	0,9	0,828

Regression Output:

Constant	-0,05719	
Std Err of Y Est	0,06152	
R Squared	0,9692	----- mal ajuste
No. of Observations	7	
Degrees of Freedom	5	
X Coefficient(s)	0,00295	
Std Err of Coef.	0,00024	



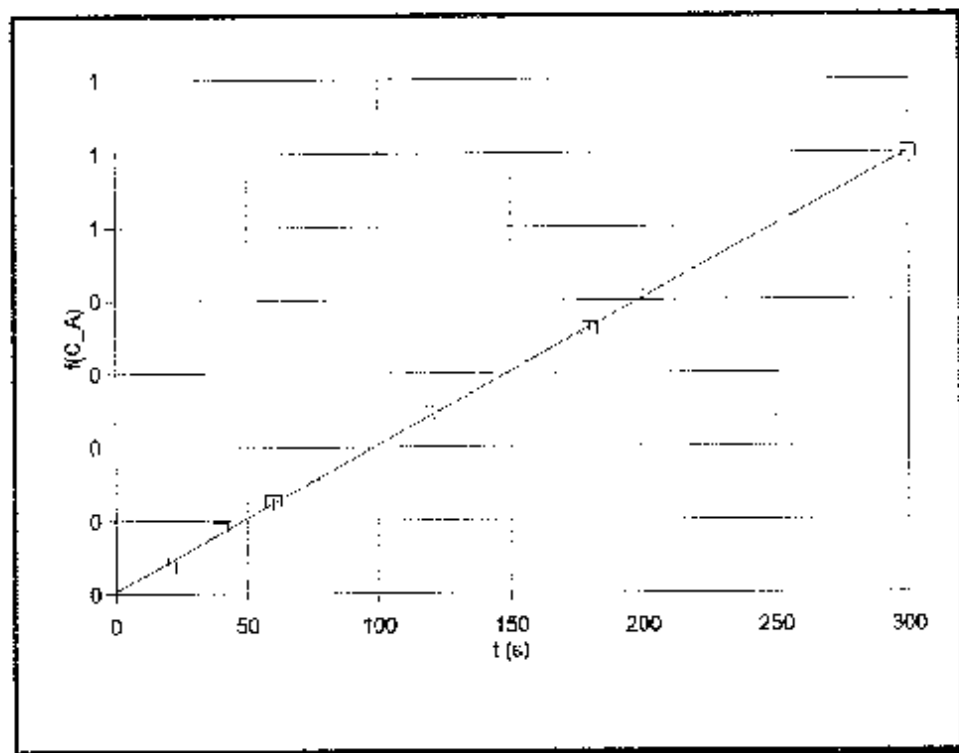
CQA03-60
5/5

Clave problema: CQA03-60

	t (s)	C_A (mol)	Orden n (tanteo)	f(C_A)
C_A0 =	0	10	0	0,004
10	20	8	0,03717	0,044
n =	40	6	0,09025	0,083
1,4	60	5	0,1272	0,123
	120	3	0,24629	0,243
	180	2	0,35975	0,363
	300	1	0,60189	0,602

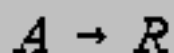
Regression Output:

Constant	0,00361	
Std Err of Y Est	0,00519	
R Squared	0,99951	buen ajuste
No. of Observations	7	
Degrees of Freedom	5	
X Coefficient(s)	0,002	k = 4,99E-03
Std Err of Coef.	2E-05	



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, irreversible, concentración

El reactivo **A** reacciona para dar el producto **R**



y en el primer minuto dentro de un reactor discontinuo su concentración disminuye de $C_{A0} = 2,03 \text{ mol/l}$ a $C_{Af} = 1,97 \text{ mol/l}$. Encontrar la ecuación de velocidad de reacción si la cinética es de segundo orden con respecto a **A**.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

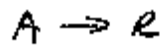
[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{min}} \right] = 0,015 \text{ G}^2$$

COAD3-61

1/1

Ecuación cinética



$$-r_A = k C_A^2$$

cuya forma integrada es:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k t$$

Como:

$$C_{A0} = 2,03 \text{ mol/l}$$

$$C_A = 1,97 \text{ mol/l} \quad \text{para } t = 1 \text{ min}$$

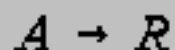
$$k = \frac{\frac{1}{1,97} - \frac{1}{2,03}}{1} = 0,015 \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{min}}$$

Y la velocidad será, pues:

$$-r_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{min}} \right] = 0,015 C_A^2$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, tabla, irreversible, concentración

Se introduce **A** acuoso a una concentración $C_{A0} = 1 \text{ mol/l}$ en un reactor discontinuo donde reacciona para formar producto **R** de acuerdo con la estequiometría



La concentración de **A** en el reactor se determina a varios tiempos, como se muestra en la siguiente tabla:

t (s)	0	100	200	300	400
$C_A(\text{mol/m}^3)$	1.000	500	333	250	200

Encontrar la conversión de reactivo después de 5 horas en el reactor, para $C_{A0} = 500 \text{ mol/m}^3$.

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$X_4 = 0,6$$

CRA03-62

1/1

Si se observa la tabla de datos, se tiene que a $t=100 \text{ min}$ la concentración es de 500 mol/m^3 , es decir, hay un desplazamiento de los datos de la tabla de 100 min . Por tanto, a $t=5 \text{ h} = 300 \text{ min}$ se buscará el valor de la tabla equivalente a:

$$t = 300 + 100 = 400 \text{ min}$$

que resulta ser:

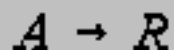
$$C_A = 200 \text{ mol/m}^3$$

y, por tanto, la conversión será:

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = \frac{500 - 200}{500} = 0,6$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, tabla, irreversible, concentración

Se introduce **A** acuoso a una concentración $C_{A0} = 1 \text{ mol/l}$ en un reactor discontinuo donde reacciona para formar producto **R** de acuerdo con la estequiometría



La concentración de **A** en el reactor se determina a varios tiempos, como se muestra en la siguiente tabla:

t (s)	0	100	200	300	400
$C_A(\text{mol/m}^3)$	1.000	500	333	250	200

Encontrar la velocidad de la reacción.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{min}} \right] = 10^{-5} \text{ g}^2$$

CA403-63
1/3

Suponiendo una cinética de primer orden:

$$-r_A = k C_A$$

se tiene una ecuación integrada:

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -kt$$

Representando el primer miembro frente al tiempo debería obtenerse una recta, si se amplía este supuesto, lo que no sucede, tal como muestra la gráfica adjunta y, por tanto, se plantea una nueva hipótesis.

Suponiendo una cinética de segundo orden:

$$-r_A = k C_A^2$$

se tiene una ecuación integrada:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt$$

Representando el primer miembro frente al tiempo se obtiene ahora una recta que ajuste perfectamente los datos experimentales y de cuya pendiente se obtiene el coeficiente cinético:

$$k = 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{min}}$$

y, por tanto, la ecuación cinética:

$$-r_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{min}} \right] = 10^{-5} C_A^2$$

CQA03-63

2/3

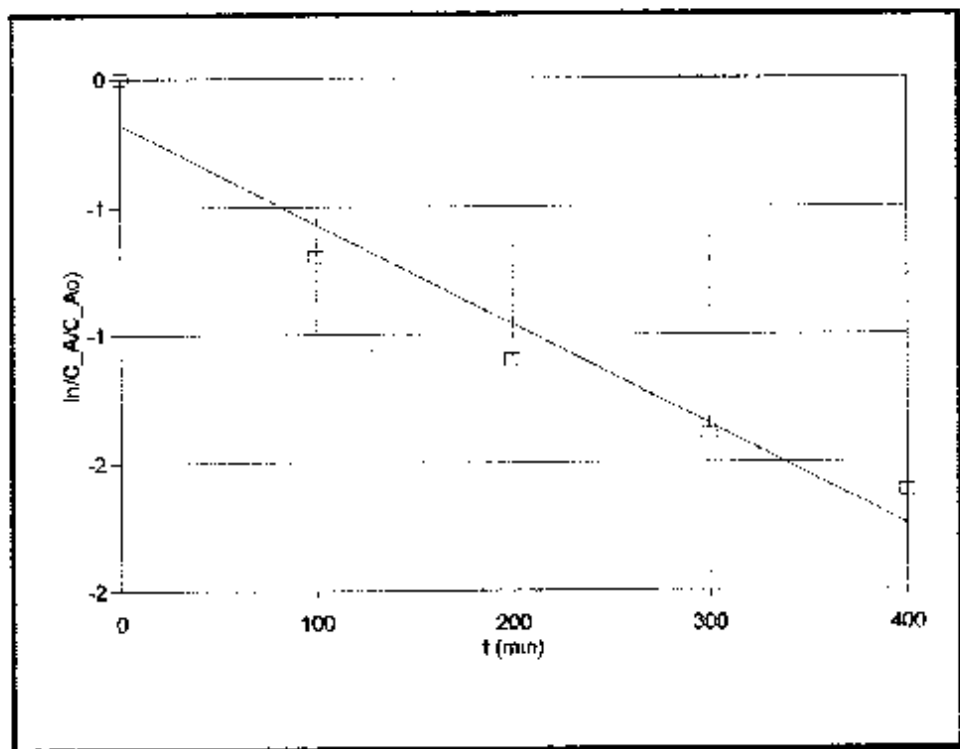
Clave problema: CQA03-63

Primer orden				
	t (min)	C _A (mol/l)	ln(C _A /C _{Ao})	ln(C _A /C _{Ao})
C _{Ao} =	0	1000	0,000	-0,175
1000	100	500	-0,693	-0,566
	200	333	-1,100	-0,958
	300	250	-1,386	-1,349
	400	200	-1,609	-1,740

Regression Output:

Constant	-0,17529	
Std Err of Y Est	0,1687	
R Squared	0,94716	← mat ajuste
No. of Observations	5	
Degrees of Freedom	3	

X Coefficient(s)	-0,00391
Std Err of Coef.	0,00053



CQA03-63
3/3

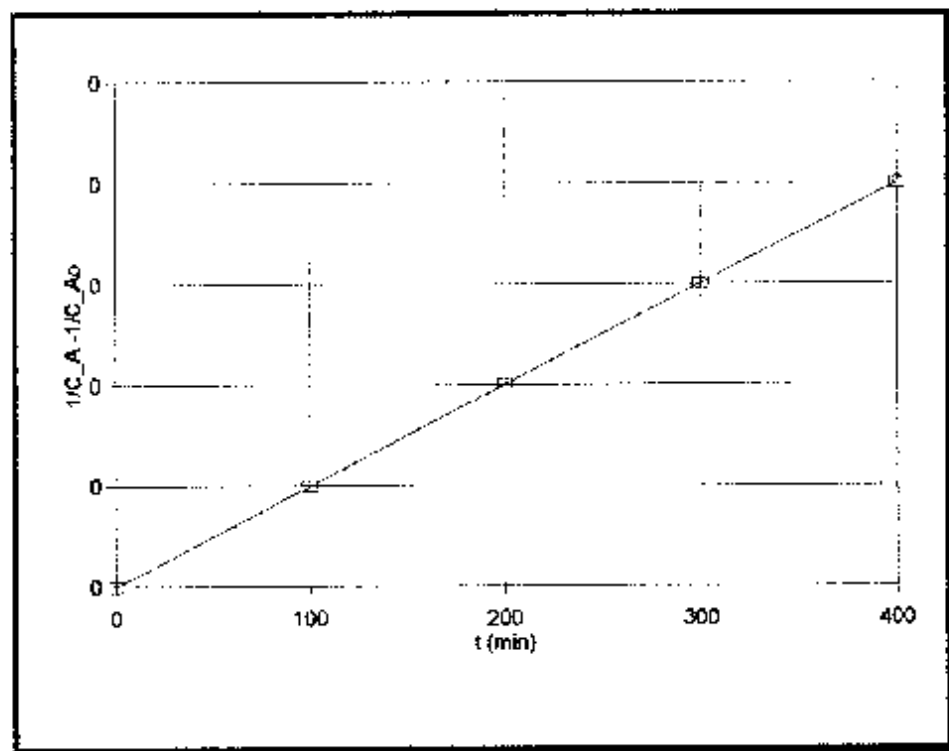
Clave problema: CQA03-63

Segundo orden				
	t (min)	C _A (mol)	1/C _A - 1/[1/C _A - 1/C _{A0}]	
C _{A0} =	0	1000	0,000	0,000
1000	100	500	0,001	0,001
	200	333	0,002	0,002
	300	250	0,003	0,003
	400	200	0,004	0,004

Regression Output:

Constant 6E-07
 Std Err of Y Est 1,6E-06
 R Squared 1 <----- buen ajuste
 No. of Observations 5
 Degrees of Freedom 3

X Coefficient(s) 1E-05 k = 1,00E-05
 Std Err of Coef. 4,9E-09



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, irreversible, concentración

Una ampolla de Kr-89 radiactivo (vida media = 76 minutos) se deja a un lado durante un día. ¿En qué afecta este hecho a la actividad de la ampolla si la descomposición radiactiva es un proceso de primer orden?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

La actividad de la ampolla desciende a $1,98 \cdot 10^{-6}$ de su valor original.

CAAD3-64

1/1

Se llamará C_A a la actividad del isotopo.

Si la descomposición radiactiva es de primer orden:

$$-r_A = k C_A$$

cuya expresión integrada es:

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -k t$$

Como, por definición, la vida media se produce en las condiciones:

$$C_A = C_{A0}/2$$

$$t = t_{1/2}$$

se tendrá:

$$\ln \frac{C_{A0}/2}{C_{A0}} = -k t_{1/2}$$

de donde:

$$k = \frac{-\ln \frac{1}{2}}{76} = 9,12 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

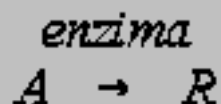
Después de 1 día = (24)(60) = 1.440 min:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-(9,12 \cdot 10^{-3})(1.440)} = 1,98 \cdot 10^{-6}$$

es decir, la radiactividad cae a $1,98 \cdot 10^{-6}$ del valor original.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, irreversible, concentración

La enzima **E** cataliza la transformación del reactivo **A** a producto **R** como sigue:



con la ecuación cinética:

$$-r_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{min}} \right] = \frac{200 C_A C_{E_0}}{2 + C_A}$$

Si introducimos enzima ($C_{E_0} = 0,001 \text{ mol/l}$) y reactivo ($C_A = 10 \text{ mol/l}$) en un reactor discontinuo y dejamos que transcurra la reacción, encontrar el tiempo necesario para que la concentración de reactivo caiga hasta $0,025 \text{ mol/l}$. Nótese que la concentración de enzima permanece invariable durante la reacción.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Volver al enunciado del problema](#)

$$t = 109,8 \text{ min}$$

CR403-65

1/1

Para calcular el tiempo, es necesario integrar la ecuación cinética:

$$\frac{-dC_A}{dt} = \frac{200 C_E C_A}{2 + C_A}$$

$$\frac{2 + C_A}{C_A} dC_A = -200 C_E dt$$

$$2 \ln \frac{C_A}{C_{A0}} + C_A - C_{A0} = -200 C_E t$$

Siendo:

$$C_E = 0,001 \text{ mol/l}$$

$$C_{A0} = 10 \text{ mol/l}$$

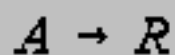
$$C_A = 0,025 \text{ mol/l}$$

se tendrá:

$$t = - \frac{2 \ln \frac{0,025}{10} + 0,025 - 10}{(200)(0,001)} = 109,8 \text{ min}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, irreversible, concentración

Encontrar la conversión después de 1 hora en un reactor discontinuo para la reacción:



cuya ecuación cinética es:

$$-r_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{h}} \right] = 3 C_A^{0,5}$$

para una concentración inicial $C_{A0} = 1 \text{ mol/l}$.

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$x_A = 1$$

CR403-66

1/1

Tratando esta ecuación cinética

$$-r_A = 3C_A^{0,5}$$

como una reacción de orden n :

$$-r_A = k C_A^n$$

que conduzca a la ecuación integrada:

$$C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = (n-1) k t$$

Obsérvese que para este tipo de reacciones, cuando $n < 0$, la concentración podría hacerse negativa, lo cual no tendría sentido. Así, el tiempo máximo de reacción se obtendría para el caso límite de que $C_A = 0$, para el que:

$$t = \frac{C_{A0}^{1-n}}{(1-n)k}$$

Teniendo en cuenta que:

$$C_{A0} = 1 \text{ mol/l}$$

$$n = 0,5$$

$$k = 3$$

se tendrá:

$$t = \frac{1^{(1-0,5)}}{(1-0,5)(3)} = \frac{1}{1,5} = \frac{2}{3} \text{ h}$$

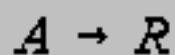
Es decir, la reacción se ha completado antes de 1 h, que es el tiempo para el que se pretende establecer la conversión que, por tanto, será:

$$C_A = 0$$

$$X_A = \frac{C_{A0} - 0}{C_{A0}} = 1$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, irreversible, concentración

Para la reacción:



cinética de segundo orden y $C_{A0} = 1 \text{ mol/l}$, se obtiene el 50% de conversión después de 1 hora en un reactor discontinuo. ¿Cuáles serán la conversión y la concentración de **A** después de 1 hora si $C_{A0} = 10 \text{ mol/l}$?

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$X_A = 0,91$$

$$C_A = 0,91 \text{ mol/L}$$

CRA03-67

1/1

Si la cinética es de segundo orden:

$$-r_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{h}} \right] = k C_A^2$$

la ecuación integrada será:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k t$$

Si para $t = 1 \text{ h}$

$$C_A = C_{A0} (1 - X_A) = 1(1 - 0,5) = 0,5 \text{ mol/L}$$

se tendrá:

$$\frac{1}{0,5} - \frac{1}{1} = (1) k$$

de donde:

$$k = 1 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{h}}$$

Si ahora $C_{A0} = 10 \text{ mol/L}$, se tendrá en 1 h :

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{10} = (1)(1)$$

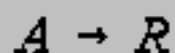
$$C_A = 0,91 \text{ mol/L}$$

o bien:

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = \frac{10 - 0,91}{10} = 0,91$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, irreversible, concentración

Para la descomposición:



$C_{A0} = 1$ mol/l en un reactor discontinuo, la conversión es del 75% en 1 hora y completa después de 2 horas. Encontrar una ecuación de velocidad para representar esta cinética.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_A \left[\frac{\text{mol}}{\ell \cdot h} \right] = 1 \left[\frac{\text{mol}^{1/2}}{\ell^{1/2} \cdot h} \right] C_A^{1/2}$$

CQA03-68

1/2

Si se impone una reacción de orden n :

$$-r_A = k C_A^n$$

se tendrá una ecuación integrada:

$$C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = (n-1) k t$$

Aplicándola a los datos:

$$C_{A0} = 1 \text{ mol/l}$$

$$t = 1 \text{ h} \quad X_A = 0,75 \quad C_A = 1(1-0,75) = 0,25$$

$$t = 2 \text{ h} \quad X_A = 1 \quad C_A = 1(1-1) = 0$$

$$0,25^{1-n} - 1^{1-n} = (n-1) k$$

$$0 - 1^{1-n} = 2(n-1) k$$

Dividiendo ambas ecuaciones:

$$\frac{0,25^{1-n} - 1^{1-n}}{-1^{1-n}} = \frac{1}{2}$$

o bien:

$$\left(\frac{1}{4}\right)^{1-n} - 1 = -\frac{1}{2}$$

$$\left(\frac{1}{2}\right)^{2(1-n)} = \frac{1}{2}$$

$$2 - 2n = 1$$

de donde:

$$n = \frac{1}{2}$$

Se puede obtener ahora k :

$$-1^{1-\frac{1}{2}} = 2\left(\frac{1}{2}-1\right) k$$

CRAD3-68

2/2

de donde:

$$k = 1 \left[\frac{\text{mol}^{1/2}}{\text{L}^{1/2} \cdot \text{h}} \right]$$

Por tanto, la ecuación cinética será:

$$-r_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{h}} \right] = 1 C_A^{1/2}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, tabla, velocidad

En presencia de un catalizador homogéneo a una concentración dada, el reactivo **A** acuoso se convierte en producto a las siguientes velocidades, y sólo C_A determina esta velocidad:

C_A (mol/l)	1	2	4	6	7	9	12
$-r_A$ (mol/l·h)	0,06	0,1	0,25	1,0	2,0	1,0	0,5

Se planea efectuar esta reacción en un reactor discontinuo a la misma concentración de catalizador que la usada para obtener los datos anteriores. Encontrar el tiempo que se necesitaría para disminuir la concentración de **A** desde $C_{A0} = 10$ mol/l a $C_{Af} = 2$ mol/l.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$t = 17,84 \text{ h}$$

08403-69

1/3

Como puede observarse en la tabla, se produce un máximo de velocidad a $C_A = 7 \text{ mol/l}$, lo que indica que debe haber un cambio de orden, es decir, la cinética de esta reacción probablemente será compleja. Por tanto, para facilitar los cálculos se considerará la cinética de la reacción en dos partes, a bajas ($0-7 \text{ mol/l}$) y a altas ($7-12 \text{ mol/l}$) concentraciones, intentando ajustar ambas partes por separado, obteniendo sendas ecuaciones que permitan el cálculo del tiempo para disminuir la concentración de A.

Como se tienen datos $-r_A - C_A$, puede observarse, en principio, la ecuación cinética de la forma:

$$-r_A = k C_A^n$$

$$\log(-r_A) = \log k + n \log C_A$$

Representando el primer miembro frente a $\log C_A$ se obtiene para cada una de las partes:

$$C_A \leq 7 \text{ mol/l:}$$

$$\log k = -1,39 \quad k = 0,041$$

$$n = 1,74$$

El coeficiente de correlación no es bueno, pero se aceptará el ajuste para no hacer otra interpretación del sistema.

$$C_A \geq 7 \text{ mol/l:}$$

$$\log k = 2,46 \quad k = 288,4$$

$$n = -2,57$$

GR403-69

2/3

Una vez hallados los parámetros de las ecuaciones cinéticas, se utilizará en forma integrada para el cálculo del tiempo:

$$C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = (n-1)k t$$

Como se trata de llevar la concentración de 10 a 2 mol/l, se tendrá:

$$C_A \geq 7 \text{ mol/l}$$

$$C_{A0} = 10 \text{ mol/l}$$

$$C_A = 7 \text{ mol/l}$$

}, por tanto:

$$t_{\geq 7} = \frac{7^{(1+2,57)} - 10^{(1+2,57)}}{(2,57-1)(288,4)} = 5,81 \text{ h}$$

$$C_A \leq 7 \text{ mol/l}$$

$$C_{A0} = 7 \text{ mol/l}$$

$$C_A = 2 \text{ mol/l}$$

}, por tanto:

$$t_{\leq 7} = \frac{2^{(1-1,74)} - 7^{(1-1,74)}}{(1,74-1)(0,041)} = 11,93 \text{ h}$$

El tiempo total será, pues:

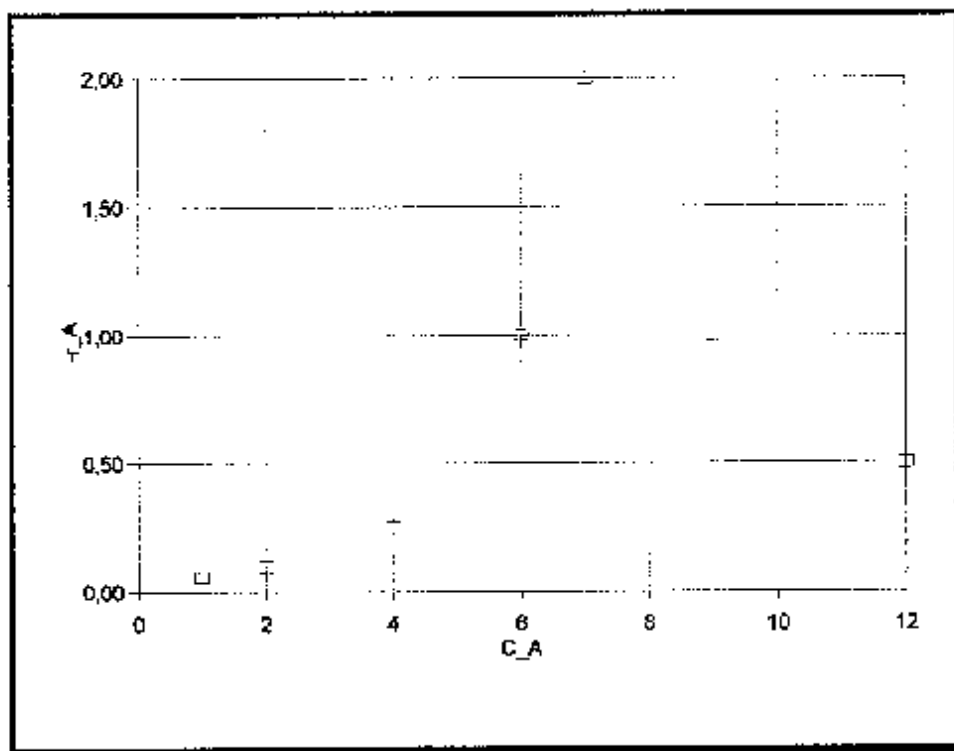
$$t_T = 5,81 + 11,93 = 17,84 \text{ h}$$

CQA03-69

3/3

Clave problema: CQA03-69

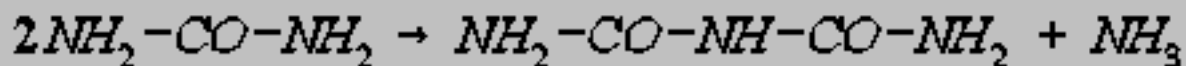
C_A	-r_A	log C_A	log (-r_A)	[log (-r_A)]	
1	0,06	0,000	-1,22185	-1,38579	A
2	0,1	0,301	-1	-0,86078	A
4	0,25	0,602	-0,60206	-0,33576	A
6	1	0,778	0	-0,02865	A
7	2	0,845	0,30103	0,29381	A/B
9	1	0,954	0	0,01352	B
12	0,5	1,079	-0,30103	-0,30733	B



Regression Output:		Regression Output:	
Constant	-1,38579	Constant	2,46411
Std Err of Y Est	0,23333	Std Err of Y Est	0,01657
R Squared	0,90237	R Squared	0,99848
No. of Observations	5	No. of Observations	3
Degrees of Freedom	3	Degrees of Freedom	1
X Coefficient(s)	1,74406	X Coefficient(s)	-2,56809
Std Err of Coef.	0,3312	Std Err of Coef.	0,10004

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, sin tabla, irreversible, concentración

Cuando una disolución concentrada de urea se almacena, lentamente condensa a biurea según la siguiente reacción elemental:



Para estudiar la velocidad de condensación se almacena una muestra de urea ($C = 20 \text{ mol/l}$) a 100°C y se encuentra que después de 7 horas 40 minutos se ha transformado un 1% (en moles) en biurea. Encontrar la ecuación de velocidad para esta reacción de condensación.

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

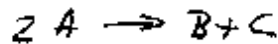
[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} \right] = 6,58 \cdot 10^{-5} \text{ C}_4^2$$

62403-70

1/1

Como la reacción es elemental:



la ecuación cinética tendrá la forma:

$$-r_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{h}} \right] = k C_A^2$$

Si se ha transformado un 1% del reactivo, significa que:

$$X_A = 0,01$$

en un tiempo:

$$t = 7 \text{ h } 40' = 7,67 \text{ h}$$

por lo que queda:

$$C_A = C_{A0} (1 - X_A) = 20 (1 - 0,01) = 19,8 \text{ mol/L}$$

Aplicando la ecuación integrada:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k t$$

$$\frac{1}{19,8} - \frac{1}{20} = k (7,67)$$

de donde:

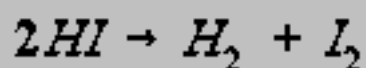
$$k = \frac{0,051 - 0,05}{7,67} = 6,58 \cdot 10^{-5} \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{h}}$$

Y, por tanto, la ecuación cinética será:

$$-r_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{h}} \right] = 6,58 \cdot 10^{-5} C_A^2$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea
Materia	Integral, tabla, irreversible, concentración, Arrhenius

La descomposición térmica del yoduro de hidrógeno:



es referida por M. Bodenstein [Z. Phys. Chem, **29**, 259 (1899)] como sigue:

T (°C)	508	427	393	356	283
k (cm ³ /mol·s)	0,1059	3,1·10 ⁻³	5,88·10 ⁻⁴	8,09·10 ⁻⁵	9,42·10 ⁻⁷

Encontrar la ecuación de velocidad completa para esta reacción. Usar como unidades julios, moles, cm³ y segundos.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}} \right] = 3,78 \cdot 10^{10} e^{-\frac{21.034}{T}} \text{CA}^2$$

60403-71

1/2

Según las unidades de k , la reacción ha de ser de segundo orden:

$$-r_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}} \right] = k \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}} \right] C_A^2 \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right]^2$$

Por otro lado, el coeficiente cinético dependerá de la temperatura según la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

o, lo que es lo mismo:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$$

Representando el primer miembro de esta ecuación frente a $1/T$ (en K), se obtendrá una recta (con un buen coeficiente de correlación), de cuya pendiente se obtiene:

$$-\frac{E}{R} = -21.034$$

de cuya ordenada en el origen se puede obtener:

$$k_0 = e^{24.35} = 3.78 \cdot 10^{10}$$

Por tanto, la ecuación cinética completa podrá escribirse como:

$$-r_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}} \right] = 3.78 \cdot 10^{10} e^{-\frac{21.034}{T}} C_A^2$$

CQA03-71

2/2

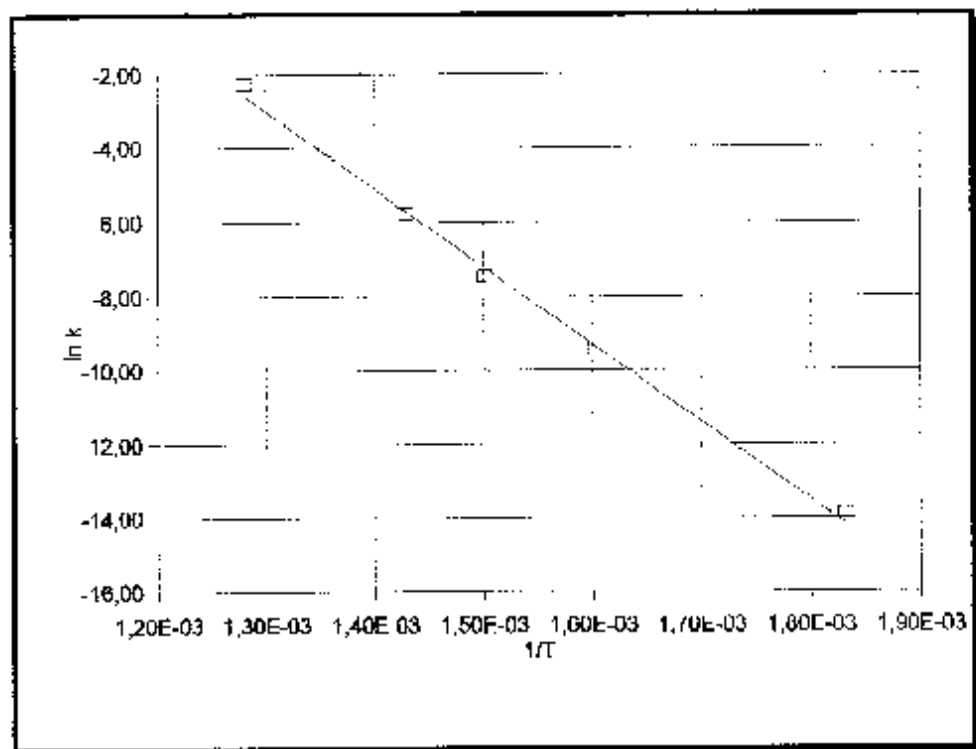
Clave problema: CQA03-71

T (°C)	T (K)	1/T	k	ln k	(ln k)
508	781	0,00128	0,1059	-2,24526	-2,578103
427	700	0,00143	0,0031	-5,77635	-5,694614
393	666	0,0015	0,00059	-7,43878	-7,228664
356	629	0,00159	8,09E-05	-9,4223	-9,086509
273	546	0,00183	9,42E-07	-13,8753	-14,17006

Regression Output:

Constant	24,3547	$k_0 = 3,78E+10$
Std Err of Y Est	0,34702	
R Squared	0,99516	
No. of Observations	5	
Degrees of Freedom	3	

X Coefficient(s)	-21034,5	$E = 174.881 \text{ J/mol}$
Std Err of Coef.	847,129	



Cinética Química Aplicada

Índice de problemas

- Tema 1: Introducción a la Cinética Química Aplicada
 - [Tema 2](#): La ecuación cinética
 - [Tema 3](#): Cinética homogénea: Reacciones simples
 - [Tema 4](#): Cinética homogénea: Reacciones múltiples y catalizadas
 - Tema 5: Cinética heterogénea. Transferencia de materia
 - [Tema 6](#): Cinética heterogénea fluido - fluido
 - [Tema 7](#): Cinética heterogénea fluido - sólido
 - [Tema 8](#): Cinética heterogénea catalítica
 - [Tema 9](#): Catalizadores sólidos
-

CINETICA QUIMICA APLICADA: PROBLEMAS

Tema 04

<u>Problema CQA04-01</u>	<u>Problema CQA04-02</u>	<u>Problema CQA04-03</u>
<u>Problema CQA04-04</u>	<u>Problema CQA04-05</u>	<u>Problema CQA04-06</u>
<u>Problema CQA04-07</u>	<u>Problema CQA04-08</u>	<u>Problema CQA04-09</u>
<u>Problema CQA04-10</u>	<u>Problema CQA04-11</u>	<u>Problema CQA04-12</u>
<u>Problema CQA04-13</u>	<u>Problema CQA04-14</u>	<u>Problema CQA04-15</u>
<u>Problema CQA04-16</u>	<u>Problema CQA04-17</u>	<u>Problema CQA04-18</u>
<u>Problema CQA04-19</u>	<u>Problema CQA04-20</u>	<u>Problema CQA04-21</u>
<u>Problema CQA04-22</u>	<u>Problema CQA04-23</u>	<u>Problema CQA04-24</u>
<u>Problema CQA04-25</u>	<u>Problema CQA04-26</u>	<u>Problema CQA04-27</u>
<u>Problema CQA04-28</u>	<u>Problema CQA04-29</u>	<u>Problema CQA04-30</u>
<u>Problema CQA04-31</u>	<u>Problema CQA04-32</u>	<u>Problema CQA04-33</u>

<u>Problema CQA04-34</u>	<u>Problema CQA04-35</u>	<u>Problema CQA04-36</u>
<u>Problema CQA04-37</u>	<u>Problema CQA04-38</u>	<u>Problema CQA04-39</u>
<u>Problema CQA04-40</u>	<u>Problema CQA04-41</u>	<u>Problema CQA04-42</u>
<u>Problema CQA04-43</u>	<u>Problema CQA04-44</u>	<u>Problema CQA04-45</u>
<u>Problema CQA04-46</u>	<u>Problema CQA04-47</u>	<u>Problema CQA04-48</u>
<u>Problema CQA04-49</u>	<u>Problema CQA04-50</u>	<u>Problema CQA04-51</u>
<u>Problema CQA04-52</u>	<u>Problema CQA04-53</u>	<u>Problema CQA04-54</u>
<u>Problema CQA04-55</u>	<u>Problema CQA04-56</u>	<u>Problema CQA04-57</u>

[Volver](#)

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas

Materia Múltiples serie

En un reactor discontinuo que opera isotérmicamente ($C_{A0} = 100$) el reactivo **A** se descompone dando el producto deseado **R** y el no deseado **S**, obteniéndose los datos de concentraciones indicados en la tabla siguiente:

C_A	(100)	90	80	70	60	50	40	30	20	10	(0)
C_R	(0)	1	4	9	16	25	35	45	55	64	(71)

En experiencias adicionales se ha encontrado que la adición de **R** o **S** no afecta a la distribución de los productos formados, dependiendo solamente de **A**. También se ha encontrado que el número de moles de **A**, **R** y **S** es constante.

- Determinese la curva frente a C_A para esta reacción.
- Con una alimentación $C_{A0} = 100$ y $C_{Af} = 0$, calcúlese C_R .
- Calcúlese también C_R con una alimentación $C_{A0} = 70$ y $C_{Af} = 0$.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

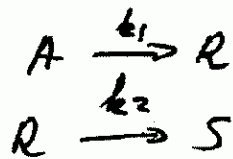
[Página 6](#)

[Página 7](#)

[Página 8](#)

[Página 9](#)

a.) El análisis de los datos lleva a plantear el modelo de reacciones en serie:



con las ecuaciones cinéticas ($k_2/k_1 = 9,04 \cdot 10^{-5}$):

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 - k_2 C_A^2$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A^2$$

De donde se obtiene el rendimiento:

$$\varphi = \frac{dC_R}{-dC_A} = 1 - 9,04 \cdot 10^{-5} C_A^2$$

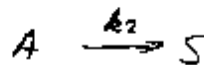
b.) $C_R = 69,87 \text{ mol/l}$

c.) $C_R = 59,66 \text{ mol/l}$

- a) El enunciado no precisa ni el tipo de reacciones múltiples (serie y/o paralelo) ni el orden de las mismas, ya que no se explicita que las reacciones sean elementales. Por tanto, habrá que plantear un modelo que sea consistente con los datos experimentales para obtener la curva de rendimiento del producto deseado, R.

Modelo de reacciones en paralelo de orden 1, 1

Como la distribución de productos sólo depende de A, en principio cabe plantear un modelo de reacciones en paralelo de primer orden, es decir:



$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A$$

El rendimiento será:

$$\frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{k_1 C_A}{k_1 C_A + k_2 C_A} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1}}$$

Como se puede observar en la tabla, $\frac{\Delta C_R}{\Delta C_A}$ no es constante, por lo que este modelo no es consistente con los datos.

Modelo de reacciones en paralelo de orden m, n

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^m + k_2 C_A^n$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A^m$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A^n$$

El rendimiento será:

$$\frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{k_1 C_A^m}{k_1 C_A^m + k_2 C_A^n} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_A^{n-m}}$$

Observando la tabla, a partir de $C_R = 25$, $\Delta C_R \approx \Delta C_A$, lo que indica orden cero a concentraciones bajas de A y un orden superior para concentraciones altas de A. Esto implica un cambio de orden, que quedaría reflejado en la última ecuación de la siguiente forma:

C_A baja: $1 \gg \frac{k_2}{k_1} C_A^{n-m}$

$$\frac{dC_R}{-dC_A} = 1 \quad (\text{orden cero})$$

C_A alta: $1 \ll \frac{k_2}{k_1} C_A^{n-m}$

$$\frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{k_1}{k_2} \frac{1}{C_A^{n-m}}$$

Si para C_A altas el orden ha de ser superior, $n > m$.

Suponiendo órdenes enteros, en principio sólo parecen probables los valores $0 < n-m \leq 2$, con lo cual las ecuaciones cinéticas a ensayar para C_A altas serían:

$$\frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{k_1}{k_2} \frac{1}{C_A} \quad (n-m=1)$$

cuya forma integrada es, para $C_{R0} = 0$:

$$C_R = \frac{k_1}{k_2} \ln C_{A0} - \frac{k_1}{k_2} \ln C_A$$

$$\text{f} \quad \frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{k_1}{k_2} \frac{1}{C_A^2} \quad (n-m=2)$$

cuya forma integrada es, para $C_{R0} = 0$:

$$C_R = -\frac{k_1}{k_2} \frac{1}{C_{A0}} + \frac{k_1}{k_2} \frac{1}{C_A}$$

Se obtiene un buen ajuste para $n-m=2$, lo que significa que la ecuación cinética global sería:

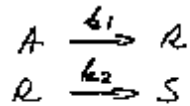
$$\frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_A^2}$$

cuya forma integrada es, para $C_{R0} = 0$:

$$C_R = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} \arctg\left(\sqrt{\frac{k_2}{k_1}} C_{A0}\right) - \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} \arctg\left(\sqrt{\frac{k_2}{k_1}} C_A\right)$$

Esta ecuación, además de la complejidad que presenta para su linealización, contiene la función $\arctg$, que carece de significado físico en cinética química normal. Por tanto, se intentará establecer otro modelo para poder ajustar los datos experimentales.

Modelo de reacciones en serie de orden m, n



En principio, si se supone que las reacciones son elementales, podrían plantearse las siguientes ecuaciones cinéticas:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R$$

Como, según el enunciado, la distribución de productos sólo depende de A , se puede plantear un modelo más general, dependiente sólo de C_A , de la forma:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^m$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A^m - k_2 C_A^n$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A^n$$

El rendimiento será ahora:

$$\frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{k_1 C_A^m - k_2 C_A^n}{k_1 C_A^m} = 1 - \frac{k_2}{k_1} C_A^{n-m}$$

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores de cambio de orden y valor máximo de ξ , se puede plantear dos ecuaciones cinéticas para el ajuste de los datos:

$$\frac{dC_R}{-dC_A} = 1 - \frac{k_2}{k_1} C_A \quad (n-m=1)$$

cuya forma integrada es, para $C_{A0} = 0$:

$$\begin{aligned} C_R &= C_{A0} - C_A - \frac{k_2}{2k_1} C_{A0}^2 + \frac{k_2}{2k_1} C_A^2 = \\ &= \left(C_{A0} - \frac{k_2}{2k_1} C_{A0}^2 \right) - C_A + \frac{k_2}{2k_1} C_A^2 \end{aligned}$$

o bien:

$$\frac{dC_R}{-dC_A} = 1 - \frac{k_2}{k_1} C_A^2 \quad (n-m=2)$$

cuya forma integrada es, para $C_{A0} = 0$:

$$C_R = \left(C_{A0} - \frac{k_2}{3k_1} C_{A0}^3 \right) - C_A + \frac{k_2}{3k_1} C_A^3$$

El ajuste de estas ecuaciones implica una regresión múltiple de C_R frente a C_A y a C_A^2 o C_A^3 .

Los datos obtenidos muestran que el ajuste para $n-m=2$, no sólo es ligeramente superior en coeficiente de correlación, sino que el coeficiente de C_A es más próximo a la unidad, por lo que se considera este modelo como el más consistente con los datos experimentales, es decir:

$$\frac{dC_R}{-dC_A} = 1 - \frac{k_2}{k_1} C_A^2$$

y puede considerarse derivado del siguiente conjunto de ecuaciones cinéticas:

$$- \frac{dC_A}{dt} = k_1$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 - k_2 C_A^2$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A^2$$

ya que el rendimiento en este caso sería:

$$\frac{dC_e}{-dC_A} = \frac{k_1 - k_2 C_A^2}{k_1} = 1 - \frac{k_2 C_A^2}{k_1}$$

Del ajuste sólo puede obtenerse la relación k_2/k_1 que, obtenida de la pendiente resulta:

$$\frac{k_2}{k_1} = 9,04 \cdot 10^{-5}$$

y, por tanto, la ecuación del rendimiento será:

$$\eta = \frac{dC_e}{-dC_A} = 1 - 9,04 \cdot 10^{-5} C_A^2$$

b.) Para $C_{Af} = 0$, la concentración de R será:

$$C_R = 100 - \frac{9,04 \cdot 10^{-5}}{2} (100)^3 = 69,87 \text{ mol/l}$$

c.) Para $C_{A0} = 70$ y $C_{Af} = 0$ se tendrá una concentración de C_R :

$$C_R = 70 - \frac{9,04 \cdot 10^{-5}}{2} (70)^3 = 59,66 \text{ mol/l}$$

CQA04-01
7/9

Clave problema: CQA04-01

C_Ao = 100

C_A	C_R	C_S	C_A alto	
-----	-----	+++++	ln C_A	1/C_A
100	0	0	4,6052	0,0100
90	1	9	4,4998	0,0111
80	4	16	4,3820	0,0125
70	9	21	4,2485	0,0143
60	16	24	4,0943	0,0167
50	25	25	3,9120	0,0200
40	35	25		
30	45	25		
20	55	25		
10	65	25		
0	71	29		

ln C_A Regression Output:

Constant	168,0249
Std Err of Y Est	1,997947
R Squared	0,966373
No. of Observations	6
Degrees of Freedom	4

X Coefficient(s)	-37,0272
Std Err of Coef.	3,453519

1/C_A Regression Output:

Constant	-27,4516
Std Err of Y Est	1,011065
R Squared	0,991389
No. of Observations	6
Degrees of Freedom	4

X Coefficient(s)	2598,158
Std Err of Coef.	121,0743

CQA04-01
8/9

Clave problema: CQA04-01

C_Ao = 100

C_A	C_R	C_A	C_A^2	C_A	C_A^3	(C_R)
-----	-----	+++++	+++++	+++++	+++++	
100	0	100	10000	100	1000000	-1,27
90	1	90	8100	90	729000	1,09
80	4	80	6400	80	512000	5,09
70	9	70	4900	70	343000	10,53
60	16	60	3600	60	216000	17,24
50	25	50	2500	50	125000	25,03
40	35	40	1600	40	64000	33,72
30	45	30	900	30	27000	43,14
20	55	20	400	20	8000	53,10
10	64	10	100	10	1000	63,42
0	71	0	0	0	0	73,92

C_A^2 Regression Output:

Constant 74,57343
Std Err of Y Est 2,537343
R Squared 0,992413
No. of Observations 11
Degrees of Freedom 8

X Coefficient(s) -1,19671 0,004231
Std Err of Coef. 0,089938 0,000866

C_A^3 Regression Output:

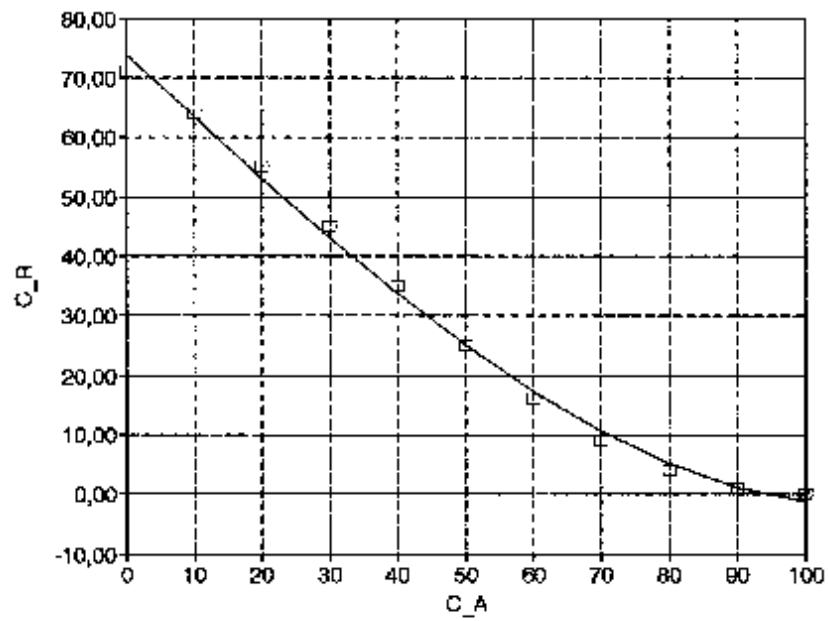
Constant 73,92096
Std Err of Y Est 1,741965
R Squared 0,996424
No. of Observations 11
Degrees of Freedom 8

X Coefficient(s) -1,0532 3,01E-05
Std Err of Coef. 0,039844 3,9E-06

k_2/k_1
9,04E-05

CQA04-01
9/9

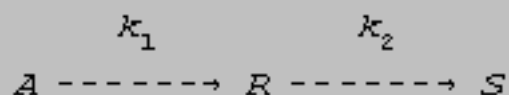
Clave problema: CQA04-01



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples serie

En condiciones adecuadas **A** se descompone del modo siguiente, con $C_{A0} = 1 \text{ mol/l}$, $C_{R0} = C_{so} = 0$:



con $k_1 = 0,1 \text{ min}^{-1}$ y $k_2 = 0,1 \text{ min}^{-1}$.

Calcúlese el momento en que **R** alcanza la concentración máxima y el valor de esta concentración.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

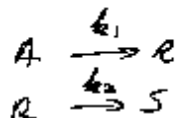
[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$t_{\text{max}} = 10 \text{ min}$$

$$(C_R)_{\text{max}} = 0,368 \text{ mol/l}$$

El esquema de reacción propuesto puede escribirse también de la forma:



Con las ecuaciones cinéticas:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad (1)$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R \quad (2)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R \quad (3)$$

Integrando (1):

$$-\frac{dC_A}{C_A} = k_1 dt$$

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = k_1 t$$

o bien:

$$C_A = C_{A0} e^{-k_1 t}$$

Sustituyendo en (2) y teniendo en cuenta que, según el enunciado del problema, $k_1 = k_2$:

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_{A0} e^{-k_1 t} - k_1 C_R$$

o bien:

$$\frac{dC_R}{dt} + k_1 C_R = k_1 C_{A0} e^{-k_1 t}$$

Ecuación diferencial lineal de primer orden, del tipo:

$$\frac{dy}{dx} + P(x)y = Q(x)$$

$$y = Cx$$

$$x = t$$

$$P(x) = k_1$$

$$Q(x) = k_1 C_{A0} e^{-k_1 x}$$

cuya solución es:

$$y = e^{-\int P dx} \left[\int Q e^{\int P dx} dx + C \right]$$

es decir:

$$y = e^{-k_1 x} \left[k_1 C_{A0} \int e^{-k_1 x} e^{k_1 x} dx + C \right]$$

$$\text{Para } t = 0 \quad Cx = 0$$

$$\text{con lo cual} \quad C = 0$$

y , por tanto:

$$Cx = k_1 C_{A0} t e^{-k_1 t}$$

El valor de Cx máximo se obtiene derivando esta expresión e igualándola a cero, lo que permite obtener, en primer lugar, el tiempo:

$$\frac{dCx}{dt} = k_1 C_{A0} e^{-k_1 t} - k_1^2 C_{A0} t e^{-k_1 t} = 0$$

$$k_1 C_{A0} e^{-k_1 t} = k_1^2 C_{A0} t e^{-k_1 t}$$

de donde:

$$t_{\max} = \frac{1}{k_1} = \frac{1}{0,1} = 10 \text{ min}$$

Para obtener el valor de Cx máximo se sustituye esta expresión en la de Cx :

$$\begin{aligned}(C_e)_{\max} &= \frac{k_1}{k_1} C_{A0} e^{-k_1/k_1} = C_{A0} e^{-1} \\ &= 0,368 C_{A0} = (0,368)(1) = 0,368 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\end{aligned}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples serie

Se han de cambiar de lugar 20.000 Tm de grava empleando una pala excavadora que descarga la grava en una tolva que alimenta a una cinta transportadora que lleva la grava hasta el nuevo lugar de ubicación. Al principio, la capacidad de la excavadora es grande, pero va disminuyendo a medida que disminuye el montón de grava, debido a que el recorrido total es mayor y, en consecuencia, el tiempo empleado por ciclo va aumentando. Puede considerarse que la capacidad de trabajo de la pala excavadora es proporcional a la cantidad de grava que ha de transportar, siendo su capacidad inicial de 10 Tm/min. La cinta transportadora tiene una capacidad de transporte uniforme de 5 Tm/min. Calcúlese:

- a) La cantidad máxima de grava que se almacena en la tolva.
- b) El instante en que se alcanza esa cantidad máxima.
- c) El instante en que la velocidad de entrada a la tolva es igual a la de salida.
- d) El instante en que se vacía la tolva.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

a.) $(G_T)_{\max} = 3.068,53 \text{ Tm}$

b.) $t_{\max} = 1.386,29 \text{ min}$

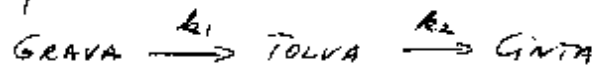
c.) $t_{E=s} = 1.386,29 \text{ min}$

d.) $t_{\text{vegía}} = 3.187,20 \text{ min}$

GRATIA 03

14

El problema puede plantearse como un sistema de reacciones en serie de la forma:



Siendo:

- C_G : cantidad de grava en el montón
- C_T : cantidad de grava en la tolva
- C_C : cantidad de grava en la cinta
- $-r_G$: velocidad de transporte de la pala
- r_T : velocidad de almacenamiento en la tolva
- r_C : velocidad de transporte de la cinta

Si la capacidad de transporte de la pala es proporcional a la cantidad de grava:

$$-r_G = -\frac{dC_G}{dt} = k_1 C_G \quad (1)$$

Si la cinta tiene una capacidad uniforme, se podrá poner:

$$r_C = \frac{dC_C}{dt} = k_2 \quad (2)$$

Como la tolva se llena por un lado y se vacía por el otro:

$$r_T = \frac{dC_T}{dt} = k_1 C_G - k_2 \quad (3)$$

Como la capacidad inicial de la pala es de 10 Tm/min y la cantidad inicial de grava es de 20.000 Tm, se tendrá:

$$\left(\frac{dC_G}{dt}\right)_{t=0} = k_1 (C_G)_{t=0}$$

$$10 = 20.000 k_1$$

de donde: $k_1 = \frac{10}{20.000} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$

Como la cinta tiene una capacidad uniforme de 5 Tm/min , se podrá poner:

$$k_2 = 5 \frac{\text{Tm}}{\text{min}}$$

Integrando (1) se podrá obtener la variación de la grava en el montón con el tiempo:

$$\int_{C_0}^{C_G} - \frac{dC_G}{C_G} = \int_0^t k_1 dt$$

$$\ln \frac{C_G}{C_0} = -k_1 t$$

o bien: $C_G = C_0 e^{-k_1 t}$

Sustituyendo esta ecuación en (3) se obtendrá la variación de la grava en la tolva con el tiempo:

$$\frac{dC_T}{dt} = k_1 C_0 e^{-k_1 t} - k_2$$

Integrando: $\int_0^{C_T} dC_T = \int_0^t k_1 C_0 e^{-k_1 t} dt - \int_0^t k_2 dt$

$$C_T = -\frac{k_1 C_0}{k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1 C_0}{k_1} - k_2 t$$

o bien: $C_T = C_0 (1 - e^{-k_1 t}) - k_2 t$

a.) El máximo de C_T se alcanzará cuando $\frac{dC_T}{dt} = 0$, es decir:

$$\frac{dC_T}{dt} = C_0 k_1 e^{-k_1 t_m} - k_2 = 0$$

20404-03

3/4

$$\frac{k_1}{k_1 C_{A0}} = e^{-k_1 t_{\max}}$$

de donde:

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_1 C_{A0}}{k_2}}{k_1} = \frac{\ln \frac{(5 \cdot 10^{-4})(2 \cdot 10^4)}{5}}{5 \cdot 10^{-4}} = 1386,29 \text{ min}$$

Sustituyendo en C_T :

$$(C_T)_{\max} = (20.000) \left[1 - e^{-(5 \cdot 10^{-4})(1386,29)} \right] - (5)(1386,29) = 3.068,53 \text{ Tm}$$

b.) El tiempo al que se produce el máximo en la tolva ya se ha calculado en el apartado a) y es:

$$(t)_{\max} = 1.386,29 \text{ min}$$

c.) Si las velocidades de entrada y salida a la tolva son iguales, se tendrá que $\frac{dC_T}{dt} = 0$, y por tanto, el instante en que esto se produce ya se ha calculado en el apartado a), coincidiendo con la cantidad máxima de grava que se alcanza en la tolva, es decir:

$$t_{E=S} = 1.386,29 \text{ min}$$

d.) Cuando la tolva se vacía, $C_T = 0$, es decir:

$$0 = 20.000 \left(1 - e^{-5 \cdot 10^{-4} t} \right) - 5t$$

16A04-03

4/4

de donde:

$$t = 4.000 (1 - e^{-5 \cdot 10^{-4} t})$$

Resolviendo esta ecuación por iteración directa ($t_0 = 3.000$)

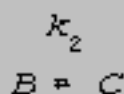
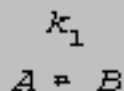
se obtiene:

$$t_{racia} = 3.187,2 \text{ min}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples serie

Dos reacciones químicas consecutivas reversibles en fase líquida pueden representarse por las ecuaciones:



siendo:

$$k_1 = 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad K_1 = 0,8$$

$$k_2 = 10^{-2} \text{ min}^{-1} \quad K_2 = 0,6$$

Si la concentración inicial de **A** es 1 mol/l, representar **C_A** frente al tiempo.

Nota: Ambas reacciones son de primer orden en los dos sentidos y se tendrá en cuenta que en el instante inicial, la velocidad de desaparición de **A** es máxima.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

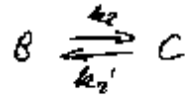
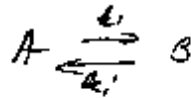
[Página 5](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$C_A = 0,44 + 0,56 \left(0,996 \cdot e^{-1,65 \cdot 10^{-3} t} + 3,62 \cdot 10^{-3} e^{-2,735 \cdot 10^{-2} t} \right)$$

CDA04-04
1/5

Se trata de dos reacciones en serie reversibles:



$$k_1 = 10^{-3} \quad k_1' = \frac{k_1}{K_1} = \frac{10^{-3}}{0,8} = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$k_2 = 10^{-2} \quad k_2' = \frac{k_2}{K_2} = \frac{10^{-2}}{0,6} = 1,67 \cdot 10^{-2}$$

Ecuaciones cinéticas:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A + k_1' C_B \quad (1)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_1' C_B - k_2 C_B + k_2' C_C \quad (2)$$

Balanza de materia:

$$C_{A0} = C_A + C_B + C_C$$

de donde:

$$C_C = C_{A0} - C_A - C_B$$

Sustituyendo en (2):

$$\begin{aligned} \frac{dC_B}{dt} &= k_1 C_A - k_1' C_B - k_2 C_B + k_2' C_{A0} - k_2' C_A - k_2' C_B = \\ &= (k_1 - k_2') C_A - (k_1' + k_2 + k_2') C_B + k_2' C_{A0} \quad (3) \end{aligned}$$

Para obtener la variación de C_A con el tiempo se combinan las ecuaciones (1) y (3):

Derivando (1):

$$\frac{d^2 C_A}{dt^2} = -k_1 \frac{dC_A}{dt} + k_2 \frac{dC_B}{dt} \quad (4)$$

Despejando C_3 de (1):

$$C_3 = \frac{1}{k_2} \frac{dC_3}{dt} + \frac{k_1}{k_2} C_A$$

Sustituyendo este valor de C_3 en (3):

$$\frac{dC_3}{dt} = (k_1 - k_2') C_A - \frac{(k_1' + k_2 + k_2')}{k_2} \frac{dC_A}{dt} - \frac{(k_1' + k_2 + k_2')}{k_2} k_1 C_A + k_2' C_{A0}$$

Sustituyendo este valor de $\frac{dC_3}{dt}$ en (4):

$$\begin{aligned} \frac{d^2 C_A}{dt^2} = & -k_1 \frac{dC_A}{dt} + k_2 (k_1 - k_2') C_A - (k_1' + k_2 + k_2') \frac{dC_A}{dt} - k_1 (k_1' + k_2 + k_2') C_A \\ & + k_2 k_2' C_{A0} \end{aligned}$$

de donde:

$$\frac{d^2 C_A}{dt^2} + (k_1 + k_1' + k_2 + k_2') \frac{dC_A}{dt} + (k_1 k_2 + k_1 k_2' + k_1' k_2') C_A = k_2 k_2' C_{A0}$$

Sustituyendo valores numéricos para $C_{A0} = 1$:

$$\frac{d^2 C_A}{dt^2} + 2,90 \cdot 10^{-2} \frac{dC_A}{dt} + 4,76 \cdot 10^{-5} C_A = 2,09 \cdot 10^{-5}$$

Ecuación diferencial de segundo orden no homogénea, del tipo:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + a \frac{dy}{dx} + b x = k$$

cuya solución es de la forma:

$$y = H(x) + K$$

$$H(x) = A e^{r_1 x} + B e^{r_2 x}$$

siendo r_1 y r_2 las soluciones de la ecuación característica:

$$r^2 + a r + b = 0$$

CQADY-04
3/5

Por tanto:

$$\pi^2 + 2,90 \cdot 10^{-2} \pi + 4,76 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$\pi = \frac{-2,90 \cdot 10^{-2} \pm \sqrt{8,41 \cdot 10^{-4} - 1,91 \cdot 10^{-4}}}{2} = \frac{-2,90 \cdot 10^{-2} \pm 2,57 \cdot 10^{-2}}{2}$$

$$\pi_1 = -1,65 \cdot 10^{-3}$$

$$\pi_2 = -2,735 \cdot 10^{-2}$$

Por tanto:

$$C_A = A e^{-1,65 \cdot 10^{-3} t} + B e^{-2,735 \cdot 10^{-2} t} + K$$

Condiciones límites:

$$t = 0 \quad C_A = C_{A0}$$

$$C_{A0} = A + B + K \quad (5)$$

$$t = 0 \quad \text{velocidad máxima} \quad \frac{dC_A}{dt} = \frac{d^2 C_A}{dt^2} = 0$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -1,65 \cdot 10^{-3} A e^{-1,65 \cdot 10^{-3} t} - 2,735 \cdot 10^{-2} B e^{-2,735 \cdot 10^{-2} t}$$

$$\left(\frac{d^2 C_A}{dt^2} \right)_{t=0} = 2,72 \cdot 10^{-6} A - 7,48 \cdot 10^{-4} B = 0 \quad (6)$$

$$t = \infty \quad C_A = C_{Ae} \quad (\text{equilibrio})$$

$$C_{Ae} = K \quad (7)$$

De (5) y (7):

$$A + B = C_{A0} - C_{Ae} \quad (8)$$

De (6) y (8):

$$A = 0,996 (C_{A0} - C_{Ae})$$

$$B = 3,62 \cdot 10^{-3} (C_{A0} - C_{Ae})$$

Por tanto:

$$C_A = C_{Ae} + (C_{A0} - C_{Ae}) \left[0,996 e^{-1,65 \cdot 10^{-3} t} + 3,62 \cdot 10^{-3} e^{-2,735 \cdot 10^{-2} t} \right]$$

Para obtener C_{Ae} se tendrá en cuenta que:

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= \frac{C_{Ce}}{C_{Ae}} \\ K_2 &= \frac{C_{Ce}}{C_{Be}} \end{aligned} \right\} K_1 \cdot K_2 = \frac{C_{Ce}}{C_{Ae}}$$

$$C_{A0} = C_{Ae} + C_{Be} + C_{Ce}$$

$$C_{A0} = C_{Ae} + K_1 C_{Ae} + K_1 K_2 C_{Ae}$$

luego

$$C_{Ae} = \frac{C_{A0}}{1 + K_1 + K_1 K_2} = \frac{1}{1 + 0,8 + (0,8)(0,6)} = 0,44$$

En definitiva, la curva de concentración será, siendo $C_{A0} = 1$:

$$C_A = 0,44 + 0,56 \left(0,996 e^{-1,65 \cdot 10^{-3} t} + 3,62 \cdot 10^{-3} e^{-2,735 \cdot 10^{-2} t} \right)$$

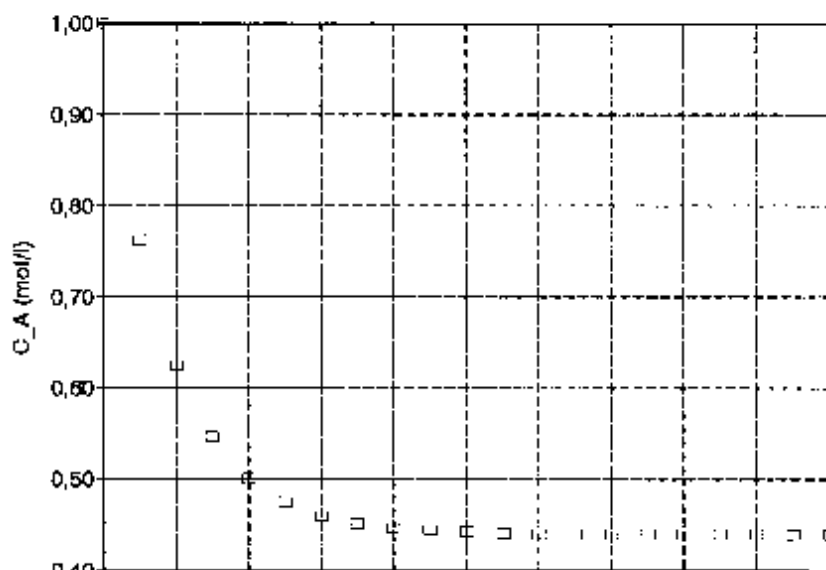
CQA04-04
5/5

Clave problema: CQA04-04

$k_1 = 0,001$ $k_2 = 0,01$
 $K_1 = 0,8$ $K_2 = 0,6$
 $k'_1 = 1,25E-03$ $k'_2 = 1,67E-02$

$C_{Ao} = 1$
 $C_{Ae} = 0,44$

t (min)	exp1	exp2	C_A (mol/l)
0	9,960E-01	3,62E-03	0,9998
2,5	5,709E-01	3,38E-03	0,7610
5	3,272E-01	3,16E-03	0,6241
7,5	1,876E-01	2,95E-03	0,5456
10	1,075E-01	2,75E-03	0,5005
12,5	6,163E-02	2,57E-03	0,4746
15	3,532E-02	2,40E-03	0,4598
17,5	2,025E-02	2,24E-03	0,4512
20	1,161E-02	2,09E-03	0,4463
22,5	6,652E-03	1,96E-03	0,4434
25	3,813E-03	1,83E-03	0,4418
27,5	2,186E-03	1,71E-03	0,4408
30	1,253E-03	1,59E-03	0,4402
32,5	7,181E-04	1,49E-03	0,4398
35	4,116E-04	1,39E-03	0,4396
37,5	2,359E-04	1,30E-03	0,4395
40	1,352E-04	1,21E-03	0,4394
42,5	7,752E-05	1,13E-03	0,4393
45	4,443E-05	1,06E-03	0,4392
47,5	2,547E-05	9,87E-04	0,4392
50	1,460E-05	9,22E-04	0,4391



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples serie

Los siguientes coeficientes cinéticos corresponden a dos reacciones irreversibles:



Las reacciones son ambas de primer orden y se verifican a densidad constante en fase líquida.

Considérese el caso en el que se carga un reactor con el componente **A** a una concentración de 64 kmol/m^3 y $C_{B0} = C_{C0} = 0$.

- Calcúlese el tiempo para que reaccione la mitad de **A**.
- Calcúlese la concentración de **B** que habrá en el reactor en ese momento.
- Calcúlese la concentración máxima de **B** y el tiempo que tarda en alcanzarse.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

a.) $t = 2,77 \text{ h}$

b.) $C_B = 26,3 \text{ kmol/m}^3$

c.) $(C_B)_{\max} = 31,5 \text{ kmol/m}^3$

$t_{\max} = 5,45 \text{ h}$

El esquema de reacción propuesto puede describirse mediante las ecuaciones cinéticas:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad (1)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (2)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B \quad (3)$$

a.) Integrando la ecuación (1):

$$-\frac{dC_A}{C_A} = k_1 dt$$

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} \quad (4)$$

Como $C_A = \frac{C_{A0}}{2}$, se tendrá:

$$t = \frac{1}{0,25} \ln 2 \frac{C_{A0}}{C_{A0}} = 2,77 \text{ horas}$$

b.) Cálculo de la concentración de B

La ecuación (4) puede ponerse de la forma:

$$C_A = C_{A0} e^{-k_1 t}$$

Sustituyendo esta ecuación en (2):

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_{A0} e^{-k_1 t} - k_2 C_B$$

o bien:

$$\frac{dC_B}{dt} + k_2 C_B = k_1 C_{A0} e^{-k_1 t}$$

Ecuación diferencial lineal de primer orden, del tipo:

$$\frac{dy}{dx} + P(x)y = Q(x)$$
$$y = C_B \quad P(x) = k_2$$
$$x = t \quad Q(x) = k_1 C_{A0} e^{-k_1 x}$$

cuya solución es:

$$y = e^{-\int P dx} \left[\int Q e^{\int P dx} dx + C \right]$$

Es decir:

$$y = e^{-k_2 x} \left[k_1 C_{A0} \int e^{-k_1 x} e^{k_2 x} dx + C \right]$$

$$\text{Para } t=0 \quad C=0$$

$$\text{de donde} \quad C = -\frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1}$$

Luego:

$$C_B = \frac{k_1 C_{A0} e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \left[e^{(k_2 - k_1)t} - 1 \right] = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right)$$

Introduciendo los datos del problema, para $t = 2,774$:

$$C_B = \frac{(0,25)(64)}{0,13 - 0,25} \left(e^{-(0,25)(2,77)} - e^{-(0,13)(2,77)} \right) = 26,3 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$$

c.) La concentración máxima de B se obtiene derivando la expresión de C_B e igualándola a cero, lo que permite obtener, en primer lugar, el tiempo:

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} \left(-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t} \right) = 0$$

CRA04-05
8/3

$$k_1 e^{-k_1 t} = k_2 e^{-k_2 t}$$

de donde:

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} = \frac{\ln \frac{0,13}{0,25}}{0,13 - 0,25} = 5,45 \text{ horas}$$

Para obtener el valor de C_B máximo, se sustituye esta expresión en la de C_B :

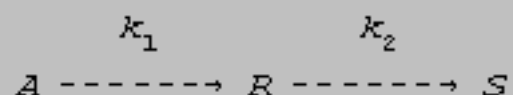
$$(C_B)_{\max} = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}} - e^{-k_2 \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}} \right)$$

de donde:

$$(C_B)_{\max} = C_{A0} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} = (64) \left(\frac{0,25}{0,13} \right)^{\frac{0,13}{0,13 - 0,25}} = 31,5 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples serie

La sustancia **A** reacciona en fase líquida de acuerdo con el esquema:



siendo ambas reacciones irreversibles de primer orden, con $k_1 = 0,05 \text{ min}^{-1}$ y $k_2 = 0,01 \text{ min}^{-1}$ en las condiciones de operación.

Se carga un reactor con una disolución de 1,5 mol/l de **A**, en ausencia de **R** y de **S**. Calcular el valor máximo de la concentración de **R** en el reactor y el tiempo al que se obtiene.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

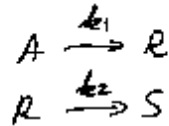
[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$(C_R)_{\max} = 1,0 \text{ mol/l}$$

$$t_{\max} = 40,24 \text{ min}$$

El esquema de reacción propuesto puede escribirse también de la forma:



con las ecuaciones cinéticas:

$$\frac{-dA}{dt} = k_1 A \quad (1)$$

$$\frac{dR}{dt} = k_1 A - k_2 R \quad (2)$$

$$\frac{dS}{dt} = k_2 R \quad (3)$$

Integrando (1):

$$-\frac{dA}{A} = k_1 dt$$

$$-\ln \frac{A}{A_0} = k_1 t$$

o bien:

$$A = A_0 e^{-k_1 t}$$

Sustituyendo en (2):

$$\frac{dR}{dt} = k_1 A_0 e^{-k_1 t} - k_2 R$$

o bien:

$$\frac{dR}{dt} + k_2 R = k_1 A_0 e^{-k_1 t}$$

Ecuación diferencial lineal de primer orden, del tipo:

$$\frac{dy}{dx} + P(x)y = Q(x)$$

$$y = R$$

$$x = t$$

$$P(x) = k_2$$

$$Q(x) = k_1 A_0 e^{-k_1 t}$$

cuya solución es:

$$y = e^{-\int P dx} \left[\int Q e^{\int P dx} dx + C \right]$$

es decir:

$$y = e^{-k_2 x} \left[k_1 C_{A0} \int e^{-k_1 x} e^{k_2 x} dx + C \right]$$

$$\text{Para } t=0 \quad C_A=0$$

de donde

$$C = - \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1}$$

y, por tanto:

$$C_A = \frac{k_1 C_{A0} e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \left[e^{(k_2 - k_1)t} - 1 \right] = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right)$$

El valor máximo de C_A se obtiene derivando esta expresión e igualándola a cero, lo que permite obtener, en primer lugar, el tiempo:

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} \left(-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t} \right) = 0$$
$$k_1 e^{-k_1 t} = k_2 e^{-k_2 t}$$

de donde:

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} = \frac{\ln \frac{0,01}{0,05}}{0,01 - 0,05} = 40,24 \text{ min}$$

Para obtener el valor de C_A máximo se substituye esta expresión en la de C_A :

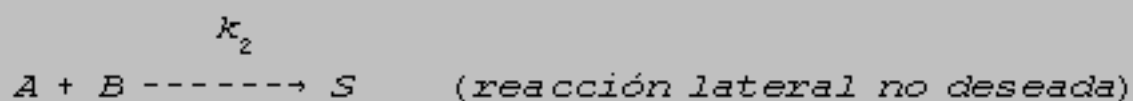
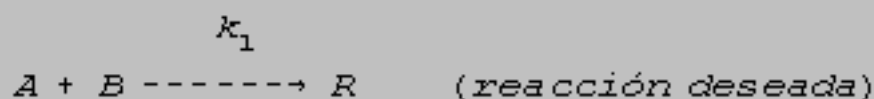
$$(C_A)_{\max} = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 \frac{\ln k_2/k_1}{k_2 - k_1}} - e^{-k_2 \frac{\ln k_2/k_1}{k_2 - k_1}} \right)$$

de donde:

$$(C_R)_{\max} = C_{R0} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} = (1,5) \left(\frac{0,05}{0,01} \right)^{\frac{0,01}{0,01 - 0,05}} = 1,0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples paralelo

A las reacciones competitivas en fase líquida:



le corresponden las ecuaciones cinéticas:

$$r_R = 1,0 C_A C_B^{0,3} \text{ mol l}^{-1}\text{min}^{-1}$$

$$r_S = 1,0 C_A^{0,5} C_B^{1,8} \text{ mol l}^{-1}\text{min}^{-1}$$

Calcúlese la fracción de impurezas en el producto para una conversión del 90%, cuando la carga inicial se obtiene mezclando cantidades iguales de **A** y **B** puros con una concentración de 20 mol/l cada una.

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$X_5 = 0,81$$

C2A04-07

1/2

De las ecuaciones cinéticas, como $k_1 = k_2 = 1$

$$\frac{dC_R}{dt} = C_A C_B^{0,3}$$

$$\frac{dC_S}{dt} = C_A^{0,5} C_B^{1,8}$$

A partir del esquema de reacción puede obtenerse:

$$-\frac{dC_A}{dt} = C_A C_B^{0,3} + C_A^{0,5} C_B^{1,8}$$

El rendimiento del producto será:

$$\varphi_{R/A} = \frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{C_A C_B^{0,3}}{C_A C_B^{0,3} + C_A^{0,5} C_B^{1,8}} = \frac{1}{1 + C_A^{-0,5} C_B^{1,5}}$$

y el rendimiento en impurezas:

$$\varphi_{S/A} = \frac{dC_S}{-dC_A} = \frac{C_A^{0,5} C_B^{1,8}}{C_A C_B^{0,3} + C_A^{0,5} C_B^{1,8}} = \frac{1}{C_A^{-0,5} C_B^{1,5} + 1}$$

Las concentraciones iniciales de los reactivos serán:

$$C_{A0} = C_{B0} = \frac{20}{2} = 10 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Como la relación entre los reactivos es equimolar y reaccionan asimismo de forma equimolar, en cualquier momento, $C_A = C_B$,

por lo que las ecuaciones anteriores quedan de la forma:

$$\frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{1}{1 + C_A}$$

$$\frac{dC_S}{-dC_A} = \frac{1}{C_A^{-1} + 1} = \frac{C_A}{1 + C_A}$$

Integrando la primera, para $C_{A0} = 0$

$$C_R = \ln \frac{1+C_{A0}}{1+C_A}$$

Como la conversión es del 90%:

$$C_A = C_{A0}(1-X_A) = 10(1-0,9) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Por lo que:

$$C_R = \ln \frac{1+10}{1+1} = 1,70 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Integrando la segunda ecuación, para $C_{S0} = 0$ ($z = 1+C_A$)

$$-dC_S = \int \frac{(z-1)}{z} dz = \int dz - \int \frac{dz}{z}$$

$$C_S = (1+C_{A0}) - (1+C_A) - \ln \frac{1+C_{A0}}{1+C_A}$$

Es decir:

$$C_S = (C_{A0} - C_A) - \ln \frac{1+C_{A0}}{1+C_A}$$

y substituyendo los datos del problema:

$$C_S = (10-1) - \ln \frac{1+10}{1+1} = 7,30 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

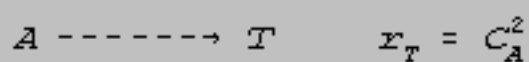
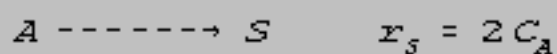
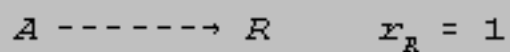
La fracción de impurezas será, pues:

$$X_S = \frac{C_S}{C_R + C_S} = \frac{7,30}{1,70 + 7,30} = 0,81$$

Es decir, un 81%.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples paralelo

La descomposición de **A** en paralelo transcurre de la siguiente forma:



Calcúlese, considerando $C_{A0} = 1 \text{ mol/l}$, el valor máximo que podría alcanzarse para cada uno de los productos en condiciones isotérmicas.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$C_R = 0,50 \text{ mol/l}$$

$$C_S = 0,39 \text{ mol/l}$$

$$C_T = 0,11 \text{ mol/l}$$

las ecuaciones cinéticas pueden ponerse de la forma:

$$\frac{dC_R}{dt} = 1$$

$$\frac{dC_S}{dt} = 2 C_A$$

$$\frac{dC_T}{dt} = C_A^2$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = 1 + 2 C_A + C_A^2$$

Para cada uno de los productos:

$$\frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{1}{1 + 2C_A + C_A^2} = \frac{1}{(C_A + 1)^2} \quad (1)$$

$$\frac{dC_S}{-dC_A} = \frac{2C_A}{1 + 2C_A + C_A^2} = \frac{2C_A}{(C_A + 1)^2} \quad (2)$$

$$\frac{dC_T}{-dC_A} = \frac{C_A^2}{1 + 2C_A + C_A^2} = \frac{C_A^2}{(C_A + 1)^2} \quad (3)$$

El valor máximo de cada producto se alcanzará cuando la conversión del reactivo sea máxima, es decir, cuando $C_A = 0$. Como además inicialmente no hay productos, $C_{R0} = C_{S0} = C_{T0} = 0$

Integrando (1):

$$C_R = \int_{C_A}^{C_{A0}} \frac{dC_A}{(C_A + 1)^2} = -\frac{1}{C_{A0} + 1} + \frac{1}{C_A + 1}$$

$$C_R = -\frac{1}{2} + \frac{1}{1} = 0,50 \quad \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Integrando (2):

$$C_S = \int_{C_A}^{C_{A0}} \frac{2C_A dC_A}{(C_A + 1)^2} = 2 \left(\ln \frac{C_{A0} + 1}{C_A + 1} + \frac{1}{C_{A0} + 1} - \frac{1}{C_A + 1} \right)$$

CRA04-08
2/2

$$C_S = 2 \left(\ln 2 + \frac{1}{2} - 1 \right) = 0,39 \frac{\text{mol}}{\ell}$$

Integrando ③:

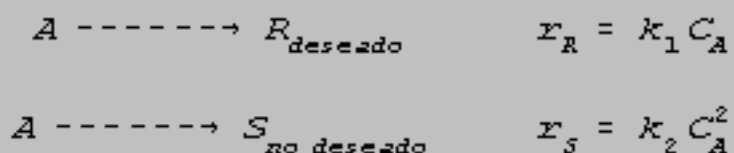
$$C_T = \int_{C_A}^{C_{A0}} \frac{C_A^2}{(C_A+1)^2} dC_A = C_{A0}+1 - (C_A+1) - 2 \ln \frac{C_{A0}+1}{C_A+1} - \frac{1}{C_{A0}+1} + \frac{1}{C_A+1}$$

$$G_T = 1+1-1-2 \ln 2 - \frac{1}{2} + \frac{1}{1} = 0,11 \frac{\text{mol}}{\ell}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples paralelo

El reactivo **A** se isomeriza o dimeriza en fase líquida del modo siguiente:



- a) Hállese (R/A) y (R/R+S).
- b) Con una carga de alimentación de concentración C_{A0} , determínese la concentración máxima de **R** que puede formarse.
- c) Una cantidad de **A** de concentración inicial $C_{A0} = 1 \text{ mol/l}$ se introduce en el reactor y reacciona de modo completo. Si $C_S = 0,18 \text{ mol/l}$ en la mezcla resultante, ¿qué indica ésto sobre la cinética de la reacción?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

$$a.) \quad \varphi(R/4) = \frac{1}{1 + 2 \frac{k_2}{k_1} C_A}$$

$$\varphi(R/R+s) = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_A}$$

$$b.) \quad (C_R)_{\max} = \frac{1}{2} \frac{k_2}{k_1} \ln \left(1 + 2 \frac{k_2}{k_1} C_{A0} \right)$$

$$c.) \quad k_2/k_1 = 0,652$$

CQA04-09
2/2

El esquema de reacciones propuesto permite poner las ecuaciones cinéticas de la forma:

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A^2$$

y, por tanto, según la estequiometría:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + 2k_2 C_A^2$$

$$a.) \quad Y(R/R+S) = \frac{dC_R}{dC_R + dC_S} = \frac{k_1 C_A}{k_1 C_A + k_2 C_A^2} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_A}$$

$$Y(R/A) = \frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{k_1 C_A}{k_1 C_A + 2k_2 C_A^2} = \frac{1}{1 + 2\frac{k_2}{k_1} C_A}$$

b.) El valor máximo de C_R se alcanzará cuando la conversión del reactivo sea máxima, es decir, cuando $C_A = 0$. Si inicialmente no hay productos ($C_{R0} = C_{S0} = 0$), se tendrá de la ecuación del rendimiento respecto a A:

$$\frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{1}{1 + 2\frac{k_2}{k_1} C_A}$$

Integrando:

$$C_R = \frac{1}{2} \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{1 + 2\frac{k_2}{k_1} C_{A0}}{1 + 2\frac{k_2}{k_1} C_A}$$

Como $C_A = 0$ para $(C_R)_{\max}$:

$$(C_R)_{\max} = \frac{1}{2} \frac{k_1}{k_2} \ln \left(1 + 2\frac{k_2}{k_1} C_{A0} \right)$$

CA404-09
2p

c.) la variación de C_S con C_A se obtiene de la forma:

$$\frac{dC_S}{-dC_A} = \frac{k_2 C_A^2}{k_1 C_A + 2k_2 C_A^2} = \frac{C_A}{\frac{k_1}{k_2} + 2C_A}$$

Integrando, para $C_{S0} = 0$ ($t = 2C_A + k_1/k_2$)

$$-dC_S = \frac{1}{4} \int \frac{(t - k_1/k_2)}{t} dt = \frac{1}{4} \int \frac{dt}{t} - \frac{1}{4} \frac{k_1}{k_2} \int \frac{dt}{t^2}$$

De donde:

$$C_S = \frac{1}{2} C_{A0} - \frac{1}{2} C_A - \frac{1}{4} \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{2C_{A0} + k_1/k_2}{2C_A + k_1/k_2}$$

Si la conversión es total, $C_A = 0$ y, por tanto:

$$\frac{1}{2} C_{A0} - C_S = \frac{1}{4} \frac{k_1}{k_2} \ln \left(2 \frac{k_2}{k_1} C_{A0} + 1 \right)$$

$$\text{Como } \begin{cases} C_{A0} = 1 \\ C_S = 0,18 \end{cases}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{\ln \left(2 \frac{k_2}{k_1} + 1 \right)}{1,28}$$

Realizando un tanteo por iteración directa ($(k/k_1)_i = 1$) se obtiene:

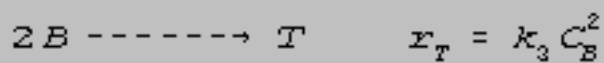
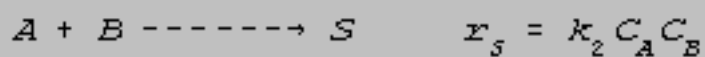
$$\frac{k_2}{k_1} = 0,652$$

que representa la relación entre las cinéticas de la reacción.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples paralelo

Las sustancias **A** y **B** reaccionan del modo siguiente:



Calcúlese la relación entre **A** y **B** que da lugar a un rendimiento máximo del producto **S**.
Calcúlese también dicho rendimiento.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$\varphi_s = \frac{k_2 \frac{C_A}{C_B}}{k_1 \left(\frac{C_A}{C_B} \right)^2 + k_2 \left(\frac{C_A}{C_B} \right) + k_3}$$

$$(\varphi_s)_{\max} = \frac{1}{1 + 2 \frac{\sqrt{k_1 k_3}}{k_2}}$$

Las ecuaciones cinéticas pueden ponerse de la forma:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A^2$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A C_B$$

$$\frac{dC_T}{dt} = k_3 C_B^2$$

Como en todas las reacciones no interviene los dos reactivos, el rendimiento del producto S ha de definirse de la forma:

$$\varphi_S = \frac{\text{moles de S formados}}{\text{moles de reactivo desaparecido}} = \frac{\text{moles de S formados}}{\text{moles de productos formados}}$$

A decir:

$$\begin{aligned}\varphi_S &= \frac{dC_S}{dC_A + dC_S + dC_T} = \frac{k_2 C_A C_B}{k_1 C_A^2 + k_2 C_A C_B + k_3 C_B^2} = \\ &= \frac{k_2}{k_1 \frac{C_A}{C_B} + k_2 + k_3 \frac{C_B}{C_A}} = \frac{k_2}{k_1 \frac{C_A}{C_B} + k_2 + \frac{k_3}{C_A/C_B}} = \\ &= \frac{k_2 \frac{C_A}{C_B}}{k_1 \left(\frac{C_A}{C_B}\right)^2 + k_2 \left(\frac{C_A}{C_B}\right) + k_3}\end{aligned}$$

ya que el enunciado del problema pide el resultado como la relación entre A y B.

El rendimiento será máximo cuando sea nula su derivada respecto a la variable de que depende, en este caso, $\frac{C_A}{C_B} = x$. Así:

$$\frac{d\varphi_S}{dx} = \frac{d}{dx} \left[\frac{k_2 x}{k_1 x^2 + k_2 x + k_3} \right] = 0$$

Operando:

$$\frac{k_2(k_1x^2 + k_2x + k_3) - k_2x(2k_1x + k_2)}{(k_1x^2 + k_2x + k_3)^2} = 0$$

De donde:

$$k_1k_2x^2 + k_2^2x + k_2k_3 - 2k_1k_2x^2 - k_2^2x = 0$$

es decir:

$$k_2k_3 - k_1k_2x^2 = 0$$

$$x = \sqrt{\frac{k_3}{k_1}} = \left[\frac{C_A}{C_3}\right]_{\max}$$

Sustituyendo este valor en la expresión del rendimiento, se puede obtener también el valor máximo de η , que resulta ser:

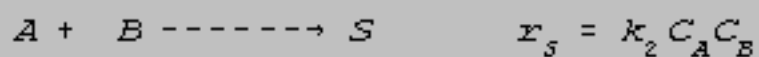
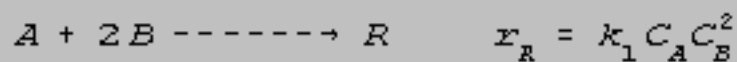
$$(\eta)_{\max} = \frac{1}{1 + 2\frac{\sqrt{k_1k_3}}{k_2}}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas

Materia Múltiples paralelo

Dadas las reacciones, con $k_2 = 2 k_1$:



Indíquense las expresiones para el rendimiento (R/A) y (R/B) para este sistema.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

Página 1

[Volver al enunciado del problema](#)

$$Y(R/A) = \frac{C_B}{C_B + 2}$$

$$Y(R/B) = \frac{C_B}{C_B + 2}$$

Las ecuaciones cinéticas pueden ponerse de la forma:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_B^2$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_2 C_A C_B$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B^2 + k_2 C_A C_B$$

$$-\frac{dC_B}{dt} = 2 k_1 C_A C_B^2 + k_2 C_A C_B$$

El rendimiento $\varphi(R/A)$ será, siendo $k_2 = 2k_1$:

$$\begin{aligned}\varphi(R/A) &= \frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{k_1 C_A C_B^2}{k_1 C_A C_B^2 + k_2 C_A C_B} = \frac{C_B}{C_B + \frac{k_2}{k_1}} \\ &= \frac{C_B}{C_B + 2}\end{aligned}$$

El rendimiento $\varphi(R/B)$ será, siendo $k_2 = 2k_1$:

$$\begin{aligned}\varphi(R/B) &= \frac{dC_R}{-dC_B} = \frac{k_1 C_A C_B^2}{2 k_1 C_A C_B^2 + k_2 C_A C_B} = \frac{C_B}{C_B + \frac{k_2}{k_1}} \\ &= \frac{C_B}{C_B + 2}\end{aligned}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples serie

Se dispone de una mezcla de composición 90% en moles de **A** (45 mol/l) y 10% en moles de impureza **B** (5 mol/l), a partir de la cual se ha de preparar otra mezcla en la que la reacción molar de **A** a **B** ha de ser de 100 a 1 ó mayor. Para ello se añade el componente **D** que reacciona con **A** y **B** del modo siguiente:



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

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

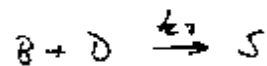
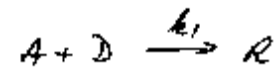
[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$G_0 = 19,599 \text{ mol/l}$$

El esquema de reacción



tiene como ecuaciones cinéticas:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_D \quad (k_1 = 21)$$

$$-\frac{dC_B}{dt} = k_2 C_B C_D \quad (k_2 = 147)$$

siendo los balances de materia:

$$C_{A0} = C_A + C_R$$

$$C_{B0} = C_B + C_S$$

$$C_{D0} = C_D + C_R + C_S$$

de donde:

$$C_{A0} + C_{B0} = C_A + C_B + C_{D0} - C_D$$

Como D interviene en las dos reacciones, se consumirá antes que A o B, por lo que será el reactivo limitante. Por tanto, si las reacciones transcurren hasta conversión completa, $C_D = 0$ y se tendrá:

$$C_{D0} = C_{A0} + C_{B0} - (C_A + C_B)$$

Será necesario calcular, pues, las concentraciones de A y B que quedan después de reaccionar, considerando que la disolución final deberá cumplir la condición:

$$\frac{C_A}{C_B} \geq 100$$

QA04-12
2/2

Dividiendo ambas ecuaciones cinéticas:

$$\frac{dC_A}{dC_B} = \frac{k_1}{k_2} \frac{C_A}{C_B}$$

o bien:

$$\frac{dC_A}{C_A} = \frac{k_1}{k_2} \frac{dC_B}{C_B}$$

Integrando:

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{C_B}{C_{B0}}$$

Como $C_A = 100 C_B$

$$\ln \frac{100 C_B}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{C_B}{C_{B0}}$$

Para $\begin{cases} C_{A0} = 45 \\ C_{B0} = 5 \end{cases}$ $\ln(2,22 C_B) = 0,143 \ln(0,2 C_B)$

de donde:

$$C_B = \left(\frac{0,2}{2,22} \right)^{1,167} = 0,301 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

∴ por tanto:

$$C_A = 100 C_B = 30,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

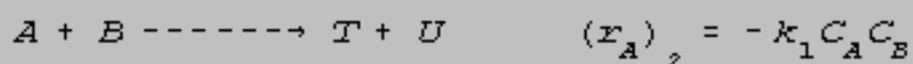
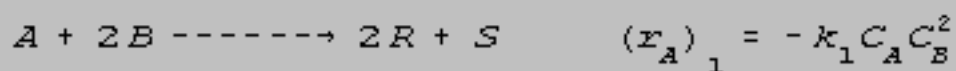
Del balance de materia:

$$C_{D0} = 45 + 5 - (30,1 + 0,301) = 19,599 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Es decir, por cada litro de solución de A+B habrá que añadir 19,6 moles de D para obtener la mezcla deseada.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples paralelo

Los compuestos **A** y **B** reaccionan del modo siguiente:



Se introducen cantidades equimolares en un reactor discontinuo ($C_{A0} = C_{B0} = 1$) y se dejan reaccionar hasta la conversión completa. Cuando se ha consumido todo el componente **B**, $C_{Af} = 0,1$. A partir de estos datos, indíquese la información que puede deducirse sobre los coeficientes cinéticos.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$k_1/k_2 = 0,465$$

Las ecuaciones cinéticas pueden ponerse de la forma:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B^2 + k_2 C_A C_B$$

y, según la estequiometría:

$$-\frac{dC_B}{dt} = 2 k_1 C_A C_B^2 + k_2 C_A C_B$$

De donde:

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{dC_B} &= \frac{k_1 C_A C_B^2 + k_2 C_A C_B}{2 k_1 C_A C_B^2 + k_2 C_A C_B} = \frac{k_1 C_B + k_2}{2 k_1 C_B + k_2} = \\ &= \frac{k C_B + 1}{2 k C_B + 1} \quad \left[k = \frac{k_1}{k_2} \right] \end{aligned}$$

Integrando:

$$dC_A = \frac{k C_B + 1}{2 k C_B + 1} dC_B$$

$$C_{Af} - C_{Ao} = \int_{C_{Bo}}^{C_{Bf}} \frac{k C_B}{2 k C_B + 1} dC_B + \int_{C_{Bo}}^{C_{Bf}} \frac{dC_B}{2 k C_B + 1}$$

$$C_{Af} - C_{Ao} = \frac{k}{(2k)^2} \left[C_{Bf} - C_{Bo} - \ln \frac{2k C_{Bf} + 1}{2k C_{Bo} + 1} \right] + \frac{1}{2k} \ln \frac{2k C_{Bf} + 1}{2k C_{Bo} + 1}$$

Según el enunciado del problema:

$$C_{Ao} = C_{Bo} = 1$$

$$C_{Af} = 0,1$$

$$C_{Bf} = 0$$

por lo que:

$$0,1 - 1 = \frac{k}{(2k)^2} \left[-1 - \ln \frac{1}{2k+1} \right] + \frac{1}{2k} \ln \frac{1}{2k+1}$$

de donde:

$$k = 0,28 \left[1 + \ln(2k+1) \right]$$

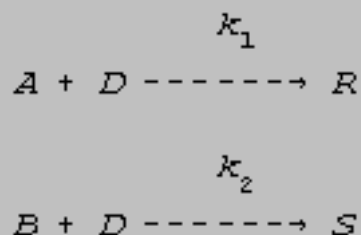
Tanteando por iteración directa ($k_i = 1$) se obtiene:

$$k = \frac{k_1}{k_2} = 0,465$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples paralelo

Cantidades equimolares de **A**, **B** y **D** se cargan en un reactor, donde se combinan de acuerdo con las reacciones elementales:



con $k_2/k_1 = 0,2$.

a) Calcúlese la fracción de **R** en el producto formado si se consume el 50% del componente **A** de la alimentación.

b) Calcúlese la fracción de **R** en el producto formado si se consume el 50% del componente **D** de la alimentación.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

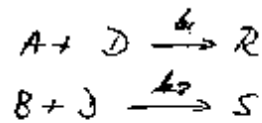
[Volver al enunciado del problema](#)

a.) $x_R = 0,21$

b.) $x_R = 0,16$

CCA04-14
1/4

El esquema de reacción:



tiene como ecuaciones cinéticas:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_D$$

$$-\frac{dC_B}{dt} = k_2 C_B C_D$$

Siendo los balances de materia:

$$C_{A0} = C_A + C_R$$

$$C_{B0} = C_B + C_S$$

$$C_{D0} = C_D + C_R + C_S$$

Dividiendo ambas ecuaciones cinéticas:

$$\frac{dC_A}{dC_B} = \frac{k_1}{k_2} \frac{C_A}{C_B}$$

o bien:

$$\frac{dC_A}{C_A} = \frac{k_1}{k_2} \frac{dC_B}{C_B}$$

Integrando:

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{C_B}{C_{B0}}$$

Según los datos del problema:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{1}{0,2} = 5$$

$$C_{A0} = C_{B0} = C_{D0}$$

a.) Según el enunciado del problema:

$$G_A = 0,5 G_{A0}$$

Del balance de A:

$$G_{A0} = 0,5 G_{A0} + G_R$$

de donde:

$$G_R = 0,5 G_{A0}$$

De la ecuación diferencial integrada:

$$\ln 0,5 = 5 \ln \frac{C_B}{C_{B0}}$$

de donde:

$$C_B = 0,87 C_{B0}$$

Del balance de materia de B:

$$G_{B0} = 0,87 G_{B0} + G_S$$

de donde:

$$G_S = 0,13 G_{B0}$$

Del balance de materia de D:

$$G_{D0} = G_D + 0,5 G_{A0} + 0,13 G_{B0}$$

de donde:

$$G_D = G_{D0} - 0,5 G_{A0} - 0,13 G_{B0} = 0,37 G_{D0}$$

La fracción de R en el producto será:

$$X_R = \frac{0,5}{0,5 + 0,87 + 0,37 + 0,5 + 0,13} = 0,21$$

b.) Según el enunciado del problema:

$$C_D = 0,5 C_{D0}$$

Del balance de materia de D:

$$C_{D0} = 0,5 C_{D0} + C_R + C_S$$

de donde:

$$C_R + C_S = 0,5 C_{D0} = 0,5 C_{A0}$$

De la suma de los balances de A y B:

$$C_{A0} + C_{B0} = C_A + C_B + (C_R + C_S) = C_A + C_B + 0,5 C_{A0}$$

de donde:

$$C_A = 1,5 C_{A0} - C_B$$

Sustituyendo en la ecuación integrada:

$$\ln \frac{1,5 C_{A0} - C_B}{C_{A0}} = 5 \ln \frac{C_B}{C_{A0}}$$

$$1,5 - \frac{C_B}{C_{A0}} = \left(\frac{C_B}{C_{A0}} \right)^5$$

Es decir:

$$\frac{C_B}{C_{A0}} = \left(1,5 - \frac{C_B}{C_{A0}} \right)^{1/5}$$

Resolviendo por iteración directa $\left(\frac{C_B}{C_{A0}} \right)_i = 1$ se obtiene:

$$\frac{C_B}{C_{A0}} = 0,9$$

Es decir:

$$C_B = 0,90 C_{A0}$$

Por tanto:

$$C_A = 1,5 C_{A0} - 0,90 C_{A0} = 0,60 C_{A0}$$

Del balance de A:

$$C_{A0} = C_A + C_E$$

$$C_E = C_{A0} - 0,6 C_{A0} = 0,40 C_{A0}$$

Del balance de B:

$$C_{B0} = C_B + C_S$$

$$C_S = C_{B0} - 0,90 C_{B0} = 0,10 C_{B0}$$

La fracción total de R en el producto será, pues:

$$X_E = \frac{0,40}{0,60 + 0,90 + 0,50 + 0,40 + 0,10} = 0,16$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples paralelo

Iba a iniciarse la gran batalla naval que se conoce en la historia con el nombre de Batalla de Trafalgar (1805). El almirante Villeneuve revisó orgullosamente su poderosa flota de 33 navíos que navegaban alineados con una ligera brisa. La flota británica, al mando de lord Nelson, se encontraba a la vista con sus 27 navíos. Estimando que aún faltaban dos horas para que se iniciara la batalla, Villeneuve descorchó otra botella de Borgoña y revisó cuidadosamente cada uno de los puntos de su estrategia de la batalla. Como era costumbre en las batallas navales de aquel tiempo, las dos flotas navegaban alineadas paralelamente, en la misma dirección, disparando sus cañones a discreción. Por la larga experiencia en batallas de esta clase se sabía que la velocidad de destrucción de una flota era proporcional a la potencia de fuego de la flota opuesta. Considerando que cada uno de los barcos franceses tenía igual potencia que cada uno de los británicos, Villeneuve confiaba en la victoria e imaginaba el encabezamiento de los periódicos de la mañana siguiente: «La flota británica aniquilada, las pérdidas de Villeneuve son ...» Villeneuve se detuvo bruscamente, llamó a su repostero, Mr. Dubois y le preguntó cuántos barcos perdería. ¿Qué le respondió?

En este instante Nelson, que disfrutaba del aire de popa del «Victory», estaba impresionado por el hecho de que tenía todo preparado excepto un detalle: se había olvidado de proyectar su plan de combate. Llamó al comodoro Archibald Forsythe-Smythe, su hombre de confianza, para conferenciar. Estando familiarizado con la ley de la potencia de fuego, Nelson estaba orgulloso de luchar con la flota francesa (imaginaba también los titulares de los periódicos). En realidad no era una deshonra para Nelson el ser derrotado por fuerzas superiores, con tal de hacerlo lo mejor posible y procediendo lealmente; sin embargo, tenía la ligera esperanza de que podía jugarle a Villeneuve una mala pasada. Procedió a estudiar sus posibilidades.

Era posible «romper la línea», en otras palabras, podía permanecer paralelo a la flota francesa y después cortar y dividir a la flota enemiga en dos secciones. Podía atacar la sección posterior y deshacerse de ella antes de que la sección anterior pudiese virar y volver a la batalla.

¿Dividiría a la flota francesa, y en caso afirmativo, en qué punto habría de hacerlo, y con cuántos barcos atacaría a cada una de las secciones anterior y posterior? El comodoro Forsythe-Smythe, que estaba muy tranquilo tomando su grog, estuvo considerando estas posibilidades y aconsejando a Nelson en qué punto había de partir la flota francesa, para hacer máxima la posibilidad de éxito. También estaba de acuerdo en predecir el resultado de esta batalla empleando esta estrategia. ¿Cuáles fueron sus conclusiones?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

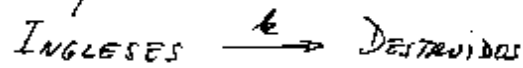
[Página 4](#)

Villeneuve perdería 14 barcos.

Nelson dividiría a la flota francesa por la mitad, atacaría la sección posterior con todos sus barcos, hundiría todos los enemigos, luego atacaría la sección anterior con sus 21 barcos restantes y también hundiría a todos los enemigos, quedando dos ingleses con 14 barcos supervivientes.

CQA04-15
1/4

El problema puede plantearse como un sistema de dos reacciones en paralelo, de la forma:



Como la velocidad de destrucción de una flota es proporcional a la potencia de fuego de la otra:

$$-\frac{dG}{dt} = k F$$

$$-\frac{dF}{dt} = k G$$

Dividiendo ambas ecuaciones anteriores:

$$\frac{dG}{dF} = \frac{F}{G}$$

$$G dF = F dG$$

Integrando:

$$\frac{G^2}{2} - \frac{G_0^2}{2} = \frac{F^2}{2} - \frac{F_0^2}{2}$$

Es decir:

$$G_F^2 - G_0^2 = F^2 - F_0^2$$

Villeneuve

Como se pretende la aniquilación de los ingleses, $G_F = 0$,
por lo que:

$$G_F^2 = G_0^2 - F^2$$

$$\text{Como } \begin{cases} G_0 = 33 \\ G_{20} = 27 \end{cases} \quad C_F = \sqrt{33^2 - 27^2} = 19$$

Villeneuve perdería $33 - 19 = 14$ barcos

COA04-15
2/4

Nelson

Las ecuaciones son las mismas, pero cambian las condiciones límites

Zona posterior

Todos los barcos ingleses atacan a C_{F1} barcos franceses y los aniquilan a todos, quedando C_{I1} barcos ingleses supervivientes, es decir:

$$\left. \begin{array}{l} C_I = C_{I1} \\ C_{F0} = C_{F1} \\ C_F = 0 \end{array} \right\} C_{I1}^2 - C_{I0}^2 = 0 - C_{F1}^2$$

Zona anterior

Los C_{I1} barcos ingleses supervivientes atacan a los $(C_{F0} - C_{F1})$ barcos franceses de la zona anterior y los aniquilan a todos, quedando ahora C_{I2} barcos ingleses supervivientes, es decir:

$$\left. \begin{array}{l} C_{I0} = C_{I1} \\ C_I = C_{I2} \\ C_{F0} = (C_{F0} - C_{F1}) \\ C_{F1} = 0 \end{array} \right\} C_{I2}^2 - C_{I1}^2 = 0 - (C_{F0} - C_{F1})^2$$

Sumando ambas ecuaciones

$$C_{I2}^2 - C_{I1}^2 = -C_{F1}^2 - C_{F0}^2 + 2C_{F0}C_{F1} - C_{F1}^2$$

de donde:

$$C_{I2}^2 = C_{I0}^2 - C_{F0}^2 + 2C_{F0}C_{F1} - 2C_{F1}^2$$

CQA04-15
3/4

Para obtener en qué punto dividiría Nelson a la flota francesa, es decir, el valor de C_{F1} , se utilizará como condición que el número de barcos ingleses supervivientes al final de la batalla ha de ser mínimo ("máxima posibilidad de éxito"), es decir:

$$\frac{dG_2}{dC_{F1}} = 0$$

Por tanto:

$$G_2 = [G_0^2 - C_0^2 + 2C_0 C_{F1} - 2C_{F1}^2]^{1/2}$$

$$\frac{dG_2}{dC_{F1}} = \frac{2C_0 - 4C_{F1}}{2[G_0^2 - C_0^2 + 2C_0 C_{F1} - 2C_{F1}^2]} = 0$$

de donde:

$$2C_0 - 4C_{F1} = 0$$

Por tanto:

$$C_{F1} = \frac{C_0}{2} = \frac{33}{2} \approx 17$$

Sustituyendo en la ecuación de G_2 :

$$G_2 = \left[G_0^2 - \frac{C_0^2}{2} \right]^{1/2} = \sqrt{27^2 - \frac{33^2}{2}} \approx 14$$

Es decir, al final de la batalla, aniquilados todos los barcos franceses, a los ingleses les quedarían 14 barcos supervivientes.

CQ404-15
4/4

Introduciendo en la ecuación de la zona posterior:

$$G_1^2 - 27^2 = -17^2$$

de donde:

$$G_1 = \sqrt{27^2 - 17^2} = 21$$

Es decir, una vez aniquilados los 17 barcos franceses de la zona posterior, atacada por todos los barcos ingleses, los 21 barcos ingleses supervivientes atacarán a los $33 - 17 = 16$ barcos franceses que quedaron en la zona anterior, aniquilándolos a todos y quedando 14 barcos ingleses supervivientes.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas

Materia Múltiples paralelo

Dadas las reacciones:



Calcular el rendimiento global de **R** para una conversión del 90%, partiendo de una concentración inicial de 1 mol/l de **A**. Considerar que **k₁ = k₂**.

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$\phi_R = 0,664$$

El rendimiento global de R viene definido por:

$$\phi_R = \frac{C_{Rf}}{C_{A0} - C_{Af}}$$

Como la conversión es del 90%, se tendrá:

$$C_{Af} = C_{A0}(1 - x_A) = 0,1 C_{A0}$$

La concentración de R al final de la reacción puede determinarse a partir del rendimiento instantáneo de R, definido como:

$$Y_R = \frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{r_R}{-r_A} = \frac{r_R}{r_R + r_S}$$

Según las ecuaciones cinéticas:

$$Y_R = \frac{k_1 C_A}{k_1 C_A + k_2 C_A^2} = \frac{C_A}{C_A + C_A^2} = \frac{1}{1 + C_A}$$

Por tanto:

$$\frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{1}{1 + C_A}$$

o bien:

$$dC_R = -\frac{dC_A}{1 + C_A}$$

Integrando:

$$C_{Rf} - C_{R0} = -\left[\ln(1 + C_A)\right]_{C_{A0}}^{C_{Af}}$$

Como $C_{R0} = 0$

$$C_{Rf} = \ln \frac{1 + C_{A0}}{1 + C_{Af}} = \ln \frac{1 + 1}{1 + 0,1} = 0,598$$

Por tanto, el rendimiento global será:

$$\phi_R = \frac{0,598}{1 - 0,1} = 0,664$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples paralelo

Las siguientes reacciones en paralelo tienen lugar en fase líquida, siendo **B** el producto deseado:



A la temperatura de operación los valores de los coeficientes cinéticos son:

$$k_1 = 0,0028 \text{ s}^{-1} \quad k_2 = 0,0015 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Un reactor se carga inicialmente con una concentración inicial de **A** de 2 mol/l y no contiene **B** ni **C**.

a) Determinar la composición de la mezcla reaccionante cuando la conversión es del 50% de **A**.

b) Determinar el rendimiento de **B** para esa conversión.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$\begin{aligned} \text{a.) } C_B &= 0,562 \text{ mol/l} \\ C_C &= 0,441 \text{ mol/l} \end{aligned}$$

$$\text{b.) } Y_{B/A} = 0,65$$

El esquema de reacción propuesto permite poner las ecuaciones cinéticas de la forma:

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_A^2$$

y, según el esquema de reacción:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A^2$$

a) La composición de B se puede calcular de la forma:

$$\frac{dC_B}{-dC_A} = \frac{dC_B}{dC_B + dC_C} = \frac{k_1 C_A}{k_1 C_A + k_2 C_A^2} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_A}$$

Integrando:

$$C_B = \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{1 + \frac{k_2}{k_1} C_{A0}}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_A}$$

Si la conversión es del 50%:

$$C_A = C_{A0}(1 - x_A) = 2(1 - 0,5) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{2,8 \cdot 10^{-3}}{1,5 \cdot 10^{-3}} = 1,87 \quad \text{y} \quad \frac{k_2}{k_1} = 0,54$$

Por tanto:

$$C_B = 1,87 \ln \frac{1 + (0,54)(2)}{1 + (0,54)(1)} = 0,562 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

La composición de C se puede calcular de la forma:

$$\frac{dC_C}{-dC_A} = \frac{dC_C}{dC_B + dC_C} = \frac{k_2 C_A^2}{k_1 C_A + k_2 C_A^2} = \frac{C_A}{\frac{k_1}{k_2} + C_A}$$

Integrando $\left(z = C_A + \frac{k_1}{k_2} \right)$:

C2404-17

2/2

$$-dC_c = \int \frac{(z - k_1/k_2)}{z} dz = \int dz - \frac{k_1}{k_2} \int \frac{dz}{z}$$

de donde, siendo $C_{c0} = 0$:

$$C_c = C_{A0} - C_A - \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{C_{A0} + \frac{k_1}{k_2}}{C_A + \frac{k_1}{k_2}}$$

Sustituyendo los datos del problema:

$$C_c = 2 - 1 - 1,87 \ln \frac{2 + 1,87}{1 + 1,87} = 0,441 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

b.) El rendimiento de B será:

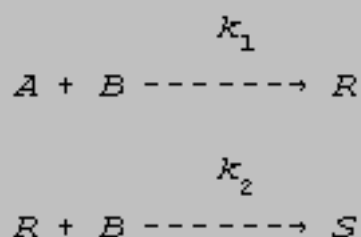
$$\eta_{B/A} = \frac{-dC_B}{-dC_A} = \frac{k_1 C_A}{k_1 C_A + k_2 C_A^2} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_A}$$

Sustituyendo los datos del problema:

$$\eta_{B/A} = \frac{1}{1 + (0,54)(1)} = 0,65$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples serie-paralelo

Se sospecha que **A** y **B** reaccionan de la siguiente forma:



Para ver si ésto es así, se mezclan diferentes proporciones de **A** y **B** en tubos de ensayo y se dejan a temperatura constante durante un cierto tiempo.

La reacción es lenta y no se está seguro de que se haya completado en el tiempo utilizado. El análisis de los tubos de ensayo da los datos siguientes:

Alimentación, C_{A0}	0,20	0,25	0,33	0,50	0,67	0,75	0,80
Alimentación, C_{B0}	0,80	0,75	0,67	0,50	0,33	0,25	0,20
Producto analizado, C_S	0,20	0,25	0,33	0,21	0,11	0,07	0,05

- ¿Ha sido suficiente el tiempo para que la reacción se complete?
- El mecanismo propuesto, ¿es correcto? Si es así, ¿cuánto vale k_2/k_1 ?
- Planéense cuatro experimentos más. ¿En qué región de concentración deberán realizarse para determinar de forma más precisa k_2/k_1 ?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

a.) El tiempo para que se complete la reacción ha sido suficiente para los tres primeros experimentos.

b.) Los resultados de los tres primeros experimentos indican que el mecanismo es correcto. El valor de k_2/k_1 depende de C_{B0} .

c.) Los experimentos han de planificarse en la región de $C_{B0} \approx C_{A0}$, siendo el valor más preciso:

$$k_2/k_1 = 3,25$$

Q2A04-18
1/5

las ecuaciones cinéticas serán:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B \quad (1)$$

$$-r_B = -\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A C_B + k_2 C_B C_C \quad (2)$$

$$r_C = \frac{dC_C}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_B C_C \quad (3)$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_B C_C \quad (4)$$

Dividiendo (3) entre (1) se obtiene la ecuación diferencial lineal de primer orden:

$$\frac{r_C}{-r_A} = \frac{dC_C}{-dC_A} = \frac{k_1 C_A C_B - k_2 C_B C_C}{-k_1 C_A C_B} = -1 + \frac{k_2}{k_1} \frac{C_C}{C_A}$$

que es integrable realizando el cambio de variables:

$$z = \frac{C_C}{C_A}$$

con las condiciones límite:

$$C_A = C_{A0} \quad C_C = C_{C0} = 0$$

obteniendo:

$$\frac{C_C}{C_{A0}} = \frac{1}{1 - \frac{k_2}{k_1}} \left[\left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right)^{\frac{k_2}{k_1}} - \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right) \right] \quad [k_2 \neq k_1] \quad (5)$$

o bien:

$$\frac{C_C}{C_{A0}} = \frac{C_A}{C_{A0}} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} \quad [k_2 = k_1] \quad (6)$$

Para calcular las concentraciones de los otros componentes en cualquier instante, se utilizan los balances de materia de A y B (viendo $C_{C0} = C_{S0} = 0$):

$$C_{AO} = C_A + C_E + C_S \quad (7)$$

$$C_{BO} = C_B + C_E + 2 C_S \quad (8)$$

Para que la reacción sea completa, tendrá que cumplirse que:

$$C_{BO} \geq 2 C_{AO}$$

obteniendo en tal caso que:

$$C_S = C_{AO}$$

$$C_A = C_B = 0$$

a.) Los resultados de los tres primeros experimentos cumplen con las condiciones indicadas para la reacción completa, por lo que puede afirmarse que el tiempo ha sido suficiente para que la reacción se complete.

b.) Los resultados de los tres primeros experimentos indican que el mecanismo es correcto; sin embargo, al ser nulas las concentraciones finales de A y B (por haberse completado la reacción por agotamiento del reactivo), no son útiles para obtener el valor de k_1/k_2 , ya que las ecuaciones (5) y (6) quedan indeterminadas.

Sin embargo, las otras cuatro reacciones permiten obtener una distribución de productos que llevaría al cálculo de k_2/k_1 en cada caso.

Como ahora $C_{B0} < 2C_{A0}$, siempre quedará A en exceso después de haber consumido B ($C_B = 0$), por lo que después de completarse la reacción coexistirán A, C y R.

Así pues, sabiendo que $C_B = 0$, de (8):

$$C_R = C_{B0} - 2C_S$$

y de (7), una vez conocida C_R :

$$C_A = C_{A0} - C_S - C_R$$

Conocida C_A para cada caso, puede obtenerse k_2/k_1 a partir de (5), después de haber comprobado que no se cumple (6). Es decir:

$$\frac{k_2}{k_1} = 1 - \frac{C_{A0}}{C_R} \left[\left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right)^{\frac{k_2}{k_1}} - \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right) \right]$$

Ecuación que es necesario resolver por el método de iteración directa ($(k_2/k_1)_i = 1$). Obsérvese, no obstante, que la función diverge con mucha facilidad, y no se consigue la convergencia, por lo que hay que acotar el intervalo de divergencia.

Los datos de la tabla adjunta muestran los resultados obtenidos para cada uno de los cuatro últimos experimentos, ni bien los datos siguen una tendencia: al disminuir C_{B0} aumenta k_2/k_1 .

c.) De acuerdo con las curvas de distribución de distancias para reacciones mixtas, las mejores relaciones de concentración entre los reactivos son aquellas que corresponden al caso en que las líneas de k_2/k_1 , constante están lo más separadas posible, es decir, cuando

$$\frac{C_{B0} - C_B}{C_{A0}} \approx 1$$

Teniendo en cuenta que si se opera a $C_{B0} = 2C_{A0}$ se consume todo el B ($C_B = 0$), la expresión anterior quedará:

$$\frac{C_{B0}}{C_{A0}} \approx 1$$

o bien:

$$C_{B0} \approx C_{A0}$$

Por tanto, los cuatro experimentos deben planificarse en la región de concentraciones iguales de ambos reactivos.

Además, esta consideración lleva a poder afirmar, observando la tabla de resultados, que en el experimento 4, $C_{A0} = C_{B0} = 0,5$, por lo que el dato de k_2/k_1 , obtenido en este experimento es el más preciso, es decir:

$$\frac{k_2}{k_1} = 3,25$$

CQA04-18
5/5

Clave problema: CQA04-18

C_Ao	C_Bo	C_S
0,50	0,50	0,21
0,67	0,33	0,11
0,75	0,25	0,07
0,80	0,20	0,05

$$C_B = 0$$

C_R	C_A	k_2/k_1	f(k_2/k_1)
0,08	0,21	3,25	3,252
0,11	0,45	3,69	3,689
0,11	0,57	3,74	3,739
0,10	0,65	4,05	4,050

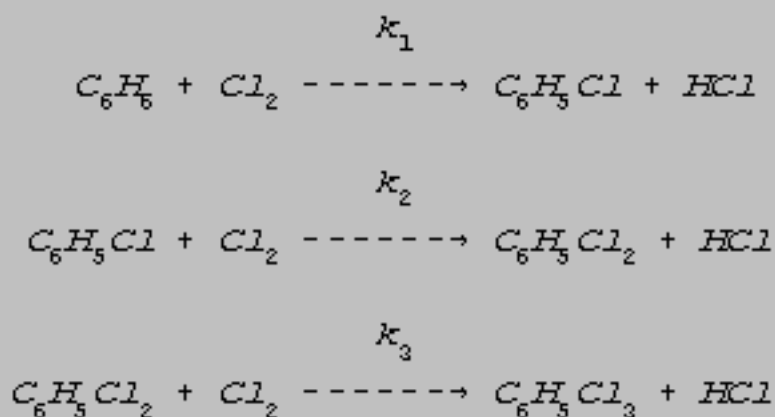
CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples serie-paralelo

Se va a clorar benceno en fase líquida en un reactor que se carga inicialmente con benceno líquido y luego se le hace burbujear cloro gaseoso, manteniendo la disolución bien agitada. El reactor se equipará con un condensador de reflujo, que condensará el benceno y los productos clorados, pero no interferirá en la eliminación del cloruro de hidrógeno.

Supóngase que el cloro se añade lentamente, de manera que la concentración de cloro y de cloruro de hidrógeno en la fase líquida, son pequeñas, y que no hay pérdida de cloro. Si se supone asimismo que la densidad de la disolución permanece constante y que el cloruro de hidrógeno se vaporiza y abandona la disolución, el volumen de la reacción en la fase líquida será constante.

La temperatura de operación se mantendrá constante a 55°C y las reacciones principales son las tres de sustitución que producen mono-, di- y triclorobenceno:



Investigando estas reacciones, MacMullin (1948) encontró que los cocientes de los coeficientes cinéticos tienen los siguientes valores a 55°C:

$$\begin{array}{l}
 \frac{k_1}{k_2} = 8 \\
 \frac{k_2}{k_3} = 30
 \end{array}$$

Encontrar los valores de la composición de la mezcla de reacción en función de los moles de cloro añadidos suponiendo que inicialmente hay 1 mol/l de benceno en el reactor.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

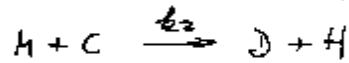
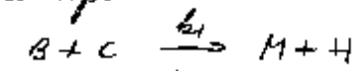
[Página 5](#)

[Página 6](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

<u>Benceno</u>	<u>Monocloro</u>	<u>Dicloro</u>	<u>Tricloro</u>	<u>Cloro</u>
1	0	0	0	0
$9,8 \cdot 10^{-5}$	0,360	0,627	0,013	1,652
$9,7 \cdot 10^{-17}$	0,011	0,879	0,109	2,098
0	0	0,625	0,375	2,375
0	0	0,263	0,737	2,737

la reacción es del tipo:



Siendo: $\frac{k_1}{k_2} = 8$ $\frac{k_2}{k_3} = 30$

las ecuaciones cinéticas serán:

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_1 C_B C_C \quad (1)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = k_1 C_B C_C - k_2 C_M C_C \quad (2)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_M C_C - k_3 C_D C_C \quad (3)$$

$$\frac{dC_T}{dt} = k_3 C_D C_C \quad (4)$$

Balance de benceno:

$$C_{B0} = 1 = C_B + C_M + C_D + C_T$$

Balance de cloro:

$$C_C = C_M + 2C_D + 3C_T$$

Como se pide una relación de concentraciones, se puede eliminar el tiempo entre las ecuaciones diferenciales y resolver las expresiones resultantes para las cantidades relativas de cada sustancia presente.

Dividiendo (2) por (1),

$$\frac{dC_M}{dC_B} = \frac{k_1 C_B C_C - k_2 C_M C_C}{-k_1 C_B C_C} = -1 + \frac{k_2}{k_1} \frac{C_M}{C_B}$$

o bien, usando $\alpha = k_2/k_1$:

$$\frac{dC_M}{dC_B} - \frac{\alpha}{C_B} C_M = -1$$

Ecuación diferencial lineal de primer orden, del tipo:

$$\frac{dy}{dx} + P(x)y = Q(x)$$

$$y = C_M$$

$$x = C_B$$

$$P(x) = -\frac{\alpha}{x}$$

$$Q(x) = -1$$

cuya solución general es:

$$y = e^{-\int P dx} \left[\int Q e^{\int P dx} dx + C \right]$$

Así decir:

$$C_M = C_B^\alpha \left(-\frac{C_B^{1-\alpha}}{1-\alpha} + C \right)$$

Para calcular C se considera que:

$$C_B = C_{B0} = 1 \quad C_M = 0$$

de donde:

$$C = \frac{1}{1-\alpha}$$

y, por tanto:

$$C_M = \frac{1}{1-\alpha} (C_B^\alpha - C_B)$$

Dividiendo (3) por (1):

$$\frac{dC_D}{dC_B} = \frac{k_2 C_M C_C - k_3 C_D C_C}{-k_1 C_B C_C} = -\frac{k_2}{k_1} \frac{C_M}{C_B} + \frac{k_3}{k_1} \frac{C_D}{C_B}$$

Substituyendo el valor obtenido para C_M :

$$\frac{dC_D}{dC_B} = -\frac{\alpha}{1-\alpha} (C_B^{\alpha-1} - 1) + \frac{k_3}{k_1} \frac{C_D}{C_B}$$

o bien, siendo $\beta = k_3/k_1$:

$$\frac{dC_D}{dC_B} - \frac{\beta}{C_B} C_D = -\frac{\alpha}{1-\alpha} (C_B^{\alpha-1} - 1)$$

Ecuaón diferencial lineal de primer orden del tipo:

$$\frac{dy}{dx} + P(x)y = Q(x)$$

$$\begin{aligned} y &= C_D & P(x) &= -\frac{\beta}{x} \\ x &= C_B & Q(x) &= -\frac{\alpha}{1-\alpha} (x^{\alpha-1} - 1) \end{aligned}$$

cuya solución general es:

$$y = e^{-\int P dx} \left[\int Q e^{\int P dx} dx + C \right]$$

es decir:

$$C_D = C_B^{\beta} \left[-\frac{\alpha}{1-\alpha} \left(\frac{C_B^{\alpha-\beta}}{\alpha-\beta} - \frac{C_B^{1-\beta}}{1-\beta} \right) + C \right]$$

Para calcular C se considerará que:

$$C_B = C_{B0} = 1 \quad C_D = 0$$

de donde:

$$C = \frac{\alpha}{(\alpha-\beta)(1-\beta)}$$

y, por tanto:

$$C_D = \frac{\alpha}{1-\alpha} \left(\frac{C_B}{1-\beta} - \frac{C_B^{\alpha}}{\alpha-\beta} \right) + \frac{\alpha C_B^{\beta}}{(\alpha-\beta)(1-\beta)}$$

Conocidos C_H y C_D , se obtendrá C_T a partir del balance de carbono:

$$C_T = 1 - C_B - C_H - C_D$$

y la concentración de cloro necesaria para dar la concentración calculada de las especies en función de la concentración de benceno se calculará; finalmente, mediante el balance de cloro:

$$C_C = C_H + 2C_D + 3C_T$$

Las ecuaciones obtenidas permitirán calcular para diferentes concentraciones de benceno, tanto las concentraciones de las demás especies presentes como la concentración de cloro. Obsérvese, no obstante, que la variable independiente no es la concentración de cloro, sino la de benceno.

Los datos obtenidos se muestran en la tabla adjunta, representándose asimismo las concentraciones de los compuestos clorados en función de la concentración de cloro. El máximo de concentración de cloro será de 3 mol/l.

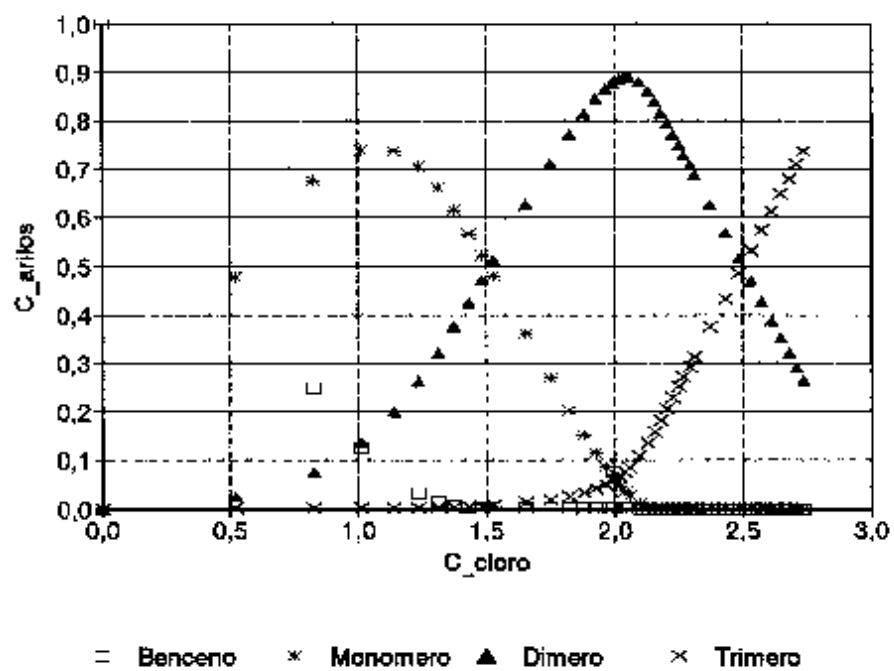
Clave problema: CQA04-19

k1/k2 = 8 alpha = 0,125
k2/k3 = 30 beta = 0,004167

C_Bencen	C_Monomer	C_Dimero	C_Trimero	C_Cloro	
1	0,000	0,000	0,000	0,000	
0,5	0,477	0,023	0,000	0,523	
0,25	0,675	0,075	0,000	0,825	
0,125	0,738	0,136	0,000	1,012	
0,0625	0,737	0,200	0,001	1,139	
0,03125	0,705	0,262	0,002	1,234	
0,015625	0,662	0,320	0,002	1,310	
0,0078125	0,614	0,375	0,003	1,374	
0,0039063	0,557	0,425	0,005	1,430	
0,0019531	0,522	0,470	0,006	1,480	
0,0009766	0,479	0,512	0,007	1,526	
9,766E-05	0,360	0,627	0,013	1,652	<<<<<
9,766E-06	0,270	0,711	0,019	1,749	
9,766E-07	0,203	0,771	0,026	1,824	
9,766E-08	0,152	0,814	0,034	1,882	
9,766E-09	0,114	0,844	0,042	1,928	
9,766E-10	0,085	0,864	0,050	1,965	
9,766E-11	0,064	0,877	0,059	1,994	
9,766E-12	0,048	0,885	0,067	2,019	
9,766E-13	0,036	0,888	0,075	2,039	
9,766E-14	0,027	0,889	0,084	2,057	
9,766E-17	0,011	0,879	0,109	2,098	<<<<<
9,766E-20	0,005	0,861	0,135	2,130	
9,766E-23	0,002	0,839	0,159	2,157	
9,766E-26	0,001	0,816	0,183	2,182	
9,766E-29	0,000	0,794	0,206	2,206	
9,766E-32	0,000	0,771	0,229	2,228	
9,766E-35	0,000	0,750	0,250	2,250	
9,766E-38	0,000	0,728	0,272	2,272	
9,766E-41	0,000	0,708	0,292	2,292	
9,766E-44	0,000	0,688	0,312	2,312	
9,766E-54	0,000	0,625	0,375	2,375	<<<<<
9,766E-64	0,000	0,568	0,432	2,432	
9,766E-74	0,000	0,516	0,484	2,484	
9,766E-84	0,000	0,468	0,532	2,532	
9,766E-94	0,000	0,426	0,574	2,574	
9,77E-104	0,000	0,387	0,613	2,613	
9,77E-114	0,000	0,351	0,649	2,649	
9,77E-124	0,000	0,319	0,681	2,681	
9,77E-134	0,000	0,290	0,710	2,710	
9,77E-144	0,000	0,263	0,737	2,737	

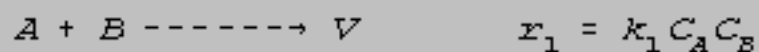
Clave problema: CQA04-19

CQA04-19
6/6



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples serie-paralelo

Para un conjunto de reacciones serie-paralelo representadas por:



se desea operar bajo condiciones tales, que la producción relativa de **V**, basada en la cantidad de **A** que ha reaccionado, sea del 75%. Se puede suponer que **A** es el reactivo limitante.

Calcular la conversión de **A** que se obtiene en las citadas condiciones, considerando que $k_1 = k_2 = 1$.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$X_A = 0,425$$

QAAD4-20
1/2

Las ecuaciones cinéticas pueden ponerse, considerando que $k_1 = k_2 = 1$, de la forma:

$$-\frac{dC_A}{dt} = C_A C_B \quad (1)$$

$$-\frac{dC_V}{dt} = C_V C_B \quad (2)$$

Como el problema pide la conversión de A para una producción de V, será necesario relacionar las concentraciones de ambos compuestos. Así:

$$\frac{dC_V}{dt} = C_A C_B - C_V C_B$$

y dividiendo por (1):

$$\frac{\frac{dC_V}{dt}}{-\frac{dC_A}{dt}} = \frac{C_A C_B - C_V C_B}{C_A C_B} = 1 - \frac{C_V}{C_A}$$

Ecuación diferencial que puede resolverse haciendo el cambio de variables:

$$z = \frac{C_V}{C_A}$$

de donde:

$$dz C_A + z dC_A = dC_V$$

o bien:

$$\frac{dC_V}{dC_A} = C_A \frac{dz}{dC_A} + z$$

por tanto:

$$-C_A \frac{dz}{dC_A} - z = 1 - z$$

o bien:

$$dz = -\frac{dC_A}{C_A}$$

Integrando para $C_A = C_{A0}$ $z = 0$:

$$z = \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$$

o bien:

$$C_V = C_A \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$$

Como la producción de V ha de ser relativa a la cantidad de A que ha reaccionado, es decir, a $C_{A0} - C_A$ se tendrá:

$$\frac{C_V}{C_{A0} - C_A} = \frac{C_A}{C_{A0} - C_A} \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$$

Según la definición de conversión:

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A)$$

o bien

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - X_A$$

Por tanto:

$$\frac{C_V}{C_{A0} - C_A} = \frac{1 - X_A}{X_A} \ln \frac{1}{1 - X_A}$$

Reordenando:

$$X_A = \frac{(X_A - 1) \cdot \ln(1 - X_A)}{\frac{C_V}{C_{A0} - C_A}} = \frac{(X_A - 1) \ln(1 - X_A)}{0,75}$$

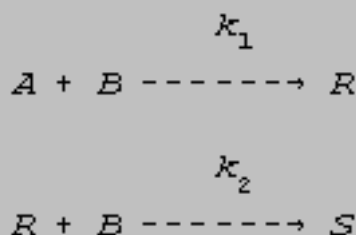
Realizando un tanteo por iteración directa ($X_{A1} = 0,5$) se obtiene:

$$X_A = 0,425$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples serie-paralelo

Considérense las reacciones elementales siguientes:



a) Se mezcla rápidamente 1 mol de **A** con 3 moles de **B**. La reacción es muy lenta y permite el análisis de composiciones en diversos tiempos. Cuando quedan sin reaccionar 2,2 moles de **B**, existen en la mezcla 0,2 moles de **S**. Calcúlese la composición de la mezcla (A, B, R, S) cuando la cantidad de **S** es de 0,6 moles.

b) Se adiciona gota a gota, con agitación constante, 1 mol de **A** a 1 mol de **B**; una vez que ha transcurrido bastante tiempo, se analiza la mezcla y se encuentra que la cantidad de **S** es de 0,5 moles. Dedúzcanse conclusiones sobre k_2/k_1 .

c) Se añadaen conjuntamente 1 mol de **A** y un mol de **B** y se mezclan. La reacción es muy rápida y se efectúa la conversión antes de que pueda realizarse cualquier medida de la velocidad. Al analizar los productos de reacción se encuentra que hay 0,25 moles de **S**. Dedúzcanse conclusiones sobre k_2/k_1 .

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

a.) $k_2/k_1 = 0,812$

$$C_A = 0,105$$

$$C_B = 4,505$$

$$C_R = 0,295$$

b.) No pueden deducirse conclusiones sobre k_2/k_1 ,
ya que las ecuaciones quedan indeterminadas.

c.) $k_2/k_1 = 0,50$

CRA04-21
1/5

Las ecuaciones cinéticas serán:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B \quad (1)$$

$$-r_B = -\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A C_B + k_2 C_B C_C \quad (2)$$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_B C_C \quad (3)$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_B C_C \quad (4)$$

Dividiendo (3) entre (1) se obtiene la ecuación diferencial lineal de primer orden

$$\frac{r_R}{-r_A} = \frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{k_1 C_A C_B - k_2 C_B C_C}{k_1 C_A C_B} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \frac{C_C}{C_A}$$

que es integrable realizando el cambio de variables:

$$z = \frac{C_C}{C_A}$$

con las condiciones límite:

$$C_A = C_{A0} \quad C_C = C_{R0} = 0$$

obteniendo

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{1}{1 - \frac{k_2}{k_1}} \left[\left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right)^{\frac{k_2}{k_1}} - \frac{C_A}{C_{A0}} \right] \quad [k_2 \neq k_1] \quad (5)$$

o bien:

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{C_A}{C_{A0}} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} \quad [k_2 = k_1] \quad (6)$$

Para calcular las concentraciones de los otros componentes en cualquier instante, se utilizan los balances de materia de A y B (mundo $C_{R0} = C_{S0} = 0$):

$$C_{A0} = C_A + C_R + C_S \quad (7)$$

$$C_{B0} = C_B + C_R + 2C_C \quad (8)$$

CD404-21
2/5

9) Según el enunciado del problema:

$$\begin{array}{l} \text{Tiempo 0} \left\{ \begin{array}{l} C_{A0} = 1 \\ C_{B0} = 3 \\ C_{C0} = 0 \\ C_{S0} = 0 \end{array} \right. \quad \text{Tiempo 1} \left\{ \begin{array}{l} C_A \\ C_B = 2,2 \\ C_C \\ C_S = 0,2 \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{l} \text{De } \textcircled{1}: \\ \text{De } \textcircled{2}: \end{array} \left. \begin{array}{l} 1 = C_A + C_R + 0,2 \\ 3 = 2,2 + C_R + (2)(0,2) \end{array} \right\} \begin{array}{l} C_A = 0,4 \\ C_R = 0,4 \end{array}$$

Sustituyendo los valores de C_A , C_{B0} y C_C en $\textcircled{6}$, se puede comprobar que no se cumple la igualdad, por lo que $k_2 \neq k_1$, y ha de aplicarse $\textcircled{5}$:

$$\frac{0,4}{1} = \frac{1}{1 - \frac{k_2}{k_1}} \left[\left(\frac{0,4}{1} \right)^{\frac{k_2}{k_1}} - \frac{0,4}{1} \right]$$

$$\text{o bien:} \quad \frac{k_2}{k_1} = 2 - (0,4)^{\frac{k_2}{k_1} - 1}$$

k_2/k_1 ha de obtenerse por iteración directa. Obsérvese no obstante, que la función diverge con mucha facilidad, y no se consigue la convergencia, por lo que hay que acotar el intervalo de divergencia. Por tanto se obtiene que:

$$\begin{array}{l} \text{para } \frac{k_2}{k_1} = 0,8119 \quad \text{diverge hacia } 1 \\ \text{para } \frac{k_2}{k_1} = 0,8118 \quad \text{diverge hacia } 0 \end{array}$$

Por tanto, se utilizará como valor aproximado de convergencia:

$$k_2 = 0,812$$

COA04-21
3/5

$$\text{Tiempo 2} \quad \begin{cases} C_A \\ C_B \\ C_R \\ C_S = 0,6 \end{cases}$$

De (5):

$$\frac{C_R}{1} = \frac{1}{1-0,812} \left[\left(\frac{C_A}{0,1} \right)^{0,812} - C_A \right]$$

o bien:

$$C_R = 5,319 (C_A^{0,812} - C_A)$$

De (7):

$$1 = C_A + C_R + 0,6$$

o bien:

$$C_R = 0,4 - C_A$$

Igualando ambas ecuaciones:

$$C_A = 5,319 (C_A^{0,812} - C_A) + 0,4$$

El valor de C_A ha de obtenerse por iteración directa y sufre el mismo fenómeno de divergencia que en el caso anterior. Acortando esta divergencia se obtiene:

$$C_A = 0,105$$

por tanto:

$$C_R = 0,4 - 0,105 = 0,295$$

De (8):

$$3 = C_B + C_R + (2)(0,6)$$

o bien:

$$C_B = 1,8 - C_R = 1,8 - 0,295 = 1,505$$

b) Si se añade gota a gota A sobre B, nunca habrá en la disolución componente A, ya que éste reacciona con el exceso de B para dar R. Como B está en exceso, R reaccionará con el A medida que se va formando, con lo cual tampoco

CRAD4-21

4/5

Como se necesita 1 mol de A y 2 mols de B para formar 1 mol de S y el enunciado dice que queda 0,5 mol de S, se habrá agotado todo el B y sobrará 0,5 mol de A, con lo que en la disolución resultante habrá, en definitiva:

$$\begin{array}{ll} C_{A0} \approx 0 & C_A = 0,5 \\ C_{B0} = 1 & C_B = 0 \\ C_{C0} = 0 & C_C = 0 \\ C_{S0} = 0 & C_S = 0 \end{array}$$

Con esta información no se puede decir nada acerca de k_2/k_1 , y a que la reacción (5) queda indeterminada.

c.) Como se necesita 1 mol de A y 2 mols de B para formar 1 mol de S y sólo hay 1 de A y 1 de B, B será el reactivo limitante y, por tanto, como se dice que la reacción es completa, $C_B = 0$. Así pues, los dos estados de la reacción quedan esquematizarse de la siguiente forma:

$$\begin{array}{l} \text{Inicial} \left\{ \begin{array}{l} C_{A0} = 1 \\ C_{B0} = 1 \\ C_{C0} = 0 \\ C_{S0} = 0 \end{array} \right. \quad \cdot \quad \text{Final} \left\{ \begin{array}{l} C_A \\ C_B = 0 \\ C_C \\ C_S = 0,25 \end{array} \right. \end{array}$$

De (8): $1 = 0 + C_C + (2)(0,25)$

de donde: $C_C = 1 - 0,5 = 0,5$

De (7): $1 = C_A + 0,5 + 0,25$

de donde: $C_A = 1 - 0,75 = 0,25$

CAA04-21
5/5

Sustituyendo los valores de C_A , C_{A0} y C_e en (6) se puede comprobar que no se cumple la igualdad, por lo que $k_2 \neq k_1$, y ha de aplicarse (5).

$$\frac{0,5}{1} = \frac{1}{1 - \frac{k_2}{k_1}} \left[\left(\frac{0,25}{1} \right)^{\frac{k_2}{k_1}} - \frac{0,25}{1} \right]$$

o bien:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{3 - (0,25)^{\frac{k_2}{k_1} - 1}}{2}$$

La relación k_2/k_1 ha de obtenerse por iteración directa y muestra el mismo fenómeno de divergencia que en los casos anteriores. Acotando esta divergencia se obtiene:

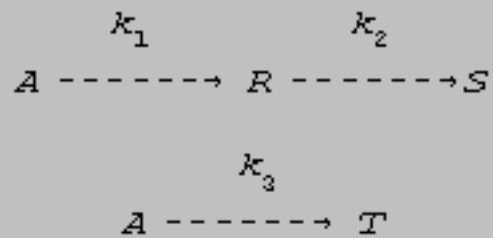
$$\frac{k_2}{k_1} = 0,50$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas

Materia Múltiples serie-paralelo

Para las reacciones elementales:



se tiene que $k_2 = k_1 + k_3$

Calcúlese $C_{R,\text{máx}}$ y $t_{\text{ópt}}$.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

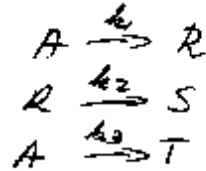
[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$(C_A)_{\max} = 0,368 \frac{k_1}{k_2} C_{A_0}$$

$$t_{\text{opt}} = \frac{1}{k_2}$$

El esquema de reacción propuesto puede escribirse también de la forma:



con las reacciones cinéticas:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A - k_3 C_A \quad (1)$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R \quad (2)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R \quad (3)$$

$$\frac{dC_T}{dt} = k_3 C_A \quad (4)$$

y el balance de materia:

$$C_{A0} = C_A + C_R + C_S + C_T$$

Derivando el balance de materia:

$$\frac{dC_A}{dt} + \frac{dC_R}{dt} + \frac{dC_S}{dt} + \frac{dC_T}{dt} = 0$$

Sustituyendo en esta ecuación (2), (3) y (4):

$$\frac{dC_A}{dt} + k_1 C_A - k_2 C_R + k_2 C_R + k_3 C_A = 0$$

de donde:

$$\frac{dC_A}{dt} + (k_1 + k_3) C_A = 0$$

Según el enunciado del problema:

$$k_2 = k_1 + k_3$$

por lo que:

$$-\frac{dC_A}{C_A} = k_2 dt$$

cuya forma integrada es:

$$C_A = C_{A0} e^{-k_2 t}$$

Sustituyendo esta ecuación en (2):

$$\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_{A0} e^{-k_2 t} - k_2 C_A$$

o bien:

$$\frac{dC_A}{dt} + k_2 C_A = k_1 C_{A0} e^{-k_2 t}$$

Ecuación diferencial lineal de primer orden del tipo:

$$\frac{dy}{dx} + P(x)y = Q(x)$$

$$\begin{aligned} y &= C_A \\ x &= t \end{aligned}$$

$$P(x) = k_2$$

$$Q(x) = k_1 C_{A0} e^{-k_2 x}$$

cuya solución general es:

$$y = e^{-\int P dx} \left[\int Q e^{\int P dx} dx + C \right]$$

Es decir:

$$y = e^{-k_2 x} \left[k_1 C_{A0} \int e^{-k_2 x} \cdot e^{k_2 x} dx + C \right]$$

$$\text{Para } t=0 \quad C_A=0$$

de donde:

$$C = 0$$

y, por tanto:

$$C_A = k_1 C_{A0} t e^{-k_2 t}$$

El valor de C_A máximo se obtiene derivando esta expresión e igualándola a cero, lo que permite, en primer lugar, obtener el tiempo óptimo:

$$\frac{dC_e}{dt} = k_1 C_{A0} e^{-k_2 t} - k_1 k_2 C_{A0} t e^{-k_2 t} = 0$$

$$k_1 C_{A0} e^{-k_2 t} = k_1 k_2 C_{A0} t e^{-k_2 t}$$

de donde:

$$t_{opt} = \frac{1}{k_2}$$

Para obtener el valor de la máxima concentración
esta expresión en la de C_e :

$$(C_e)_{max} = k_1 C_{A0} \frac{1}{k_2} e^{-k_2/k_2}$$

de donde:

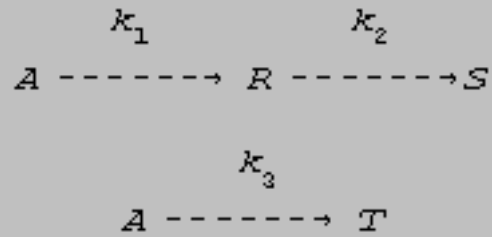
$$(C_e)_{max} = \frac{k_1}{k_2} C_{A0} e^{-1} = 0,368 \frac{k_1}{k_2} C_{A0}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas

Materia Múltiples serie-paralelo

Para las reacciones elementales:



demuéstrese que se cumple:

$$\frac{C_{R, \text{máx}}}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_1 + k_3} \left(\frac{k_2}{k_1 + k_3} \right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2 + k_3}}$$

para:

$$t_{\text{ópt}} = \frac{\ln \frac{k_1 + k_3}{k_2}}{k_1 - k_2 + k_3}$$

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

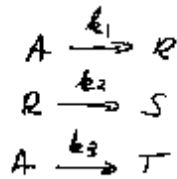
[Página 4](#)

Planteando el sistema de ecuaciones diferenciales se obtiene:

$$C_2 = \frac{k_1 C_{A0}}{k_1 - k_2 + k_3} \left[e^{-k_2 t} - e^{-(k_1 + k_3)t} \right]$$

de cuya derivada igualada a cero se obtendrá el tiempo óptimo y la concentración máxima indicados.

El esquema de reacción propuesto puede escribirse también de la forma:



con las ecuaciones cinéticas:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A - k_3 C_A \quad (1)$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R \quad (2)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R \quad (3)$$

$$\frac{dC_T}{dt} = k_3 C_A \quad (4)$$

y el balance de materia:

$$C_{A0} = C_A + C_R + C_S + C_T$$

Derivando el balance de materia:

$$\frac{dC_A}{dt} + \frac{dC_R}{dt} + \frac{dC_S}{dt} + \frac{dC_T}{dt} = 0$$

Sustituyendo en esta ecuación (2), (3) y (4):

$$\frac{dC_A}{dt} + k_1 C_A - k_2 C_R + k_2 C_R + k_3 C_A = 0$$

de donde:

$$\frac{dC_A}{dt} + (k_1 + k_3) C_A = 0$$

o bien

$$-\frac{dC_A}{C_A} = (k_1 + k_3) dt$$

cuya forma integrada conduce a:

$$C_A = C_{A0} e^{-(k_1 + k_3)t}$$

Sustituyendo esta ecuación en (2):

$$\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_{A0} e^{-(k_1+k_3)t} - k_2 C_A$$

o bien:

$$\frac{dC_A}{dt} + k_2 C_A = k_1 C_{A0} e^{-(k_1+k_3)t}$$

Ecuación diferencial lineal de primer orden, del tipo:

$$\frac{dy}{dx} + P(x)y = Q(x)$$

$$\begin{aligned} y &= C_A \\ x &= t \end{aligned}$$

$$P(x) = k_2$$

$$Q(x) = k_1 C_{A0} e^{-(k_1+k_3)x}$$

cuya solución general es:

$$y = e^{-\int P dx} \left[\int Q e^{\int P dx} dx + C \right]$$

es decir:

$$\begin{aligned} y &= e^{-k_2 x} \left[k_1 C_{A0} \int e^{-(k_1+k_3)x} e^{k_2 x} dx + C \right] \\ &= e^{-k_2 x} \left[-\frac{k_1 C_{A0}}{k_1 - k_2 + k_3} e^{-(k_1 - k_2 + k_3)x} + C \right] \end{aligned}$$

$$\text{Para } t=0 \quad C_A = 0$$

de donde:

$$C = \frac{k_1 C_{A0}}{k_1 - k_2 + k_3}$$

y, por tanto:

$$C_A = \frac{k_1 C_{A0}}{k_1 - k_2 + k_3} e^{-k_2 t} \left[1 - e^{-(k_1 - k_2 + k_3)t} \right]$$

o bien:

$$C_A = \frac{k_1 C_{A0}}{k_1 - k_2 + k_3} \left[e^{-k_2 t} - e^{-(k_1+k_3)t} \right]$$

El valor de C_e máximo se obtiene derivando esta expresión e igualándola a cero, lo que permite, en primer lugar, obtener el tiempo óptimo:

$$\frac{dC_e}{dt} = \frac{k_1 C_{A0}}{k_1 - k_2 + k_3} \left[-k_2 e^{-k_2 t} + (k_1 + k_3) e^{-(k_1 + k_3)t} \right] = 0$$

$$\frac{k_2}{k_1 + k_3} e^{-k_2 t_0} = e^{-(k_1 + k_3)t_0} \quad (5)$$

$$e^{(k_1 - k_2 + k_3)t_0} = \frac{k_1 + k_3}{k_2}$$

$$t_{opt} = \frac{\ln \frac{k_1 + k_3}{k_2}}{k_1 - k_2 + k_3}$$

como se quería demostrar.

Para obtener el valor de C_e máximo se sustituye esta expresión en la de C_e . Para facilitar los cálculos, se tendrá en cuenta que, según la ecuación (5) $(C_e)_{max}$ se puede poner de la forma:

$$(C_e)_{max} = \frac{k_1 C_{A0}}{k_1 - k_2 + k_3} \left[e^{-k_2 t_0} - \frac{k_2}{k_1 + k_3} e^{-k_2 t_0} \right]$$

Operando:

$$(C_e)_{max} = \frac{k_1 C_{A0}}{k_1 + k_3} e^{-k_2 t_0}$$

Sustituyendo ahora t_{opt} :

$$\begin{aligned} (C_e)_{max} &= \frac{k_1 C_{A0}}{k_1 + k_3} e^{-\frac{k_2}{k_1 - k_2 + k_3} \ln \frac{k_1 + k_3}{k_2}} \\ &= \frac{k_1 C_{A0}}{k_1 + k_3} e^{\ln \left(\frac{k_2}{k_1 + k_3} \right) \frac{k_2}{k_1 - k_2 + k_3}} \end{aligned}$$

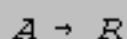
Operando, se llega finalmente a:

$$(C_a)_{\max} = \frac{k_1 C_{a0}}{k_1 + k_3} \left(\frac{k_2}{k_1 + k_3} \right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2 + k_3}}$$

Como se quería demostrar.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Autocatalítica

Durante un experimento se han obtenido los siguientes datos sobre la variación de la concentración del componente **A** con el tiempo, en un reactor de volumen constante en el que se desarrolla la reacción:



C_A (mol/l)	10	9	7,5	5	2	1	0
t (s)	0	4	6	8	10	12	16

Indicar cuál de los siguientes modelos puede ajustarse a dichos datos, en principio:

- Reacción monomolecular irreversible de primer orden.
- Reacción bimolecular reversible de segundo orden.
- Reacción autocatalítica.
- Para el modelo elegido, ¿qué datos serían necesarios o qué pruebas deberían realizarse para comprobar la hipótesis definitivamente?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Página 6](#)

- a.) No ajusta
- b.) No ajusta
- c.) Ajusta mediante la ecuación:

$$-r_A = 0,0535 C_A (10,15 - C_A)$$

d.) Si se hubiese contado con C_{R_0} , el cálculo del ajuste a la reacción autocatalítica hubiera sido más sencillo.

Para realizar el análisis comparativo de los distintos modelos, se utilizará el método diferencial, ya que con él se puede tratar la reacción autocatalítica con los datos disponibles.

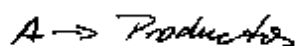
Por tanto, en primer lugar se realizará un ajuste por regresión de la curva $C_A - t$, que permite obtener:

$$C_A = a + bt^2 + ce^t + \frac{d}{t}$$

Derivando esta expresión:

$$\begin{aligned}\frac{dC_A}{dt} &= 2bt + ce^t - \frac{d}{t^2} = \\ &= At + Be^t + \frac{C}{x^2}\end{aligned}$$

a.) Reacción monomolecular irreversible de primer orden:



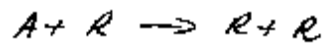
$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

La representación de la derivada frente a C_A daría una recta si este modelo ajustase a los datos. En este caso, ello no sucede, por lo que el modelo se descarta.

b.) Reacción bimolecular reversible de segundo orden:

Observando la tabla de datos se constata que a $t=16$ s, la concentración de A es nula, por lo que la reacción es irreversible y no puede tratarse de este modelo que, por consiguiente, también se descarta.

c) Reacción autocatalítica:



$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A C_R$$

Teniendo en cuenta que

$$C_A + C_R = C_0$$

se tendrá:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A (C_0 - C_A)$$

o bien:

$$\frac{-dC_A}{dt} = k C_0 C_A - k C_A^2$$

En este caso puede realizarse un ajuste por regresión múltiple del primer miembro frente a las variables C_A y C_A^2 , es decir:

$$Y = A x_1 + B x_2$$

Obteniéndose:

$$\begin{aligned} B &= -3,07 & k &= 3,07 \\ A &= 46,53 & C_0 &= 15,18 \end{aligned}$$

El coeficiente de correlación obtenido no es bueno ($r^2 = 0,9345$), pero mucho mejor que el obtenido para la reacción de primer orden. Ello induce a aplicar el método integral para este modelo, tomando como base aproximada el valor de C_0 obtenido, necesario para ajustar las ecuaciones.

La forma integrada para las reacciones autocatalíticas es:

$$\ln \frac{C_{A0}(C_0 - C_A)}{C_A(C_0 - C_{A0})} = C_0 k t$$

Representando el primer instante frente al tiempo se obtendría una recta si este modelo fuese correcto. Si se parte del valor de C_0 obtenido en el método diferencial ($C_0 = 15,18$), no se obtiene un buen ajuste, pero éste mejora considerablemente si se toma el valor de C_0 entre el citado y el mínimo ($C_0 = C_{A0}$). Tomando para obtener el mejor coeficiente de correlación, éste se obtiene para:

$$C_0 = 10,15$$

con $r^2 = 0,9978$, que se considera muy aceptable. En este caso, de la pendiente de la recta se obtiene:

$$k = 0,0535$$

y, por otro lado: $C_{R0} = C_0 - C_{A0} = 10,15 - 10 = 0,15$

Por tanto, los datos parecen ser consistentes con una cinética autocatalítica de reacción:

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = 0,0535 C_A (10,15 - C_A)$$

c.) Tal como se ha realizado el análisis de la reacción autocatalítica, los datos han sido suficientes. Sin embargo, si se hubiese contado con C_{R0} el proceso de cálculo hubiera sido mucho más sencillo, ya que se podría haber abordado el estudio directamente con el método integral, sin necesidad de tanteos.

TableCurve Numerical Summary

May 22, 1996 6:55 PM

Description: Clave problema: CQA04-24

X-Y Table Size: 7 Active Points: 5

X Variable: t (s)

Y Variable: C_A (mol/l)

File Source: CQA04-24.IN

Rank 7 Eqn 2568 $y=a+bx^2+cxpx+d/x$

r2	Coef Det	DF	Adj r2	Fit Std Err	F-value
0.9999995737	0.999998295			0.0044854364	782007.9304

Parm	Value	Std Error	t-value	95% Confidence Limits	
a	12.06097657	0.029660475	406.6346352	11.67853593	12.4434172
b	-0.09994223	0.000228751	-436.904863	-0.10289173	-0.09699274
c	2.3461e-05	9.12524e-08	257.0996936	2.22844e-05	2.46376e-05
d	-5.85035695	0.11394831	-51.3422004	-7.31960056	-4.38111334

Area Xmin-Xmax

38.443035781

Function min	X-Value	Function max	X-Value
0.6499498721	11.47033628	9.0005894955	4.0000069574
1st Deriv min	X-Value	1st Deriv max	X-Value
-1.538265848	9.1243947655	1.4603999029	12
2nd Deriv min	X-Value	2nd Deriv max	X-Value
-0.381425604	4.0000060736	3.6117303352	12

Soln Vector

Covar Matrix

GaussElim

LUDecomp

r2 Coef Det

DF Adj r2

Fit Std Err

0.9999995737

0.999998295

0.0044854364

Source

Sum of Squares

DF

Mean Square

F

Regr

47.19998

3

15.733327

1.56402e+06

Error

2.0119139e-05

2

1.005957e-05

Total

47.2

5

X Variable: t (s)

Xmin: 4

Xmax: 12

Xrange: 8

Xmean: 8

Xstd: 3.1622776602

Xmedian: 8

X@Ymin: 12

X@Ymax: 4

X@Yrange: 8

Y Variable: C_A (mol/l)

Ymin: 1

Ymax: 9

Yrange: 8

Ymean: 4.9

Ystd: 3.4351128075

Ymedian: 5

Y@Xmin: 9

Y@Xmax: 1

Y@Xrange: 8

Clave problema: CQA04-24

Datos obtenidos de TABLECURVE

t (s)	C_A (mol/l)	Ajuste curva
0	10	$a \cdot x^0 = 12,06098$
4	9	$b \cdot x^2 = -0,09994$
6	7,5	$c \cdot \exp(x) = 2,35E-05$
8	5	$d \cdot (1/x) = -5,85036$
10	2	
12	1	Derivada -----
16	0	$A \cdot x^1 = -0,19988$
		$B \cdot \exp(x) = 2,35E-05$
		$C \cdot (1/x^2) = 5,850357$

dC_A/dt	C_A	C_A^2
ERR	0,000	0,0
4,33E-01	4,000	16,0
1,03E+00	6,000	36,0
1,44E+00	8,000	64,0
1,42E+00	10,000	100,0
-1,5E+00	12,000	144,0
-2,1E+02	16,000	256,0

Regression Output: Orden 1

Constant	104,19	
Std Err of Y Est	61,12	
R Squared	0,58	<----- mal ajuste
No. of Observations	6	
Degrees of Freedom	4	

X Coefficient(s)	-14,7779
Std Err of Coef.	6,326626

Regression Output: Autocatalítica

Constant	-153,306	
Std Err of Y Est	27,77314	
R Squared	0,934494	<----- mejor ajuste
No. of Observations	6	
Degrees of Freedom	3	

		C_o =	k =
X Coefficient(s)	46,52994	-3,06539	15,17911
Std Err of Coef.	15,42181	0,757574	3,065393

Clave problema: CQA04-24

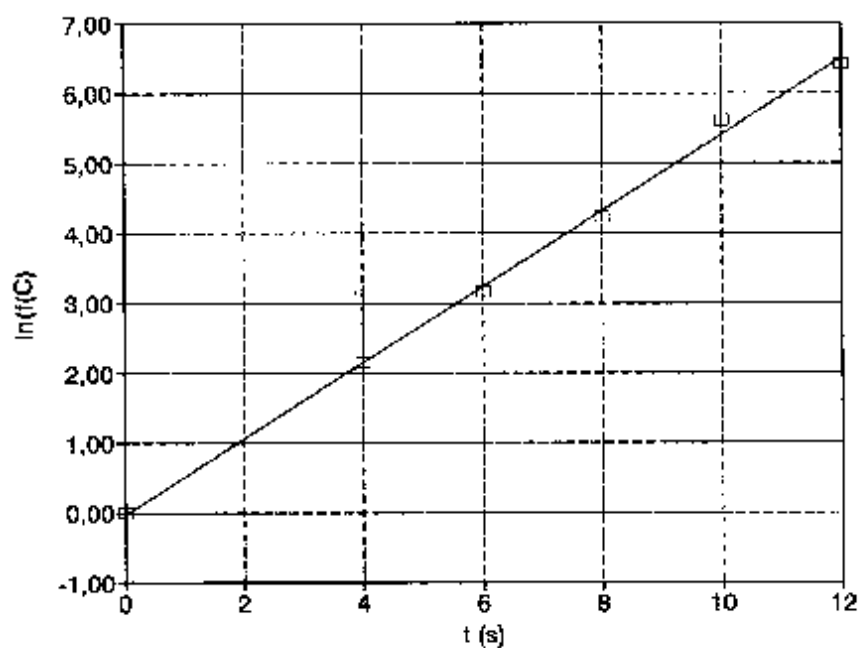
Método integral
Autocatalítica

	t (s)	C _A (mol/l)	ln(f(C))	(ln(f(C)))
	0	10	0,000	-0,030
	4	9	2,142	2,143
	6	7,5	3,159	3,229
C _o =	8	5	4,229	4,316
10,15	10	2	5,605	5,402
C _{Ao} =	12	1	6,413	6,489
10	16	0		

Regression Output:

Constant	-0,03046
Std Err of Y Est	0,122356
R Squared	0,997831
No. of Observations	6
Degrees of Freedom	4

X Coefficient(s)	0,543291051	k =	0,053526
Std Err of Coef.	0,012665036		



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Autocatalítica

La hidrólisis del acetato de metilo en disolución diluida es una reacción bimolecular autocatalítica irreversible. Si la concentración inicial del acetato es de 0,5 mol/l y la del ácido acético es de 0,05 mol/l, calcular:

- a) El coeficiente cinético de la reacción si se alcanza una conversión del 60% en 1 hora.
- b) El tiempo necesario para que la velocidad de reacción alcance un máximo.
- c) El valor de la velocidad en ese máximo.
- d) El tiempo de permanencia en el reactor que conducirá a un producto en el cual la concentración de ácido acético sea de 0,4 mol/l.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

a.) $k = 5,2 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

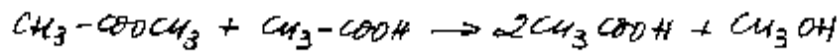
b.) $t_{\max} = 0,81 \text{ h}$

c.) $(-r_A)_{\min} = 0,393 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

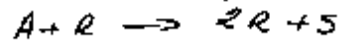
d.) $t = 1,148 \text{ h}$

CQA04-25
1/2

la reacción es:



que es autocatalítica del tipo:



cuya ecuación cinética, según dato del problema, es:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A C_R$$

Como la suma de los moles de A y R permanece constante a medida que desaparece A:

$$C_A + C_R = C_{A0} + C_{R0} = C_0$$

Luego la ecuación cinética podrá escribirse como:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A (C_0 - C_A)$$

Forma integrada:

$$\ln \frac{C_{A0}(C_0 - C_A)}{C_A(C_0 - C_{A0})} = C_0 k t$$

en forma de conversiones, considerando $M = \frac{C_{R0}}{C_{A0}}$:

$$\ln \frac{M + x_A}{M(1 - x_A)} = C_0 k t$$

Según los datos del problema:

$$C_{A0} = 0,5$$

$$C_{R0} = 0,05$$

luego

$$C_0 = 0,5 + 0,05 = 0,55$$

$$M = \frac{0,05}{0,5} = 0,1$$

2.) Para $t = 1 \text{ h}$
 $x = 0,6$

$$k = \frac{\ln \frac{0,1 + 0,6}{0,1(1 - 0,6)}}{(0,55)(1)} = 5,2 \frac{\text{h}}{\text{mol}}$$

b.) Cálculo del máximo de velocidad:

$$\frac{d}{dt}(-r_A) = k C_0 - 2k C_A = 0$$

de donde $\left(C_A = \frac{C_0}{2}\right)_{r=\max}$

o bien $(C_A = C_E)_{r=\max}$

Sustituyendo en la ecuación integrada:

$$\ln \frac{C_{A0} \left(C_0 - \frac{C_0}{2}\right)}{\frac{C_0}{2} (C_0 - C_{A0})} = C_0 k t_{\max}$$

de donde:

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{C_{A0}}{C_0 - C_{A0}}}{C_0 k} = \frac{\ln \frac{0,5}{0,55 - 0,5}}{(0,55)(5,2)} = 0,81 \text{ h}$$

c.) La velocidad en el máximo se obtendrá sustituyendo la concentración obtenida en b.) en la ecuación cinética:

$$\begin{aligned} (-r_A)_{\max} &= k C_A (C_0 - C_A) = k \frac{C_0}{2} \left(C_0 - \frac{C_0}{2}\right) = \\ &= \frac{k C_0^2}{4} = \frac{(5,2)(0,55)^2}{4} = 0,393 \frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{h}} \end{aligned}$$

d.) Si $C_E = 0,4 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$:

$$C_A = C_0 - C_E = 0,55 - 0,40 = 0,15$$

Sustituyendo en la ecuación integrada:

$$t = \frac{\ln \frac{0,5(0,55 - 0,15)}{0,15(0,55 - 0,15)}}{(0,55)(5,2)} = 1,148 \text{ h}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples paralelo

El compuesto **A** a temperatura elevada reacciona por dos mecanismos diferentes para dar los compuestos **B** y **C**. Se ha realizado un ensayo en reactor discontinuo e isoterma, obteniéndose los siguientes datos:

C_A (mol/l)	C_B (mol/l)	C_C (mol/l)	t (min)
4,00	0	0	0
3,00	0,62	0,38	6
2,50	0,92	0,58	12
2,10	1,17	0,73	18
1,80	1,35	0,85	24
1,50	1,54	0,96	32
1,20	1,72	1,08	45
1,00	1,85	1,15	60
0,70	2,03	1,27	90

Indíquese la posible cinética de ambas reacciones:

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$r_B = 0,08 \text{ Ca}^2$$

$$r_C = 0,005 \text{ Ca}^2$$

QAD4 26
1/6

Para el esquema de reacción:



se tienen las siguientes ecuaciones cinéticas:

$$r_B = \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A^a$$

$$r_C = \frac{dC_C}{dt} = k_2 C_A^b$$

o bien:

$$\frac{dC_B}{dC_C} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{(a-b)}$$

Si ambas reacciones fuesen del mismo orden, es decir, $a=b$, se tendría:

$$\frac{dC_B}{dC_C} = \frac{k_1}{k_2}$$

o bien integrando:

$$C_B - C_{B0} = \frac{k_1}{k_2} (C_C - C_{C0})$$

Teniendo en cuenta que según los datos experimentales, $C_{B0} = C_{C0} = 0$, la ecuación puede simplificarse a:

$$C_B = \frac{k_1}{k_2} C_C$$

Es decir, si se representa C_B frente a C_C y se obtiene una recta, podrá afirmarse que las reacciones son del mismo orden, obteniéndose de su pendiente la relación entre los coeficientes cinéticos.

La gráfica adjunta muestra dicha representación, que confirma la hipótesis establecida y, por tanto:

$$a = b$$

$$\frac{k_1}{k_2} = 1,598$$

Para determinar el orden global y el valor de los coeficientes cinéticos habrá que someter ahora la concentración de A al método integral.

Como los órdenes son iguales:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^a + k_2 C_A^a = (k_1 + k_2) C_A^a$$

Como a es desconocido, se representarán los casos más sencillos, buscando el mejor ajuste de los datos experimentales.

Suponiendo reacción de primer orden, la ecuación integrada sería:

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = (k_1 + k_2)t$$

Es decir, representando el primer miembro frente al tiempo, se obtendría una recta de pendiente $(k_1 + k_2)$. En la gráfica adjunta se muestra este ajuste, que no es muy satisfactorio, por lo que se supone un nuevo orden.

Suponiendo la reacción de segundo orden, la ecuación cinética sería:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = (k_1 + k_2)t$$

Es decir, representando el primer miembro frente al tiempo, se obtendría una recta de pendiente $(k_1 + k_2)$.

En la gráfica adjunta se muestra este ajuste, que es bueno, por lo que puede obtenerse de su pendiente:

$$k_1 + k_2 = 0,0130$$

Resolviendo el sistema:

$$\frac{k_1}{k_2} = 1,598$$

$$k_1 + k_2 = 0,0130$$

Se obtendrá:

$$k_1 = 0,008 \frac{l}{mol \cdot min}$$

$$k_2 = 0,005 \frac{l}{mol \cdot min}$$

Siendo, por tanto, las ecuaciones cinéticas:

$$r_B = 0,008 Ca^2$$

$$r_C = 0,005 Ca^2$$

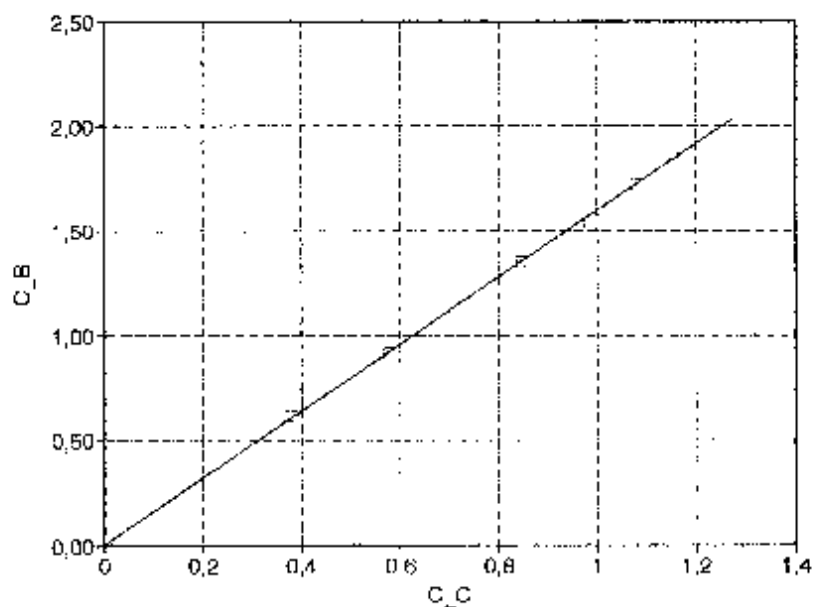
Clave problema: CQA04-26

C_A (mol/l)	C_B (mol/l)	C_C (mol/l)	t (min)	[C_B] (mol/l)
4	0	0	0	0,001751
3	0,62	0,38	6	0,608895
2,5	0,92	0,58	12	0,928445
2,1	1,17	0,73	18	1,168108
1,8	1,35	0,85	24	1,359837
1,5	1,54	0,96	32	1,53559
1,2	1,72	1,08	45	1,72732
1	1,85	1,15	60	1,839162
0,7	2,03	1,27	90	2,030892

Regression Output:

Constant	0,001751
Std Err of Y Est	0,008361
R Squared	0,999854
No. of Observations	9
Degrees of Freedom	7

X Coefficient(s)	1,597749
Std Err of Coef.	0,007291



CQA04-26
5/6

Clave problema: CQA04-26

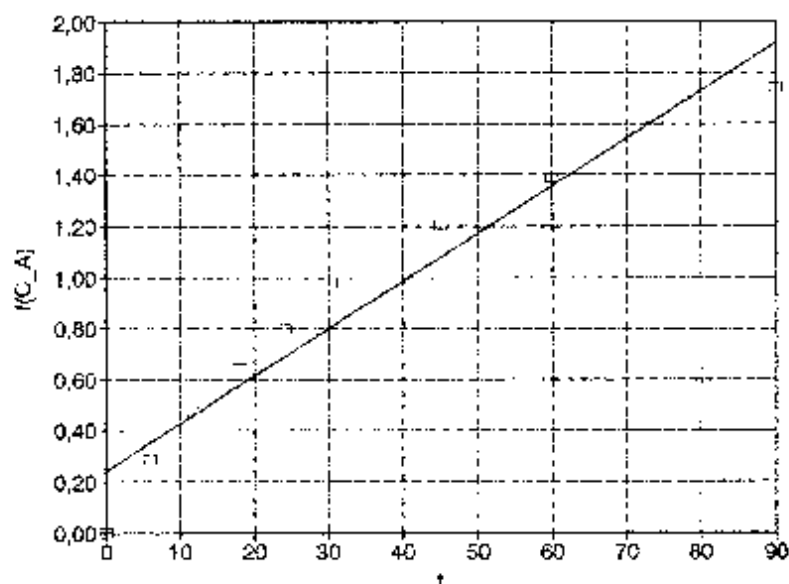
Primer Orden

C_A (mol/l)	f(C_A)	t (min)	[f(C_A)]
4	0	0	0,242225
3	0,28768	6	0,353749
2,5	0,47	12	0,465274
2,1	0,64436	18	0,576799
1,8	0,79851	24	0,688323
1,5	0,98083	32	0,837023
1,2	1,20397	45	1,078659
1	1,38629	60	1,357471
0,7	1,74297	90	1,915094

Regression Output:

Constant	0,242225
Std Err of Y Est	0,14472
R Squared	0,940244
No. of Observations	9
Degrees of Freedom	7

X Coefficient(s)	0,018587
Std Err of Coef.	0,001771



CQA04 - 2.6
6/6

Clave problema: CQA04-26

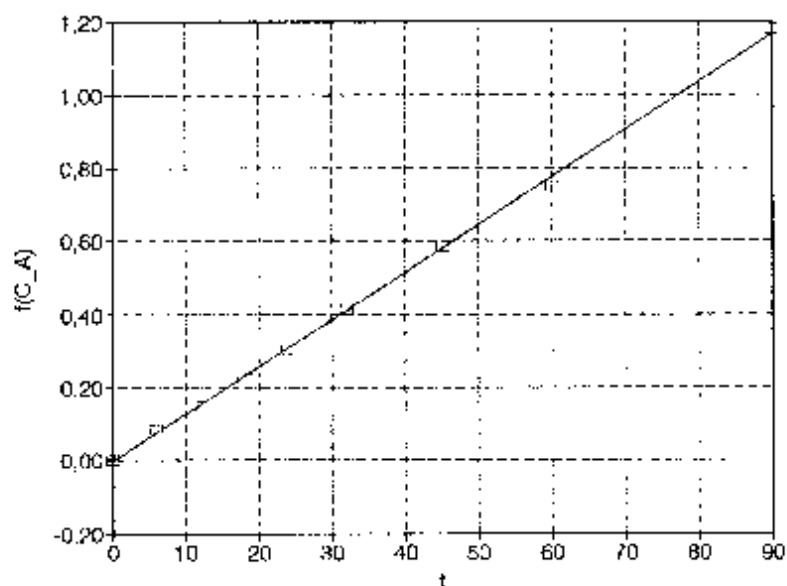
Segundo Orden

C_A (mol/l)	f(C_A)	t (min)	[f(C_A)]
4	0	0	-0,00307
3	0,08333	6	0,074728
2,5	0,15	12	0,152525
2,1	0,22619	18	0,230321
1,8	0,30556	24	0,308118
1,5	0,41667	32	0,411846
1,2	0,58333	45	0,580405
1	0,75	60	0,774897
0,7	1,17857	90	1,163879

Regression Output:

Constant	-0,00307
Std Err of Y Est	0,011838
R Squared	0,999127
No. of Observations	9
Degrees of Freedom	7

X Coefficient(s)	0,012966
Std Err of Coef.	0,000145



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples serie

Se desea conocer la cinética del conjunto de reacciones en serie:



Para ello se ha realizado un ensayo en un reactor discontinuo isoterma, del que se han obtenido los resultados recogidos en la siguiente tabla:

C_A (mol/l)	C_R (mol/l)	C_S (mol/l)	t (min)
5,00	0	0	0
4,00	0,95	0,05	45
3,60	1,27	0,13	65
3,00	1,69	0,31	100
2,50	1,96	0,54	140
2,00	2,18	0,82	185
1,50	2,31	1,19	240
1,00	2,26	1,74	325
0,80	2,16	2,04	370

Indíquese el orden y el coeficiente cinético de cada reacción a la temperatura del ensayo.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Página 6](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

Ambas reacciones de primer orden irreversibles:

$$k_1 = 0,005 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 0,0033 \text{ min}^{-1}$$

En principio habrá que suponer un orden para las reacciones:



Se supondrá que ambas son de primer orden irreversibles, con lo cual, las ecuaciones cinéticas serán:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R$$

Para la primera reacción se puede aplicar fácilmente el método integral, obteniéndose la ecuación integrada:

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k_1 t$$

Representando el primer miembro frente al tiempo se obtendrá una recta de pendiente k_1 . El ajuste por regresión lineal muestra un excelente coeficiente de correlación, lo que confirma la hipótesis de que la primera reacción es de primer orden, con un coeficiente cinético:

$$k_1 = 0,005 \text{ min}^{-1}$$

La integración del sistema de ecuaciones diferenciales, teniendo en cuenta que $C_{R0} = C_{S0} = 0$ lleva a las ecuaciones:

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (1)$$

$$\frac{C_S}{C_{A0}} = 1 + \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \quad (2)$$

Estas ecuaciones no pueden ser linealizadas para poder representar los datos, por lo que habrá que encontrar un método alternativo de confirmar la hipótesis de primer orden y obtener k_2 .

Si se representa C_p frente al tiempo se observa que se produce un máximo de concentración, aproximadamente a:

$$t_m = 240 \text{ min}$$

Aplicando la condición de máximo a la reacción de C_p (derivando e igualando a cero) se tendrá:

$$-k_1 e^{-k_1 t_m} + k_2 e^{-k_2 t_m} = 0$$

de donde:

$$k_2 = k_1 e^{-k_1 t_m} e^{k_2 t_m}$$

Siendo:

$$t_m = 240 \text{ min}$$

$$k_1 = 0,005 \text{ min}^{-1}$$

se tendrá:

$$k_2 = 0,00151 e^{240 k_2}$$

Resolviendo esta ecuación por iteración directa ($k_{2i} = 0,0025$) se obtiene:

$$k_2 = 0,0033 \text{ min}^{-1}$$

Para confirmar la hipótesis de que la segunda reacción es también de primer orden, se pueden calcular ahora los valores teóricos de C_p y t_m mediante las ecuaciones (1) y (2), representándolos frente a los correspondientes valores experimentales.

Los gráficos adjuntos muestran estas representaciones, cuyos ajustes por regresión lineal presentan coeficientes de correlación muy altos, lo que corrobora la hipótesis planteada y, por tanto, el coeficiente cinético obtenido.

Clave problema: CQA04-27

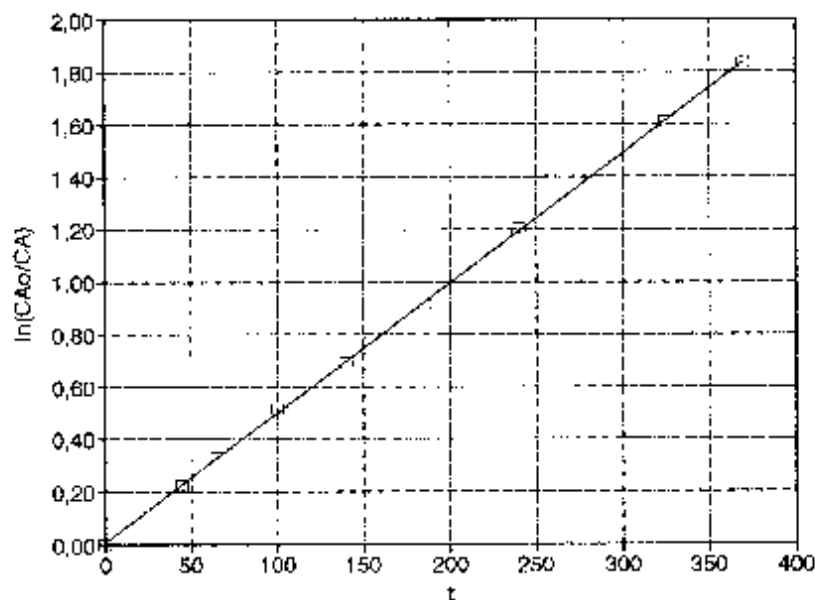
C_A (mol/l)	C_R (mol/l)	C_S (mol/l)	t (min)	ln(CA ₀ /C	[f(C_A)]
5	0	0	0	0	0,004783
4	0,95	0,05	45	0,223144	0,227483
3,6	1,27	0,13	65	0,328504	0,32646
3	1,69	0,31	100	0,510826	0,499671
2,5	1,96	0,54	140	0,693147	0,697626
2	2,18	0,82	185	0,916291	0,920326
1,5	2,31	1,19	240	1,203973	1,192515
1	2,26	1,74	325	1,609438	1,61317
0,8	2,16	2,04	370	1,832581	1,835869

Regression Output:

Constant	0,004783
Std Err of Y Est	0,007198
R Squared	0,999886
No. of Observations	9
Degrees of Freedom	7

X Coefficient(s) 0,004949
Std Err of Coef. 2E-05

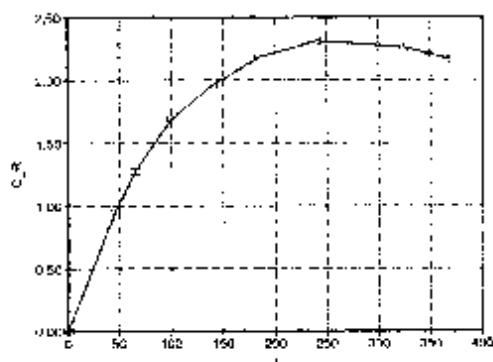
k_1 = 0,005



Clave problema: CQA04-27

$C_{Ao} = 5$

C_R (mol/l)	t (min)
0	0
0,95	45
1,27	65
1,69	100
1,96	140
2,18	185
2,31	240
2,26	325
2,16	370



k_2 a partir de la gráfica (máximo)

$t_m = 240$

$k_1 = 0,00495$

$f(k_2) = 0,001509$

Tanteo:

k_2 Supuesto	k_2 Calculado	k_2 Supuesto	k_2 Calculado	
0,0025	0,00275	0,00345	0,003454	
0,00275	0,00292	0,003454	0,003457	
0,002919	0,00304	0,003457	0,003459	
0,003041	0,00313	0,003459	0,003461	
0,00313	0,0032	0,003461	0,003463	
0,003199	0,00325	0,003463	0,003464	
0,003251	0,00329	0,003464	0,003466	
0,003293	0,00333	0,003466	0,003467	
0,003326	0,00335	0,003467	0,003467	
0,003352	0,00337	0,003467	0,003468	
0,003374	0,00339	0,003468	0,003469	
0,003391	0,0034	0,003469	0,003469	
0,003405	0,00342	0,003469	0,00347	
0,003417	0,00343	0,00347	0,00347	
0,003426	0,00343	0,00347	0,00347	
0,003434	0,00344	0,00347	0,00347	
0,00344	0,00345	0,00347	0,003471	
0,003446	0,00345	0,003471	0,003471	$k_2 = 0,003293$

Clave problema: CQA04-27

C_Ao = 5

k_1 = 0,00495

k_2 = 0,00329

Confirmación de los valores obtenidos (C_R)

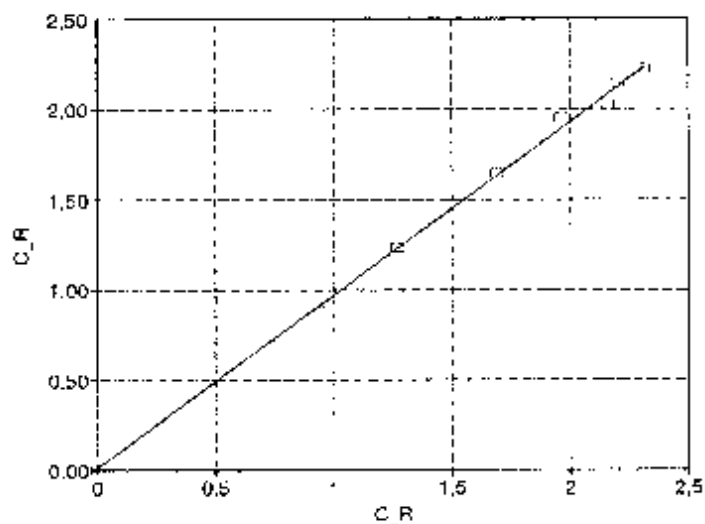
t (min)	C_R Exptal.	C_R Calc.	[C_R] Calc.
0	0	0	0,011846
45	0,95	0,925239	0,9223
65	1,27	1,231035	1,228979
100	1,69	1,640606	1,631496
140	1,96	1,949937	1,890256
370	2,16	2,024256	2,08193
185	2,18	2,14414	2,101098
325	2,26	2,132749	2,177768
240	2,31	2,223398	2,225686

Regression Output:

Constant	0,011846
Std Err of Y Est	0,039657
R Squared	0,997511
No. of Observations	9
Degrees of Freedom	7

X Coefficient(s) 0,958372

Std Err of Coef. 0,018096



Clave problema: CQA04-27

C_Ao = 5

Confirmación de los valores obtenidos (C_S)

k_1 = 0,00495

k_2 = 0,00329

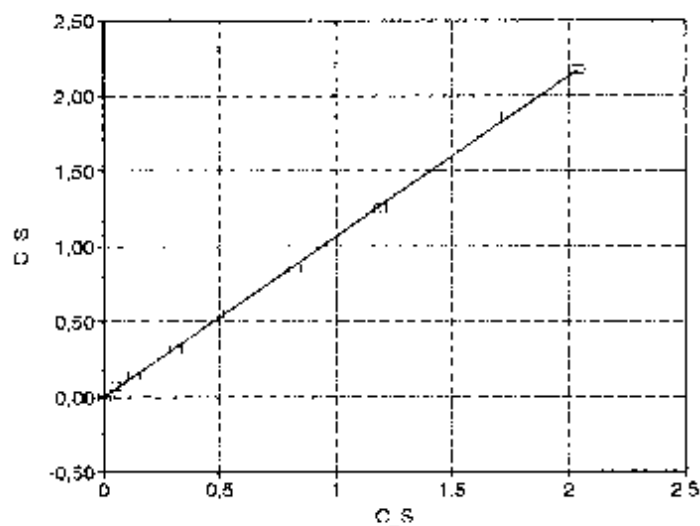
t (min)	C_S Exptal.	C_S Calc.	[C_S] Calc.
0	0	0	-0,00494
45	0,05	0,072985	0,048357
65	0,13	0,144305	0,133628
100	0,31	0,311199	0,325489
140	0,54	0,549303	0,570644
185	0,82	0,854364	0,869094
240	1,19	1,252042	1,263474
325	1,74	1,866199	1,849714
370	2,04	2,174547	2,169482

Regression Output:

Constant	-0,00494
Std Err of Y Est	0,017111
R Squared	0,999601
No. of Observations	9
Degrees of Freedom	7

X Coefficient(s) 1,065892

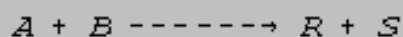
Std Err of Coef. 0,008051



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Catalizada

La reacción:



tiene una cinética de primer orden en el reactivo **B**. Para aumentar su velocidad se puede hacer uso de un catalizador **C**.

Los ensayos cinéticos se han realizado a temperatura constante en un reactor discontinuo. Las concentraciones iniciales de **A** y **B** son 2 y 1 mol/l, respectivamente. La concentración de catalizador se ha variado en cada ensayo, habiéndose obtenido los datos de C_B y tiempo que se muestran en la siguiente tabla:

$C_C = 0$		$C_C = 0,05$		$C_C = 0,1$		$C_C = 0,2$		$C_C = 0,25$	
C_B mol/l	t (min)	C_B mol/l	t (min)	C_B mol/l	t (min)	C_B mol/l	t (min)	C_B mol/l	t (min)
1,0	0	1,0	0	1,0	0	1,0	0	1,0	0
0,8	45	0,8	4	---	---	---	---	---	---
0,6	102	0,6	9	0,6	5	---	---	---	---
0,4	183	0,4	17	0,4	9	0,3	6	0,46	3
0,2	320	0,2	29	0,2	15	0,2	8	---	---
0,1	460	0,1	42	0,1	22	0,1	11	0,1	9

Indíquese el valor del coeficiente cinético de las reacciones catalizada y no catalizada.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Página 6](#)

[Página 7](#)

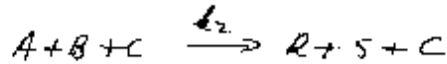
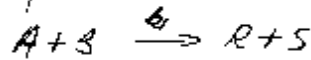
[Página 8](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$k_1 = 0,005 \text{ min}^{-1} \text{ (no catalizada)}$$

$$k_2 = 1,007 \text{ l/mol}\cdot\text{min} \text{ (catalizada)}$$

Al tratarse de una reacción catalizada, pueden escribirse las siguientes reacciones estequiométricas:



Como la reacción es de primer orden respecto a B, se tendrán las siguientes ecuaciones cinéticas:

$$-\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_B$$

$$-\frac{dC_B}{dt} = k_2 C_B C_C$$

suponiendo que la reacción es también de primer orden respecto al catalizador.

Como ambas reacciones se producen de forma simultánea, y la concentración de catalizador es constante:

$$-\frac{dC_B}{dt} = (k_1 + k_2 C_C) C_B$$

cuya forma integrada será:

$$\ln \frac{C_{B0}}{C_B} = (k_1 + k_2 C_C) t$$

La representación del primer miembro frente al tiempo permitirá comprobar el ajuste del modelo propuesto a los datos experimentales y obtener el coeficiente cinético global a partir de la pendiente de la recta, una para cada concentración de catalizador.

CDA04-28

2.4

Realizando los respectivos ajustes por regresión lineal y representación gráfica correspondiente se obtienen los datos adjuntos, que se resumen en la tabla $C_c - k'$.

Teniendo en cuenta que:

$$k' = k_1 + k_2 C_c$$

representando los valores obtenidos para k' frente a C_c se obtendrá una recta, de cuya pendiente se podrá obtener k_2 y cuya ordenada en el origen es k_1 (k' para $C_c = 0$).

El ajuste por regresión lineal de estos datos, con un excelente coeficiente de correlación, permite obtener:

$$k_1 = 0,005 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 1,007 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{min}}$$

QA04-28

3.2

Clave problema: CQA04-28

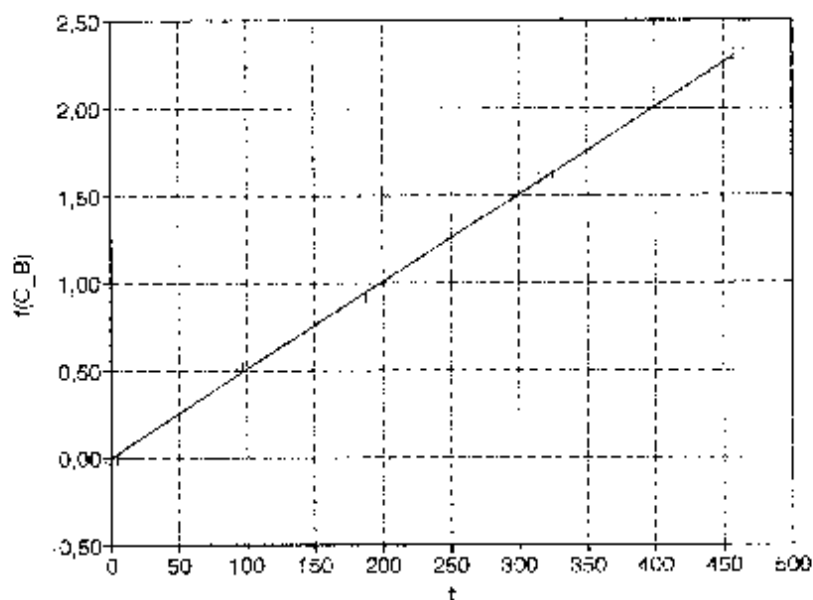
C_C = 0

C_B (mol/l)	t (min)	f(C_B)	{f(C_B)} (mol/l)
1	0	0	-0,00055
0,8	45	0,223144	0,225078
0,6	102	0,510826	0,51088
0,4	183	0,916291	0,917019
0,2	320	1,609438	1,603946
0,1	460	2,302585	2,305915

Regression Output:

Constant -0,00055
 Std Err of Y Est 0,003385
 R Squared 0,999988
 No. of Observations 6
 Degrees of Freedom 4

X Coefficient(s) 0,005014 k_1 = 0,005014
 Std Err of Coef. 8,61E-06



CQA04-28
4.8

Clave problema: CQA04-28

$C_C = 0,05$

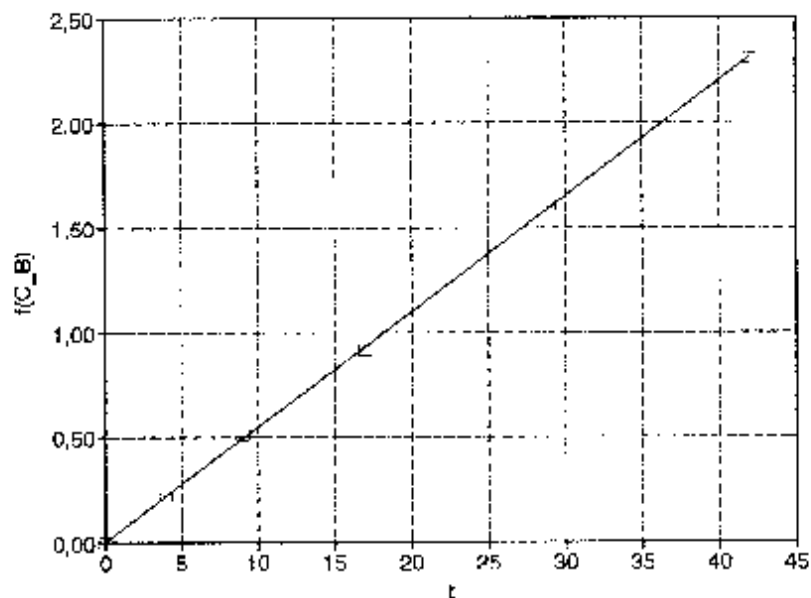
C_B (mol/l)	t (min)	$f(C_B)$	$\{f(C_B)\}$ (mol/l)
1	0	0	0,00354
0,8	4	0,228144	0,222987
0,6	9	0,510826	0,497296
0,4	17	0,916291	0,936191
0,2	29	1,609438	1,594533
0,1	42	2,302585	2,307736

Regression Output:

Constant	0,00354
Std Err of Y Est	0,014494
R Squared	0,999784
No. of Observations	6
Degrees of Freedom	4

X Coefficient(s) 0,054862
Std Err of Coef. 0,000403

$k' = 0,054862$



CQA04-28

~ 5

Clave problema: CQA04-28

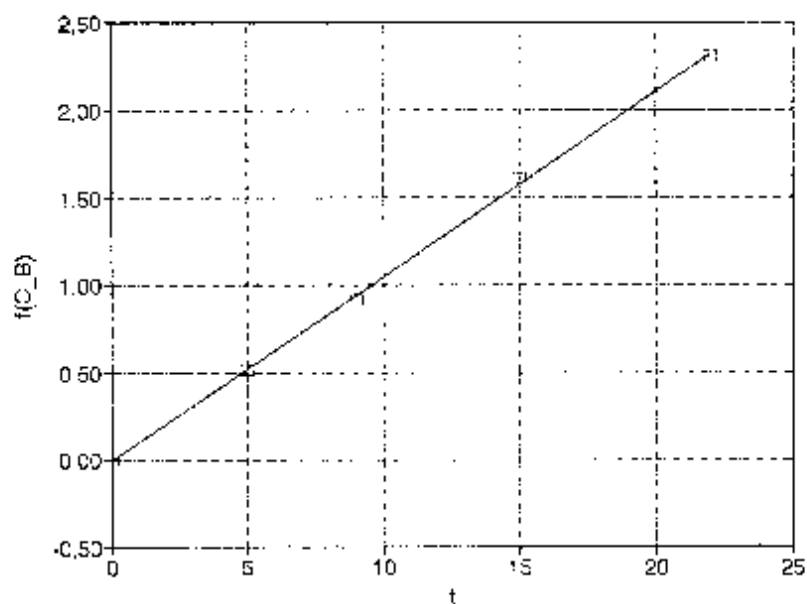
C_C = 0,1

C _B (mol/l)	t (min)	f(C _B)	[f(C _B) (mol/l)]
1	0	0	-0,00961
0,6	5	0,510826	0,518548
0,4	9	0,916291	0,941071
0,2	15	1,609438	1,574856
0,1	22	2,302585	2,314271

Regression Output:

Constant -0,00961
 Std Err of Y Est 0,026448
 R Squared 0,999362
 No. of Observations 5
 Degrees of Freedom 3

X Coefficient(s) 0,105631 k' = 0,105631
 Std Err of Coef. 0,00154



CQA04-28

n 3

Clave problema: CQA04-28

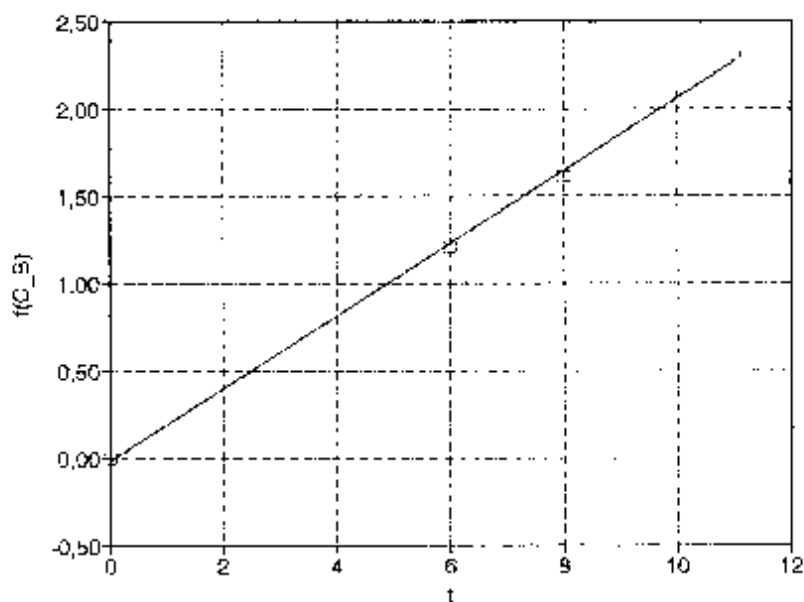
C_C = 0,2

C_B (mol/l)	t (min)	f(C_B)	[f(C_B)] (mol/l)
1	0	0	-0,01953
0,3	6	1,203973	1,227058
0,2	8	1,609438	1,642588
0,1	11	2,302585	2,265884

Regression Output:

Constant	-0,01953
Std Err of Y Est	0,04099
R Squared	0,998799
No. of Observations	4
Degrees of Freedom	2

X Coefficient(s) 0,207765 k' = 0,207765
Std Err of Coef. 0,005094



CQA04-28

7/8

Clave problema: CQA04-28

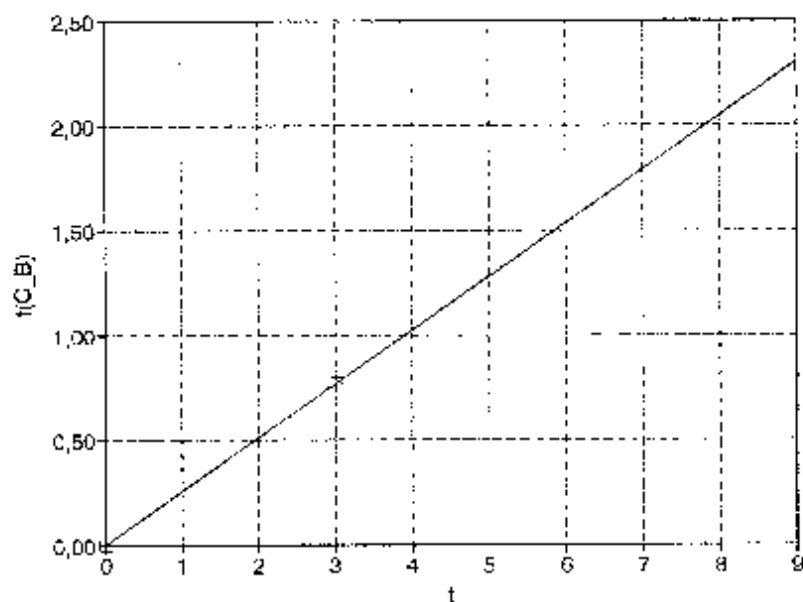
$C_C = 0,25$

C_B (mol/l)	t (min)	$f(C_B)$	$[f(C_B)]$ (mol/l)
1	0	0	0,003857
0,46	3	0,776529	0,770743
0,1	9	2,302585	2,304514

Regression Output:

Constant 0,003857
Std Err of Y Est 0,007216
R Squared 0,999981
No. of Observations 3
Degrees of Freedom 1

X Coefficient(s) 0,255628 $k' = 0,255628$
Std Err of Coef. 0,001114



Clave problema: CQA04-28

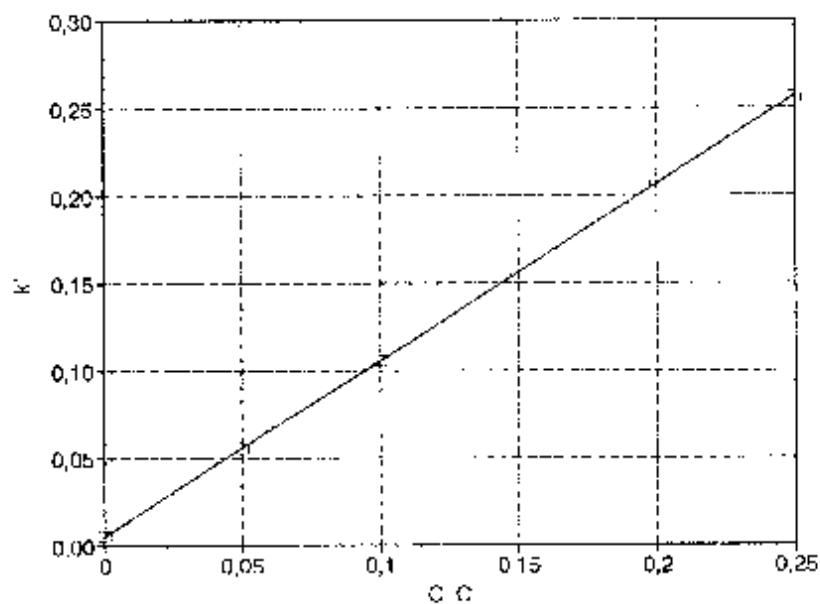
Representación de las constantes:

C _c (mol/l)	k' (min)	[k'] (min)
0	0,00501	0,004948
0,05	0,05486	0,055294
0,1	0,10563	0,105641
0,2	0,20777	0,206335
0,25	0,25563	0,256682

Regression Output:

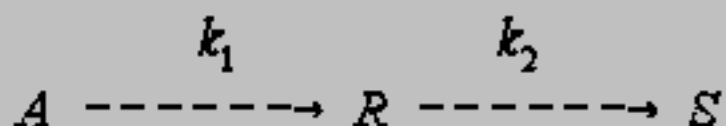
Constant	0,004948	k ₁ = 0,004948
Std Err of Y Est	0,001056	(C _c =0) 0,005014
R Squared	0,999923	
No. of Observations	5	
Degrees of Freedom	3	

X Coefficient(s)	1,006937	k ₂ = 1,006937
Std Err of Coef.	0,005094	



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples serie

Para las reacciones elementales en serie:



con $k_1 = k_2$ y a $t = 0$:

$$\begin{aligned} C_A &= C_{A0} \\ C_R &= 0 \\ C_S &= 0 \end{aligned}$$

Encontrar el máximo de concentración de **R** y cuándo se alcanza.

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$\left(\frac{C_R}{C_{H_2O}}\right)_{\max} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right) \frac{k_2}{k_2 - k_1}$$

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}$$

QA404-29
1/3

Como las reacciones son elementales, las ecuaciones cinéticas serán:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$$

$$r_2 = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R$$

$$r_3 = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R$$

Integrando la primera:

$$-\frac{dC_A}{C_A} = k_1 dt$$

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -k_1 t$$

$$C_A = C_{A0} e^{-k_1 t}$$

Substituyendo en la segunda:

$$\frac{dC_R}{dt} + k_2 C_R = k_1 C_{A0} e^{-k_1 t}$$

Ecuación diferencial lineal de primer orden del tipo:

$$\frac{dC_R}{dt} + P(t) C_R = Q(t)$$

cuya solución es:

$$C_R = e^{-\int P dt} \left[\int Q e^{\int P dt} dt + c \right]$$

Como:

$$P = k_2$$

$$Q = k_1 C_{A0} e^{-k_1 t}$$

se tendrá:

$$C_R = e^{-k_2 t} \left[\int k_1 C_{A0} e^{-k_1 t} e^{k_2 t} dt + C \right] =$$
$$= e^{-k_2 t} \left[\frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)t} + C \right]$$

Para $t=0$, $C_R=0$, con lo cual:

$$C = -\frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1}$$

Por tanto:

$$C_R = e^{-k_2 t} \left[\frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)t} - \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} \right]$$

o bien:

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Derivando esta ecuación respecto al tiempo e igualando a cero para obtener el máximo:

$$-k_1 e^{-k_1 t_{\max}} + k_2 e^{-k_2 t_{\max}} = 0$$

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{(-k_1 + k_2) t_{\max}}$$

o bien:

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}$$

Sustituyendo en las ecuaciones de la concentración:

$$(C_R)_{\max} = e^{-k_2 t_{\max}} \left[\frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} \frac{k_2}{k_1} - \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} \right]$$

CRA04-29

3/3

$$\left(\frac{C_R}{C_{R0}}\right)_{\min} = e^{-k_2 t_{\max}}$$

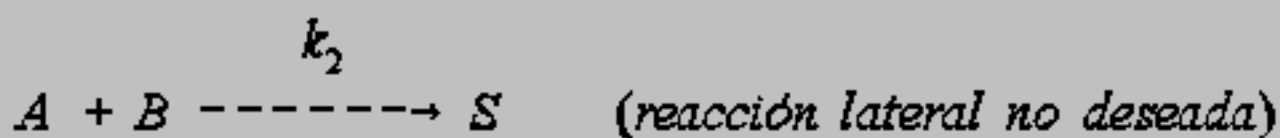
$$\ln \left(\frac{C_R}{C_{R0}}\right)_{\min} = -k_2 t_{\max} = -\frac{k_2}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \ln \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$$

de donde:

$$\left(\frac{C_R}{C_{R0}}\right)_{\min} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples paralelo

A las reacciones competitivas en fase líquida:



le corresponden las ecuaciones cinéticas:

$$r_R = 1,0 C_A^{1,5} C_B^{0,3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$r_S = 1,0 C_A^{0,5} C_B^{1,8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Calcúlense las concentraciones de **R** y **S** en el producto para una conversión del 90%, cuando la carga inicial se obtiene mezclando cantidades iguales de **A** y **B** puros con una concentración de 20 mol/l cada una.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$C_R = 2,86 \text{ mol/l}$$

$$C_S = 6,14 \text{ mol/l}$$

CRA04-30
1/2

De las ecuaciones cinéticas, como $k_1 = k_2 = 1$

$$\frac{dC_E}{dt} = C_A^{1,5} C_B^{0,3}$$

$$\frac{dC_S}{dt} = C_A^{0,5} C_B^{1,8}$$

A partir del esquema de reacción puede observarse:

$$-\frac{dC_A}{dt} = C_A^{1,5} C_B^{0,3} + C_A^{0,5} C_B^{1,8}$$

El rendimiento del producto será:

$$Y_{E/A} = \frac{dC_E}{-dC_A} = \frac{C_A^{1,5} C_B^{0,3}}{C_A^{1,5} C_B^{0,3} + C_A^{0,5} C_B^{1,8}} = \frac{1}{1 + C_A^{-1} C_B^{1,5}}$$

} el rendimiento en impurezas:

$$Y_{S/A} = \frac{dC_S}{-dC_A} = \frac{C_A^{0,5} C_B^{1,8}}{C_A^{1,5} C_B^{0,3} + C_A^{0,5} C_B^{1,8}} = \frac{1}{C_A C_B^{-1,5} + 1}$$

Las concentraciones iniciales de los reactivos serán:

$$C_{A0} = C_{B0} = \frac{20}{2} = 10 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Como la relación entre los reactivos es equimolar y reaccionan en un mismo de forma equimolar, en cualquier momento, $C_A = C_B$, por lo que las ecuaciones anteriores quedan de la forma:

$$\frac{dC_E}{-dC_A} = \frac{1}{1 + C_A^{0,5}}$$

$$\frac{dC_S}{-dC_A} = \frac{1}{C_A^{-0,5} + 1}$$

CRA04-30
2/2

Integrando la primera para $C_{R0} = 0$

$$C_R = - \int \frac{dC_A}{1 + C_A^{0.5}}$$

$$\left. \begin{array}{l} C_A^{0.5} = x \\ C_A = x^2 \\ dC_A = 2x dx \end{array} \right\} C_R = - \int \frac{2x dx}{1+x}$$

$$\left. \begin{array}{l} 1+x = t \\ x = t-1 \\ dx = dt \end{array} \right\} C_R = - \int \frac{2(t-1)dt}{t} = -2 \int \left(dt - \frac{dt}{t} \right)$$

de donde:

$$C_R = 2 \left[\ln t - t \right]_{C_{A0}}^{C_A}$$

y, deshaciendo los cambios:

$$C_R = 2 \left[\ln \frac{1+C_A^{0.5}}{1+C_{A0}^{0.5}} - \left(C_A^{0.5} - C_{A0}^{0.5} \right) \right]$$

Por lo que:

$$C_R = 2 \left[\ln \frac{1+1^{0.5}}{1+10^{0.5}} - \left(1^{0.5} - 10^{0.5} \right) \right] = 2,86 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Para calcular la concentración de S es más sencillo que integrar la ecuación de rendimiento, realizar un balance de materia:

$$C_{A0} = C_A + C_R + C_S$$

de donde:

$$10 = 1 + 2,86 + C_S$$

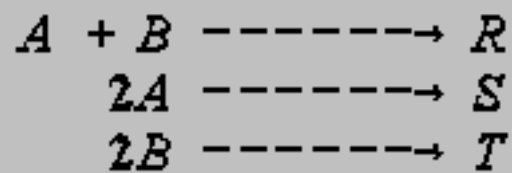
y, por tanto:

$$C_S = 6,14 \text{ mol/L}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples paralelo

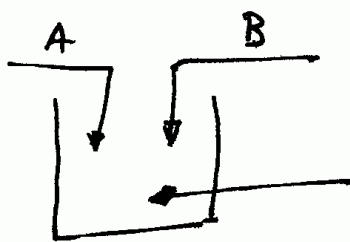
Utilizando cargas separadas de **A** y **B**, esquematizar el modelo de contacto que mejor favorezca la formación de producto **R** en un reactor discontinuo para el siguiente esquema de reacciones elementales:



RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Volver al enunciado del problema](#)



Añadir A y B lentamente,
llenando el reactor

QRA04-31

1/1

Como las reacciones son elementales:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_B$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_2 C_A^2$$

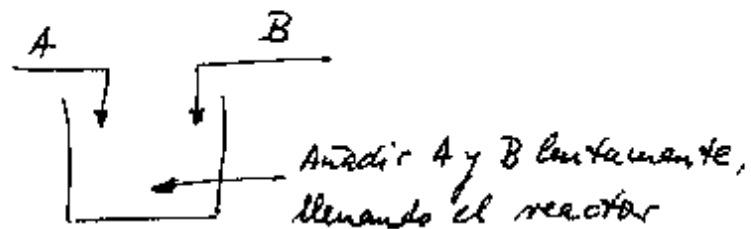
$$\frac{dC_C}{dt} = k_3 C_B^2$$

Reacción deseada:

A orden bajo $\rightarrow$ C_A bajo

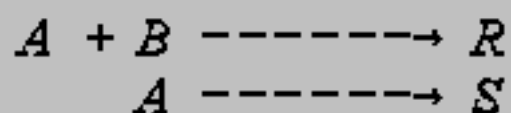
B orden bajo $\rightarrow$ C_B bajo

Modelo de contacto:



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples paralelo

Utilizando carcas separadas de **A** y **B**, esquematizar el modelo de contacto que mejor favorezca la formación de producto **R** en un reactor discontinuo para el siguiente esquema de reacciones elementales:

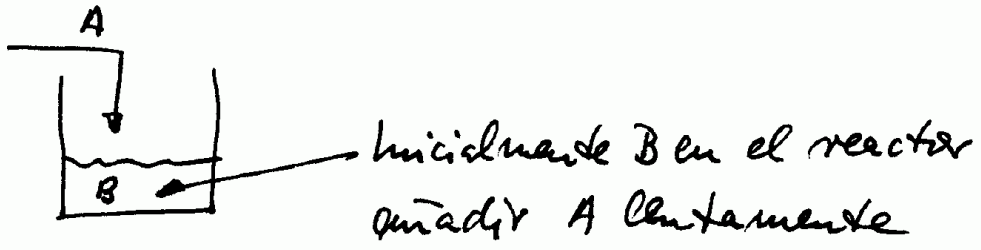


[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)



CPADY-32

1/1

Como las reacciones son elementales:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_B$$

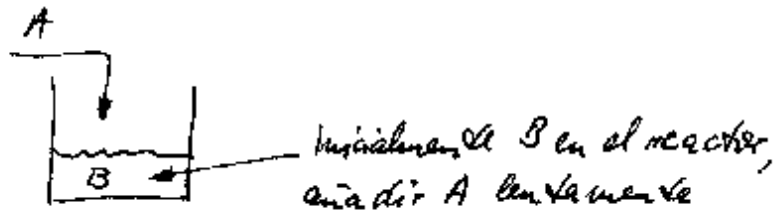
$$\frac{dC_B}{dt} = -k_1 C_A C_B$$

Reacción de orden:

A orden uno $\rightarrow$ C_A importante

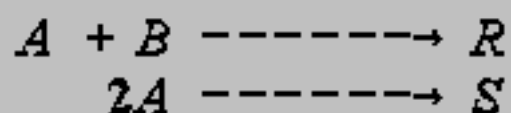
B orden alto $\rightarrow$ C_B alto

Modelo de contacto:



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples paralelo

Utilizando cargas separadas de **A** y **B**, esquematizar el modelo de contacto que mejor favorezca la formación de producto **R** en un reactor discontinuo para el siguiente esquema de reacciones elementales:

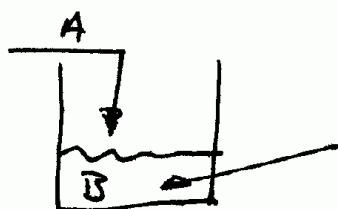


[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)



Inicialmente B en el reactor,
añadir A lentamente

CRADY-33

1/1

Como las reacciones son elementales:

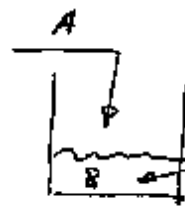
$$\frac{dC_E}{dt} = k_1 C_A C_B$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A^2$$

Reacción deseada:

A orden bajo $\rightarrow C_A$ bajo
B orden alto $\rightarrow C_B$ alto

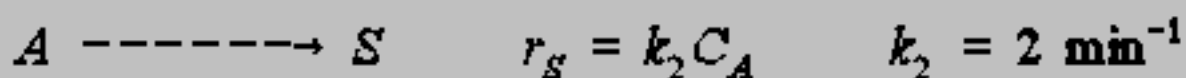
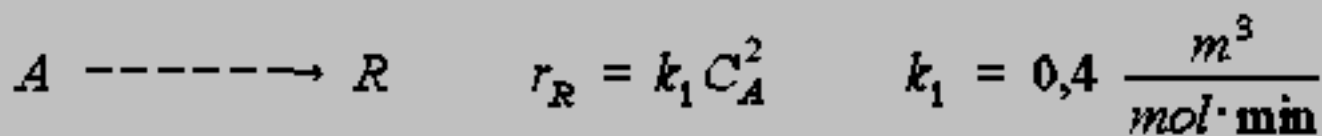
Modelo de contacto:



Inicialmente B en el reactor,
añadir A lentamente

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples paralelo

Un reactivo líquido **A** se descompone de la siguiente forma:



Se carga un reactor discontinuo con una disolución de **A** ($C_{A0} = 40 \text{ mol/m}^3$) que se descompone y produce una mezcla de **A**, **R** y **S**. Encontrar C_R y C_S para una conversión del 90% del reactivo **A**.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$C_R = 27,95 \text{ mol/m}^3$$

$$C_S = 8,05 \text{ mol/m}^3$$

CRA04-34

1/2

De las ecuaciones cinéticas, puede obtenerse:

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A^2$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^2 + k_2 C_A$$

El rendimiento del producto R será:

$$\frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{k_1 C_A^2}{k_1 C_A^2 + k_2 C_A} = \frac{C_A}{C_A + \frac{k_2}{k_1}}$$

Como inicialmente no hay productos, $C_{R0} = 0$, por tanto:

$$C_R = - \int \frac{C_A dC_A}{C_A + K}$$

$$\begin{array}{l} C_A + K = x \\ C_A = x - K \\ dC_A = dx \end{array} \left| \begin{array}{l} C_R = - \int \frac{(x-K) dx}{x} = \\ = - \int dx + K \frac{dx}{x} \end{array} \right.$$

de donde:

$$C_R = x_0 - x + K \ln \frac{x}{x_0}$$

y, destacando los cambios:

$$C_R = C_{R0} - C_A + \frac{k_2}{k_1} \ln \frac{C_A + \frac{k_2}{k_1}}{C_{A0} + \frac{k_2}{k_1}}$$

CD404-34

2/2

Como la conversión es del 90%:

$$C_A = C_{A0}(1-X_A) = 40(1-0,9) = 4 \text{ mol/L}^3$$

Por lo que:

$$C_R = 40 - 4 + \frac{2}{0,4} \ln \frac{4 + \frac{2}{0,4}}{40 + \frac{2}{0,4}} = 27,95 \text{ mol/L}^3$$

La concentración de S puede obtenerse mediante un balance de materia:

$$C_{A0} = C_A + C_R + C_S$$

de donde:

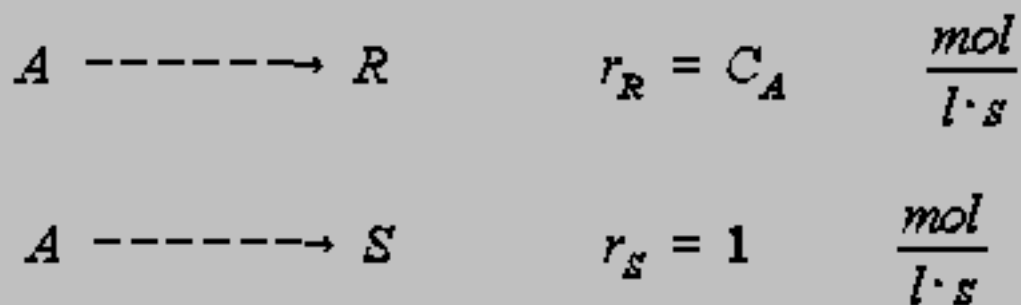
$$40 = 4 + 27,95 + C_S$$

y, por tanto:

$$C_S = 8,05 \text{ mol/L}^3$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples paralelo

En un ambiente reactivo, el producto químico **A** se descompone como sigue:



Para una carga de $C_{A0} = 4 \text{ mol/l}$ en un reactor discontinuo, ¿cuál será la producción máxima de C_R ?

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$(C_R)_{\max} = 2,39 \text{ mol/l}$$

CRA04-35

1/1

Las ecuaciones cinéticas pueden ponerse de la forma:

$$\frac{dC_E}{dt} = C_A$$

$$\frac{dC_S}{dt} = 1$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = C_A + 1$$

Para el producto R:

$$\frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{C_A}{C_A + 1}$$

El valor máximo de la concentración de producto se alcanzará cuando la conversión del reactivo sea máxima, es decir, cuando $C_A = 0$. Como además inicialmente no hay producto, $C_{R0} = 0$. Por tanto, integrando:

$$C_R = - \int \frac{C_A dC_A}{C_A + 1}$$

$$\left. \begin{array}{l} C_A + 1 = x \\ C_A = x - 1 \\ dC_A = dx \end{array} \right\} \begin{array}{l} C_R = - \int \frac{(x-1) dx}{x} = \\ = - \int dx + \int \frac{dx}{x} \end{array}$$

de donde:

$$C_R = x_0 - x + \ln \frac{x}{x_0}$$

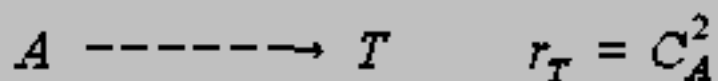
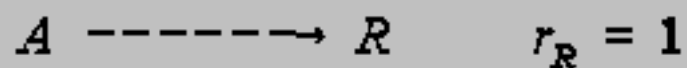
y deshaciendo los cambios:

$$C_R = C_{A0} - C_A + \ln \frac{C_A + 1}{C_{A0} + 1}$$

$$C_R = 4 - 0 + \ln \frac{1}{4+1} = 2,39 \text{ mol/l}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples paralelo

Considérese la descomposición en paralelo de **A** con diferentes órdenes:



Determinar la máxima concentración de producto deseado **R** en un reactor discontinuo cuando $C_{A0} = 2 \text{ mol/l}$

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$(C_R)_{\max} = 0,67 \text{ mol/l}$$

Las ecuaciones cinéticas pueden ponerse de la forma:

$$\frac{dC_A}{dt} = 1$$

$$\frac{dC_S}{dt} = 2C_A$$

$$\frac{dC_T}{dt} = C_A^2$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = 1 + 2C_A + C_A^2$$

Para el producto R:

$$\frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{1}{1 + 2C_A + C_A^2} = \frac{1}{(C_A + 1)^2}$$

El valor máximo de la concentración de producto se alcanzará cuando la conversión del reactivo sea máxima, es decir, cuando $C_A = 0$. Como además inicialmente no hay producto, $C_{R0} = 0$. Por tanto, integrando:

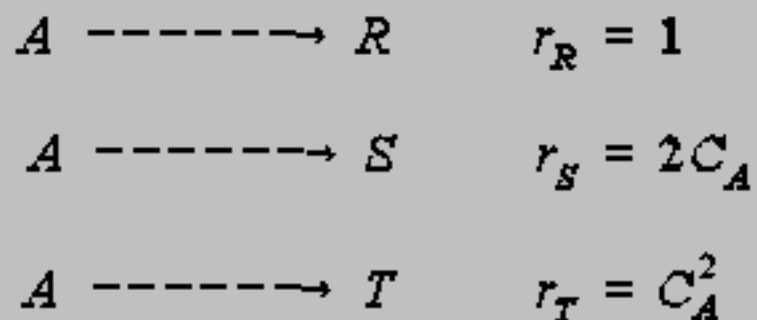
$$C_R = \int_{C_{A0}}^{C_{A1}} \frac{dC_A}{(C_A + 1)^2} = -\frac{1}{C_{A0} + 1} + \frac{1}{C_A + 1}$$

Como $C_{A0} = 2 \text{ mol/l}$

$$C_R = -\frac{1}{3} + \frac{1}{1} = 0,67 \text{ mol/l}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples paralelo

Considérese la descomposición en paralelo de **A** con diferentes órdenes:



Determinar la máxima concentración de producto deseado **S** en un reactor discontinuo cuando $C_{A0} = 4 \text{ mol/l}$

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$(C_s)_{\max} = 1,62 \text{ mol/l}$$

CQA04-37

1/1

Las ecuaciones cinéticas pueden ponerse de la forma:

$$\frac{dC_A}{dt} = -1$$

$$\frac{dC_S}{dt} = 2C_A$$

$$\frac{dC_T}{dt} = C_A^2$$

$$\frac{-dC_A}{dt} = 1 + 2C_A + C_A^2$$

Para el producto S:

$$\frac{dC_S}{dC_A} = \frac{2C_A}{1 + 2C_A + C_A^2} = \frac{2C_A}{(C_A + 1)^2}$$

El valor máximo de la concentración de producto se alcanzará cuando la conversión del reactivo sea máxima, es decir, cuando $C_A = 0$. Como además inicialmente no hay productos, $C_{S0} = 0$. Por tanto, integrando:

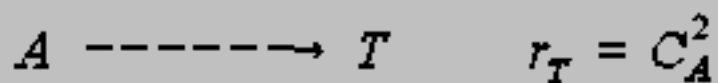
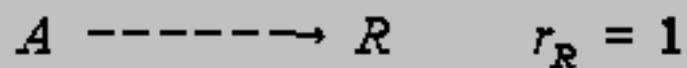
$$C_S = \int_{C_A}^{C_{A0}} \frac{2C_A dC_A}{(C_A + 1)^2} = 2 \left(\ln \frac{C_{A0} + 1}{C_A + 1} + \frac{1}{C_{A0} + 1} - \frac{1}{C_A + 1} \right)$$

Como $C_{A0} = 4 \text{ mol/l}$:

$$C_S = 2 \left(\ln \frac{5}{1} + \frac{1}{5} - \frac{1}{1} \right) = 1.62 \text{ mol/l}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples paralelo

Considérese la descomposición en paralelo de **A** con diferentes órdenes:



Determinar la máxima concentración de producto deseado **T** en un reactor discontinuo cuando $C_{A0} = 5 \text{ mol/l}$

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$(C_T)_{\max} = 2,25 \text{ mol/l}$$

CBA04-38

1/1

Las ecuaciones cinéticas pueden ponerse de la forma:

$$\frac{dC_A}{dt} = 1$$

$$\frac{dC_S}{dt} = 2C_A$$

$$\frac{dC_T}{dt} = C_A^2$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = 1 + 2C_A + C_A^2$$

Para el producto T:

$$\frac{dC_T}{-dC_A} = \frac{C_A^2}{1 + 2C_A + C_A^2} = \frac{C_A^2}{(C_A + 1)^2}$$

El valor máximo de concentración de producto se alcanzará cuando la conversión del reactivo sea máxima, es decir, cuando $C_A = 0$. Como inicialmente no hay producto, $C_{T0} = 0$. Por tanto, integrando:

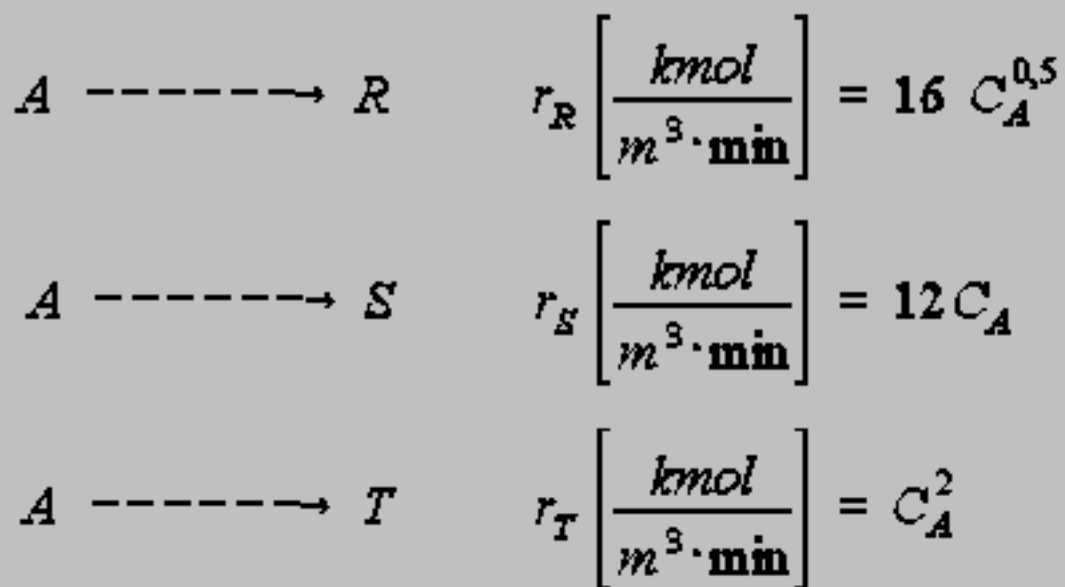
$$\begin{aligned} C_T &= \int_{C_A}^{C_{A0}} \frac{C_A^2}{(C_A + 1)^2} dC_A = \\ &= (C_{A0} + 1) - (C_A + 1) - 2 \ln \frac{C_{A0} + 1}{C_A + 1} - \frac{1}{C_{A0} + 1} + \frac{1}{C_A + 1} \end{aligned}$$

Como $C_{A0} = 5 \text{ mol/l}$:

$$C_T = (5 + 1) - (1) - 2 \ln \frac{6}{1} - \frac{1}{6} + \frac{1}{1} = 2,25 \text{ mol/l}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples paralelo

Bajo los efectos de la radiación ultravioleta, el reactivo **A** contenido en un vapor de proceso a una concentración $C_{A0} = 10 \text{ kmol/m}^3$ se descompone de la siguiente forma:



Determinar la máxima concentración de producto **R** alcanzable en un reactor discontinuo.

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$(G_R)_{\max} = 3,53 \text{ kmol/m}^3$$

Las ecuaciones cinéticas pueden ponerse de la forma:

$$\frac{dC_R}{dt} = 16 C_A^{0.5}$$

$$\frac{dC_S}{dt} = 12 C_A$$

$$\frac{dC_T}{dt} = C_A^2$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = 16 C_A^{0.5} + 12 C_A + C_A^2$$

Para el producto R:

$$\frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{16 C_A^{0.5}}{16 C_A^{0.5} + 12 C_A + C_A^2}$$

La concentración máxima de producto se alcanzará cuando sea máxima la conversión de reactivo, es decir, cuando $C_A = 0$. Como inicialmente no hay productos, $C_{R0} = 0$. Por tanto, integrando:

$$C_R = \int_{C_A}^{C_{A0}} \frac{16 C_A^{0.5}}{16 C_A^{0.5} + 12 C_A + C_A^2} dC_A$$

La forma de la integral aconseja su resolución numérica, por lo que, aplicando el método de los trapecios entre los límites:

$$C_{A0} = 10$$

$$C_A = 0$$

puede obtenerse, tal como muestran los cálculos adjunta:

$$C_R = 3.53 \text{ kmol/m}^3$$

CQA04-39

2/2

Clave problema: CQA04-39

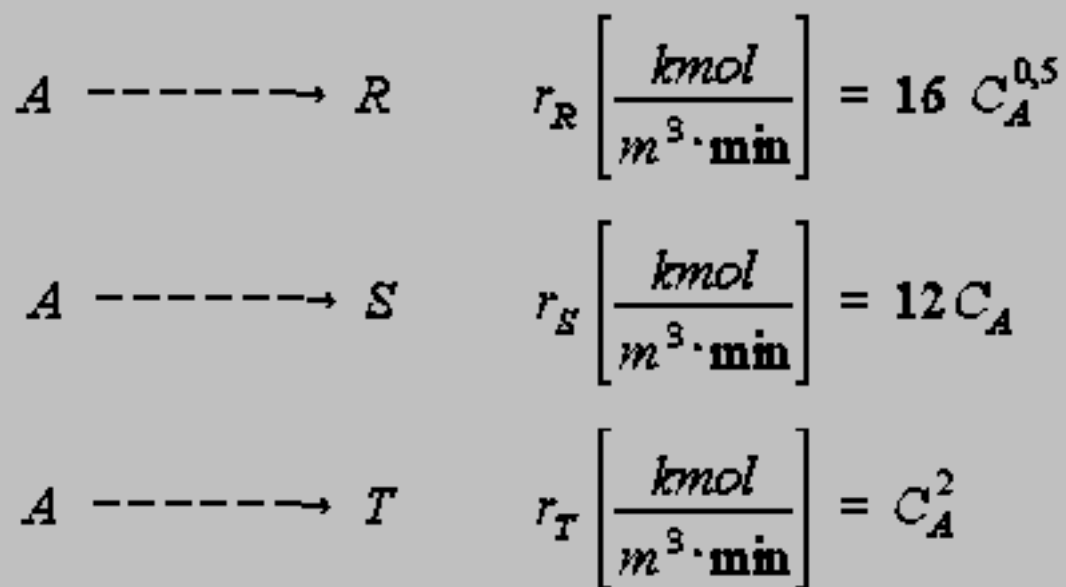
Integración numérica (trapezios)

Ecuación: $(16 \cdot C_A^{0,5}) dC_A / (16 \cdot C_A^{0,5} + 12 \cdot C_A + C_A^2)$

	C_A	f(c_A)	SUM	
C_A =	1E-20	1	1	
	1	0,55172	1,10345	
	2	0,44694	0,89388	
	3	0,38113	0,76225	
	4	0,33333	0,66667	INT = 3,5336
	5	0,29622	0,59245	
	6	0,26626	0,53253	
	7	0,24144	0,48288	
	8	0,22048	0,44096	
	9	0,20253	0,40506	
C_Ao =	10	0,18698	0,18698	
h =	1		7,06711	

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples paralelo

Bajo los efectos de la radiación ultravioleta, el reactivo **A** contenido en un vapor de proceso a una concentración $C_{A0} = 10 \text{ kmol/m}^3$ se descompone de la siguiente forma:



Determinar la máxima concentración de producto S alcanzable en un reactor discontinuo.

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$(C_s)_{\max} = 4,49 \text{ kmol/m}^3$$

CRA04-40

1/2

Las ecuaciones cinéticas pueden ponerse de la forma:

$$\frac{dC_A}{dt} = -16 C_A^{0.5}$$

$$\frac{dC_S}{dt} = 12 C_A$$

$$\frac{dC_T}{dt} = C_A^2$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = 16 C_A^{0.5} + 12 C_A + C_A^2$$

Para el producto S:

$$\frac{dC_S}{-dC_A} = \frac{12 C_A}{16 C_A^{0.5} + 12 C_A + C_A^2}$$

La concentración máxima de producto se alcanzará cuando sea máxima la conversión de reactivo, es decir, cuando $C_A = 0$. Como inicialmente no hay productos, $C_{S0} = 0$. Por tanto, integrando:

$$C_S = \int_{C_A}^{C_{A0}} \frac{12 C_A}{16 C_A^{0.5} + 12 C_A + C_A^2} dC_A$$

La forma de la integral aconseja su resolución numérica, por lo que, aplicando el método de la trapecio entre los límites:

$$C_{A0} = 10$$

$$C_A = 0$$

puede obtenerse, tal como muestran los cálculos adjuntos:

$$C_S = 4,49 \text{ kmol/m}^3$$

CQA04-40
2/2

Clave problema: CQA04-40

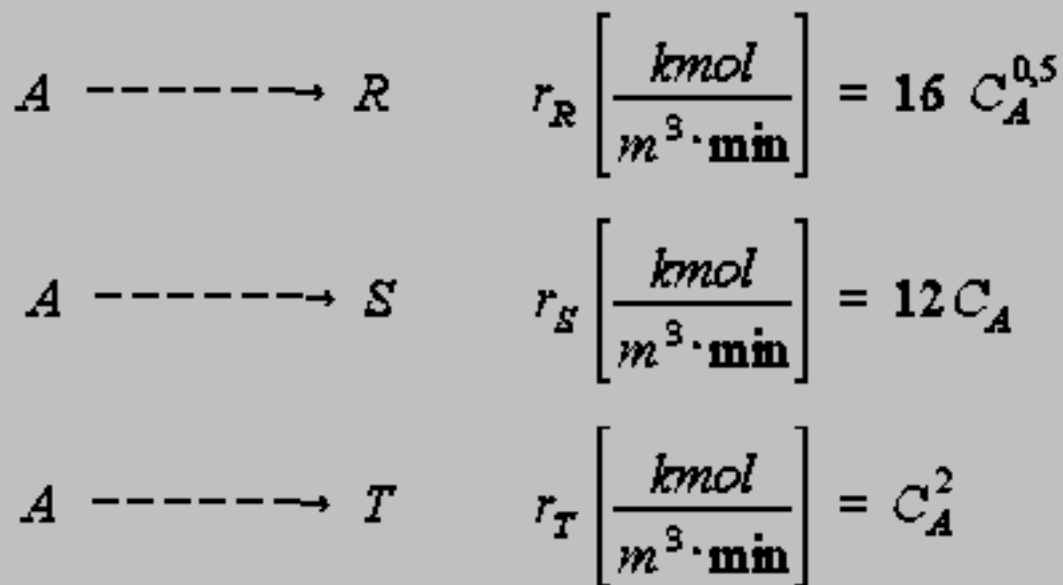
Integración numérica (trapezios)

Ecuación: $(12 \cdot C_A) dC_A / (16 \cdot C_A^{0,5} + 12 \cdot C_A + C_A^2)$

	C_A	f(C_A)	SUM	
C_A =	1E-20	7,5E-11	7,5E-11	
	1	0,41379	0,82759	
	2	0,47405	0,9481	
	3	0,4951	0,9902	
	4	0,5	1	INT = 4,4931
	5	0,49678	0,99357	
	6	0,48916	0,97832	
	7	0,47909	0,95818	
	8	0,46771	0,93542	
	9	0,4557	0,91139	
C_A0 =	10	0,44346	0,44346	
h =	1		8,98623	

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples paralelo

Bajo los efectos de la radiación ultravioleta, el reactivo **A** contenido en un vapor de proceso a una concentración $C_{A0} = 10 \text{ kmol/m}^3$ se descompone de la siguiente forma:



Determinar la máxima concentración de producto **T** alcanzable en un reactor discontinuo.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$(C_T)_{\max} = 1,97 \text{ kmol/m}^3$$

CD404-41

1/2

Las ecuaciones cinéticas pueden ponerse de la forma:

$$\frac{dC_A}{dt} = 16 C_A^{0.5}$$

$$\frac{dG}{dt} = 12 C_A$$

$$\frac{dG}{dt} = C_A^2$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = 16 C_A^{0.5} + 12 C_A + C_A^2$$

Para el producto T:

$$\frac{dG}{-dC_A} = \frac{C_A^2}{16 C_A^{0.5} + 12 C_A + C_A^2}$$

La concentración máxima de producto se alcanzará cuando sea máxima la conversión de reactivo, es decir, cuando $C_A = 0$. Como inicialmente no hay productos, $G_0 = 0$. Por tanto, integrando:

$$G_T = \int_{C_A}^{C_{A0}} \frac{C_A^2}{16 C_A^{0.5} + 12 C_A + C_A^2} dC_A$$

La forma de la integral aconseja su resolución numérica, por lo que, aplicando el método de los trapecios entre los límites:

$$C_{A0} = 10$$

$$C_A = 0$$

puede obtenerse, tal como muestran los cálculos adjuntos:

$$G = 1.97 \text{ kmol/m}^3$$

CQA04-41
2/2

Clave problema: CQA04-41

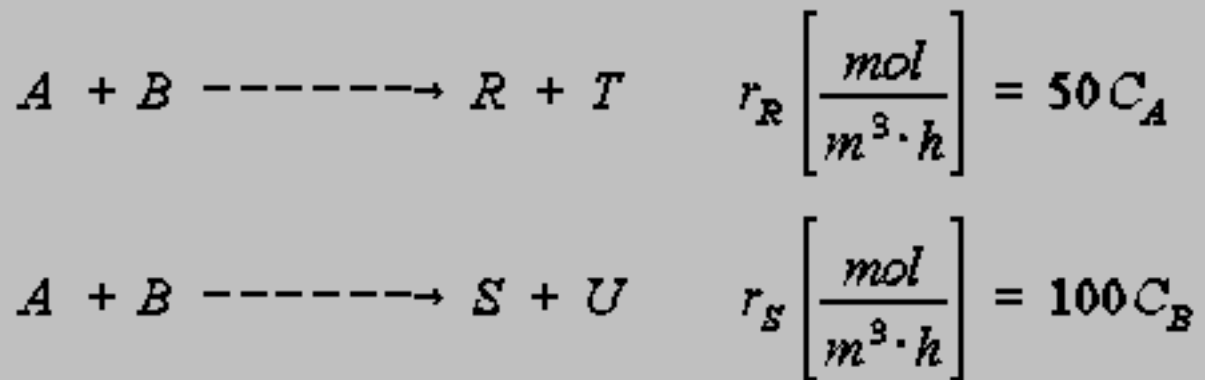
Integración numérica (trapezios)

Ecuación: $(C_A^2) dC_A / (16C_A^{0,5} + 12C_A + C_A^2)$

	C_A	f(C_A)	SUM	
C_A =	1E-20	6,2E-32	6,2E-32	
	1	0,03448	0,06897	
	2	0,07901	0,15802	
	3	0,12377	0,24755	
	4	0,16667	0,33333	INT = 1,9733
	5	0,20699	0,41399	
	6	0,24458	0,48916	
	7	0,27947	0,55894	
	8	0,31181	0,62362	
	9	0,34177	0,68354	
C_Ao =	10	0,36955	0,36955	
h =	1		3,94666	

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples paralelo

Cuando **A** y **B** acuosos ($C_{A0} = C_{B0}$) se ponen en contacto en un reactor discontinuo, reaccionan por dos caminos posibles:



para dar una mezcla cuya concentración de componentes activos (**A**, **B**, **R**, **S**, **T**, **U**) es $C_{\text{Total}} = C_{A0} + C_{B0} = 60 \text{ mol/m}^3$. Calcular la relación **R/S** producida para un 90% de conversión de una alimentación equimolar de reactivos.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Volver al enunciado del problema](#)

$$\frac{C_a}{C_s} = \frac{1}{2}$$

CD404-42

1/1

Las ecuaciones cinéticas pueden ponerse de la forma:

$$\frac{dC_R}{dt} = 50 C_A$$

$$\frac{dC_S}{dt} = 100 C_B$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = 50 C_A + 100 C_B$$

Para cada uno de los productos, si $C_{A0} = C_{B0}$, se tendrá que en todo momento, $C_A = C_B$:

$$\frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{50 C_A}{50 C_A + 100 C_B} = \frac{50 C_A}{50 C_A + 100 C_A} = \frac{1}{3}$$

$$\frac{dC_S}{-dC_A} = \frac{100 C_B}{50 C_A + 100 C_B} = \frac{100 C_A}{50 C_A + 100 C_A} = \frac{2}{3}$$

Dividiendo ambas reacciones:

$$\frac{dC_R}{dC_S} = \frac{1}{2}$$

O, como no hay productos en la alimentación,

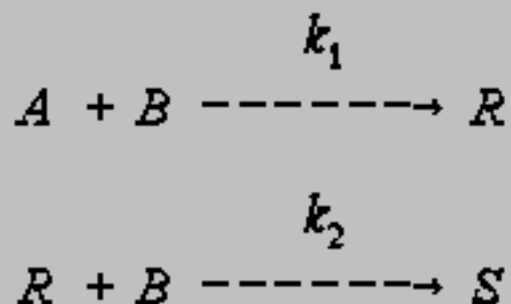
$$C_{R0} = C_{S0} = 0:$$

$$\frac{C_R}{C_S} = \frac{1}{2}$$

que, como puede observarse, es independiente de la conversión.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples serie-paralelo

A partir de cada uno de los siguientes experimentos, dedúzcanse conclusiones sobre los coeficientes cinéticos de las reacciones múltiples:



- a) Medio mol de **B** se vierte gota a gota, con agitación, en un recipiente conteniendo un mol de **A**. La reacción transcurre lentamente y cuando **B** se ha consumido totalmente, aún quedan 0,67 moles de **A** sin reaccionar.
- b) Un mol de **A** y 1,25 moles de **B** se mezclan rápidamente, y la reacción es suficientemente lenta como para no transcurrir en una extensión apreciable antes de que se alcance la homogeneidad en la composición. Cuando se ha completado la reacción, se encuentra presente en la mezcla 0,5 mol de **R**.
- c) Un mol de **A** y 1,25 moles de **B** se ponen en contacto rápidamente. La reacción es suficientemente lenta como para no transcurrir en una extensión apreciable antes de que se alcance la homogeneidad entre **A** y **B**. En el momento en que se han consumido 0,9 moles de **B**, se encuentran presentes 0,3 moles de **S**.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$a.) \frac{k_2}{k_1} = 4,01$$

$$b.) \frac{k_2}{k_1} = 0,43$$

$$c.) \frac{k_2}{k_1} = 1,32$$

CRA04-43

1/4

las ecuaciones cinéticas sean:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B \quad (1)$$

$$-r_B = -\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A C_B + k_2 C_B C_R \quad (2)$$

$$r_R = k_1 C_A C_B - k_2 C_B C_R \quad (3)$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_B C_R \quad (4)$$

Dividiendo (3) entre (1) se obtiene la ecuación diferencial lineal de primer orden:

$$\frac{r_R}{-r_A} = \frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{k_1 C_A C_B - k_2 C_B C_R}{k_1 C_A C_B} = 1 - \frac{k_2 C_R}{k_1 C_A}$$

que es integrable realizando el cambio de variables:

$$z = \frac{C_R}{C_A}$$

con las condiciones límites:

$$C_A = C_{A0} \quad C_R = C_{R0} = 0$$

obteniéndose:

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{1}{1 - \frac{k_2}{k_1}} \left[\left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right)^{\frac{k_2}{k_1}} - \frac{C_A}{C_{A0}} \right] [k_2 \neq k_1] \quad (5)$$

o bien:

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{C_A}{C_{A0}} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} \quad [k_2 = k_1] \quad (6)$$

Para calcular las concentraciones de los otros componentes en cualquier instante, se utilizan los balances de materia

CRA04-43

2/4

de A y B (viendo $C_{R0} = C_{S0} = 0$):

$$C_{A0} = C_A + C_e + C_S \quad (7)$$

$$C_{B0} = C_S + C_R + 2 \cdot C_S \quad (8)$$

a.) Según los datos del problema:

$$C_{A0} = 1 \quad C_A = 0,67$$

$$C_{B0} = 0,5 \quad C_B = 0$$

$$C_{R0} = 0 \quad C_R$$

$$C_{S0} = 0 \quad C_S$$

De (7):

$$1 = 0,67 + C_R + C_S$$

De (8):

$$0,5 = 0 + C_R + 2C_S$$

$$C_R = 0,17$$

$$C_S = 0,17$$

Como no se cumple (6), se sustituyen los valores en (5):

$$\frac{0,17}{1} = \frac{1}{1 - \frac{k_2}{k_1}} \left[\left(\frac{0,67}{1} \right)^{\frac{k_2}{k_1}} - \frac{0,67}{1} \right]$$

o bien:

$$\frac{k_2}{k_1} = 5,188 - \frac{(0,67)^{k_2/k_1}}{0,16}$$

La relación de coeficientes se obtiene por tanteo (diverge con mucha facilidad), llegando a:

$$\frac{k_2}{k_1} = 4,01$$

COAD4-43

3/4

b.) según los datos del problema:

$$\begin{array}{ll} C_{A0} = 1 & C_A \\ C_{B0} = 1,25 & C_B = 0 \\ C_{C0} = 0 & C_C = 0,5 \\ C_{S0} = 0 & C_S \end{array}$$

De ⑥: $1,25 = 0 + 0,5 + 2 C_S$
 $C_S = 0,375$

De ⑦: $1 = C_A + 0,5 + 0,375$
 $C_A = 0,125$

Como no se cumple ⑥, se substituyen los valores en ⑤:

$$\frac{0,5}{1} = \frac{1}{1 - \frac{k_2}{k_1}} \left[\left(\frac{0,125}{1} \right)^{\frac{k_2}{k_1}} - \frac{0,125}{1} \right]$$

o bien:

$$\frac{k_2}{k_1} = 1,25 - (0,125)^{\left(\frac{k_2}{k_1} - \frac{1}{3} \right)}$$

La relación de coeficientes se obtiene por tanteo (diverge con mucha facilidad), llegándose a:

$$\frac{k_2}{k_1} = 0,43$$

COAD4-43

4/4

c.) Según los datos del problema:

$$\begin{array}{ll} C_{AO} = 1 & C_A \\ C_{BO} = 1,25 & C_B = 1,25 - 0,9 = 0,35 \\ C_{EO} = 0 & C_E \\ C_{SO} = 0 & C_S = 0,3 \end{array}$$

De (8):

$$1,25 = 0,35 + C_E + (2)(0,3)$$
$$C_E = 0,3$$

De (7):

$$1 = C_A + 0,3 + 0,3$$
$$C_A = 0,4$$

Como no se cumple (6), se sustituyen los valores en (5):

$$\frac{0,3}{1} = \frac{1}{1 - \frac{k_2}{k_1}} \left[\left(\frac{0,3}{1} \right)^{\frac{k_2}{k_1}} - \frac{0,3}{1} \right]$$

o bien:

$$\frac{k_2}{k_1} = 2 - (0,3)^{\left(\frac{k_2}{k_1} - 1 \right)}$$

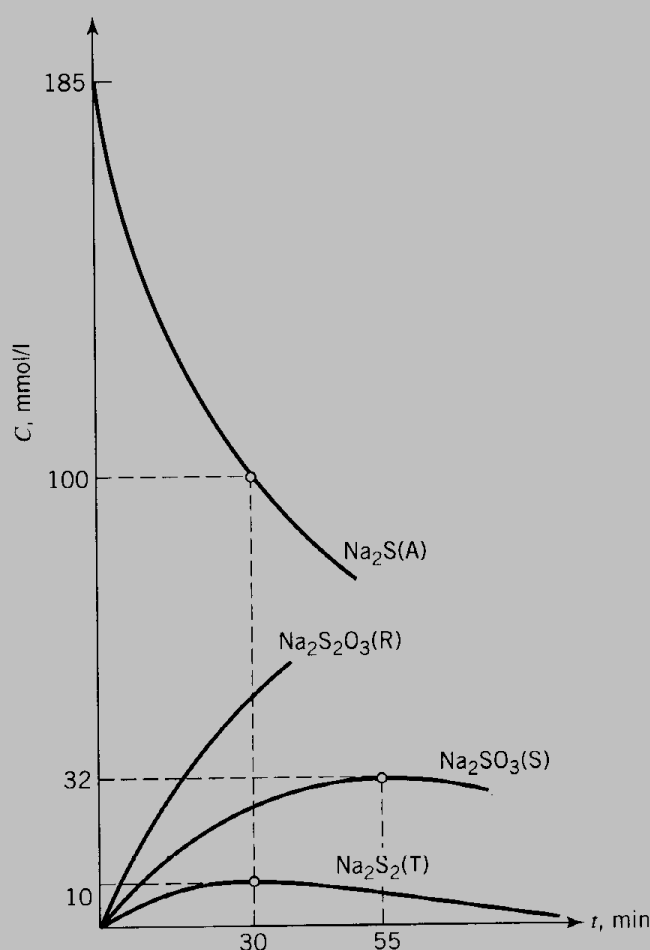
La relación de coeficientes se obtiene por tanteo (diverge con mucha facilidad), llegando a:

$$\frac{k_2}{k_1} = 1,32$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples serie-paralelo

Investigadores japoneses siguieron muy cuidadosamente la oxidación de sulfuro sódico, NaS (**A**) a tiosulfato sódico, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (**R**) en un reactor discontinuo. Se midieron los productos intermedios y los resultados encontrados se esquematizan en la gráfica adjunta, que no está a escala, y de la que puede concluirse que las concentraciones de **S** y **T** vuelven a hacerse cero, a medida que aumenta el tiempo, habiéndose también calculado:

- * La pendiente inicial de la curva de **R**, que resulta ser $2 \text{ mmol}/(\text{l}\cdot\text{min})$.
- * La pendiente inicial de la curva **S**, que resulta ser de $1,3 \text{ mmol}/(\text{l}\cdot\text{min})$.
- * La pendiente inicial de la curva **S** es difícil de evaluar, pero no es nula.



- Establecer un esquema simple de reacciones, todas de primer orden, para representar esta oxidación.
- Evaluar los coeficientes cinéticos de este esquema.

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

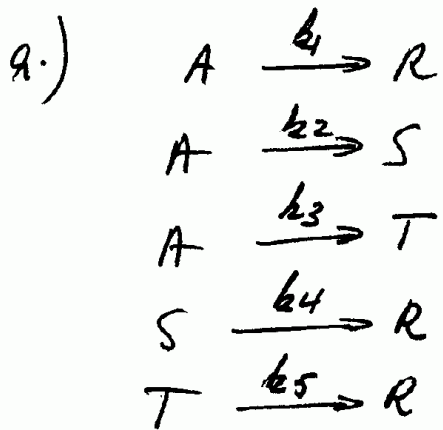
[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)



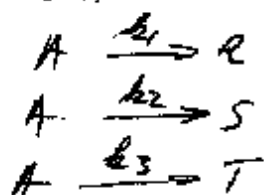
b.)

$$\begin{array}{l} k_1 = 0,0108 \text{ min}^{-1} \\ k_2 = 0,0070 \text{ min}^{-1} \\ k_3 = 0,0027 \text{ min}^{-1} \\ k_4 = 0,0113 \text{ min}^{-1} \\ k_5 = 0,0187 \text{ min}^{-1} \end{array}$$

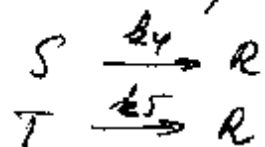
CQAD4-44
1/5

a.) Observaciones en la gráfica:

Como las pendientes correspondientes a las velocidades iniciales de todos los productos (R, S, T) son distintas de cero, puede concluirse que todos los productos se forman a partir de A:



Por otra parte, como tanto la concentración de S como la de T tienden a cero con el tiempo, cabe esperar que estos productos, a su vez, se transformen en R, que es el único producto que aumenta su concentración con el tiempo. Por tanto:



b.) Como se supondrá que todas las reacciones han de ser de primer orden, se tendrá:

$$-\frac{dA}{dt} = (k_1 + k_2 + k_3) A$$

cuya forma integrada será (haciendo $k_{123} = k_1 + k_2 + k_3$):

$$\ln \frac{A_0}{A} = k_{123} t$$

CA04-44
2/5

Aplicando esta ecuación a $t = 30 \text{ min}$:

$$\ln \frac{185}{100} = k_{123} (30)$$

de donde:

$$k_{123} = 0,0205 \text{ min}^{-1}$$

los coeficientes individuales para R y S pueden obtenerse a partir de las velocidades iniciales:

$$\left(\frac{dC_R}{dt} \right)_0 = k_1 C_{A0}$$

$$k_1 = \frac{\left(dC_R/dt \right)_0}{C_{A0}} = \frac{2,0}{185} = 0,0108 \text{ min}^{-1}$$

$$\left(\frac{dC_S}{dt} \right)_0 = k_2 C_{A0}$$

$$k_2 = \frac{\left(dC_S/dt \right)_0}{C_{A0}} = \frac{1,3}{185} = 0,0070 \text{ min}^{-1}$$

Como no se dispone de la velocidad inicial de T, se obtiene el coeficiente k_3 por diferencia:

$$\begin{aligned} k_3 &= k_{123} - (k_1 + k_2) \\ &= 0,0205 - (0,0108 + 0,0070) = 0,0027 \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

Para intentar obtener los coeficientes k_4 y k_5 se estudiarán ahora los otros dos datos de la gráfica, los máximos de concentración de S y T.

CRA04-44
3/5

Según el esquema propuesto:

$$\frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A - k_4 C_S$$

y, como ya se ha observado:

$$C_A = C_{A0} e^{-k_{123} t}$$

Substituyendo:

$$\frac{dC_S}{dt} = k_2 C_{A0} e^{-k_{123} t} - k_4 C_S$$

o bien:

$$\frac{dC_S}{dt} + k_4 C_S = k_2 C_{A0} e^{-k_{123} t}$$

Ecuación diferencial lineal de solución general:

$$C_S = e^{-\int P dt} \left[\int Q e^{\int P dt} dt + C \right]$$

Entonces:

$$P = k_4$$

$$Q = k_2 C_{A0} e^{-k_{123} t}$$

se obtiene:

$$C_S = e^{-k_4 t} \left[\frac{k_2 C_{A0}}{k_4 - k_{123}} e^{(k_4 - k_{123}) t} + C \right]$$

que derivando en cuenta que $C_S = 0$ para $t = 0$
permite obtener:

$$C = - \frac{k_2 C_{A0}}{k_4 - k_{123}}$$

Por tanto:

CA04-44
4/5

$$\frac{C_s}{C_{A0}} = \frac{k_2}{k_4 - k_{123}} \left(e^{-k_{123}t} - e^{-k_4t} \right)$$

El máximo de concentración se obtiene para $dC_s/dt = 0$,
es decir:

$$-k_{123} e^{-k_{123}t} + k_4 e^{-k_4t} = 0$$

de donde:

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_{123}}{k_4}}{k_{123} - k_4}$$

Como puede observarse en la gráfica, para 5 s el
máximo se produce a $t = 55$ min, por lo que:

$$55 = \frac{\ln \frac{0,0205}{k_4}}{0,0205 - k_4}$$

de donde:

$$k_4 = 0,092 + 0,018 \ln k_4$$

que permite obtener por tanteo:

$$k_4 = 0,0113$$

Obsérvese que no es necesario obtener la ecuación
de $(C_s)_{\max}$, ya que sólo se obtendría un valor
redundante para k_4 .

CA 404-44

5/5

análogamente:

$$\frac{dG}{dt} = k_3 G - k_5 G$$

Pudiéndose obtener una ecuación formalmente idéntica a la de S para la concentración de T:

$$\frac{C_T}{G_0} = \frac{k_3}{k_5 - k_{123}} \left(e^{-k_{123}t} - e^{-k_5 t} \right)$$

que llevaría a:

$$t_{max} = \frac{\ln \frac{k_{123}}{k_5}}{k_{123} - k_5}$$

y con el dato de la gráfica correspondiente al máximo de T:

$$30 = \frac{\ln \frac{0,0205}{k_5}}{0,0205 - k_5}$$

de donde:

$$k_5 = 0,150 + 0,033 \ln k_5$$

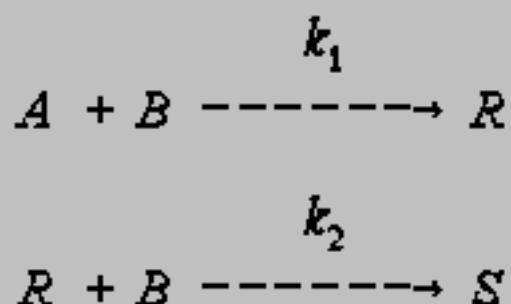
que permite obtener por tanteo:

$$k_5 \approx 0,0187$$

Tampoco es necesario obtener la ecuación de $(C_T)_{max}$, ya que sólo se obtendría un valor redundante para k_5 .

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples serie-paralelo

Partiendo de carcas separadas de reactivos **A** y **B** de concentraciones dadas (no se permite la dilución con inertes), esquematizar los mejores modelos de contacto para una operación discontinua, si se producen las reacciones competitivas-consecutivas:



cuyas ecuaciones cinéticas son (**R** es el producto deseado):

a)

$$\begin{array}{l}
 r_1 = k_1 C_A C_B^2 \\
 r_2 = k_2 C_R C_B
 \end{array}$$

b)

$$\begin{array}{l}
 r_1 = k_1 C_A C_B \\
 r_2 = k_2 C_R C_B^2
 \end{array}$$

c)

$$\begin{array}{l}
 r_1 = k_1 C_A C_B \\
 r_2 = k_2 C_R^2 C_B
 \end{array}$$

d)

$$r_1 = k_1 C_A^2 C_B$$

$$r_2 = k_2 C_R C_B$$

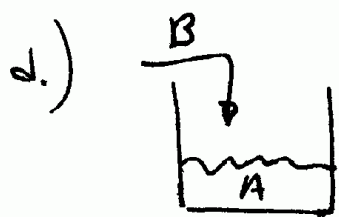
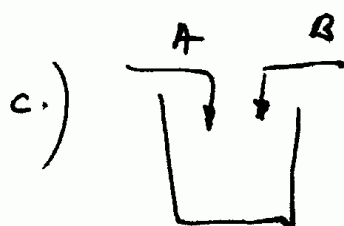
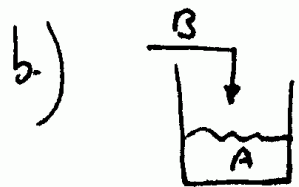
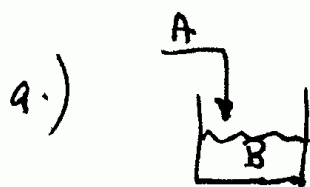
RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)



CB404-45

1/2

a.)

$$r_1 = k_1 C_A C_B^2$$

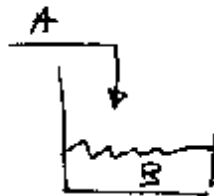
$$r_2 = k_2 C_B C_A$$

Reacción deseada, r_1 :

A sólo aparece en $r_1 \Rightarrow C_A$ indiferente

B orden alto $\Rightarrow C_B$ alto

Modelo de contacto:



b.)

$$r_1 = k_1 C_A C_B$$

$$r_2 = k_2 C_B C_A^2$$

Reacción deseada, r_1 :

A sólo aparece en $r_1 \Rightarrow C_A$ indiferente

B orden bajo $\Rightarrow C_B$ bajo

Modelo de contacto:



CRA04-45

2/2

c.)

$$r_1 = k_1 C_A C_B$$

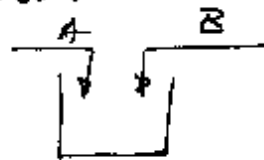
$$r_2 = k_2 C_A^2 C_B$$

Reacción deseada, r_1 :

A sólo aparece en $r_1 \rightarrow C_A$ indiferente

B ordenes iguales $\rightarrow C_B$ indiferente

Modelo de contacto:



d.)

$$r_1 = k_1 C_A^2 C_B$$

$$r_2 = k_2 C_A C_B$$

Reacción deseada, r_1 :

A sólo aparece en $r_1 \rightarrow C_A$ alto
y de orden alto

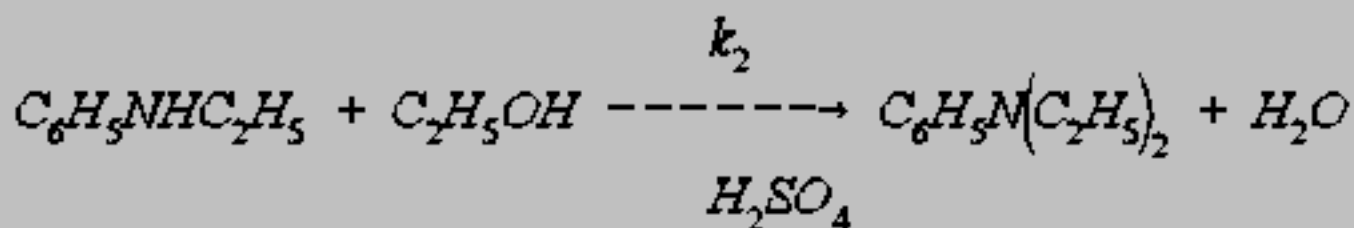
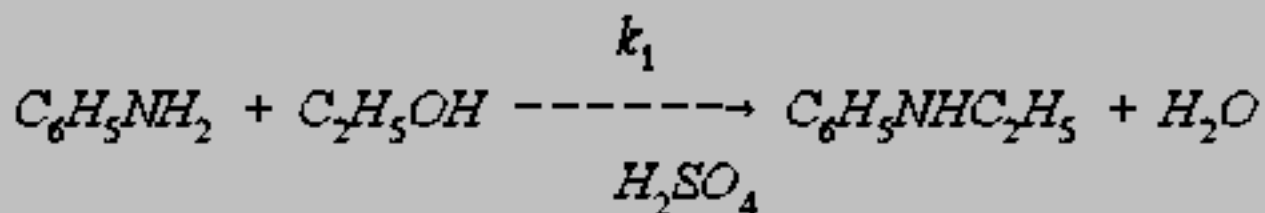
B ordenes iguales $\rightarrow C_B$ indiferente

Modelo de contacto:



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples serie-paralelo

La reacción en fase líquida entre la anilina y el etanol produce monoetilamina deseada y dietilamina indeseada, según el esquema de reacciones elementales en el que $k_1/k_2 = 1,25$:



Se introduce una alimentación equimolar en un reactor discontinuo y se deja completar la reacción. Encontrar la concentración de reactivos y productos al final del proceso.

[RESULTADO](#)

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = 0,296$$

$$\frac{C_B}{C_{A0}} = 0$$

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = 0,408$$

$$\frac{C_S}{C_{A0}} = 0,296$$

Esquema de reacción:



No se considera el agua como producto, ya que se encuentra en medio acuoso.

Las ecuaciones cinéticas serán:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B \quad (1)$$

$$-r_B = -\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A C_B + k_2 C_B C_R \quad (2)$$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_B C_R \quad (3)$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_B C_R \quad (4)$$

Dividiendo (3) entre (1) se obtiene la ecuación diferencial lineal de primer orden:

$$\frac{r_R}{-r_A} = \frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{k_1 C_A C_B - k_2 C_B C_R}{k_1 C_A C_B} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \frac{C_R}{C_A}$$

que es integrable realizando el cambio de variables:

$$z = \frac{C_R}{C_A}$$

con las condiciones límite:

$$C_A = C_{A0} \quad C_R = C_{R0} = 0$$

obteniendo, para $k_2 \neq k_1$:

CRA04-46

2/3

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{1}{1 - \frac{k_2}{k_1}} \left[\left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right)^{\frac{k_2}{k_1}} - \frac{C_A}{C_{A0}} \right] \quad (5)$$

Para calcular las concentraciones de los otros componentes en cualquier instante, se utilizan los balances de materia de A y B (tomando $C_{A0} = C_{B0} = 0$):

$$C_{A0} = C_A + C_R + C_S \quad (6)$$

$$C_{B0} = C_B + C_R + 2 C_S \quad (7)$$

Si la reacción es completa, B será el reactivo limitante por ser $C_{A0} = C_{B0}$ y aparecer B en ambas reacciones. Por tanto, $C_B = 0$ y (6) y (7) quedan:

$$C_{A0} = C_A + C_R + C_S$$

$$C_{A0} = C_R + 2 C_S$$

De estas dos ecuaciones puede obtenerse:

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = 1 - 2 \frac{C_A}{C_{A0}}$$

que substituida en (5), y considerando que $\frac{k_2}{k_1} = 0.8$:

$$1 - 2 \frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1 - 0.8} \left[\left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right)^{0.8} - \frac{C_A}{C_{A0}} \right]$$

$$\text{lleva a:} \quad \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right) = \frac{\left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right)^{0.8} - 0.2}{0.6}$$

CRA04-46
3/3

que, por tanto permite obtener:

$$\frac{G_A}{G_{AO}} = 0,296$$

Sustituyendo en (5):

$$\frac{G_R}{G_{AO}} = \frac{1}{1-0,8} \left[(0,296)^{0,8} - 0,296 \right] = 0,408$$

Del balance de A:

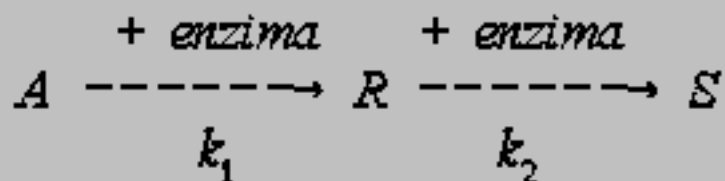
$$1 = \frac{G_A}{G_{AO}} + \frac{G_R}{G_{AO}} + \frac{G_S}{G_{AO}}$$

de donde

$$\frac{G_S}{G_{AO}} = 1 - (0,296 + 0,408) = 0,296$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples serie

Bajo la acción de una mezcla de enzimas, el reactivo **A** se convierte a productos según la serie de reacciones de primer orden:



siendo los coeficientes cinéticos dependientes del pH del sistema de la forma (para $2 < \text{pH} < 6$):

$$k_1 = \text{pH}^2 - 8\text{pH} + 23$$

$$k_2 = \text{pH} + 1$$

Si **R** es el producto deseado y se desea obtener su máxima concentración, ¿a qué valor de pH habría que llevar a cabo la reacción?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$\left(\frac{C_R}{C_{AO}}\right)_{\max} = 0,614$$

$$pH = 2$$

Q1A04-47

1/3

El esquema de reacción propuesto da lugar a las siguientes ecuaciones cinéticas:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B$$

Integrando la primera ecuación:

$$C_A = C_{A0} e^{-k_1 t}$$

puede substituirse en la segunda:

$$\frac{dC_B}{dt} + k_2 C_B = k_1 C_{A0} e^{-k_1 t}$$

Ecuación Diferencial lineal de solución general:

$$C_B = e^{-\int P dt} \left[\int Q e^{\int P dt} dt + C \right]$$

siendo:

$$P = k_2$$

$$Q = k_1 C_{A0} e^{-k_1 t}$$

se obtiene:

$$C_B = e^{-k_2 t} \left[\frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)t} + C \right]$$

que teniendo en cuenta que $C_B = 0$ para $t = 0$ permite obtener:

$$C = - \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1}$$

COA04-47
2/3

Por tanto:

$$\frac{C_p}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

El máximo de concentración se obtiene para $\frac{dC_p}{dt} = 0$,
es decir:

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}$$

dando una concentración:

$$\left(\frac{C_p}{C_{A0}}\right)_{\max} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$$

Como k_1 y k_2 dependen del pH, puede construirse una curva de variación de $(C_p/C_{A0})_{\max}$ con el pH, tal como muestra la gráfica adjunta. En ella puede observarse que la máxima concentración de producto se obtiene a $\text{pH} = 2$:

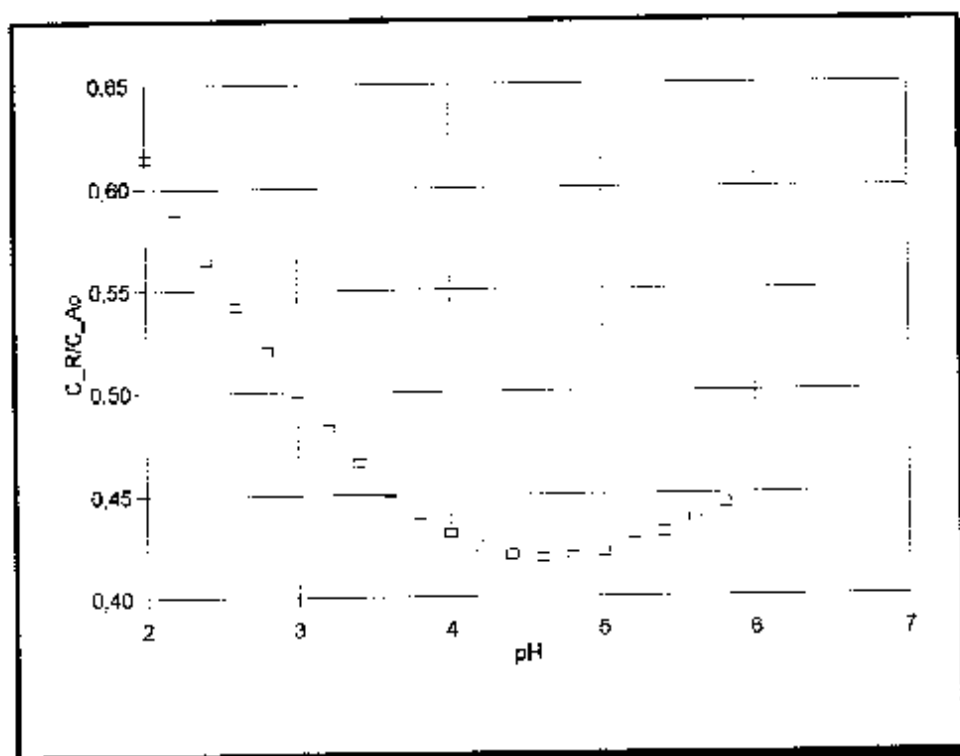
$$\left(\frac{C_p}{C_{A0}}\right)_{\max} = 0,614$$

CQA04-47

3/3

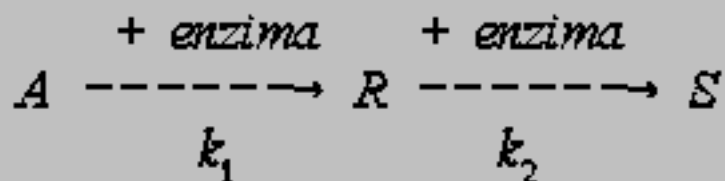
Clave problema: CQA04-47

pH	k1	k2	C _R /C _{Ao}
2	11	3,000	0,61433
2,2	10,24	3,200	0,58937
2,4	9,56	3,400	0,56518
2,6	8,96	3,600	0,54203
2,8	8,44	3,800	0,52021
3	8	4,000	0,5
3,2	7,64	4,200	0,48167
3,4	7,36	4,400	0,46546
3,6	7,16	4,600	0,45157
3,8	7,04	4,800	0,44012
4	7	5,000	0,4312
4,2	7,04	5,200	0,42479
4,4	7,16	5,400	0,42081
4,6	7,36	5,600	0,41913
4,8	7,64	5,800	0,41956
5	8	6,000	0,42187
5,2	8,44	6,200	0,42584
5,4	8,96	6,400	0,4312
5,6	9,56	6,600	0,43773
5,8	10,24	6,800	0,4452
6	11	7,000	0,4534



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples serie

Bajo la acción de una mezcla de enzimas, el reactivo **A** se convierte a productos según la serie de reacciones de primer orden:



siendo los coeficientes cinéticos dependientes del pH del sistema de la forma (para $2 < \text{pH} < 6$):

$$k_1 = \text{pH} + 1$$

$$k_2 = \text{pH}^2 - 8\text{pH} + 23$$

Si **R** es el producto deseado y se desea obtener su máxima concentración, ¿a qué valor de pH habría que llevar a cabo la reacción? ¿Y si el producto deseado fuera **S**?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$\left(\frac{C_e}{C_{AO}}\right)_{\max} = 0,319$$

$$pH = 4,6$$

$$\left(\frac{C_s}{C_{AO}}\right)_{\max} = 1$$

$$pH = 6$$

QA04-48

1/3

El esquema de reacción propuesto da lugar a las siguientes ecuaciones cinéticas:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R$$

Integrando la primera ecuación:

$$C_A = C_{A0} e^{-k_1 t}$$

puede substituirse en la segunda:

$$\frac{dC_R}{dt} + k_2 C_R = k_1 C_{A0} e^{-k_1 t}$$

Ecuación diferencial lineal de solución general:

$$C_R = e^{-\int P dt} \left[\int Q e^{\int P dt} dt + C \right]$$

entonces:

$$P = k_2$$
$$Q = k_1 C_{A0} e^{-k_1 t}$$

se obtiene:

$$C_R = e^{-k_2 t} \left[\frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)t} + C \right]$$

que teniendo en cuenta que $C_R = 0$ para $t = 0$ permite obtener:

$$C = -\frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1}$$

CRA04-48

2/3

Por tanto:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

El máximo de concentración se obtiene para $\frac{dC_A}{dt} = 0$,
lo cual:

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}$$

dando una concentración:

$$\left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right)_{\max} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$$

Como k_1 y k_2 dependen del pH, puede construirse una curva de variación de $(C_A/C_{A0})_{\max}$ con el pH, tal como muestra la gráfica adjunta. En ella puede observarse que la máxima concentración de producto se obtiene a pH = 4,6:

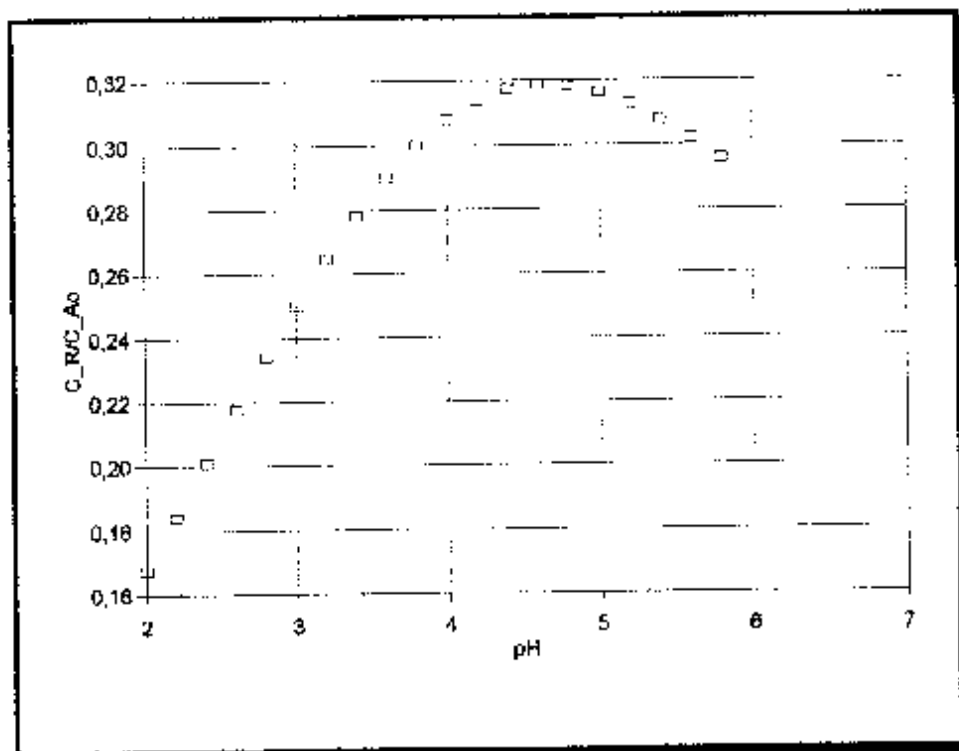
$$\left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right)_{\max} = 0,319$$

Si el producto deseado fuera S, su concentración máxima se obtendría al final de la reacción ($C_S = C_{A0}$), que será tanto más rápida cuanto mayores sean k_1 y k_2 , lo que sucede, según puede observarse en la tabla adjunta, a pH = 6.

CQA04-48
3/3

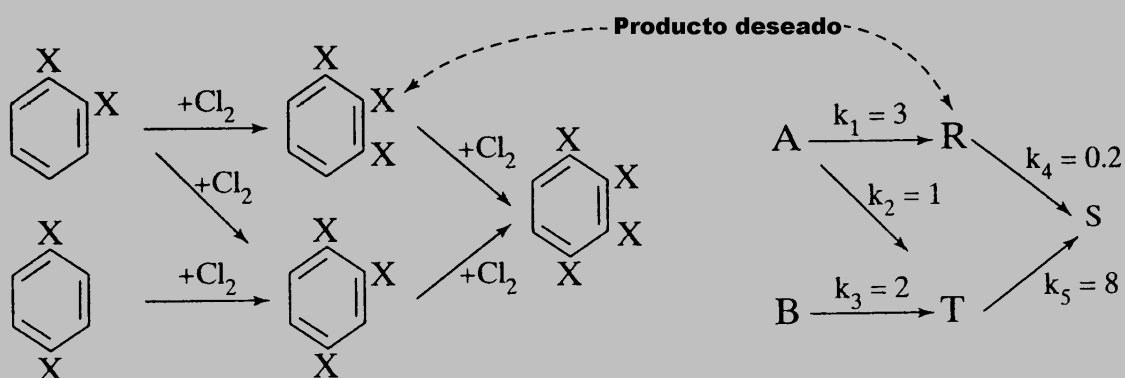
Clave problema: CQA04-48

pH	k1	k2	C_R/C_Ao
2	3,000	11	0,16754
2,2	3,200	10,24	0,18418
2,4	3,400	9,56	0,20101
2,6	3,600	8,96	0,21778
2,8	3,800	8,44	0,23422
3	4,000	8	0,25
3,2	4,200	7,64	0,26479
3,4	4,400	7,36	0,27826
3,6	4,600	7,16	0,29011
3,8	4,800	7,04	0,30008
4	5,000	7	0,308
4,2	5,200	7,04	0,31376
4,4	5,400	7,16	0,31737
4,6	5,600	7,36	0,3189
4,8	5,800	7,64	0,31851
5	6,000	8	0,31641
5,2	6,200	8,44	0,31282
5,4	6,400	8,96	0,308
5,6	6,600	9,56	0,3022
5,8	6,800	10,24	0,29564
6	7,000	11	0,28853



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples serie-paralelo

La cloración progresiva de o- y p-diclorobenceno se produce según el esquema de la figura:



Si se carga un reactor discontinuo con una mezcla conteniendo $C_{A0} = 2$ $C_{B0} = 1$, y el producto deseado es el 1,2,3-triclorobenceno, ¿cuál será la concentración máxima que puede alcanzarse de dicho producto?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$(C_R)_{\max} = 0,4271$$

El esquema de reacciones considerado puede representarse mediante las siguientes ecuaciones cinéticas:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A = (k_1 + k_2) C_A$$

$$-r_B = -\frac{dC_B}{dt} = k_3 C_B$$

$$r_C = \frac{dC_C}{dt} = k_1 C_A - k_4 C_C$$

$$r_T = \frac{dC_T}{dt} = k_2 C_A + k_3 C_B - k_5 C_T$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_4 C_C + k_5 C_T$$

Como el producto deseado es 2, bastará considerar el sistema formado por las ecuaciones:

$$-\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_2) C_A = k_{12} C_A$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_1 C_A - k_4 C_C$$

Integrando la primera:

$$C_A = C_{A0} e^{-k_{12} t}$$

y sustituyendo en la segunda:

$$\frac{dC_C}{dt} = k_1 C_{A0} e^{-k_{12} t} - k_4 C_C$$

que puede reordenarse:

$$\frac{dC_C}{dt} + k_4 C_C = k_1 C_{A0} e^{-k_{12} t}$$

Ecuación diferencial lineal de solución general:

$$C_R = e^{-\int P dt} \left[\int Q e^{\int P dt} dt + C \right]$$

siendo: $P = k_4$
 $Q = k_1 C_{A0} e^{-k_{12} t}$

se obtiene:

$$C_R = e^{-k_4 t} \left[\frac{k_1 C_{A0}}{k_4 - k_{12}} e^{(k_4 - k_{12}) t} + C \right]$$

que teniendo en cuenta que $C_R = 0$ para $t = 0$ permite obtener:

$$C = - \frac{k_1 C_{A0}}{k_4 - k_{12}}$$

Por tanto:

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_4 - k_{12}} (e^{-k_{12} t} - e^{-k_4 t})$$

El máximo de concentración se obtiene para $\frac{dC_R}{dt} = 0$,

es decir:

$$-k_{12} e^{-k_{12} t_{max}} + k_4 e^{-k_4 t_{max}} = 0$$

de donde:

$$t_{max} = \frac{\ln \frac{k_{12}}{k_4}}{k_{12} - k_4}$$

Sustituyendo en la ecuación de la concentración para hallar su valor máximo:

CRA04-49

3/3

$$\ln\left(\frac{C_x}{C_{A0}}\right)_{\max} = \ln \frac{k_1}{k_4} + k_{1,2} \frac{\ln \frac{k_{1,2}}{k_4}}{k_4 - k_{1,2}}$$

operando se obtiene finalmente:

$$\left(\frac{C_x}{C_{A0}}\right)_{\max} = \frac{k_1}{k_4} \left(\frac{k_{1,2}}{k_4}\right)^{\frac{k_{1,2}}{k_4 - k_{1,2}}}$$

y sustituyendo los valores correspondientes:

$$k_1 = 1$$

$$k_{1,2} = 3 + 1 = 4$$

$$k_4 = 0,2$$

se tendría:

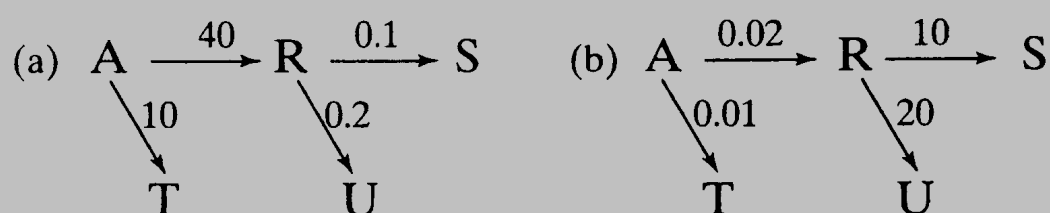
$$\left(\frac{C_x}{C_{A0}}\right)_{\max} = \frac{1}{0,2} \left(\frac{4}{0,2}\right)^{\frac{4}{0,2 - 4}} = 0,2135$$

Como $C_{A0} = 2$, se tendría finalmente:

$$(C_x)_{\max} = (2)(0,2135) = 0,4271$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples serie-paralelo

Si un colega informa que $C_S = 0,2 C_{A0}$ en la mezcla contenida en un reactor discontinuo en el que puede haber **A**, **R**, **T** y **U**, ¿qué puede decirse de las composiciones de ñas especies si se realiza un análisis cualitativo de las descomposiciones indicadas?



RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

a.)

$$C_H = 0$$

$$C_u = 0,4 G_{A0}$$

$$C_R = 0,2 G_{A0}$$

$$C_T = 0,2 G_{A0}$$

b.)

$$C_R = 0$$

$$C_u = 0,4 G_{A0}$$

$$C_T = 0,3 G_{A0}$$

$$C_A = 0,1 G_{A0}$$

CQA04-50

1/2

a.) Considerese que inicialmente $C_{A0} = 100$ g, por tanto:

$$C_S = 20$$

Como los coeficientes de descomposición de A son muy superiores a los de R, las primeras reacciones deben haberse completado, es decir:

$$C_R = 0$$

Como el coeficiente de formación de U es el doble que el de S, si $C_S = 20$, entonces:

$$C_U = 40$$

Como las descomposiciones de A han sido muy rápidas y según el balance de materia:

$$C_R + C_T = 100 - 20 - 0 - 40 = 40$$

se habrá formado R y T mol a mol, con lo que:

$$C_R = 20$$

$$C_T = 20$$

b.) Considerese que inicialmente $C_{A0} = 100$ g, por tanto:

$$C_S = 20$$

Como los coeficientes de descomposición de E son muy superiores a los de A, todo el R debe haber desaparecido, es decir:

$$C_R = 0$$

CR404-50

2/2

Como el coeficiente de formación de U es el doble que el de S, si $C_S = 20$, entonces:

$$C_U = 40$$

Como S y U proceden de R, la concentración de esta especie antes de desaparecer tuvo que ser:

$$(C_R)_{\text{formado}} = 40 + 20 = 60$$

Como a partir de A se ha formado R el doble de velocidad que T, la concentración de esta especie debe ser la mitad de la de R formado, es decir:

$$C_T = \frac{60}{2} = 30$$

Como el balance de materia global indica que:

$$C_{A0} = C_A + C_T + C_R + C_S + C_U$$

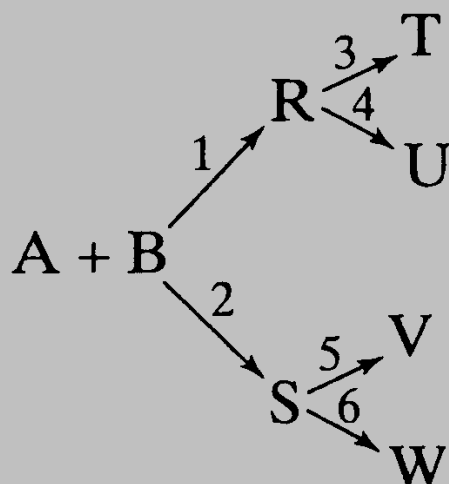
$$100 = C_A + 30 + 0 + 20 + 40$$

queda que:

$$C_A = 10$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples serie-paralelo

Los reactivos químicos **A** y **B** se introducen en un recipiente con $C_{A0} = C_{B0}$ y se dejan reaccionar, lo que sucede según el siguiente esquema de reacciones elementales:



¿Qué puede decirse acerca de estos seis coeficientes cinéticos si un análisis de la mezcla muestra que: $C_T = 5 \text{ mol/l}$, $C_U = 1 \text{ mol/l}$, $C_V = 9 \text{ mol/l}$, $C_W = 3 \text{ mol/l}$, en el momento en que:

- a) la reacción es incompleta?
- b) la reacción es completa?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$a.) \quad \frac{k_3}{k_4} = 5$$

$$\frac{k_5}{k_6} = 3$$

$$b.) \quad \frac{k_1}{k_2} = 0,5$$

CRA04-51

1/2

a.) Si la reacción es incompleta puede decirse que, como:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{dC_T}{dt} = k_3 C_A \\ \frac{dC_A}{dt} = k_4 C_A \end{array} \right\} \frac{dC_T}{dC_A} = \frac{k_3}{k_4}$$

y como $C_{T0} = C_{A0} = 0$:

$$\frac{k_3}{k_4} = \frac{C_T}{C_A} = \frac{5}{1} = 5$$

El mismo cálculo es aplicable a la pareja V/W:

$$\frac{k_5}{k_6} = \frac{C_V}{C_W} = \frac{9}{3} = 3$$

Como la reacción es incompleta y no se dispone de más datos, no puede darse información acerca de los coeficientes k_1 y k_2 .

b.) Si la reacción es completa, debe cumplirse que:

$$C_A = C_B = C_A = C_5 = 0$$

con lo cual:

$$\begin{aligned} C_{A0} + C_{B0} &= C_T + C_A + C_V + C_W = \\ &= 5 + 1 + 9 + 3 = 18 \text{ mol/l} \end{aligned}$$

o, lo que es lo mismo:

$$C_{A0} = C_{B0} = \frac{18}{2} = 9 \text{ mol/l}$$

CRADY-51

2/2

Como T y U se han producido a partir de R, en su momento tendria que haber habido:

$$(C_R)_{\text{formado}} = C_T + C_U = 5 + 1 = 6 \text{ mol/l}$$

Como V y W se han producido a partir de S, en su momento tendria que haber habido:

$$(C_S)_{\text{formado}} = C_V + C_W = 9 + 3 = 12 \text{ mol/l}$$

Entonces, como:

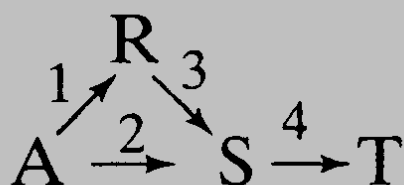
$$\left. \begin{aligned} \frac{dC_R}{dt} &= k_1 C_T C_U \\ \frac{dC_S}{dt} &= k_2 C_V C_W \end{aligned} \right\} \frac{dC_R}{dC_S} = \frac{k_1}{k_2}$$

y como $C_{R0} = C_{S0} = 0$:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_R}{C_S} = \frac{6}{12} = 0,5$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples serie-paralelo

Con un catalizador particular y a una temperatura dada, la oxidación de naftaleno a anhídrido ftálico se produce de la siguiente manera:



donde:

A: naftaleno, $k_1 = 0,21 \text{ s}^{-1}$

R: naftoquinona, $k_2 = 0,20 \text{ s}^{-1}$

S: anhídrido ftálico, $k_3 = 4,2 \text{ s}^{-1}$

T: productos oxidados, $k_4 = 0,004 \text{ s}^{-1}$

¿Cuál es la máxima concentración de anhídrido ftálico que puede alcanzarse, calculada de forma aproximada(*) en un reactor discontinuo?

(*) **Nota:** Si dos etapas consecutivas de una reacción en serie tienen valores de sus coeficientes cinéticos k_1 y k_2 muy diferentes, de forma aproximada puede considerarse el comportamiento global como una sola reacción de coeficiente cinético, k , tal que:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2}$$

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

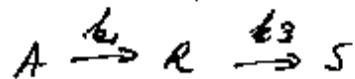
[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$\left(\frac{C_S}{CAO}\right)_{m\acute{e}x.} = 0,9545$$

Observese en primer lugar que puede realizarse la aproximación de las dos etapas en serie:



$$k_1 = 0,21$$

$$k_3 = 4,5$$

Al ser ambos coeficientes muy diferentes, $k_3 \approx 20 k_1$, podrá ponerse:

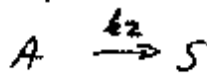
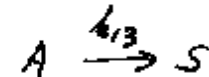


$$\frac{1}{k_{13}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_3} = \frac{1}{0,21} + \frac{1}{4,5} = 4,98$$

de donde:

$$k_{13} = 0,20$$

El esquema de reacción aproximado queda, pues, de la forma:



cuyas ecuaciones cinéticas son:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_{13} C_A + k_2 C_A = (k_{13} + k_2) C_A$$

$$\begin{aligned} r_S = \frac{dC_S}{dt} &= k_{13} C_A + k_2 C_A - k_4 C_S = \\ &= (k_{13} + k_2) C_A - k_4 C_S \end{aligned}$$

Simplificando la nomenclatura:

$$k_{123} = k_{13} + k_2 = 0,2 + 0,2 = 0,4$$

Integrando la primera ecuación:

$$C_A = C_{A0} e^{-k_{123}t}$$

y sustituyendo en la segunda:

$$\frac{dC_S}{dt} = k_{123} C_{A0} e^{-k_{123}t} - k_4 C_S$$

puede reordenarse:

$$\frac{dC_S}{dt} + k_4 C_S = k_{123} C_{A0} e^{-k_{123}t}$$

Ecuación Diferencial lineal de solución general:

$$C_S = e^{-\int k_4 dt} \left[\int Q e^{\int k_4 dt} dt + C \right]$$

siendo:

$$P = k_4$$

$$Q = k_{123} C_{A0} e^{-k_{123}t}$$

se obtiene:

$$C_S = e^{-k_4 t} \left[\frac{k_{123} C_{A0}}{k_4 - k_{123}} e^{(k_4 - k_{123})t} + C \right]$$

que teniendo en cuenta que $C_S = 0$ para $t = 0$ permite obtener:

$$C = - \frac{k_{123} C_{A0}}{k_4 - k_{123}}$$

Por tanto:

$$\frac{C_S}{C_{A0}} = \frac{k_{123}}{k_4 - k_{123}} \left(e^{-k_{123}t} - e^{-k_4 t} \right)$$

El máximo de concentración se obtiene para $\frac{dC}{dt} = 0$,
es decir:

$$-k_{123} e^{-k_{123} t_m} + k_4 e^{-k_4 t_m} = 0$$

de donde:

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_4}{k_{123}}}{k_4 - k_{123}}$$

Sustituyendo ahora en la ecuación de la concentración
para hallar el valor máximo de $S(t)$:

$$\ln \left(\frac{C_S}{C_{S0}} \right)_{\max} = \ln \frac{k_{123}}{k_4} + k_{123} \frac{\ln \frac{k_{123}}{k_4}}{k_4 - k_{123}}$$

operando se obtiene finalmente:

$$\left(\frac{C_S}{C_{S0}} \right)_{\max} = \left(\frac{k_{123}}{k_4} \right)^{\frac{k_4}{k_4 - k_{123}}}$$

y sustituyendo los valores correspondientes:

$$\left(\frac{C_S}{C_{S0}} \right)_{\max} = \left(\frac{0,4}{0,004} \right)^{\frac{0,004}{0,004 - 0,4}} = 0,9545$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples serie

Se está diseñando un gran incinerador municipal totalmente automatizado. Una encuesta estima que la carga de basura será de 1.440 Tm/día. Esta basura será recolectada por una flota de camiones compactadores que vomitarán su carga en un depósito de almacenamiento subterráneo. La basura será alimentada al incinerador desde aquí mediante una cinta transportadora.

La ruta de recogida diaria propuesta es tal que al inicio del día de trabajo (¡ a las 6:00 en punto!) las cantidades de basura procedentes de las zonas comerciales próximas son relativamente altas (valor medio de 6 Tm/min). Posteriormente, el aprovisionamiento va disminuyendo, a medida que se va dando servicio a zonas urbanas más alejadas. Se supone que la velocidad de recogida es proporcional a la cantidad de basura que aún queda por recoger, siendo la velocidad inicial de un camión por minuto. Por otro lado, la cinta transportadora desplazará la basura a una velocidad uniforme de 1 Tm/min hasta el incinerador. Al comienzo del día de trabajo, los camiones trabajarán más rápidamente que la cinta; a lo largo del día, más despacio. Por eso, cada día el depósito acumulará material, y luego lo perderá.

Para evaluar esta operación necesitamos información. Por favor, ayúdanos con esto.

- ¿A qué hora del día habrán recolectado los camiones el 95% de la basura diaria?
- ¿Para cuánta basura habría que diseñar el depósito de almacenamiento?
- ¿A qué hora del día estará más lleno el depósito?
- ¿A qué hora del día estará vacío el depósito?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

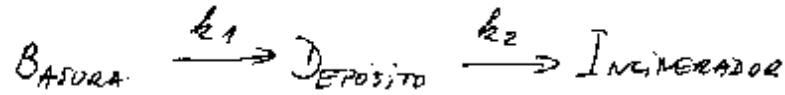
[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

- a.) 18:00 horas
- b.) 760 Tm
- c.) 13:25 horas
- d.) 05:56 horas

Planteamiento del problema:



B : Balsa que queda por recoger

B_0 : Balsa inicial : 1.440 Tm

D : Balsa vertida en el depósito

I : Balsa vertida al incinerador

Velocidad de recogida proporcional a la que queda:

$$-\frac{dB}{dt} = k_1 B$$

Velocidad inicial de recogida:

$$\left(-\frac{dB}{dt}\right)_0 = 6 \text{ Tm/min}$$

por tanto:

$$k_1 = \frac{\left(-\frac{dB}{dt}\right)_0}{B_0} = \frac{6 \text{ Tm/min}}{1440 \text{ Tm}} = \frac{1}{240} \text{ min}^{-1}$$

En la transportadora: velocidad constante del depósito al incinerador:

$$k_2 = 1 \text{ Tm/min}$$

luego:

$$\frac{dD}{dt} = k_1 B - k_2$$

Integrando la ecuación diferencial de B:

$$B = B_0 e^{-k_1 t}$$

Sustituyendo en la ecuación diferencial de D:

$$\frac{dD}{dt} = k_1 B_0 e^{-k_1 t} - k_2$$

Integrando para $t \geq 0$ $D=0$:

$$D = B_0 (1 - e^{-k_1 t}) - k_2 t$$

a.) Recolección del 95%:

$$B = 0,05 B_0$$

Sustituyendo en la ecuación integrada de B:

$$0,05 B_0 = B_0 e^{-k_1 t}$$

$$0,05 = e^{-\frac{t}{240}}$$

$$t = -(240) \ln 0,05 = 719 \text{ min} = 12 \text{ h}$$

Se habrá efectuado a las 18:00 horas

b.) Capacidad máxima del depósito, $\frac{dD}{dt} = 0$

Utilizando la ecuación diferencial de D:

$$k_1 B_0 e^{-k_1 t_{\max}} - k_2 = 0$$

de donde:

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{B_0 k_1}{k_2}}{k_1} = \frac{\ln \frac{1440}{(1)(240)}}{1/240} = 430 \text{ min}$$

y sustituyendo en la ecuación integrada de D:

CQ104-53

3/3

$$\begin{aligned} D_{\max} &= B_0 (1 - e^{-k_1 t_{\max}}) - k_2 t_{\max} = \\ &= (1440) \left(1 - e^{-\frac{430}{240}}\right) - (1)(430) = 760 \text{ Tm} \end{aligned}$$

- c.) Hora de máximo llenado del depósito:
Valor calculado en el apartado anterior:

$$t_{\max} = 430 \text{ min} = 7 \text{ h } 25 \text{ min}$$

Se habrá llenado a las 13:25 horas

- d.) Hora de vaciado del depósito:

El depósito se vacía cuando $D = 0$:

$$\begin{aligned} D &= B_0 (1 - e^{-k_1 t}) - k_2 t = 0 \\ (1440) \left(1 - e^{-\frac{t}{240}}\right) - (1)t &= 0 \end{aligned}$$

de donde:

$$t = (1440) \left(1 - e^{-\frac{t}{240}}\right)$$

que permite obtener por tanteo:

$$t = 1436 \text{ min} = 23 \text{ h } 56 \text{ min}$$

Se habrá vaciado a las 05:56 horas, ¡cuatro minutos antes de comenzar la nueva jornada!

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples serie

Los vecinos de Villarriba y Villabajo siempre están en ello: aplastando cráneos, rebanando cuellos, y cosas así. En cada encuentro, la velocidad con que mueren los de Villarriba es directamente proporcional al número de los de Villabajo presente, y viceversa. Y al final de cada reunión de esta gente tan amable, sólo la abandonan o bien los de Villarriba, o bien los de Villabajo, nunca los de ambos lugares.

La semana pasada diez vecinos de Villarriba se vieron con tres de Villabajo y cuando todo acabó, sobrevivieron ocho de Villarriba, que pudieron contar su excelente victoria.

- a) De este encuentro, ¿cómo se podrían clasificar ambos vecinos?. Por ejemplo, ¿se podría decir que son igualmente buenos o que uno de Villarriba es tan bueno como 2,3 de Villabajo, o qué?
- b) ¿Cuál sería el resultado de un amistoso encuentro entre diez de Villarriba con diez de Villabajo?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

- a.) Cada vecino de Villabaja vale por 4 de Villamisa a la hora de pelear.
- b.) Sobreviven 8 de Villabaja.

CRAD4-54

1/2

Vecinos de Villarrica : $U(\text{per})$

Vecinos de Villabaja : $L(\text{over})$

Planteamiento del modelo: la velocidad con que muere U es directamente proporcional a los L presentes, y viceversa:

$$-\frac{dU}{dt} = k_1 L$$

$$-\frac{dL}{dt} = k_2 U$$

Dividiendo ambas ecuaciones:

$$\frac{dU}{dL} = K \cdot \frac{L}{U}$$

integrando:

$$U dU = K L dL$$

$$\frac{U^2 - U_0^2}{2} = K \left(\frac{L^2}{2} - \frac{L_0^2}{2} \right)$$

$$\text{o bien: } U^2 - U_0^2 = K (L^2 - L_0^2)$$

a.) Crecimiento de la semana pasada:

$$U_0 = 10 \quad U = 8$$

$$L_0 = 3 \quad L = 0$$

$$(8)^2 - (10)^2 = K (0)^2 - (3)^2$$

$$K = \frac{64 - 100}{-9} = 4$$

Según este resultado, como $K = \frac{k_1}{k_2}$ se tendría:

C2404-54

2/2

$$-\frac{dU}{dt} = 4L$$

$$-\frac{dL}{dt} = U$$

y si la velocidad de desaparición de U es 4 veces el número de L presentes, significa que cada L vale por 4 U (cada vecino de Villasejo vale por 4 de Villarrica, a la hora de pelear).

b.) Si se cumple que cada L vale por 4 U , si

$U_0 = L_0 = 10$, ganará los L , por tanto, el planteamiento de esta situación sería:

$$U_0 = 10 \quad U = 0$$

$$L_0 = 10 \quad L = L_f$$

Aplicando la ecuación integrada:

$$(0)^2 - (10)^2 = (4)(L_f^2 - 10^2)$$

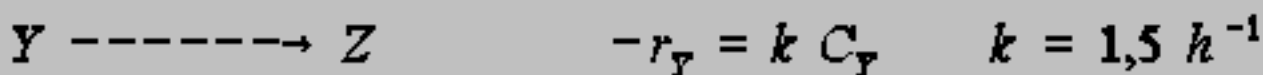
de donde:

$$L_f = \sqrt{\frac{-100}{4} + 100} = 8,66 \approx 8$$

Es decir, obtienen unos 8 vecinos de Villasejo

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples serie

Un producto químico **X**, un sólido pulverulento, se alimenta lenta y continuamente durante media hora a un recipiente con agua, bien agitado. El sólido se disuelve e hidroliza rápidamente a **Y**, que entonces se descompone lentamente a **Z** según:



El volumen del líquido en el recipiente se mantiene próximo a los 3 m³ a lo largo de toda la operación y si no se produjese la reacción de **Y** a **Z**, la concentración de **Y** en el recipiente sería de 100 mol/m³ al final de la adición de media hora de **X**.

- a) ¿Cuál es la máxima concentración de **Y** en el recipiente y a qué tiempo se alcanza este máximo?
- b) ¿Cuál es la concentración del producto **Z** en el recipiente después de 1 hora?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

a.) $(C_4)_{\max} = 70,35 \text{ mol/m}^3$

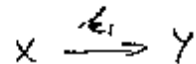
$$t_{\max} = 0,5 \text{ h}$$

b.) $C_z = 66,77 \text{ mol/m}^3$

QRA04-55

1/4

Según el planteamiento, la disolución rápida del sólido y su hidrólisis puede plantearse como una reacción de orden cero:



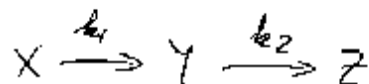
con una reacción cinética:

$$-r_X = -\frac{dC_X}{dt} = k_1$$

y si no hay reacción de Y la concentración de esta especie en el recipiente sería de 100 mol/m^3 después de media hora, significa que:

$$k_1 = -\frac{\Delta C_X}{\Delta t} = \frac{100 \text{ mol/m}^3}{0,5 \text{ h}} = 200 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$$

En definitiva, se produce un esquema de reacciones en serie:



con

$$-\frac{dC_X}{dt} = k_1$$

$$\frac{dC_Y}{dt} = k_1 - k_2 C_Y$$

siendo:

$$k_1 = 200$$

$$C_{X0} = 100 \text{ mol/m}^3$$

$$k_2 = 1,5$$

Integrando la primera ecuación

$$C_X - C_{X0} = -k_1 t$$

o bien:

$$\frac{C_X}{C_{X0}} = 1 - \frac{k_1 t}{C_{X0}}$$

CPADY-55

2/4

Integrando la segunda ecuación:

$$\frac{dC_Y}{dt} + k_2 C_Y = k_1$$

Ecuación diferencial lineal, de solución general:

$$C_Y = e^{-\int P dt} \left[\int Q e^{\int P dt} dt + C \right]$$

donde:

$$P = k_2$$

$$Q = k_1$$

se obtiene:

$$C_Y = e^{-k_2 t} \left(\frac{k_1}{k_2} e^{k_2 t} + C \right)$$

que teniendo en cuenta que $C_Y = 0$ para $t=0$ permite obtener:

$$C = -\frac{k_1}{k_2}$$

Por tanto:

$$\frac{C_Y}{C_{X0}} = \frac{k_1}{k_2 C_{X0}} (1 - e^{-k_2 t})$$

a.) Obsérvese que esta ecuación indica que C_Y solo alcanza un máximo a $t = \infty$. Sin embargo, como después de media hora se deja de echar X , Y debe empezar a descender. Por tanto, se alcanzará el máximo de Y en este tiempo.

CR404-55

3/4

Es decir, para $C_x = 0$

$$\frac{0}{C_{x0}} = 1 - \frac{k_1 t_{y \max}}{C_{x0}}$$

de donde

$$(t_y)_{\max} = \frac{C_{x0}}{k_1} = \frac{100}{200} = 0,5 \text{ h}$$

Y la ecuación de la concentración de Y tendrá el valor máximo:

$$\begin{aligned} \left(\frac{C_y}{C_{x0}} \right)_{\max} &= \frac{200}{(1,5)(100)} \left(1 - e^{-(1,5)(0,5)} \right) = \\ &= \frac{1}{0,75} \left(1 - e^{-0,75} \right) = 0,7035 \end{aligned}$$

$$(C_y)_{\max} = (100)(0,7035) = 70,35 \text{ mol/m}^3$$

b.) Después de media hora ya no hay X, con lo cual, para obtener la concentración de productos después de una hora, habrá que integrar las ecuaciones diferenciales:

$$\frac{dC_y}{dt} = -k_2 C_y$$

$$\frac{dC_z}{dt} = k_2 C_y$$

Integrando la primera:

$$\ln \frac{C_y}{C_{y0}} = -k_2 (t - t_0)$$

CRA04-55

4/4

Obsérvese que t_0 es el tiempo al cual se alcanza el máximo de C_Y , calculado anteriormente como:

$$t_0 = \frac{C_{X0}}{k_1}$$

y C_{Y0} es la concentración máxima calculada anteriormente para dicho tiempo máximo, es decir, para $C_X = 0$

$$C_{Y0} = \frac{k_1}{k_2} (1 - e^{-k_2 t_0})$$

Se tendrá, pues:

$$C_Y = C_{Y0} e^{-k_2 (t - \frac{C_{X0}}{k_1})} = \frac{k_1}{k_2} (1 - e^{-k_2 t_0}) e^{-k_2 (t - \frac{C_{X0}}{k_1})}$$

o bien:

$$\frac{C_Y}{C_{X0}} = \frac{k_1}{k_2 C_{X0}} \left(e^{\frac{k_2 C_{X0}}{k_1} - k_2 t} - e^{-k_2 t} \right)$$

que, con los datos del problema, para $t = 1h$:

$$\begin{aligned} \frac{C_Y}{C_{X0}} &= \frac{200}{(1,5)(100)} \left[e^{\frac{(1,5)(100)}{200} - (1,5)t} - e^{-(1,5)t} \right] = \\ &= \frac{1}{0,75} \left(e^{0,75 - 1,5} - e^{-1,5} \right) = 0,3323 \end{aligned}$$

$$C_Y = (100)(0,3323) = 33,23 \text{ mol/m}^3$$

Y, mediante un balance de materia:

$$C_{X0} = C_X + C_Y + C_Z$$

$$100 = 0 + 33,23 + C_Z$$

de donde:

$$C_Z = 100 - 33,23 = 66,77 \text{ mol/m}^3$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples serie

Cuando se hace burbujear oxígeno a través de un líquido con **A** contenido en un reactor discontinuo a alta temperatura, **A** se oxida lentamente para dar un intermedio de descomposición lenta, **X**, y un producto final, **R**. Éstos son los resultados de un experimento:

t (min)	C_A (mol/m ³)	C_R (mol/m ³)
0	100	0
0,1	95,8	1,4
2,5	35	26
5	12	41
7,5	4,0	52
10	1,5	60
20	despreciable	80
∞	0	100

No hay ninguna forma de analizar **X**; sin embargo, se puede asegurar que en cualquier instante se cumple que $C_A + C_R + C_X = C_{A0}$. ¿Qué puede decirse acerca del mecanismo y la cinética de esta oxidación?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

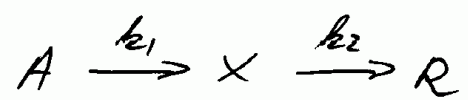
[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Volver al enunciado del problema](#)



$$k_1 = 0,423 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 0,247 \text{ min}^{-1}$$

CAAD4-56

1/5

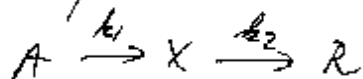
Si se representan los datos de C_A , C_E y

$$C_X = C_{A0} - (C_A + C_E)$$

frente al tiempo, puede observarse en la gráfica adjunta que se obtiene el esquema típico de una reacción en serie:

- El reactivo A decrece exponencialmente hasta cero.
- El producto final R presenta una curva creciente cuyo valor final coincide con C_{A0} .
- El producto intermedio X presenta un máximo y decrece hasta cero a tiempos elevados.

Es decir, puede plantearse un mecanismo del tipo:



cuyas ecuaciones cinéticas son:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$$

$$\frac{dC_X}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_X$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_2 C_X$$

y cuya determinación exige calcular los coeficientes cinéticos k_1 y k_2 a partir de los datos experimentales.

En efecto, la integración de la primera ecuación permite obtener:

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k_1 t$$

CQA04-56

2/5

A partir de los datos de C_A , representando el primer miembro frente al tiempo se obtiene una recta cuya pendiente permite obtener:

$$k_1 = 0,423 \text{ min}^{-1}$$

Por otra parte, substituyendo la ecuación integrada de A en la segunda ecuación diferencial:

$$\frac{dC_x}{dt} + k_2 C_x = k_1 C_{A0} e^{-k_1 t}$$

Ecuación diferencial lineal de solución general:

$$C_x = e^{-\int P dt} \left[\int Q e^{\int P dt} dt + C \right]$$

Siendo:

$$P = k_2$$
$$Q = k_1 C_{A0} e^{-k_1 t}$$

se obtiene:

$$C_x = e^{-k_2 t} \left[\frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)t} + C \right]$$

que teniendo en cuenta que $C_x = 0$ para $t = 0$ permite obtener:

$$C = - \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1}$$

Por tanto:

$$\frac{C_x}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Se obtiene un máximo de concentración para $\frac{dC_x}{dt} = 0$,

es decir:

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}$$

COAD4-56

3/5

dando una concentración:

$$\left(\frac{C_x}{C_{\infty}}\right)_{\text{máx}} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$$

Utilizando el máximo de la curva de X y substituyéndolo en esta ecuación junto con el valor obtenido para k_1 :

$$\frac{47}{100} = \left(\frac{0,423}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2 - 0,423}}$$

Ecuación que, resuelta por tanteos, permite obtener:

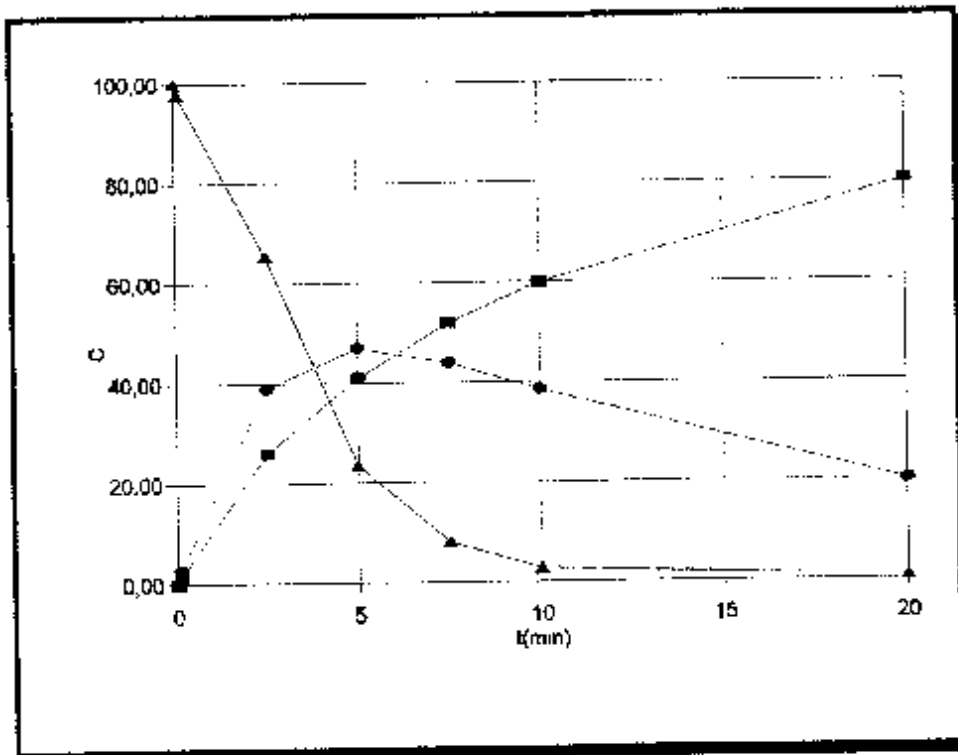
$$k_2 = 0,247 \text{ min}^{-1}$$

CQA04-56

4/5

Clave problema: CQA04-56

t(min)	C_A	C_R	C_X
0	100,000	0	0
0,1	95,800	1,4	2,8
2,5	35,000	26	39
5	12,000	41	47
7,5	4,000	52	44
10	1,500	60	38,5
20	0,000	80	20
100	0,000	100	0



CQA04-56

5/5

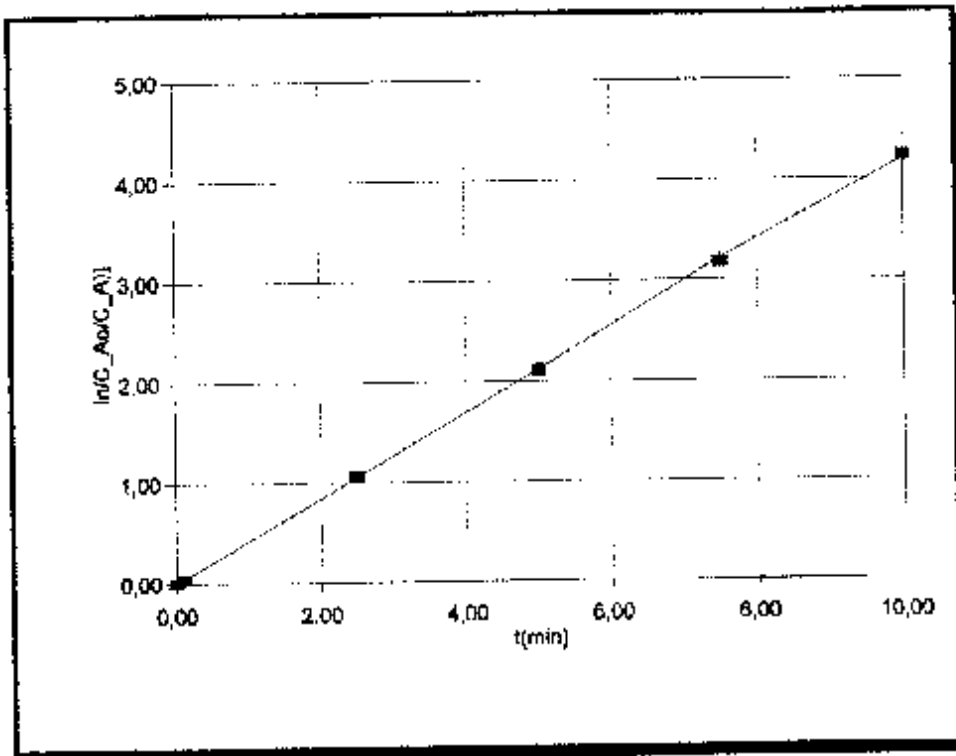
Clave problema: CQA04-56

C_{Ao}	t(min)	C_A	$\ln(C_{Ao}/C_A)$	$\ln(C_{Ao}/C_A)$
100	0	100,000	0	0,00277
	0,1	95,800	0,04291	0,04506
	2,5	35,000	1,04982	1,06004
	5	12,000	2,12026	2,1173
	7,5	4,000	3,21888	3,17457
	10	1,500	4,19971	4,23184
	20	0,000		

Regression Output:

Constant	0,00277
Std Err of Y Est	0,02793
R Squared	0,99979
No. of Observations	6
Degrees of Freedom	4

X Coefficient(s)	0,42291	$k_1 = 0,42291$
Std Err of Coef.	0,00308	



$k_1 = 0,42291$ 0,47 0,47
 $k_2 = 0,24695$

tanteo = -1,1E-06

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética homogénea. Reacciones múltiples y catalizadas
Materia	Múltiples serie-paralelo

El compuesto químico **A** reacciona a la forma **R** ($k_1 = 6 \text{ h}^{-1}$) y **R** reacciona a su vez para formar **S** ($k_2 = 3 \text{ h}^{-1}$). Además **R** se descompone lentamente para formar **T** ($k_3 = 1 \text{ h}^{-1}$). Si una disolución conteniendo 1,0 mol/l de **A** se introduce en un reactor discontinuo, ¿cuánto tardará en alcanzarse $C_{R,\text{máx.}}$ y cuánto valdrá $C_{R,\text{máx.}}$?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

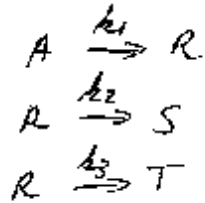
[Volver al enunciado del problema](#)

$$t_{\max} = 0,2027 \text{ h}$$

$$(C_R)_{\max} = 0,4444 \text{ mol/l}$$

CQ 404-57
1/3

El esquema de reacción será:



con las ecuaciones cinéticas:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R - k_3 C_R = k_1 C_A - (k_2 + k_3) C_R$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R$$

$$r_T = \frac{dC_T}{dt} = k_3 C_R$$

Como se desea calcular C_R , integrando la primera ecuación:

$$C_A = C_{A0} e^{-k_1 t}$$

y sustituyéndola en la segunda:

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_{A0} e^{-k_1 t} - (k_2 + k_3) C_R$$

puede reordenarse:

$$\frac{dC_R}{dt} + (k_2 + k_3) C_R = k_1 C_{A0} e^{-k_1 t}$$

Ecuación diferencial lineal de solución general:

$$C_R = e^{-\int P dt} \left[\int Q e^{\int P dt} dt + C \right]$$

siendo:

CA404-57
2/3

$$\gamma = k_2 + k_3$$
$$Q = k_1 C_{A0} e^{-k_1 t}$$

se obtiene:

$$C_R = e^{-(k_2+k_3)t} \left[\frac{k_1 C_{A0}}{k_2+k_3-k_1} e^{(k_2+k_3-k_1)t} + C \right]$$

que teniendo en cuenta que $C_R = 0$ para $t=0$ permite obtener:

$$C = -\frac{k_1 C_{A0}}{k_2+k_3-k_1}$$

Por tanto:

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_2+k_3-k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-(k_2+k_3)t} \right)$$

El máximo de concentración se obtiene para $\frac{dC_R}{dt} = 0$, es decir:

$$-k_1 e^{-k_1 t} + (k_2+k_3) e^{-(k_2+k_3)t} = 0$$

de donde:

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_2+k_3}{k_1}}{k_2+k_3-k_1}$$

siendo:

$$k_1 = 6$$
$$k_2 = 3$$
$$k_3 = 1$$

se tendrá:

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{4}{6}}{4-6} = 0,2027 \text{ h}$$

CBA04-52
3/3

Sustituyendo ahora en la ecuación de la concentración para hallar su valor máximo:

$$\ln \left(\frac{C_x}{C_{A0}} \right)_{\max} = \ln \frac{k_1}{k_2 + k_3} + k_1 \frac{\ln \frac{k_1}{k_2 + k_3}}{k_2 + k_3 - k_1}$$

operando se obtiene finalmente:

$$\left(\frac{C_x}{C_{A0}} \right)_{\max} = \left(\frac{k_1}{k_2 + k_3} \right)^{\frac{k_2 + k_3}{k_2 + k_3 - k_1}}$$

y sustituyendo los valores correspondientes:

$$\left(\frac{C_x}{C_{A0}} \right)_{\max} = \left(\frac{6}{4} \right)^{\frac{4}{4-6}} = 0,4444$$

Como $C_{A0} = 1 \text{ mol/l}$:

$$(C_x)_{\max} = 0,4444 \text{ mol/l}$$

Cinética Química Aplicada

Índice de problemas

- Tema 1: Introducción a la Cinética Química Aplicada
 - [Tema 2](#): La ecuación cinética
 - [Tema 3](#): Cinética homogénea: Reacciones simples
 - [Tema 4](#): Cinética homogénea: Reacciones múltiples y catalizadas
 - Tema 5: Cinética heterogénea. Transferencia de materia
 - **Tema 6**: Cinética heterogénea fluido - fluido
 - [Tema 7](#): Cinética heterogénea fluido - sólido
 - [Tema 8](#): Cinética heterogénea catalítica
 - [Tema 9](#): Catalizadores sólidos
-

CINETICA QUIMICA APLICADA: PROBLEMAS

Tema 06

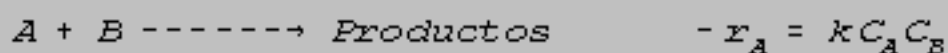
<u>Problema CQA06-01</u>	<u>Problema CQA06-02</u>	<u>Problema CQA06-03</u>
<u>Problema CQA06-04</u>	<u>Problema CQA06-05</u>	<u>Problema CQA06-06</u>
<u>Problema CQA06-07</u>	<u>Problema CQA06-08</u>	<u>Problema CQA06-09</u>
<u>Problema CQA06-10</u>	<u>Problema CQA06-11</u>	<u>Problema CQA06-12</u>
<u>Problema CQA06-13</u>	<u>Problema CQA06-14</u>	<u>Problema CQA06-15</u>
<u>Problema CQA06-16</u>	<u>Problema CQA06-17</u>	<u>Problema CQA06-18</u>
<u>Problema CQA06-19</u>	<u>Problema CQA06-20</u>	<u>Problema CQA06-21</u>
<u>Problema CQA06-22</u>	<u>Problema CQA06-23</u>	<u>Problema CQA06-24</u>
<u>Problema CQA06-25</u>	<u>Problema CQA06-26</u>	<u>Problema CQA06-27</u>
<u>Problema CQA06-28</u>	<u>Problema CQA06-29</u>	<u>Problema CQA06-30</u>
<u>Problema CQA06-31</u>	<u>Problema CQA06-32</u>	<u>Problema CQA06-33</u>

<u>Problema</u> <u>CQA06-34</u>		

[Volver](#)

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Instantánea

Una impureza **A** en un gas ha de reducirse por contacto en contracorriente con un líquido que contiene un reactivo de concentración $C_{B0} = 3,2 \text{ mol/m}^3$, siendo la presión parcial de **A** en el gas de 610^{-4} atm . La reacción:



es instantánea, las difusividades de **A** y **B** en el líquido son iguales y otros parámetros físicos del sistema son:

$$k_{Ag}a = 32.000 \text{ mol/(hm}^3\text{atm)}$$

$$k_{Al}a = 0,5 \text{ h}^{-1}$$

$$H_A = 1,12510^{-3} \text{ (atmm}^3\text{)/mol}$$

a) Calcular la velocidad de reacción.

b) ¿Qué recomendaciones se han de hacer sobre la concentración del reactivo en fase líquida que puedan mejorar el proceso?

c) ¿Qué concentración de **B** dará la máxima velocidad de reacción?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

a.) $-r_A = 1,84 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

b.) Aumentando C_{B0} puede lograrse el máximo de velocidad:

$$-r_A = 19,2 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$$

c.) $C_B = 38,4 \text{ mol/m}^3$

a) Si la reacción es instantánea, se tendrá que:

$$E = E_i = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{H}{b} \frac{C_{B0}}{P_{Ai}}$$

como $D_B = D_A$ y $b = 1$:

$$E = 1 + H \frac{C_{B0}}{P_{Ai}}$$

La velocidad de reacción, al no haber resistencia en el seno de la fase líquida, será:

$$-r_A = \frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_{ga}} + \frac{H}{bE}}$$

Si se calculan las resistencias relativas de las películas gaseosa y líquida suponiendo en principio que $P_{Ai} = P_{A0}$, se observa que la de la fase gaseosa es apreciable, por lo que es necesario imponer un nuevo valor de $P_{Ai} < P_{A0}$ para calcular E . Esto se lleva a cabo de la forma:

$$P_{Ai} = P_{A0} (1 - x_g)$$

siendo:

$$x_g = \frac{R_{Tg}}{R_{Pg} + R_{Pl}}$$

Reiterando el proceso hasta que dos valores consecutivos de P_{Ai} coincidan, se obtiene para la velocidad de reacción:

$$-r_A = 1,84 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}}$$

b.) Si C_{B0} aumenta, el segundo sumando del denominador de la ecuación de velocidad puede llegar a hacerse lo suficientemente pequeño para que sólo haya resistencia en la fase gaseosa, es decir:

$$-r_A = k_g a P_{A0}$$

con lo cual, un aumento posterior de C_{B0} no influirá sobre la velocidad global, que será máxima con el valor:

$$-r_A = (32.000)(6 \cdot 10^{-4}) = 19,2 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}}$$

c.) Para obtener la concentración de B que produce la máxima velocidad global, será necesario hacer un balance de A en la interfase, que resulta en:

$$-r_A = k_g a (P_A - P_{Ai}) = k_L a (C_{Ai} - C_{A0}) E$$

Como toda la resistencia está en la fase gaseosa, $P_{Ai} = 0$, mientras que como la reacción es instantánea y hay gran concentración de B, $C_{A0} = 0$, es decir:

$$k_g a P_{A0} = k_L a C_{Ai} E$$

reemplazando la expresión de E:

$$k_g a P_{A0} = k_L a \frac{P_{Ai}}{H} \left(1 + \frac{HC_{B0}}{P_{Ai}} \right)$$

operando:

$$C_{B0} = \frac{k_g a}{k_L a} P_{A0} - \frac{P_{Ai}}{H}$$

como $P_{Ai} = 0$ por estar toda la resistencia en la fase gaseosa:

QDA06-01
3/4

$$C_0 = \frac{k_g a}{k_L a} P_{A0} = \frac{32000}{0,5} (6 \cdot 10^{-4}) = 38,4 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

que será la concentración mínima por encima de la cual no habrá aumento de la velocidad de reacción.

Clave problema: CQA06-01

Cinética: $-r_A = k C_A C_B$
 $k_{gA} \cdot a = 32000$
 $k_{lA} \cdot a = 0,5$ $D_A = D_B$
 $b = 1$

p_Ao	C_B	H
0,0006	3,2	0,001125

Ha	p_Ao	(E_i)o	p_Ai	E_i
> 3	0,0006	7	0,000543	7,629834

Régimen	Reacción	Cin. PL	Límite
RAP	PL	INSTAN	->

E_len	E_int	E_rap =	Cin. PL	E	r''_A
		7,629834	INSTAN	7,629834	1,84E+00

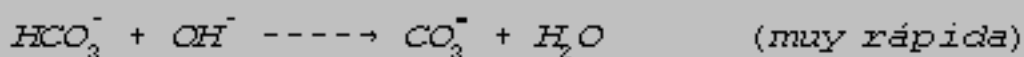
R_PG	%_PG	R_PL	%_PL	R_SL	%_SL
3,1E-05	10	0,000295	90	no hay	0

x_g	P_Ao	P_Ai	Tanteo	P_Ai'
0,10	0,0006	0,000543	otro p_Ai	0,000543

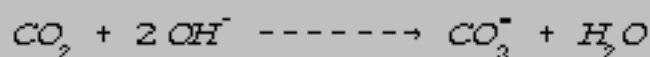
CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Instantánea

Van Krevelen y Van Hooren (1948) estudiaron la reacción de CO_2 con disoluciones de hidróxidos alcalinos en una columna pequeña (3 cm de diámetro interior; 15-30 cm de altura) rellena de anillos cerámicos Raschig de 0,5 cm. El mecanismo de la reacción en presencia de exceso de grupos OH^- es la siguiente:



o sea, en conjunto:



A continuación se dan los datos para dos de las experiencias realizadas:

Parámetro	Unidades	Experiencia con KOH	Experiencia con NaOH
k_g	$\text{mol}/(\text{sm}^2\text{atm})$	$1,85 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$
k_l	m/s	$4,31 \cdot 10^{-6}$	$1,15 \cdot 10^{-6}$
k	$\text{m}^3/(\text{mols})$	4,6	5,0
$D_A = D_B$	m^2/s	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$
P_{A0}	atm	0,216	0,076
C_{B0}	mol/m^3	290	410
H_A	$(\text{atmm}^3)/\text{mol}$	0,03125	0,03125
a	m^2/m^3	220	220
	m^3/m^3	0,5	0,5
$-r'_A$ (medido)	$\text{mol}/(\text{m}_2\text{s})$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$
$-r'_A$ (calculado)	$\text{mol}/(\text{m}_2\text{s})$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$

Para cada una de estas experiencias:

a) Localizar la resistencia máxima de absorción y reacción.

- b) Calcular la velocidad global de reacción.
- c) Calcular el espesor relativo a la película líquida del plano de reacción.
- d) Comparar las velocidades calculadas con los valores medidos y calculados por Van Krevelen. Si difieren entre sí, proponer una explicación.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Página 6](#)

a.)		$\frac{KOH}{PL}$	$\frac{NaOH}{PL}$
Resistencia máxima de absorción:		84	88
% R_{PL}			
Resistencia máxima de reacción:		PL	PL
		(rápida)	(rápida)

b.)	$-r_A'' \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right)$	$-r_A'' \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right)$
KOH	0,143	$6,48 \cdot 10^{-4}$
NaOH	0,0524	$2,38 \cdot 10^{-4}$

c.)	KOH	NaOH
d/x_0	0,0384	0,0003

d.)	KOH	NaOH
$\Delta(-r_A')\%$	8,38	16,87

Las discrepancias podrían ser debidas al uso de diferentes valores de P_{Hi} .

a.) Para calcular las resistencias es necesario previamente determinar el régimen de reacción. Se calcula, pues, en primer lugar, el valor del módulo de Hatta:

$$Ha = \frac{\sqrt{k_a D_A C_{B0}}}{k_{el}}$$

que resulta ser:

$$(Ha)_{KOH} = \frac{\sqrt{(4,6)(2 \cdot 10^{-9})(290)}}{4,2 \cdot 10^{-6}} = 379,86$$

$$(Ha)_{NaOH} = \frac{\sqrt{(5)(2 \cdot 10^{-9})(410)}}{1,15 \cdot 10^{-6}} = 1.760,74$$

Al ser $Ha > 3$, ambas reacciones son RAPIDAS. Para discernir el tipo de reacción que se produce en la película líquida, se calcula E_i para $P_{Ai} = P_{A0}$:

$$E_i = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{H}{b} \frac{C_{B0}}{P_{A0}}$$

que resulta ser:

$$(E_i)_{KOH} = 1 + \frac{2 \cdot 10^{-9}}{2 \cdot 10^{-9}} \frac{0,03125}{2} \frac{290}{0,216} = 21,98$$

$$(E_i)_{NaOH} = 1 + \frac{2 \cdot 10^{-9}}{2 \cdot 10^{-9}} \frac{0,03125}{2} \frac{410}{0,076} = 85,29$$

Como en ambos casos $E_i < Ha/5$, ambas reacciones son INSTANTANEAS.

Se calculan ahora las resistencias relativas a cada una de las fases, tomando como primera aproximación en E_i que $P_{Ai} = P_{A0}$:

$$R_{PG} = \frac{1}{k_{ga}}$$

$$\% R_{PG} = \frac{R_{PG}}{R_{PG} + R_{PL}}$$

$$R_{PL} = \frac{1}{k_{la} \cdot E_i}$$

$$\% R_{PL} = \frac{R_{PL}}{R_{PG} + R_{PL}}$$

Como para esta primera aproximación se encuentra una resistencia apreciable en la fase gaseosa, se prueba un nuevo valor de $P_{Ai} < P_{AO}$ con el valor:

$$P_{Ai} = P_{AO}(1 - x_g)$$

siendo:

$$x_g = \frac{R_{PG}}{R_{PG} + R_{PL}}$$

Cuando dos valores de P_{Ai} calculados consecutivamente coinciden, se habrá obtenido el valor correcto de E_i , que resulta ser:

Para KOH:

$$P_{Ai} = 0,180952$$

$$\% R_{PG} = 16$$

$$E_i = 26,04117$$

$$\% R_{PL} = 84$$

Para NaOH:

$$P_{Ai} = 0,066838$$

$$\% R_{PG} = 12$$

$$E_i = 96,84742$$

$$\% R_{PL} = 88$$

Por tanto, en ambos casos la resistencia máxima de reacción está en la película líquida (reacción rápida) y la resistencia máxima de absorción también está en la película líquida ($R_{PL} > 50\%$).

b.) La velocidad de reacción vendrá dada por la expresión:

$$-r_A'' = \frac{P_{A0}}{\frac{1}{kg^a} + \frac{H}{kg \cdot E_i}}$$

que resulta ser, para el KOH:

$$(-r_A'')_{KOH} = 0,143 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$$

o bien:

$$(-r_A')_{KOH} = \frac{-r_A''}{a} = 6,48 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$$

y para el NaOH:

$$(-r_A'')_{NaOH} = 0,0524 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$$

o bien

$$(-r_A')_{NaOH} = \frac{-r_A''}{a} = 2,38 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$$

c.) El espesor de la película, δ_0 , viene dado por la teoría de la película como:

$$\delta_0 = \frac{D_A}{k_L}$$

mientras que la distancia del plano de reacción a la interfase se calcula mediante la expresión:

$$d = \frac{\delta_0}{1 + \frac{D_A}{D_4} \frac{H}{b} \frac{C_{B0}}{T_{hi}}} = \frac{\delta_0}{E_i}$$

Por tanto, el espesor relativo a la película líquida del plano de reacción se calculará como:

$$\frac{d}{v_0} = \frac{1}{E_i}$$

Para KOH:

$$\left(\frac{d}{v_0}\right)_{\text{KOH}} = \frac{1}{26,04} = 0,0384$$

Para NaOH:

$$\left(\frac{d}{v_0}\right)_{\text{NaOH}} = \frac{1}{96,85} = 0,0003$$

d.) Los valores calculados para la velocidad difieren algo de los obtenidos por Van Krevelen. para el caso del KOH la desviación es del 8,38% y para el NaOH la desviación es del 16,87%.

Estas diferencias se deben, probablemente a las debidas en los valores de P_{Ai} utilizados en ambos casos o, lo que es lo mismo, en los valores de C_{Ai} . Esto podría ser debido a que Van Krevelen no consideró la reacción completamente irreversible, lo que se ha supuesto en estos cálculos.

Clave problema: CQA06-02

Cinética: $-r_A = k C_A C_B$			
k_gA *a	4,07	B	0,5
k_lA *a	0,000946	D_A	2E-09
a	220	D_B	2E-09
b	2		

k_l	4,3E-06	k_g	0,0185

Apartado	p_Ao	C_B	k	H
KOH	0,216	290	4,6	0,03125
=====	=====	=====	=====	=====

Apartado	Ha	p_Ao	(E_i)o	p_Ai	E_i
-----	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
KOH	379,6608	0,216	21,97801	0,180952	26,04117
*****	*****	*****	*****	*****	*****

Apartado	Régimen	Reacción	Cin. PL	Límite
-----	+++++	+++++	+++++	+++++
KOH	RAP	PL	INSTAN	->
*****	*****	*****	*****	*****

Apartado	E_len	E_int	E_rap =	Cin. PL	E	r''_A
-----	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
KOH			26,04117	INSTAN	26,04117	1,43E-01
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

Apartado	R_PG	%_PG	R_PL	%_PL	R_SL	%_SL
-----	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
KOH	0,2457	16	1,268523	84	no hay	---
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

Apartado	x_g	P_Ao	P_Ai	Tanteo	P_Ai'	Krevelen
-----	+++++	+++++	+++++	+++++	*****	*****
KOH	0,16	0,216	0,180952	otro p_Ai	0,180952	
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

		P_Ai				
x_o =	4,65E-04	0,180952	-->	r''_A/a	6,48E-04	
d =	1,79E-05			Error:	16,87%	
				Medido	7,80E-04	
d/x_o =	3,84%	0,14336	-->	Calculado	7,70E-04	

Clave problema: CQA06-02

Cinética: $-r_A = k C_A C_B$

k_gA *a	5,72	B	0,5
k_lA *a	0,000253	D_A	2E-09
a	220	D_B	2E-09
b	2		

k_l	1,15E-06	k_g	0,026

Apartado	p_Ao	C_B	k	H
NaOH	0,076	410	5	0,03125
=====	=====	=====	=====	=====

Apartado	Ha	p_Ao	(E_i)o	p_Ai	E_i
NaOH	1760,735	0,076	85,29276	0,066838	96,84742
*****	*****	*****	*****	*****	*****

Apartado	Régimen	Reacción	Cin. PL	Límite
NaOH	RAP	PL	INSTAN	->
*****	*****	*****	*****	*****

Apartado	E_len	E_int	E_rap =	Cin. PL	E	r''_A
NaOH			96,84742	INSTAN	96,84742	5,24E-02
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

Apartado	R_PG	%_PG	R_PL	%_PL	R_SL	%_SL
NaOH	0,174825	12	1,275385	88	no hay	--
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

Apartado	x_g	P_Ao	P_Ai	Tanteo	P_Ai'	Krevelen
NaOH	0,12	0,076	0,066838	otro p_Ai	0,066838	
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

		P_Ai			
x_o =	1,74E-03	0,066838	-->	r''_A/a	2,38E-04
d =	1,80E-05			Error:	8,38%
				Medido	2,60E-04
d/x_o =	1,03%	0,06041	-->	Calculado	2,60E-04

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Instantánea

Considérese una absorción de una base **A** en agua, en una columna de relleno. En un punto en que el gas es absorbido por agua pura, la velocidad global basada en la unidad de volumen de columna viene dada por:

$$-r_A = (-r_A)_a = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = K_{Ag} a P_{Ao}$$

siendo $K_{Ag}a$ el coeficiente global basado en la unidad de volumen de la columna.

a) Supóngase ahora que para favorecer la absorción se le añade al agua el ácido **B**. Suponiendo que la reacción es instantánea, indíquese cómo variará $K_{Ag}a$ con la concentración del ácido. Indíquese también cómo ésta representación permitirá estimar los coeficientes individuales de transporte de materia para la absorción física.

b) Sherwood y Holloway (1940) determinaron los datos siguientes para la absorción de amoníaco en disoluciones ácidas de distintas concentraciones a 25 °C:

$K_{Ag}a$ mol/(hlatm)	300	310	335	350	380	370
C_{Bo} (mol/l)	0,4	1,0	1,5	2,0	2,8	4,2

A partir de estos datos, determínese la contribución de la película gaseosa (en %) a la resistencia global al transporte de materia en la absorción física del amoníaco en agua.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

$$a.) K_{ga} = \frac{1}{\frac{1}{k_{ga}} + \frac{1}{k_{ga}}} + \frac{\frac{D_2}{D_1} \frac{H}{b}}{\frac{1}{k_{ga}} + \frac{1}{k_{ga}}} \cdot \frac{1}{P_{A0}} C_{B0}$$

Conocidos D_1, D_2, H, b , la representación de K_{ga} frente a C_{B0} daría una recta, de cuyos parámetros podrían obtenerse los coeficientes individuales.

b.)

C_{B0}	$R_{Pg} (\%)$
0,4	80,00
1,0	82,67
1,5	89,33
2,0	93,33

a.) Si se añade ácido, se producirá una reacción instantánea cuya velocidad será:

$$-r_A'' = \frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_2 a} + \frac{H}{k_L a E_i}}$$

siendo:

$$E_i = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{H}{b} \frac{C_{B0}}{P_{Ai}}$$

Como en esta expresión aparece P_{Ai} , conviene eliminarlo con el fin de poner la ecuación de velocidad en función de variables conocidas.

Para ello, en la de considerar la ecuación de velocidad global, se considerará por partes, es decir:

$$-r_A'' = \frac{P_{A0} - P_{Ai}}{\frac{1}{k_2 a}} = \frac{P_{Ai} - 0}{\frac{H}{k_L a E_i}}$$

Si se tiene en cuenta sólo el transporte en la película líquida:

$$-r_A'' = \frac{P_{Ai} - 0}{\frac{H}{k_L a E_i}} = \frac{P_{Ai} \left(1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{H}{b} \frac{C_{B0}}{P_{Ai}}\right)}{\frac{H}{k_L a}}$$

operando:

$$-r_A'' = \frac{P_{Ai} + \frac{D_B}{D_A} \frac{H}{b} C_{B0}}{\frac{H}{k_L a}}$$

Teniendo en cuenta ahora el transporte en la película gaseosa:

$$-r_A'' = \frac{P_{A0} - P_{Ai}}{\frac{1}{k_g a}}$$

Sumando numeradores y denominadores de ambas ecuaciones se tendrá para la velocidad global:

$$-r_A'' = \frac{P_{AO} - P_{Ai} + P_{Ai} + \frac{D_A}{D_B} \frac{H}{b} C_{B0}}{\frac{1}{k_{ga}} + \frac{H}{k_{la}}}$$

o bien:

$$-r_A'' = \frac{P_{AO} + \frac{D_B}{D_A} \frac{H}{b} C_{B0}}{\frac{1}{k_{ga}} + \frac{1}{k_{la}}}$$

Como, según el enunciado del problema:

$$-r_A'' = K_g a P_{AO}$$

se tendrá:

$$K_g a = \frac{1}{\frac{1}{k_{ga}} + \frac{1}{k_{la}}} + \frac{\frac{D_A}{D_B} \frac{H}{b}}{\frac{1}{k_{ga}} + \frac{1}{k_{la}}} \cdot \frac{1}{P_{AO}} C_{B0}$$

Si P_{AO} fuese constante, la representación de $K_g a$ frente a C_{B0} daría una recta. Conociendo las propiedades del sistema (D_A, D_B, H, b) de la pendiente y la ordenada en el origen de dicha recta podrían obtenerse los coeficientes individuales de transferencia de materia.

b.) Si se observan los datos de la tabla, considerando C_{B0} como variable independiente y $K_g a$ como variable dependiente, se puede ver en los dos últimos datos que, aunque aumenta considerablemente C_{B0} , $K_g a$ permanece prácticamente constante. Esto significa que,

para concentraciones altas de B, ya no aumenta la velocidad de reacción, lo que sucede cuando la reacción es instantánea interfacial. En este caso no habrá resistencia en la película líquida y toda la resistencia estará en la fase gaseosa, es decir:

$$\frac{1}{K_{ga}} = \frac{1}{k_{ga}}$$

Tomando como valor medio para $C_{B0} \geq 2,8$ $K_{ga} \approx 375$ se tendrá:

$$k_{ga} = K_{ga} = 375$$

Conocida la resistencia en la fase gaseosa se puede calcular la contribución de la película gaseosa a la resistencia total en los cuatro primeros casos de la tabla, de la forma:

$$\% R_{Pg} = \frac{1/k_{ga}}{1/K_{ga}} \cdot 100 = \frac{K_{ga}}{k_{ga}} \cdot 100$$

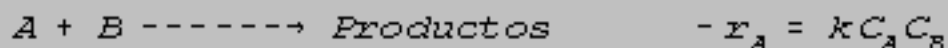
con lo cual:

C_{B0}	$\% R_{Pg}$
0,4	80,00
1,0	82,67
1,5	89,33
2,0	93,33

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Instantánea, interfacial

Ha de reducirse una impureza **A** del aire por absorción con reacción química en una torre de relleno en contracorriente con una disolución acuosa de un reactivo **B** según la reacción:



La reacción se efectúa en el líquido y es extremadamente rápida (instantánea). También puede suponerse que las difusividades de **A** y **B** en agua son iguales y que $H_A = 1,25 \cdot 10^{-4}$ (atm·m³)/mol. Para el relleno utilizado se tienen los siguientes datos:

$$k_{ga} = 32.000 \text{ mol}/(\text{h m}^3 \text{ atm})$$

$$k_{la} = 0,5 \text{ h}^{-1}$$

a) Calcular la velocidad de reacción en un punto de la torre en el que $P_{A0} = 610^{-6}$ atm y $C_{B0} = 800 \text{ mol/m}^3$.

b) Si se cambian las condiciones de la entrada de disolvente, en el mismo punto de la torre se tendrá que $C_{B0} = 30 \text{ mol/m}^3$. Calcular la velocidad de reacción para este caso.

c) Una nueva modificación de las condiciones del disolvente hace que éste tenga una concentración $C_{B0} = 125 \text{ mol/m}^3$. Obtener la nueva velocidad de reacción.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

- a.) $-r_A = 19,1 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$
b.) $-r_A = 3,39 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$
c.) $-r_A = 12,6 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

Como la reacción es instantánea se tendrá que:

$$Ha > 3$$

$$E = Ei = 1 + \frac{Ds}{Da} \frac{H}{b} \frac{C_{Bo}}{P_{Ai}}$$

y como las difusividades son iguales y $b = 1$:

$$E_i = 1 + H \frac{C_{Bo}}{P_{Ai}}$$

Como no hay resistencia en el seno del líquido ya que, al ser la reacción instantánea, tiene lugar en la película líquida, la velocidad de reacción será:

$$-r_A = \frac{P_{Ao}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_l a E_i}}$$

Los resultados de los apartados a), b) y c) se muestran en la tabla adjunta. Obsérvese que, al existir resistencia en fase gaseosa, es necesario tantear los valores de E_i , comenzando por P_{Ao} y luego obteniendo valores de $P_{Ai} < P_{Ao}$ mediante la expresión:

$$P_{Ai} = P_{Ao}(1 - x_g)$$

siendo:

$$x_g = \frac{\frac{1}{k_g a}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_l a E_i}}$$

Tanteando convenientemente se puede observar que las condiciones de a) corresponden a una reacción instantánea

interfacial, siendo los resultados para la velocidad de reacción:

$$a.) \quad -r_A'' = 19,1 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}}$$

$$b.) \quad -r_A'' = 3,39 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}}$$

$$c.) \quad -r_A'' = 12,6 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}}$$

Clave problema: CQA06-04

Cinética: $-r_A = k C_A C_B$
 $k_{gA} \cdot a = 32000$
 $k_{lA} \cdot a = 0,1$ $D_A = D_B$
 $b = 1$

Apartad	p_Ao	C_B	H
a)	0,0006	800	0,000125
b)	0,0006	30	0,000125
c)	0,0006	125	0,000125
=====	=====	=====	=====

Apartad	Ha	p_Ao	(E_i)o	p_Ai	E_i
-----	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	> 3	0,0006	167,6667	3,6E-07	277778,8
b)	> 3	0,0006	7,25	0,000494	8,591093
c)	> 3	0,0006	27,04167	0,000205	77,21951
*****	*****	*****	*****	*****	*****

Apartad	Régimen	Reacción	Cin. PL		Límite
-----	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	RAP	PL	INSTAN	->	INTERFASE
b)	RAP	PL	INSTAN	->	
c)	RAP	PL	INSTAN	->	
*****	*****	*****	*****	*****	*****

Apartad	E_len	E_int	E_rap =	Cin. PL	E	r*_A
-----	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)			277778,8	INSTAN	277778,8	1,92E+01
b)			8,591093	INSTAN	8,591093	3,39E+00
c)			77,21951	INSTAN	77,21951	1,26E+01
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

Apartad	R_PG	%_PG	R_PL	%_PL	R_SL	%_SL
-----	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	3,13E-05	100	4,5E-09	0	no hay	0
b)	3,13E-05	18	0,000145	82	no hay	0
c)	3,13E-05	66	1,62E-05	34	no hay	0
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

Clave problema: CQA06-04

Apartad	x_g	P_Ao	P_Ai	Tanteo	P_Ai'
-----	+++++	+++++	+++++	+++++	*****
a)	1,00	0,0006	8,64E-08	otro p_Ai	3,6E-07
b)	0,18	0,0006	0,000494	otro p_Ai	0,000494
c)	0,66	0,0006	0,000205	otro p_Ai	0,000205
*****	*****	*****	*****	*****	*****

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Instantánea, interfacial

Ha de separarse CO₂ de aire por contacto con agua en contracorriente a 25 °C. Para este sistema se encuentran los siguientes datos en la bibliografía:

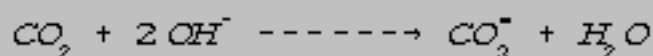
$$k_g a = 80 \text{ mol/(h atm)}$$

$$k_{la} = 0,5 \text{ h}^{-1}$$

$$H = 30 \text{ (atm l)/mol}$$

a) Obtener las resistencias relativas de las películas gaseosa y líquida y la ecuación de velocidad más sencilla para el diseño de una columna de absorción. Indicar si puede resultar adecuada la absorción con reacción química para esta operación.

Se proyecta emplear una disolución de NaOH para aumentar la separación del CO₂ del aire. La reacción que se produce en fase líquida es irreversible e instantánea, y está representada por:



b) Calcúlese la velocidad de absorción cuando la presión parcial del CO₂ es de 0,01 atm y la disolución de NaOH es de una concentración de 2 mol/l. ¿Cuánto puede aumentarse la absorción con respecto a la absorción física en agua pura?

c) Calcúlese la velocidad de absorción cuando la presión parcial de CO₂ es de 0,2 atm y la disolución de NaOH contiene 0,2 mol/l. ¿Cuánto aumenta ahora la absorción con respecto a la absorción física en agua pura?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

a.) $R_{P6} = 1\%$
 $R_{PL} = 99\%$
 $(-r_A'')_{fina} = \frac{k_{eq}}{H} P_{A0}$

b.) $-r_A'' = 0,8 \text{ mol/l.h}$
 $\frac{-r_A''}{(-r_A'')_{fina}} = 97 \text{ (veces)}$

c.) $-r_A'' = 2,64 \text{ mol/l.h}$
 $\frac{-r_A''}{(-r_A'')_{fina}} = 16 \text{ (veces)}$

CRA06-05
1/5

- a) Al ser un caso de absorción física, las resistencias de las películas gaseosa y líquida (como $E=1$) serán:

$$R_{Pg} = \frac{1}{k_g a} = \frac{1}{80} = 0,0125 \quad \% R_{Pg} = 1$$

$$R_{Pl} = \frac{H}{k_L a} = \frac{30}{25} = 1,2 \quad \% R_{Pl} = 99$$

$$R_T = R_{Pg} + R_{Pl} = 1,2125$$

y, por tanto, la ecuación de velocidad más sencilla será:

$$(-r_A'')_{física} = \frac{P_{Ao}}{\frac{H}{k_L a}} = \frac{k_L a}{H} P_{Ao}$$

Si se utilizase una absorción con reacción química podría disminuirse la resistencia de la película líquida (al ser $E > 1$), con lo cual el gas sería más fácil de absorber. Podría resultar, pues, adecuada, la absorción con reacción química para esta operación.

- b.) En este caso, al ser la reacción instantánea se tendrá:

$$E = E_i = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{H}{b} \frac{C_{Bo}}{P_{Ai}}$$

como $D_B = D_A$ y $b=2$, haciendo $P_{Ai} = P_{Ao}$:

$$E_i = 1 + \frac{(15)(2)}{0,01} = 3001$$

Las resistencias de ambas películas serían:

$$R_{PG} = \frac{1}{k_g a} = 0,0125 \quad \% R_{PG} = 97$$

$$R_{PL} = \frac{1}{k_L a E_i} = 0,0004 \quad \% R_{PL} = 3$$

Como la resistencia a fase gaseosa es muy importante, habrá que recalcular E_i con un valor $P_{Ai} < P_{Ao}$, que se obtendrá de la forma:

$$P_{Ai} = P_{Ao} (1 - x_g)$$

siendo:

$$x_g = \frac{R_{PG}}{R_{PG} + R_{PL}}$$

Este tanteo muestra que la reacción es interfacial, es decir, con toda la resistencia en la fase gaseosa, por lo que la velocidad de reacción será:

$$\begin{aligned} -r_A'' &= \frac{P_{Ao}}{\frac{1}{k_g a}} = k_g a P_{Ao} = \\ &= (80)(0,01) = 0,8 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{h}} \end{aligned}$$

que, comparada con la velocidad de absorción física:

$$(-r_A'')_{\text{física}} = \frac{k_L E_i}{H} P_{Ao} = \frac{25}{30} (0,01) = 0,083 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{h}}$$

da un aumento de velocidad de:

$$\frac{-r_A''}{(-r_A'')_{\text{física}}} = \frac{0,8}{0,083} = 97 \text{ veces}$$

c) Este caso es similar al b.), obteniéndose para el factor de aceleración instantáneo:

$$E_i = 1 + \frac{(15)(0,2)}{0,2} = 16$$

y para las resistencias:

$$R_{Pg} = \frac{1}{k_{Pg}} = 0,0125 \quad \% R_{Pg} = 14$$

$$R_{PL} = \frac{1}{k_{La} E_i} = 0,075 \quad \% R_{PL} = 86$$

Recalculando E_i por la existencia de resistencia en fase gaseosa, se obtiene finalmente para la velocidad de reacción:

$$-r_A'' = \frac{P_{Ao}}{\frac{1}{k_{Pg}} + \frac{1}{k_{La} E_i}} = \frac{0,2}{\frac{1}{80} + \frac{30}{(25)(18,96)}} = 2,64 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{h}}$$

que comparada con la velocidad de absorción física:

$$(-r_A'')_{\text{física}} = \frac{k_{Pg}}{1} P_{Ao} = \frac{25}{30}(0,2) = 0,166 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{h}}$$

da un aumento de velocidad de:

$$\frac{-r_A''}{(-r_A'')_{\text{física}}} = \frac{2,64}{0,166} = 16 \text{ veces}$$

CQA06-05
4/5

Clave problema: CQA06-05

Cinética: $-r_A = k C_A C_B$
 $k_{gA} \cdot a = 80$
 $k_{lA} \cdot a = 25$ $D_A = D_B$
 $b = 2$

Apartad	p_Ao	C_B	H
a) A.F.	-	-	30
b) R.Q.	0,01	2	30
b) A.F.	0,01	2	30
c) R.Q.	0,2	0,2	30
c) A.F.	0,2	0,2	30
=====	=====	=====	=====

Apartad	Ha	p_Ao	(E_i)o	p_Ai	E_i
+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a) A.F.	> 3	-	-	-	-
b) R.Q.	> 3	0,01	3001	9,91E-06	3027246
b) A.F.	> 3	0,01	1	0,009897	1
c) R.Q.	> 3	0,2	16	0,16701	18,963
c) A.F.	> 3	0,2	1	0,197938	1
*****	*****	*****	*****	*****	*****

Apartad	Régimen	Reacción	Cin. PL	Límite	Aumento
+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a) A.F.	-	-	-	-	-
b) R.Q.	RAP	PL	INSTAN	-> INTERFA	97
b) A.F.	RAP	PL	INSTAN	->	
c) R.Q.	RAP	PL	INSTAN	->	16
c) A.F.	RAP	PL	INSTAN	->	
*****	*****	*****	*****	*****	*****

Apartad	E_len	E_int	E_rap =	Cin. PL	E	r'_A
+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a) A.F.	-	-	-	-	-	-
b) R.Q.			3027246	INSTAN	3027246	8,00E-01
b) A.F.			1	INSTAN	1	8,25E-03
c) R.Q.			18,963	INSTAN	18,963	2,64E+00
c) A.F.			1	INSTAN	1	1,65E-01
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

CQA06-05
5/5

Clave problema: CQA06-05

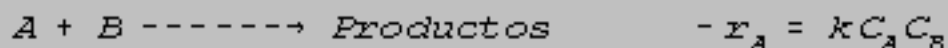
Apartad	R_PG	%_PG	R_PL	%_PL	R_SL	%_SL
++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a) A.F.	0,0125	1	1,2	99	no hay	0
b) R.Q.	0,0125	100	3,96E-07	0	no hay	0
b) A.F.	0,0125	1	1,2	99	no hay	0
c) R.Q.	0,0125	16	0,063281	84	no hay	0
c) A.F.	0,0125	1	1,2	99	no hay	0

Apartad	x_g	P_Ao	P_Ai	Tanteo	P_Ai'
++++	+++++	+++++	+++++	+++++	*****
a) A.F.	-	-	-	-	-
b) R.Q.	1,00	0,01	3,17E-07	otro p_Ai	9,91E-06
b) A.F.	0,01	0,01	0,009897	otro p_Ai	0,009897
c) R.Q.	0,16	0,2	0,16701	otro p_Ai	0,16701
c) A.F.	0,01	0,2	0,197938	otro p_Ai	0,197938

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Instantánea, interfacial

Ha de reducirse la concentración de una impureza **A** del aire por contacto con una disolución de reactivo **B** en contracorriente en una torre de relleno. La reacción es:



se efectúa en el líquido y es instantánea. La presión parcial de **A** en el gas es de $6 \cdot 10^{-6}$ atm. se puede suponer que las difusividades de **A** y **B** son las mismas en agua y que:

$$k_g a = 3,2 \cdot 10^4 \text{ mol}/(\text{hm}^3 \text{ atm})$$

$$k_l a = 0,1 \text{ h}^{-1}$$

$$H = 1,25 \cdot 10^{-4} (\text{atmm}^3)/\text{mol}$$

Si se va aumentando la concentración de **B** en el líquido, se alcanza un punto a partir del cual un aumento posterior de la concentración de **B** no se traduce en un aumento de la velocidad global. Calcúlese esta concentración mínima para la velocidad máxima de transporte.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$C_B = 192 \text{ mol/m}^3$$

Si la reacción es instantánea, se tendrá que:

$$E = E_i = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{H}{b} \frac{C_{B0}}{P_{Ai}}$$

como $D_B = D_A$ y $b = 1$:

$$E = 1 + H \frac{C_{B0}}{P_{Ai}}$$

La velocidad de reacción, al no haber resistencia en el seno de la fase líquida, será:

$$-r_A = \frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_{gA}} + \frac{H}{k_{LA}E}}$$

Si C_{B0} aumenta, el segundo sumando del denominador de la ecuación de velocidad puede llegar a hacerse lo suficientemente pequeño para que sólo haya resistencia en la fase gaseosa, es decir:

$$-r_A = k_{gA} P_{A0}$$

con lo cual, un aumento posterior de C_{B0} no influirá sobre la velocidad global, que será máxima con el valor:

$$-r_A = (3,2 \cdot 10^4)(6 \cdot 10^{-4}) = 19,2 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$$

Para obtener la concentración de B que produce la máxima velocidad global, será necesario hacer un balance de A en la interfase, que resulta en:

$$-r_A = k_{gA} (P_A - P_{Ai}) = k_{LA} (C_{Ai} - C_{B0}) E$$

Como toda la resistencia está en la fase gaseosa, $P_{Ai} = 0$, mientras que como la reacción es instantánea y hay gran concentración de B, $C_{Bi} = 0$, es decir:

$$k_g a P_{Ao} = k_l a C_{Ai} E$$

substituyendo la expresión de E:

$$k_g a P_{Ao} = k_l a \frac{P_{Ai}}{H} \left(1 + \frac{H C_{Ao}}{P_{Ai}} \right)$$

operando:

$$C_B = \frac{k_g a}{k_l a} P_{Ao} - \frac{P_{Ai}}{H}$$

Como $P_{Ai} = 0$ por estar toda la resistencia en la fase gaseosa:

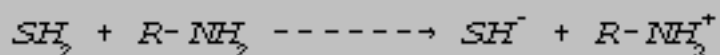
$$C_B = \frac{k_g a}{k_l a} P_{Ao} = \frac{3,2 \cdot 10^4}{0,1} (6 \cdot 10^{-4}) = 192 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

que será la concentración mínima por encima de la cual no habrá aumento de la velocidad de reacción.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Instantánea, interfacial

En una columna de relleno, el sulfuro de hidrógeno es absorbido por una disolución de monoetanolamina (MEA). En la parte superior de la columna el gas está a 20 atm y contiene 0,1% de SH₂, mientras que el absorbente contiene 250 mol/m³ de MEA pura. La difusividad de la MEA en disolución es 0,64 veces la del SH₂. La reacción es irreversible e instantánea:



Para las condiciones de operación y el tipo de relleno utilizado, se dispone de los siguientes datos:

$$k_{Al}a = 0,03 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{Ag}a = 60 \text{ mol}/(\text{sm}^3\text{atm})$$

$$H = 1,010^{-4} \text{ (atmm}^3\text{)/mol, constante de Henry para el SH}_2 \text{ en agua}$$

a) Hallar la velocidad de absorción del SH₂ en la disolución de MEA.

b) Para saber si la utilización de MEA como absorbente es adecuada y eficaz, comparar la velocidad de absorción en MEA y en agua pura.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$a.) \quad (-r_A)_{MEA} = 1,2 \text{ mol/m}^3 \cdot s$$

$$b.) \quad \frac{(-r_A)_{MEA}}{(-r_A)_{AGUA}} = 1,2 \text{ veces}$$

a) Como la reacción entre el SH_2 y la MEA es considerada como irreversible e instantánea, han de cumplirse las condiciones:

$$Ha > 3 \quad (\text{reacción rápida})$$

$$Ha > 5 Ei \quad (\text{reacción instantánea})$$

viendo el valor de E para reacciones instantáneas:

$$E = Ei$$

y la reacción transcurre sólo en la película líquida.

Para calcular Ei es necesario conocer H , valor del que sólo se dispone para el sistema SH_2 -agua. Ahora bien, la disolución de MEA es muy diluida:

$$C_{B0} = 250 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \approx \frac{250 \text{ mol}}{10^6 \text{ g} \cdot \frac{1}{18} \frac{\text{mol}}{\text{g}}} = 4,5 \cdot 10^{-3} \approx 0,45\%$$

por lo que a efectos de solubilidad podría considerarse prácticamente agua pura y, por tanto, utilizar para el cálculo de la velocidad de reacción la constante de Henry para el agua.

$$\text{Así pues, para } P_{Ai} = P_{A0} = (20)(0,001) = 0,02 \text{ atm:}$$

$$Ei = 1 + \frac{DA}{\delta_A} \frac{H}{b} \frac{C_{B0}}{P_{A0}} = 1 + (0,64) \frac{10^{-4}}{1} \frac{250}{0,02} = 1,8$$

y, por tanto:

$$Ha = 5 Ei = (5)(1,8) = 9$$

Se pueden calcular ahora las resistencias de las películas gaseosa y líquida, ya que no hay resistencia en el seno del líquido por ser la reacción instantánea:

$$R_{Pg} = \frac{1}{kg_a} = \frac{1}{60} = 0,0167 \quad \% R_{Pg} = 90$$

$$R_{PL} = \frac{H}{k_L a E_i} = \frac{10^{-4}}{(0,03)(9)} = 0,0019 \quad \% R_{PL} = 10$$

$$R_T = R_{Pg} + R_{PL} = 0,019$$

Como existe resistencia apreciable en la fase gaseosa, es necesario rehacer los cálculos con un valor de $P_{Ai} < P_{Ao}$ calculado de la forma:

$$P_{Ai} = P_{Ao}(1 - x_g)$$

mientras

$$x_g = \frac{\frac{1}{kg_a}}{\frac{1}{kg_a} + \frac{H}{k_L a E_i}}$$

La realización de esta iteración para obtener un nuevo valor de E_i lleva a que $P_{Ai} \rightarrow 0$, es decir, a una reacción instantánea interfacial. Como esto implica que toda la resistencia al transporte se encuentra en la película gaseosa, la velocidad global será:

$$(-r_A)_{MEA} = \frac{P_{Ao}}{\frac{1}{kg_a}} = kg_a P_{Ao} = (60)(0,02) = 1,2 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$$

b.) La velocidad de absorción del SO_2 en agua pura es sólo física, ya que no existe reacción química con la MEA. En este caso, $E=1$ (no hay aceleración debido a la reacción química)

$$(-r_A)_{\text{AGUA}} = \frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_2 a} + \frac{H}{k_L a}}$$

Como son necesarios los coeficientes de transferencia de materia y sólo se dispone de sus valores para el sistema SH_2 -MEA, se hará la misma consideración sobre la concentración que para la solubilidad, y se supondrán válidos también para el sistema SH_2 -agua, con lo cual:

$$(-r_A)_{\text{AGUA}} = \frac{0,02}{\frac{1}{60} + \frac{10^{-4}}{0,03}} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$$

Comparando ambas velocidades:

$$\frac{(-r_A)_{\text{MEA}}}{(-r_A)_{\text{AGUA}}} = \frac{1,2}{1} = 1,2 \text{ veces}$$

Es decir, la MEA proporciona una capacidad de absorción un 20% mayor a la que da el agua pura.

Clave problema: CQA06-07

Cinética: $-r_A = k C_A C_B$
 $k_{gA} * a$ 60
 $k_{lA} * a$ 0,03 D_B/D_A 0,64
b 1

p_{Ao}	C_B	H (agua)
0,02	250	0,0001
=====	=====	=====

H_a	p_{Ao}	$(E_i)_o$	p_{Ai}	E_i
++++	++++	++++	++++	++++
> 3	0,02	1,8	0,000435	37,78161
*****	*****	*****	*****	*****

Régimen	Reacción	Cin. PL	Límite
++++	++++	++++	++++
RAP	PL	INSTAN	-> INTERFASE
*****	*****	*****	*****

E_{len}	E_{int}	$E_{rap} =$	Cin. PL	E	r_A
++++	++++	++++	++++	++++	++++
		37,78161	INSTAN	37,78161	1,19E+00
*****	*****	*****	*****	*****	*****

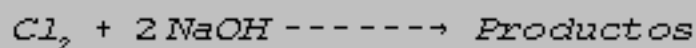
R_{PG}	$\%_{PG}$	R_{PL}	$\%_{PL}$	R_{SL}	$\%_{SL}$
++++	++++	++++	++++	++++	++++
0,01667	99	8,82E-05	1	no hay	0
*****	*****	*****	*****	*****	*****

x_g	P_{Ao}	P_{Ai}	Tanteo	P_{Ai}'
++++	++++	++++	++++	*****
0,99	0,02	0,000105	otro p_{Ai}	0,000435
*****	*****	*****	*****	*****

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Instantánea, interfacial

Una columna de relleno provista de bandejas de polipropileno de 5 cm ($a = 55 \text{ m}^2/\text{m}^3$) tiene por objeto la eliminación de Cl_2 en una corriente gaseosa ($P_{A0} = 1,22 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$) por contacto a contracorriente con una disolución de NaOH ($C_{B0} = 2.190 \text{ mol/m}^3$) a una temperatura de 40 - 45 °C y 1 atm. La reacción:



es instantánea e irreversible. En las condiciones de la columna se dispone de los siguientes datos:

$$k_g a = 133 \text{ mol}/(\text{hm}^3 \text{atm})$$

$$k_l a = 45 \text{ h}^{-1}$$

$$H = 125 \cdot 10^{-6} (\text{atmm}^3)/\text{mol}$$

$$D_A = D_B = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{h}$$

Calcular la velocidad de reacción, analizando las resistencias.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_A = 1,62 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$$

$$R_{pg} = 100\%$$

Como la reacción es instantánea, se tendrá que:

$$Ha > 3$$

$$E = Ei = 1 + \frac{Ds}{Da} \frac{H}{b} \frac{C_{so}}{P_{Ai}}$$

Como las difusividades son iguales y $b=2$

$$Ei = 1 + \frac{H}{2} \frac{C_{so}}{P_{Ai}}$$

Como no hay resistencia en el seno del líquido ya que, al ser la reacción instantánea, tiene lugar en la película líquida, la velocidad de reacción será:

$$-r_A = \frac{P_{Ao}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_L a Ei}}$$

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla adjunta. Obsérvese que, al existir resistencia en fase gaseosa, es necesario tantear los valores de Ei utilizando los valores de $P_{Ai} < P_{Ao}$ obtenidos mediante la expresión:

$$P_{Ai} = P_{Ao} (1 - x_g)$$

siendo

$$x_g = \frac{\frac{1}{k_g a}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{1}{k_L a Ei}}$$

Tanteando convenientemente se puede observar que $P_{Ai} \rightarrow 0$, es decir, se trata de una reacción instantánea interfacial, con toda la resistencia en la fase gaseosa, y cuya velocidad es:

$$-r_A = k_g a \cdot P_{Ao} = (133)(1,27 \cdot 10^{-2}) = 1,62 \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$$

Clave problema: CQA06-08

Cinética: $-r_A = k C_A C_B$

k_gA *a	133		
k_lA *a	45	D_A	1,5E-09
		D_B	1,5E-09
b	2		

p_Ao	C_B	H
0,0122	2190	0,000125
=====	=====	=====

Ha	p_Ao	(E_i)o	p_Ai	E_i
++++	+++++	+++++	+++++	+++++
> 3	0,0122	12,21926	3,6E-07	380209,3
*****	*****	*****	*****	*****

Régimen	Reacción	Cin. PL	Límite
++++	+++++	+++++	+++++
RAP	PL	INSTAN	-> INTERFASE
*****	*****	*****	*****

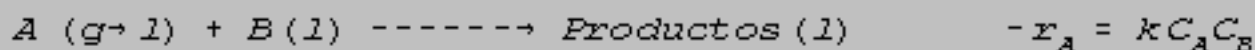
E_lan	E_int	E_rap =	Cin. PL	E	r_A
++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
		380209,3	INSTAN	380209,3	1,62E+00
*****	*****	*****	*****	*****	*****

R_PG	%_PG	R_PL	%_PL	R_SL	%_SL
++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
0,00752	100	7,31E-12	0	no hay	0
*****	*****	*****	*****	*****	*****

x_g	P_Ao	P_Ai	Tanteo	P_Ai'
++++	+++++	+++++	+++++	*****
1,00	0,0122	1,19E-11	otro p_Ai	3,6E-07
*****	*****	*****	*****	*****

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Instantánea, pseudo-orden

Se desea disminuir la concentración de **B** en un líquido de un tanque agitado haciendo borbotear gas que contiene **A** a una presión parcial de 85,3 Pa. Los reactivos **A** y **B** reaccionan de la siguiente forma:



y se dispone de los siguientes datos adicionales:

$$k_{Ag}a = 0,72 \text{ mol}/(\text{hm}^3\text{Pa})$$

$$k_{Al}a = 144 \text{ h}^{-1}$$

$$D_A = D_B = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$$

$$a = 100 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

$$= 0,9 \text{ m}^3/\text{m}^3$$

Apartado	Constante de Henry, H (Pam ³)/mol	Coeficiente cinético, k m ³ /(molh)
a)	10 ⁵	
b)	10 ⁵	2,610 ⁹
c)	10 ⁵	2,610 ⁵

Hallar la velocidad de reacción en cada una de las condiciones indicadas.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

a.) $-r_A = 61,4 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

b.) $-r_A = 46,7 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

c.) $-r_A = 1,89 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

En primer lugar es necesario calcular, con $P_{Ai} = P_{Ao}$, los módulos adimensionales:

$$Ha = \frac{\sqrt{k DA C_{B0}}}{k_L}$$

$$E_i = 1 + \frac{DB}{DA} \frac{H}{b} \frac{C_{B0}}{P_{Ai}}$$

El régimen de reacción se determina según el valor del módulo de Hatta y viene dado por los valores:

$$\begin{array}{lll} Ha < 3 & \text{LENTA} & \} E = 1 \\ 0,02 < Ha < 3 & \text{INTERMEDIA} & \} E = 1 + \frac{Ha^2}{3} \\ Ha > 3 & \text{RAPIDA} & \end{array}$$

que corresponden a las siguientes zonas de reacción:

LEN = Seno del Líquido

INT = Película Líquida + Seno del Líquido

RAP = Película Líquida

Si en el régimen de reacción RAPIDA el control de la transferencia de materia es ejercido casi exclusivamente por la película gaseosa (R_{Tg}), se producirá el caso particular de reacción en la INTERFASE.

Las reacciones RAPIDAS presentan tres casos diferenciados, según el valor de E_i :

$$\begin{array}{lll} E_i > 5 Ha & \text{PSEUDO primer orden} & \} E = Ha \\ \frac{E_i}{5} < Ha < 5 E_i & \text{GENERAL} & \} E = \text{gráfico (Krevelen)} \\ E_i < \frac{Ha}{5} & \text{INSTANTÁNEA} & \} E = E_i \text{ (tanto } P_{Ai}) \end{array}$$

Cuando la resistencia en la fase gaseosa no es despreciable, es necesario ajustar el valor de E_i imponiendo valores de $P_{Ai} < P_{Ao}$ mediante la expresión:

$$P_{Ai} = P_{Ao} (1 - x_g)$$

siendo

$$x_g = \frac{R_{Tg}}{R_{Tg} + R_{Pl}}$$

Cuando dos valores de P_{Ai} calculados consecutivamente coinciden, se habrá encontrado el valor correcto de E_i .

Los valores de E obtenidos permiten calcular la resistencia de la película líquida j , por tanto, la velocidad global de reacción mediante la ecuación:

$$-r_A = \frac{P_{Ao}}{\frac{1}{k_{ga}} + \frac{H}{k_{LA}E} + \frac{H}{k_{pAo}}}$$

que según las unidades de los datos del problema vendrá dada en $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$.

CQA06-09
3/4

Clave problema: CQA06-09

Cinética: $-r_A = k C_A^a C_B^b$			
$k_g A^* a$	0,72	β	0,9
$k_{IA}^* a$	144	D_A	3,6E-06
a	100	D_B	3,6E-06
b	1		

k_l	1,44	k_g	0,0072

Apartad	p_{Ao}	C_B	k	H
a)	85,3	555,6	1E+99	100000
b)	85,3	555,6	2,6E+09	100000
c)	85,3	555,6	260000	100000
=====	=====	=====	=====	=====

Apartad	H_a	p_{Ao}	$(E_i)_o$	p_{Ai}	E_i
+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	9,82E+47	85,3	651349,2	5,02E-05	1,11E+12
b)	1583,64	85,3	651349,2	85,3	651349,2
c)	15,8364	85,3	651349,2	85,3	651349,2
*****	*****	*****	*****	*****	*****

Apartad	Régimen	Reacción	Cin. PL	Límite
+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	RAP	PL	INSTAN	-> INTERFASE
b)	RAP	PL	PSEUDO	->
c)	RAP	PL	PSEUDO	->
*****	*****	*****	*****	*****

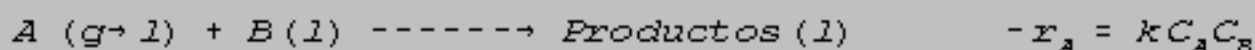
Apartad	E_{len}	E_{int}	$E_{rap} =$	Cin. PL	E	r_A^*
+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)			1,11E+12	INSTAN	1,11E+12	6,14E+01
b)			1583,64	PSEUDO	1583,64	4,67E+01
c)			15,8364	PSEUDO	15,8364	1,89E+00
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

Apartad	R_{PG}	$\%_{PG}$	R_{PL}	$\%_{PL}$	R_{SL}	$\%_{SL}$
+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	1,388889	100	6,27E-10	0	no hay	---
b)	1,388889	76	0,438511	24	no hay	---
c)	1,388889	3	43,85115	97	no hay	---
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

[illegible]

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Intermedia, pseudo-orden

Se desea disminuir la concentración de **B** en un líquido de un tanque agitado haciendo borbotear gas que contiene **A** a una presión parcial de 85,3 Pa. Los reactivos **A** y **B** reaccionan de la siguiente forma:



y se dispone de los siguientes datos adicionales:

$$k_{Ag}a = 0,72 \text{ mol}/(\text{hm}^3\text{Pa})$$

$$k_{Al}a = 144 \text{ h}^{-1}$$

$$D_A = D_B = 3,610^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$$

$$a = 100 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

$$= 0,9 \text{ m}^3/\text{m}^3$$

Apartado	Constante de Henry, H (Pam ³)/mol	Coeficiente cinético, k m ³ /(molh)
a)	10 ⁵	2,610 ³
b)	10 ³	2,610 ¹¹
c)	10 ³	2,610 ⁵

Hallar la velocidad de reacción en cada una de las condiciones indicadas.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$a.) -r_A = 22,5 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$$

$$b.) -r_A = 61,4 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$$

$$c.) -r_A = 46,7 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$$

En primer lugar es necesario calcular, con $P_{Ai} = 740$, los módulos adimensionales:

$$Ha = \frac{k_a D_A C_{B0}}{k_c}$$

$$Ei = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{H}{b} \frac{C_{B0}}{P_{Ai}}$$

El régimen de reacción se determina según el valor del módulo de Hatta y viene dado por los valores:

$Ha < 3$	LENTA	}	$E = 1$
$0,02 < Ha < 3$	INTERMEDIA		}
$Ha > 3$	RAPIDA		

que corresponden a las siguientes zonas de reacción:

LEN = Sano del Líquido

INT = Película Líquida + Sano del Líquido

RAP = Película Líquida

Si en el régimen de reacción RAPIDA el control de la transferencia de materia es ejercido casi exclusivamente por la película gaseosa (R_{pg}), se producirá el caso particular de reacción en la INTERFASE.

Las reacciones RAPIDAS presentan tres casos diferenciados, según el valor de Ei :

$$Ei > 5 \quad Ha \quad \text{PSEUDO primer orden} \quad \} \quad E = Ha$$

$$\frac{Ei}{5} < Ha < 5 Ei \quad \text{GENERAL} \quad \} \quad E = \text{gráfico (Krevelen)}$$

$$Ei < \frac{Ha}{5} \quad \text{INSTANTÁNEA} \quad \} \quad E = Ei \quad (\text{santo } P_{Ai})$$

Cuando la resistencia en la fase gaseosa no es despreciable, es necesario probar el valor de E_i imponiendo valores de $P_{Ai} < P_{Ao}$ mediante la expresión:

$$P_{Ai} = P_{Ao}(1 - x_g)$$

entonces

$$x_g = \frac{R_{Pg}}{R_{Pg} + R_{PL}}$$

Cuando dos valores de P_{Ai} calculados consecutivamente coinciden, se habrá encontrado el valor correcto de E_i .

Los valores de E obtenidos permitirán calcular la resistencia de la película líquida j , por tanto, la velocidad global de reacción mediante la ecuación:

$$-r_A = \frac{P_{Ao}}{\frac{1}{k_{ga}} + \frac{H}{k_{la}E} + \frac{H}{k_{pAo}}}$$

que según las unidades de los datos del problema vendrá dada en $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}}$.

Clave problema: CQA06-10

Cinética: $-r_A = k C_A C_B$			
k_gA *a	0,72	β	0,9
k_lA *a	144	D_A	3,6E-06
a	100	D_B	3,6E-06
b	1		

k_l	1,44	k_g	0,0072

Apartad	p_Ao	C_B	k	H
a)	85,3	555,6	2600	100000
b)	85,3	555,6	2,6E+11	1000
c)	85,3	555,6	260000	1000
=====	=====	=====	=====	=====

Apartad	Ha	p_Ao	(E_i)o	p_Ai	E_i
+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	1,58364	85,3	651349,2	85,3	651349,2
b)	15836,4	85,3	6514,482	0,026923	20636631
c)	15,8364	85,3	6514,482	85,3	6514,482
*****	*****	*****	*****	*****	*****

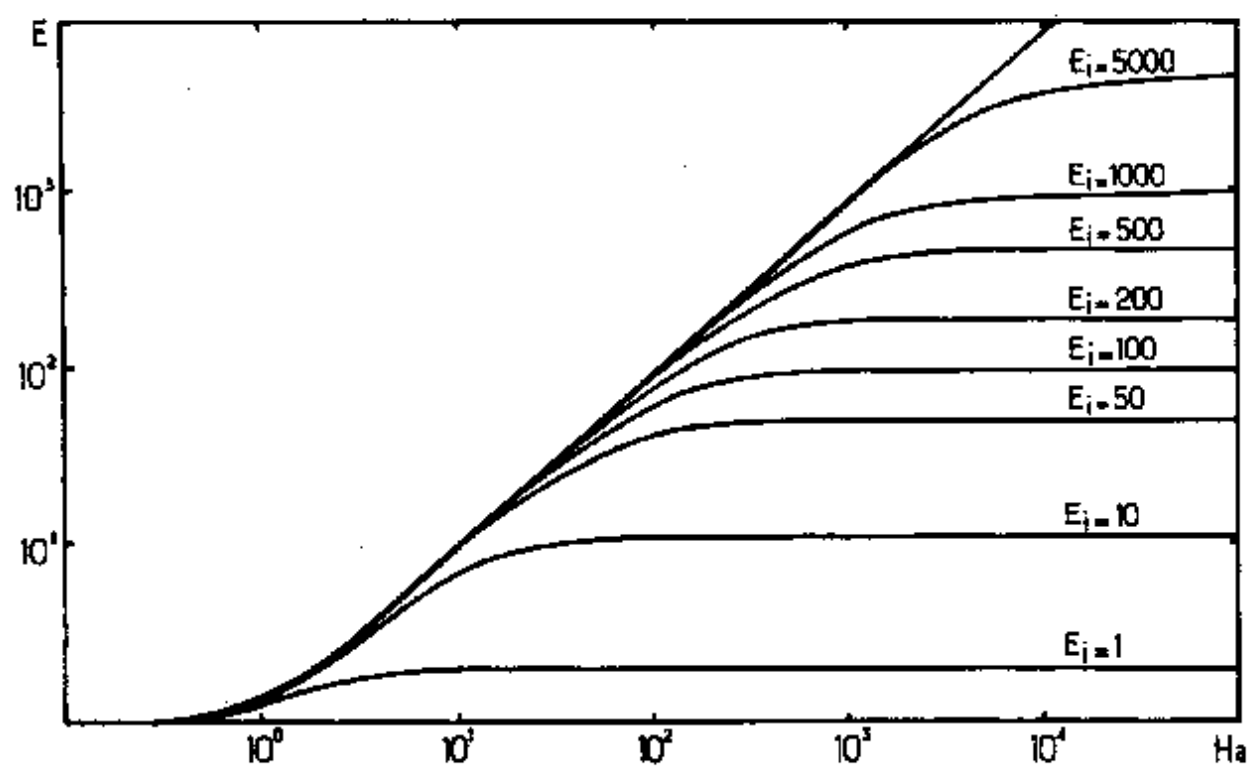
Apartad	Régimen	Reacción	Cin. PL	Límite
+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	INT	PL+SL		->
b)	RAP	PL	PSEUDO	->
c)	RAP	PL	PSEUDO	->
*****	*****	*****	*****	*****

Apartad	E_len	E_int	E_rap =	Cin. PL	E	r'_A
+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)		1,835972			1,835972	2,25E-01
b)			15836,4	PSEUDO	15836,4	6,14E+01
c)			15,8364	PSEUDO	15,8364	4,67E+01
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

Apartad	R_PG	%_PG	R_PL	%_PL	R_SL	%_SL
+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	1,388889	0	378,2434	100	0,076917	0
b)	1,388889	100	0,000439	0	no hay	--
c)	1,388889	76	0,438511	24	no hay	--
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

[illegible]

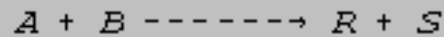
CQAD6-10
5/5



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Pseudo-orden

El alimento gaseoso **A** es absorbido en un líquido que contiene **B** en una columna de relleno experimental. La reacción es elemental de segundo orden:



y las condiciones operativas del sistema son las siguientes:

$$k_{Ag} = 10^{-3} \text{ mol}/(\text{hm}^2\text{Pa})$$

$$k_{Al} = 1 \text{ m/h}$$

$$D_A = D_B = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$$

$$k = 10^5 \text{ m}^3/(\text{molh})$$

$$a = 100 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

$$= 0,1 \text{ m}^3/\text{m}^3$$

$$C_{Bo} = 1.000 \text{ mol}/\text{m}^3$$

$$= 1 \text{ MPa}$$

a) Se pretende realizar experiencias de forma que la película líquida se halle en régimen de pseudo primer orden. Para conseguirlo, la presión de **A** debe situarse entre ciertos valores. Hallar el rango de valores adecuados y la velocidad de reacción correspondiente para:

i) $H_A = 10^4 \text{ (Pam}^3\text{)}/\text{mol}$

ii) $H_A = 100 \text{ (Pam}^3\text{)}/\text{mol}$

b) Suponiendo que el alimento gaseoso **A** es puro, hallar el valor de la presión total, , que aseguraría el régimen de pseudo primer orden y hallar la velocidad de reacción correspondiente para:

i) $H_A = 10^4 \text{ (Pam}^3\text{)}/\text{mol}$

ii) $H_A = 100 \text{ (Pam}^3\text{)}/\text{mol}$

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

a.) i) $P_{AO} = 4 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
 $-r_A = 2 \cdot 10^4 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

ii) $P_{AO} = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
 $-r_A = 1,98 \cdot 10^4 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

b.) Si el alimento gaseoso es puro, no hay resistencia en la fase gaseosa y como el régimen es de pseudo-primer orden, se tendría que $\pi = 1 \text{ MPa}$, como indican los datos.

i) $-r_A = 4 \cdot 10^4 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

ii) $-r_A = 2 \cdot 10^6 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

a) Para que se produzca una reacción de pseudo primer orden han de darse las condiciones:

$$Ha > 3 \quad (\text{reacción rápida})$$

$$Ei > 50 Ha \quad \text{y} \quad E = Ha$$

por lo que en primer lugar es necesario calcular estos módulos adimensionales:

$$Ha = \frac{V_b D_A C_{A0}}{k_e} = \frac{(10^5)(10^{-6})(10^3)}{1} = 10$$

y, de la definición de Ei :

$$Ei = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{H}{b} \frac{C_{B0}}{P_{Ai}} \approx \frac{D_B}{D_A} \frac{H}{b} \frac{C_{B0}}{P_{Ai}} > 50$$

i) Para $H = 10^4$

$$P_{Ai} < \frac{D_B}{D_A} \frac{H}{b} \frac{C_{B0}}{Ei} = \frac{10^{-6}}{10^{-6}} \frac{10^4}{1} \frac{10^3}{50} = 2 \cdot 10^5$$

Para obtener la velocidad de reacción en estas condiciones se calculan, en primer lugar, las resistencias (la del seno de la fase líquida es nula, por tratarse de una reacción rápida), teniendo en cuenta que $E = Ha$.

$$R_{Pg} = \frac{1}{k_g a} = \frac{1}{(10^{-3})(100)} = 10 \quad \% R_{Pg} = 50$$

$$R_{PL} = \frac{H}{k_L a Ha} = \frac{10^4}{(1)(100)(10)} = 10 \quad \% R_{PL} = 50$$

$$R_T = R_{Pg} + R_{PL} = 20$$

Teniendo en cuenta que en la fase gaseosa se aumenta la unidad de la resistencia a la transferencia de materia,

11/11/2016 11:25

se puede obtener la presión parcial a partir de su valor en la interfase mediante la expresión:

$$P_{Ai} = P_{Ao}(1 - x_g)$$

entonces:

$$x_g = \frac{R_{Pg}}{R_{Pg} + R_{PL}}$$

que resulta ser:

$$P_{Ao} = \frac{2 \cdot 10^5}{1 - 0,5} = 4 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

y, por tanto, la velocidad de reacción será:

$$-r_A = \frac{P_{Ao}}{R_{Pg} + R_{PL}} = \frac{4 \cdot 10^5}{10 + 10} = 2 \cdot 10^4 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$$

ii) Para $H = 10^2$

$$P_{Ai} < \frac{D_B}{D_A} \frac{H}{b} \frac{C_B}{C_A} = \frac{10^{-6}}{10^{-6}} \cdot \frac{10^2}{1} \frac{10^3}{50} = 2 \cdot 10^3$$

Las resistencias tienen los valores:

$$R_{Pg} = \frac{1}{k_{ga}} = \frac{1}{(10^{-3})(100)} = 10 \quad \% R_{Pg} = 99$$

$$R_{PL} = \frac{H}{k_{La} H_a} = \frac{10^2}{(1)(100)(10)} = 0,1 \quad \% R_{PL} = 1$$

$$R_T = R_{Pg} + R_{PL} = 10,1$$

En este caso, la presión parcial en la fase gaseosa será:

$$P_{Ao} = \frac{2 \cdot 10^3}{1 - 0,99} = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

y, por tanto, la velocidad de reacción será:

$$-r_A = \frac{P_{Ao}}{R_{Pg} + R_{PL}} = \frac{2 \cdot 10^5}{10 + 0,1} = 1,98 \cdot 10^4 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$$

b.) Si el alimento gaseoso es puro, la fase gaseosa no opone resistencia al transporte de materia, mientras que las resistencias de la película líquida calculadas en a) serán las mismas, por lo que la velocidad de reacción será:

$$-r_A = \frac{P_{AO}}{R_{PL}}$$

i.) Para $H = 10^4$:

$$-r_A = \frac{2 \cdot 10^5}{10} = 2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}}$$

ii.) Para $H = 10^2$:

$$-r_A = \frac{2 \cdot 10^3}{0,1} = 2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}}$$

Clave problema: CQA06-11

Cinética: $-r_A = k C_A C_B$			
$k_{gA} \cdot a$	0,1	β	0,1
$k_{lA} \cdot a$	100	D_A	1E-06
a	100	D_B	1E-06
b	1		

k_l	1
k_g	0,001

Apartad	p_{Ao}	C_B	k	H
a) i)	400000	1000	100000	10000
a) ii)	202000	1000	100000	100
b) i)	200000	1000	100000	10000
b) ii)	2000	1000	100000	100
=====	=====	=====	=====	=====

Apartad	H_a	p_{Ao}	$(E_i)_o$	p_{Ai}	E_i
++++	++++	++++	++++	++++	++++
a) i)	10	400000	50	200000	50
a) ii)	10	202000	50	2000	50
b) i)	10	200000	50	200000	50
b) ii)	10	2000	50	2000	50

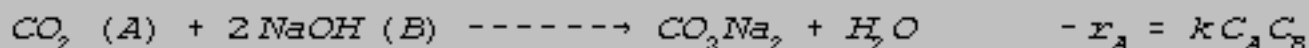
Apartad	Régimen	Reacción	Cin. PL	Límite
++++	++++	++++	++++	++++
a) i)	RAP	PL	PSEUDO	->
a) ii)	RAP	PL	PSEUDO	->
b) i)	RAP	PL	PSEUDO	->
b) ii)	RAP	PL	PSEUDO	->

Apartad	E_{len}	E_{int}	$E_{rap} =$	Cin. PL	E	r''_A
++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
a) i)			10	PSEUDO	10	2,0E+04
a) ii)			10	PSEUDO	10	2,0E+04
b) i)			10	PSEUDO	10	2,0E+04
b) ii)			10	PSEUDO	10	2,0E+04

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Intermedia, Krevelen

En una columna de CO_2 a presión elevada es absorbido en una disolución de NaOH. La reacción ocurre como sigue:



y se dispone de los siguientes datos:

$$k_{Ag} = 10^{-4} \text{ mol}/(\text{sm}^2\text{Pa})$$

$$k_{Al} = 10^{-4} \text{ m/s}$$

$$D_A = 1,810^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_B = 3,0610^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$H_A = 25.000 (\text{Pam}^3)/\text{mol}$$

$$k = 10 \text{ m}^3/(\text{mols})$$

$$a = 100 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

$$= 0,1 \text{ m}^3/\text{m}^3$$

a) Hallar la velocidad de absorción, la resistencia controlante y el comportamiento de la película líquida cuando $P_{A0} = 10^5 \text{ Pa}$ y $C_{B0} = 500 \text{ mol}/\text{m}^3$.

b) Cuando la presión parcial de CO_2 es de 10^5 Pa , hallar la concentración necesaria de NaOH en el líquido para asegurar que no quedará CO_2 sin reaccionar en el seno del líquido. Hallar la velocidad de reacción en estas condiciones.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

a.) $-r_A = 1,2 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{s}$

$R_{PL} \approx 100\%$

Reacción RÁPIDA (en 7L)

b.) $C_{B0} = 5 \text{ mol/m}^3$

$-r_A = 0,06 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{s}$

CQ406-12
1/4

a.) El valor del módulo de Hatta es:

$$Ha = \frac{\sqrt{k_c D_A C_B}}{k_c} = \frac{\sqrt{(10)(1,8 \cdot 10^{-9})(500)}}{10^{-4}} = 30$$

y para $P_{Ai} = P_{Ao}$ se encuentra:

$$Ei = 1 + \frac{Ds}{Da} \frac{H}{b} \frac{C_{Bo}}{P_{Ao}} = 1 + \frac{(3,06 \cdot 10^{-9})(25000)(500)}{(1,8 \cdot 10^{-9})(2)(10^5)} = 107,25$$

Al ser $Ha > 3$ la reacción es rápida y ocurre en la película líquida; como $\frac{Ei}{5} < Ha < 5Ei$, se produce el caso general de reacción rápida contemplado por el gráfico de Van Krevelen, que permite obtener $E \approx 30$. Calculando con estos datos las resistencias individuales (no hay resistencia en el seno del líquido por ser la reacción rápida):

$$R_{pL} = \frac{1}{k_{ga}} = \frac{1}{(10^{-4})(100)} = 100 \quad \% R_{pL} = 0$$

$$R_{pL} = \frac{H}{k_{La} E} = \frac{25000}{(10^{-4})(100)(30)} = 83,333 \quad \% R_{pL} \approx 100$$

$$R_T = R_{pL} + R_{pG} \approx 83,433$$

Como prácticamente toda la resistencia se encuentra en la película líquida, la velocidad de reacción podrá expresarse como:

$$-r_A = \frac{P_{Ao}}{R_{pL}} = \frac{10^5}{83,333} = 1,2 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$$

b.) Para asegurar que no quedará CO_2 sin reaccionar, la reacción debe ser rápida y, por tanto, transcurre en el seno del líquido, es decir, con $Ha \geq 3$

De la expresión del módulo de Hatta:

$$CaO = \frac{Ha^2 k_c^2}{k_{DA}} = \frac{(3)^2 (10^{-4})^2}{(10)(1,8 \cdot 10^{-9})} = 5$$

y, por tanto, para $P_{Ai} = P_{A0}$ se tendrá:

$$Ei = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{H}{b} \frac{CaO}{P_{A0}} = 1 + \frac{(3,06 \cdot 10^{-9})(25000)(5)}{(1,8 \cdot 10^{-9})(2)(10^7)} = 2,06$$

Como ahora también es $\frac{Ei}{5} < Ha < 5Ei$, se produce de nuevo el caso general de reacción rápida contemplado por el gráfico de Van Krevelen, que permite obtener $E \approx 1,5$

Calculando con estos datos las resistencias individuales (no hay resistencia en el seno del líquido por ser la reacción rápida):

$$R_{T6} = \frac{1}{k_{ga}} = \frac{1}{(10^{-4})(100)} = 100 \quad \% R_{T6} \approx 0$$

$$R_{PL} = \frac{H}{k_{La} E} = \frac{25 \cdot 1000}{(10^{-4})(100)(1,5)} = 1,67 \cdot 10^6 \quad \% R_{PL} \approx 100$$

$$R_T = R_{T6} + R_{PL} \approx 1,67 \cdot 10^6$$

De nuevo toda la resistencia se encuentra en la película líquida, con lo que la velocidad de reacción será:

Clave problema: CQA06-12

Cinética: $-r_A = k C_A C_B$			
k_gA *a	0,01	B	0,1
k_lA *a	0,01	D_A	1,8E-09
a	100	D_B	3,06E-09
b	2		

k_l	0,0001	k_g	0,0001

Apartad	p_Ao	C_B	k	H
a)	100000	500	10	25000
b)	100000	5	10	25000
=====	=====	=====	=====	=====

Apartad	Ha	p_Ao	(E_i)o	p_Ai	E_i
++++	++++	++++	++++	++++	++++
a)	30	100000	107,25	99880,14	107,3775
b)	3	100000	2,0625	99994	2,062564
*****	*****	*****	*****	*****	*****

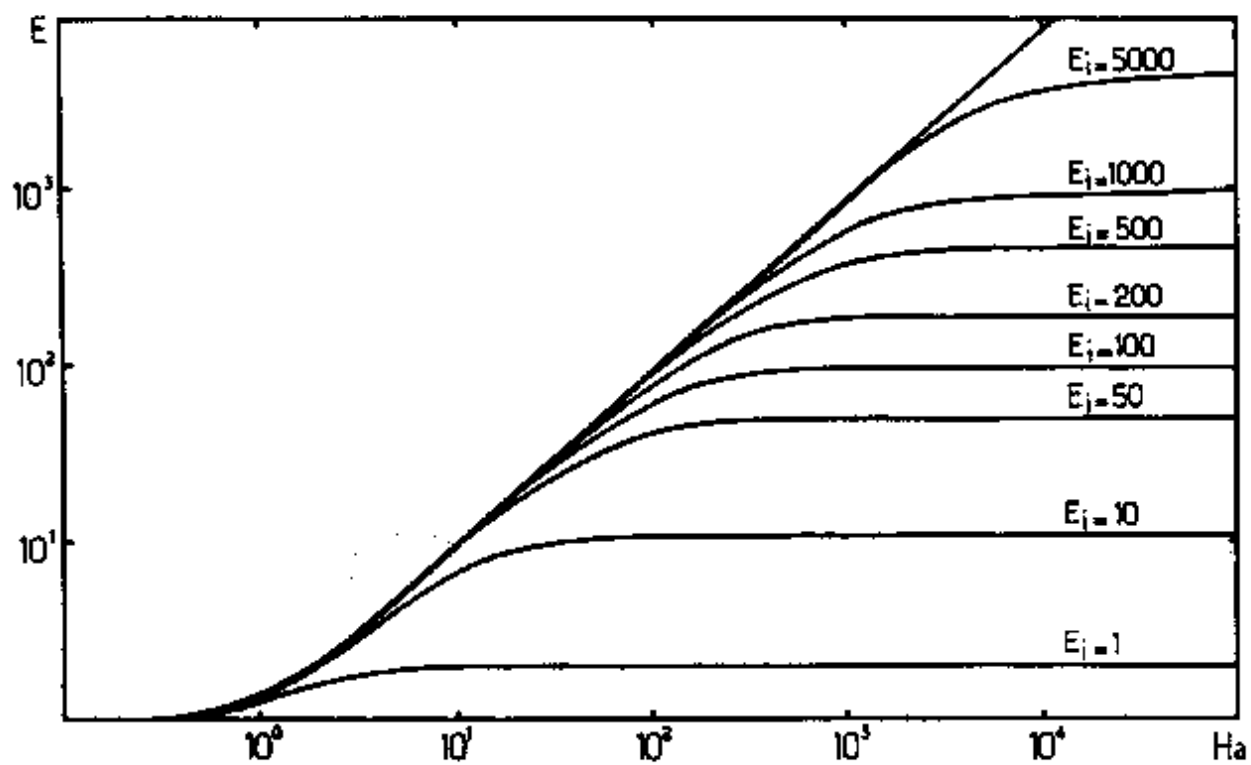
Apartad	Régimen	Reacción	Cin. PL	Límite
++++	++++	++++	++++	++++
a)	RAP	PL	GENERL	->
b)	RAP	PL+SL	GENERL	->
*****	*****	*****	*****	*****

Apartad	E_len	E_int	E_rap =	Cin. PL	E	r_A
++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
a)			30	GENERL	30	1,2E+00
b)			1,5	GENERL	1,5	6,0E-02
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

Apartad	R_PG	%_PG	R_PL	%_PL	R_SL	%_SL
++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
a)	100	0	83333,33	100	no hay	--
b)	100	0	1666667	100	no hay	--
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

Apartad	x_g	P_Ao	P_Ai	Tanteo	P_Ai'	Krevelen
++++	++++	++++	++++	++++	*****	*****
a)	0,00	100000	99880,14	Krevelen	99880,14	30
b)	0,00	100000	99994	Krevelen	99994	1,5
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

QDA06-12
4/4

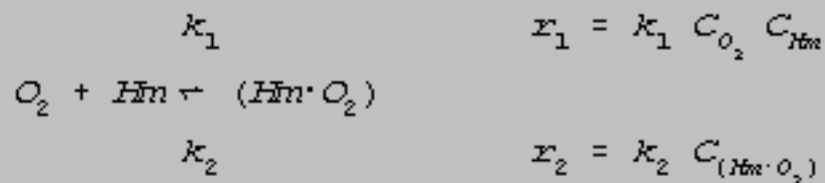


CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Intermedia

La mayor parte de los órganos del cuerpo humano han sido diseñados con un factor de seguridad muy elevado. Por ejemplo, está demostrado que se puede vivir con un solo riñón, la mitad del intestino, una pequeña parte del cerebro, etc. Los pulmones en particular están sobredimensionados de tal forma que pueden acumular gran cantidad de nicotina y otras sustancias.

El transporte de O_2 a través de la membrana pulmonar se lleva a cabo por reacción con la hemoglobina (Hm). Se puede expresar el proceso de la forma siguiente:



La reacción directa es dominante en el pulmón mientras que la reacción inversa lo es en los tejidos. Se supondrá que la membrana pulmonar constituye una película líquida y se ignorará la reacción inversa.

Se dispone de los siguientes datos:

Físicos:

$H_{O_2} = 0,937 \text{ (atmm}^3\text{)/mol}$ para O_2 en agua (Perry)

$D_{O_2} = 7,110 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (Sherwood y cols.)

$D_{Hm} = 8,310 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ (Sherwood y cols.)

$k_1 = 1,810^3 \text{ m}^3/(\text{mols})$ (Sherwood y cols.)

$x_0 = 0,510 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ espesor total de la membrana (Comroe)

$C_{Hm} = 2,25 \text{ mol/m}^3$ en la sangre (Comroe)

$k_{Ag} = 0,03 \text{ mol}/(\text{sm}^2\text{atm})$ (supuesto)

En el pulmón:

$V_{\text{sangre}} = 1,0710^{-4} \text{ m}^3$ (Sherwood y cols.)

$V_{\text{pulmón expansionado}} = V_r = 6,510^{-3} \text{ m}^3$ (Grey)

$S_{\text{membrana}} = 70 \text{ m}^2$ (Comroe)

$P_{\text{O}_2} = 0,137 \text{ atm}$ (Comroe)

Oxígeno consumido por el ser humano:

En reposo: $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/s}$ (Levenspiel)

En plena actividad: $36 \cdot 10^{-4} \text{ mol/s}$ (Comroe)

Trátase de realizar una estimación de la capacidad residual de un pulmón sano en condiciones de reposo y ejercicio máximo.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$(V_{res.})_{\text{reposo}} = 4,26 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

$$(V_{res.})_{\text{actividad}} = -1,44 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \quad (\text{se necesita más sangre, apartadora de } O_2)$$

Plantando el problema como una cinética heterogénea fluido-fluido de segundo orden irreversible, se conocen directamente los datos de la condición del sistema (P_{ao} , C_{ao}), el dato hidrodinámico k_L y los datos difusivos (D_A , D_B), de equilibrio (H) y cinéticos (k). Para determinar el factor de aceleración E necesario para obtener la velocidad global, $-r_A''$, hay que calcular los datos hidrodinámicos β , a y k_L a partir de datos indirectos.

Conocida la velocidad de reacción ($\text{mol}/\mu^3 \cdot \text{s}$), se obtendrá el volumen de sangre necesario para realizar la transferencia de oxígeno, comparándola con el oxígeno consumido (mol/s). La diferencia entre este valor y el volumen de sangre dará la capacidad residual.

Cálculo de los datos hidrodinámicos:

$$\beta = \frac{\text{volumen de líquido retenido}}{\text{volumen de reactor}} = \frac{\text{volumen de sangre}}{\text{volumen del pulmón expandido}} =$$
$$= \frac{1,07 \cdot 10^{-4}}{6,5 \cdot 10^{-3}} = 1,646 \cdot 10^{-2}$$

$$a = \frac{\text{superficie interfacial}}{\text{volumen de reactor}} = \frac{\text{superficie de la membrana}}{\text{volumen del pulmón expandido}} =$$
$$= \frac{70}{6,5 \cdot 10^{-3}} = 1,077 \cdot 10^{-4} \mu^{-1}$$

k_L : según la teoría de la película:

$$k_L = \frac{D_A}{\delta}$$

de donde:

$$k_L = \frac{D_A}{\delta_0} = \frac{7,1 \cdot 10^{-10}}{0,5 \cdot 10^{-6}} = 1,42 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Cálculo de la velocidad de reacción:

Módulo de Hatta:

$$Ha = \frac{\sqrt{k_L D_A C_{O_2}}}{k_L} = 1,19$$

Para $P_{A1} = P_{A0}$

$$E_i = 1 + \frac{D_A}{D_A} \frac{H}{b} \frac{C_{O_2}}{P_{A1}} = 1,18$$

Como $0,02 < Ha < 3$, se trata de un régimen de reacción de velocidad intermedia, en el cual:

$$E = 1 + \frac{Ha^2}{3} = 1,48$$

El valor de E obtenido permite calcular la resistencia de la película líquida γ , por tanto, la velocidad global de reacción, mediante la expresión:

$$-r_A'' = \frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_L a E} + \frac{H}{k_3 C_{O_2}}} = 2,33 \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$$

Cálculo de la capacidad residual:

En reposo:

$$V = \frac{1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/s}}{2,33 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}} = 6,44 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

$$V_{\text{residual}} = 1,07 \cdot 10^{-4} - 6,44 \cdot 10^{-5} = 4,26 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

En actividad:

$$V = \frac{26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/s}}{2,33 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{s}} = 1,55 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

Se observa en este caso que el volumen obtenido es mayor que el volumen de sangre, lo que significa que este no es suficiente para aportar el oxígeno necesario que necesita el organismo.

CQA06-13
4/5

Clave problema: CQA06-13

Cinética: $-r_A = k C_A C_B$
 $k_{gA} \cdot a$ 323,0769 B 0,016462 (V_s/V_p)
 $k_{lA} \cdot a$ 15,29231 D_A 7,1E-10
 a 10769,23 (S/V_p) D_B 8,3E-12
 b 1

k_l 0,00142 (D_A/x_o) x_o 5E-07
 k_g 0,03 S 70
 V_{sangre} 0,000107
 $V_{pulmón}$ 0,0065

p_{Ao}	C_B	k	H
0,137	2,25	1800	0,937

H_a	p_{Ao}	$(E_i)_o$	p_{Ai}	E_i
1,19418	0,137	1,179896	0,137	1,179896

Régimen	Reacción	Cin. PL	Límite
INT	PL+SL		

E_{len}	E_{int}	$E_{rap} =$	Cin. PL	E	r'_A
	1,475352			1,475352	2,33E+00

R_{PG}	$\%_{PG}$	R_{PL}	$\%_{PL}$	R_{SL}	$\%_{SL}$
0,0031	5	0,041531	71	0,014054	24

x_g	P_{Ao}	P_{Ai}	Tanteo	P_{Ai}'
0,07	0,137	0,127498	- FIN -	

CQA06-13
5/5

Clave problema: CQA06-13

r_reposo (mol/s)	1,50E-04	mol/s	V =	6,42E-05
r_activo (mol/s)	3,60E-03	mol/s	V =	1,54E-03

Capacidad residual:		V_resid	%V_resid
	Reposo:	4,28E-05	39,95%
	Activo:	-0,00143	-

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Lenta

Para la absorción de **A** en un reactivo **B**, experimentos previos efectuados en un doble reactor de mezcla completa utilizando una determinada relación de volúmenes, área de interfase y velocidad de agitación, condujeron a:

$$-r_A'' \propto \frac{P_{Ao} C_{Bo}}{\text{const.} + C_{Bo}}$$

- a) ¿Qué régimen cinético sugieren estos resultados?
- b) Si es posible más de un régimen, ¿qué experiencias adicionales serán necesarias para distinguirlos?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

a.) reacción LENTA (puede predominar la resistencia en PL ó PG)

b.) Variación de la solubilidad del gas:

Gas poco soluble (HI) : $R_{PG} \approx 0$

Gas muy soluble (H₂) : $R_{PL} \approx 0$

a) La ecuación general de velocidad de reacción viene dada de la forma:

$$-r_A = \frac{P_{AO}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_L a E} + \frac{H}{k_A C_{B0}}}$$

Operando el segundo miembro:

$$-r_A = \frac{P_{AO} C_{B0}}{\frac{1}{k_g a} C_{B0} + \frac{H}{k_L a E} C_{B0} + \frac{H}{k_A}}$$

Si E fuese constante:

$$-r_A = \frac{P_{AO} C_{B0}}{\left(\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_L a E}\right) C_{B0} + \frac{H}{k_A}} = \frac{P_{AO} C_{B0}}{C_1 C_{B0} + C_2} = \frac{1}{C_1} \frac{P_{AO} C_{B0}}{C_{B0} + \frac{C_2}{C_1}}$$

y se obtendría una ecuación consistente con la experimental:

$$-r_A \propto \frac{P_{AO} C_{B0}}{C_{B0} + \text{const.}}$$

Ahora bien, E sólo es constante ($E=1$) cuando la reacción es LENTA, en cuyo caso toda la reacción tiene lugar en el seno del líquido y en la película líquida sólo existe transporte difusivo.

Si alguna de las resistencias predominase sobre la otra, el valor de las constantes sería diferente, manteniéndose la consistencia con la ecuación experimental:

Si predominase la resistencia de la película gaseosa:

$$-r_A = \frac{P_{A0} C_{O0}}{\frac{1}{k_{g2}} C_{O0} + \frac{H}{k\beta}} = k_{g2} \frac{P_{A0} C_{O0}}{C_{O0} + \frac{k_{g2} H}{k\beta}}$$

Si predominase la resistencia de la película líquida:

$$-r_A = \frac{P_{A0} C_{O0}}{\frac{H}{k_{l2} E} C_{O0} + \frac{H}{k\beta}} = \frac{k_{l2} E}{H} \frac{P_{A0} C_{O0}}{C_{O0} + \frac{k_{l2} E}{k\beta}}$$

5.) Aunque la ecuación solo es válida para un régimen cinético (LENTA) se podría distinguir la influencia de las resistencias analizando la solubilidad del gas. Si para facilitar el análisis se considera solo el transporte de materia, la ecuación de velocidad podría ponerse de la forma:

$$-r_A = \frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_{g2}} + \frac{H}{k_{l2} E}}$$

Si H es grande (gas poco soluble), la resistencia en la fase gaseosa podría ser depreciable.

Si H es pequeña (gas muy soluble), la resistencia en la fase líquida podría ser depreciable.

Si H tiene un valor intermedio (gas medianamente soluble), ambas resistencias serían significativas.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Muy lenta

Para la absorción de **A** en un reactivo **B**, experimentos previos efectuados en un doble reactor de mezcla completa utilizando una determinada relación de volúmenes, área de interfase y velocidad de agitación, condujeron a:

$$-r_A' \propto P_{Ao} C_{Bo}$$

- a) ¿Qué régimen cinético sugieren estos resultados?
- b) Si es posible más de un régimen, ¿qué experiencias adicionales serán necesarias para distinguirlos?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

$$a.) -r_A = \frac{k_B}{H} \gamma_{AD} C_{B_0}$$

MUY LENTA

b.) La ecuación experimental indicada no es posible interpretarla bajo otro régimen alternativo.

a) la ecuación general de velocidad viene dada por:

$$-r_A = \frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_L a E} + \frac{H}{k_f \beta C_{B0}}}$$

Para que los experimentos condujeran a la relación:

$$-r_A \propto P_{A0} C_{B0}$$

la ecuación debería tener la forma:

$$-r_A = \frac{P_{A0}}{\frac{H}{k_f \beta C_{B0}}} = \frac{k_f \beta}{H} P_{A0} C_{B0}$$

lo que significa que:

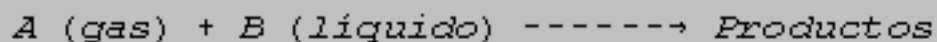
- no habría resistencia en la película gaseosa
- no habría resistencia en la película líquida

es decir, toda la resistencia tendría que estar en el seno del líquido, o lo que es lo mismo, la reacción química controla el proceso y, por tanto, se trata de un régimen de reacción MUY LENTA.

b.) la ecuación experimental indicada no es posible interpretarla bajo otro régimen alternativo.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Determinar régimen

La absorción del componente **A** gaseoso en una disolución acuosa del reactivo **B** se ajusta a la estequiometría:



Las difusividades de **A** y **B** en agua son iguales y el coeficiente de distribución de **A** entre las fases es:

$$H_A = 2,5 \text{ (atml)/mol}$$

Se han hecho una serie de experiencias en un doble reactor de mezcla completa con un área de interfase de 10^{-2} m^2 . Las alimentaciones y los flujos se han ajustado de modo que las condiciones en el reactor y las velocidades calculadas son las siguientes:

Experiencias	P_{A0}	C_{B0}	$-r'_A$
	atm	mol/l	mol/(m ² s)
1	0,05	$10 \cdot 10^{-3}$	$15 \cdot 10^{-2}$
2	0,02	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$
3	0,10	$4 \cdot 10^{-3}$	$22 \cdot 10^{-2}$
4	0,01	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$

¿Qué puede deducirse sobre las velocidades y regímenes para esta absorción y reacción?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Página 6](#)

Los datos experimentales se ajustan a un modelo de reacción INSTANTÁNEA ($R_{SL} = 0$; $E = E_i$):

$$-r_A' = \left[\frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_l}} \right] P_{A0} + \left[\frac{\frac{\partial a}{\partial a} \cdot \frac{H}{b}}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_l}} \right] C_{B0}$$

CQA06-16
1/7

Como no se dispone de ninguna información acerca de la reacción, se establecerán todos los modelos posibles, linealizando sus ecuaciones y representando los datos de acuerdo con las rectas obtenidas. El mejor ajuste dará el régimen de la reacción. No se estudiarán, en principio, modelos de regímenes intermedios por la complejidad de sus ecuaciones correspondientes.

Obsérvese que los datos de velocidad vienen dados por unidad de superficie, por lo que:

$$-r_A' = -\frac{r_A''}{a}$$

Modelo de reacción lenta ($E=1$)

$$-r_A' = \frac{P_{AO}}{\frac{1}{k_g} + \frac{H}{k_l} + \frac{H \cdot a}{k \beta C_{OO}}} = \frac{P_{AO} C_{OO}}{\left(\frac{1}{k_g} + \frac{H}{k_l}\right) C_{OO} + \frac{H \cdot a}{k \beta}}$$

$$\frac{P_{AO}}{-r_A'} = \left(\frac{1}{k_g} + \frac{H}{k_l}\right) + \frac{H \cdot a}{k \beta} \cdot \frac{1}{C_{OO}}$$

Si este modelo fuese correcto, la representación de $\frac{P_{AO}}{-r_A'}$ frente a $\frac{1}{C_{OO}}$ daría una recta.

Si R_{Tg} o R_{Tl} fuesen nulas, sólo afecta al valor de la ordenada en el origen, pero la pendiente sería la misma.

Si $R_{Tg} = R_{Tl} = 0$ (MUY LENTA)

$$-r_A' = \frac{P_{AO}}{\frac{H \cdot a}{k \beta C_{OO}}} = \frac{k \beta}{H \cdot a} P_{AO} C_{OO}$$

CRAD6-16
2/7

Si esta simplificación fuese correcta, la representación de $-r_A'$ frente a $P_{AO} C_{BO}$ daría una recta.

Modelo de reacción rápida ($R_{SL}=0$) de pseudo-orden ($E=H_A$)

$$H_A = \frac{\sqrt{k_c D_A}}{k_c} C_{BO}^{1/2}$$

$$-r_A' = \frac{P_{AO}}{\frac{1}{k_{eg}} + \frac{H}{\frac{k_c}{k_e} \sqrt{k_c D_A} C_{BO}^{1/2}}} = \frac{P_{AO} C_{BO}^{1/2}}{\frac{C_{BO}^{1/2}}{k_{eg}} + \frac{H}{\sqrt{k_c D_A}}}$$

$$\frac{P_{AO}}{-r_A'} = \frac{1}{k_{eg}} + \frac{H}{\sqrt{k_c D_A}} \frac{1}{C_{BO}^{1/2}}$$

Si este modelo fuese correcto, la representación de $\frac{P_{AO}}{-r_A'}$ frente a $\frac{1}{\sqrt{C_{BO}}}$ daría una recta.

Si $R_{TG}=0$

$$-r_A' = \frac{P_{AO}}{\frac{H}{\frac{k_c}{k_e} \sqrt{k_c D_A} C_{BO}^{1/2}}} = \frac{\sqrt{k_c D_A}}{H} P_{AO} C_{BO}^{1/2}$$

Si esta simplificación fuese correcta, la representación de $-r_A'$ frente a $P_{AO} \sqrt{C_{BO}}$ daría una recta.

Modelo de reacción rápida ($R_{SL}=0$) instantánea ($E=E_i$)

En este caso, como aparece P_{Ai} en la expresión:

$$E_i = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{H}{b} \frac{C_{BO}}{P_{Ai}}$$

hay que eliminarlo.

Para ello, es de considerar la ecuación global:

$$-r_A' = \frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_g} + \frac{H}{k_l E_i}}$$

se considerará por partes:

$$-r_A' = \frac{P_{A0} - P_{Ai}}{\frac{1}{k_g}} = \frac{P_{Ai} - 0}{\frac{H}{k_l E_i}}$$

Si se tiene en cuenta sólo el transporte en la película líquida:

$$-r_A' = \frac{P_{Ai} - 0}{\frac{H}{k_l E_i}} = \frac{P_{Ai} \left(1 + \frac{D_A}{D_A} \frac{H}{b} \frac{C_{B0}}{P_{Ai}}\right)}{\frac{H}{k_l}}$$

operando:

$$-r_A' = \frac{P_{Ai} + \frac{D_A}{D_A} \frac{H}{b} C_{B0}}{\frac{H}{k_l}}$$

Teniendo en cuenta ahora el transporte en la película gaseosa:

$$-r_A' = \frac{P_{A0} - P_{Ai}}{\frac{1}{k_g}}$$

Sumando numeradores y denominadores de ambas ecuaciones se tendrá para la velocidad global:

$$-r_A' = \frac{P_{A0} - P_{Ai} + P_{Ai} + \frac{D_A}{D_A} \frac{H}{b} C_{B0}}{\frac{1}{k_g} + \frac{H}{k_l}}$$

o bien:

$$-r_A' = \frac{P_{A0} + \frac{D_A}{D_A} \frac{H}{b} C_{B0}}{\frac{1}{k_g} + \frac{H}{k_l}}$$

es decir:

$$-r_A' = \left[\frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{H}{k_l}} \right] P_{A0} + \left[\frac{\frac{D_A}{D_A} \frac{H}{b}}{\frac{1}{k_g} + \frac{H}{k_l}} \right] C_{B0}$$

Si este modelo fuese correcto, la representación de $-r_A$ frente a P_{A0} y C_{B0} (regresión múltiple) daría una recta.

$$\text{Si } R_{T_L} = 0 \quad (E_i \rightarrow \infty) \quad (\text{INTERFACIAL})$$

$$-r_A' = \frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_g}} = k_g P_{A0}$$

Si esta simplificación fuese correcta, la representación de $-r_A'$ frente a P_{A0} daría una recta.

Analizando las tablas de resultados adjuntas, se puede observar que el mejor ajuste se obtiene utilizando el modelo de reacción INSTANTANEA, para el que se obtiene la recta:

$$-r_A' = 2 P_{A0} + 5 C_{B0}$$

Si se compara esta ecuación experimental con el modelo teórico, como $D_A = D_B$ y según la estequiometría, $b=1$, y $H=2.5$:

$$2 = \frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{2.5}{k_l}}$$

$$5 = \frac{2.5}{\frac{1}{k_g} + \frac{2.5}{k_l}}$$

ecuaciones de las que NO pueden obtenerse los valores de k_g y k_l al ser ambas expresiones idénticas.

Clave problema: CQA06-16

-r'_A	P_Ao	C_Bo
1,50E-01	0,05	1,00E-02
5,00E-02	0,02	2,00E-03
2,20E-01	0,10	4,00E-03
4,00E-02	0,01	4,00E-03

Modelo: reacción LENTA

$$E = 1$$

$$\delta R_{PG} = 0$$

$$\delta R_{PL} = 0$$

P_Ao/-r'_A 1/C_Bo

+++++	++++
0,3333333	100
0,4	500
0,4545455	250
0,25	250

Regression Output:

Constant	0,312626
Std Err of Y Est	0,10236
R Squared	0,102523
No. of Observations	4
Degrees of Freedom	2

X Coefficient(s)	1,70E-04
Std Err of Coef.	0,00

$$R_{PG} = 0$$

$$y R_{PL} = \text{MUY LENTA}$$

-r'_A P_Ao*C_Bo

+++++	++++
0,15	0,0005
0,05	4E-05
0,22	0,0004
0,04	4E-05

Regression Output:

Constant	0,038712
Std Err of Y Est	0,051559
R Squared	0,759431
No. of Observations	4
Degrees of Freedom	2

X Coefficient(s)	311,3807
Std Err of Coef.	123,9232

Clave problema: CQA06-16

Modelo: reacción RAPIDA

No R_SL

PSEUDO ORDEN

E = Ha

P_Ao/-r'_A 1/*C_Bo

++++++ ++++++

0,3333333 10

0,4 22,3607

0,4545455 15,8114

0,25 15,8114

Regression Output:

Constant 0,27224

Std Err of Y Est 0,102647

R Squared 0,09747

No. of Observations 4

Degrees of Freedom 2

X Coefficient(s) 0,005453

Std Err of Coef. 0,011734

PSEUDO ORDEN

No R_PG

-r'_A P_Ao**C_Bo

++++++ ++++++

0,15 0,005

0,05 0,00089

0,22 0,00632

0,04 0,00063

Regression Output:

Constant 0,020394

Std Err of Y Est 0,015829

R Squared 0,977326

No. of Observations 4

Degrees of Freedom 2

X Coefficient(s) 29,4461

Std Err of Coef. 3,171448

Clave problema: CQA06-16

Modelo: reacción RAPIDA

No R_SL

INSTANTANEA

E = E_i

-r'_A	P_Ao	C_Bo	Regression Output:		
++++++	++++	+++++	Constant		-2,3E-17
0,15	0,05	0,01	Std Err of Y Est		7,08E-17
0,05	0,02	0,002	R Squared		1
0,22	0,1	0,004	No. of Observations		4
0,04	0,01	0,004	Degrees of Freedom		1
			X Coefficient(s)	2	5
			Std Err of Coef.	1,03E-15	1,2E-14

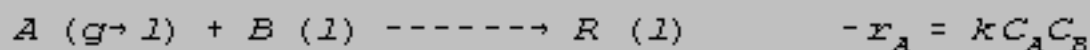
R_SL = 0

y R_PL = INTERFACIAL

-r'_A	P_Ao	Regression Output:		
++++++	++++	Constant		0,021327
0,15	0,05	Std Err of Y Est		0,020825
0,05	0,02	R Squared		0,960754
0,22	0,1	No. of Observations		4
0,04	0,01	Degrees of Freedom		2
		X Coefficient(s)	2,081633	
		Std Err of Coef.	0,297498	

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Varios regímenes

El alimento gaseoso **A** reacciona con **B** en fase líquida de la forma siguiente:



en un reactor de lecho relleno de las características siguientes:

$$k_{Ag}a = 0,1 \text{ mol}/(\text{hm}^3\text{Pa})$$

$$k_{Al}a = 100 \text{ h}^{-1}$$

$$D_A = D_B = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$$

$$a = 100 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

$$= 0,1 \text{ m}^3/\text{m}^3$$

Para los siguientes valores de coeficiente cinético, constante de Henry y condiciones de trabajo del reactor:

Apartado	k	H	P _{Ao}	C _{Bo}
	m ³ /(molh)	(Pam ³)/mol	Pa	mol/m ³
a)	10 ⁻²	10 ⁵	100	100
b)	10	10 ⁵	100	100
c)	10 ⁸	10 ⁵	100	100

i) Determinar las siguientes características cinéticas:

- * Localización de la zona de reacción
- * Comportamiento cinético en la película líquida
- * Localización de la zona de máxima resistencia

ii) Calcular la velocidad volumétrica global de reacción.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

- a.) i) Reacción (lenta) en SL (muy lenta)
Cinética en PL: NO
Zona de máxima resistencia: 100% SL

ii) $-r_A'' = 10^{-4} \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

- b.) i) Reacción (intermedia) en PL+SL
Cinética en PL: INTERMEDIA
Zona de máxima resistencia: 50% PL + 50% SL

ii) $-r_A'' = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

i) Para determinar las características cinéticas se calculan, en primer lugar, con $P_{Hi} = P_{Ao}$, los módulos adimensionales:

$$Ha = \frac{\sqrt{k_D a C_{Bo}}}{k_L}$$

$$E_i = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{H}{b} \frac{C_{Bo}}{P_{Hi}}$$

El régimen de reacción se determina según el valor del módulo de Hatta, y viene dado por los siguientes valores:

$Ha < 3$	LENTA	} $E = 1$
$0,02 < Ha < 3$	INTERmedia	
$Ha > 3$	RAPIDA	} $E = 1 + \frac{Ha^2}{3}$

que corresponden a las siguientes zonas de reacción:

LEN = Seno del Líquido

INT = Película Líquida + Seno del Líquido

RAP = Película Líquida.

Si en el régimen de reacción LENTA el control de la transferencia de materia es ejercido casi exclusivamente por el seno del líquido (R_{SL}), se producirá el caso particular de reacción MUY LENTA.

Si en el régimen de reacción RAPIDA el control de la transferencia de materia es ejercido casi exclusivamente por la película gaseosa (R_{pG}), se producirá el caso particular de reacción en la INTERFASE.

Las reacciones RAPIDAS presentan tres casos diferenciados, según el valor de E_i :

$$\begin{array}{lll} E_i > 5 H_a & \text{PSEUDO primer orden} & E = H_a \\ \frac{E_i}{5} < H_a < 5 E_i & \text{GENERAL} & E = \text{gráfico (Krevelen)} \\ E_i < \frac{H_a}{5} & \text{INSTANTÁNEA} & E = E_i \text{ (tanto } P_{Ai}) \end{array}$$

Cuando la resistencia en fase gaseosa no es despreciable, en las reacciones rápidas ha de tantearse E_i con valores de $P_{Ai} < P_{Ao}$, obtenidos mediante la expresión:

$$P_{Ai} = P_{Ao} (1 - x_g)$$

siendo:

$$x_g = \frac{R_{Pg}}{R_{Pg} + R_{PL}}$$

Cuando dos valores de P_{Ai} calculados consecutivamente coinciden, se habrá obtenido el valor correcto de E_i .

ii) los valores obtenidos de E permitan calcular la resistencia de la película líquida j , por tanto, la velocidad global de reacción mediante la expresión:

$$-r_A'' = \frac{P_{Ao}}{\frac{1}{k_{ga}} + \frac{H}{k_{la}E} + \frac{H}{k_{lao}}}$$

que según las unidades de los datos del problema vendrá dada en $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}}$.

Las tablas adjuntas muestran los resultados obtenidos para los apartados a), b) y c).

Clave problema: CQA06-17

Cinética: $-r_A = k C_A C_B$			
$k_{gA} \cdot a$	0,1	β	0,1
$k_{IA} \cdot a$	100	D_A	1E-06
a	100	D_B	1E-06
b	1		

k_I	1	k_g	0,001

Apartad	p_{Ao}	C_B	k	H
a)	100	100	0,01	100000
b)	100	100	10	100000
c)	100	100	1E+06	100000
=====	=====	=====	=====	=====

Apartad	Ha	p_{Ao}	$(E_i)_o$	p_{Ai}	E_i
++++	++++	++++	++++	++++	++++
a)	0,001	100	100001	100	100001
b)	0,031623	100	100001	100	100001
c)	100	100	100001	100	100001
*****	*****	*****	*****	*****	*****

Apartad	Régimen	Reacción	Cin. PL	Límite
++++	++++	++++	++++	++++
a)	LEN	SL		MUY LENTA
b)	INT	PL+SL		
c)	RAP	PL	PSEUDO	
*****	*****	*****	*****	*****

Apartad	E_{len}	E_{int}	$E_{rap} =$	Cin. PL	E	r_A^*
++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
a)	1				1	1,0E-04
b)		1,000333			1,000333	5,0E-02
c)			100	PSEUDO	100	5,0E+00
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

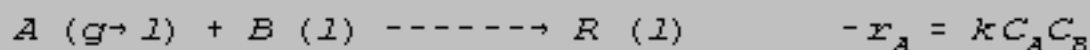
Apartad	R_{PG}	$\%_{PG}$	R_{PL}	$\%_{PL}$	R_{SL}	$\%_{SL}$
++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
a)	10	0	1000	0	1000000	100
b)	10	0	999,6666	50	1000	50
c)	10	50	10	50	no hay	---
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

[illegible]

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Varios regímenes

El alimento gaseoso **A** reacciona con **B** en fase líquida de la forma siguiente:



en un reactor de lecho relleno de las características siguientes:

$$k_{Ag}a = 0,1 \text{ mol}/(\text{hm}^3\text{Pa})$$

$$k_{Al}a = 100 \text{ h}^{-1}$$

$$D_A = D_B = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$$

$$a = 100 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

$$= 0,1 \text{ m}^3/\text{m}^3$$

Para los siguientes valores de coeficiente cinético, constante de Henry y condiciones de trabajo del reactor:

Apartado	k	H	P _{Ao}	C _{Bo}
	m ³ /(molh)	(Pam ³)/mol	Pa	mol/m ³
a)	10 ⁴	10 ⁵	100	100
b)	10 ⁶	10 ⁴	100	100
c)	10 ⁻²	10 ³	100	100

i) Determinar las siguientes características cinéticas:

- * Localización de la zona de reacción
- * Comportamiento cinético en la película líquida
- * Localización de la zona de máxima resistencia

ii) Calcular la velocidad volumétrica global de reacción.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

a.) i) Reacción (intermedia) en PL+SL
Cinética en PL: Intermedia

Zona de máxima resistencia: 1% PL + 99% SL

ii) $-r_A'' = 0,13 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

b.) i) Reacción (rápida) en PL
Cinética en PL: Pseudo-primer orden

Zona de máxima resistencia: 50% PL + 50% SL

ii) $-r_A'' = 5 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

c.) i) Reacción (muy lenta) en SL

Cinética en PL: NO

Zona de máxima resistencia: 100% SL

ii) $-r_A'' = 0,01 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

i) Para determinar las características cinéticas se calculan, en primer lugar, con $P_{Ai} = P_{A0}$, los módulos adimensionales:

$$Ha = \frac{k D_A C_{B0}}{Re}$$

$$Ei = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{H}{b} \frac{C_{B0}}{P_{Ai}}$$

El régimen de reacción se determina según el valor del módulo de Hatta, y viene dado por los siguientes valores:

$Ha < 3$	LENTA	} $E = 1$
$0,02 < Ha < 3$	INTERmedia	
$Ha > 3$	RAPIDA	} $E = 1 + \frac{Ha^2}{3}$

que corresponden a las siguientes zonas de reacción:

LEN = Seno del Líquido

INT = Película Líquida + Seno del Líquido

RAP = Película Líquida.

Si en el régimen de reacción LENTA el control de la transferencia de materia es ejercido casi exclusivamente por el seno del líquido (R_{SL}), se producirá el caso particular de reacción MUY LENTA.

Si en el régimen de reacción RAPIDA el control de la transferencia de materia es ejercido casi exclusivamente por la película gaseosa (R_{TG}), se producirá el caso particular de reacción en la INTERFASE.

Las reacciones RAPIDAS presentan tres casos diferenciados, según el valor de Ei :

$$\begin{array}{lll} E_i > 5 H_a & \text{PSEUDO primer orden} & E = H_a \\ \frac{E_i}{5} < H_a < 5 E_i & \text{GENERAL} & E = \text{gráfico (Krevelen)} \\ E_i < \frac{H_a}{5} & \text{INSTANTÁNEA} & E = E_i \text{ (tanteo } P_{Ai}) \end{array}$$

Cuando la resistencia en fase gaseosa no es despreciable, en las reacciones rápidas ha de tantearse E_i con valores de $P_{Ai} < P_{A0}$, obtenidos mediante la expresión:

$$P_{Ai} = P_{A0} (1 - x_g)$$

entonces:

$$x_g = \frac{R_{Pg}}{R_{Pg} + R_{PL}}$$

Cuando dos valores de P_{Ai} calculados consecutivamente coinciden, se habrá obtenido el valor correcto de E_i .

ii) Los valores obtenidos de E permitirán calcular la resistencia de la película líquida j , por tanto, la velocidad global de reacción mediante la expresión:

$$-r_A'' = \frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_{ga}} + \frac{H}{k_{ga}E} + \frac{H}{k_{l\beta_{GO}}}}$$

que según las unidades de los datos del problema vendrá dada en $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}}$.

Las tablas adjuntas muestran los resultados obtenidos para los apartados a), b) y c).

Clave problema: CQA06-18

Cinética: $-r_A = k C_A C_B$			
$k_{gA} * a$	0,1	β	0,1
$k_{lA} * a$	100	D_A	1E-06
a	100	D_B	1E-06
b	1		

k_l	1	k_g	0,001

Apartad	p_{Ao}	C_B	k	H
a)	100	100	10000	100000
b)	100	100	1000000	10000
c)	100	100	0,01	1000
=====	=====	=====	=====	=====

Apartad	H_a	p_{Ao}	$(E_i)_o$	p_{Ai}	E_i
++++	++++	++++	++++	++++	++++
a)	1	100	100001	100	100001
b)	10	100	10001	100	10001
c)	0,001	100	1001	100	1001
*****	*****	*****	*****	*****	*****

Apartad	Régimen	Reacción	Cin. PL	Límite
++++	++++	++++	++++	++++
a)	INT	PL+SL		->
b)	RAP	PL	PSEUDO	->
c)	LEN	SL		-> MUY LENTA
*****	*****	*****	*****	*****

Apartad	E_{len}	E_{int}	$E_{rap} =$	Cin. PL	E	r'_A
++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
a)		1,333333			1,333333	1,3E-01
b)			10	PSEUDO	10	5,0E+00
c)	1				1	1,0E-02
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

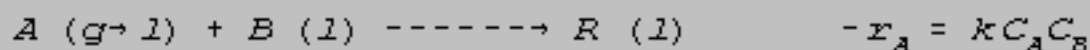
Apartad	R_{PG}	$\%_{PG}$	R_{PL}	$\%_{PL}$	R_{SL}	$\%_{SL}$
++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
a)	10	1	750	99	1	0
b)	10	50	10	50	no hay	---
c)	10	0	10	0	10000	100
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

[illegible]

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Varios regímenes

El alimento gaseoso **A** reacciona con **B** en fase líquida de la forma siguiente:



en un reactor de lecho relleno de las características siguientes:

$$k_{Ag}a = 0,1 \text{ mol}/(\text{hm}^3\text{Pa})$$

$$k_{Al}a = 100 \text{ h}^{-1}$$

$$D_A = D_B = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$$

$$a = 100 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

$$= 0,1 \text{ m}^3/\text{m}^3$$

Para los siguientes valores de coeficiente cinético, constante de Henry y condiciones de trabajo del reactor:

Apartado	k	H	P _{Ao}	C _{Bo}
	m ³ /(molh)	(Pam ³)/mol	Pa	mol/m ³
a)	10 ⁸	10 ⁵	10 ⁷	100
b)	10 ⁸	10 ²	10 ⁴	100
c)	10 ⁶	10 ²	100	100

i) Determinar las siguientes características cinéticas:

- * Localización de la zona de reacción
- * Comportamiento cinético en la película líquida
- * Localización de la zona de máxima resistencia

ii) Calcular la velocidad volumétrica global de reacción.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

- a.) i) Reacción (rápida) en 7L
Cinética en PL: INSTANTÁNEA
Zona de máxima resistencia: 2% PG + 98% PL

ii) $-r_A'' = 2 \cdot 10^4 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

- b.) i) Reacción (rápida) en 7L
Cinética en PL: PSEUDO-PRIMER ORDEN
Zona de máxima resistencia: 100% PG

ii) $-r_A'' = 10^3 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

i) Para determinar las características cinéticas se calculan, en primer lugar, con $P_{Ai} = P_{Ao}$, los módulos adimensionales:

$$Ha = \frac{\sqrt{k_D a C_{B0}}}{k_L}$$

$$E_i = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{H}{b} \frac{C_{B0}}{P_{Ai}}$$

El régimen de reacción se determina según el valor del módulo de Hatta, y viene dado por los siguientes valores:

$Ha < 3$	LENTA	} $E = 1$
$0,02 < Ha < 3$	INTERmedia	
$Ha > 3$	RAPIDA	} $E = 1 + \frac{Ha^2}{3}$

que corresponden a las siguientes zonas de reacción:

LEN = Seno del Líquido

INT = Película Líquida + Seno del Líquido

RAP = Película Líquida.

Si en el régimen de reacción LENTA el control de la transferencia de materia es ejercido casi exclusivamente por el seno del líquido (R_{SL}), se producirá el caso particular de reacción MUY LENTA.

Si en el régimen de reacción RAPIDA el control de la transferencia de materia es ejercido casi exclusivamente por la película gaseosa (R_{PG}), se producirá el caso particular de reacción en la INTERFASE.

Las reacciones RAPIDAS presentan tres casos diferenciados, según el valor de E_i :

$$\begin{array}{lll} E_i > 5 H_a & \text{PSEUDO primer orden} & E = H_a \\ \frac{E_i}{5} < H_a < 5 E_i & \text{GENERAL} & E = \text{gráfico (Krevelen)} \\ E_i < \frac{H_a}{5} & \text{INSTANTÁNEA} & E = E_i \text{ (tanteo } P_{Ai}) \end{array}$$

Cuando la resistencia en fase gaseosa no es despreciable, en las reacciones rápidas ha de tantearse E_i con valores de $P_{Ai} < P_{A0}$, obtenidos mediante la expresión:

$$P_{Ai} = P_{A0} (1 - x_g)$$

método:

$$x_g = \frac{R_{Pg}}{R_{Pg} + R_{PL}}$$

Cuando dos valores de P_{Ai} calculados consecutivamente coinciden, se habrá obtenido el valor correcto de E_i .

ii) dos valores obtenidos de E permiten calcular la resistencia de la película líquida j , por tanto, la velocidad global de reacción mediante la expresión:

$$-r_A'' = \frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_{ga}} + \frac{H}{k_{la}E} + \frac{H}{k_{lso}}}$$

que según las unidades de los datos del problema vendrá dada en $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$.

Las tablas adjuntas muestran los resultados obtenidos para los apartados a), b) y c).

Clave problema: CQA06-19

Cinética: $-r_A = k C_A C_B$			
$k_{gA} \cdot a$	0,1	β	0,1
$k_{IA} \cdot a$	100	D_A	1E-06
a	100	D_B	1E-06
b	1		

k_l	1	k_g	0,001

Apartad	p_{Ao}	C_B	k	H
a)	10000000	100	1E+08	100000
b)	10000	100	1E+08	100
c)	100	100	1000000	100
=====	=====	=====	=====	=====

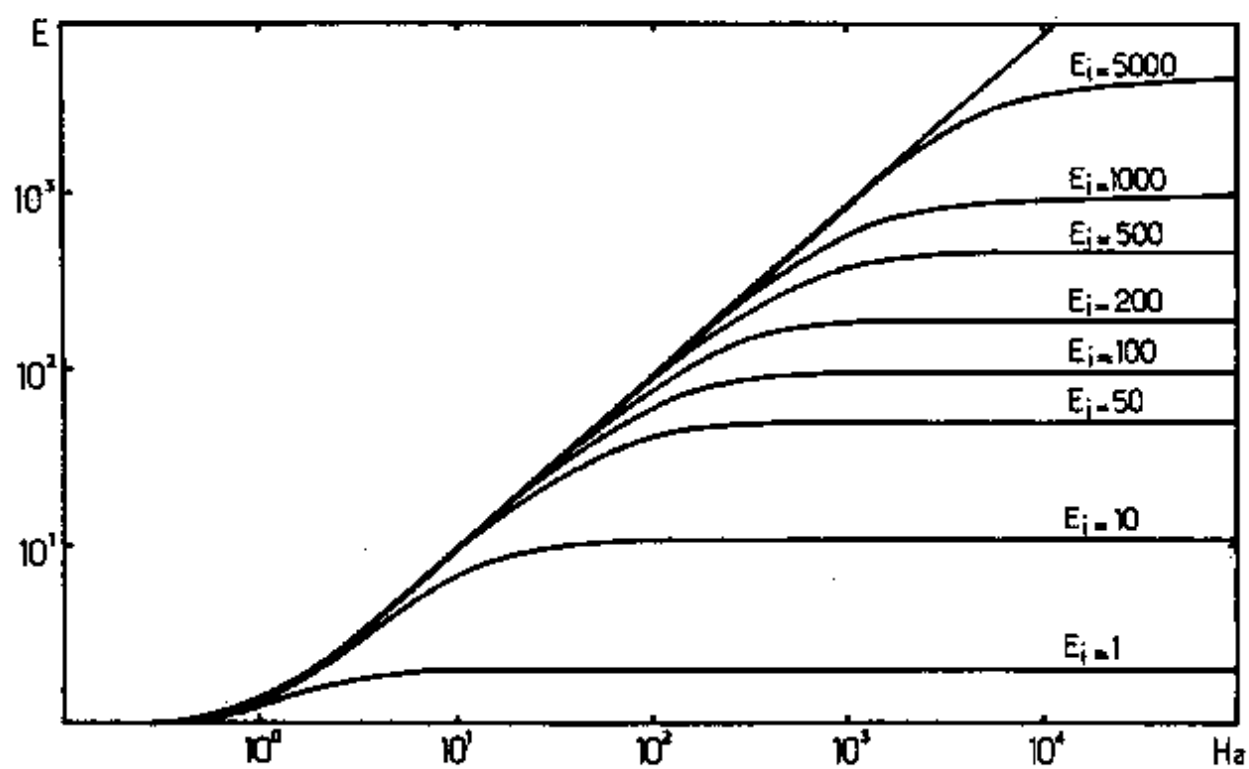
Apartad	H_a	p_{Ao}	$(E_i)_o$	p_{Ai}	E_i
++++	++++	++++	++++	++++	++++
a)	100	10000000	2	9801980	2,020202
b)	100	10000	2	11,09878	901,9999
c)	10	100	101	100	101
*****	*****	*****	*****	*****	*****

Apartad	Régimen	Reacción	Cin. PL	Límite
++++	++++	++++	++++	++++
a)	RAP	PL	INSTAN	->
b)	RAP	PL	PSEUDO	->
c)	RAP	PL	PSEUDO	->
*****	*****	*****	*****	*****

Apartad	E_{len}	E_{int}	$E_{rap} =$	Cin. PL	E	r_A
++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
a)			2,020202	INSTAN	2,020202	2,0E+04
b)			100	PSEUDO	100	1,0E+03
c)			10	PSEUDO	10	9,9E+00
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

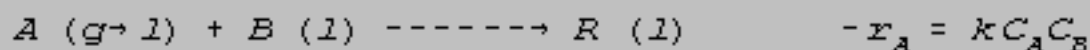
Apartad	R_{PG}	$\%_{PG}$	R_{PL}	$\%_{PL}$	R_{SL}	$\%_{SL}$
++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
a)	10	2	495	98	no hay	---
b)	10	100	0,01	0	no hay	---
c)	10	99	0,1	1	no hay	---
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

```
Apartad      x_g      P_Ao      P_AI Tanteo      P_AI' Krevelen
+++++ ++++++ ++++++ ++++++ ++++++ *****
a)           0,02  10000000 9801980 otro p_AI 9801980
b)           1,00   10000    9,99001 - FIN - 11,09678     90
c)           0,99      100  0,990099 - FIN -
*****
```



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Varios regímenes

El alimento gaseoso **A** reacciona con **B** en fase líquida de la forma siguiente:



en un reactor de lecho relleno de las características siguientes:

$$k_{Ag}a = 0,1 \text{ mol}/(\text{hm}^3\text{Pa})$$

$$k_{Al}a = 100 \text{ h}^{-1}$$

$$D_A = D_B = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$$

$$a = 100 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

$$= 0,1 \text{ m}^3/\text{m}^3$$

Para los siguientes valores de coeficiente cinético, constante de Henry y condiciones de trabajo del reactor:

Apartado	k	H	P _{Ao}	C _{Bo}
	m ³ /(molh)	(Pam ³)/mol	Pa	mol/m ³
a)	10 ⁸	10 ⁵	10 ⁶	100
b)	10 ⁸	1	100	100
c)	10 ⁸	1	1	100

i) Determinar las siguientes características cinéticas:

- * Localización de la zona de reacción
- * Comportamiento cinético en la película líquida
- * Localización de la zona de máxima resistencia

ii) Calcular la velocidad volumétrica global de reacción.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

a.) i) Reacción (rápida) en PL

Cinética en PL: Instantánea

Zona de máxima resistencia: 11% PG + 89% PL

ii) $-r_A'' = 1,1 \cdot 10^4 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

b.) i) Reacción (rápida) en PL

Cinética en PL: Pseudo-primer orden

Zona de máxima resistencia: 100% PG

ii) $-r_A'' = 10 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

c.) i) Reacción (rápida) en PL

Cinética en PL: Pseudo-primer orden

Zona de máxima resistencia: 100% PG

ii) $-r_A'' = 0,1 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

i) Para determinar las características cinéticas se calculan, en primer lugar, con $P_{Ai} = P_{Ao}$, los módulos adimensionales:

$$Ha = \frac{\sqrt{k_D a C_{B0}}}{k_L}$$

$$Ei = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{H}{b} \frac{C_{B0}}{P_{Ai}}$$

El régimen de reacción se determina según el valor del módulo de Hatta, y viene dado por los siguientes valores:

$Ha < 3$	LENTA	} $E = 1$
$0,02 < Ha < 3$	INTERmedia	
$Ha > 3$	RAPIDA	} $E = 1 + \frac{Ha^2}{3}$

que corresponden a las siguientes zonas de reacción:

LEN = Seno del Líquido

INT = Película Líquida + Seno del Líquido

RAP = Película Líquida.

Si en el régimen de reacción LENTA el control de la transferencia de materia es ejercido casi exclusivamente por el seno del líquido (R_{SL}), se producirá el caso particular de reacción MUY LENTA.

Si en el régimen de reacción RAPIDA el control de la transferencia de materia es ejercido casi exclusivamente por la película gaseosa (R_{pG}), se producirá el caso particular de reacción en la INTERFASE.

Las reacciones RAPIDAS presentan tres casos diferenciados, según el valor de Ei :

$$\begin{array}{lll} E_i > 5 H_a & \text{PSEUDO primer orden} & E = H_a \\ \frac{E_i}{5} < H_a < 5 E_i & \text{GENERAL} & E = \text{gráfico (Krevelen)} \\ E_i < \frac{H_a}{5} & \text{INSTANTÁNEA} & E = E_i \text{ (tanto } P_{Ai}) \end{array}$$

Cuando la resistencia en fase gaseosa no es despreciable, en las reacciones rápidas ha de tantearse E_i con valores de $P_{Ai} < P_{A0}$, obtenidos mediante la expresión:

$$P_{Ai} = P_{A0} (1 - x_g)$$

viendo:

$$x_g = \frac{R_{Pg}}{R_{Pg} + R_{PL}}$$

Cuando dos valores de P_{Ai} calculados consecutivamente coinciden, se habrá obtenido el valor correcto de E_i .

ii) dos valores obtenidos de E permiten calcular la resistencia de la película líquida g , por tanto, la velocidad global de reacción mediante la expresión:

$$-r_A'' = \frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_{ga}} + \frac{H}{k_{ga}E} + \frac{H}{k_{\beta G_{AO}}}}$$

que según las unidades de los datos del problema vendrá dada en $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}}$.

Las tablas adjuntas muestran los resultados obtenidos para los apartados a), b) y c).

Clave problema: CQA06-20

Cinética: $-r_A = k C_A C_B$			
$k_{gA} \cdot a$	0,1	B	0,1
$k_{lA} \cdot a$	100	D_A	1E-06
a	100	D_B	1E-06
b	1		

K_l	1	k_g	0,001

Apartad	p_{Ao}	C_B	k	H
a)	1000000	100	1E+08	100000
b)	100	100	1E+08	1
c)	1	100	1E+08	1
=====	=====	=====	=====	=====

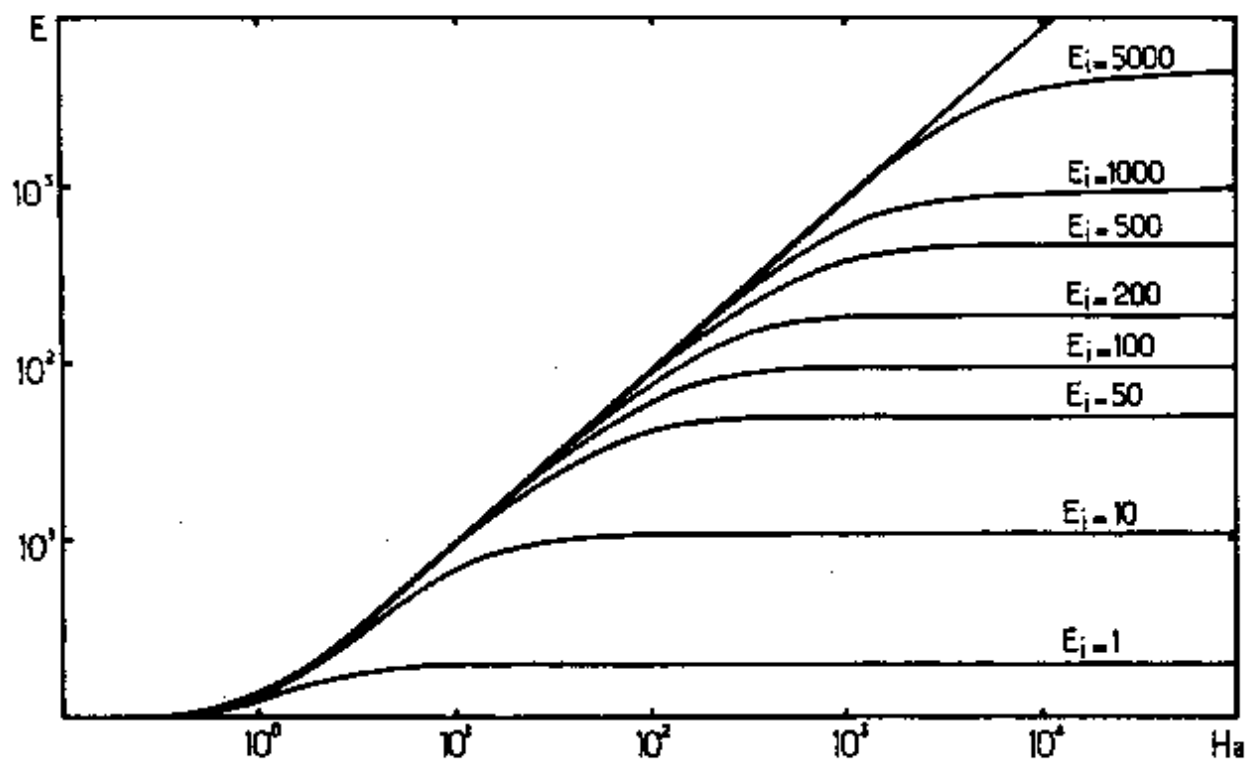
Apartad	Ha	p_{Ao}	$(E_i)c$	p_{Ai}	E_i
+-+-+	+++++	+++++	+-+-+	+++++	+-+-+
a)	100	1000000	11	891089,1	12,22222
b)	100	100	2	0,001	100001
c)	100	1	101	1E-05	10000001
*****	*****	*****	*****	*****	*****

Apartad	Régimen	Reacción	Cin. PL	Límite
++++	+++++	+++++	+-+-+	+++++
a)	RAP	PL	INSTAN	->
b)	RAP	PL	PSEUDO	->
c)	RAP	PL	PSEUDO	->
*****	*****	*****	*****	*****

Apartad	E_{len}	E_{int}	E_{rap}	Cin. PL	E	r'_A
++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	++++
a)			12,22222	INSTAN	12,22222	1,1E+04
b)			100	PSEUDO	100	1,0E+01
c)			100	PSEUDO	100	1,0E-01
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

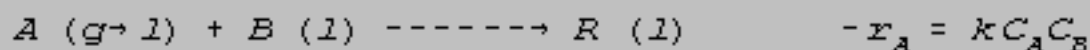
Apartad	R_{PG}	$\%_{PG}$	R_{PL}	$\%_{PL}$	R_{Sl}	$\%_{SL}$
++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+-+-+
a)	10	1	81,81818	69	no hay	---
b)	10	100	0,0001	0	no hay	---
c)	10	100	0,0001	0	no hay	---
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

CRA06-20
5/5



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Varios regímenes

El alimento gaseoso **A** reacciona con **B** en fase líquida de la forma siguiente:



en un reactor de lecho relleno de las características siguientes:

$$k_{Ag}a = 0,1 \text{ mol}/(\text{hm}^3\text{Pa})$$

$$k_{Al}a = 100 \text{ h}^{-1}$$

$$D_A = D_B = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$$

$$a = 100 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

$$= 0,1 \text{ m}^3/\text{m}^3$$

Para los siguientes valores de coeficiente cinético, constante de Henry y condiciones de trabajo del reactor:

Apartado	k	H	P _{Ao}	C _{Bo}
	m ³ /(molh)	(Pam ³)/mol	Pa	mol/m ³
a)	10	10 ³	100	100
b)	1	1	100	100
c)	10 ⁴	1	100	100

i) Determinar las siguientes características cinéticas:

- * Localización de la zona de reacción
- * Comportamiento cinético en la película líquida
- * Localización de la zona de máxima resistencia

ii) Calcular la velocidad volumétrica global de reacción.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

- a.) i) Reacción (intermedia) en PL+SL
Cinética en PL: INTERMEDIA

Zona de máxima resistencia: 33% PG + 33% PL + 33% SL

ii) $-r_A'' = 3,3 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

- b.) i) Reacción (lenta) en SL
Cinética en PL: NO

Zona de máxima resistencia: 99% PG + 1% SL

ii) $-r_A'' = 9,9 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

- c.) i) Reacción (intermedia) en PL+SL
Cinética en PL: INTERMEDIA

Zona de máxima resistencia: 100% PG

ii) $-r_A'' = 10 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

i) Para determinar las características cinéticas se calculan, en primer lugar, con $P_{Ai} = P_{Ao}$, los módulos adimensionales:

$$Ha = \frac{k_D a C_{B0}}{Re}$$

$$Ei = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{H}{b} \frac{C_{B0}}{P_{Ai}}$$

El régimen de reacción se determina según el valor del módulo de Hatta, y viene dado por los siguientes valores:

$Ha < 3$	LENTA	} $E = 1$
$0,02 < Ha < 3$	INTERmedia	
$Ha > 3$	RAPIDA	} $E = 1 + \frac{Ha^2}{3}$

que corresponden a las siguientes zonas de reacción:

LEN = Seno del Líquido

INT = Película Líquida + Seno del Líquido

RAP = Película Líquida.

Si en el régimen de reacción LENTA el control de la transferencia de materia es ejercido casi exclusivamente por el seno del líquido (R_{SL}), se producirá el caso particular de reacción MUY LENTA.

Si en el régimen de reacción RAPIDA el control de la transferencia de materia es ejercido casi exclusivamente por la película gaseosa (R_{pg}), se producirá el caso particular de reacción en la INTERFASE.

Las reacciones RAPIDAS presentan tres casos diferenciados, según el valor de Ei :

$$\begin{array}{lll} E_i > 5 H_a & \text{PSEUDO primer orden} & E = H_a \\ \frac{E_i}{5} < H_a < 5 E_i & \text{GENERAL} & E = \text{gráfico (Krevelen)} \\ E_i < \frac{H_a}{5} & \text{INSTANTÁNEA} & E = E_i \text{ (teorema } P_{Ai}) \end{array}$$

Cuando la resistencia en fase gaseosa no es despreciable, en las reacciones rápidas ha de tenerse E_i con valores de $P_{Ai} < P_{Ao}$, obtenidos mediante la expresión:

$$P_{Ai} = P_{Ao} (1 - x_g)$$

siendo:

$$x_g = \frac{R_{Pg}}{R_{Pg} + R_{PL}}$$

Cuando dos valores de P_{Ai} calculados consecutivamente coinciden, se habrá obtenido el valor correcto de E_i .

ii) dos valores obtenidos de E permitan calcular la resistencia de la película líquida γ , por tanto, la velocidad global de reacción mediante la expresión:

$$-r_A'' = \frac{P_{Ao}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_{ga} E} + \frac{H}{k_{\beta} \beta_{Ao}}}$$

que según las unidades de los datos del problema vendrá dada en $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}}$.

Las tablas adjuntas muestran los resultados obtenidos para los apartados a), b) y c).

Clave problema: CQA06-21

Cinética: $-r_A = k C_A C_B$			
$k_{gA} * a$	0,1	β	0,1
$k_{IA} * a$	100	D_A	1E-06
a	100	D_B	1E-06
b	1		

k_I	1	k_g	0,001

Apartad	p_{Ao}	C_B	k	H
a)	100	100	10	1000
b)	100	100	1	1
c)	100	100	10000	1
=====	=====	=====	=====	=====

Apartad	H_a	p_{Ao}	$(E_i)_o$	p_{Ai}	E_i
+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	0,031623	100	1001	100	1001
b)	0,01	100	2	100	2
c)	1	100	2	100	2
*****	*****	*****	*****	*****	*****

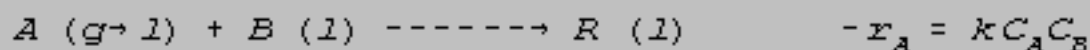
Apartad	Régimen	Reacción	Cin. PL	Límite
+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	INT	PL+SL		->
b)	LEN	SL		->
c)	INT	PL+SL		->
*****	*****	*****	*****	*****

Apartad	E_{len}	E_{int}	$E_{rap} =$	Cin. PL	E	r'_A
+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)		1,000333			1,000333	3,3E+00
b)	1				1	9,9E+00
c)		1,333333			1,333333	1,0E+01
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

Apartad	R_{PG}	$\%_{PG}$	R_{PL}	$\%_{PL}$	R_{SL}	$\%_{SL}$
+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	10	33	9,996668	33	10	33
b)	10	99	0,01	0	0,1	1
c)	10	100	0,0075	0	1E-05	0
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Varios regímenes

El alimento gaseoso **A** reacciona con **B** en fase líquida de la forma siguiente:



en un reactor de lecho relleno de las características siguientes:

$$k_{Ag}a = 0,1 \text{ mol}/(\text{hm}^3\text{Pa})$$

$$k_{Al}a = 100 \text{ h}^{-1}$$

$$D_A = D_B = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$$

$$a = 100 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

$$= 0,1 \text{ m}^3/\text{m}^3$$

Para los siguientes valores de coeficiente cinético, constante de Henry y condiciones de trabajo del reactor:

Apartado	k	H	P _{Ao}	C _{Bo}
	m ³ /(molh)	(Pam ³)/mol	Pa	mol/m ³
a)	10 ¹²	10 ²	100	10 ⁻⁴
b)	10 ⁻⁴	1	100	100
c)	10 ⁻²	1	100	100

i) Determinar las siguientes características cinéticas:

- * Localización de la zona de reacción
- * Comportamiento cinético en la película líquida
- * Localización de la zona de máxima resistencia

ii) Calcular la velocidad volumétrica global de reacción.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

- a.) i) Reacción (rápida) en PL
Cinética en PL: instantánea
Zona de máxima resistencia: 91% PG + 9% PL
ii) $-r_A'' = 9,1 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$
- b.) i) Reacción (muy lenta) en SL
Cinética en PL: NO
Zona de máxima resistencia: 1% PG + 99% SL
ii) $-r_A'' = 9,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$
- c.) i) Reacción (lenta) en SL
Cinética en PL: NO
Zona de máxima resistencia: 50% PG + 50% SL
ii) $-r_A'' = 5 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

i) Para determinar las características cinéticas se calculan, en primer lugar, con $P_{Ai} = P_{A0}$, los módulos adimensionales:

$$Ha = \frac{\sqrt{k_D a C_{A0}}}{k_L}$$

$$Ei = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{H}{b} \frac{C_{B0}}{P_{Ai}}$$

El régimen de reacción se determina según el valor del módulo de Hatta, y viene dado por los siguientes valores:

$Ha < 3$	LENTA	} $E = 1$
$0,02 < Ha < 3$	INTERmedia	
$Ha > 3$	RAPIDA	} $E = 1 + \frac{Ha^2}{3}$

que corresponden a las siguientes zonas de reacción:

LEN = Seno del Líquido

INT = Película Líquida + Seno del Líquido

RAP = Película Líquida.

Si en el régimen de reacción LENTA el control de la transferencia de materia es ejercido casi exclusivamente por el seno del líquido (R_{SL}), se producirá el caso particular de reacción MUY LENTA.

Si en el régimen de reacción RAPIDA el control de la transferencia de materia es ejercido casi exclusivamente por la película gaseosa (R_{PG}), se producirá el caso particular de reacción en la INTERFASE.

Las reacciones RAPIDAS presentan tres casos diferenciados, según el valor de Ei :

$$\begin{array}{lll} E_i > 5 H_a & \text{PSEUDO primer orden} & E = H_a \\ \frac{E_i}{5} < H_a < 5 E_i & \text{GENERAL} & E = \text{gráfico (Krevelen)} \\ E_i < \frac{H_a}{5} & \text{INSTANTÁNEA} & E = E_i \text{ (tanteo } P_{Ai}) \end{array}$$

Cuando la resistencia en fase gaseosa no es despreciable, en las reacciones rápidas ha de tantearse E_i con valores de $P_{Ai} < P_{Ao}$, obtenidos mediante la expresión:

$$P_{Ai} = P_{Ao} (1 - x_g)$$

siendo:

$$x_g = \frac{R_{pG}}{R_{pG} + R_{pL}}$$

Cuando dos valores de P_{Ai} calculados consecutivamente coinciden, se habrá obtenido el valor correcto de E_i .

ii) Los valores obtenidos de E permitirán calcular la resistencia de la película líquida γ , por tanto, la velocidad global de reacción mediante la expresión:

$$-r_A'' = \frac{P_{Ao}}{\frac{1}{k_{ga}} + \frac{H}{k_{ga}E} + \frac{H}{k_{A500}}}$$

que según las unidades de los datos del problema vendrá dada en $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}}$.

Las tablas adjuntas muestran los resultados obtenidos para los apartados a), b) y c).

CQA06-22
3/4

Clave problema: CQA06-22

Cinética: $-r_A = k C_A C_B$			
$k_{gA} * a$	0,1	β	0,1
$k_{lA} * a$	100	D_A	1E-06
a	100	D_B	1E-06
b	1		

k_l	1	k_g	0,001

Apartad	p_{Ao}	C_B	k	H
a)	100	0,0001	1E+12	100
b)	100	100	0,0001	1
c)	100	100	0,01	1

Apartad	H_a	p_{Ao}	$(E_i)_o$	p_{Ai}	E_i
++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	10	100	1,0001	9,081818	1,001101
b)	0,0001	100	2	100	2
c)	0,001	100	2	100	2

Apartad	Régimen	Reacción	Cin. PL	Límite
++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	RAP	PL	INSTAN	->
b)	LEN	SL		-> MUY LENTA
c)	LEN	SL		->

Apartad	E_{len}	E_{int}	$E_{rap} =$	Cin. PL	E	r_A
++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	++++
a)			1,001101	INSTAN	1,001101	9,1E+00
b)	1				1	9,9E-02
c)	1				1	5,0E+00

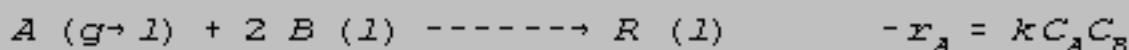
Apartad	R_{PG}	$\%_{PG}$	R_{PL}	$\%_{PL}$	R_{SL}	$\%_{SL}$
++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	++++
a)	10	91	0,9989	9	no hay	--
b)	10	1	0,01	0	1000	99
c)	10	50	0,01	0	10	50

Apartad	x_g	P_Ao	P_Ai	Tanteo	P_Ai' Krevelen
++++	++++	++++	++++	++++	*****
a)	0,91	100	9,081818	otro p_Ai	9,081818
b)	1,00	100	0,0999	- FIN -	
c)	1,00	100	0,0999	- FIN -	
*****	*****	*****	*****	*****	*****

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Varios regímenes

Una corriente de **A** gaseoso y aire pasa en forma de burbujas a través de un tanque que contiene **B** acuoso. La reacción tiene lugar de la siguiente forma:



siendo las características de este sistema:

$$k_{Ag}a = 0,01 \text{ mol}/(\text{hm}^3\text{Pa})$$

$$k_{Al}a = 20 \text{ h}^{-1}$$

$$D_A = D_B = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$$

$$a = 20 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

$$= 0,98 \text{ m}^3/\text{m}^3$$

$$H_A = 10^5 \text{ (Pam}^3\text{)}/\text{mol (muy poca solubilidad)}$$

Para las características del reactor siguientes:

Apartado	P_{Ao}	C_{Bo}	k
	Pa	mol/m ³	m ³ /(molh)
a)	510 ³	1000	10 ⁶
b)	510 ⁵	10	10 ⁶
c)	510 ³	100	1

i) Localizar la zona de reacción.

ii) Localizar las diversas resistencias a la reacción.

iii) Calcular la velocidad volumétrica de reacción.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

- a.) i) PL (Pseudo-primer orden)
ii) 39% PL + 61% PL
iii) $-r_A'' = 19 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

- b.) i) PL (General)
ii) 4% PL + 96% PL
iii) $-r_A'' = 190 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

- c.) i) SL (Lenta)
ii) 2% PL + 82% PL + 17% SL
iii) $-r_A'' = 0,82 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

i) Para localizar la zona de reacción se calculan, en primer lugar, con $P_{Ai} = P_{Ao}$, los módulos adimensionales:

$$Ha = \frac{k D_a C_{Ao}}{k_L}$$

$$E_i = 1 + \frac{D_a}{D_A} \frac{H}{k} \frac{C_{Ao}}{P_{Ai}}$$

El régimen de reacción se determina según el valor del módulo de Ha y E_i , y viene dado por los siguientes valores:

$Ha < 3$	LENTA	$E = 1$
$0,02 < Ha < 3$	INTERMEDIA	$E = 1 + \frac{Ha^2}{3}$
$Ha > 3$	RAPIDA	

que corresponden a las siguientes zonas de reacción:

LEN = Seno del Líquido

INT = Película Líquida + Seno del Líquido

RAP = Película Líquida

Si en el régimen de reacción LENTA el control de la transferencia de materia es ejercido casi exclusivamente por el seno del líquido (R_{SL}), se producirá el caso particular de reacción MUY LENTA.

Si en el régimen de reacción RAPIDA el control de la transferencia de materia es ejercido casi exclusivamente por la película gaseosa (R_{TG}), se producirá el caso particular de reacción en la INTERFASE.

Las reacciones RAPIDAS presentan tres casos diferenciados, según el valor de E_i :

$$\begin{array}{ll} E > 5H_2 & \text{PSEUDO primer orden } \text{ y } E = H_2 \\ \frac{E_i}{5} < H_2 < 5E_i & \text{GENERAL } \text{ y } E = \text{gráfico (Krevelen)} \\ E_i < \frac{H_2}{5} & \text{INSTANTÁNEA } \text{ y } E = E_i \text{ (tanto } P_{A_i}) \end{array}$$

ii) Calculado el valor de E se pueden obtener todas las resistencias del proceso, que se muestran en las tablas adjuntas tanto de forma absoluta como de forma relativa (%).

iii) Calculadas cada una de las resistencias del proceso, se obtiene la velocidad global de reacción por aplicación de la ecuación general:

$$-r_A'' = \frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_c a E} + \frac{H}{k_p C_{O_2}}}$$

que según las unidades de los datos del problema vendrá dada en $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}}$

Las tablas adjuntas muestran los resultados obtenidos para los apartados a), b) y c).

Clave problema: CQA06-23

Cinética: $-r_A = k C_A C_B$			
$k_{gA} \cdot a$	0,01	β	0,98
$k_{lA} \cdot a$	20	D_A	1E-06
a	20	D_B	1E-06
b	2		

k_l	1	k_g	0,0005

Apartad	p_{Ao}	C_B	k	H
a)	5000	1000	1000000	100000
b)	500000	10	1000000	100000
c)	5000	100	1	100000
=====	=====	=====	=====	=====

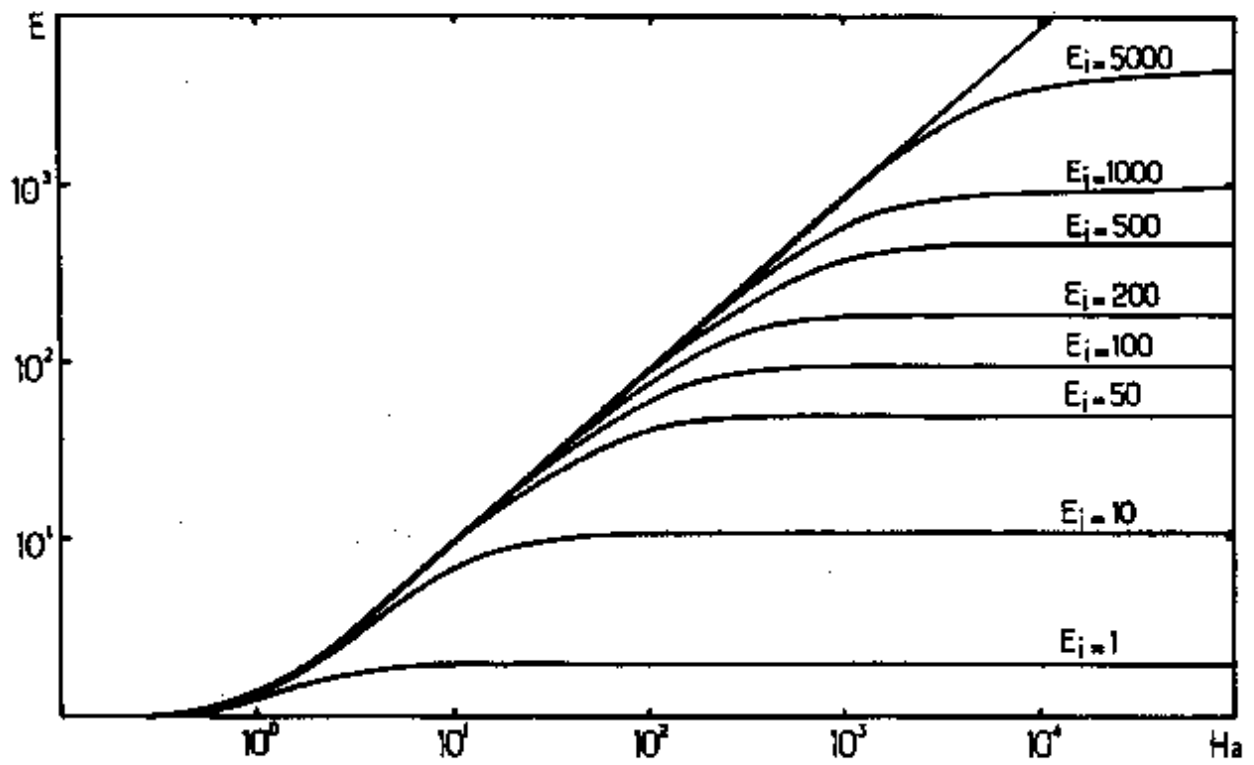
Apartad	H_a	p_{Ao}	$(E_i)_o$	p_{Ai}	E_i
+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	31,62278	5000	10001	5000	10001
b)	3,162278	500000	2	480769,2	2,04
c)	0,01	5000	1001	5000	1001
*****	*****	*****	*****	*****	*****

Apartad	Régimen	Reacción	Cin. PL	Límite
+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	RAP	PL	PSEUDO	->
b)	RAP	PL	GENERL	->
c)	LEN	SL		->
*****	*****	*****	*****	*****

Apartad	E_{len}	E_{int}	$E_{rap} =$	Cin. PL	E	r_A
+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)			31,62278	PSEUDO	31,62278	1,9E+01
b)			2	GENERL	2	1,9E+02
c)	1				1	8,2E-01
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

Apartad	R_{PG}	$\%_{PG}$	R_{PL}	$\%_{PL}$	R_{SL}	$\%_{SL}$
+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	100	39	158,1139	61	no hay	--
b)	100	4	2500	96	no hay	--
c)	100	2	5000	82	1020,408	17
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

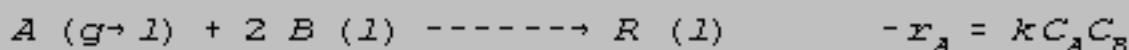
[illegible]



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Varios regímenes

Una corriente de **A** gaseoso y aire pasa en forma de burbujas a través de un tanque que contiene **B** acuoso. La reacción tiene lugar de la siguiente forma:



siendo las características de este sistema:

$$k_{Ag}a = 0,01 \text{ mol}/(\text{hm}^3\text{Pa})$$

$$k_{Al}a = 20 \text{ h}^{-1}$$

$$D_A = D_B = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$$

$$a = 20 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

$$= 0,98 \text{ m}^3/\text{m}^3$$

$$H_A = 10^5 \text{ (Pam}^3\text{)}/\text{mol (muy poca solubilidad)}$$

Para las características del reactor siguientes:

Apartado	P_{Ao}	C_{Bo}	k
	Pa	mol/m ³	m ³ /(molh)
a)	510 ³	100	10 ⁶
b)	510 ³	1	10 ⁶
c)	510 ⁵	10	1

i) Localizar la zona de reacción.

ii) Localizar las diversas resistencias a la reacción.

iii) Calcular la velocidad volumétrica de reacción.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

- a.) i) PL (Pseudo-primer orden)
ii) 6% P6 + 94% PL
iii) $-r_A^h = 8,33 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$
- b.) i) PL + SL (Intermedia)
ii) 3% P6 + 97% PL
iii) $-r_A^h = 1,3 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$
- c.) i) SL (Lenta)
ii) 1% P6 + 33% PL + 66% SL
iii) $-r_A^h = 33 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

i) Para localizar la zona de reacción se calculan, en primer lugar, con $P_{Hi} = P_{Ao}$, los módulos adimensionales:

$$Ha = \frac{\sqrt{k_a D_a C_{Ao}}}{k_L}$$

$$E_i = 1 + \frac{D_a}{D_A} \frac{H}{b} \frac{C_{Ao}}{P_{Hi}}$$

El régimen de reacción se determina según el valor del módulo de Ha y Ha , y viene dado por los siguientes valores:

$Ha < 3$	LENTA	$E = 1$
$0.02 < Ha < 3$	INTERMEDIA	$E = 1 + \frac{Ha^2}{3}$
$Ha > 3$	RAPIDA	

que corresponden a las siguientes zonas de reacción:

LEN = Seno del Líquido

INT = Película Líquida + Seno del Líquido

RAP = Película Líquida

Si en el régimen de reacción LENTA el control de la transferencia de materia es ejercido casi exclusivamente por el seno del líquido (R_{SL}), se producirá el caso particular de reacción MUY LENTA.

Si en el régimen de reacción RAPIDA el control de la transferencia de materia es ejercido casi exclusivamente por la película gaseosa (R_{TG}), se producirá el caso particular de reacción en la INTERFASE.

Las reacciones RAPIDAS presentan tres casos diferenciados, según el valor de E_i :

$$\begin{array}{ll} E_i > 5H_a & \text{PSEUDO primer orden } \text{ y } E = H_a \\ \frac{E_i}{5} < H_a < 5E_i & \text{GENERAL } \text{ y } E = \text{gráfico (Krevelen)} \\ E_i < \frac{H_a}{5} & \text{INSTANTÁNEA } \text{ y } E = E_i \text{ (fondo } P_{A_i}) \end{array}$$

ii) Calculado el valor de E se pueden obtener todas las resistencias del proceso, que se muestran en las tablas adjuntas tanto de forma absoluta como de forma relativa (%).

iii) Calculadas cada una de las resistencias del proceso, se obtiene la velocidad global de reacción por aplicación de la ecuación general:

$$-r_A'' = \frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_c a E} + \frac{H}{k_p C_{O_2}}}$$

que según las unidades de los datos del problema vendrá dada en $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}}$

Las tablas adjuntas muestran los resultados obtenidos para los apartados a), b) y c).

Clave problema: CQA06-24

Cinética: $-r_A = k C_A C_B$			
$k_{gA} \cdot a$	0,01	β	0,98
$k_{lA} \cdot a$	20	D_A	1E-06
a	20	D_B	1E-06
b	2		

k_l	1	k_g	0,0005

Apartad	p_{Ao}	C_B	k	H
a)	5000	10	1000000	100000
b)	5000	1	1000000	100000
c)	500000	10	1	100000
=====	=====	=====	=====	=====

Apartad	H_a	p_{Ao}	$(E_i)_o$	p_{Ai}	E_i
++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	3,162278	5000	101	5000	101
b)	1	5000	11	5000	11
c)	0,003162	500000	2	500000	2
*****	*****	*****	*****	*****	*****

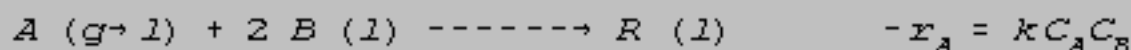
Apartad	Régimen	Reacción	Cin. PL	Límite
++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	RAP	PL	PSEUDO	->
b)	INT	PL+SL		->
c)	LEN	SL		->
*****	*****	*****	*****	*****

Apartad	E_{len}	E_{int}	$E_{rap} =$	Cin. PL	E	r_A
++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)			3,162278	PSEUDO	3,162278	3,0E+00
b)		1,333333			1,333333	1,3E+00
c)	1				1	3,3E+01
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

Apartad	R_{PG}	$\%_{PG}$	R_{PL}	$\%_{PL}$	R_{SL}	$\%_{SL}$
++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	100	6	1581,139	94	no hay	---
b)	100	3	3750	97	0,102041	0
c)	100	1	5000	33	10204,08	67
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Varios regímenes

Una corriente de **A** gaseoso y aire pasa en forma de burbujas a través de un tanque que contiene **B** acuoso. La reacción tiene lugar de la siguiente forma:



siendo las características de este sistema:

$$k_{Ag}a = 0,01 \text{ mol}/(\text{hm}^3\text{Pa})$$

$$k_{Al}a = 20 \text{ h}^{-1}$$

$$D_A = D_B = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$$

$$a = 20 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

$$= 0,98 \text{ m}^3/\text{m}^3$$

$$H_A = 10^5 \text{ (Pam}^3\text{)}/\text{mol} \text{ (muy poca solubilidad)}$$

Para las características del reactor siguientes:

Apartado	P_{Ao}	C_{Bo}	k
	Pa	mol/m ³	m ³ /(molh)
a)	510 ³	10	10 ⁶
b)	510 ³	1	1
c)	510 ⁵	100	10 ⁶

i) Localizar la zona de reacción.

ii) Localizar las diversas resistencias a la reacción.

iii) Calcular la velocidad volumétrica de reacción.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

- a.) i) PL (Pseudo-primer orden)
ii) 6% PG + 94% PL
iii) $-r_A'' = 3 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

- b.) i) SL (Lenta)
ii) 5% PL + 95% SL
iii) $-r_A'' = 0,047 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

- c.) i) PL (General)
ii) 18% PG + 82% PL
iii) $-r_A'' = 900 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

i) Para localizar la zona de reacción se calculan, en primer lugar, con $T_{Ai} = P_{Ao}$, los módulos adimensionales:

$$Ha = \frac{k_c D_a C_{Ao}}{k_L}$$

$$E_i = 1 + \frac{D_a}{D_A} \frac{H}{k_c} \frac{C_{Ao}}{P_{Ai}}$$

El régimen de reacción se determina según el valor del módulo de Ha y E_i , y viene dado por los siguientes valores:

$Ha < 3$	LENTA	$E = 1$
$0,02 < Ha < 3$	INTERMEDIA	$E = 1 + \frac{Ha^2}{3}$
$Ha > 3$	RAPIDA	

que corresponden a las siguientes zonas de reacción:

LEN = Seno del Líquido

INT = Película Líquida + Seno del Líquido

RAP = Película Líquida

Si en el régimen de reacción LENTA el control de la transferencia de materia es ejercido casi exclusivamente por el seno del líquido (R_{SL}), se producirá el caso particular de reacción MUY LENTA.

Si en el régimen de reacción RAPIDA el control de la transferencia de materia es ejercido casi exclusivamente por la película gaseosa (R_{TG}), se producirá el caso particular de reacción en la INTERFASE.

Las reacciones RAPIDAS presentan tres casos diferenciados, según el valor de E_i :

$$\begin{array}{ll} E_i > 5H_2 & \text{PSEUDO primer orden } E = H_2 \\ \frac{E_i}{5} < H_2 < 5E_i & \text{GENERAL } E = \text{gráfico (lineal)} \\ E_i < \frac{H_2}{5} & \text{INSTANTÁNEA } E = E_i \text{ (tanto } P_{A_i}) \end{array}$$

ii) Calculado el valor de E se pueden obtener todas las resistencias del proceso, que se muestran en las tablas adjuntas tanto de forma absoluta como de forma relativa (%).

iii) Calculadas cada una de las resistencias del proceso, se obtiene la velocidad global de reacción por aplicación de la ecuación general:

$$-r_A'' = \frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_c a E} + \frac{H}{k_p C_{O_2}}}$$

que según las unidades de los datos del problema vendrá dada en $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$

Las tablas adjuntas muestran los resultados obtenidos para los apartados a), b) y c).

Clave problema: CQA06-25

Cinética: $-r_A = k C_A C_B$			
$k_{gA} \cdot a$	0,01	β	0,98
$k_{IA} \cdot a$	20	D_A	1E-06
a	20	D_B	1E-06
b	2		

k_l	1	k_g	0,0005

Apartad	p_{Ao}	C_B	k	H
a)	5000	10	1000000	100000
b)	5000	1	1	100000
c)	500000	100	1000000	100000
=====	=====	=====	=====	=====

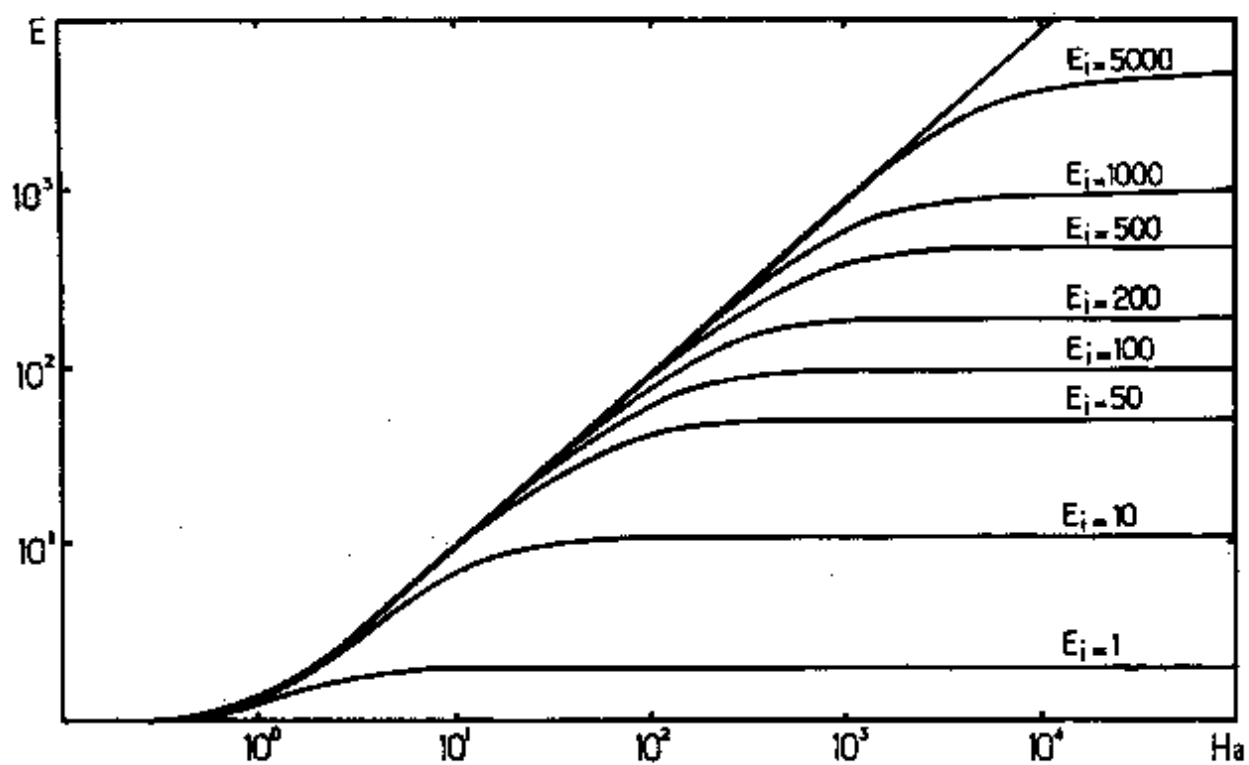
Apartad	H_a	p_{Ao}	$(E_i)_o$	p_{Ai}	E_i
++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	3,162278	5000	101	5000	101
b)	0,001	5000	11	5000	11
c)	10	500000	11	409836,1	13,2
*****	*****	*****	*****	*****	*****

Apartad	Régimen	Reacción	Cin. PL	Límite
++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	RAP	PL	PSEUDO	->
b)	LEN	SL		->
c)	RAP	PL	GENERL	->
*****	*****	*****	*****	*****

Apartad	E_{len}	E_{int}	$E_{rap} =$	Cin. PL	E	r'_A
++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)			3,162278	PSEUDO	3,162278	3,0E+00
b)	1				1	4,7E-02
c)			11	GENERL	11	9,0E+02
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

Apartad	R_{PG}	$\%_{PG}$	R_{PL}	$\%_{PL}$	R_{SL}	$\%_{SL}$
++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	100	6	1581,139	94	no hay	---
b)	100	0	5000	5	102040,8	95
c)	100	16	454,5455	82	no hay	---
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****

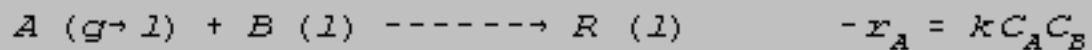
CBA06-25
5/5



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Varios regímenes

Se proyecta la separación de un componente **A** presente en una corriente gaseosa mediante absorción en agua que contiene un reactivo **B**. Los componentes químicos **A** y **B** reaccionan en el líquido de la siguiente forma:



La presión de vapor de **B** es despreciable y puede considerarse que no existe en la fase gaseosa. Se tiene que:

$$D_A = D_B = 3,610^6 \text{ m}^2/\text{h}$$

y el resto de las condiciones son las siguientes:

Apartado	H (Pam ³)/mol	k m ³ /(molh)	C _{Bo} mol/m ³	P _A Pa	k _{ga} mol/(hm ³ Pa)	k _{la} h ⁻¹	a m ² /m ³	m ³ /m ³
I	100	0	7,5	500	0,36	72	100	0,08
II	10 ⁻²	0	7,5	500	0,36	72	100	0,08
III	10 ⁻²	0	17,6	500	0,36	72	100	0,08
IV	10 ⁻²	0	555,6	3.313	0,72	144	200	0,90
V	10 ⁻⁴	0	5556	3.313	0,072	14,4	200	0,98
VI	18	0	7,5	500	0,36	72	100	0,08
VII	18	0	17,6	500	0,36	72	100	0,08
VIII	18	0	555,6	3.313	0,72	144	200	0,90
IX	18	0	5556	3.313	0,072	14,4	200	0,98
X	18	0	7,5	500	0,36	72	100	0,08
XI	18	0	17,6	500	0,36	72	100	0,08
XII	1,8	0	555,6	3.313	0,72	144	200	0,90
XIII	1,8	0	5556	3.313	0,072	14,4	200	0,98

XIV	10^5		7,5	500	0,36	72	100	0,08
XV	10^5		17,6	500	0,36	72	100	0,08
XVI	10^5		555,6	3.313	0,72	144	200	0,90
XVII	10^5		5556	3.313	0,072	14,4	200	0,98
XVII	10^5	$2,610^9$	17,6	500	0,36	72	100	0,08
XIX	10^5	$2,610^9$	555,6	3.313	0,72	144	200	0,90
XX	10^5	$2,610^9$	5556	3.313	0,072	14,4	200	0,98
XXI	10^5	$2,610^7$	7,5	500	0,36	72	100	0,08
XXII	10^5	$2,610^7$	17,6	500	0,36	72	100	0,08
XXIII	10^5	$2,610^7$	555,6	3.313	0,72	144	200	0,90
XXIV	10^5	$2,610^7$	5556	3.313	0,072	14,4	200	0,98
XXV	10^5	$2,610^5$	7,5	500	0,36	72	100	0,08
XXVI	10^5	$2,610^5$	17,6	500	0,36	72	100	0,08
XXVII	10^5	$2,610^5$	555,6	3.313	0,72	144	200	0,90
XXVIII	10^5	$2,610^5$	5556	3.313	0,072	14,4	200	0,98
XXIX	10^3	$2,610^5$	7,5	500	0,36	72	100	0,08
XXX	10^3	$2,610^5$	555,6	3.313	0,72	144	200	0,90
XXXI	10^3	$2,610^5$	5556	3.313	0,072	14,4	200	0,98
XXXII	10^3	$2,610^3$	7,5	500	0,36	72	100	0,08
XXXIII	10^3	$2,610^3$	17,6	500	0,36	72	100	0,08
XXXIV	10^3	$2,610^3$	555,6	3.313	0,72	144	200	0,90
XV	10^3	$2,610^3$	5556	3.313	0,072	14,4	200	0,98

a) Localizar la resistencia controlante del mecanismo de absorción-reacción.

b) Hallar la velocidad de reacción.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Página 6](#)

[Página 7](#)

[Página 8](#)

[Página 9](#)

Apdo.	$R_{PG}(\%)$	$R_{PL}(\%)$	$R_{SL}(\%)$	$-r_A''(\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s})$
I	67	33	0	120
II	100	0	0	180
III	100	0	0	180
IV	100	0	0	360
V	100	0	0	36
VI	92	8	0	170
VII	92	8	0	170
VIII	92	8	0	330
IX	92	8	0	33
X	99	1	0	180
XI	99	1	0	180
XII	100	0	0	360
XIII	100	0	0	36
XIV	100	0	—	180
XV	100	0	—	180
XVI	100	0	—	360
XVII	100	0	—	36
XVIII	53	47	—	95
XIX	86	14	—	310
XX	95	5	—	34
XXI	7	93	—	12
XXII	10	90	—	18
XXIII	39	61	—	140
XXIV	67	33	—	24
XXV	1	99	—	1,3
XXVI	1	99	—	2
XXVII	6	94	—	21
XXVIII	17	83	—	6
XXIX	42	58	—	76
XXX	86	14	—	310
XXXI	95	5	—	34
XXXII	17	80	4	30
XXXIII	18	80	2	32
XXXIV	39	61	—	140

ΔΔΔΔ
XXV

67

33

—

24

CDA06-26
1/9

a.) Cuando $k=0$, no hay reacción química y se tendrá sólo un proceso de absorción física. El factor de aceleración será $E=1$ y la resistencia en el seno del líquido (R_{SL}) será nula. Por el contrario, cuando $k=\infty$, la reacción es instantánea y se puede seguir el método de cálculo general.

Para localizar la resistencia controlante se calculan, en primer lugar, con $T_{ai} = T_{ao}$, los módulos adimensionales:

$$H_e = \frac{k D_A C_{A0}}{k_c}$$

$$E_i = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{H}{b} \frac{C_{B0}}{T_{ai}}$$

El régimen de reacción se determina según el valor del módulo de Hatta, y tiene dado por los siguientes valores:

$H_a < 3$	LENTA	$E = 1$
$0,02 < H_a < 3$	INTERmedia	$E = 1 + \frac{H_a^2}{3}$
$H_a > 3$	RAPIDA	

que corresponden a las siguientes zonas de reacción:

LEN = Seno del Líquido

INT = Película Líquida + Seno del Líquido

RAP = Película Líquida

Si en el régimen de reacción LENTA el control de la transferencia de materia es ejercido casi exclusivamente por el seno del líquido (R_{SL}), se producirá el caso particular de reacción MUY LENTA.

Si en el régimen de reacción RAPIDA el control de la transferencia de materia es ejercido casi exclusivamente por la película gaseosa (R_{PG}), se producirá el caso particular de reacción en la INTERFASE.

Las reacciones RÁPIDAS presentan tres casos diferenciados, según el valor de E_i :

$$\begin{array}{ll} E_i > 5 H_a & \text{PSEUDO primer orden } y E = H_a \\ \frac{E_i}{5} < H_a < 5 E_i & \text{GENERAL } y E = \text{gráfico (Krevelen)} \\ E_i < \frac{H_a}{5} & \text{INSTANTÁNEA } y E = E_i \text{ (tendee } P_{Ai}) \end{array}$$

Cuando la resistencia en fase gaseosa no es despreciable, la las reacciones rápidas se de tenderse E_i con valores de $P_{Ai} < P_{A0}$, obtenidos mediante la expresión:

$$P_{Ai} = P_{A0} (1 - x_g)$$

siendo:

$$x_g = \frac{R_{Dg}}{R_{Dg} + R_{DL}}$$

Cuando dos valores de P_{Ai} calculados consecutivamente coinciden, se habrá obtenido el valor correcto de E_i .

b.) dos valores obtenidos de E permiten calcular la resistencia de la película líquida y , por tanto, la velocidad global de reacción, mediante la expresión:

$$-r_A'' = \frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_L E} + \frac{H}{k_B G_0}}$$

que según las unidades de los datos del problema vendrá dada en $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$.

Las tablas adjuntas muestran los resultados obtenidos para cada uno de los 35 casos estudiados.

CQA06-26
4/9

Clave problema: CQA06-26

Apartad	Ha	p_Ao	(E_i)o	p_Ai	E_i
-----	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
I	0	500	2,5	500	2,5
II	0	500	1,00015	500	1,00015
III	0	500	1,000352	500	1,000352
IV	0	500	1,011112	500	1,011112
V	0	500	1,001111	500	1,001111
VI	0	500	1,27	500	1,27
VII	0	500	1,6336	500	1,6336
VIII	0	500	21,0016	500	21,0016
IX	0	500	201,016	500	201,016
X	0	500	1,027	500	1,027
XI	0	500	1,06336	500	1,06336
XII	0	500	1,020002	500	1,020002
XIII	0	500	1,200016	500	1,200016
XIV	2,28E+47	500	1501	0,1	7500001
XV	3,5E+47	500	3521	0,1	17600001
XVI	1,96E+48	500	111121	1E-05	5,56E+12
XVII	6,21E+48	500	1111201	1E-05	5,56E+13
XVIII	563,7178	500	3521	500	3521
XIX	3167,281	500	111121	500	111121
XX	10015,82	500	1111201	500	1111201
XXI	36,799	500	1501	500	1501
XXII	56,37178	500	3521	500	3521
XXIII	316,7281	500	111121	500	111121
XXIV	1001,582	500	1111201	500	1111201
XXV	3,6799	500	1501	500	1501
XXVI	5,637178	500	3521	500	3521
XXVII	31,67281	500	111121	500	111121
XXVIII	100,1582	500	1111201	500	1111201
XXIX	3,6799	500	15	312,5	25
XXX	31,67281	500	1112,2	500	1112,2
XXXI	100,1582	500	11113	500	11113
XXXII	0,36799	500	16	500	16
XXXIII	0,563718	500	36,2	500	36,2
XXXIV	3,167281	500	1112,2	500	1112,2
XXXV	10,01582	500	11113	500	11113

CQA06-26
5/9

Clave problema: CQA06-26

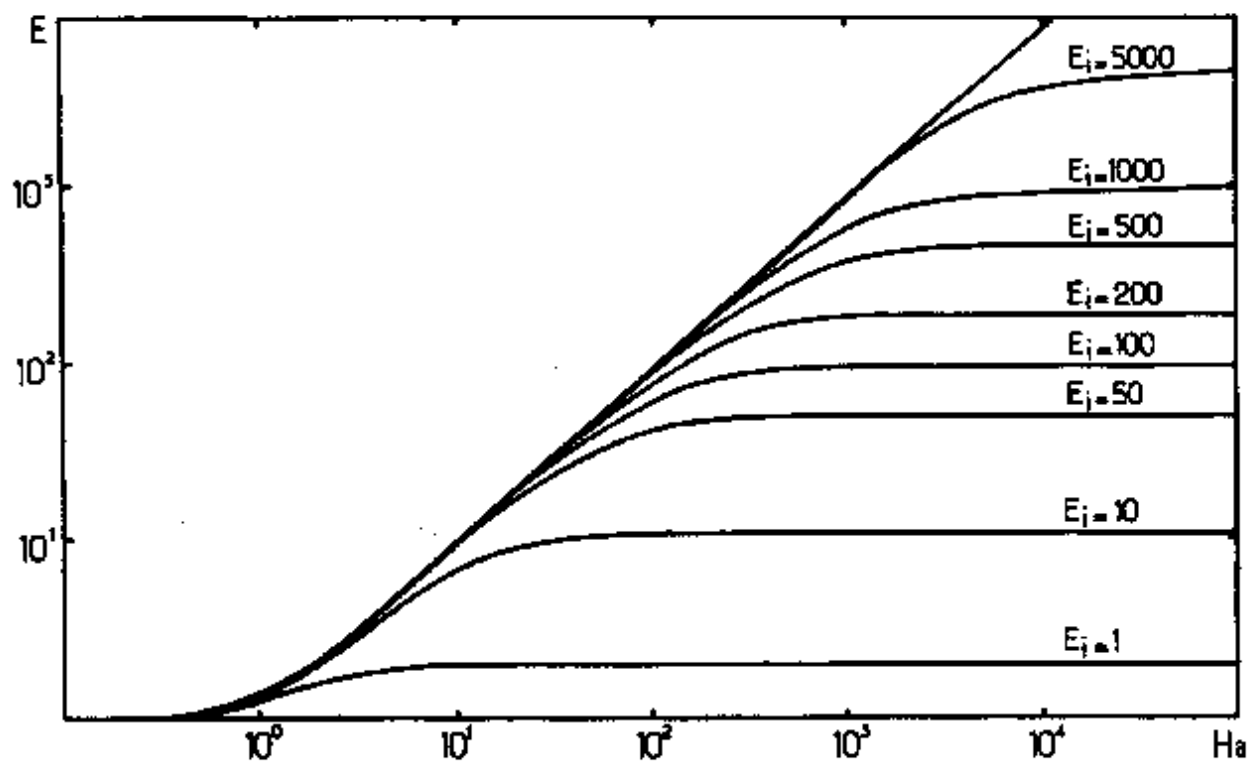
Apartad	Régimen	Reacción	Cin. PL		Límite
-----	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
I	A.F.	no hay		->	ABS. FIS.
II	A.F.	no hay		->	ABS. FIS.
III	A.F.	no hay		->	ABS. FIS.
IV	A.F.	no hay		->	ABS. FIS.
V	A.F.	no hay		->	ABS. FIS.
VI	A.F.	no hay		->	ABS. FIS.
VII	A.F.	no hay		->	ABS. FIS.
VIII	A.F.	no hay		->	ABS. FIS.
IX	A.F.	no hay		->	ABS. FIS.
X	A.F.	no hay		->	ABS. FIS.
XI	A.F.	no hay		->	ABS. FIS.
XII	A.F.	no hay		->	ABS. FIS.
XIII	A.F.	no hay		->	ABS. FIS.
XIV	RAP	PL	INSTAN	->	INTERFASE
XV	RAP	PL	INSTAN	->	INTERFASE
XVI	RAP	PL	INSTAN	->	INTERFASE
XVII	RAP	PL	INSTAN	->	INTERFASE
XVIII	RAP	PL	PSEUDO	->	
XIX	RAP	PL	PSEUDO	->	
XX	RAP	PL	PSEUDO	->	
XXI	RAP	PL	PSEUDO	->	
XXII	RAP	PL	PSEUDO	->	
XXIII	RAP	PL	PSEUDO	->	
XXIV	RAP	PL	PSEUDO	->	
XXV	RAP	PL	PSEUDO	->	
XXVI	RAP	PL	PSEUDO	->	
XXVII	RAP	PL	PSEUDO	->	
XXVIII	RAP	PL	PSEUDO	->	
XXIX	RAP	PL	PSEUDO	->	
XXX	RAP	PL	PSEUDO	->	
XXXI	RAP	PL	PSEUDO	->	
XXXII	INT	PL+SL		->	
XXXIII	INT	PL+SL		->	
XXXIV	RAP	PL	PSEUDO	->	
XXXV	RAP	PL	PSEUDO	->	

CR406-26
6/9

Clave problema: CQA06-26

[illegible]

CRAD6-26
9/9



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Pseudo-orden

Se realiza la absorción de cierto compuesto **A** en un inerte líquido, comprobando que el proceso viene regido exclusivamente por la difusión en la fase líquida, es decir, puede considerarse que la resistencia en la fase gaseosa es inferior al 1%.

Para aumentar la velocidad del proceso, se añade un compuesto **B** al inerte líquido, que reacciona con **A** según una cinética que parece ser de pseudo-primer orden respecto a **A**. La reacción provoca un aumento en la velocidad de absorción estimado en unas 10 veces superior a la de la absorción física, cuando se mantienen todas las demás variables (presión, temperatura, superficie específica) en ambos ensayos.. La difusividad se ha estimado en $D_A = 310^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ y el coeficiente de transferencia de materia, $k_L = 110^{-2} \text{ m/s}$.

- Indíquese el posible valor del coeficiente cinético de la reacción.
- Evalúese el posible aumento de la fracción de resistencia en la fase gaseosa sobre el proceso cuando existe reacción química.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$a.) \quad k' = k G_0 = 333 \text{ s}^{-1}$$

$$b.) \quad x_g = 0,092$$

COAG-21

a.) El factor de aumento de la absorción con reacción química con respecto a la absorción física viene expresado por el modelo de Hatta:

$$H_A = \frac{\sqrt{k D_A C_{B0}}}{k_L} = \frac{\sqrt{k' D_A}}{k_L}$$

siendo $k' = k C_{B0}$, ya que la reacción es de pseudo-primer orden. Este coeficiente cinético se obtiene, considerando $H_A = 10$, de la forma:

$$k' = \frac{H_A^2 k_L^2}{D_A} = \frac{(10)^2 (110^{-2})^2}{3 \cdot 10^{-5}} = 333 \text{ s}^{-1}$$

b.) Cuando sólo hay absorción física, el factor de absorción, $E = 1$, y la fracción de resistencia en la fase gaseosa puede expresarse de la forma:

$$X_g = \frac{\frac{1}{k_g a}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_L a}} = \frac{\frac{1}{H k_g}}{\frac{1}{H k_g} + \frac{1}{k_L}}$$

como $k_L = 10^{-2}$ y la fracción de resistencia puede considerarse del 1%, es decir, $X_g = 0,01$, se tendrá:

$$0,01 = \frac{\frac{1}{H k_g}}{\frac{1}{H k_g} + \frac{1}{10^{-2}}}$$

de donde:

$$\frac{1}{H k_g} = \frac{100}{99} = 1,01$$

Cuando hay reacción química, $E > 1$; en este caso, al tratarse de una reacción de pseudo-primer orden, $E = H_A$, con lo cual:

ENAO6 - 27
2/2

$$x_g = \frac{\frac{1}{H k_g}}{\frac{1}{H k_g} + \frac{1}{k_l H_a}} = \frac{1,01}{1,01 + \frac{1}{(10^{-2})(10)}} = 0,092 = 9,2\%$$

Es decir, la fracción de resistencia en la fase gaseosa ha aumentado hasta el 9,2%.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Pseudo-orden

En la absorción del compuesto **A**, contenido en un inerte de una fase gaseosa, por una fase líquida, la transferencia en la película líquida se comporta como el proceso más lento. Por ello se han ensayado diversas reacciones, de modo que **A** se combine con un reactivo **B** en la propia interfase.

Se ha demostrado que en un determinado proceso, la cinética de la reacción entre **A** y **B** disueltos ambos en la fase líquida es de segundo orden y responde a la expresión:

$$-r_A = k C_A C_B \left(\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} \right)$$

Se dispone de los datos:

$$k = 10^3 \text{ l/mol s}$$

$$D_A = 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_B = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$k_L = 2 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$$

$$C_{Ai} = 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$b = 1$$

Aceptando que la transferencia de materia en la fase gaseosa no influye en el proceso global, indíquese:

- La concentración que ha de tener **B** en la fase líquida para que el factor de aumento respecto de la absorción física (módulo de Hatta) sea de 5.
- El factor que resultaría si la concentración de **B** fuera 10 veces menor que la hallada en a).
- Si el proceso en ambas condiciones de concentración de **B** es de pseudo-primer orden.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

a.) $C_{B0} = 1 \text{ mol/l}$

b.) $Ha > 1,58$

c.) En a.) si es de pseudo-primer orden, ya que $Ha > 5$

En b.) es de régimen intermedio, ya que $3 > Ha > 0,02$

a) c.) El factor de aumento de la absorción física se expresa mediante el módulo de Hatta:

$$Ha = \frac{\sqrt{k_D a C_{B0}}}{k_L}$$

La concentración de B, C_{B0} , que tiene que haber en la fase líquida para que $Ha = 5$ será:

$$C_{B0} = \frac{Ha^2 k_L^2}{k_D a} = \frac{(5)^2 (2 \cdot 10^{-2})^2}{(10^3)(10^{-5})} = 1 \text{ mol/l}$$

Para saber si la reacción es de pseudo primer orden, habrá que calcular Ei :

$$Ei = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{C_{B0}}{b C_{A0}} = 1 + \frac{2 \cdot 10^{-5}}{10^{-5}} \cdot \frac{1}{(1)(10^2)} = 2,01$$

Teniendo en cuenta que $Ei/5 = 40,2$ y que $Ha = 5$, se tendrá que:

$$Ha < \frac{Ei}{5}$$

por lo que la reacción será de pseudo-primer orden.

b) c.) Si $C_{B0} = \frac{1}{10} = 0,1 \text{ mol/l}$, el módulo de Hatta

valdrá:

$$Ha = \frac{\sqrt{(10^3)(10^{-5})(0,1)}}{2 \cdot 10^{-2}} = 1,58$$

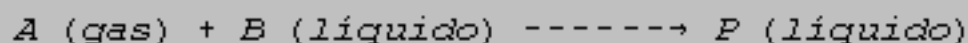
y el factor de aceleración instantánea:

$$Ei = 1 + \frac{2 \cdot 10^{-5}}{10^{-5}} \cdot \frac{0,1}{(1)(10^2)} = 20,5$$

Teniendo en cuenta que $\frac{Ei}{5} = 4$ y que $Ha = 1,58$, en este caso también $Ha < \frac{Ei}{5}$, por lo que la reacción también será de pseudo-primer orden.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Rápida general

Un proceso de absorción física se realiza en presencia de un reactivo en la fase líquida de modo que, para aumentar la cinética de transferencia de **A** de la fase gaseosa a la fase líquida se produzca el proceso:



La reacción es de segundo orden y se dispone de los siguientes datos

$$k = 200 \text{ l/mols}$$

$$C_{Ai} = 0,04 \text{ mol/l}$$

$$D_A = 110^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_B = 0,510^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$k_L = 410^{-3} \text{ m/s}$$

Indíquese el aumento de velocidad que puede conseguirse empleando como concentraciones de **B** 0,5 y 2 mol/l, respectivamente.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$E_{0,5} = 5$$

$$E_2 = 13$$

6A06-29
1/2

El aumento que puede conseguirse respecto a la absorción física se determina mediante el módulo de H_a/H_e . Para $C_{B0} = 0,5 \text{ mol/l}$:

$$H_a = \frac{\sqrt{k_D A C_{B0}}}{k_L} = \frac{\sqrt{(200)(1 \cdot 10^{-5})(0,5)}}{4 \cdot 10^{-3}} = 7,9$$

Se trata de un régimen de reacción rápida ($H_a > 3$). Para ver de qué tipo es la cinética, se calcula el factor de aceleración instantánea:

$$E_i = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{C_{B0}}{b C_{Ai}} = 1 + \frac{0,5 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-5}} \frac{0,5}{(1)(0,04)} = 7,25$$

Como $H_a \approx E_i$ se tendría que:

$$\frac{H_a}{5} < E_i < 5 H_a$$

y la cinética en la película líquida es de tipo general (influyen la difusión y la reacción), siendo necesario el uso de la gráfica de Van Krevelen para determinar el factor de aceleración, E , que resulta ser:

$$E = 5$$

Para $C_{B0} = 2 \text{ mol/l}$:

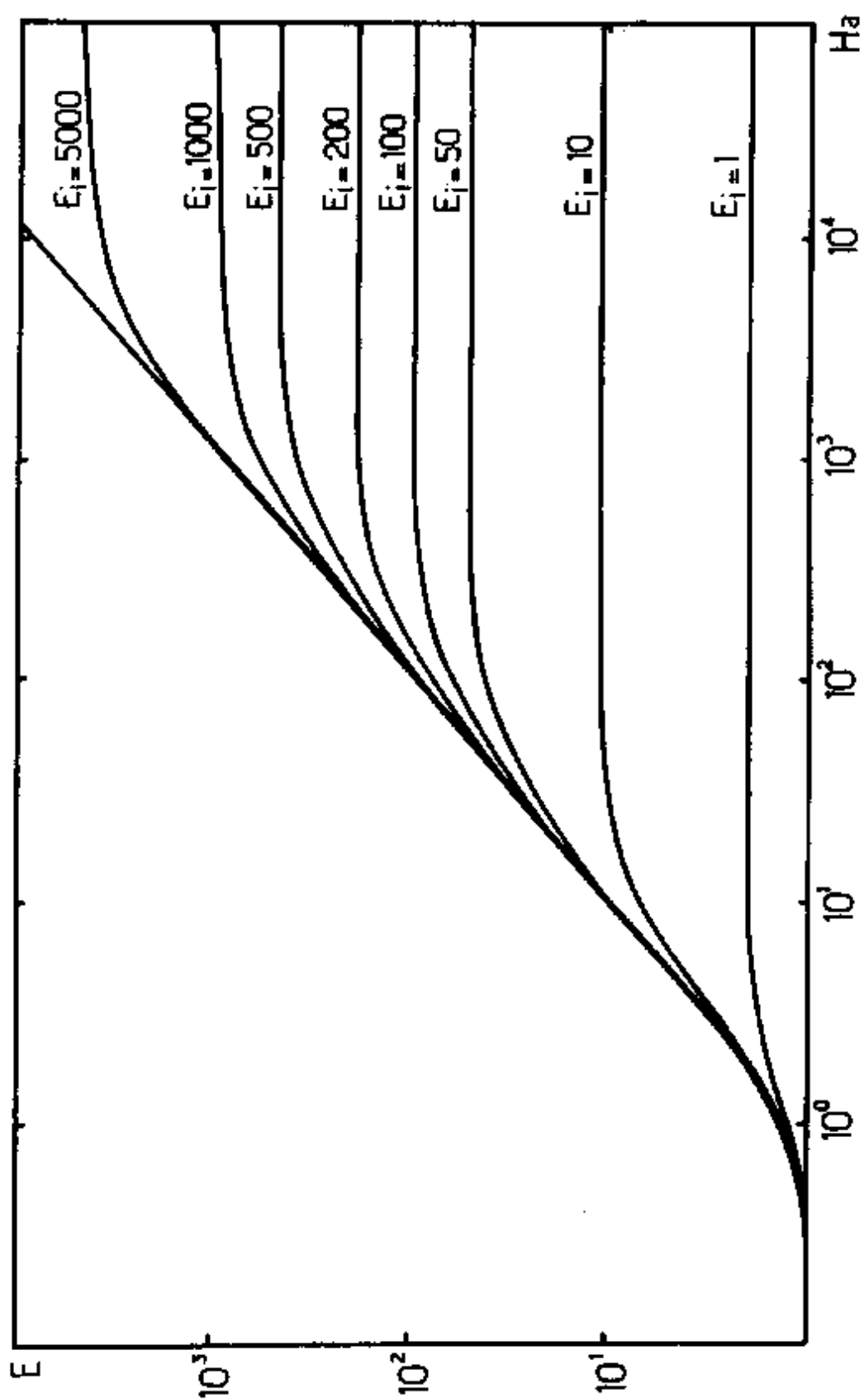
$$H_a = \frac{\sqrt{(200)(1 \cdot 10^{-5})(2)}}{4 \cdot 10^{-3}} = 15,8$$

$$E_i = 1 + \frac{0,5 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{2}{(1)(0,04)} = 26$$

Como también ahora:

$$\frac{H_a}{5} < E_i < 5 H_a$$

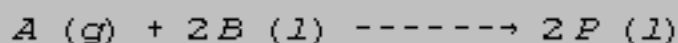
se tendría de nuevo una cinética en la película líquida de tipo general, obteniéndose a partir de la gráfica de Van Krevelen un factor de aceleración de: $E = 13$



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Intermedia

La reacción:



se lleva a cabo en la fase líquida, a la que se transfiere **A** de una mezcla gaseosa de **A** con inerte. De este proceso se conocen los datos siguientes:

$$k_L = 5 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$$

$$D_A = D_B = 1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$k = 80 \text{ l/mols}$$

$$C_{B0} = 0,1 \text{ mol/l}$$

Si se considera que la película líquida y el seno de la fase líquida oponen igual resistencia al proceso, calcúlese la profundidad de la fase líquida.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$L = 6,32 \text{ mm}$$

16406-30

1/1

Si la película líquida y el seno de la fase líquida oponen igual resistencia, ha de tratarse de una reacción de velocidad intermedia o lenta. Efectivamente, calculando el módulo de $H_a H_b$:

$$H_a = \frac{k_d a_{Co}}{k_e} = \frac{(80)(1 \cdot 10^{-5})(0,1)}{5 \cdot 10^{-2}} = 0,16$$

que representa un régimen de reacción intermedia ($0,02 < H_a < 3$), para el que puede obtenerse el factor de aceleración a partir de la ecuación aproximada de Kvenspiel:

$$E = 1 + \frac{H_a^2}{3} = 1,011$$

La densidad de flujo, teniendo en cuenta que no existe resistencia en la fase gaseosa ($P_{A0} = P_{Ai}$) puede ponerse como:

$$-r_A = \frac{P_{Ai}}{\frac{H}{k_L a E} + \frac{H}{k_B C_{B0}}} = \frac{C_{Ai}}{\frac{1}{k_L a E} + \frac{1}{k_B C_{B0}}}$$

Si ambas resistencias son iguales:

$$\frac{1}{k_L a E} = \frac{1}{k_B C_{B0}}$$

de donde, como la profundidad de la fase líquida se define como:

$$L = \frac{\beta}{a}$$

se tendrá:

$$L = \frac{\beta}{a} = \frac{k_L E}{k C_{B0}} = \frac{(5 \cdot 10^{-2})(1,011)}{(80)(0,1)} = 6,32 \cdot 10^{-3} \text{ m} =$$

$$= 6,32 \text{ mm}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Muy lenta

Se desea absorber un componente **A** de una fase gaseosa utilizando una fase líquida que contiene una sustancia **B** que presumiblemente reacciona con **A**. El proceso se ha llevado a cabo en dos sistemas:

- * Una columna de burbujeo, que proporciona un área interfacial de $1 \text{ m}^2/\text{m}^3$.
- * Un reactor de mezcla completa agitado mecánicamente, que proporciona un área interfacial de $6 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

En ambos ensayos se ha conseguido operar en condiciones iguales de retención líquida, observándose que la concentración de **B** no influye en el proceso y que la cantidad de **A** transferida es idéntica en ambos reactores.

¿Qué puede decirse de la cinética de **A**?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_A = \frac{k\beta}{H} C_{A0} P_{A0}$$

Reacción muy lenta y de primer orden respecto de A.

QAD 6-31

1/1

Si se considera la velocidad de transferencia de A con reacción química en su forma más general:

$$-r_A = \frac{P_{Ao}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_L a} + \frac{H}{k \beta C_{Bo}}}$$

Si la cantidad transferida es independiente de la superficie específica, a , la ecuación puede simplificarse de la forma:

$$-r_A = \frac{P_{Ao}}{\frac{H}{k \beta C_{Bo}}} = \frac{k \beta C_{Bo} P_{Ao}}{H}$$

ecuación que indica que la transferencia de A es idéntica cuando β y C_{Bo} son constantes, tal como se indica, y que corresponden al caso de un proceso sin resistencias en la fase gaseosa ni en la película líquida, produciéndose la reacción exclusivamente en el seno de la fase líquida, es decir, la reacción será MUY LENTA y de primer orden respecto de A.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Pseudo-orden

Se han realizado ensayos de absorción en un reactor ideal, empleado para obtener datos cinéticos, en el que se mantienen separadas las fases gas y líquido y tan sólo se permite su contacto en un círculo de dimensiones conocidas. Ambas fases se encuentran perfectamente mezcladas y se han establecido las condiciones para que no exista resistencia a la transferencia de materia en la fase gaseosa.

a) En un ensayo de absorción física a 300 K y un área interfacial de 510^{-3} m^2 la presión parcial del gas **A** fue de 0,085 atm, mientras que operando a un caudal de fase líquida de 10^{-3} l/s , la concentración de salida del componente **A** en esta fase era de $0,1310^{-3} \text{ mol/l}$.

Si en las condiciones de trabajo puede considerarse que el equilibrio gas-líquido sigue la ley de Henry ($H = 30,77 \text{ atml/mol}$), obtener el coeficiente de transferencia de materia de la fase líquida, k_L (m/s).

b) Se realiza ahora un ensayo con reacción química, añadiendo un reactivo **B** a la corriente líquida de entrada (manteniendo el caudal de 10^{-3} l/s), a una concentración de 0,15 mol/l. La reacción se puede suponer elemental de segundo orden global y $D_A = D_B = 110^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

Si la fase líquida sale del reactor con una concentración de **B** de $C_B = 0,1487 \text{ mol/l}$, determinar el régimen de reacción y calcular el coeficiente cinético de la reacción que se produce en la fase líquida.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

a.) $k_1 = 0,989 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$

b.) Reacción rápida

$$k = 65,78 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$$

a.) La densidad de flujo del componente A absorbido en la fase líquida puede calcularse mediante la ecuación:

$$J_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right] = Q \left[\frac{\text{L}}{\text{s}} \right] \cdot C_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right] \cdot \frac{1}{S} \left[\frac{1}{\text{m}^2} \right] =$$
$$= \frac{(10^{-3})(0,13 \cdot 10^{-3})}{5 \cdot 10^{-3}} = 2,6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$$

Según la ecuación de definición del coeficiente de transferencia de materia:

$$J_A = k_L (C_{Ai} - C_{Ao})$$

Si no existe resistencia en la fase gaseosa, $P_{Ao} = P_{Ai}$ y como se cumple la ley de Henry:

$$C_{Ai} = \frac{P_{Ai}}{H} = \frac{0,085}{30,77} = 2,76 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 2,76 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

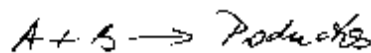
Por tanto:

$$k_L = \frac{J_A}{C_{Ai} - C_{Ao}} = \frac{2,6 \cdot 10^{-5}}{2,76 - 0,13} = 0,989 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

b.) Como la fase líquida está completamente mezclada, la concentración y la velocidad varián uniformemente que la del interior del reactor, es decir:

$$C_{Bo} = 0,1487 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Por otro lado, la reacción es elemental de segundo orden global:



la concentración de A en la fase líquida ha de ser igual a la de B desaparecida, es decir:

CHAR. 6 - 32
2/2

$$C_{A0} = C_{\text{solida}} - C_{\text{unreacida}} = 0,1487 - 0,15 = 1,3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Por tanto, la densidad de flujo del componente A a través de la fase líquida será:

$$J_A' = \frac{Q C_A}{S} = \frac{(10^{-3})(1,3 \cdot 10^{-3})}{5 \cdot 10^{-3}} = 2,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$$

El aumento de la absorción debido a la reacción química (número de Hatta) será pues:

$$Ha = \frac{2,6 \cdot 10^{-4}}{2,6 \cdot 10^{-5}} = 10$$

Como el número de Hatta se define como:

$$Ha = \frac{\sqrt{k D_A C_{A0}}}{k_L}$$

se podrá obtener el coeficiente cinético de la reacción como:

$$k = \frac{Ha^2 k_L^2}{D_A C_{A0}} = \frac{(10)^2 (0,889 \cdot 10^{-5})^2}{(1 \cdot 10^{-9})(0,1487)} = 65,78 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

El factor de aceleración instantánea será:

$$E_i = 1 + \frac{\partial B}{\partial A} \frac{C_{A0}}{b_{Ai}} = 1 + \frac{1 \cdot 10^{-9}}{1 \cdot 10^{-9}} \cdot \frac{0,1487}{(1)(2,76 \cdot 10^{-3})} = 54,88$$

Como $5 Ha = 50$, se tiene que:

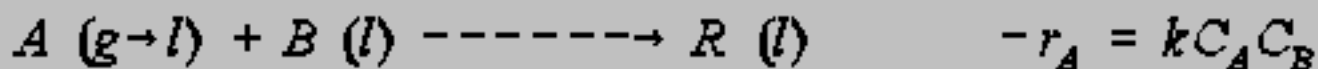
$$E_i > 5 Ha$$

Lo que indica que el régimen de reacción es rápido, con una cinética en la película líquida de pseudo-primer orden, siendo el factor de aceleración:

$$E = Ha = 10$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Pseudo-orden

Aire con **A** gaseoso burbujea a través de un tanque conteniendo **B** acuoso. La reacción se produce como sigue:



para este sistema:

$$k = 10^6 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{h})$$

$$k_{Ag} \cdot a = 0,01 \text{ mol}/(\text{h} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{Pa})$$

$$k_{Al} \cdot a = 20 \text{ h}^{-1}$$

$$D_A = D_B = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$$

$$a = 100 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

$$= 0,98 \text{ m}^3/\text{m}^3$$

$$H = 10^5 \text{ (Pa} \cdot \text{m}^3)/\text{mol} \text{ [solubilidad muy baja]}$$

Para un punto en el absorbedor donde $P_{A0} = 5 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ y $C_{B0} = 100 \text{ mol/m}^3$:

- Localizar la resistencia a la reacción (que % está en la película gaseosa, en la película líquida y en el seno de la fase líquida)
- Localizar la zona de reacción.
- Determinar el comportamiento cinético en la película líquida (si es de pseudo-orden, instantánea, general).
- Calcular la velocidad de reacción ($\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$).

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

- a.) $R_{\text{pg}} = 17\%$
 $R_{\text{pl}} = 83\%$
- b.) Reacción en la película líquida (rápida)
- c.) Comportamiento cinético de pseudo-primer orden
- d.) $-r_A'' = 8,33 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

Se calculan, en primer lugar, con $P_{Ai} = P_{Ao}$, los módulos adimensionales:

$$Ha = \frac{\sqrt{k D_A C_{Ao}}}{k_L}$$

que, siendo

$$k_L = \frac{k_{La}}{a} = \frac{20}{20} = 1 \text{ m/h}$$

se tendrá:

$$Ha = \frac{\sqrt{(10^6)(10^{-6})(100)}}{(1)} = 10$$

$$E_i = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{H}{b} \frac{C_{Bo}}{P_{Ai}} =$$

$$= 1 + (1) \left(\frac{10^8}{1} \right) \left(\frac{100}{5 \cdot 10^3} \right) = 2.001$$

Como $Ha > 3$ se tendrá una reacción rápida, es decir, la reacción se producirá en la película líquida. Como además $E_i > 5Ha$, se tendrá una reacción de pseudo-primer orden, con lo cual:

$$E = Ha = 10$$

En estas condiciones, la ecuación de velocidad será:

$$-r_A'' = \frac{P_{Ao}}{\frac{1}{k_{gA}} + \frac{H}{k_{La} Ha} + \frac{H}{k_{pA} C_{Ao}}}$$

Siendo cada una de las resistencias:

CQA06-33

2/2

$$R_{T6} = \frac{1}{0,01} = 100$$

$$X_{T6} = 0,17$$

$$R_{TL} = \frac{10^5}{(20)(10)} = 500$$

$$X_{TL} = 0,83$$

$$R_{SL} = \frac{10^5}{(10^6)(0,98)(100)} = 10^{-3}$$

$$X_{SL} \approx 0$$

Substituyendo los datos en la ecuación de velocidad:

$$-r_A'' = \frac{5 \cdot 10^3}{100 + 500 + 10^{-3}} = 8,33 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$$

En definitiva, puedo decir:

a.) $R_{T6} \approx 17\%$

$$R_{TL} = 83\%$$

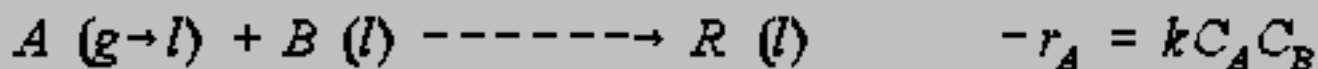
b.) Reacción en la película líquida (rápida)

c.) Comportamiento cinético de pseudo-primer orden

d.) $-r_A'' = 8,33 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética heterogénea fluido-fluido
Materia	Pseudo-orden

Aire con **A** gaseoso burbujea a través de un tanque conteniendo **B** acuoso. La reacción se produce como sigue:



para este sistema:

$$k = 10^6 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{h})$$

$$k_{Ag} \cdot a = 0,01 \text{ mol}/(\text{h} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{Pa})$$

$$k_{Al} \cdot a = 20 \text{ h}^{-1}$$

$$D_A = D_B = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$$

$$a = 100 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

$$= 0,98 \text{ m}^3/\text{m}^3$$

$$H = 10^5 \text{ (Pa} \cdot \text{m}^3)/\text{mol} \text{ [solubilidad muy baja]}$$

Para un punto en el absorbedor donde $P_{A0} = 5 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ y $C_{B0} = 1 \text{ mol/m}^3$:

- Localizar la resistencia a la reacción (que % está en la película gaseosa, en la película líquida y en el seno de la fase líquida)
- Localizar la zona de reacción.
- Determinar el comportamiento cinético en la película líquida (si es de pseudo-orden, instantánea, general).
- Calcular la velocidad de reacción ($\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$).

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

- a.) $R_{PG} = 3\%$
 $R_{PL} = 97\%$
- b.) Reacción en la película líquida y en el seno de la fase líquida.
- c.) Comportamiento cinético intermedio
- d.) $-r_A^u = 1,30 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

CRA06-34

1/2

Se calculan, en primer lugar, con $P_{Ai} = P_{Ao}$, los módulos adimensionales:

$$Ha = \frac{k D_A C_{B0}}{k_e}$$

que, siendo

$$k_e = \frac{k_{La}}{a} = \frac{20}{20} = 1 \text{ m/s}$$

se tendrá:

$$Ha = \frac{\sqrt{(10^6)(10^{-6})(1)}}{(1)} = 1$$

$$Ei = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{H}{b} \frac{C_{B0}}{P_{Ai}} =$$

$$= 1 + (1) \left(\frac{10^5}{1} \right) \left(\frac{1}{5 \cdot 10^3} \right) = 21$$

Como $0,02 < Ha < 3$ se trata de una reacción intermedia, es decir, que se produce simultáneamente en la película líquida y en el seno de la fase líquida, para la que se utilizará la ecuación empírica:

$$E = 1 + \frac{Ha^2}{3} = 1 + \frac{(1)^2}{3} = 1,33$$

En estas condiciones, la ecuación de velocidad será:

$$-r_A'' = \frac{P_{Ao}}{\frac{1}{k_{ga}} + \frac{H}{k_{La} E} + \frac{H}{k \beta C_{B0}}}$$

Fiendo cada una de las resistencias:

CA406-34

2/2

$$R_{p6} = \frac{1}{0,01} = 100 \quad x_{p6} = 0,03$$

$$R_{pL} = \frac{10^5}{(20)(1,33)} = 3,759 \quad x_{pL} = 0,97$$

$$R_{sL} = \frac{10^5}{(10^6)(0,98)(1)} = 0,10 \quad x_{sL} \approx 0$$

Sustituyendo los datos en la ecuación de velocidad:

$$-r_A^v = \frac{5 \cdot 10^3}{100 + 3,759 + 0,10} = 1,30 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$$

En definitiva, puede decirse:

- a.) $R_{p6} = 3\%$
 $R_{pL} = 97\%$
- b.) Reacción en la película líquida y en el seno de la fase líquida
- c.) Comportamiento cinético ordenado
- d.) $-r_A^v = 1,30 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{h}$

Cinética Química Aplicada

Índice de problemas

- Tema 1: Introducción a la Cinética Química Aplicada
 - [Tema 2](#): La ecuación cinética
 - [Tema 3](#): Cinética homogénea: Reacciones simples
 - [Tema 4](#): Cinética homogénea: Reacciones múltiples y catalizadas
 - Tema 5: Cinética heterogénea. Transferencia de materia
 - [Tema 6](#): Cinética heterogénea fluido - fluido
 - [Tema 7](#): Cinética heterogénea fluido - sólido
 - [Tema 8](#): Cinética heterogénea catalítica
 - [Tema 9](#): Catalizadores sólidos
-

CINETICA QUIMICA APLICADA: PROBLEMAS

Tema 07

<u>Problema CQA07-01</u>	<u>Problema CQA07-02</u>	<u>Problema CQA07-03</u>
<u>Problema CQA07-04</u>	<u>Problema CQA07-05</u>	<u>Problema CQA07-06</u>
<u>Problema CQA07-07</u>	<u>Problema CQA07-08</u>	<u>Problema CQA07-09</u>
<u>Problema CQA07-10</u>	<u>Problema CQA07-11</u>	<u>Problema CQA07-12</u>
<u>Problema CQA07-13</u>	<u>Problema CQA07-14</u>	<u>Problema CQA07-15</u>
<u>Problema CQA07-16</u>	<u>Problema CQA07-17</u>	<u>Problema CQA07-18</u>
<u>Problema CQA07-19</u>	<u>Problema CQA07-20</u>	<u>Problema CQA07-21</u>
<u>Problema CQA07-22</u>	<u>Problema CQA07-23</u>	<u>Problema CQA07-24</u>
<u>Problema CQA07-25</u>	<u>Problema CQA07-26</u>	<u>Problema CQA07-27</u>
<u>Problema CQA07-28</u>	<u>Problema CQA07-29</u>	<u>Problema CQA07-30</u>
<u>Problema CQA07-31</u>	<u>Problema CQA07-32</u>	<u>Problema CQA07-33</u>

Problema
CQA07-34

Problema
CQA07-35

Problema
CQA07-36

Problema
CQA07-37

Problema
CQA07-38

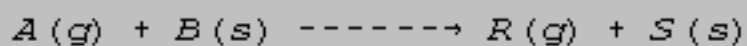
Problema
CQA07-39

[Volver](#)

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluído-sólido
Materia	Determinación etapa controlante

Partículas sólidas esféricas que contienen **B** son tostadas isotérmicamente en un horno de gas de composición constante. El sólido se convierte en productos de acuerdo con el modelo de núcleo decreciente (MND), como se indica a continuación:



Indíquese el mecanismo controlante de la velocidad de transformación del sólido a partir de los siguientes datos de conversión (procedentes de análisis químicos) y de tamaño del núcleo (medidas):

a)

d_p	x_B	t
1	0,5	1
1	1	5

b)

d_p	x_B	t
2	0,5	5
2	1	10

c)

d_p	x_B	t
0,5	0,5	1
0,5	0,9	5

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

- a.) Etapa controlante: Reacción química
- b.) Etapa controlante: Película gaseosa
- c.) Etapa controlante: Capa de cenizas

Se puede observar que los datos están obtenidos en cada caso a $dp = cte$, por lo que es necesario analizar la dependencia $t - x_B$.

Para cada una de las etapas del proceso, las relaciones son:

Película gaseosa: $\left(\frac{t}{\tau}\right)_{PG} = x_B$

Capa cenizas: $\left(\frac{t}{\tau}\right)_{CC} = 1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B)$

Reacción química: $\left(\frac{t}{\tau}\right)_{RR} = 1 - (1 - x_B)^{1/3}$

Es decir, habrá que tomar cada uno de los dos puntos y calcular (como τ es constante para ambos puntos):

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{f(x_B)_1}{f(x_B)_2}$$

según las expresiones de cada etapa. La etapa para la cual

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{f(x_B)_1}{f(x_B)_2}$$

será la controlante.

a.) Etapa controlante: reacción química

$$\frac{t_1}{t_2} = RR = 0,20$$

b.) Etapa controlante: película gaseosa

$$\frac{t_1}{t_2} = PG = 0,50$$

c.) Etapa controlante: capa cenizas

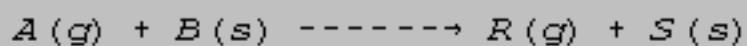
$$\frac{t_1}{t_2} = CC = 0,20$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema Cinética heterogénea fluído-sólido

Materia Determinación etapa controlante

Partículas sólidas esféricas que contienen **B** son tostadas isotérmicamente en un horno de gas de composición constante. El sólido se convierte en productos de acuerdo con el modelo de núcleo decreciente (MND), como se indica a continuación:



Indíquese el mecanismo controlante de la velocidad de transformación del sólido a partir de los siguientes datos de conversión (procedentes de análisis químicos) y de tamaño del núcleo (medidas):

a)

d_p	x_B	t
1	0,5	2
1	0,875	5

b)

d_p	x_B	t
1	0,3	2
1	0,75	5

c)

d_p	x_B	t
3	0,4	3
3	0,8	17

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

- a.) Etapa controlante : Reacción química
- b.) Etapa controlante : Película gaseosa
- c.) Etapa controlante : Capa de cenizas

Se puede observar que los datos están obtenidos en cada caso a $dp = cte$, por lo que es necesario analizar la dependencia $t - X_B$.

Para cada una de las etapas del proceso, las relaciones son:

Película gaseosa: $\left(\frac{t}{\delta}\right)_{PG} = X_B$

Capa cenizas: $\left(\frac{t}{\delta}\right)_{CC} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$

Reacción química: $\left(\frac{t}{\delta}\right)_{RQ} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$

Es decir, habrá que tomar cada uno de los dos puntos y calcular (como δ es constante para ambos puntos).

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{f(X_B)_1}{f(X_B)_2}$$

según las expresiones de cada etapa. La etapa para la cual

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{f(X_B)_1}{f(X_B)_2}$$

será la controlante.

a.) Etapa controlante: reacción química

$$\frac{t_1}{t_2} = RQ = 0,40$$

b.) Etapa controlante: película gaseosa

$$\frac{t_1}{t_2} = PG = 0,40$$

c.) Etapa controlante: capa cenizas

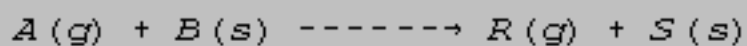
$$\frac{t_1}{t_2} = CC = 0,18$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema Cinética heterogénea fluído-sólido

Materia Determinación etapa controlante

Partículas sólidas esféricas que contienen **B** son tostadas isotérmicamente en un horno de gas de composición constante. El sólido se convierte en productos de acuerdo con el modelo de núcleo decreciente (MND), como se indica a continuación:



Indíquese el mecanismo controlante de la velocidad de transformación del sólido a partir de los siguientes datos de conversión (procedentes de análisis químicos) y de tamaño del núcleo (medidas):

a)

d_p	r_c	t
2	0,7	2
2	0,5	5

b)

d_p	r_c	t
2	0,5	1
2	0	2

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

- a.) Etapa controlante: Capa de cenizas
- b.) Etapa controlante: Capa de cenizas y/o reacción química

Se puede observar que los datos están obtenidos en cada caso a $d_p = \text{cte}$, por lo que es necesario eliminar la dependencia $t - t_c$.

Para cada una de las etapas del proceso, las relaciones son:

Película gaseosa: $\left(\frac{t}{\tau}\right)_{rg} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3$

Capa cenizas: $\left(\frac{t}{\tau}\right)_{cc} = 1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3$

Reacción química: $\left(\frac{t}{\tau}\right)_{rq} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)$

Es decir, teniendo en cuenta que $R = d_p/2$, habrá que tomar cada uno de los dos puntos y calcular (como τ es constante para ambos puntos).

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{f(r_c/d_p)_1}{f(r_c/d_p)_2}$$

según las expresiones de cada etapa. La etapa para la cual

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{f(r_c/d_p)_1}{f(r_c/d_p)_2}$$

será la controlante.

a.) Etapa controlante: capa cenizas

$$\frac{t_1}{t_2} = CC = 0,40$$

b.) Etapa controlante: capa cenizas y/o reacción química

$$\frac{t_1}{t_2} = CC = RQ = 0,50$$

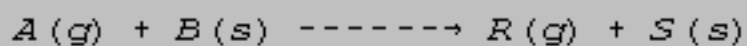
En este caso no es posible distinguir con los datos disponibles cuál de los dos etapas ejerce mayor influencia en el control del proceso.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema Cinética heterogénea fluído-sólido

Materia Determinación etapa controlante

Partículas sólidas esféricas que contienen **B** son tostadas isotérmicamente en un horno de gas de composición constante. El sólido se convierte en productos de acuerdo con el modelo de núcleo decreciente (MND), como se indica a continuación:



Indíquese el mecanismo controlante de la velocidad de transformación del sólido a partir de los siguientes datos de conversión (procedentes de análisis químicos) y de tamaño del núcleo (medidas):

a)

d_p	x_B	t
1	1	4
1,5	1	6

b)

d_p	x_B	t
1	1	200
1,5	1	450

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

- a.) Etapa controlante: Reacción química
- b.) Etapa controlante: Capa de cenizas

Se puede observar que los datos están obtenidos en cada caso para conversión completa ($x_s = 1$). Esto significa que $t = \tau$, por lo que es necesario analizar la dependencia $\tau - d_p$.

Para cada una de las etapas del proceso, las relaciones son (teniendo en cuenta que $R = d_p/2$):

Felícula gaseosa: $\tau_{pg} = \frac{f_g R}{35 \text{ kg/s}} = k_{pg} d_p$

Capa cenizas: $\tau_{cc} = \frac{f_c R^2}{65 \text{ De/s}} = k_{cc} d_p^2$

Reacción química: $\tau_{RR} = \frac{f_R R}{5 \text{ kg/s}} = k_{RR} d_p$

Es decir, habrá que tener en cuenta cada uno de los puntos y calcular: $\frac{\tau_1}{\tau_2}$ y $\frac{f(d_p)_1}{f(d_p)_2}$

según las expresiones de cada etapa. La etapa para la cual $\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{f(d_p)_1}{f(d_p)_2}$

será la controlante.

a.) Etapa controlante: reacción química

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \tau_R = \tau_{RR} = 0,67$$

Se puede afirmar que la etapa controlante es la reacción química porque para la película gaseosa k_{pg} no depende de d_p , lo que introduce un factor adicional sobre el diámetro, siendo generalmente una relación del tipo $\tau \propto d_p^{1,5 \text{ a } 2,0}$.

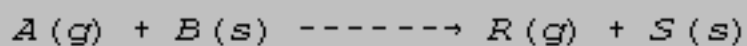
b.) Etapa controlante: capa cenizas

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \tau_{cc} = 0,44$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluído-sólido
Materia	Determinación etapa controlante

Partículas sólidas esféricas que contienen **B** son tostadas isotérmicamente en un horno de gas de composición constante. El sólido se convierte en productos de acuerdo con el modelo de núcleo decreciente (MND), como se indica a continuación:



Indíquese el mecanismo controlante de la velocidad de transformación del sólido a partir de los siguientes datos de conversión (procedentes de análisis químicos) y de tamaño del núcleo (medidas):

a)

d_p	r_c	t
3	1,1	3
2	0,6	3

b)

d_p	r_c	t
4	1,4	3
2	0,3	3

c)

d_p	r_c	t
3	1,2	3
1	0,2	3

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

- a.) Etapa controlante: Reacción química
- b.) Etapa controlante: Capa de cenizas
- c.) Etapa controlante: Reacción química

· 0407 05
1:3

Se puede observar que los datos están obtenidos en cada caso a $t = cte$, por lo que es necesario analizar la dependencia $dp - r_c$.

Para cada una de las etapas del proceso, las relaciones son:

$$\text{Película gaseosa: } \begin{cases} \left(\frac{t}{\tau}\right)_{pg} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = 1 - \left(\frac{2r_c}{d_p}\right)^3 \\ \tau_{pg} = \frac{f_g R}{3b k_g \ln} = k_{pg} dp \end{cases}$$

$$\frac{t}{k_{pg} dp} = 1 - \left(\frac{2r_c}{d_p}\right)^3$$

$$\text{Capa ceniza: } \begin{cases} \left(\frac{t}{\tau}\right)_{cc} = 1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = 1 - 3\left(\frac{2r_c}{d_p}\right)^2 + 2\left(\frac{2r_c}{d_p}\right)^3 \\ \tau_{cc} = \frac{f_g R^2}{6b D_c \ln} = k_{cc} dp^2 \end{cases}$$

$$\frac{t}{k_{cc} dp^2} = 1 - 3\left(\frac{2r_c}{d_p}\right)^2 + 2\left(\frac{2r_c}{d_p}\right)^3$$

$$\text{Reacción química: } \begin{cases} \left(\frac{t}{\tau}\right)_{ra} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right) = 1 - \left(\frac{2r_c}{d_p}\right) \\ \tau_{ra} = \frac{f_g R}{b k_s \ln} = k_{ra} dp \end{cases}$$

$$\frac{t}{k_{ra} dp} = 1 - \left(\frac{2r_c}{d_p}\right)$$

Es decir, teniendo en cuenta que $t = cte$, la tra' que tomar cada uno de los puntos y calcular:

$$\frac{f(dp)_2}{f(dp)_1} \quad \text{y} \quad \frac{f(r_c)_1}{f(r_c)_2}$$

según las expresiones de cada etapa (obsérvese que las relaciones son inversas). La etapa para la cual:

$$\frac{f(dp)_2}{f(dp)_1} = \frac{f(rc)_1}{f(rc)_2}$$

será la controlante.

a.) Etapa controlante: reacción química

$$RQ = 0,67$$

b.) Etapa controlante: capa cenizas

$$CC = 0,25$$

c.) Etapa controlante: reacción química

$$RQ = 0,33$$

Clave problema: CQA07-05

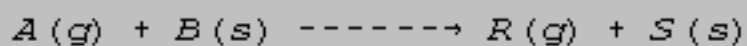
Apartado	d_p	r_c	t
	3	1,1	3
a)	2	0,6	3
#####	4	1,4	3
b)	2	0,3	3
#####	3	1,2	3
c)	1	0,2	3
#####			

Apartado	PG		CC		RQ	
	f(d_p)	f(r_c)	f(d_p)	f(r_c)	f(d_p)	f(r_c)
	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	0,67	0,77	0,44	0,50	0,67	0,67
#####						
b)	0,50	0,68	0,25	0,28	0,50	0,43
#####						
c)	0,33	0,52	0,11	0,16	0,33	0,33
#####						

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluído-sólido
Materia	Determinación etapa controlante

Partículas sólidas esféricas que contienen **B** son tostadas isotérmicamente en un horno de gas de composición constante. El sólido se convierte en productos de acuerdo con el modelo de núcleo decreciente (MND), como se indica a continuación:



Indíquese el mecanismo controlante de la velocidad de transformación del sólido a partir de los siguientes datos de conversión (procedentes de análisis químicos) y de tamaño del núcleo (medidas):

a)

d_p	x_B	t
2	0,875	1
1	1	1

b)

d_p	x_B	t
2	0,6	1
1	0,95	1

c)

d_p	x_B	t
2	0,6	3
1	0,9	3

d)

d_p	x_B	t
3	0,4	1
1	0,92	1

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

- a.) Etapa controlante: Reacción química
- b.) Etapa controlante: Capa de cenizas
- c.) Etapa controlante: Reacción química
- d.) Etapa controlante: Capa de cenizas.

Se puede observar que los datos están obtenidos en cada caso a $t = \text{cte}$, por lo que es necesario analizar la dependencia $dp - x_B$.

Para cada una de las etapas del proceso, las relaciones son:

$$\text{Película gaseosa:} \quad \begin{cases} \left(\frac{t}{\tau_0}\right)_{pg} = x_B \\ \tau_{pg} = \frac{f_B R}{3 b k_g \text{Cag}} = k_{pg} dp \end{cases}$$

$$\frac{t}{k_{pg} dp} = x_B$$

$$\text{Capa cenizas:} \quad \begin{cases} \left(\frac{t}{\tau_0}\right)_{cc} = 1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B) \\ \tau_{cc} = \frac{f_B R^2}{6 b k_c \text{Cag}} = k_{cc} dp^2 \end{cases}$$

$$\frac{t}{k_{cc} dp^2} = 1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B)$$

$$\text{Reacción química} \quad \begin{cases} \left(\frac{t}{\tau_0}\right)_{rq} = 1 - (1 - x_B)^{1/3} \\ \tau_{rq} = \frac{f_B R}{b k_s \text{Cag}} = k_{rq} dp \end{cases}$$

$$\frac{t}{k_{rq} dp} = 1 - (1 - x_B)^{1/3}$$

Es decir, teniendo en cuenta que $t = \text{cte}$, lo que se debe hacer es tomar cada uno de los puntos y calcular:

$$\frac{f(dp)_2}{f(dp)_1} \quad \text{y} \quad \frac{f(x_B)_1}{f(x_B)_2}$$

según las expresiones de cada etapa (observarse que las relaciones son inversas). La etapa para la cual:

$$\frac{f(x_p)_2}{f(x_p)_1} = \frac{f(x_s)_1}{f(x_s)_2}$$

será la controlante.

a.) Etapa controlante: reacción química

$$RQ = 0,50$$

b.) Etapa controlante: capa cenizas

$$CC = 0,25$$

c.) Etapa controlante: reacción química

$$RQ = 0,50$$

d.) Etapa controlante: capa cenizas

$$CC = 0,11$$

Clave problema: CQA07-06

Apartado	d_p	X_B	1
	2	0,875	1
a)	1	1	1
#####	#####	#####	#####
	2	0,6	1
b)	1	0,95	1
#####	#####	#####	#####
	2	0,6	3
c)	1	0,9	3
#####	#####	#####	#####
	3	0,4	1
d)	1	0,92	1
#####	#####	#####	#####

Apartado	PG		CC		RQ	
	f(d_p)	f(X_B)	f(d_p)	f(X_B)	f(d_p)	f(X_B)
	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	0,50	0,88	0,25	0,50	0,50	0,50
#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####
b)	0,50	0,63	0,25	0,25	0,50	0,42
#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####
c)	0,50	0,67	0,25	0,31	0,50	0,49
#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####
d)	0,33	0,43	0,11	0,11	0,33	0,28
#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema Cinética heterogénea fluido-sólido

Materia Control película gaseosa

Suponiendo una reacción de primer orden respecto a **A**, desarrollar una expresión del tiempo que represente la conversión de partículas esféricas de radio **R**(m) en una atmósfera de gas **C_A**(kmol/m³) a partir de los datos siguientes obtenidos en una atmósfera de concentración **C_A** = 0,01 kmol/m³, considerando que se cumple el MND:

d_p (cm)	x_B	t (min)
2	0,5	5
2	1	10

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$Z = 10 \frac{R}{C_{Ag}} \quad [\text{kmol}, \text{m}, \text{min}]$$

QAC7-07

1/3

Se puede observar que los datos están obtenidos en cada caso a $dp = dt$, por lo que es necesario analizar la dependencia $t - x_B$.

Para cada una de las etapas del proceso, las relaciones son:

Felícula gaseosa: $\left(\frac{t}{\tau}\right)_{FG} = x_B$

Capa cerizas: $\left(\frac{t}{\tau}\right)_{CC} = 1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B)$

Reacción química: $\left(\frac{t}{\tau}\right)_{RQ} = 1 - (1 - x_B)^{1/3}$

Es decir, habrá que tomar cada uno de los dos puntos y calcular (como τ es constante para ambos puntos):

$$\frac{t_1}{t_2} \quad \} \quad \frac{f(x_B)_1}{f(x_B)_2}$$

según las expresiones de cada etapa. La etapa para la cual:

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{f(x_B)_1}{f(x_B)_2}$$

será la controlante.

La etapa controlante es la película gaseosa, ya que:

$$\frac{t_1}{t_2} = \tau_F = 0,50$$

Por tanto, la expresión del tiempo será:

$$\frac{t}{\tau} = x_B$$

siendo necesario calcular τ según la expresión:

$$\tau = \frac{f_0 R}{3.5 \log C_{eq}} = k_{P6} \frac{R}{C_{eq}}$$

podríamos calcular k_{P6} a partir de los datos de la tabla considerando:

$$k_{P6} = \tau \frac{C_{eq}}{R}$$

Como $t = \tau$ para $X_0 = 1$ se tiene:

$$\tau = 10 \text{ min}$$

$$R = \frac{\Delta P}{2} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

$$C_{eq} = 0,01 \text{ kmol/m}^3$$

$$k_{P6} = 10 \frac{0,01}{1 \cdot 10^{-2}} = 10$$

Por tanto, el valor de τ para la expresión del tiempo será:

$$\tau = 10 \frac{R}{C_{eq}} \quad [\text{kmol, m, min}]$$

Clave problema: CQA07-07

d_p	X_B	t	t1/t2	PG	CC	RQ
2	0,500	5,000	0,50	0,50	0,11	0,21
2	1,000	10,000				
#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluído-sólido
Materia	Control película gaseosa

Suponiendo una reacción de primer orden respecto a **A**, desarrollar una expresión del tiempo que represente la conversión de partículas esféricas de radio **R**(m) en una atmósfera de gas **C_A**(kmol/m³) a partir de los datos siguientes obtenidos en una atmósfera de concentración **C_A** = 0,01 kmol/m³, considerando que se cumple el MND:

d_p (mm)	x_B	t (min)
1	1	4
1,5	1	6

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$Z = 80 \frac{R}{C_{Ag}} \quad [\text{kmol}, \text{m}, \text{min}]$$

Se puede observar que los datos están obtenidos en cada caso para conversión completa ($x_b = 1$). Esto significa que $t = \tau$, por lo que es necesario analizar la dependencia $\tau - d_p$.

Para cada una de las etapas del proceso, las relaciones serán (teniendo en cuenta que $R = d_p/2$):

Felícula gaseosa: $\tau_{fg} = \frac{f_B R}{36 \text{ kg C/g}} = k_{fg} d_p$

Capa cenizas: $\tau_{cc} = \frac{f_B R^2}{66 \text{ De C/g}} = k_{cc} d_p^2$

Reacción química: $\tau_{RR} = \frac{f_B R}{6 \text{ kg C/g}} = k_{RR} d_p$

Es decir, habrá que tomar cada uno de los puntos y calcular:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} \quad \text{y} \quad \frac{f(d_p)_1}{f(d_p)_2}$$

según las expresiones de cada etapa. La etapa para la cual:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{f(d_p)_1}{f(d_p)_2}$$

será la controlante.

En este caso se produce que:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \tau_{fg} = \tau_{RR} = 0,67$$

pero se puede afirmar que la etapa controlante es la reacción química porque para la película gaseosa, hay más

dependen de d_p , lo que introduce un factor adicional sobre el diámetro, siendo generalmente una relación del tipo $\tau \propto R^{1.5 \text{ a } 2.0}$.

Por tanto, la expresión del tiempo será:

$$\frac{\tau}{\tau_0} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$$

siendo necesario calcular τ_0 según la expresión:

$$\tau_0 = \frac{\tau_B R}{b k_s C_{Ag}} = k_{RR} \frac{R}{C_{Ag}}$$

pudiéndose calcular k_{RR} a partir de los datos de la tabla, considerando:

$$k_{RR} = \tau_0 \frac{C_{Ag}}{R}$$

Como los datos se dan para conversión completa ($X_B = 1$) tomando, por ejemplo, el primero de los puntos:

$$\tau = 4 \text{ min}$$

$$R = \frac{d_p}{2} = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$C_{Ag} = 0.01 \text{ kmol/m}^3$$

$$k_{RR} = 4 \frac{0.01}{0.5 \cdot 10^{-3}} = 80$$

Por tanto, el valor de τ_0 para la expresión del tiempo será:

$$\tau_0 = 80 \frac{R}{C_{Ag}} \quad [\text{kmol, m, min}]$$

CQA07-08
3/3

Clave problema: CQA07-08

d_p	X_B	t	tau1/tau2	PG	CC	RQ
1	1	4	0,67	0,67	0,44	0,67
1,5	1	6				
#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema Cinética heterogénea fluido-sólido

Materia Control película gaseosa

La reducción de partículas esféricas de UO_3 a UO_2 se lleva a cabo en una atmósfera uniforme con los siguientes resultados:

t (h)	0,18	0,347	0,453	0,567	0,733
x_B	0,45	0,68	0,8	0,95	0,98

Suponiendo que la reacción sigue un MND, hallar el mecanismo controlante y la ecuación de velocidad que explique este proceso de reducción.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

Etapas controladas: Película gaseosa

$$-r_B' = b \text{ kg C/kg}$$

Considerando aplicable el MND, la relación entre el tiempo y la conversión para cada una de las etapas individuales del proceso global viene dada por las ecuaciones:

$$\text{Película gaseosa: } \frac{1}{b_{pg}} t_{pg} = [x_B]$$

$$\text{Capa cenizas: } \frac{1}{b_{cc}} t_{cc} = \left[1 - 3(1-x_B)^{2/3} + 2(1-x_B) \right]$$

$$\text{Reacción química: } \frac{1}{b_{RQ}} t_{RQ} = \left[1 - (1-x_B)^{1/3} \right]$$

Si se representan los valores de las expresiones entre corchetes frente al tiempo, se obtendría una línea recta si esa etapa fuese controlante.

Realizando dicha representación, que se muestra en la figura, puede observarse que los datos ajustan bien hasta conversiones del 95%, si controlase la película gaseosa. Por tanto, puede establecerse una ecuación de velocidad del tipo:

$$-r_B' = -\frac{1}{S_0} \frac{dN_B}{dt} = b_{pg} C_{pg} = \frac{b_{pg}}{1/\text{kg}}$$

si bien para conversiones muy altas podría haber un cierto grado de contribución, tanto de la capa de cenizas como de la reacción química.

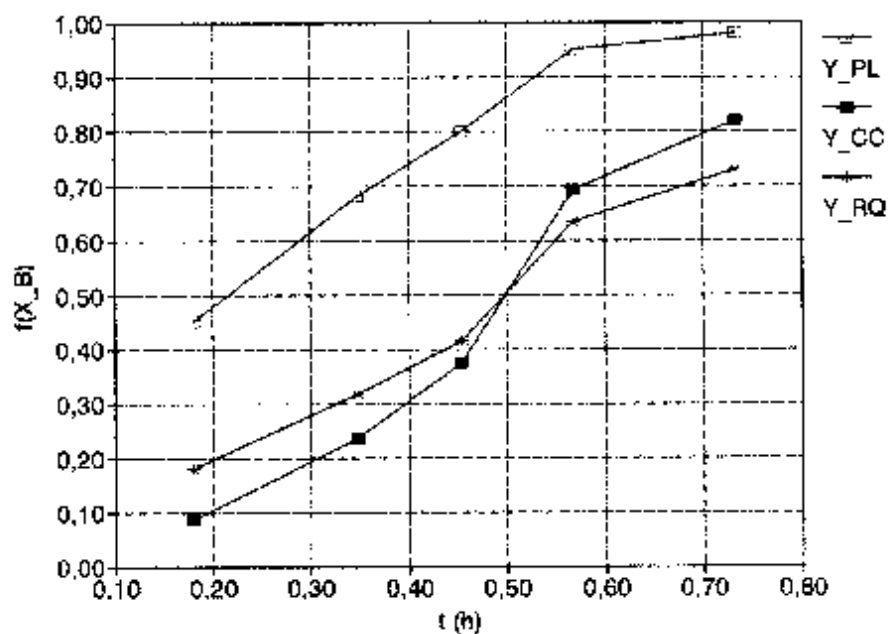
Clave problema: CQA07-09

t (h)	X_B	Y_PL	Y_CC	Y_RQ
0,18	0,45	0,450	0,086	0,181
0,347	0,68	0,680	0,236	0,316
0,453	0,8	0,800	0,374	0,415
0,567	0,95	0,950	0,693	0,632
0,733	0,98	0,980	0,819	0,729

Regression Output:

Constant	0,223874
Std Err of Y Est	0,00922
R Squared	0,998729
No. of Observations	4
Degrees of Freedom	2

X Coefficient(s)	1,282807	Tau = 0,779541
Std Err of Coef.	0,032355	Película Gaseosa



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluido-sólido
Materia	Control capa cenizas

Partículas esféricas de 4 mm se convierten totalmente en producto siguiendo el modelo de núcleo decreciente, en 15 min a 550 °C. La conversión completa tiene lugar en 2 h para partículas de 12 mm a 590 °C. Hallar el tiempo necesario para la conversión completa de partículas de 8 mm a 550 °C.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$t_{8\mu} = 60 \text{ min}$$

Las relaciones del tiempo de conversión completa (τ) con el radio (o el diámetro, d_p) para cada una de las etapas controlantes de una reacción heterogénea fluido-sólido, son:

Película gaseosa: $\tau_{pg} \propto d_p$

Capa cenizas: $\tau_{cc} \propto d_p^2$

Reacción química: $\tau_{eq} \propto d_p$

Por tanto, con los datos disponibles:

$$\tau_1 = 15 \text{ min} \quad d_{p1} = 4 \text{ mm}$$

$$\tau_2 = 120 \text{ min} \quad d_{p2} = 12 \text{ mm}$$

poden calcularse las relaciones:

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{120}{15} = 8$$

$$\frac{d_{p2}}{d_{p1}} = \frac{12}{4} = 3$$

$$\left(\frac{d_{p2}}{d_{p1}}\right)^2 = \left(\frac{12}{4}\right)^2 = 9$$

Según los resultados obtenidos, pueden descartarse como etapas controlantes, tanto la película gaseosa como la reacción química. En cuanto a la capa de cenizas, la relación entre los tiempos de conversión completa y los cuadrados de los tamaños de partícula no es exacta, debido con seguridad a que ambos datos no se han determinado a la misma temperatura: las partículas de 4 mm hubiesen tardado menos de 15 min en convertirse si se hubiese efectuado el experimento a una temperatura 40°C superior;

Q407-10

2/2

por tanto, la relación de tiempos hubiese sido mayor que 8.

Puede afirmarse, pues, que el proceso está controlado por la capa de cenizas.

Utilizando los valores para la temperatura de 550°C se obtendrá para las partículas de 8 mm:

$$\frac{z_{8\text{mm}}}{z_{4\text{mm}}} = \left(\frac{8}{4}\right)^2 = 4$$

y, por tanto:

$$z_{8\text{mm}} = (4)(z_{4\text{mm}}) = (4)(15) = 60 \text{ min}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema Cinética heterogénea fluído-sólido

Materia Control capa cenizas

Suponiendo una reacción de primer orden respecto a **A**, desarrollar una expresión del tiempo que represente la conversión de partículas esféricas de radio **R**(m) en una atmósfera de gas **C_A**(kmol/m³) a partir de los datos siguientes obtenidos en una atmósfera de concentración **C_A** = 0,01 kmol/m³, considerando que se cumple el MND:

d_p (mm)	x_B	t (s)
1	1	200
1,5	1	450

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$Z = 8 \cdot 10^6 \frac{\text{R}^2}{\text{cm}} \quad [\text{kmol}, \mu, \text{s}]$$

Se puede observar que los datos están obtenidos en cada caso para conversión completa ($x_B = 1$). Esto significa que $t = \tau$, por lo que es necesario analizar la dependencia $\tau - dp$.

Para cada una de las etapas del proceso, las relaciones son (teniendo en cuenta que $R = dp/2$):

$$\text{Película gaseosa: } \tau_{pg} = \frac{f_B R}{3 b k_g \text{ kg}} = k_{pg} dp$$

$$\text{Capa cenizas: } \tau_{cc} = \frac{f_B R^2}{6 b D_e \text{ kg}} = k_{cc} dp^2$$

$$\text{Reacción química: } \tau_{rq} = \frac{f_B R}{b k_s \text{ kg}} = k_{rq} dp$$

Es decir, habrá que tomar cada uno de los dos puntos y calcular:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} \quad \text{y} \quad \frac{f(dp)_1}{f(dp)_2}$$

según las expresiones de cada etapa. La etapa para la cual

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{f(dp)_1}{f(dp)_2}$$

será la controlante.

La etapa controlante es la capa de cenizas, ya que:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = cc = 0,44$$

Por tanto, la expresión del tiempo será:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B)$$

siendo necesario calcular τ según la expresión:

$$\tau = \frac{f_2 R^2}{6 b D_{\text{eq}}} = k_{cc} \frac{R^2}{C_{\text{eq}}}$$

podriéndose calcular k_{cc} a partir de los datos de la tabla, considerando

$$k_{cc} = \tau \frac{C_{\text{eq}}}{R^2}$$

Como los datos se dan para conversión completa ($X_B=1$) tomando, por ejemplo, el primero de los puntos:

$$\tau = 200 \text{ s}$$

$$R = \frac{d_p}{2} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$C_{\text{eq}} = 0,01 \text{ kmol/m}^3$$

$$k_{cc} = 200 \frac{0,01}{(0,5 \cdot 10^{-3})^2} = 8 \cdot 10^6$$

por tanto, el valor de τ para la expresión del tiempo será:

$$\tau = 8 \cdot 10^6 \frac{R^2}{C_{\text{eq}}} \quad [\text{kmol, m, s}]$$

Clave problema: CQA07-11

d_p	X_B	t	tau1/tau2	PG	CC	RQ
1	1	200	0,44	0,67	0,44	0,67
1,5	1	450				
#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema Cinética heterogénea fluído-sólido

Materia Control capa cenizas

Suponiendo una reacción de primer orden respecto a **A**, desarrollar una expresión del tiempo que represente la conversión de partículas esféricas de radio **R**(m) en una atmósfera de gas **C_A**(kmol/m³) a partir de los datos siguientes obtenidos en una atmósfera de concentración **C_A** = 0,01 kmol/m³, considerando que se cumple el MND:

d_p (cm)	x_B	t (h)
0,5	0,5	1
0,5	0,9	5

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$Z = 14.530 \frac{R^2}{\text{cm}^2} \quad [\text{kmol}, \text{m}, \text{h}]$$

Se puede observar que los datos están obtenidos en cada caso a $dp = cte$, por lo que es necesario analizar la dependencia $t - x_B$.

Para cada una de las etapas del proceso, las relaciones son:

Película gaseosa: $\left(\frac{t}{\delta}\right)_{pg} = x_B$

Capa cenizas: $\left(\frac{t}{\delta}\right)_{cc} = 1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B)$

Reacción química: $\left(\frac{t}{\delta}\right)_{rq} = 1 - (1 - x_B)^{1/3}$

Es decir, habrá que tomar cada uno de los dos puntos y calcular (como δ es constante para ambos puntos)

$$\frac{t_1}{t_2} \quad \text{y} \quad \frac{f(x_B)_1}{f(x_B)_2}$$

según las expresiones de cada etapa. La etapa para la cual:

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{f(x_B)_1}{f(x_B)_2}$$

será la controlante.

La etapa controlante es la capa de cenizas, ya que:

$$\frac{t_1}{t_2} = cc = 0,20$$

por tanto, la expresión del tiempo será:

$$\frac{t}{\delta} = 1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B)$$

siendo necesario calcular δ según la expresión:

$$\delta = \frac{p_B R^2}{6 \delta_{cc} C_{cc}} = k_{cc} \frac{R^2}{C_{cc}}$$

podríamos calcular k_{cc} a partir de los datos de la tabla, considerando:

$$k_{cc} = Z \frac{C_{ag}}{R^2}$$

El valor de Z puede obtenerse aplicando, por ejemplo, al primero de los datos de la tabla la relación:

$$Z = \frac{t}{1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B)}$$

$$t = 1 \text{ h}$$

$$x_B = 0,5$$

$$Z = \frac{1}{1 - 3(1 - 0,5)^{2/3} + 2(1 - 0,5)} = 9,1 \text{ h}$$

y por tanto, con

$$R = \frac{d_p}{2} = 0,25 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

$$C_{ag} = 0,01 \text{ kmol/m}^3$$

se tendrá:

$$k_{cc} = 9,1 \frac{0,01}{(0,25 \cdot 10^{-2})^2} = 14.530$$

Por tanto, el valor de Z para la expresión del tiempo será:

$$Z = 14.530 \frac{R^2}{C_{ag}} \quad [\text{kmol, m, h}]$$

CQA07-12
3/3

Clave problema: CQA07-12

d_p	X_B	t	t1/t2	PG	CC	RQ
0,5	0,5	1	0,20	0,56	0,20	0,39
0,5	0,9	5				
#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluído-sólido
Materia	Control reacción química

Dos muestras de pequeño tamaño de un sólido se introducen en un horno de atmósfera constante donde permanecen durante 1 h. En estas condiciones las partículas de 4 mm obtienen el 57,8% de conversión, mientras que las de 2 mm alcanzan el 87,5%.

a) Hallar el mecanismo de conversión de los sólidos.

b) Hallar el tiempo necesario para la conversión completa de partículas de 1 mm en el horno en cuestión.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

- a.) Etapa controlante del mecanismo: Reacción química
- b.) $z = 14$

a) las relaciones t/τ con la conversión, x_B , para cada una de las etapas controlantes de una reacción heterogénea fluido-sólido son:

Película gaseosa: $\left(\frac{t}{\tau}\right)_{pg} = x_B$

Capa cenizas: $\left(\frac{t}{\tau}\right)_{cc} = 1 - 3(1-x_B)^{2/3} + 2(1-x_B)$

Reacción química: $\left(\frac{t}{\tau}\right)_{rr} = 1 - (1-x_B)^{1/3}$

Como se dan dos conversiones para $t = 14$, puede obtenerse para cada resistencia controlante la relación entre los dos valores correspondientes de τ , τ_1 y τ_2 . Como en cualquiera de los casos, $\tau \propto R^n$ ($n=1$ para la película gaseosa y la reacción química y $n=2$ para la capa de cenizas), se produce que:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^n$$

la etapa será controlante.

$$\left. \begin{array}{l} x_{B1} = 0,58 \quad R_1 = 4 \text{ mm} \\ x_{B2} = 0,875 \quad R_2 = 2 \text{ mm} \end{array} \right\} \frac{R_1}{R_2} = 2$$

Película gaseosa:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{\tau_1} = 0,58 \\ \frac{1}{\tau_2} = 0,875 \end{array} \right\} \frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{0,58}{0,875} = 0,663$$

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{1}{0,663} = 1,5 \neq 2 : \text{ la etapa no es controlante}$$

DA07-13

2/2

Capa cenizas:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{b_1} &= 1 - 3(1 - 0,58)^{2/3} + 2(1 - 0,58) = 0,158 \\ \frac{1}{b_2} &= 1 - 3(1 - 0,875)^{2/3} + 2(1 - 0,875) = 0,50 \end{aligned} \right\} \frac{b_2}{b_1} = \frac{0,158}{0,50} = 0,316$$

$$\frac{b_1}{b_2} = \frac{1}{0,316} = 3,16 \neq 2^2 = 4 : \text{esta etapa no es controlante}$$

Reacción química:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{b_1} &= 1 - (1 - 0,58)^{1/3} = 0,25 \\ \frac{1}{b_2} &= 1 - (1 - 0,875)^{1/3} = 0,5 \end{aligned} \right\} \frac{b_2}{b_1} = \frac{0,25}{0,5} = 0,5$$

$$\frac{b_1}{b_2} = \frac{1}{0,5} = 2 : \text{esta etapa es la controlante}$$

b.) De los datos obtenidos de la etapa de reacción química:

$$b_1 = \frac{1}{0,25} = 4$$

como $b \propto R$

$$b_1 = k R_1$$

y al ser $R_1 = 4 \text{ mm}$

$$k = \frac{4}{4} = 1 \frac{\text{h}}{\text{mm}}$$

Por tanto, si la partícula es de 1 mm:

$$b = k \cdot R = (1)(1) = 1 \text{ h}$$

será el tiempo de conversión completa.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluído-sólido
Materia	Control reacción química

Suponiendo una reacción de primer orden respecto a **A**, desarrollar una expresión del tiempo que represente la conversión de partículas esféricas de radio **R**(m) en una atmósfera de gas **C_A**(kmol/m³) a partir de los datos siguientes obtenidos en una atmósfera de concentración **C_A** = 0,01 kmol/m³, considerando que se cumple el MND:

d_p (cm)	x_B	t (h)
1	0,5	1
1	1	5

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$b = 10 \frac{R}{C_{Ag}} \quad [\text{kmol}, \text{m}^3, \text{h}]$$

Se puede observar que los datos están obtenidos en cada caso a $dp = cte$, por lo que es necesario analizar la dependencia $t - x_B$.

Para cada una de las etapas del proceso, las relaciones son:

Película gaseosa: $\left(\frac{t}{b}\right)_{pg} = x_B$

Capa cenizas: $\left(\frac{t}{b}\right)_{cc} = 1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B)$

Reacción química: $\left(\frac{t}{b}\right)_{rq} = 1 - (1 - x_B)^{1/3}$

Es decir, habrá que tomar cada uno de los dos puntos y calcular (como b es constante para ambos puntos):

$$\frac{t_1}{t_2} \quad \text{y} \quad \frac{f(x_B)_1}{f(x_B)_2}$$

según las expresiones de cada etapa. La etapa para la cual:

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{f(x_B)_1}{f(x_B)_2}$$

será la controlante.

La etapa controlante es la reacción química, ya que:

$$\frac{t_1}{t_2} = RQ = 0,20$$

Por tanto, la expresión del tiempo será:

$$\frac{t}{b} = 1 - (1 - x_B)^{1/3}$$

siendo necesario calcular b según la expresión:

$$b = \frac{f_B R}{b_{es} C_{ag}} = k_{rq} \frac{R}{C_{ag}}$$

podriéndose calcular k_{RR} a partir de los datos de la tabla, considerando:

$$k_{RR} = \beta \frac{C_{ag}}{R}$$

Como $t = \beta$ para $x_B = 1$ se tiene:

$$\beta = 5 \text{ h}$$

$$R = \frac{dP}{Z} = 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

$$C_{ag} = 0,01 \text{ kmol/m}^3$$

$$k_{RR} = 5 \frac{0,01}{0,5 \cdot 10^{-7}} = 10$$

Por tanto, el valor de β para la expresión del tiempo es:

$$\beta = 10 \frac{R}{C_{ag}} \quad [\text{kmol, m, h}]$$

CQA07-14
3/3

Clave problema: CQA07-14

d_p	X_B	t	t1/t2	PG	CC	RQ
1	0,500	1,000	0,20	0,50	0,11	0,21
1	1,000	5,000				
#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética heterogénea fluido-sólido
Materia	Control reacción química

Suponiendo una reacción de primer orden respecto a **A**, desarrollar una expresión del tiempo que represente la conversión de partículas esféricas de radio **R**(m) en una atmósfera de gas **C_A**(kmol/m³) a partir de los datos siguientes obtenidos en una atmósfera de concentración **C_A** = 0,01 kmol/m³, considerando que se cumple el MND:

a)

d_p (mm)	r_c (mm)	t (h)
3	1,1	3
2	0,6	3

b)

d_p (cm)	r_c (cm)	t (h)
3	1,2	3
1	0,2	3

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$a.) \quad z = 75 \frac{R}{C_{ag}} \quad [\text{kmol}, \text{m}, \text{h}]$$

$$b.) \quad z = 10 \frac{R}{C_{ag}} \quad [\text{kmol}, \text{m}, \text{h}]$$

Se puede observar que los datos están obtenidos en cada caso a $t = \text{cte}$, por lo que es necesario analizar la dependencia $dp - r_c$.

Para cada una de las etapas del proceso, las relaciones son:

Reacción gaseosa:
$$\begin{cases} \left(\frac{t}{b}\right)_{pg} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = 1 - \left(\frac{2r_c}{dp}\right)^3 \\ b_{pg} = \frac{f_B R}{3 b k_g \text{Cag}} = k_{pg} dp \end{cases}$$

$$\frac{t}{k_{pg} dp} = 1 - \left(\frac{2r_c}{dp}\right)^3$$

Capa cenizas:
$$\begin{cases} \left(\frac{t}{b}\right)_{cc} = 1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = 1 - 3\left(\frac{2r_c}{dp}\right)^2 + 2\left(\frac{2r_c}{dp}\right)^3 \\ b_{cc} = \frac{f_B R^2}{6 b D_c \text{Cag}} = k_{cc} dp^2 \end{cases}$$

$$\frac{t}{k_{cc} dp^2} = 1 - 3\left(\frac{2r_c}{dp}\right)^2 + 2\left(\frac{2r_c}{dp}\right)^3$$

Reacción química:
$$\begin{cases} \left(\frac{t}{b}\right)_{rq} = 1 - \left(\frac{r_c}{dp}\right) = 1 - \left(\frac{2r_c}{dp}\right) \\ b_{rq} = \frac{f_B R}{b k_s \text{Cag}} = k_{rq} dp \end{cases}$$

$$\frac{t}{k_{rq} dp} = 1 - \left(\frac{2r_c}{dp}\right)$$

Es decir, teniendo en cuenta que $t = \text{cte}$, habrá que tomar cada uno de los dos puntos y calcular:

$$\frac{f(dp)_2}{f(dp)_1} \quad \text{y} \quad \frac{f(r_c)_1}{f(r_c)_2}$$

según las expresiones de cada etapa (obsérvese que las relaciones son inversas). La etapa para la cual:

$$\frac{f(dp)_2}{f(dp)_1} = \frac{f(rc)_1}{f(rc)_2}$$

será la controlante.

Se puede observar que en ambos casos la etapa controlante es la reacción química, ya que es la única etapa para la que se cumple la ecuación anterior.

Por tanto, la expresión del tiempo será:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - x_B)^{1/3}$$

siendo necesario calcular τ según la expresión:

$$\tau = \frac{f_B R}{b k_{eq} C_{ag}} = k_{eq} \frac{R}{C_{ag}}$$

probiéndose calcular k_{eq} a partir de los datos de la tabla, considerando:

$$k_{eq} = \tau \frac{C_{ag}}{R}$$

El valor de τ puede obtenerse aplicando, por ejemplo, al primero de los datos de cada tabla la relación:

$$\tau = \frac{t}{1 - \frac{rc}{R}}$$

a.)

$$t = 3 \text{ h}$$

$$r_c = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$R = \frac{dP}{2} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$Z = \frac{3}{1 - \frac{1,1 \cdot 10^{-3}}{1,5 \cdot 10^{-3}}} = 11,25 \text{ h}$$

y, por tanto, con $C_{Ag} = 0,01 \text{ kmol/m}^3$, se tendrá:

$$k_{RR} = 11,25 \frac{0,01}{1,5 \cdot 10^{-3}} = 75$$

Así pues, el valor de Z para la expresión del tiempo será:

$$Z = 75 \frac{R}{C_{Ag}} \quad [\text{kmol, m, h}]$$

b.)

$$t = 3 \text{ h}$$

$$r_c = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

$$R = \frac{dP}{2} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$Z = \frac{3}{1 - \frac{1,2 \cdot 10^{-2}}{1,5 \cdot 10^{-2}}} = 15 \text{ h}$$

y, por tanto, con $C_{Ag} = 0,01 \text{ kmol/m}^3$, se tendrá:

$$k_{RR} = 15 \frac{0,01}{1,5 \cdot 10^{-2}} = 10$$

Así pues, el valor de Z para la expresión del tiempo será:

$$Z = 10 \frac{R}{C_{Ag}} \quad [\text{kmol, m, h}]$$

CQA07-15
4/4

Clave problema: CQA07-15

Apartado	d_p	r_c	t
a)	3	1,1	3
	2	0,6	3
#####	#####	#####	#####
	3	1,2	3
b)	1	0,2	3
#####	#####	#####	#####

	PG		CC		RQ	
Apartado	f(d_p)	f(r_c)	f(d_p)	f(r_c)	f(d_p)	f(r_c)
	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	0,67	0,77	0,44	0,50	0,67	0,67
#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####
b)	0,33	0,52	0,11	0,16	0,33	0,33
#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluido-sólido
Materia	Control reacción química

El componente gaseoso **A** a $0,05 \text{ kmol/m}^3$ y el sólido **B** a 200 kmol/m^3 reaccionan siguiendo el mecanismo de núcleo decreciente, obteniéndose un producto sólido:



Desarrollar una ecuación de velocidad que explique la conversión del sólido de tamaño **R** (m) a la temperatura **T** (K) a partir de los siguientes datos:

d_p (cm)	T (°C)	x_B	t (h)
1	327	1	5
2	353	1	5
2	327	1	10

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_B' = 3,54 \cdot 10^6 e^{-\frac{10.014}{T}}$$

Las relaciones del tiempo de conversión completa, τ (tiempo para $x_0 = 1$) con el radio (o el diámetro, d_p) para cada una de las etapas controlantes de una reacción heterogénea fluido-sólido son:

Película gaseosa: $\tau_{pg} \propto d_p$

Capa cenizas: $\tau_{cc} \propto d_p^2$

Reacción química: $\tau_{ra} \propto d_p$

Con los datos disponibles para 327°C :

$$\tau_1 = 5 \text{ h} \quad d_p = 1 \text{ cm}$$

$$\tau_2 = 10 \text{ h} \quad d_p = 2 \text{ cm}$$

podan calcularse las relaciones:

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{10}{5} = 2$$

$$\frac{d_{p2}}{d_{p1}} = \frac{2}{1} = 2$$

$$\left(\frac{d_{p2}}{d_{p1}}\right)^2 = \left(\frac{2}{1}\right)^2 = 4$$

Según los resultados obtenidos, puede descartarse como etapa controlante la capa de cenizas.

Si se consideran los datos de $d_p = 2 \text{ cm}$ a dos temperaturas:

$$T_1 = 327^\circ\text{C} \quad \tau = 10 \text{ h}$$

$$T_2 = 353^\circ\text{C} \quad \tau = 5 \text{ h}$$

se puede observar cualitativamente que, al aumentar la temperatura sólo un 8%, el tiempo de conversión completa disminuye un 50%, o bien la velocidad aumenta en dicha proporción. Esta fuerte dependencia de la velocidad del proceso

con la temperatura regiere el control de la reacción química, ya que la difusión a través de la película gaseosa no depende tan fuertemente de la temperatura.

Si sólo se considera controlante la etapa de reacción química, la ecuación cinética puede expresarse de la forma:

$$-r_B' = -\frac{1}{S_0} \frac{dN_B}{dt} = b k_s C_{ag} = \frac{b C_{ag}}{\frac{1}{k_s}}$$

Para el tiempo de conversión completa se tendrá en este caso la ecuación:

$$\tau_{RD} = \frac{f_B R}{b k_s C_{ag}}$$

Utilizando los datos de $d_p = 2 \mu\text{m}$, se tendrá:

$$f_B = 200 \text{ kmol/m}^3$$

$$b = 1 \text{ (estequiometría)}$$

$$R = 10^{-2} \mu\text{m}$$

$$C_{ag} = 0,05 \text{ kmol/m}^3$$

Por tanto, para $T_1 = 327^\circ\text{C} = 600 \text{ K}$:

$$k_{s1} = \frac{f_B R}{b C_{ag}} \cdot \frac{1}{\tau_1} = \frac{(200)(10^{-2})}{(1)(0,05)} \cdot \frac{1}{10} = 4 \frac{\text{m}}{\text{h}}$$

y para $T_2 = 353^\circ\text{C} = 626 \text{ K}$:

$$k_{s2} = \frac{f_B R}{b C_{ag}} \cdot \frac{1}{\tau_2} = \frac{(200)(10^{-2})}{(1)(0,05)} \cdot \frac{1}{5} = 8 \frac{\text{m}}{\text{h}}$$

Si, por otra parte, se considera una relación del coeficiente cinético con la temperatura del tipo Arrhenius:

CRAD-16
3/3

$$k_2 = k_0 e^{-E/RT}$$

podría pensar:

$$\frac{k_{s2}}{k_{s1}} = e^{\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$
$$\frac{8}{4} = e^{\frac{E}{R} \left(\frac{1}{600} - \frac{1}{626} \right)}$$

de donde, siendo $R = 1,987 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$.

$$E = 19.897 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Para obtener el factor de frecuencia, k_0 , se hace:

$$k_{s2} = k_0 e^{-\frac{E}{RT_2}}$$

de donde:

$$k_0 = k_{s2} e^{\frac{E}{RT_2}} = 8 \cdot e^{\frac{19.897}{(1.987)(626)}} = 7,08 \cdot 10^7 \frac{\text{m}}{\text{h}}$$

quedando, en definitiva:

$$k_s = 7,08 \cdot 10^7 \cdot e^{-\frac{19.897}{RT}}$$

que substituido en la ecuación cinética (considerando que $b=1$ y $C_{Ag} = 0,05 \text{ kmol/m}^3$):

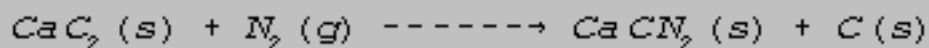
$$-r_B' = -\frac{1}{S_0} \frac{dN_B}{dt} = (1)(0,05)(7,08 \cdot 10^7) e^{-\frac{19.897}{RT}}$$

$$-r_B' = 3,54 \cdot 10^6 e^{-\frac{19.897}{RT}}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluido-sólido
Materia	Control reacción química

El carburo cálcico reacciona con el nitrógeno siguiendo el mecanismo de núcleo decreciente, obteniéndose cianamida y carbón según se indica a continuación:



Utilizando nitrógeno a 1 atm, Yagi y Kunii (1961) obtuvieron los siguientes datos:

d_p (mm)	T (°C)	(h)
0,2	1.060	10
0,2	1.100	3
0,4	1.100	6

Desarrollar una ecuación de velocidad que represente la nitrogenación de las partículas de radio **R** (mm) en el margen de temperaturas 1060 - 1100 °C.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r'_B = 2,69 \cdot 10^{15} f_B \text{ Cg} e^{-\frac{56,450}{T}}$$

Las relaciones del tiempo de conversión completa (τ) con el radio (o el diámetro, d_p) para cada una de las etapas controlantes de una reacción heterogénea fluido-sólido son:

Película gaseosa: $\tau_{pg} \propto d_p$

Capa cenizas: $\tau_{cc} \propto d_p^2$

Reacción química: $\tau_{rq} \propto d_p$

Con los datos disponibles para 1100°C :

$$\tau_1 = 3 \text{ h} \quad d_{p1} = 0,2 \text{ mm}$$

$$\tau_2 = 6 \text{ h} \quad d_{p2} = 0,4 \text{ mm}$$

podrían calcularse las relaciones:

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{6}{3} = 2$$

$$\frac{d_{p2}}{d_{p1}} = \frac{0,4}{0,2} = 2$$

$$\left(\frac{d_{p2}}{d_{p1}}\right)^2 = \left(\frac{0,4}{0,2}\right)^2 = 4$$

Según los resultados obtenidos puede descartarse como etapa controlante la capa de cenizas.

Si se consideran los datos de $d_p = 0,2 \text{ mm}$ a dos temperaturas:

$$T_1 = 1060^\circ\text{C} \quad \tau_1 = 10 \text{ h}$$

$$T_2 = 1110^\circ\text{C} \quad \tau_2 = 3 \text{ h}$$

se puede observar cualitativamente que, al aumentar la temperatura sólo un 5%, el tiempo de conversión completa disminuye un 70%, o bien la velocidad aumenta en dicha proporción. Esta fuerte dependencia de la velocidad del proceso con la temperatura requiere el control de la reacción química.

ya que la difusión a través de la película gaseosa no depende tan fuertemente de la temperatura.

Si sólo se considera controlando la etapa de reacción química, la ecuación cinética puede expresarse de la forma:

$$-r_B' = -\frac{1}{S_0} \frac{dN_B}{dt} = b k_s C_{Ag} = \frac{b C_{Ag}}{\frac{1}{k_s}}$$

Para este caso, el tiempo de conversión completa se expresa como:

$$\tau_{RR} = \frac{f_B R}{b k_s C_{Ag}}$$

Utilizando los dos datos de $d_p = 0,2 \text{ mm}$, se obtiene:

f_B : desconocido

$b = 1$ (estequiometría)

$$R = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$$

$$C_{Ag} = \frac{P_{N_2}}{R T} = \frac{1}{(0,082) T} = \frac{12,20}{T}$$

$$\text{siendo } \begin{cases} P_{N_2} = 1 \text{ atm} \\ R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \end{cases}$$

Por tanto, para $T = 1.060^\circ\text{C} = 1.333 \text{ K}$:

$$\frac{k_{s1}}{f_B} = \frac{R}{b \tau_{R1} C_{Ag1}} = \frac{(1 \cdot 10^{-4})(1.333)}{(1)(10)(12,20)} = 1,09 \cdot 10^{-3}$$

y para $T = 1.110^\circ\text{C} = 1.373 \text{ K}$:

$$\frac{k_{s2}}{f_B} = \frac{R}{b \tau_{R2} C_{Ag2}} = \frac{(1 \cdot 10^{-4})(1.373)}{(1)(3)(12,20)} = 3,75 \cdot 10^{-3}$$

Si, por otra parte, se considera una relación del coeficiente cinético con la temperatura, del tipo Arrhenius:

$$k_s = k_0 e^{-E/RT}$$

podrá ponerse:

$$\frac{k_{s2}}{k_{s1}} = e^{\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = \frac{k_{s2}/f_B}{k_{s1}/f_B}$$

A lo que:

$$\frac{3,75 \cdot 10^{-3}}{1,09 \cdot 10^{-3}} = e^{\frac{E}{R} \left(\frac{1}{1333} - \frac{1}{1373} \right)}$$

de donde, siendo $R = 1,987 \text{ cal/mol} \cdot K$:

$$E = 112.167 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Para obtener el factor de frecuencia se hace:

$$\frac{k_{s2}}{f_B} = \frac{k_0}{f_B} e^{-\frac{E}{RT_2}}$$

de donde:

$$\frac{k_0}{f_B} = \frac{k_{s2}}{f_B} e^{\frac{E}{RT_2}} = 3,75 \cdot 10^{-3} e^{\frac{112.167}{(1,987)(1373)}} = 2,69 \cdot 10^{15} \frac{\text{m}^3/\text{s}}{\text{mol}/\text{m}^3}$$

quedando, en definitiva:

$$k_s = 2,69 \cdot 10^{15} f_B e^{-\frac{112.167}{RT}}$$

que sustituida en la ecuación cinética dará:

$$-r_B' = -\frac{1}{S_0} \frac{dN_B}{dt} = 2,69 \cdot 10^{15} f_B \text{ Cas } e^{-\frac{112.167}{RT}}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluído-sólido

Materia	Control reacción química

Se investiga una reacción gas-sólido no catalítica, que puede explicarse según el MND, midiendo el tiempo requerido para la conversión completa del sólido **B** en función del diámetro de partícula. Los resultados son como sigue:

Díametro de partícula (mm)	0,063	0,125	0,25
Tiempo para conversión completa (min)	5	10	20

Si la resistencia a la difusión de la fase gaseosa alrededor de la partícula es despreciable, ¿qué mecanismo controla la velocidad de reacción?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

La velocidad de reacción está controlada por la reacción química.

Supuesto el MND, las relaciones del tiempo de conversión completa (τ) con el radio (o el diámetro, d_p) para cada una de las etapas controlantes de una reacción heterogénea fluido-sólido son:

$$\begin{aligned}\text{Película gaseosa:} & \quad \tau_{pg} \propto d_p \\ \text{Capa cenizas:} & \quad \tau_{cc} \propto d_p^2 \\ \text{Reacción química:} & \quad \tau_{rq} \propto d_p\end{aligned}$$

Representando los datos experimentales $\tau-d_p$ se obtiene una recta, lo que indica que $\tau \propto d_p$. Como se considera despreciable la resistencia de la película gaseosa, puede deducirse que la etapa controlante del proceso es la reacción química.

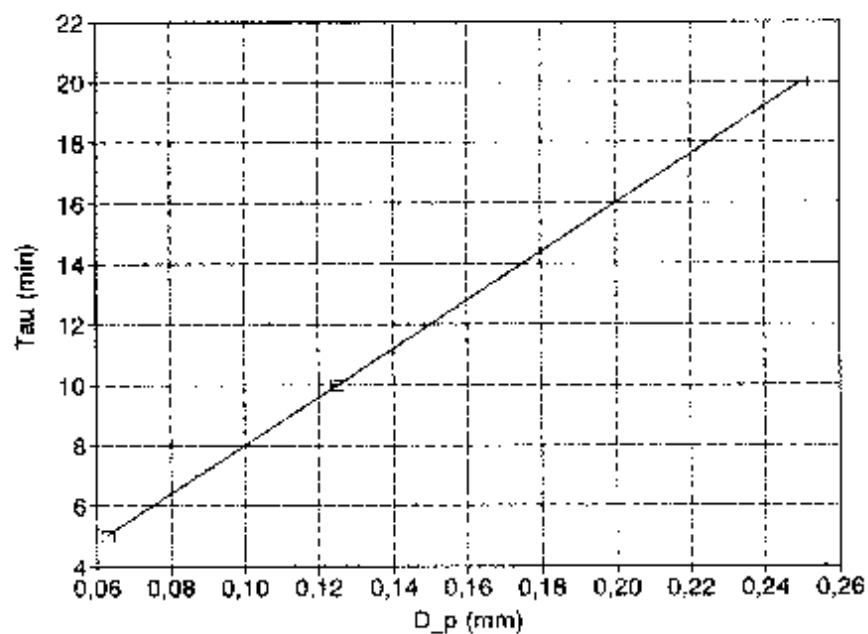
Clave problema: CQA07-18

Tau (min)	D _p (mm)	(Tau (min))
5	0,063	5,011
10	0,125	9,983
20	0,25	20,006

Regression Output:

Constant	-0,04005
Std Err of Y Est	0,02143
R Squared	0,999996
No. of Observations	3
Degrees of Freedom	1

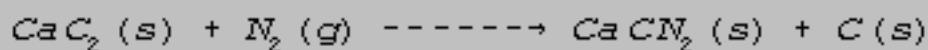
X Coefficient(s)	80,18296
Std Err of Coef.	0,159085



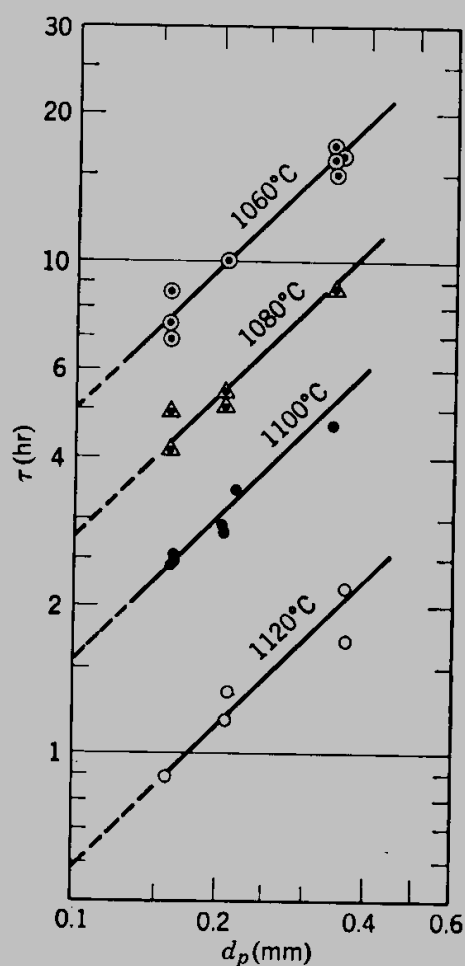
CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluido-sólido
Materia	Control reacción química

El carburo cálcico reacciona con nitrógeno puro de acuerdo con la siguiente ecuación:



El tamaño de las partículas permanece constante y los tiempos necesarios para la conversión total de las partículas individuales se indican en la siguiente **Figura**:



Aplicando el modelo de núcleo decreciente, determinar el coeficiente cinético.

NOTAS:

La densidad del sólido es de $2,29 \text{ g/cm}^3$ y en todos los casos se utiliza nitrógeno puro a 1 atm de presión.

Los pesos atómicos de los elementos implicados son: C = 12; N = 14; Ca = 40.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

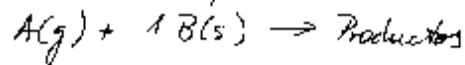
[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$k_s = 7,83 \cdot 10^{22} \cdot e^{-\frac{65.497}{T}}$$

se trata de una reacción del tipo:



considerándose válido el MND.

La figura relaciona el tiempo necesario para la conversión completa (τ) con el tamaño inicial de las partículas (d_p) a cuatro temperaturas diferentes en una escala doble logarítmica. Como se obtienen cuatro rectas paralelas, cada una de ellas debe seguir una función del tipo:

$$\log \tau = \log A + B \log d_p$$

o, lo que es lo mismo:

$$\tau = A \cdot d_p^B$$

siendo A una función de la temperatura.

Para obtener el exponente B se toman los puntos de una cualquiera de las rectas y se realiza un ajuste por regresión lineal para calcular su pendiente. Así, para la recta de 1.100°C se puede construir la tabla:

$\tau(\text{s})$:	1,5	3,0	4,5	6,0
$d_p(\mu\text{m})$:	0,1	0,2	0,3	0,4

Calculada la pendiente de la recta log-log correspondiente, aquella resulta ser la unidad ($B=1$), por lo que resulta que:

$$\tau \propto R$$

y puede considerarse que la etapa controlante del proceso es la reacción química.

Para el control de la reacción química se tiene que:

$$\tau = \frac{f_B R}{b k_s C_g}$$

y se puede calcular el coeficiente cinético despejando de esta ecuación:

$$k_s = \frac{f_B}{b C_{Ag}} \cdot \frac{P}{z} = \frac{f_B}{2 b C_{Ag}} \cdot \frac{dp}{z}$$

Siendo:

$$f_B = 2,29 \left[\frac{g}{cm^3} \right] \cdot \frac{1}{64} \left[\frac{mol}{g} \right] \cdot 1000 \left[\frac{cm^3}{l} \right] = 35,78 \frac{mol}{l}$$

$$b = 1 \text{ (estequiometría)}$$

$$C_{Ag} = \frac{P_{H_2}}{R \cdot T} = \frac{1}{(0,082) T} = \frac{12,195}{T}$$

$$[R = 0,082 \frac{atm \cdot l}{mol \cdot K}]$$

se tendrá:

$$k_s = \frac{35,78}{(2)(1)(12,195)} \cdot T \frac{dp}{z} = 1,467 T \frac{dp}{z}$$

Con ayuda de la gráfica puede calcularse el valor de k_s para las diferentes temperaturas tomando cualquier valor de dp (ya que dp/z es constante a temperatura constante). Así, tomando valores para $dp = 0,1 \text{ atm}$:

$T(^{\circ}C)$	$T(K)$	$z(h)$	$k_s(\frac{m}{h})$
1.120	1.393	0,6	340,6
1.100	1.373	1,6	125,9
1.080	1.353	2,8	70,9
1.060	1.333	5,0	39,1

Considerando ahora una relación del tipo Arrhenius del coeficiente cinético con la temperatura:

$$k_s = (k_s)_0 e^{-E/RT}$$

es decir:

$$\ln k_s = \ln (k_s)_0 - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$$

Representando los valores de $\ln k_s$ frente a los inversos de la temperatura se obtiene por regresión lineal (0,9777):

$$\begin{array}{ll} \text{p.e.: } 65.497 & \text{de donde } [R = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}]: E = 130.142 \text{ cal/mol} \\ \text{o.o.: } 52.715 & \text{de donde } (k_s)_0 = 7,83 \cdot 10^{22} \text{ min}^{-1} \end{array}$$

Siendo, por tanto, la expresión final del coeficiente cinético:

$$k_s = 7,83 \cdot 10^{22} e^{-\frac{130142}{2T}}$$

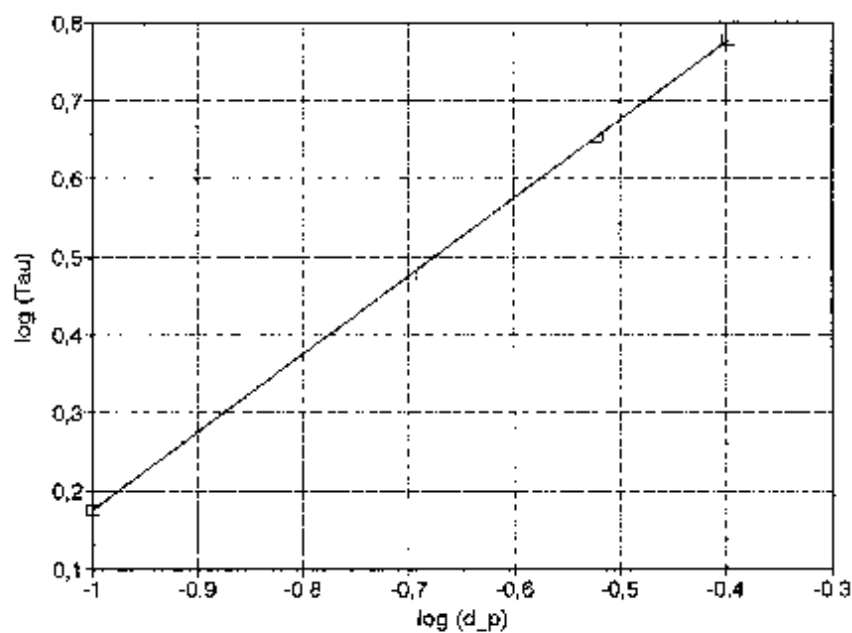
Clave problema: CQA07-19

Tau (h)	d_p (mm)	log (Tau)	log (d_p)	(log (Tau))
1,5	0,1	0,176091	-1,000	0,176
3	0,2	0,477121	-0,699	0,477
4,5	0,3	0,653213	-0,523	0,653
6	0,4	0,778151	-0,398	0,778

Regression Output:

Constant	1,1760913
Std Err of Y Est	3,511E-16
R Squared	1
No. of Observations	4
Degrees of Freedom	2

X Coefficient(s)	t
Std Err of Coef.	7,76E-16

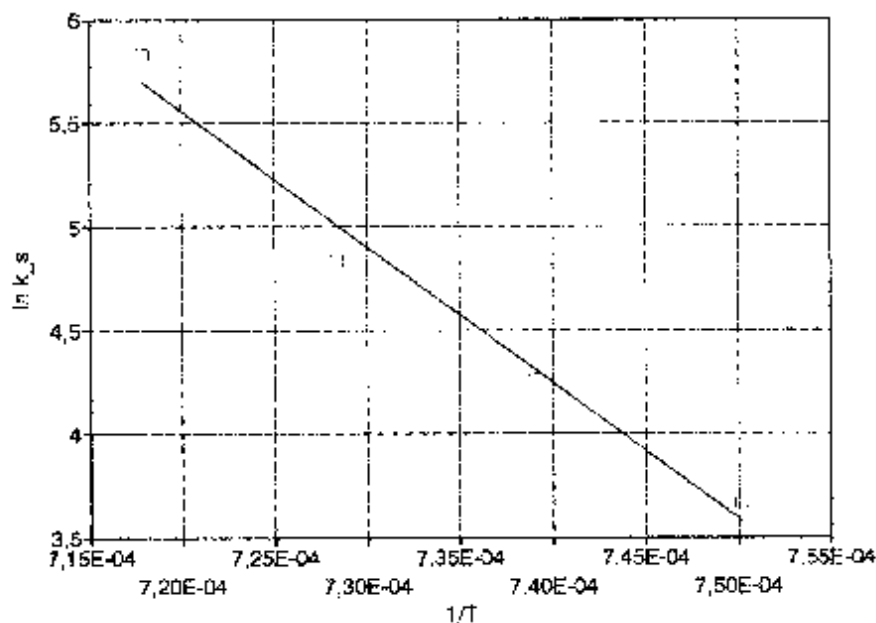


Clave problema: CQA07-19

T (°C)	d_p(mm) 0,1 T (K)	Tau (h)	k_s (mm/h)	ln k_s	1/T	(ln k_s)
1120	1393	0,6	340,589	5,830676	0,000718	5,696215
1100	1373	1,6	125,887	4,835384	0,000728	5,011312
1080	1353	2,8	70,888	4,261095	0,000739	4,306161
1060	1333	5	39,110	3,666384	0,00075	3,57985

Regression Output:

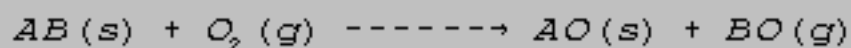
Constant	52,714801	k_so = 7,83E+22 (mm/h)
Std Err of Y Est	0,1710983	
R Squared	0,9770134	
No. of Observations	4	
Degrees of Freedom	2	
X Coefficient(s)	-85496,9	E = 130,142 (cal/mol)
Std Err of Coef.	7103,841	



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluído-sólido
Materia	Control reacción química

La siguiente reacción heterogénea no catalítica gas-sólido se lleva a cabo con partículas sólidas de distinto tamaño en el seno de aire a 1 atm y 500 K:



El sólido es **AB** puro (peso molecular: 100 g/mol) de densidad 5,12 g/cm³ y al oxidarse se forma una ceniza rígida porosa no desmoronable de **AO**. En este experimento se han obtenido los siguientes datos:

Radio de las partículas (μ)	Tiempo necesario para conversión completa (min)
50	5
100	10
200	20

¿Qué indican los datos con respecto a la cinética de la reacción?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

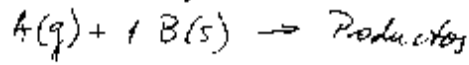
[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

Cinética controlada por la reacción química:

$$k_5 = 0,1 \text{ s}^{-1}$$

Se trata de una reacción del tipo:



Supuesto el NVD, si se representan los datos de los tiempos necesarios para la conversión completa (2) frente al tamaño inicial de las partículas (1) se obtiene una recta, a saber:

$$\tau \propto R$$

por lo que puede considerarse que la etapa controlante del proceso es la reacción química.

Para el control de la reacción química se tiene que:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{b k_s C_{Ag}}$$

y se puede calcular el coeficiente cinético dejando de esta ecuación:

$$k_s = \frac{\rho_B}{b C_{Ag}} \cdot \frac{R}{\tau}$$

Siendo:

$$\rho_B = 5,12 \left[\frac{g}{cm^3} \right] \cdot \frac{1}{100} \left[\frac{mol}{g} \right] \cdot 1000 \left[\frac{cm^3}{l} \right] = 51,2 \frac{mol}{l}$$

$$b = 1 \quad (\text{estequiometría})$$

$$C_{Ag} = \frac{P_{O_2}}{R \cdot T} = \frac{(0,21)}{(0,082)(500)} = 5,12 \cdot 10^{-3} \frac{mol}{l}$$

$$\left[\begin{array}{l} 21\% \text{ de } O_2 \text{ en el aire} \\ R = 0,082 \frac{atm \cdot l}{mol \cdot K} \\ T = 500 K \end{array} \right]$$

$$\frac{R}{\tau} = 10 \left[\frac{\mu}{min} \right] \cdot 10^{-6} \left[\frac{m}{\mu} \right] = 10^{-5} \frac{m}{min}$$

Se obtiene:

$$k_s = \frac{51,2}{(1)(5,12 \cdot 10^{-3})} \cdot 10^{-5} = 0,1 \frac{m}{min}$$

CQA07-20
e/2

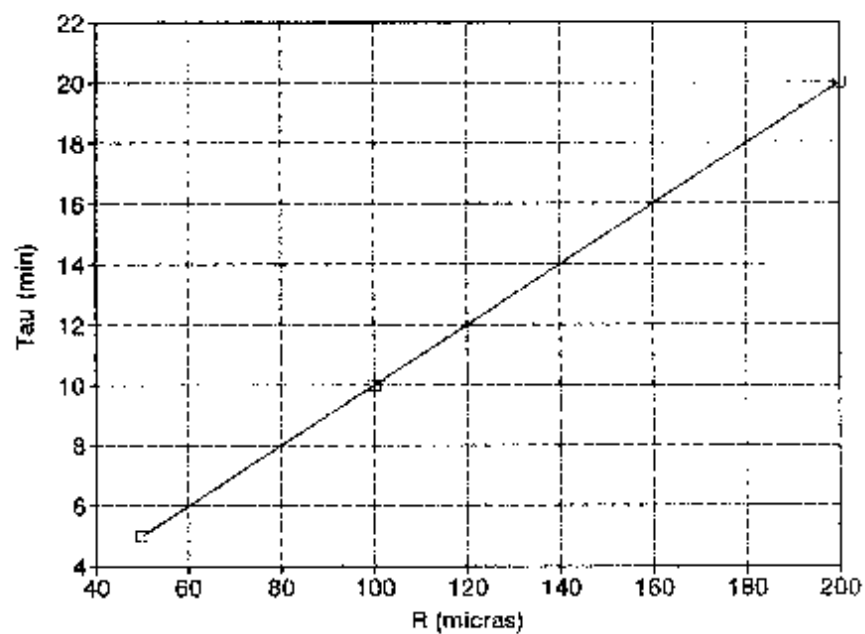
Clave problema: CQA07-20

Tau (min)	R (micras)	(Tau (min))
5	50	5,000
10	100	10,000
20	200	20,000

Regression Output:

Constant	-7,1E-15
Std Err of Y Est	6,6E-15
R Squared	1
No. of Observations	3
Degrees of Freedom	1

X Coefficient(s)	0,1
Std Err of Coef.	6,11E-17



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema Cinética heterogénea fluído-sólido

Materia Control reacción química

En un experimento sobre tostación de partículas esféricas de blenda con aire se obtuvieron los siguientes datos a 900 °C y 1 atm:

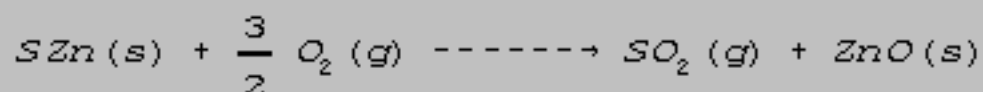
		$d_p = 0,5 \text{ mm}$	
$d_p \text{ (mm)}$	(s)	t/	$x_B \text{ (%)}$
0,5	325	0,2	48,8
0,2	130	0,5	87,5
0,1	65	0,8	99,2

¿Qué conclusiones pueden deducirse de estos datos sobre la cinética de la reacción?

NOTAS:

Durante la tostación el tamaño de las partículas sólidas permanece inalterado, ajustándose el proceso de forma aproximada al modelo de núcleo decreciente.

El sólido puede suponerse compuesto por SZn puro, de densidad 4,13 g/cm³, siendo la reacción que se produce:



Los pesos atómicos de los elementos implicados son: S = 32; Zn = 65,5.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

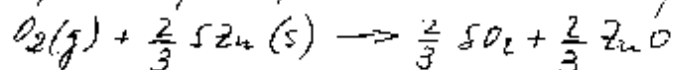
[Página 4](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

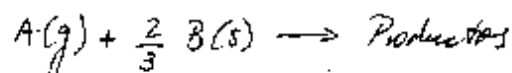
Etape controlante: Réaction chimique

$$k_5 = 0,0224 \text{ m/s}$$

La reacción que se produce, puede ponerse también de la forma:



Es decir, del tipo:



Supuesto el MVD, si se representan los datos de los tiempos necesarios para la conversión completa (2) frente al tamaño inicial de las partículas, se obtiene una recta, es decir:

$$\tau \propto d_p$$

por lo que puede considerarse, por esta parte, que la etapa controlante del proceso es la reacción química.

Para el control de la reacción química se tiene que:

$$\tau = \frac{f_0 R}{b k_s a_g}$$

Análogamente la relación entre el tiempo y la conversión viene dada por la ecuación:

$$\frac{\tau}{\tau_0} = 1 - (1 - x_B)^{1/3}$$

Por tanto, representando los datos obtenidos para $d_p = 0.5 \text{ mm}$ en la forma $\tau/\tau_0 - (1 - x_B)^{1/3}$ se debería obtener también una recta, como efectivamente sucede. Ello corrobora la conclusión obtenida del análisis del primer grupo de datos.

Puede obtenerse ahora el coeficiente cinético de la reacción química despejándolo de la expresión del tiempo de conversión completa, es decir:

$$k_s = \frac{f_0}{b a_g} \cdot \frac{R}{\tau}$$

Siendo:

$$f_B = 4,13 \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] \cdot \frac{1}{97,5} \left[\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right] 1000 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{L}} \right] = 42,36 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$b = \frac{2}{3} \quad (\text{estequiometría})$$

$$C_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{RT} = \frac{0,21}{(0,082)(1173)} = 2,18 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\left[\begin{array}{l} 21\% \text{ de } O_2 \text{ en el aire} \\ R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \\ T = 900^\circ\text{C} = 1173 \text{ K} \end{array} \right]$$

$$\frac{R}{b} = \frac{1}{2} \quad \frac{dp}{b} = \frac{1}{2} \frac{1}{650} = 7,69 \cdot 10^{-4} \left[\frac{\text{mm}}{\text{s}} \right] \cdot 10^{-3} \left[\frac{\text{L}}{\text{mm}} \right] = 7,69 \cdot 10^{-7} \frac{\text{L}}{\text{s}}$$

se tendrá:

$$k_s = \frac{42,36}{\left(\frac{2}{3}\right)(2,18 \cdot 10^{-3})} \cdot 7,69 \cdot 10^{-7} = 0,0224 \frac{\text{L}}{\text{s}}$$

CQA07-21
3/4

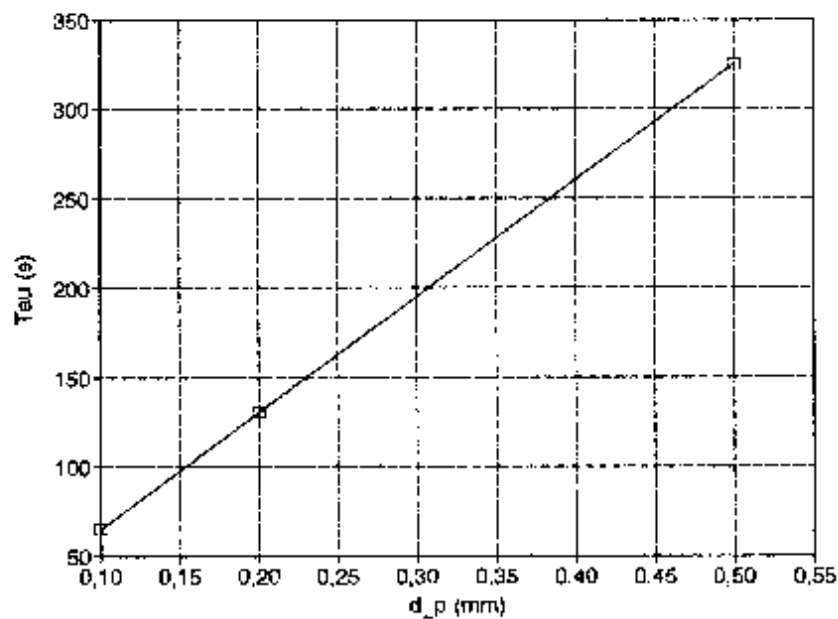
Clave problema: CQA07-21

Tau (s)	d_p (mm)	(Tau (s))
325	0,5	325,000
130	0,2	130,000
65	0,1	65,000

Regression Output:

Constant	-1,3E-13
Std Err of Y Est	1,3E-13
R Squared	1
No. of Observations	3
Degrees of Freedom	1

X Coefficient(s)	650
Std Err of Coef.	4,43E-13



CQA07-21
4/4

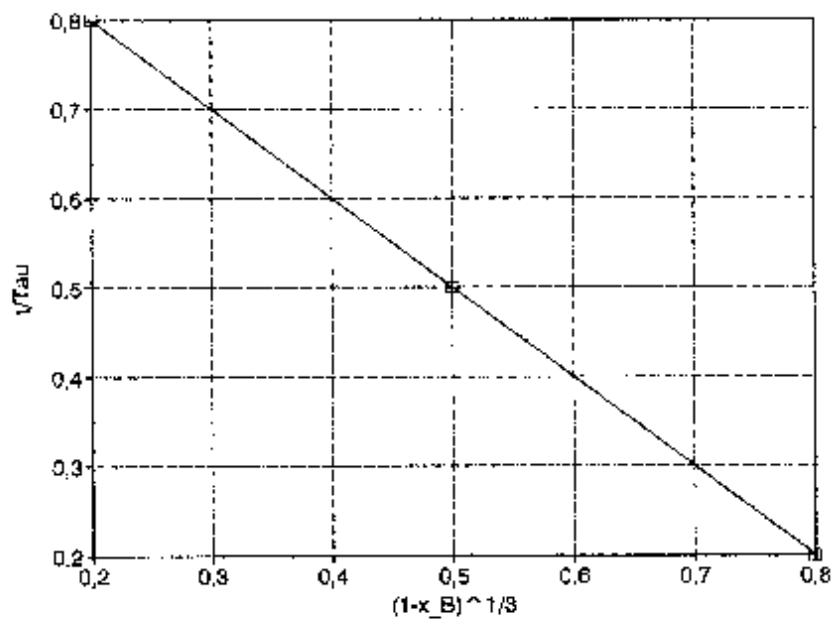
Clave problema: CQA07-21

$d_p = 0,5 \text{ mm}$				
t/τ	$x_B (\%)$	x_B	$(1-x_B)^{1/3}$	(t/τ)
0,2	48,8	0,488	0,8	0,2
0,5	87,5	0,875	0,5	0,5
0,8	99,2	0,992	0,2	0,8

Regression Output:

Constant	1
Std Err of Y Est	4,58E-16
R Squared	1
No. of Observations	3
Degrees of Freedom	1

X Coefficient(s)	-1
Std Err of Coef.	1,08E-15

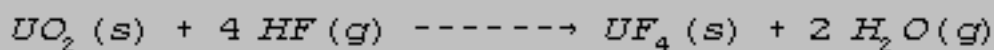


CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema Cinética heterogénea fluido-sólido

Materia Control dos etapas

El dióxido de uranio es atacado por el ácido fluorhídrico obteniéndose tetrafluoruro de uranio:



Utilizando partículas esféricas de UO_2 en una atmósfera uniforme, se obtuvieron los siguientes datos:

t (min)	4	12	25	35	42
x_B	0,32	0,64	0,875	0,96	0,99

El examen visual de las partículas sólidas que han reaccionado parcialmente sugiere que la reacción sigue el MND. Hallar el mecanismo y la ecuación de velocidad que explique esta reacción.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

Mecanismo: Control de la capa de cenizas

$$-r_B = \frac{b C_A g}{\frac{R - r_c}{4\pi R D_e r_c}}$$

2017-20

1/3

Considerando aplicable el MND, la relación entre el tiempo y la conversión para cada una de las etapas individuales del proceso global viene dada por las ecuaciones:

$$\text{Película gaseosa: } \frac{1}{876} t_{pg} = [x_B]$$

$$\text{Capa cenizas: } \frac{1}{8_{cc}} t_{cc} = [1 - 3(1-x_B)^{2/3} + 2(1-x_B)]$$

$$\text{Reacción química: } \frac{1}{8_{rq}} t_{rq} = [1 - (1-x_B)^{1/3}]$$

Si se representan los valores de las expresiones ante corchetes frente al tiempo, se obtendría una línea recta si esa etapa fuese controlante.

Realizando dicha representación, que se muestra en la Figura, puede observarse que los datos ajustan bien, tanto si controla la capa de cenizas como si lo hiciese la reacción química.

Para distinguir entre estos dos mecanismos se tendrá en cuenta que el último dato de la tabla está obtenido a $x_B = 0,99 \approx 1$, es decir, que:

$$t \approx \tau = 42 \text{ min}$$

Teniendo en cuenta el mejor ajuste del control de la capa de cenizas y que a partir de una correlación lineal se obtiene la pendiente:

$$8_{cc} = 44,8 \text{ min}$$

Puede afirmarse con buena certeza, que éste es el mecanismo que controla la velocidad de reacción, siendo la ecuación cinética, por:

$$-r_B = -\frac{dN_B}{dt} = \frac{b C_A}{4\pi R D_e r_c}$$

Clave problema: CQA07-22

t (min)	X_B	Y_PL	Y_CC	Y_RQ
4	0,32	0,320	0,040	0,121
12	0,64	0,640	0,202	0,289
25	0,875	0,875	0,500	0,500
35	0,96	0,960	0,729	0,658
42	0,99	0,990	0,881	0,785

Regression Output:

Constant	-0,05664
Std Err of Y Est	0,00745
R Squared	0,999663
No. of Observations	5
Degrees of Freedom	3

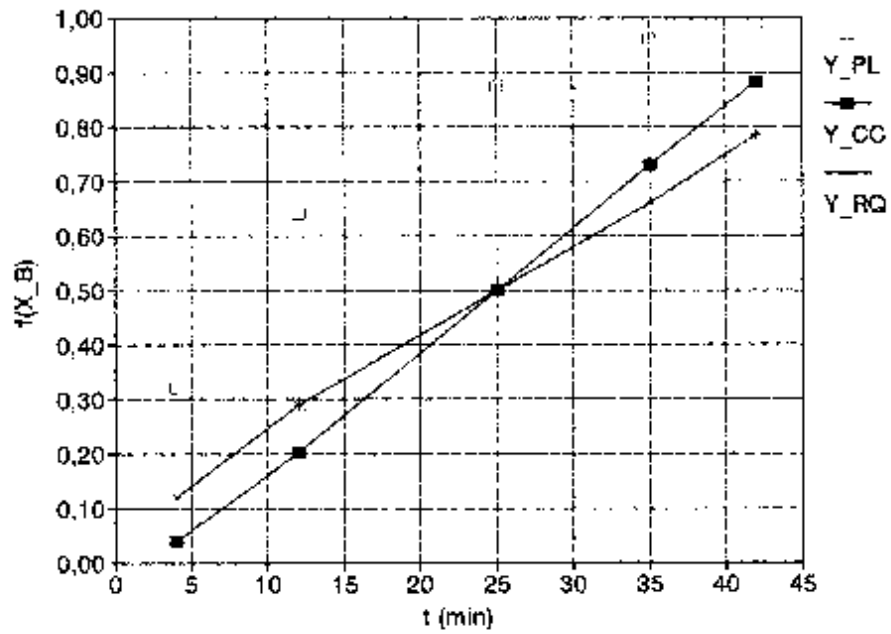
X Coefficient(s)	0,022331	Tau =	44,78088
Std Err of Coef.	0,000237		Capa Ceniza

Regression Output:

Constant	0,066581
Std Err of Y Est	0,013835
R Squared	0,998021
No. of Observations	5
Degrees of Freedom	3

X Coefficient(s)	0,017109	Tau =	58,44726
Std Err of Coef.	0,00044		Reacción Química

Clave problema: CQA07-22



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética heterogénea fluído-sólido
Materia	Control dos etapas

Al doblar el tamaño de partícula (de **R** a **2R**) el tiempo hasta llegar a conversión completa se triplica. ¿Cuál es la contribución de la difusión a través de las cenizas en la resistencia global que controla el proceso para partículas de un tamaño:

a) R ?

b) 2R ?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$\begin{array}{l} a.) \quad cc : 50\% \\ b.) \quad cc : 66\% \end{array}$$

Tal como está planteado el problema, se considera nulo el MVD y despreciable la resistencia de la película gaseosa. Los tiempos de conversión completa de cada una de las otras etapas en función del tamaño de partícula son:

Capa cenizas: $\tau_{cc} = \frac{f_0 R^2}{6 b D_{e,ag}} = k_{cc} R^2$

Reacción química: $\tau_{rq} = \frac{f_0 R}{6 k_s c_{ag}} = k_{rq} R$

$$\tau_{TOTAL} = \tau_{cc} + \tau_{rq} = k_{cc} R^2 + k_{rq} R$$

a.) Si al doblar el tamaño de partícula el tiempo de conversión completa se triplica, se podrá probar:

$$\tau'_{cc} = k_{cc} 4 R^2$$

$$\tau'_{rq} = k_{rq} 2 R$$

$$\tau'_{TOTAL} = 3 \tau_{TOTAL} = 4 k_{cc} R^2 + 2 k_{rq} R$$

o bien:

$$\tau_{TOTAL} = \frac{4}{3} k_{cc} R^2 + \frac{2}{3} k_{rq} R$$

Iguando las expresiones de τ_{TOTAL} :

$$k_{cc} R^2 + k_{rq} R = \frac{4}{3} k_{cc} R^2 + \frac{2}{3} k_{rq} R$$

operando:

$$k_{cc} \left(1 - \frac{4}{3}\right) R^2 = k_{rq} \left(\frac{2}{3} - 1\right) R$$

es decir:

$$k_{cc} R^2 = k_{rq} R$$

o bien:

$$\tau_{cc} = \tau_{rq}$$

Ecuación que demuestra que, para que se cumplan las condiciones indicadas, ambas contribuciones han de ser iguales, o lo que es lo mismo, la contribución de la

capa de cenizas a la resistencia global, para partículas de tamaño R , es del 50%

b.) Si la contribución de cada etapa es del 50%, para las partículas de tamaño R se podrá poner, al ser:

$$\tau_{cc} = \tau_{er} = \tau$$

$$\tau = k_{cc} R^2$$

$$\tau = k_{er} R$$

comparando estas ecuaciones con las que se obtienen para una partícula de $2R$:

$$\tau'_{cc} = k_{cc} 4R^2$$

$$\tau'_{er} = k_{er} 2R$$

$$\frac{\tau'_{cc}}{\tau} = \frac{k_{cc} 4R^2}{k_{cc} R^2} = 4 \quad \text{o bien} \quad \tau'_{cc} = 4\tau$$

$$\frac{\tau'_{er}}{\tau} = \frac{k_{er} 2R}{k_{er} R} = 2 \quad \text{o bien} \quad \tau'_{er} = 2\tau$$

Por tanto:

$$\tau'_{TOTAL} = 4\tau + 2\tau = 6\tau$$

Contribución de la capa de cenizas:

$$cc = \frac{4\tau}{6\tau} = 0,66 = 66\%$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluido-sólido
Materia	Control dos etapas

Una partícula sólida esférica de tamaño d_p reacciona con un gas siguiendo el MND. La partícula se convierte totalmente en producto sólido en $t = 200$ min, y en el proceso de conversión las etapas de difusión a través de las cenizas y de reacción contribuyen en un 50% cada una a la resistencia global.

Hallar el tiempo necesario para alcanzar las condiciones que se señalan a continuación y la resistencia relativa debido a la difusión a través de las cenizas:

- a) Para alcanzar la conversión completa de partículas de tamaño $4d_p$.
- b) Para alcanzar la conversión completa de partículas de tamaño $d_p/4$.
- c) Para alcanzar el 87,5% de conversión de partículas del tamaño d_p .
- d) Para alcanzar el 27,1% de conversión de partículas del tamaño d_p .

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

a.) $t = 2.000 \text{ min}$
 $cc : 80\%$

b.) $t = 31,25 \text{ min}$
 $cc : 20\%$

c.) $t = 100 \text{ min}$
 $cc : 50\%$

d.) $t = 12,8 \text{ min}$
 $cc : 21,9\%$

Tal como está planteado el problema, se considera válido el MND y despreciable la resistencia de la película gaseosa. Los tiempos de conversión completa para cada una de las otras etapas en función del tamaño de la partícula son:

$$\text{Capa cenizas: } \tau_{cc} = \frac{f_B R^2}{6 b_5 \text{lag}} = \frac{f_B d_p^2}{24 b_5 \text{lag}} = k_{cc} d_p^2$$

$$\text{Reacción química: } \tau_{rq} = \frac{f_B R}{6 b_5 \text{lag}} = \frac{f_B d_p}{24 b_5 \text{lag}} = k_{rq} d_p$$

Si la conversión completa se produce a $\tau = 200 \text{ min}$ y cada una de las etapas contribuye en un 50% a la resistencia global, puede afirmarse que:

$$\tau_{cc} = 100 \text{ min para } d_p$$

$$\tau_{rq} = 100 \text{ min para } d_p$$

Por otro lado, las ecuaciones que relacionan el tiempo transcurrido con la conversión para cada una de las etapas son:

$$\text{Capa cenizas: } \left(\frac{t}{\tau}\right)_{cc} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$$

$$\text{Reacción química: } \left(\frac{t}{\tau}\right)_{rq} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$$

Como ambas etapas se producen en serie, el tiempo total transcurrido para una conversión X_B , se calculará como:

$$t_{\text{total}} = t_{cc} + t_{rq}$$

a) Si la partícula es de tamaño $4 dp$, comparando los tiempos de conversión completa de cada etapa:

Capa cenizas:

$$100 = k_{cc} dp^2$$

$$\tau'_{cc} = k_{cc} 16 dp^2$$

dividiendo:

$$\frac{\tau'_{cc}}{100} = 16 \quad \text{de donde} \quad \tau'_{cc} = 1600 \text{ min}$$

Reacción química:

$$100 = k_{rq} dp$$

$$\tau'_{rq} = k_{rq} 4 dp$$

dividiendo:

$$\frac{\tau'_{rq}}{100} = 4 \quad \text{de donde} \quad \tau'_{rq} = 400 \text{ min}$$

Tiempo de conversión total:

$$\tau'_{\text{TOTAL}} = \tau'_{cc} + \tau'_{rq} = 1600 + 400 = 2.000 \text{ min}$$

Contribución de las cenizas:

$$cc = \frac{1600}{2.000} = 0,8 = 80\%$$

b.) Si la partícula es de tamaño $dp/4$, comparando los tiempos de conversión completa de cada etapa:

Capa cenizas:

$$100 = k_{cc} dp^2$$

$$\tau''_{cc} = k_{cc} \frac{dp^2}{16}$$

dividiendo:

$$\frac{\tau''_{cc}}{100} = \frac{1}{16} \quad \text{de donde} \quad \tau''_{cc} = 6,25 \text{ min}$$

CRAD7-24
3/4

Reacción química:

$$100 = k_{RQ} dp$$

$$\tau_{RQ}' = k_{RQ} \frac{dp}{4}$$

dividiendo:

$$\frac{\tau_{RQ}''}{100} = \frac{1}{4} \quad \text{de donde } \tau_{RQ}'' = 25 \text{ min}$$

Tiempo de conversión total:

$$\tau_{\text{TOTAL}}'' = \tau_{CC}'' + \tau_{RQ}'' = 6,25 + 25 = 31,25 \text{ min}$$

Contribución de las cenizas:

$$CC = \frac{6,25}{31,25} = 0,2 = 20\%$$

c) Como para las partículas de tamaño dp , $\tau_{CC} = \tau_{RQ} = 100 \text{ min}$, los tiempos de cada etapa para alcanzar la conversión del 87,5% serán:

$$\begin{aligned} t_{CC} &= 100 \left[1 - 3(1 - 0,875)^{2/3} + 2(1 - 0,875) \right] = (100)(0,5) = \\ &= 50 \text{ min} \end{aligned}$$

$$t_{RQ} = 100 \left[1 - (1 - 0,875)^{1/3} \right] = (100)(0,5) = 50 \text{ min}$$

Luego:

$$t_{\text{TOTAL}} = t_{CC} + t_{RQ} = 50 + 50 = 100 \text{ min}$$

Contribución de las cenizas:

$$CC = \frac{50}{100} = 0,5 = 50\%$$

d.) Como para las partículas de tamaño dp , $\tau_{CC} = \tau_{RQ} = 100 \text{ min}$, los tiempos de cada etapa para alcanzar la conversión del 27,1% serán:

CGAD7-24
4/4

$$t'_{cc} = 100 \left[1 - 3(1 - 0,271)^{2/3} + 2(1 - 0,271) \right] = (100)(0,028) = 2,8 \text{ min}$$

$$t'_{RQ} = 100 \left[1 - (1 - 0,271)^{1/3} \right] = (100)(0,1) = 10 \text{ min}$$

Luego:

$$t'_{TOTAL} = t'_{cc} + t'_{RQ} = 2,8 + 10 = 12,8 \text{ min}$$

Contribución de las cenizas:

$$CC = \frac{2,8}{12,8} = 0,219 = 21,9\%$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluído-sólido
Materia	Control dos etapas

Hallar la contribución relativa en tanto por ciento de la difusión a través de las cenizas respecto a la resistencia global para la reacción:



a) Para una conversión completa de partículas de 1 cm de radio.

b) Para el 48,8% de conversión de partículas de 1 cm de radio.

NOTAS: Esta reacción sigue un mecanismo del tipo MND, con $D_e = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ y $k_s = 0,01 \text{ m/s}$.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

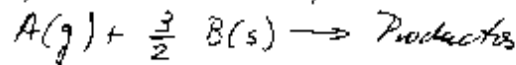
[Página 1](#)

a.) $CC = 94\%$

b.) $RQ = 6\%$

La contribución relativa sólo depende del tamaño de las partículas, por lo que no se verá afectada por el grado de conversión.

la reacción que se produce es de la forma:



Considerándose válido el RND.

La resistencia total del proceso puede expresarse en función del coeficiente cinético efectivo, k_e , de la forma:

$$\frac{1}{k_e} = \frac{1}{3k_g} + \frac{R}{6De} + \frac{1}{k_s}$$

Según RND planteado el problema, y al no haber datos de k_g , se considerará despreciable la resistencia de la película gaseosa, por lo que:

$$\frac{1}{k_e} = \frac{R}{6De} + \frac{1}{k_s}$$

Para partículas de $1\mu m = 10^{-6}m$ de radio:

$$\begin{aligned}\frac{1}{k_e} &= \frac{10^{-2}}{(6)(10^{-6})} + \frac{1}{0,01} = 1666,7 + 100 = \\ &= 1766,7\end{aligned}$$

Contribuciones:

$$CC = \frac{1666,7}{1766,7} = 0,94 = 94\%$$

$$RQ = \frac{100}{1766,7} = 0,06 = 6\%$$

a) b.) La contribución relativa de cada una de las etapas del proceso global sólo depende del tamaño de las partículas, por lo que no se verá afectado por el grado de conversión.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluído-sólido
Materia	Control dos etapas

Partículas esféricas de 4,8 mm de diámetro son convertidas completamente en producto en 100 min bajo la acción de un gas, siguiendo el MND y siendo $D_e = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ y $k_s = 0,01 \text{ m/s}$.

- a) Hallar la contribución de la difusión a través de las cenizas a la resistencia global.
- b) Hallar para partículas de tamaño $d_p = 9,6 \text{ mm}$.
- c) Hallar t para una conversión del 87,5% de partículas de 2,4 mm de diámetro.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

a.) $CC = 0,8$
 $RQ = 0,2$

b.) $\theta_{9,6} = 360,3 \text{ min}$

c.) $t = 15 \text{ min}$

Según el MND, la resistencia total de este proceso puede expresarse en función del coeficiente cinético efectivo, k_e , de la forma:

$$\frac{1}{k_e} = \frac{1}{3k_g} + \frac{R}{6De} + \frac{1}{k_s}$$

Según está planteado el problema, y al no haber datos de k_g , se considerará despreciable la resistencia de la película gaseosa, por lo que:

$$\frac{1}{k_e} = \frac{R}{6De} + \frac{1}{k_s}$$

a.) Cálculo de las resistencias:

Capa cenizas: $R = \frac{4,8}{2} \text{ mm} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

$$\frac{R}{6De} = \frac{2,4 \cdot 10^{-3}}{(6)(10^{-6})} = 400 \frac{\text{s}}{\text{m}}$$

Resistencia granular

$$\frac{1}{k_s} = \frac{1}{0,01} = 100 \frac{\text{s}}{\text{m}}$$

Resistencia total:

$$\frac{1}{k_e} = 400 + 100 = 500 \frac{\text{s}}{\text{m}}$$

$$k_e = 2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Contribuciones:

$$C.C. = \frac{400}{500} = 0,8 = 80\%$$

$$R.R. = 20\%$$

b.) Según los datos del problema, para las partículas de 4,8 mm ($R = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}$), el tiempo de conversión total en función del coeficiente cinético efectivo se podrá poner como:

$$\tau_{4,8} = \frac{f_B R}{b_{\text{Cag}}} \approx \frac{f_B}{b_{\text{Cag}}} \cdot \frac{2,4 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}}$$

de donde:

$$\frac{f_B}{b_{\text{Cag}}} = \frac{(100)(2 \cdot 10^{-3})}{2,4 \cdot 10^{-3}} = 83,33$$

Para las partículas de 9,6 mm ($R = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}$), el coeficiente cinético efectivo será:

$$\frac{1}{k_e} = \frac{4,8 \cdot 10^{-3}}{(6)(10^{-6})} + \frac{1}{0,01} = 900 \frac{\text{s}}{\text{m}}$$

$$k_e = 1,11 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Y, por tanto, el tiempo de conversión completa valdrá:

$$\tau_{9,6} = \frac{f_B}{b_{\text{Cag}}} \cdot \frac{R}{k_e} = 83,33 \frac{4,8 \cdot 10^{-3}}{1,11 \cdot 10^{-3}} = 360,3 \text{ min}$$

c.) Para las partículas de 2,4 mm ($R = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$), el coeficiente cinético efectivo será:

$$\frac{1}{k_e} = \frac{1,2 \cdot 10^{-3}}{(6)(10^{-6})} + \frac{1}{0,01} = 300 \frac{\text{s}}{\text{m}}$$

$$k_e = 3,33 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Y, por tanto, el tiempo de conversión completa valdrá:

$$\tau_{2,4} = \frac{f_B}{b_{\text{Cag}}} \cdot \frac{R}{k_e} = 83,33 \frac{1,2 \cdot 10^{-3}}{3,33 \cdot 10^{-3}} = 30,0 \text{ min}$$

CQA07-26
3/3

La contribución de cada una de las etapas al proceso global será:

$$CC = \frac{200}{300} = 0,66$$

$$RQ = \frac{100}{300} = 0,33$$

La relación entre t/τ y la conversión para las dos etapas consideradas será:

Capa catalítica: $\left(\frac{t}{\tau}\right)_{cc} = 1 - 3(1-x_B)^{2/3} + 2(1-x_B)$

Reacción química: $\left(\frac{t}{\tau}\right)_{rq} = 1 - (1-x_B)^{1/3}$

Como ambas etapas se producen en serie:

$$t_{TOTAL} = t_{cc} + t_{rq}$$

$$t_{TOTAL} = [1 - 3(1-x_B)^{2/3} + 2(1-x_B)] \tau_{cc} + [1 - (1-x_B)^{1/3}] \tau_{rq}$$

Para $x_B = 0,875$:

$$t_{TOTAL} = 0,50 \tau_{cc} + 0,5 \tau_{rq}$$

Dividiendo por el tiempo de conversión completa total, calculado como $\tau_{2,4}$:

$$t_{TOTAL} = 0,5 \left(\frac{\tau_{cc}}{\tau_{2,4}}\right) \tau_{2,4} + 0,5 \left(\frac{\tau_{rq}}{\tau_{2,4}}\right) \tau_{2,4}$$

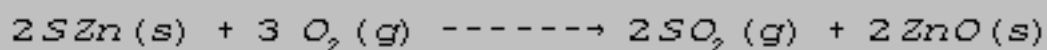
Los factores entre paréntesis representan la contribución de cada etapa al proceso global, por lo que:

$$\begin{aligned} t_{TOTAL} &= (0,5)(0,66)(30) + (0,5)(0,33)(30) = 10 + 5 = \\ &= 15 \text{ min} \end{aligned}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluído-sólido
Materia	Control dos etapas

Partículas esféricas de sulfuro de zinc ($\rho_B = 4,13 \text{ g/cm}^3 = 42.500 \text{ mol/m}^3$) son tostadas en una corriente que contiene el 8% de oxígeno a 1 atm y 900 °C ($C_A = 0,83 \text{ mol/m}^3$), de acuerdo con la siguiente estequiometría y un coeficiente de velocidad $k_s = 0,02 \text{ m/s}$:



Suponiendo que la reacción tiene lugar siguiendo el MND y que $D_e = 810^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, calcular el tiempo necesario para la conversión de los sólidos y hallar la contribución en tanto por ciento de la difusión a través de las cenizas y de la etapa de reacción sobre la resistencia global, cuando:

a) El tamaño de partícula es $d_p = 2 \text{ cm}$.

b) El tamaño de partícula es $d_p = 2 \text{ mm}$.

c) El tamaño de partícula es $d_p = 0,1 \text{ mm}$.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

a.) $\tau = 55,1 \text{ h}$

CC : 81%

RQ : 19%

b.) $\tau = 1,52 \text{ h}$

CC : 29%

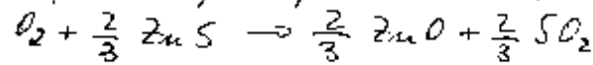
RQ : 71%

c.) $\tau = 3,27 \text{ min}$

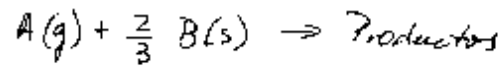
CC : 2%

RQ : 98%

La reacción que se produce puede ponerse de la forma:



Es decir, del tipo:



considerándose válido el MVD.

La resistencia total del proceso puede expresarse en función del coeficiente cinético efectivo, k_e , de la forma:

$$\frac{1}{k_e} = \frac{1}{3k_g} + \frac{R}{6De} + \frac{1}{k_s}$$

Según está planteado el problema, y al no haber datos de k_g , se considerará despreciable la resistencia de la película gaseosa, por lo que:

$$\frac{1}{k_e} = \frac{R}{6De} + \frac{1}{k_s}$$

El tiempo necesario para la conversión completa puede expresarse en función del coeficiente cinético efectivo de la forma:

$$\tau = \frac{f_B R}{6k_e C_{Ag}} = \frac{f_B}{2bC_{Ag}} \cdot \frac{dp}{k_e}$$

Siendo:

$$f_B = 42.500 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

$$b = \frac{2}{3} \text{ (stequiometría)}$$

$$C_{Ag} = 0.83 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

se tendrá:

$$\tau = \frac{42.500}{(2)(\frac{2}{3})(0.83)} \cdot \frac{dp}{k_e} = 3.84 \cdot 10^4 \frac{dp}{k_e}$$

Por otro lado, la resistencia de la etapa de reacción química es:

$$\frac{1}{k_s} = \frac{1}{0,02} = 50 \frac{s}{m}$$

a.) Para $d_p = 2 \text{ cm}$ ($R = 0,01 \text{ m}$):

$$\frac{R}{6De} = \frac{0,01}{(6)(8 \cdot 10^{-6})} = 208,33 \frac{s}{m}$$

Resistencia total:

$$\frac{1}{k_e} = 208,33 + 50 = 258,33 \frac{s}{m}$$

$$k_e = 3,87 \cdot 10^{-3} \frac{m}{s}$$

Contribuciones:

$$RQ = \frac{50}{258,33} = 0,19 = 19\%$$

$$CC = 0,81 = 81\%$$

$$\tau = 3,84 \cdot 10^4 \frac{0,02}{3,87 \cdot 10^{-3}} = 198.450 s = 55,1 \text{ h}$$

b.) Para $d_p = 2 \text{ mm}$ ($R = 0,001 \text{ m}$):

$$\frac{R}{6De} = \frac{0,001}{(6)(8 \cdot 10^{-6})} = 20,83 \frac{s}{m}$$

Resistencia total:

$$\frac{1}{k_e} = 20,83 + 50 = 70,83 \frac{s}{m}$$

$$k_e = 1,4 \cdot 10^{-2} \frac{m}{s}$$

Contribuciones:

$$RQ = \frac{50}{70,83} = 0,71 = 71\%$$

$$CC = 0,29 = 29\%$$

$$\tau = 3,84 \cdot 10^4 \frac{0,002}{1,4 \cdot 10^{-2}} = 5.486 \text{ s} = 1,52 \text{ h}$$

c.) Para $d_p = 0,1 \text{ mm}$ ($R = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$)

$$\frac{R}{6 \eta} = \frac{0,5 \cdot 10^{-4}}{(6)(8 \cdot 10^{-6})} = 1,04 \frac{\text{s}}{\text{m}}$$

Resistencia total:

$$\frac{1}{k_e} = 1,04 + 50 = 51,04 \frac{\text{s}}{\text{m}}$$

$$k_e = 1,96 \cdot 10^{-2} \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Contribuciones:

$$RQ = \frac{50}{51,04} = 0,98 = 98\%$$

$$CC = 0,02 = 2\%$$

$$\tau = 3,84 \cdot 10^4 \frac{10^{-4}}{1,96 \cdot 10^{-2}} = 196 \text{ s} = 3,27 \text{ min}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluído-sólido
Materia	Control dos etapas

Si para partículas de 2 cm, $k_{\text{cenizas}} = 1.600.159$ y $k_{\text{reacción}} = 384.005$, hallar el tiempo necesario y la contribución en tanto por ciento de la difusión a través de las cenizas a la resistencia global para una conversión del 87,5% de:

a) Partículas de 2 cm.

b) Partículas de 2 mm.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

a.) $t = 275,6 \text{ h}$

$cc = 80,6\%$

b.) $t = 7,56 \text{ h}$

$cc = 29,4\%$

Considerando el MND y aceptando que no hay resistencia en la película gaseosa, considerando que las otras dos etapas son controladas, el tiempo de conversión puede expresarse de la forma:

$$\frac{t_{TOTAL}}{\tau_{TOTAL}} = \left[1 - 3(1-x_0)^{2/3} + (1-x_0) \right] \frac{\tau_{CC}}{\tau_{TOTAL}} + \left[1 - (1-x_0)^{1/3} \right] \frac{\tau_{RR}}{\tau_{TOTAL}}$$

a.) Para partículas de 2mm, como se conocen τ_{CC} y τ_{RR} , para la conversión indicada se obtiene (simplificando τ_{TOTAL} de ambos miembros):

$$t_{TOTAL} = (0,5)(1.600.159) + (0,5)(384.005) = 992.082,5 = 275,6 \text{ h}$$

Cálculo de la contribución de la capa de ceniza:

$$\tau_{TOTAL} = \tau_{CC} + \tau_{RR} = 1.600.159 + 384.005 = 1.984.164$$

$$CC = \frac{1.600.159}{1.984.164} = 0,806 = 80,6\%$$

Asimismo, para el cálculo posterior, de la definición de los tiempos de conversión completa:

Capa ceniza: $\tau_{CC} = \frac{f_B R^2}{6 b_{De} C_{ag}}$

$$\frac{f_B}{6 b_{De} C_{ag}} = \frac{\tau_{CC}}{R^2} = \frac{1.600.159}{1^2} = 1.600.159$$

Reacción química: $\tau_{RR} = \frac{f_B R}{b k_s C_{ag}}$

$$\frac{f_B}{b k_s C_{ag}} = \frac{\tau_{RR}}{R} = \frac{384.005}{1} = 384.005$$

b) Para partículas de 2mm ($R=0,1\text{m}$), los tiempos de conversión completa para cada una de las etapas serán:

Capa cenizas: $\tau'_{cc} = \frac{18}{66 \text{ Delag}} R^2 = (1600.159)(0,1)^2 = 16.002 \text{ s}$

Reacción química: $\tau'_{ra} = \frac{18}{66 \text{ Delag}} R = (384.005)(0,1) = 38.400 \text{ s}$

$$\tau'_{\text{TOTAL}} = 16.002 + 38.400 = 54.402 \text{ s}$$

$$\text{Contribución CC} = \frac{16.002}{54.402} = 0,294 = 29,4\%$$

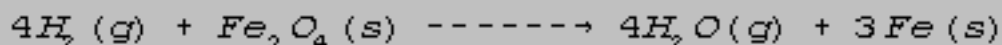
El tiempo de reacción para la conversión indicada será ahora:

$$\begin{aligned} t'_{\text{TOTAL}} &= (0,5)(16.002) + (0,5)(38.400) = 27.201 \text{ s} = \\ &= 7,56 \text{ h} \end{aligned}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluído-sólido
Materia	Control dos etapas

El proceso de reducción de magnetita, Fe_3O_4 ($\rho_B = 4.600 \text{ kg/m}^3$; $R = 5 \text{ mm}$), sigue el MND. Suponiendo que no existe vapor de agua presente, la estequiometría de la reacción es:



con una velocidad aproximadamente proporcional a la concentración de hidrógeno en la corriente gaseosa. En una atmósfera de hidrógeno puro a 1 atm, hallar el tiempo necesario para la reducción total de las partículas de magnetita a hierro metálico y hallar la importancia relativa de las diversas etapas de resistencia:

a) Cuando la conversión ocurre a 560°C .

b) Cuando la conversión ocurre a 600°C .

c) Cuando la conversión ocurre a 640°C .

NOTAS:

Para la penetración del hidrógeno a través de la capa de producto a cualquier temperatura, $D_e = 310^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.

Para la reacción de superficie, según Otake (1967):

$$k_s = 1.930 e^{-\frac{24.000}{RT}} \quad \left(\frac{\text{m}}{\text{s}}\right)$$

viniedo expresada la energía de activación en cal/mol.

Los pesos atómicos de los elementos implicados son: Fe = 56; O = 16

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

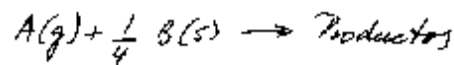
$$a.) \tau_{560^{\circ}\text{C}} = 9,85 \text{ h}$$

$$b.) \tau_{600^{\circ}\text{C}} = 6,35 \text{ h}$$

$$c.) \tau_{640^{\circ}\text{C}} = 4,65 \text{ h}$$

(10412-2.9
1.3

Se trata de una reacción del tipo:



considerándose válido el MND.

La resistencia total al proceso puede expresarse en función del coeficiente cinético efectivo, k_e , de la forma:

$$\frac{1}{k_e} = \frac{1}{3k_g} + \frac{R}{6De} + \frac{1}{k_s}$$

No sólo no se dispone de datos sobre k_g sino que además, ni la partícula ni el óxido son, la resistencia de dicha película puede ser despreciable.

Para la resistencia en la capa de cenizas se tiene, siendo $R = 5 \text{ mm} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$:

$$\frac{R}{6De} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{(6)(3 \cdot 10^{-6})} = 277,78 \frac{\text{s}}{\text{m}}$$

Para la resistencia debida a la reacción química será necesario considerar cada una de las temperaturas. siendo:

$$R = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$k_s = 1,930 e^{-\frac{12.079}{T}}$$

a.) $T = 560^\circ\text{C} = 833 \text{ K}$

$$k_s = 9,73 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$$

$$\frac{1}{k_s} = 1027,35 \text{ s/m}$$

b.) $T = 680^\circ\text{C} = 953 \text{ K}$

$$k_s = 1,89 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$$

$$\frac{1}{k_s} = 528,67 \text{ s/m}$$

$$\begin{aligned}c.) \quad T &= 640^{\circ}\text{C} = 913 \text{ K} \\ k_s &= 3,47 \cdot 10^{-5} \text{ m/s} \\ \frac{1}{k_s} &= 288,35 \text{ s/m}\end{aligned}$$

La importancia relativa de cada etapa será en cada uno de los tres casos:

$$\begin{aligned}a.) \quad CC &= \frac{277,78}{277,78 + 1027,35} = 0,21 \\ RQ &= 0,79\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}b.) \quad CC &= \frac{277,78}{277,78 + 528,67} = 0,34 \\ RQ &= 0,66\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}c.) \quad CC &= \frac{277,78}{277,78 + 288,35} = 0,49 \\ RQ &= 0,51\end{aligned}$$

A la vista de esta data, para calcular el tiempo necesario para la conversión completa es conveniente utilizar los valores de las resistencias de ambas etapas, utilizando el coeficiente cinético efectivo, k_{ee} , aplicando la expresión:

$$\tau = \frac{f_B R}{b k_{ee} C_{Ag}}$$

Se tendrá:

$$f_B = 4.600 \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \cdot \frac{1}{232} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kg}} \right] = 19,83 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$$

$$b = \frac{1}{4} = 0,25 \text{ (estoequiometría)}$$

$$C_{Ag} = \frac{1}{RT} = \frac{1}{(0,082)T} = \frac{12,20}{T}$$
$$\left[R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right]$$

Para cada una de las temperaturas:

$$a.) \quad C_{ag} = 1,46 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$$

$$\frac{1}{k_e} = 277,78 + 1027,35 = 1.305,13$$

$$k_e = 7,66 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$\tau = \frac{(19,83)(5 \cdot 10^{-3})}{(0,25)(7,66 \cdot 10^{-4})(1,46 \cdot 10^{-2})} = 35.453 \text{ s} = 9,85 \text{ h}$$

$$b.) \quad C_{ag} = 1,40 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$$

$$\frac{1}{k_e} = 277,78 + 528,67 = 806,45$$

$$k_e = 1,24 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$\tau = \frac{(19,83)(5 \cdot 10^{-3})}{(0,25)(1,24 \cdot 10^{-3})(1,40 \cdot 10^{-2})} = 22846 \text{ s} = 6,35 \text{ h}$$

$$c.) \quad C_{ag} = 1,34 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$$

$$\frac{1}{k_e} = 277,78 + 288,35 = 566,13$$

$$k_e = 1,77 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$\tau = \frac{(19,83)(5 \cdot 10^{-3})}{(0,25)(1,77 \cdot 10^{-3})(1,34 \cdot 10^{-2})} = 16.756 \text{ s} = 4,65 \text{ h}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluído-sólido
Materia	Control dos etapas

En mediciones para una reacción fluído-sólido que sigue el MND, el tiempo requerido para conversiones iguales es directamente proporcional al diámetro de partícula a cnversiones bajas, pero se vuelve proporcional al cuadrado del tamaño de partícula a medida que la conversión aumenta. ¿Qué se puede decir sobre el mecanismo que controla la velocidad? La resistencia a la difusión en el gas que rodea alas partículas puede considerarse despreciable.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

Al principio del proceso, controla la reacción química, mientras que al final controla la capa de cenizas.

Considerando al MND y que la resistencia de la película gaseosa es despreciable, el tiempo necesario para alcanzar cualquier conversión (x_B), viene dado, en función del tiempo necesario para dicha conversión de cada una de las etapas que intervienen en el proceso:

$$t_{TOTAL} = t_{cc} + t_{RQ}$$

Como:

Capa cenizas: $\left(\frac{t}{\tau}\right)_{cc} = 1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B)$

siendo: $\tau_{cc} = \frac{\rho_B R^2}{6 k_s D_c C_{Ag}}$

Reacción química: $\left(\frac{t}{\tau}\right)_{RQ} = 1 - (1 - x_B)^{1/3}$

siendo: $\tau_{RQ} = \frac{\rho_B R}{k_s C_{Ag}}$

Se tendrá:

$$t_{cc} \propto R^2$$

$$t_{RQ} \propto R$$

Por tanto, para conversiones bajas $t \propto dp$ y a conversiones altas $t \propto dp^2$, al comienzo del proceso, la etapa controlante es la reacción química, mientras que al final del proceso, la etapa controlante es la capa de cenizas.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluido-sólido
Materia	Control varias etapas

Una partícula reacciona con un gas de composición dada y a una temperatura determinada para dar un producto sólido. Indíquense las características cinéticas de la reacción si la velocidad de reacción por gramo de sólido es:

- a) Proporcional al diámetro de la partícula.
- b) Proporcional al cuadrado del diámetro de la partícula.
- c) Independiente del tamaño de la partícula.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

- a.) Controla la película líquida y/o la reacción química
- b.) Controla la capa de cenizas
- c.) No es interpretable

La velocidad de una reacción fluido-sólido que transcurre según el HND puede expresarse en función del coeficiente cinético efectivo, k_e , definido como:

$$\frac{1}{k_e} \left[\text{s/m} \right] = \frac{1}{3k_g} + \frac{R}{6D_e} + \frac{1}{k_s}$$

de la forma:

$$(-r_B)_S = -\frac{1}{S_0} \frac{dN_B}{dt} = b k_e C_{Ag} = \frac{b C_{Ag}}{\frac{1}{k_e}}$$

Si la velocidad se refiere a la masa de la partícula, M_0 , se expresaría como:

$$(-r_B)_M = -\frac{1}{M_0} \frac{dN_B}{dt}$$

Comparando ambas ecuaciones se observa que:

$$-\frac{dN_B}{dt} = S_0 (-r_B)_S = M_0 (-r_B)_M$$

por lo cual:

$$(-r_B)_M = -\frac{1}{M_0} \frac{dN_B}{dt} = \frac{S_0}{M_0} (-r_B)_S$$

Teniendo en cuenta que:

$$S_0 = 4\pi R^2$$

$$M_0 = V_0 \rho_B = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_B$$

$$\text{es decir: } \frac{S_0}{M_0} = \frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R^3 \rho_B} = \frac{3}{R \rho_B}$$

se verifica:

$$(-r_B)_M = -\frac{1}{M_0} \frac{dN_B}{dt} = \frac{3}{R \rho_B} \cdot \frac{b C_{Ag}}{\frac{1}{k_e}} = \frac{\frac{3b C_{Ag}}{\rho_B}}{\frac{R}{3k_g} + \frac{R^2}{6D_e} + \frac{R}{k_s}}$$

Ecuación cinética que se utilizarán para realizar el análisis de la velocidad por unidad de masa de sólido con el tamaño de la partícula.

a.) La velocidad será inversamente proporcional al tamaño de la partícula si el término $R^2/6D_c$ del denominador es despreciable, lo que sucederá si el proceso global está controlado por la película líquida y/o por la reacción química.

b.) La velocidad será inversamente proporcional al cuadrado del tamaño de la partícula si son despreciables los términos $R/3k_g$ y R/k_s del denominador, lo que sucederá si el proceso está controlado sólo por la difusión a través de la capa de cenizas.

c.) Según el modelo establecido, no se puede interpretar una independencia de la velocidad con el tamaño de la partícula.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluído-sólido
Materia	Partícula decreciente

Una carga de sólidos se trata con un gas de composición uniforme. El sólido se convierte dando un producto no adherente, de acuerdo con el modelo de núcleo decreciente. En una hora la conversión es aproximadamente de $7/8$, y en dos horas la conversión es completa. Indíquese el mecanismo controlante de la velocidad.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

El mecanismo controlante de la velocidad es la reacción químic.

Si se considera que la reacción sigue el MND con partículas de tamaño decreciente, no hay capa de cenizas, por lo que las relaciones $t-x_B$ en este caso son:

Relación física: $\left(\frac{t}{\tau}\right)_{PB} = 1 - (1 - x_B)^{2/3}$

Reacción química: $\left(\frac{t}{\tau}\right)_{RR} = 1 - (1 - x_B)^{1/3}$

Según los datos del problema:

$$\frac{t}{\tau} = \frac{1}{2} = 0,5$$

Para la conversión indicada, $x_B = 7/8 = 0,875$, los valores de t/τ para cada una de las etapas controlantes serán:

$$\left(\frac{t}{\tau}\right)_{PB} = 1 - (1 - 0,875)^{2/3} = 0,75$$

$$\left(\frac{t}{\tau}\right)_{RR} = 1 - (1 - 0,875)^{1/3} = 0,5$$

Por lo que puede afirmarse que el mecanismo controlante de la velocidad es la reacción química, ya que para él coinciden ambos datos de t/τ .

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluído-sólido
Materia	Partícula decreciente

En un lugar sombrío, al final de Brown Street en Lewisburg, Pensilvania, hay un monumento conmemorativo de la Guerra Civil: un general en bronce, un cañón de bronce con una inscripción que dice que todavía puede disparar, y un conjunto de balas esféricas de hierro. Cuando se construyó este monumento, en 1868, la longitud del círculo máximo de las balas era de 76,2 cm. En 1974, debido a los agentes atmosféricos, a la corrosión y a la limpieza que efectúa cada diez años la DCW, las balas de cañón tenían solamente una longitud de 75,6 cm. Calcúlese aproximadamente cuánto tiempo tardarán en desaparecer.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$z = 13.462 \text{ años}$$

El problema puede plantearse como una reacción heterogénea fluido-sólido que transcurre según el MND con partículas de tamaño decreciente. En ese caso no hay capa de cenizas porque las bolas disminuyen de tamaño y se impondrá que no existe resistencia en la película gaseosa porque no hay datos al respecto. Por tanto puede imponerse que el proceso estará controlado por la reacción química. En estas condiciones, la disminución del radio de la partícula en función del tiempo viene dada por la expresión:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R}$$

y, por tanto, el tiempo de conversión completa, o de desaparición de las bolas de cañón será:

$$\tau = \frac{t}{1 - \frac{r_c}{R}}$$

Siendo:

$$t = 1974 - 1868 = 106 \text{ años}$$

$$r = \frac{L}{2\pi}$$

se tendrá:

$$\tau = \frac{106}{1 - \frac{75,6/2\pi}{76,2/2\pi}} = \frac{106}{7,87 \cdot 10^{-3}} = 13.462 \text{ años}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluido-sólido
Materia	Partícula decreciente

Calcúlese el tiempo necesario para quemar completamente partículas de grafito a 1 atm de presión total y a una temperatura de 900 °C ($R = 5 \text{ mm}$; $\rho_B = 2,2 \text{ g/cm}^3$, $k_s = 20 \text{ cm/s}$) en una corriente gaseosa que contiene el 8% de oxígeno. Supóngase que para la elevada velocidad de gas utilizada, la difusión a través de la película gaseosa no ofrece resistencia alguna al transporte ni a la reacción.

RESULTADO

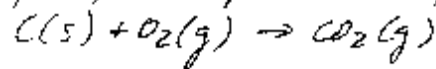
SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

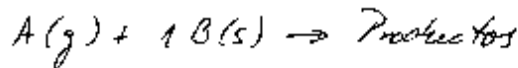
[Volver al enunciado del problema](#)

$$z = 1,53 \text{ L}$$

la combustión de grafito puede representarse por la reacción:



es decir, del tipo:



pidiéndose considerar que sigue el MND con partículas de tamaño decreciente.

En este caso, no hay capa de cenizas y como se supone que no existe resistencia en la película gaseosa, el proceso estará controlado por la reacción química. En estas condiciones, el tiempo de conversión completa vendrá dado por la expresión:

$$\tau_0 = \frac{f_B R}{b k_s C_{ag}}$$

siendo:

$$f_B = 2,2 \left[\frac{g}{cm^3} \right] \cdot \frac{1}{12} \left[\frac{mol}{g} \right] \cdot 1000 \left[\frac{cm^3}{l} \right] = 183,33 \frac{mol}{l}$$

$$b = 1 \text{ (estequiometría)}$$

$$C_{ag} = \frac{P_{O_2}}{RT} = \frac{0,08}{(0,082)(1173)} = 8,317 \cdot 10^{-4} \frac{mol}{l}$$

$$\left[\begin{array}{l} 8\% \text{ de oxígeno} \\ R = 0,082 \frac{atm \cdot l}{mol \cdot K} \\ T = 1173 K \end{array} \right]$$

$$R = 5 \text{ mm} = 0,5 \text{ cm}$$

$$k_s = 20 \text{ cm/s}$$

se tendrá:

$$\tau_0 = \frac{(183,33)(0,5)}{(1)(20)(8,317 \cdot 10^{-4})} = 5510 \text{ s} = 1,53 \text{ h}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluido-sólido

Materia	Control capa cenizas

Dados los datos de la siguiente tabla:

t (h)	0	0,189	0,429	0,479	1,389	2,669
x _B	0	0,165	0,341	0,521	0,748	0,930

comprobar la bondad del modelo de núcleo decreciente (MND) si:

- a) La difusión a través de la capa de cenizas es la etapa controlante del proceso.
- b) La reacción química es la etapa controlante del proceso.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

a.) El MND *no* es consistente *ni* controla la difusión a través de la capa de cenizas.

b.) El MND *no* es consistente *ni* controla la reacción química.

a.) Si controla la difusión a través de la capa de cenizas, el tiempo de reacción en función de la conversión viene dado por:

$$t = \frac{R^2}{6 k_g k_s} \cdot \left[1 - 3(1-x_B)^{2/3} + 2(1-x_B) \right]$$

Si se representa el tiempo frente al contenido del carbón, se habrá de obtener una recta cuya pendiente representará el conjunto de constantes indicado.

Si se realiza un ajuste por regresión lineal se obtiene un coeficiente de correlación aceptable, como se muestra en la gráfica adjunta, por lo que puede afirmarse que el HND con control de la difusión a través de la capa de cenizas es consistente con los datos.

b.) Si controla la reacción química, el tiempo de reacción en función de la conversión viene dado por:

$$t = \frac{R}{6 k_g k_s} \left[1 - (1-x_B)^{1/3} \right]$$

Si se representa el tiempo frente al contenido del carbón, se habrá de obtener una recta cuya pendiente representará el conjunto de constantes indicado.

Si se realiza un ajuste por regresión lineal, no se obtiene un buen coeficiente de correlación, como se muestra en la gráfica adjunta, por lo que ha de afirmarse que el HND con control de la reacción química no es consistente con los datos.

CQA07-35
2/3

Clave problema: CQA07-35

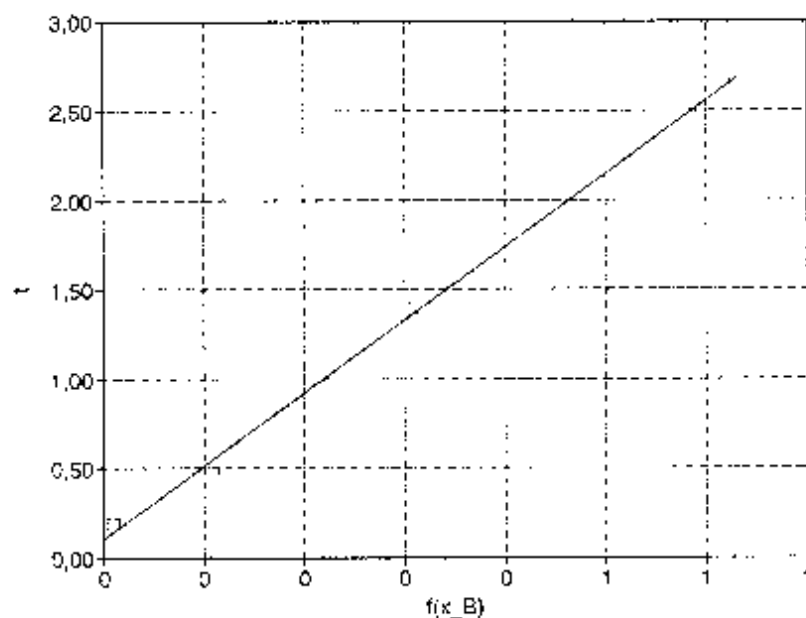
Capa de cenizas:

t	x_B	f(x_B)	[t]
0	0	0	0,100552
0,189	0,165	0,009813	0,140611
0,429	0,341	0,046158	0,288988
0,479	0,521	0,121413	0,596213
1,389	0,748	0,307108	1,354304
2,669	0,93	0,63045	2,674332

Regression Output:

Constant	0,100552
Std Err of Y Est	0,108428
R Squared	0,99073
No. of Observations	6
Degrees of Freedom	4

X Coefficient(s)	4,082448
Std Err of Coef.	0,197446



Clave problema: CQA07-35

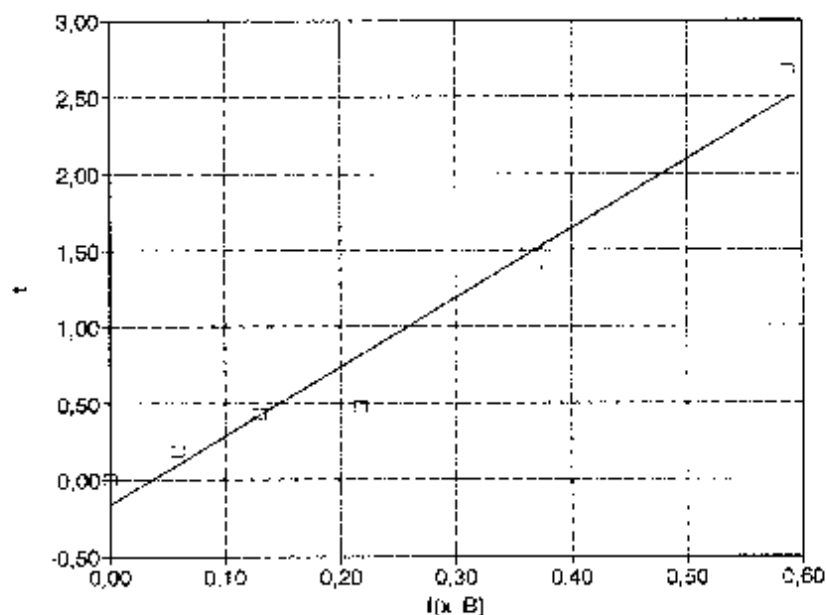
Reacción química:

t	x_B	f(x_B)	[t]
		+++++	-----
0	0	0	-0,16484
0,189	0,165	0,058337	0,098336
0,429	0,341	0,129781	0,420642
0,479	0,521	0,217571	0,816685
1,389	0,748	0,368364	1,496957
2,669	0,93	0,587871	2,487219

Regression Output:

Constant	-0,16484
Std Err of Y Est	0,220336
R Squared	0,961721
No. of Observations	6
Degrees of Freedom	4

X Coefficient(s)	4,511288
Std Err of Coef.	0,450014



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluido-sólido
Materia	Control reacción química

Dados los datos de la siguiente tabla:

t (h)	0	1,89	4,88	10,16	16,40	20,56
x_B	0	0,151	0,417	0,708	0,892	0,957

comprobar la bondad del modelo de núcleo decreciente (MND) si:

- a) La difusión a través de la capa de cenizas es la etapa controlante del proceso.
- b) La difusión a través de la capa de cenizas es rápida por formarse un producto poroso, la difusión externa es nula y el frente sólo avanza por reacción química, de modo que ésta resulta la etapa controlante.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

a.) El MND no es constante ni controla la difusión a través de la capa de cenizas.

b.) El MND si es constante ni controla la reacción química.

a.) Si controla la difusión a través de la capa de cenizas, el tiempo de reacción en función de la conversión viene dado por:

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6 \delta C_A D_{AB}} \left[1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \right]$$

Si se representa el tiempo frente al contenido del carbón, se habrá de obtener una recta cuya pendiente representará el conjunto de constantes indicado.

Si se realiza un ajuste por regresión lineal, no se obtiene un buen coeficiente de correlación, como se muestra en la gráfica adjunta, por lo que ha de afirmarse que el TND con control de la capa de cenizas no es consistente con los datos.

b.) Si controla la reacción química, el tiempo de reacción en función de la conversión viene dado por:

$$t = \frac{\rho_B R}{6 \delta C_A k_2} \left[1 - (1 - X_B)^{1/3} \right]$$

Si se representa el tiempo frente al contenido del carbón, se habrá de obtener una recta cuya pendiente representará el conjunto de constantes indicado.

Si se realiza un ajuste por regresión lineal se obtiene un buen coeficiente de correlación, como se muestra en la gráfica adjunta, por lo que puede afirmarse que el TND con control de la reacción química es consistente con los datos.

CQA07 36

2/3

Clave problema: CQA07-36

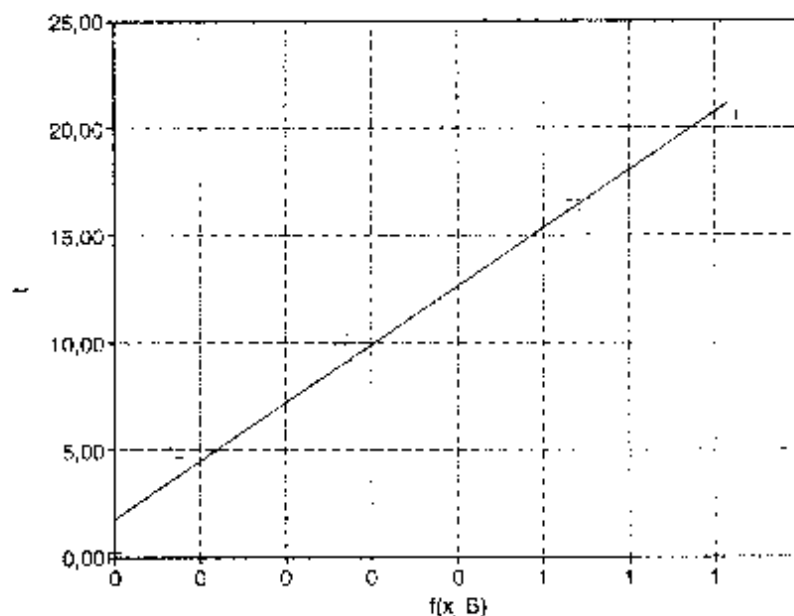
Capa de cenizas:

t	x_B	f(x_B)	[t]
0	0	0	1,764247
1,89	0,151	0,00816	1,985451
4,68	0,417	0,072368	3,725929
10,16	0,708	0,263587	8,909278
16,4	0,892	0,535643	16,28387
20,56	0,957	0,717786	21,22122

Regression Output:

Constant	1,764247
Std Err of Y Est	1,271669
R Squared	0,980877
No. of Observations	6
Degrees of Freedom	4

X Coefficient(s)	27,10693
Std Err of Coef.	1,892427



CQA07 36

* 2

Clave problema: CQA07-36

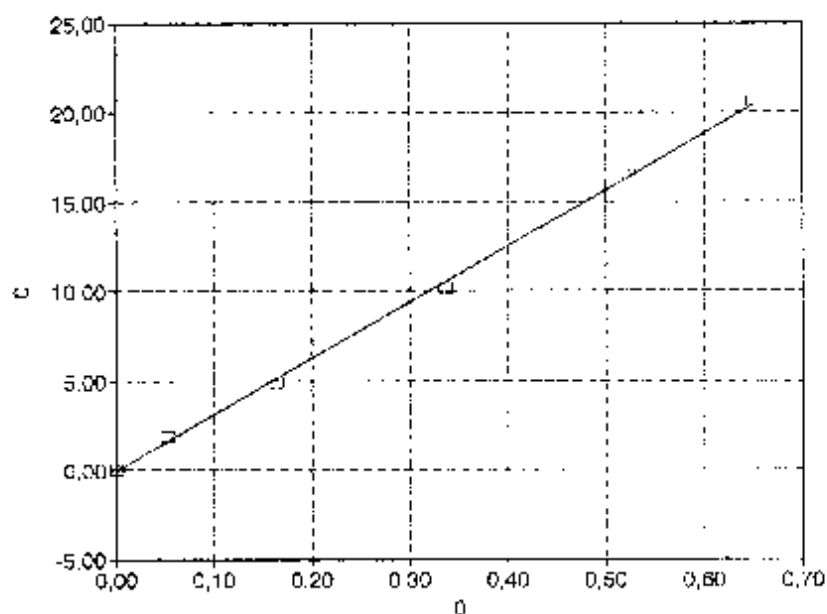
Reacción química:

t	x _B	f(x _B)	[t]
		+++++	+++++
0	0	0	-0,06901
1,89	0,151	0,053103	1,600079
4,86	0,417	0,16461	5,104827
10,16	0,708	0,336571	10,50975
16,4	0,892	0,52378	16,3939
20,56	0,957	0,64966	20,35045

Regression Output:

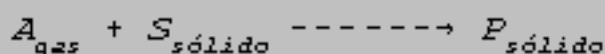
Constant	-0,06901
Std Err of Y Est	0,276424
R Squared	0,999096
No. of Observations	6
Degrees of Freedom	4

X Coefficient(s)	31,43099
Std Err of Coef.	0,47261



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética heterogénea fluido-sólido
Materia	Control capa cenizas

Para un determinado proceso:



se han realizado ensayos para hallar la relación entre el radio (R), la conversión (x) y el tiempo (t). Para ello se ha dejado reaccionar una cierta cantidad de sólido de un único radio con un caudal continuo del gas **A** en gran exceso, de modo que la concentración de **A** en el gas es constante en el tiempo y en cualquier localización sobre la superficie externa del sólido. La temperatura es constante y no se prevén variaciones de temperatura en el interior de las partículas del sólido. Los resultados se recogen en la siguiente tabla:

R (cm)	0,2	0,4	0,8
x	t (min)		
0,1	20	90	3.500
0,2	100	3.800	15.200
0,4	4.300	17.400	69.500
0,8	24.800	99.400	397.800

Compruébese si puede ajustarse el modelo de núcleo decreciente (MND) a estos datos.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Página 6](#)

El MND ajusta a los datos considerando que controla la capa de cenizas, pudiendo obtenerse la ecuación:

$$t = 1,66 \cdot 10^{-6} \left[1 - 3(1-x_2)^{2/3} + 2(1-x_3) \right] R^2$$

Como la concentración de A es constante en la película externa, puede afirmarse que no ejerce resistencia al proceso, que puede considerarse como que sigue un MND con resistencia en la capa de cenizas y resistencia a la reacción química, ambas en serie.

Según este modelo, la relación entre el tiempo de reacción, la conversión y el tamaño de la partícula viene dado por:

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6bC_A g_D} \left[1 - 3(1-x_B)^{2/3} + 2(1-x_B) \right] + \frac{\rho_B R}{bC_A g_S} \left[1 - (1-x_B)^{1/3} \right]$$

Ecuación que puede escribirse de forma simplificada:

$$t = k_{cc} R^2 f_{cc}(x_B) + k_{ra} R f_{ra}(x_B)$$

Dividiendo por R:

$$\frac{t}{R} = k_{cc} f_{cc}(x_B) R + k_{ra} f_{ra}(x_B)$$

Si se utilizan los datos a $x_B = 0.5$, la representación del primer miembro frente al tamaño de partícula, R, daría para cada x_B una recta de parámetros:

$$A: \text{pendiente} = k_{cc} f_{cc}(x_B)$$

$$B: \text{ordenada en el origen} = k_{ra} f_{ra}(x_B)$$

si el modelo considerado fuese consistente con los datos experimentales.

Como puede observarse en las gráficas adjuntas, la correlación de los datos con este modelo no es buena a conversiones bajas, por lo que cabe plantearse como alternativa que en el

modelo utilizado solo tenga influencia la resistencia en la capa de cenizas, simplificándose la ecuación del modelo a:

$$t = \frac{L_0 R^2}{6b \ln D_e} \left[1 - 3(1-x_s)^{2/3} + 2(1-x_s) \right]$$

o bien, de forma simplificada:

$$t = k_{cc} f_{cc}(x_s) R^2$$

Si se utilizan los datos a $x_s = 0$, la representación del tiempo frente a R^2 daría para cada x_s una recta cuya pendiente sería:

$$A: \text{pendiente} = k_{cc} f_{cc}(x_s)$$

En este caso se logra un mejor ajuste para conversiones bajas, por lo que puede considerarse que este modelo simplificado es consistente con los datos experimentales.

Como las pendientes son funciones de x_s , podría obtenerse el valor de k_{cc} representando sus valores frente a las correspondientes funciones de x_s :

$$A = k_{cc} \left[1 - 3(1-x_s)^{2/3} + 2(1-x_s) \right]$$

Esta representación da un excelente coeficiente de correlación, como puede verse en la gráfica adjunta, por lo que, del ajuste por regresión lineal se obtiene:

$$k_{cc} = 1.66 \cdot 10^{-6} \frac{\text{min}^4}{\text{cm}^2}$$

Clave problema: CQA07-37

$x_B = 0,1$

$x_B = 0,2$

t (min)	R (cm)	t/R	[t/R]	t (min)	R (cm)	t/R	[t/R]
20	0,2	100	-457,143	100	0,2	500	1714,286
90	0,4	225	1060,714	3800	0,4	9500	7678,571
3500	0,8	4375	4096,429	15200	0,8	19000	19607,14

Regression Output:

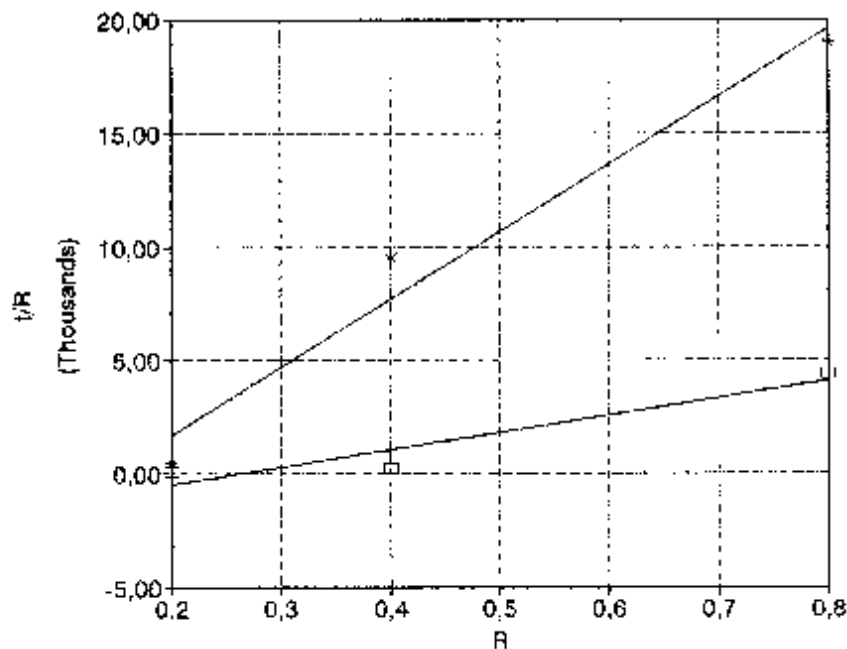
Constant -1975
 Std Err of Y Est 1042,319
 R Squared 0,908225
 No. of Observations 3
 Degrees of Freedom 1

Regression Output:

Constant -4250
 Std Err of Y Est 2271,721
 R Squared 0,96985
 No. of Observations 3
 Degrees of Freedom 1

X Coefficient(s) 7589,286
 Std Err of Coef. 2412,499

X Coefficient(s) 29821,43
 Std Err of Coef. 5258,011



CQA07-37

4 4

Clave problema: CQA07-37

$x_B = 0,4$

$x_B = 0,8$

t (min)	R (cm)	t/R	[t/R]	t (min)	R (cm)	t/R	[t/R]
4300	0,2	21500	21589,29	24800	0,2	124000	124035,7
17400	0,4	43500	43366,07	99400	0,4	248500	248446,4
69500	0,8	86875	86919,64	397800	0,8	497250	497267,9

Regression Output:

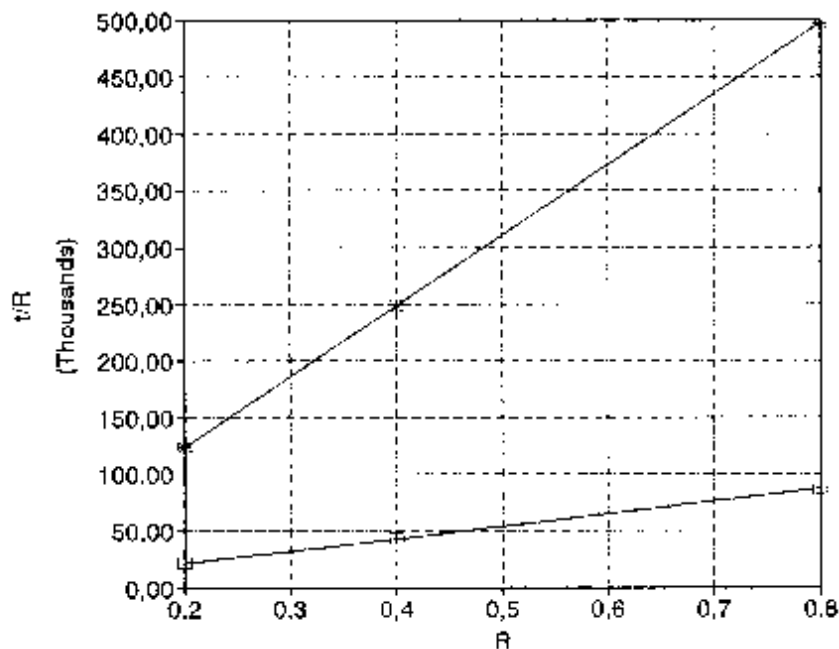
Constant -187,5
 Std Err of Y Est 167,0383
 R Squared 0,999987
 No. of Observations 3
 Degrees of Freedom 1

Regression Output:

Constant -375
 Std Err of Y Est 66,81531
 R Squared 1
 No. of Observations 3
 Degrees of Freedom 1

X Coefficient(s) 108883,9
 Std Err of Coef. 386,6185

X Coefficient(s) 622053,6
 Std Err of Coef. 154,6474



CQA07-37

5 +

Clave problema: CQA07-37

Etapas controlantes: capa de cenizas

$x_B = 0,1$				$x_B = 0,2$			
t (min)	R (cm)	R^2	[t]	t (min)	R (cm)	R^2	[t]
20	0,2	0,04	-278,095	100	0,2	0,04	423,8095
90	0,4	0,16	462,619	3800	0,4	0,16	3395,238
3500	0,8	0,64	3425,476	15200	0,8	0,64	15280,95

Regression Output:

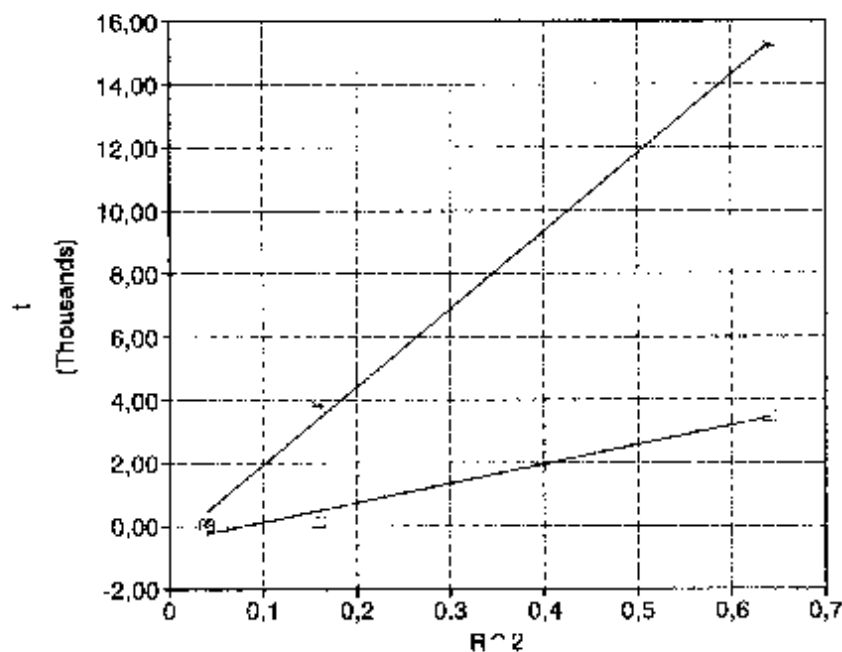
Constant -525
 Std Err of Y Est 482,9695
 R Squared 0,970527
 No. of Observations 3
 Degrees of Freedom 1

Regression Output:

Constant -566,667
 Std Err of Y Est 524,6314
 R Squared 0,997778
 No. of Observations 3
 Degrees of Freedom 1

X Coefficient(s) 6172,619
 Std Err of Coef. 1075,659

X Coefficient(s) 24761,9
 Std Err of Coef. 1168,447



Clave problema: CQA07-37

Etapla controlante: capa de cenizas

x_B = 0,4				x_B = 0,8			
t	R	R ²	[t]	t	R	R ²	[t]
(min)	(cm)			(min)	(cm)		
4300	0,2	0,04	4328,571	24800	0,2	0,04	24800
17400	0,4	0,16	17364,29	99400	0,4	0,16	99400
69500	0,8	0,64	69507,14	397800	0,8	0,64	397800

Regression Output:

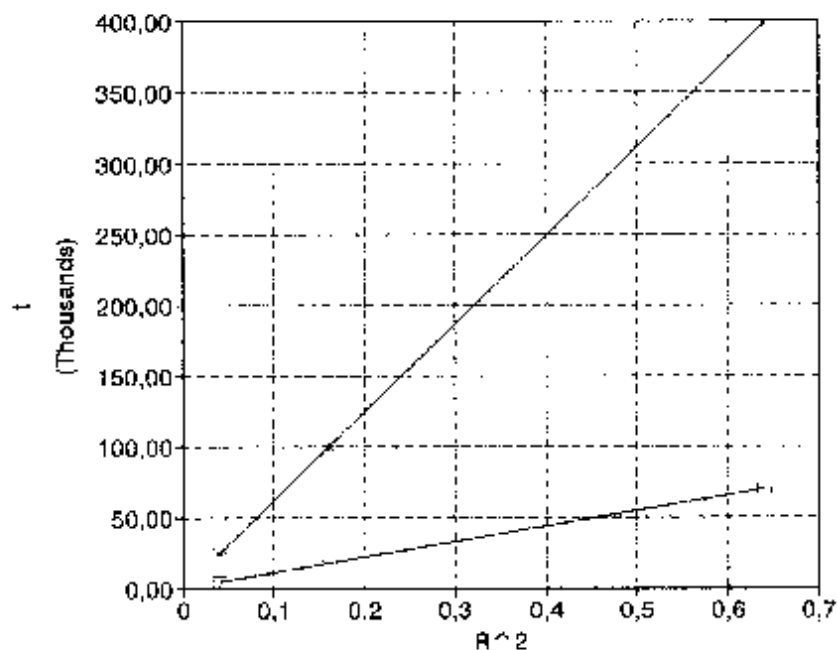
Constant -16,6667
 Std Err of Y Est 46,291
 R Squared 0,999999
 No. of Observations 3
 Degrees of Freedom 1

Regression Output:

Constant -66,6667
 Std Err of Y Est 3,88E-11
 R Squared 1
 No. of Observations 3
 Degrees of Freedom 1

X Coefficient(s) 108631
 Std Err of Coef. 103,0983

X Coefficient(s) 621666,7
 Std Err of Coef 8,63E-11



4407-37

17

Clave problema: CQA07-37

Etapas controlantes: capa de cenizas

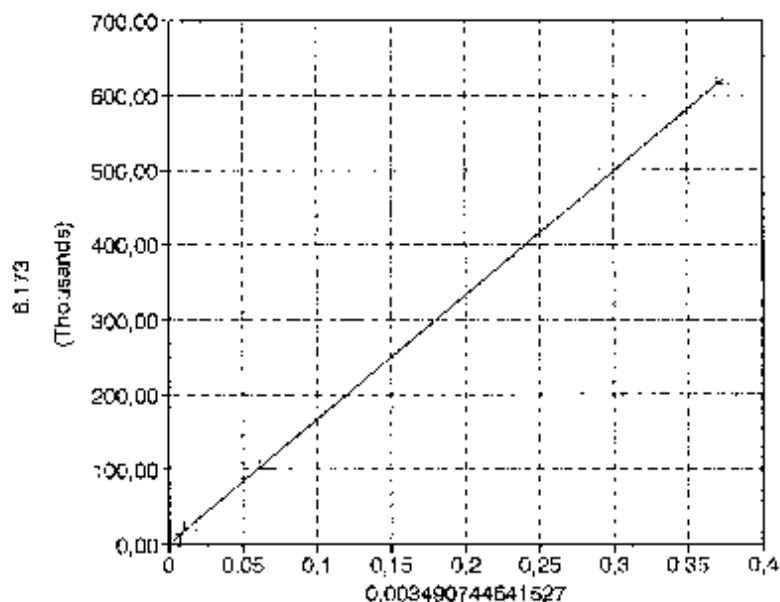
Pendientes:

A	x_B	f(x_B)	[A]
6.173	0,1	0,003491	5818,597
24.762	0,2	0,014678	24409,64
108.631	0,4	0,065864	109467,4
621.667	0,8	0,374014	621536,5

Regression Output:

Constant	17,85026
Std Err of Y Est	694,9916
R Squared	0,999996
No. of Observations	4
Degrees of Freedom	2

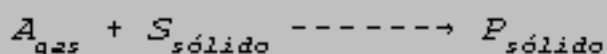
X Coefficient(s)	1661750	k_CC = 1,66E+06
Std Err of Coef.	2291,312	



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea fluido-sólido
Materia	Control dos etapas

Para un determinado proceso:



se han realizado ensayos para hallar la relación entre el radio (R), la conversión (x) y el tiempo (t). Para ello se ha dejado reaccionar una cierta cantidad de sólido de un único radio con un caudal continuo del gas **A** en gran exceso, de modo que la concentración de **A** en el gas es constante en el tiempo y en cualquier localización sobre la superficie externa del sólido. La temperatura es constante y no se prevén variaciones de temperatura en el interior de las partículas del sólido. Los resultados se recogen en la siguiente tabla:

R (cm)	0,2	0,4	0,8
x	t (h)		
0,1	0,4	0,8	1,7
0,2	0,8	1,8	4,4
0,4	2,0	4,8	13,1
0,8	6,6	18,3	56,3

Compruébese si puede ajustarse el modelo de núcleo decreciente (MND) a estos datos.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Página 6](#)

El MVD ajusta a los datos considerando que controlan la capa de cenizas y la reacción química, simultáneamente, pudiendo observarse la ecuación:

$$t = 166,79 \left[1 - 3(1-x_B)^{2/3} + 2(1-x_B) \right] R^2 + 49,57 \left[1 - (1-x_B)^{1/3} \right] R$$

Como la concentración de A es constante en la película externa, puede afirmarse que no ejerce resistencia al proceso, que puede considerarse como que sigue un MVD con resistencia en la capa de cenizas y resistencia a la reacción química, ambas en serie.

Según este modelo, la relación entre el tiempo de reacción, la conversión y el tamaño de la partícula viene dado por:

$$t = \frac{\rho R^2}{6b \text{ g g de}} \left[1 - 3(1-x_B)^{2/3} + 2(1-x_B) \right] + \frac{\rho R}{b \text{ g g de}} \left[1 - (1-x_B)^{1/3} \right]$$

Equación que puede escribirse de forma simplificada:

$$t = k_{cc} R^2 f_{cc}(x_B) + k_{ra} R f_{ra}(x_B)$$

Dividiendo por R:

$$\frac{t}{R} = k_{cc} f_{cc}(x_B) R + k_{ra} f_{ra}(x_B)$$

Si se utilizan los datos a $x_B = \text{cte}$, la representación del primer miembro frente al tamaño de partícula, R, daría por cada x_B una recta de parámetros:

$$A : \text{pendiente} = k_{cc} f_{cc}(x_B)$$

$$B : \text{ordenada en el origen} = k_{ra} f_{ra}(x_B)$$

si el modelo considerado fuese consistente con los datos experimentales.

Como las pendientes y las ordenadas en el origen son funciones de x_B , podrán obtenerse los valores de k_{cc} y k_{ra} representando dicha parámetros frente a las correspondientes funciones de x_B .

Así, para las pendientes:

$$A = k_{cc} [1 - 3(1-x_3)^{2/3} + 2(1-x_3)]$$

Representando las pendientes obtenidas frente a la función entre corchetes se obtendría una recta que pasa por el origen y cuya pendiente sería k_{cc} .

De igual forma, para las ordenadas en el origen.

$$B = k_{ro} [1 - (1-x_3)^{1/3}]$$

Representando las ordenadas en el origen obtenidas frente a la función entre corchetes se obtendría una recta que pasa por el origen y cuya pendiente sería k_{ro} .

Los valores obtenidos mediante regresión lineal, con coeficientes de correlación muy altos, son:

$$k_{cc} = 166,79 \frac{h}{cm^2}$$

$$k_{ro} = 49,57 \frac{h}{cm}$$

CQA07-38
2/6

Clave problema: CQA07-38

$x_B = 0,1$

$x_B = 0,2$

t (h)	R (cm)	t/R	[t/R]	t (h)	R (cm)	t/R	[t/R]
0,4	0,2	2	1,982143	0,8	0,2	4	4
0,8	0,4	2	2,026786	1,8	0,4	4,5	4,5
1,7	0,8	2,125	2,116071	4,4	0,8	5,5	5,5

Regression Output:

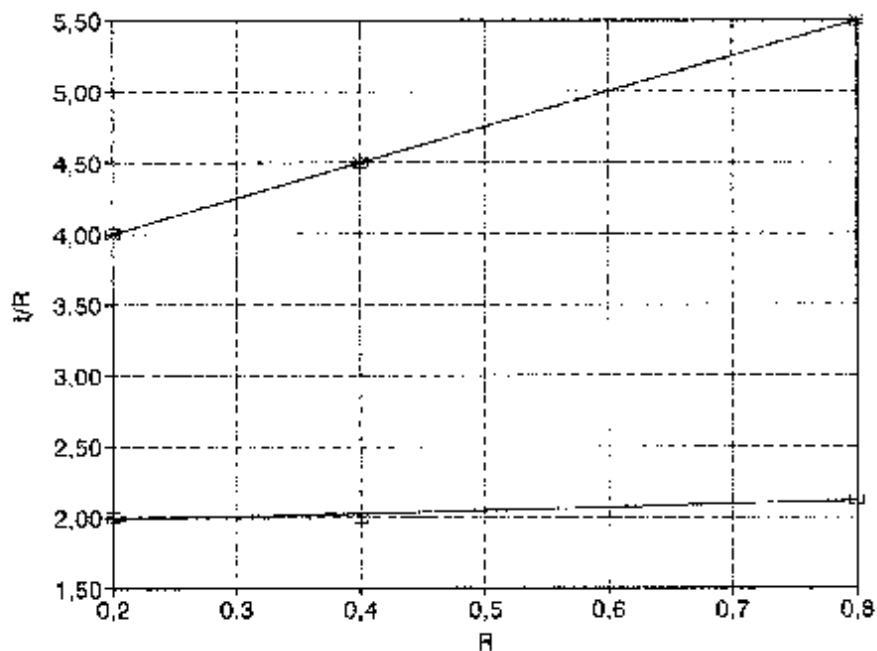
Constant 1,9375
Std Err of Y Est 0,033408
R Squared 0,892857
No. of Observations 3
Degrees of Freedom 1

Regression Output:

Constant 3,5
Std Err of Y Est 1,47E-15
R Squared 1
No. of Observations 3
Degrees of Freedom 1

X Coefficient(s) 0,223214
Std Err of Coef. 0,077324

X Coefficient(s) 2,5
Std Err of Coef. 3,41E-15



CQA07-38

16

Clave problema: CQA07-38

x_B = 0,4

x_B = 0,8

t (h)	R (cm)	t/R	[t/R]	t (h)	R (cm)	t/R	[t/R]
2	0,2	10	9,946429	6,6	0,2	33	33,125
4,8	0,4	12	12,08036	18,3	0,4	45,75	45,5625
13,1	0,8	16,375	16,34821	56,3	0,8	70,375	70,4375

Regression Output:

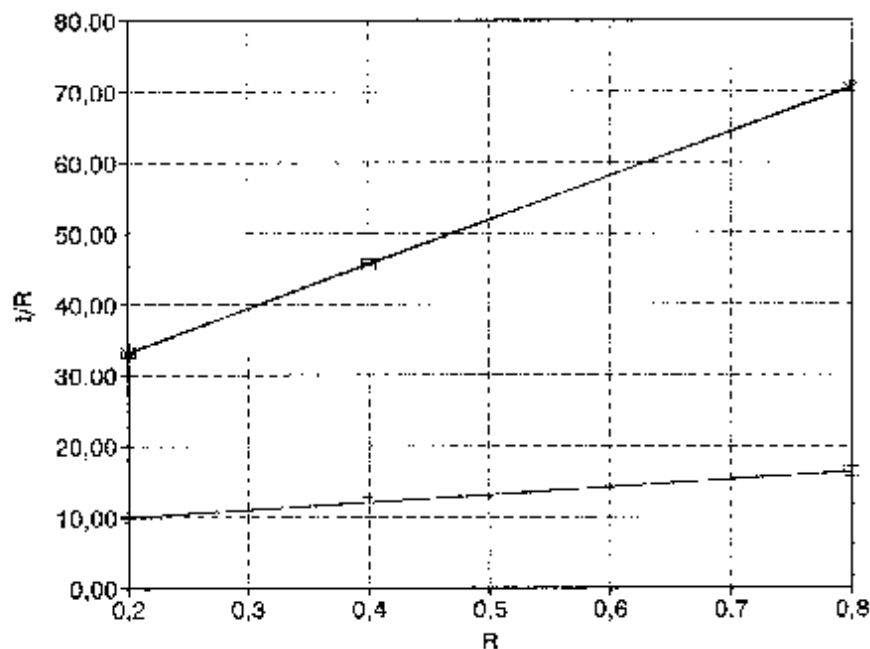
Constant 7,8125
 Std Err of Y Est 0,100223
 R Squared 0,999528
 No. of Observations 3
 Degrees of Freedom 1

Regression Output:

Constant 20,6875
 Std Err of Y Est 0,233854
 R Squared 0,999924
 No. of Observations 3
 Degrees of Freedom 1

X Coefficient(s) 10,66964
 Std Err of Coef. 0,231971

X Coefficient(s) 62,1875
 Std Err of Coef. 0,541266



Clave problema: CQA07-38

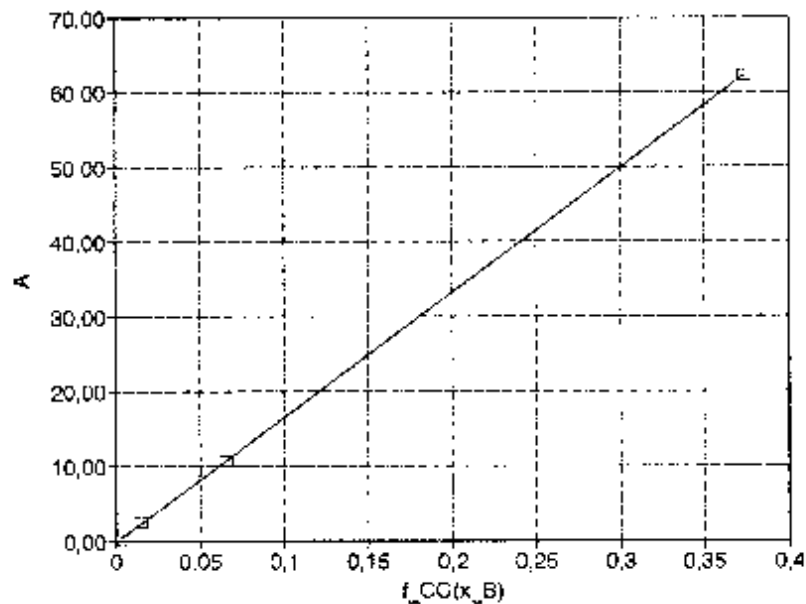
Pendientes:

A	x_B	f_CC(x_B)	[A]
+++++	+++++	+++++	+++++
0,223214	0,1	0,003491	0,378341
2,5	0,2	0,014678	2,244278
10,66964	0,4	0,065864	10,78132
62,1875	0,8	0,374014	62,17642

Regression Output:

Constant	-0,20387
Std Err of Y Est	0,225889
R Squared	0,99996
No. of Observations	4
Degrees of Freedom	2

X Coefficient(s)	166,7858	k_CC = 166,7858
Std Err of Coef.	0,744731	



CQA07-38
6/6

Clave problema: CQA07-38

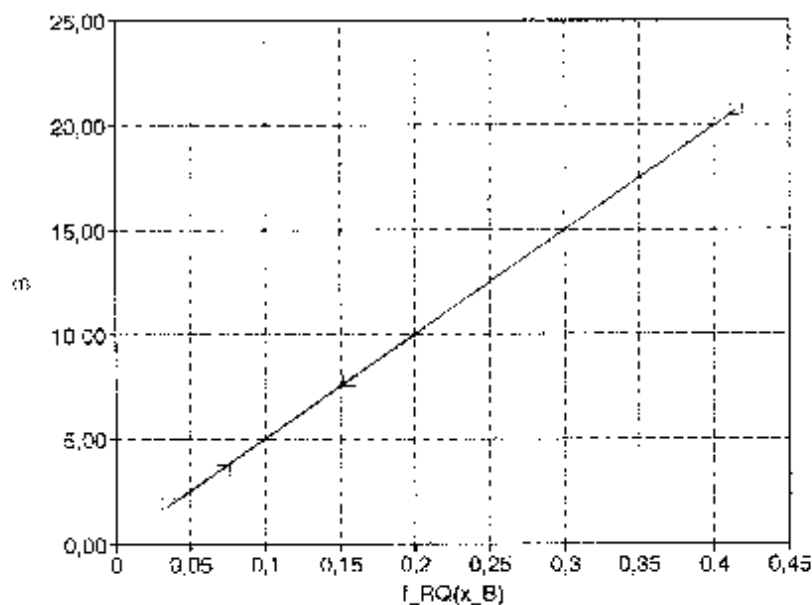
Ordenadas en el origen:

B	x_B	f_RQ(x_B)	[B]
+++++	+++++	+++++	+++++
1,9375	0,1	0,034511	1,793443
3,5	0,2	0,071682	3,636053
7,8125	0,4	0,156567	7,843836
20,6875	0,8	0,415196	20,66417

Regression Output:

Constant	0,08274
Std Err of Y Est	0,142809
R Squared	0,999812
No. of Observations	4
Degrees of Freedom	2

X Coefficient(s)	49,57034	k_RQ =	49,57034
Std Err of Coef.	0,480525		



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética heterogénea fluido-sólido
Materia	Partícula decreciente

Una gran pila de carbón está ardiendo. Cada parte de su superficie está en llamas. en un período de 24 horas, el tamaño lineal de la pila, medido por su silueta contra el horizonte, parece decrecer en alrededor de un 5%.

- ¿Cómo decrecería el tamaño de la masa ardiente?
- ¿Cuándo se apagaría el fuego por sí solo?
- Establecer las suposiciones sobre las cuáles están basadas las estimaciones anteriores.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

a.) $r_c = R \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)$

b.) $\tau = 20 \text{ días}$

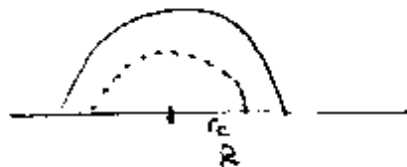
- c.)
- MND con partícula de tamaño decreciente
 - Control de la reacción química
 - Pila semisférica; tamaño inicial: diámetro
 - Las 24 hrs consideradas son las primeras

CQ407-39

1/2

El problema puede plantarse como una reacción heterogénea fluido-sólido que transcurre según el MND con partículas de tamaño decreciente. En este caso no hay capa de cenizas porque la pila disminuye de tamaño y se responderá que no existe resistencia en la película gaseosa porque no hay datos al respecto, es decir, el proceso se considerará controlado por la reacción química.

Se responderá una pila hemisférica, en la que el tamaño lineal es su diámetro



En estas condiciones, la disminución del radio de la partícula en función del tiempo viene dada por la expresión:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R}$$

- a.) El tamaño de la masa ardiente decrecerá, por, de la forma:

$$r_c = R \left(1 - \frac{t}{\tau} \right)$$

- b.) Si en 24 horas (que se responderá que son las primeras 24 horas de la combustión):

$$t = 24 \text{ h} \quad \left\{ \begin{array}{l} r_c = 0,95 R \\ \frac{r_c}{R} = 0,95 \end{array} \right.$$

CRA07-39

2/2

Por tanto:

$$\tau_0 = \frac{t}{1 - \frac{c_0}{R}} = \frac{24}{1 - 0,95} = 480 \text{ h} = 20 \text{ días}$$

c.) Las suposiciones han sido:

- MND con partícula de tamaño decreciente
- Control de la reacción química
- Pila semisférica; tamaño lineal: diámetro
- Las 24 hrs consideradas son las primeras

Cinética Química Aplicada

Índice de problemas

- Tema 1: Introducción a la Cinética Química Aplicada
 - [Tema 2](#): La ecuación cinética
 - [Tema 3](#): Cinética homogénea: Reacciones simples
 - [Tema 4](#): Cinética homogénea: Reacciones múltiples y catalizadas
 - Tema 5: Cinética heterogénea. Transferencia de materia
 - [Tema 6](#): Cinética heterogénea fluido - fluido
 - [Tema 7](#): Cinética heterogénea fluido - sólido
 - **Tema 8**: Cinética heterogénea catalítica
 - [Tema 9](#): Catalizadores sólidos
-

CINETICA QUIMICA APLICADA: PROBLEMAS

Tema 08

[Problema
CQA08-01](#)

[Problema
CQA08-02](#)

[Problema
CQA08-03](#)

[Problema
CQA08-04](#)

[Problema
CQA08-05](#)

[Problema
CQA08-06](#)

[Problema
CQA08-07](#)

[Problema
CQA08-08](#)

[Problema
CQA08-09](#)

[Problema
CQA08-10](#)

[Problema
CQA08-11](#)

[Problema
CQA08-12](#)

[Problema
CQA08-13](#)

[Problema
CQA08-14](#)

[Problema
CQA08-15](#)

[Problema
CQA08-16](#)

[Problema
CQA08-17](#)

[Problema
CQA08-18](#)

[Problema
CQA08-19](#)

[Problema
CQA08-20](#)

[Problema
CQA08-21](#)

[Problema
CQA08-22](#)

[Problema
CQA08-23](#)

[Problema
CQA08-24](#)

[Problema
CQA08-25](#)

[Problema
CQA08-26](#)

[Problema
CQA08-27](#)

[Problema
CQA08-28](#)

[Problema
CQA08-29](#)

[Problema
CQA08-30](#)

[Problema
CQA08-31](#)

[Problema
CQA08-32](#)

[Problema
CQA08-33](#)

[Problema
CQA08-34](#)

[Problema
CQA08-35](#)

[Problema
CQA08-36](#)

[Problema
CQA08-37](#)

[Problema
CQA08-38](#)

[Problema
CQA08-39](#)

[Problema
CQA08-40](#)

[Problema
CQA08-41](#)

[Problema
CQA08-42](#)

[Problema
CQA08-43](#)

[Problema
CQA08-44](#)

[Problema
CQA08-45](#)

[Problema
CQA08-46](#)

[Problema
CQA08-47](#)

[Problema
CQA08-48](#)

[Problema
CQA08-49](#)

[Problema
CQA08-50](#)

[Problema
CQA08-51](#)

[Problema
CQA08-52](#)

[Problema
CQA08-53](#)

[Problema
CQA08-54](#)

[Problema
CQA08-55](#)

[Problema
CQA08-56](#)

[Problema
CQA08-57](#)

[Problema
CQA08-58](#)

[Problema
CQA08-59](#)

[Problema
CQA08-60](#)

[Problema
CQA08-61](#)

[Problema
CQA08-62](#)

[Problema
CQA08-63](#)

[Problema
CQA08-64](#)

[Problema
CQA08-65](#)

[Problema
CQA08-66](#)

[Problema
CQA08-67](#)

[Problema
CQA08-68](#)

[Problema
CQA08-69](#)

[Problema
CQA08-70](#)

[Problema
CQA08-71](#)

[Problema
CQA08-72](#)

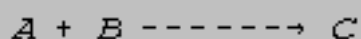
<u>Problema CQA08-73</u>	<u>Problema CQA08-74</u>	<u>Problema CQA08-75</u>
<u>Problema CQA08-76</u>	<u>Problema CQA08-77</u>	<u>Problema CQA08-78</u>
<u>Problema CQA08-79</u>	<u>Problema CQA08-80</u>	<u>Problema CQA08-81</u>
<u>Problema CQA08-82</u>	<u>Problema CQA08-83</u>	

[Volver](#)

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Reacción superficial

Una reacción gaseosa catalizada por un sólido tiene la forma:



Obténgase la velocidad inicial (velocidad a conversión cero) en función de la presión total para los siguientes casos:

- a) El mecanismo es la reacción entre las moléculas de **A** adsorbidas y las de **B** adsorbidas en el catalizador. La etapa controlante es la reacción de superficie.
- b) El mismo mecanismo que en **a)** pero la adsorción de **A** es la que controla.
- c) El mismo mecanismo que en **b)**, pero la desadsorción de **C** es la que controla. Supóngase que la constante de equilibrio total es grande con respecto a las constantes de equilibrio de adsorción.

NOTA: Supóngase en todos los casos que los reactivos iniciales **A** y **B** están presentes en una mezcla equimolar.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

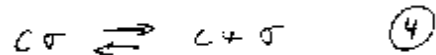
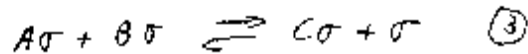
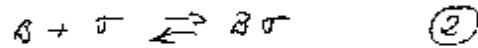
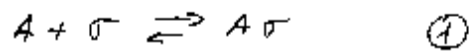
[Volver al enunciado del problema](#)

$$a.) \quad r_s = \frac{a P^2}{(1 + bP)^2}$$

$$b.) \quad -r_A = \frac{a' P}{1 + b' P}$$

$$c.) \quad r_c = a''$$

Mecanismo:



a.) Como la etapa controlante es la reacción, de (3)

$$r_s = \frac{k_s C_A^* C_B^*}{C_t} - \frac{k'_s C_C^* C_V^*}{C_t} = \frac{k_s}{C_t} \left(C_A^* C_B^* - \frac{1}{K_s} C_C^* C_V^* \right)$$

Las concentraciones en la superficie de A, B y C se obtienen de (1), (2) y (4):

$$-r_A = k_A C_A C_V^* - k'_A C_A^* = k_A \left(C_A C_V^* - \frac{1}{K_A} C_A^* \right)$$

$$\text{en el equilibrio: } -r_A = 0$$

$$C_A^* = K_A C_A C_V^*$$

$$-r_B = k_B C_B C_V^* - k'_B C_B^* = k_B \left(C_B C_V^* - \frac{1}{K_B} C_B^* \right)$$

$$\text{en el equilibrio: } -r_B = 0$$

$$C_B^* = K_B C_B C_V^*$$

$$r_C = -k_C C_C C_V^* + k'_C C_C^* = -k_C \left(C_C C_V^* - \frac{1}{K_C} C_C^* \right)$$

$$\text{en el equilibrio: } r_C = 0$$

$$C_C^* = K_C C_C C_V^*$$

Sustituyendo:

$$r_s = \frac{k_s C_V^{*2}}{C_t} \left(K_A K_B C_A C_B - \frac{K_C}{K_s} C_C \right)$$

Gracias
15

La concentración total de centros activos será igual a:

$$C_t = C_v^* + C_A^* + C_B^* + C_C^*$$

Substituyendo las concentraciones en la superficie de A, B y C:

$$C_v^* = \frac{C_t}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C}$$

Puede demostrarse que la constante de equilibrio de la reacción global es:

$$K = \frac{K_A K_B}{K_C} K_S$$

Al substituir en la ecuación de r_S :

$$r_S = k_S C_t K_A K_B \frac{C_A C_B - \frac{1}{K} C_C}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C)^2}$$

Como $C_C = 0$ se tendrá:

$$r_S = k_S C_t K_A K_B \frac{C_A C_B}{(1 + K_A C_A + K_B C_B)^2}$$

Transformando en presiones:

$$r_S = k_S C_t K_A K_B \frac{\frac{1}{4} P^2 / (RT)^2}{\left[1 + \frac{1}{2} (K_A + K_B) \frac{P}{RT}\right]^2} = \frac{a P^2}{(1 + b P)^2}$$

b.) Como la etapa controlante es la adsorción de A, de (1):

$$-r_A = k_A C_A C_v^* - k_A' C_A^* = k_A \left(C_A C_v^* - \frac{1}{K_A} C_A^* \right)$$

La concentración en la superficie de A se obtiene de

③, ② y ④:

$$r_S = k_S C_A^* C_B^* - k_S' C_C^* C_V^* = k_S \left(C_A^* C_B^* - \frac{1}{K_S} C_C^* C_V^* \right)$$

en el equilibrio: $r_S = 0$

$$C_A^* = \frac{1}{K_S} \frac{C_C^* C_V^*}{C_B^*}$$

$$-r_B = k_B C_B C_V^* - k_B' C_B^* = k_B \left(C_B C_V^* - \frac{1}{K_B} C_A^* \right)$$

en el equilibrio: $-r_B = 0$

$$C_B^* = K_B C_B C_V^*$$

$$r_C = -k_C C_C C_V^* + k_C' C_C^* = -k_C \left(C_C C_V^* - \frac{1}{K_C} C_C^* \right)$$

en el equilibrio: $r_C = 0$

$$C_C^* = K_C C_C C_V^*$$

Por tanto, C_A^* se podrá poner como:

$$C_A = \frac{K_C}{K_S K_B} \frac{C_C}{C_B} C_V^*$$

Sustituyendo:

$$-r_A = k_A C_V^* \left(C_A - \frac{K_C}{K_A K_B K_S} \frac{C_C}{C_B} \right)$$

Teniendo en cuenta el valor de K y que:

$$C_V^* = \frac{C_t}{1 + K_B C_B + \frac{K_A}{K} \frac{C_C}{C_B} + K_C C_C}$$

se podrá poner:

$$-r_A = k_A C_t \frac{C_A - \frac{1}{K} \frac{C_C}{C_B}}{1 + K_B C_B + \frac{K_A}{K} \frac{C_C}{C_B} + K_C C_C}$$

Como $C_c = 0$ se tendrá:

$$-r_A = k_A C_A \frac{C_A}{1 + K_B C_B}$$

Transformando en presiones:

$$-r_A = k_A \cdot C_A \frac{\frac{1}{2} P / RT}{1 + K_B \frac{P}{RT}} = \frac{2' P}{1 + 5' P}$$

c.) Como la etapa controlante es la desadsorción de C, de (4):

$$r_c = -k_c C_c C_v^* + k'_c C_c^* = -k_c \left(C_c C_v^* - \frac{1}{K_c} C_c^* \right)$$

La concentración en la superficie de C se obtiene de

(3), (1) y (2):

$$r_s = k_s C_A^* C_B^* - k'_s C_c^* C_v^* = k_s \left(C_A^* C_B^* - \frac{1}{K_s} C_c^* C_v^* \right)$$

en el equilibrio: $r_s = 0$

$$C_c^* = K_s \frac{C_A^* C_B^*}{C_v^*}$$

$$-r_A = k_A C_A C_v^* - k'_A C_A^* = k_A \left(C_A C_v^* - \frac{1}{K_A} C_A^* \right)$$

en el equilibrio: $-r_A = 0$

$$C_A^* = K_A C_A C_v^*$$

$$-r_B = k_B C_B C_v^* - k'_B C_B^* = k_B \left(C_B C_v^* - \frac{1}{K_B} C_B^* \right)$$

en el equilibrio: $-r_B = 0$

$$C_B^* = K_B C_B C_v^*$$

Por tanto, C_C^* se podrá poner como:

$$C_C^* = K_S K_A K_B C_A C_B C_V^*$$

Sustituyendo:

$$r_C = -k_C C_V^* \left(C_C - \frac{K_S K_A K_B C_A C_B}{K_C} \right)$$

Teniendo en cuenta el valor de K y que:

$$C_V^* = \frac{C_C}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C K C_A C_B}$$

se podrá poner:

$$r_C = k_C C_C K \frac{C_A C_B - \frac{1}{K} C_C}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C K C_A C_B}$$

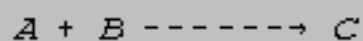
Como K es grande respecto a las demás constantes, sólo el último término del denominador será importante y como $C_C = 0$, desaparecerá el segundo término del numerador, es decir:

$$r_C = k_C C_C K \frac{C_A C_B}{K_C K C_A C_B} = \frac{k_C C_C}{K_C} = a''$$

ecuación cinética que no depende de la presión.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Reacción superficial

Una reacción gaseosa catalizada por un sólido tiene la forma:



Obténgase la velocidad inicial (velocidad a conversión cero) en función de la presión total cuando el mecanismo es una reacción entre el **A** adsorbido y el **B** en fase gaseosa. La etapa controlante es la reacción de superficie. Supóngase que los reactivos iniciales **A** y **B** están presentes en una mezcla equimolar.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

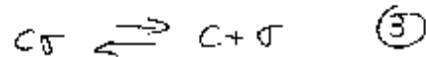
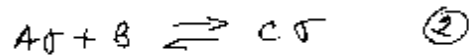
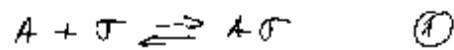
[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$r_s = k_s K_A C_t \frac{\frac{1}{4} P^2 / (RT)^2}{1 + \frac{1}{2} K_A \frac{P}{RT}}$$

Mecanismo:



Como la etapa controlante es la reacción, de (2).

$$r_s = k_s C_A^* C_B - k'_s C_C^* = k_s \left(C_A^* C_B - \frac{1}{K_s} C_C^* \right)$$

Las concentraciones en la superficie de A y C se obtienen de

(1) y (3):

$$-r_A = k_A C_A C_V^* - k'_A C_A = k_A \left(C_A C_V^* - \frac{1}{K_A} C_A^* \right)$$

$$\text{En el equilibrio: } -r_A = 0$$

$$C_A^* = K_A C_A C_V^*$$

$$r_C = -k_C C_C^* + k'_C C_C = -k_C \left(C_C^* - \frac{1}{K_C} C_C \right)$$

$$\text{En el equilibrio: } r_C = 0$$

$$C_C^* = K_C C_C$$

Sustituyendo:

$$r_s = k_s C_V^* \left(K_A C_A C_B - \frac{K_C}{K_s} C_C \right)$$

La concentración total de centros activos será igual a:

$$C_t = C_V^* + C_A^* + C_C^*$$

Sustituyendo las concentraciones en la superficie de A y C:

$$C_V^* = \frac{C_t}{1 + K_A C_A + K_C C_C}$$

Puede demostrarse que la constante de equilibrio de la reacción global es:

$$K = \frac{K_A}{K_C} K_S$$

Al sustituir en la ecuación de r_s :

$$r_s = k_s K_A C_c \frac{C_A C_B - \frac{1}{K} C_c}{1 + K_A C_A + K_C C_c}$$

Como la velocidad inicial corresponde a conversión cero:

$$C_c = 0$$

y, por tanto:

$$r_s = k_s K_A C_t \frac{C_A C_B}{1 + K_A C_A}$$

Las concentraciones se transforman en presiones suponiendo comportamiento de gas ideal:

$$C_i = \frac{P_i}{RT}$$

Como $C_c = 0$ y la mezcla es equimolar en reactivos:

$$P_A = P_B = \frac{1}{2} P$$

Sustituyendo:

$$r_s = k_s K_A C_t \frac{\frac{1}{4} P^2 / (RT)^2}{1 + \frac{1}{2} K_A \frac{P}{RT}} = \frac{a P^2}{1 + b P}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Reacción superficial

Olson y Schuler (1950) determinaron las velocidades de la reacción de oxidación del dióxido de azufre, usando un lecho fijo con gránulos catalíticos de platino sobre alúmina a una presión total de unos 790 mm Hg. De estudios previos y de la naturaleza cualitativa de los datos de velocidad, el mecanismo más apropiado pareció ser el de una reacción de superficie controlante entre el oxígeno atómico adsorbido y el dióxido de azufre adsorbido.

Es posible verificar la validez de la ecuación de velocidad, aún cuando no puedan determinarse valores de las constantes de equilibrio de adsorción separadas, por lo que en la siguiente tabla se dan los datos (obtenidos a 480 °C) que permiten dicha verificación.

r (mol/gcath)	Presión parcial en la superficie catalítica (atm)		
	SO ₃	SO ₂	O ₂
0,02	0,0428	0,0255	0,186
0,04	0,0331	0,0352	0,190
0,06	0,0272	0,0409	0,193
0,08	0,0236	0,0443	0,195
0,10	0,0214	0,0464	0,196
0,12	0,0201	0,0476	0,197

Desarrollar y comprobar la ecuación de velocidad.

NOTA: La constante de equilibrio de la reacción global viene dada por la expresión:

$$\ln K = \frac{22.200}{R T} - 10,5$$

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_3 = k_3 C_t K_1 K_2 \frac{[SO_2][O_2]^{1/2} - \frac{1}{K} [SO_3]}{(1 + K_1 [SO_2] + K_2 [O_2]^{1/2} + K_4 [SO_3])^2}$$

Que con los datos experimentales:

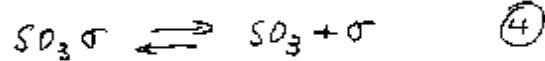
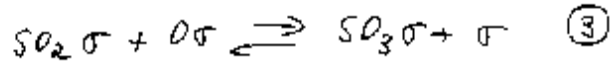
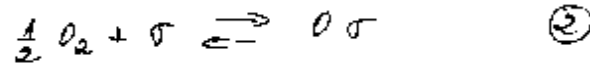
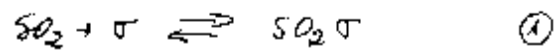
$$k_3 C_t K_1 K_2 = 0,20$$

$$K_1 = 33,81$$

$$K_2 = -2,64$$

$$K_4 = 37,27$$

Mecanismo:



Se expresarán las presiones parciales de los componentes gaseosos en forma de concentraciones, considerando el factor de conversión

$$\frac{C_i}{P_i} = \frac{1}{RT}$$

incluido en los coeficientes cinéticos.

La etapa controlante es la (3), dando en reacción de velocidad:

$$-r_3 = \frac{k_3}{C_t} \left([\text{SO}_2]^* [\text{O}]^* - \frac{1}{K_3} [\text{SO}_3]^* C_v^* \right)$$

Del equilibrio de las demás etapas puede ponerse:

$$K_1 = \frac{[\text{SO}_2]^*}{[\text{SO}_2] C_v^*} ; \quad [\text{SO}_2]^* = K_1 [\text{SO}_2] C_v^*$$

$$K_2 = \frac{[\text{O}]^*}{[\text{O}_2]^{1/2} C_v^*} ; \quad [\text{O}]^* = K_2 [\text{O}_2]^{1/2} C_v^*$$

$$K_4 = \frac{[\text{SO}_3]^*}{[\text{SO}_3] C_v^*} ; \quad [\text{SO}_3]^* = K_4 [\text{SO}_3] C_v^*$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad:

$$-r_3 = \frac{k_3}{C_t} C_v^{*2} \left(K_1 K_2 [\text{SO}_2] [\text{O}_2]^{1/2} - \frac{K_4}{K_3} [\text{SO}_3] \right)$$

La concentración total de centros activos será igual a:

$$C_t = C_V^* + [SO_2]^* + [SO_3]^* + [O_2]^*$$

¿ la constante de equilibrio global:

$$K = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}$$

Se tendrá así:

$$C_V^* = \frac{C_t}{1 + k_1[SO_2] + k_2[O_2]^{1/2} + k_4[SO_3]}$$

¿, por tanto:

$$-r_3 = k_3 C_t k_1 k_2 \frac{[SO_2][O_2]^{1/2} - \frac{1}{K}[SO_3]}{\left(1 + k_1[SO_2] + k_2[O_2]^{1/2} + k_4[SO_3]\right)^2}$$

Para comprobar la consistencia de esta ecuación con los datos experimentales, se reordena de la forma:

$$\left(\frac{[SO_2][O_2]^{1/2} - \frac{1}{K}[SO_3]}{-r_3} \right)^{1/2} = \frac{1}{(k_3 C_t k_1 k_2)^{1/2}} \left(1 + k_1[SO_2] + k_2[O_2]^{1/2} + k_4[SO_3] \right)$$

Realizando un ajuste de regresión múltiple del primer miembro (todos los datos conocidos, ya que puede calcularse K) frente a las variables $[SO_2]$, $[O_2]^{1/2}$ y $[SO_3]$, se obtiene una recta, la ecuación será consistente con los datos, prediciéndose obtener las combinaciones de constantes, pero no cada una de ellas individualmente.

La constante de equilibrio vale a 480°C (753 K):

$$K = e^{\frac{22.200}{(1.987)(753)} - 10,5} = 76,5$$

Utilizando los resultados obtenidos para la regresión múltiple ($r=0,996$), se obtiene:

$$k_3 \text{ y } k_1, k_2 = \frac{1}{(-2,22756)^2} = 0,20$$

$$k_1 = (\sqrt{0,20}) (75,59192) = 33,81$$

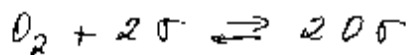
$$k_2 = (\sqrt{0,20}) (-5,90397) = -2,64$$

$$k_4 = (\sqrt{0,20}) (83,34229) = 37,27$$

Por tanto, la ecuación cinética podría ponerse de la forma:

$$-r_3 = 0,20 \frac{[SO_2][O_2]^{1/2} - 0,013 [SO_3]}{(1 + 33,81 [SO_2] - 2,64 [O_2]^{1/2} + 37,27 [SO_3])^2}$$

Observarse que k_2 es negativo, lo cual carece de sentido físico. Sin embargo, si se hubiese escrito la reacción (2) de la forma:



la ecuación cinética se podría haber escrito de la forma:

$$-r_2 = k_2' \left([O_2] C^{*2} - \frac{1}{K_2'} [O]^{*2} \right)$$

que, en el equilibrio, tomaría la expresión:

$$K_2' = \frac{[O]^{*2}}{[O_2] C^{*2}} \quad ; \quad [O]^{*2} = K_2'^{1/2} [O_2]^{1/2} C^{*}$$

Así, en la ecuación cinética global aparecería $K_2'^{1/2}$ en vez de k_2 , y se tendría

$$K_2'^{1/2} = -2,64$$

$$K_2' = 6,97$$

que, como puede observarse, no es positivo.

CQA08-03
4/5

Clave problema: CQA08-03

r_3	SO_3	SO_2	O_2
0,02	0,0428	0,0255	0,186
0,04	0,0331	0,0352	0,19
0,06	0,0272	0,0409	0,193
0,08	0,0236	0,0443	0,195
0,1	0,0214	0,0464	0,196
0,12	0,0201	0,0476	0,197

K = 76.5

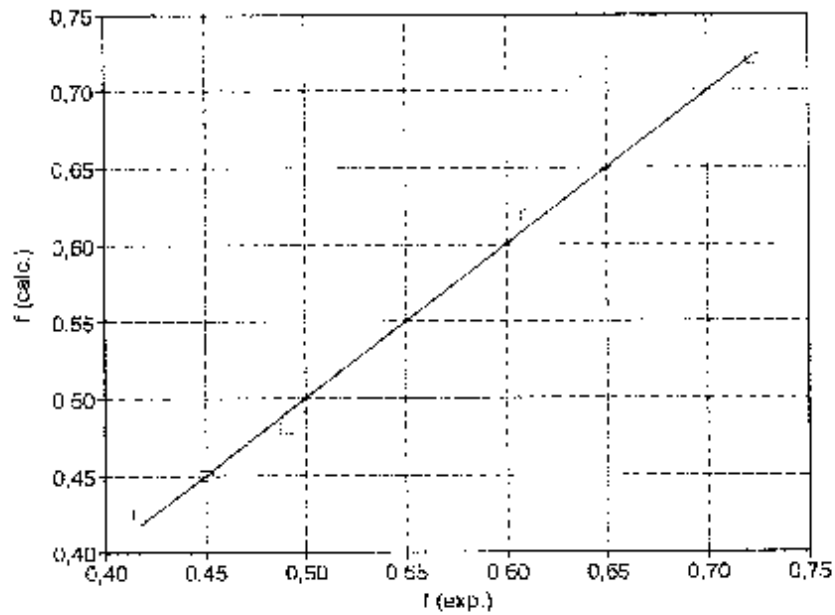
f(r_3)	SO_2	O_2^0,5	SO_3	[f(r_3)]
+	+	+	+	+
0,72243	0,0255	0,431277	0,0428	0,720833
0,610546	0,0352	0,43589	0,0331	0,618421
0,541795	0,0409	0,439318	0,0272	0,537339
0,490585	0,0443	0,441588	0,0236	0,480914
0,450138	0,0464	0,442719	0,0214	0,449628
0,416977	0,0476	0,443847	0,0201	0,425334

Regression Output:

Constant	-2,22756
Std Err of Y Est	0,011137
R Squared	0,996118
No. of Observations	6
Degrees of Freedom	2
X Coefficient(s)	75,59192 -5,90397 83,34229
Std Err of Coef.	174,6562 60,9334 202,5476

CQA08-03
5/5

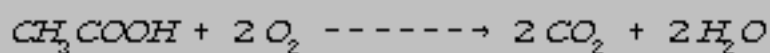
Clave problema: CQA08-03



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Reacción superficial

Se han medido velocidades de reacción para la oxidación en fase líquida de disoluciones acuosas diluidas de ácido acético en agua, a 68 atm de presión total y temperaturas de 250 a 280 °C, en un reactor catalítico de lecho fijo. El oxígeno se predisolvió en la disolución de ácido acético y agua para que sólo fluyera una fase líquida sobre el lecho de partículas catalíticas (no hay fase gaseosa presente). La reacción de oxidación es:



El catalizador consiste en óxidos de Mn, Co y La sobre un soporte de aluminato de zinc. Ensayos preliminares indicaron que el caudal de líquido a través del reactor no afectaba a la velocidad de reacción y que las velocidades a $d_p = 0,054$ cm podían considerarse como velocidades de reacción superficial.

Se midió el efecto de la concentración de oxígeno sobre la velocidad total a 260 °C y una concentración promedio de ácido acético $C_{\text{HA}} = 33,310^{-7}$ mol/cm³. Las velocidades de oxidación obtenidas (mol/gcats), expresadas como velocidad de producción de dióxido de carbono, r_{CO_2} , fueron las siguientes:

[O ₂] (mol/cm ³)	$r_{\text{CO}_2}/[\text{HA}]$ (cm ³ /gs)
1,2310 ⁻⁷	2,7010 ⁻²
3,6810 ⁻⁷	4,2910 ⁻²
5,6910 ⁻⁷	5,1910 ⁻²
8,7010 ⁻⁷	6,3010 ⁻²

El efecto de la concentración de ácido acético sobre la velocidad total se midió a tres temperaturas, con una concentración constante de alimentación de oxígeno de 10,410⁻⁷ mol/cm³. Los resultados para el tamaño de partícula $d_p = 0,054$ cm fueron:

1/[HA]	$[\text{O}_2]^{1/2}/r_{\text{CO}_2}$ (gs/mol ^{1/2} cm ^{3/2})

(cm ³ /mol)	260 °C	270 °C	280 °C
1,2110 ⁵	3,4810 ³	2,4710 ³	1,9010 ³
3,1010 ⁵	4,7010 ³	3,3010 ³	2,5510 ³
6,3010 ⁵	6,0010 ³	4,0510 ³	3,0010 ³
13,010 ⁵	10,210 ³	5,7510 ³	4,4010 ³

Obténgase una ecuación para la velocidad superficial de la reacción de oxidación. Obténgase asimismo la dependencia de los coeficientes cinéticos de la ecuación con la temperatura.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Página 6](#)

[Página 7](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$r_{CO_2} = \frac{k_4 [O_2]^{1/2} [HA]}{1 + k_3 [HA]}$$

$$k_A = 3,45 \cdot 10^{14} e^{\frac{-29.891}{T}}$$

$$k_B = 3,58 \cdot 10^{12} e^{\frac{-16.641}{T}}$$

los datos de la primera tabla pueden utilizarse para obtener el orden de reacción respecto al O_2 .

Si se plantea una ecuación cinética del tipo:

$$r_{CO_2} = k[HA][O_2]^n$$

teniendo en cuenta que los experimentos se han realizado a $[HA] = cte$, se podrá poner:

$$r_{CO_2} = k' [O_2]^n$$

o bien:

$$\ln r_{CO_2} = \ln k' + n \ln [O_2]$$

Representando r_{CO_2} frente a $[O_2]$ en coordenadas log-log, se podrá obtener el orden de la pendiente de la recta, supuesto que los puntos quedan alineados.

En efecto, los puntos quedan perfectamente alineados sobre una recta de pendiente 0,432, lo que permite sugerir un orden de 0,5, sobre todo a la vista de los datos de la segunda tabla, en la que aparece $[O_2]^{1/2}$.

Las variables representadas en la segunda tabla sugieren una ecuación del tipo:

$$\frac{[O_2]^{1/2}}{r_{CO_2}} = a \frac{1}{[HA]} + b$$

para cada una de las temperaturas. Efectivamente, si se realiza un ajuste por regresión lineal de los datos para cada temperatura según la ecuación anterior, se obtienen rectas con buenos coeficientes de correlación ($r^2 = 0,99$).

A partir de los parámetros de dichos rectos se pueden obtener coeficientes cinéticos si se reordena la ecuación anterior:

$$r_{CO_2} = \frac{\left(\frac{1}{a}\right) [O_2]^{1/2} [HA]}{1 + \left(\frac{b}{a}\right) [HA]} = \frac{k_A [O_2]^{1/2} [HA]}{1 + k_B [HA]}$$

Se tiene ahora un conjunto de valores de k_A y k_B en función de la temperatura, sobre los que se ensayará una dependencia de tipo Arrhenius:

$$k_i = k_{i0} e^{-\frac{E}{RT}}$$

o bien:

$$\ln k_i = \ln k_{i0} - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$$

Si se realizan las correspondientes correlaciones se obtiene una regresión lineal aceptable ($r^2=0,94$) para k_A , pero bastante deficiente ($r^2=0,77$) para k_B .

En cualquier caso, los valores de ambas constantes se indican en la tabla adjunta, mostrándose además los ajustes mencionados.

CQA08-04
3,7

Clave problema: CQA08-04

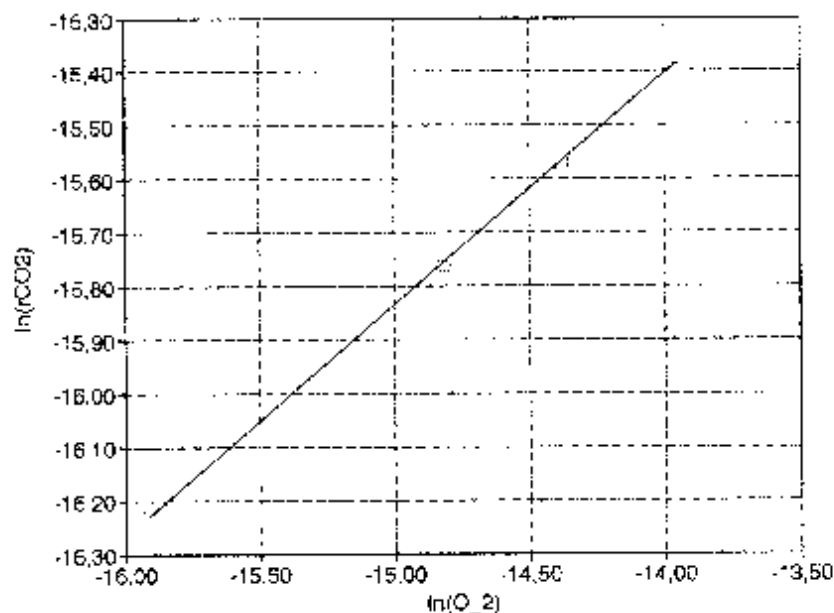
HA = 3,33E-06

rCO2/HA	O_2	ln(rCO2)	ln(O_2)	(ln(r))
0,027	1,23E-07	-16,2245	-15,9111	-16,228
0,0429	3,68E-07	-15,7614	-14,8152	-15,755
0,0519	5,69E-07	-15,571	-14,3794	-15,587
0,063	8,7E-07	-15,3772	-13,9548	-15,384

Regression Output:

Constant	-9,361
Std Err of Y Est	0,007
R Squared	1,000
No. of Observations	4,000
Degrees of Freedom	2,000

X Coefficient(s)	0,432	ORDEN:	0,5
Std Err of Coef.	0,005145		



CQA08-04

+ 17

Clave problema: CQA08-04

T (K)	O ₂ /rCO ₂	1/HA
533	3,48E+03	1,21E+05
533	4,70E+03	3,10E+05
533	6,00E+03	6,30E+05
533	1,02E+04	1,30E+06
543	2,47E+03	1,21E+05
543	3,30E+03	3,10E+05
543	4,05E+03	6,30E+05
543	5,75E+03	1,30E+06
553	1,90E+03	1,21E+05
553	2,55E+03	3,10E+05
553	3,00E+03	6,30E+05
553	4,40E+03	1,30E+06

Clave problema: CQA08-04

```
=====
T =      533
Regression Output:
Constant          2771,215      k_B = 4,92E+05
Std Err of Y Est   271,7288
R Squared          0,994241
No. of Observations      4
Degrees of Freedom       2
```

```
X Coefficient(s)    0,005631      k_A = 1,78E+02
Std Err of Coef.    0,000303
```

```
=====
T =      543
Regression Output:
Constant          2308,211      k_B = 8,60E+05
Std Err of Y Est   168,695
R Squared          0,99027
No. of Observations      4
Degrees of Freedom       2
```

```
X Coefficient(s)    0,002684      k_A = 3,73E+02
Std Err of Coef.    0,000188
```

```
=====
T =      553
Regression Output:
Constant          1761,581      k_B = 8,66E+05
Std Err of Y Est   138,5744
R Squared          0,988593
No. of Observations      4
Degrees of Freedom       2
```

```
X Coefficient(s)    0,002035      k_A = 4,91E+02
Std Err of Coef.    0,000155
```

```
=====
T (K)      K_A      K_B
-----
533  1,78E+02  4,92E+05
543  3,73E+02  8,60E+05
553  4,91E+02  8,66E+05
```

CQA08-04
6/7

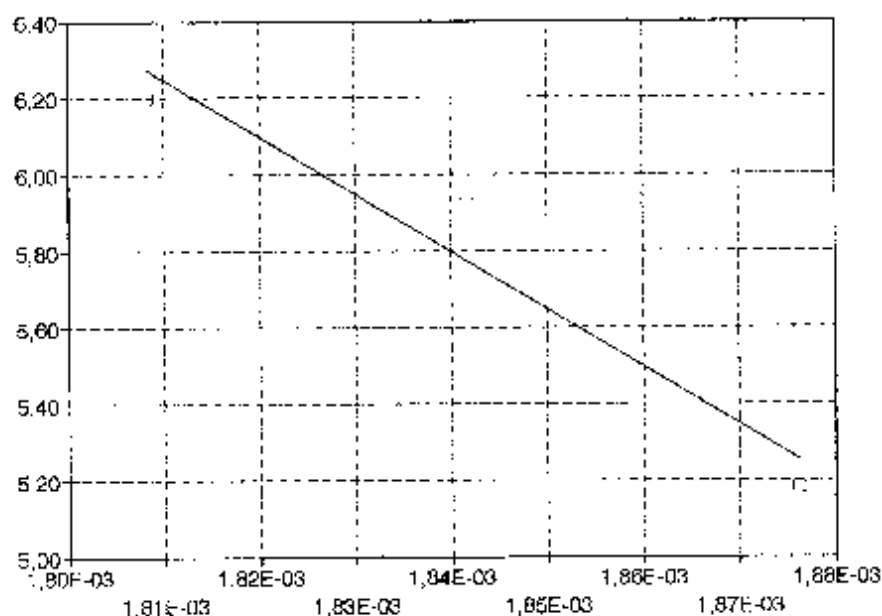
Clave problema: CQA08-04

K_A

ln (K_A)	1/T	(ln (K_A))
5,179442	0,001876	5,252263
5,920411	0,001842	5,772037
6,197459	0,001808	6,273012

Regression Output:

Constant	33,47598	a = 3,45E+14
Std Err of Y Est	0,181731	
R Squared	0,940392	
No. of Observations	3	
Degrees of Freedom	1	
X Coefficient(s)	-15043,2	b = 29,891
Std Err of Coef.	3787,399	



CQA08-04

1/7

Clave problema: CQA08-04

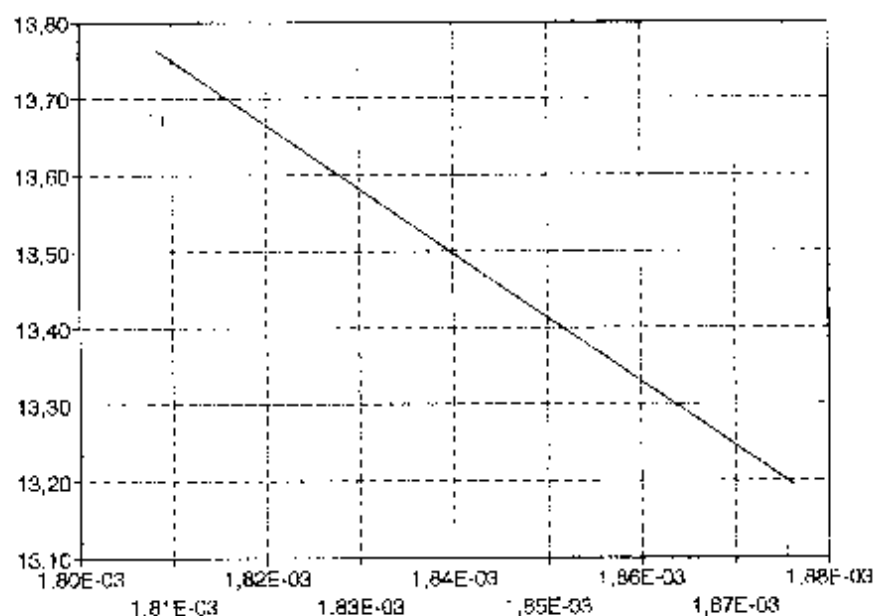
K_B

ln (K _B)	1/T	(ln (K _B))
13,10648	0,001876	13,19497
13,66464	0,001842	13,48434
13,67143	0,001808	13,76324

Regression Output:

Constant	28,90744	a = 3,58E+12
Std Err of Y Est	0,220836	
R Squared	0,768044	
No. of Observations	3	
Degrees of Freedom	1	

X Coefficient(s)	-8374,75	b = 16,641
Std Err of Coef.	4602,374	



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Reacción superficial

Shankar (1976) propuso que la hidroclicación catalítica del acetileno en fase gaseosa se verifica mediante las siguientes etapas:

1) Adsorción de ClH.

2) Reacción superficial entre el ClH adsorbido y el acetileno en fase gaseosa, para producir cloruro de vinilo adsorbido, que se desadsorbe hacia la fase gaseosa.

Diversos estudios experimentales preliminares indican que las resistencias difusionales externas e internas son despreciables. Además, la constante de equilibrio para la reacción homogénea es muy grande.

Se mide la velocidad de reacción por gramo de catalizador con presiones totales variables, pero con una composición de reactivos constante. Los resultados muestran una relación lineal entre la velocidad y la presión, incluso para presiones muy cercanas a cero.

¿Qué conclusiones se pueden establecer con respecto a la etapa controlante de la reacción?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_A = a P$$

controla la etapa de adsorción.

1408-05
13

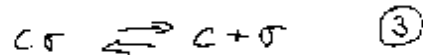
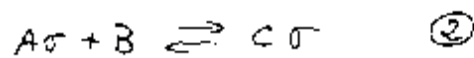
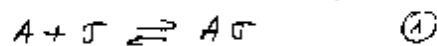
Se considerará que:

Ácido clorhídrico : A

Acetileno : B

Cloruro de vinilo : C

Si la reacción superficial se produce entre A adsorbido y B en fase gaseosa, se puede proponer el siguiente mecanismo:



Como se busca una relación entre la velocidad y la presión total, las concentraciones se transformarán en presiones suponiendo comportamiento ideal:

$$C_i = \frac{P_i}{RT}$$

y como, por otro lado:

$$P_i = y_i P$$

las concentraciones en función de la presión total se expresarán de la forma:

$$C_i = \frac{y_i}{RT} P$$

Las velocidades de cada etapa serán:

$$(1) \quad -r_A = k_A \left(C_A C_v^* - \frac{1}{K_A} C_A^* \right)$$

$$\text{En el equilibrio:} \quad C_A^* = K_A C_A C_v^*$$

$$(2) \quad -r_B = k_B \left(C_A^* C_B - \frac{1}{K_B} C_C^* \right)$$

$$\text{En el equilibrio:} \quad C_C^* = K_B C_B C_A^*$$

$$(3) \quad r_C = -k_C \left(C_C C_v^* - \frac{1}{K_C} C_C^* \right)$$

$$\text{En el equilibrio:} \quad C_C^* = K_C C_C C_v^*$$

Se tiene también:

$$C_T = C_V^* + C_A^* + C_E^*$$

$$K = \frac{K_A K_S}{K_C}$$

Se responderá, en principio, que la etapa controlante es la (1).

$$-r_A = k_A \left(C_A C_V^* - \frac{1}{K_A} C_A^* \right)$$

Se obtienen las concentraciones en la superficie a partir de (2) y (3) en el equilibrio:

$$\left. \begin{array}{l} C_E^* = K_S C_B C_A^* \\ C_C^* = K_C C_C C_V^* \end{array} \right\} C_A^* = \frac{K_C}{K_S} \frac{C_C}{C_B} C_V^*$$

Sustituyendo:

$$-r_A = k_A C_V^* \left(C_A - \frac{1}{K} \frac{C_C}{C_B} \right)$$

Del balance de centros totales:

$$C_V^* = \frac{C_T}{1 + \frac{K_A}{K} \frac{C_C}{C_B} + \frac{K_A K_S}{K} C_C}$$

de donde:

$$-r_A = k_A C_T \frac{C_A - \frac{1}{K} \frac{C_C}{C_B}}{1 + \frac{K_A}{K} \left(\frac{C_C}{C_B} + K_S C_C \right)}$$

Como K es muy grande, esta expresión puede simplificarse a:

$$-r_A = k_A C_T C_A$$

En función de la presión total:

$$-r_A = \frac{k_4 C_t p_A}{R_T} P = a P$$

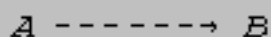
Ecuación lineal de la velocidad con la presión total, válida a cualquier presión. Esto significa que si controlase la etapa de adsorción, se obtendría una ecuación cinética consistente con los resultados experimentales.

Como se ha conseguido explicar los resultados, no se desarrollan más ecuaciones cinéticas suponiendo controlando las otras etapas, ni bien podría encontrarse que el control de otra de las etapas también fuese consistente con la experimentación (puede comprobarse que esto no sucede).

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Reacción superficial

Una reacción de isomerización tiene la forma simple:



Suponiendo que las condiciones de operación y la condición del catalizador son tales que las etapas de difusión externa e interna tienen gradientes de presión despreciables, propónganse ecuaciones de velocidad para los siguientes casos:

- a) La adsorción de **A** sobre el catalizador es la etapa que controla.
- b) La interacción superficial entre el **A** adsorbido y un centro adyacente vacío es la etapa controlante.
- c) La desadsorción de **B** desde la superficie es la etapa que controla.

En todos los casos, el mecanismo es: adsorción de **A**, reacción en la superficie para formar **B** adsorbido, y desadsorción de **B** hacia la fase gaseosa.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

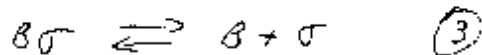
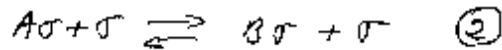
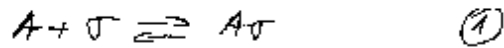
[Volver al enunciado del problema](#)

$$a.) -r_A = k_A C_t \frac{C_A - \frac{1}{K} C_B}{1 + \left(\frac{K_A}{K} + K_B\right) C_B}$$

$$b.) -r_S = k_S K_A C_t \frac{C_A - \frac{1}{K} C_B}{(1 + K_A C_A + K_B C_B)^2}$$

$$c.) r_B = k_B C_t \frac{K C_A - C_B}{1 + (K_A + K_A K_S) C_A}$$

Como en la superficie A adsorbido interacciona con un centro adyacente vacío, el mecanismo será:



Las velocidades de cada etapa serán:

$$(1) \quad -r_A = k_A (C_A C_V^* - \frac{1}{K_A} C_A^*)$$

$$\text{En el equilibrio: } C_A^* = K_A C_A C_V^*$$

$$(2) \quad -r_S = \frac{k_S}{C_t} (C_A^* C_V^* - \frac{1}{K_S} C_B^* C_V^*)$$

$$\text{En el equilibrio: } C_A^* = \frac{1}{K_S} C_B^*$$

$$(3) \quad r_B = -k_B (C_B C_V^* - \frac{1}{K_B} C_B^*)$$

$$\text{En el equilibrio: } C_B^* = K_B C_B C_V^*$$

Se tiene también:

$$K = \frac{K_A}{K_B} K_S$$

y:

$$C_t = C_V^* + C_A^* + C_B^*$$

a.) Etapa (1) controlante:

$$-r_A = k_A (C_A C_V^* - \frac{1}{K_A} C_A^*)$$

Se obtienen las concentraciones en la superficie a partir de

(2) y (3) en el equilibrio:

$$\left. \begin{array}{l} C_A^* = \frac{1}{K_S} C_B^* \\ C_B^* = K_B C_B C_V^* \end{array} \right\} C_A^* = \frac{K_B}{K_S} C_B C_V^*$$

Sustituyendo:

$$-r_A = k_A C_V^* \left(C_A - \frac{1}{K} C_B \right)$$

Del balance de centros totales:

$$C_V^* = \frac{C_t}{1 + \frac{k_A}{K} C_B + K_B C_B}$$

de donde:

$$-r_A = k_A C_t \frac{C_A - \frac{1}{K} C_B}{1 + \left(\frac{k_A}{K} + K_B \right) C_B}$$

b.) Etapa ② controlando:

$$-r_S = \frac{k_S}{C_t} \left(C_A^* C_V^* - \frac{1}{K_S} C_B^* C_V^* \right)$$

Se obtienen las concentraciones en la superficie a partir de ① y ③ en el equilibrio:

$$C_A^* = K_A C_A C_V^*$$

$$C_B^* = K_B C_B C_V^*$$

Sustituyendo:

$$-r_S = \frac{k_S}{C_t} C_V^{*2} \left(K_A C_A - \frac{K_B}{K} C_B \right)$$

Del balance de centros totales:

$$C_V^* = \frac{C_t}{1 + K_A C_A + K_B C_B}$$

de donde:

$$-r_S = k_S K_A C_t \frac{1 - \frac{1}{K} C_B}{(1 + K_A C_A + K_B C_B)^2}$$

c.) Etapa ③ controlante:

$$r_B = -k_B \left(C_B C_V^* - \frac{1}{K_B} C_B^* \right)$$

Se obtienen las concentraciones en la superficie a partir de

① y ② en el equilibrio:

$$\left. \begin{aligned} C_A^* &= K_A C_A C_V^* \\ C_A^* &= \frac{1}{K_S} C_B^* \end{aligned} \right\} \quad C_B^* = K_A K_S C_A C_V^*$$

Sustituyendo:

$$r_B = -k_B C_V^* (C_B - K C_A)$$

Del balance de centros totales:

$$C_V^* = \frac{C_t}{1 + K_A C_A + K_A K_S C_A}$$

de donde:

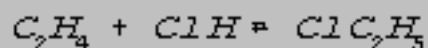
$$r_B = k_B C_t \frac{K C_A - C_B}{1 + (K_A + K_A K_S) C_A}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema Cinética heterogénea catalítica

Materia Reacción superficial

Thodos y Stutzmann (1958) estudiaron la formación de cloruro de etilo usando óxido de zirconio (sobre gel de sílice) como catalizador en presencia de metano inerte:



Si la reacción de superficie entre el etileno y el ácido clorhídrico adsorbidos controla la cinética total, obténgase una expresión para la velocidad.

Despreciando las resistencias interna y externa al transporte, evaluar los coeficientes de la ecuación de velocidad a 177 °C, basándose en los siguientes datos:

r (kmol/kgcath)	Presiones parciales (atm)			
	CH ₄	C ₂ H ₄	ClH	ClC ₂ H ₅
2,7110 ⁻⁴	7,005	0,300	0,370	0,149
2,6310 ⁻⁴	7,090	0,416	0,215	0,102
2,4410 ⁻⁴	7,001	0,343	0,289	0,181
2,5810 ⁻⁴	9,889	0,511	0,489	0,334
2,6910 ⁻⁴	10,169	0,420	0,460	0,175

NOTA: La constante de equilibrio de la reacción total a 177 °C es K = 35.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

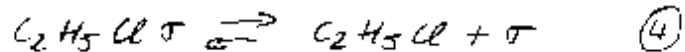
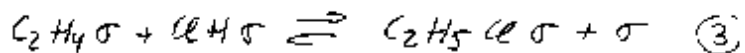
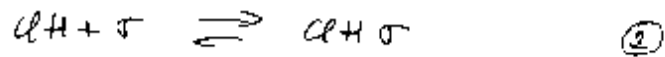
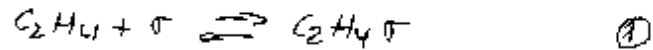
[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_3 = 63.257 \frac{[C_2H_4][C_2H_5Cl] - 0,03[C_2H_5Cl]}{(1 + 65,2[C_2H_4] + 73,6[C_2H_5Cl] + 20,5[C_2H_5Cl]^2)}$$

Según el enunciado del problema, puede proponerse el siguiente mecanismo:



Si (3) es la etapa controlante:

$$-r_3 = \frac{k_3}{C_t} \left([\text{C}_2\text{H}_4]^* [\text{CH}_3]^* - \frac{1}{K_3} [\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_3]^* C_v^* \right)$$

Del equilibrio de las demás etapas puede ponerse:

$$K_1 = \frac{[\text{C}_2\text{H}_4]^*}{[\text{C}_2\text{H}_4] C_v^*} \quad ; \quad [\text{C}_2\text{H}_4]^* = K_1 [\text{C}_2\text{H}_4] C_v^*$$

$$K_2 = \frac{[\text{CH}_3]^*}{[\text{CH}_3] C_v^*} \quad ; \quad [\text{CH}_3]^* = K_2 [\text{CH}_3] C_v^*$$

$$K_4 = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_3]^*}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_3] C_v^*} \quad ; \quad [\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_3]^* = K_4 [\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_3] C_v^*$$

Entonces en la ecuación de velocidad:

$$-r_3 = \frac{k_3 C_v^{*2}}{C_t} \left(K_1 K_2 [\text{C}_2\text{H}_4] [\text{CH}_3] - \frac{K_4}{K_3} [\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_3] \right)$$

La concentración total de centros activos será igual a:

$$C_t = C_v^* + [\text{C}_2\text{H}_4]^* + [\text{CH}_3]^* + [\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_3]^*$$

y la constante de equilibrio global:

$$K = \frac{K_1 K_2 K_3}{K_4}$$

18408-07

2/5

se encuentra:

$$C_V^* = \frac{C_t}{1 + K_1 [C_2H_4] + K_2 [CH] + K_4 [C_2H_5CH]}$$

y, por tanto:

$$-r_3 = k_3 C_t K_1 K_2 \frac{[C_2H_4][CH] - \frac{1}{K} [C_2H_5CH]}{(1 + K_1 [C_2H_4] + K_2 [CH] + K_4 [C_2H_5CH])^2}$$

Para comprobar la consistencia de esta ecuación con los datos experimentales, se reordena de la forma:

$$\left(\frac{[C_2H_4][CH] - \frac{1}{K} [C_2H_5CH]}{-r_3} \right)^{1/2} = \frac{1}{(k_3 C_t K_1 K_2)^{1/2}} (1 + K_1 [C_2H_4] + K_2 [CH] + K_4 [C_2H_5CH])$$

Se considerarán todas las concentraciones expresadas como presiones parciales, por lo que las constantes de equilibrio que se obtengan estarán definidas en presiones.

Realizando un ajuste de regresión múltiple del primer miembro (todos los datos son conocidos, ya que $K=35$) frente a las variables $[C_2H_4]$, $[CH]$ y $[C_2H_5CH]$, si se obtiene una recta, la ecuación será consistente con los datos, pudiéndose obtener las combinaciones de constantes, pero no cada una de ellas individualmente.

Utilizando los resultados obtenidos para la regresión múltiple ($r = 0,996$) se obtiene:

QA08-07

3/5

$$k_3 \text{ et } K_1, K_2 = \frac{1}{(0,003976)^2} = 63.257$$

$$K_1 = (\sqrt{63.257}) (0,259203) = 65,2$$

$$K_2 = (\sqrt{63.257}) (0,242662) = 73,6$$

$$K_3 = (\sqrt{63.257}) (0,081377) = 20,5$$

Por tanto, la ecuación cinética se podrá poner de la forma:

$$-r_3 = 63.257 \frac{[C_2H_4][C_2H_6] - 0,03[C_2H_5Cl]}{(1 + 65,2[C_2H_4] + 73,6[C_2H_6] + 20,5[C_2H_5Cl])^2}$$

CQA08-07

v.15

Clave problema: CQA08-07

r_3	CH_4	C_2H_4	ClH	C_2H_5Cl
0,000271	7,005	0,300	0,370	0,149
0,000263	7,090	0,416	0,215	0,102
0,000244	7,001	0,343	0,289	0,181
0,000258	9,889	0,511	0,489	0,334
0,000269	10,169	0,420	0,460	0,175

K = 35

f(r_3)	C_2H_4	ClH	C_2H_5Cl	f(r_3)
++ + + +	++ + + +	++ + + +	++ + + +	-----
19,84654	0,3	0,37	0,149	20,21472
18,13822	0,416	0,215	0,102	18,30275
19,62304	0,343	0,289	0,181	19,21914
30,52107	0,511	0,489	0,334	30,67205
26,45049	0,42	0,46	0,175	26,17069

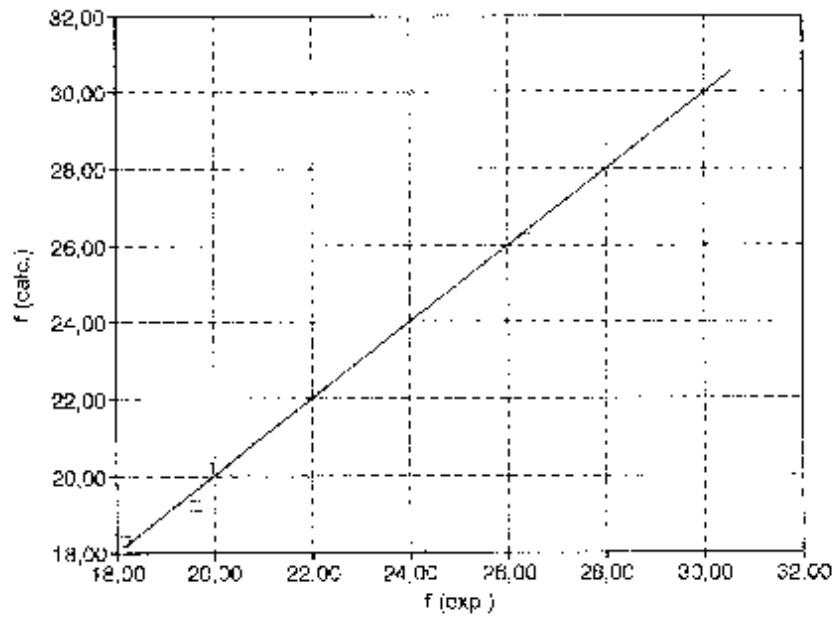
Regression Output:

Constant	0,397636
Std Err of Y Est	0,653335
R Squared	0,996237
No. of Observations	5
Degrees of Freedom	1
X Coefficient(s)	25,9203 29,26616 8,13769
Std Err of Coef.	5,443629 4,330007 6,797373

CQA08-07

5/5

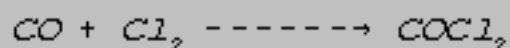
Clave problema: CQA08-07



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Reacción superficial

Potter y Baron (1951) estudiaron la reacción irreversible a presión atmosférica, usando como catalizador carbón activado:



Los estudios preliminares mostraron que la velocidad de la reacción no dependía del caudal de los gases a través del reactor. El análisis de los datos de velocidad indicó que la reacción tiene lugar por la adsorción del Cl_2 y del CO en la superficie del catalizador y una reacción de superficie entre los complejos adsorbidos. Se supone que la reacción de superficie es la que controla la velocidad total de la reacción, más que la adsorción o la desadsorción. Además, las mediciones preliminares de adsorción indicaron que el cloro y el fosgeno se adsorbían fácilmente en el catalizador, no así el monóxido de carbono. Por tanto, la constante de equilibrio de adsorción del monóxido de carbono, aún cuando no es cero, se consideró despreciable con respecto a la del Cl_2 y a la del COCl_2 .

a) Basándose en esta información, desarrollar una expresión para la velocidad de la reacción en términos de las presiones parciales en la corriente global de la fase gaseosa.

b) Determinar los mejores valores para las constantes de equilibrio de adsorción para el Cl_2 y el COCl_2 , y el producto $C_t k_s K_{\text{CO}}$, siendo:

C_t : concentración total de centros activos (mol/gcat)

k_s : coeficiente cinético de la velocidad de reacción de superficie

K_{CO} : constante de equilibrio de adsorción del CO

a partir de los datos experimentales mostrados en la siguiente tabla, para los cuales la temperatura fue 30,6 °C y el tamaño del catalizador aseguraba una efectividad total de su superficie:

r (mol/gcath)	Presión parcial (atm)		
	CO	Cl_2	COCl_2
0,00414	0,406	0,352	0,226
0,00440	0,396	0,363	0,231

0,00241	0,310	0,320	0,356
0,00245	0,287	0,333	0,376
0,00157	0,253	0,218	0,522
0,00390	0,610	0,113	0,231
0,00200	0,179	0,608	0,206

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_3 = k_3 C_e K_1 K_2 \frac{[CO_2][Cl_2]}{(1 + K_2[Cl_2] + K_4[COCl_2])^2}$$

Que con los datos experimentales:

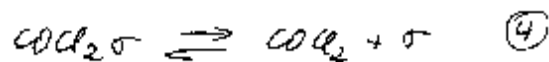
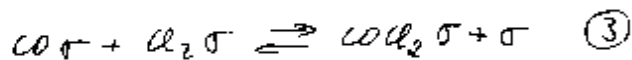
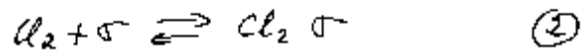
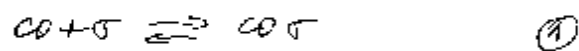
$$k_3 C_e K_1 K_2 = 0,150$$

$$K_2 = 2,58$$

$$K_4 = 0,058$$

Química 1

Según el enunciado del problema, puede proponerse el siguiente mecanismo:



Si (3) es la etapa controlante:

$$-r_3 = \frac{k_3}{C_t} \left([\text{CO}]^* [\text{Cl}_2]^* - \frac{1}{K_3} [\text{COCl}_2]^* C_v^* \right)$$

Del equilibrio de las demás etapas puede ponerse:

$$K_1 = \frac{[\text{CO}]^*}{[\text{CO}] C_v^*}; \quad [\text{CO}]^* = K_1 [\text{CO}] C_v^*$$

$$K_2 = \frac{[\text{Cl}_2]^*}{[\text{Cl}_2] C_v^*}; \quad [\text{Cl}_2]^* = K_2 [\text{Cl}_2] C_v^*$$

$$K_4 = \frac{[\text{COCl}_2]^*}{[\text{COCl}_2] C_v^*}; \quad [\text{COCl}_2]^* = K_4 [\text{COCl}_2] C_v^*$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad:

$$-r_3 = \frac{k_3}{C_t} C_v^{*2} \left(K_1 K_2 [\text{CO}] [\text{Cl}_2] - \frac{K_4}{K_3} [\text{COCl}_2] \right)$$

La concentración total de centros activos será igual a:

$$C_t = C_v^* + [\text{CO}]^* + [\text{Cl}_2]^* + [\text{COCl}_2]^*$$

y la constante de equilibrio global:

$$K = \frac{K_1 K_2 K_3}{K_4}$$

(16/11/15)

Se deduce así:

$$C_t = \frac{C_t}{1 + K_1[CO] + K_2[O_2] + K_4[COO_2]}$$

y, por tanto:

$$-r_3 = k_3 C_t K_1 K_2 \frac{[CO][O_2] - \frac{1}{K} [COO_2]}{(1 + K_1[CO] + K_2[O_2] + K_4[COO_2])^2}$$

Si K_1 es despreciable frente a K_2 y K_4 , puede eliminarse $K_1[CO]$ del denominador; si la reacción global es irreversible, K es muy grande y puede eliminarse $\frac{1}{K} [COO_2]$ del numerador. Por tanto:

$$-r_3 = k_3 C_t K_1 K_2 \frac{[CO][O_2]}{(1 + K_2[O_2] + K_4[COO_2])^2}$$

Para comprobar la consistencia de esta ecuación con los datos experimentales, se reordena de la forma:

$$\left(\frac{[CO][O_2]}{-r_3} \right)^{1/2} = \frac{1}{(k_3 C_t K_1 K_2)^{1/2}} (1 + K_2[O_2] + K_4[COO_2])$$

Se considerarán todas las concentraciones expresadas como presiones parciales, por lo que las constantes de equilibrio que se obtengan estarán definidas en presiones.

Realizando un ajuste de regresión múltiple del primer miembro (todos los datos son conocidos) frente a las variables $[O_2]$ y $[COO_2]$, se obtiene una recta,

la ecuación será consistente con los datos, pudiéndose obtener las constantes k_2 , k_4 y $k_3 k_1$.

Si bien el coeficiente de correlación no es bueno ($r=0,92$), la gráfica muestra que los puntos se alinean aceptablemente bien, por lo que se considerará que la cinética es consistente con los datos experimentales, obteniéndose los siguientes valores para las constantes:

$$k_3 k_1 k_2 = \frac{1}{(2,578177)^2} = 0,150$$

$$k_2 = (\sqrt{0,150})(6,650665) = 2,58$$

$$k_4 = (\sqrt{0,150})(3,896691) = 1,51$$

y, por tanto:

$$k_3 k_1 = \frac{0,150}{2,58} = 0,058$$

CQADP-18
~ 5

Clave problema: CQA08-08

-r_3	CO	CI_2	COCl_2
0,00414	0,406	0,352	0,226
0,00440	0,396	0,363	0,231
0,00241	0,310	0,320	0,356
0,00245	0,287	0,333	0,376
0,00157	0,253	0,218	0,522
0,00390	0,61	0,113	0,231
0,00200	0,179	0,608	0,206

t(r_3)	CI_2	COCl_2	[t(r_3)]
+++++	+++++	+++++	-----
5,875356	0,352	0,226	5,799863
5,715768	0,363	0,231	5,892504
6,415748	0,32	0,356	6,093612
6,245684	0,333	0,376	6,258004
5,927051	0,218	0,522	6,062095
4,204088	0,113	0,231	4,229838
7,37672	0,608	0,206	7,4245

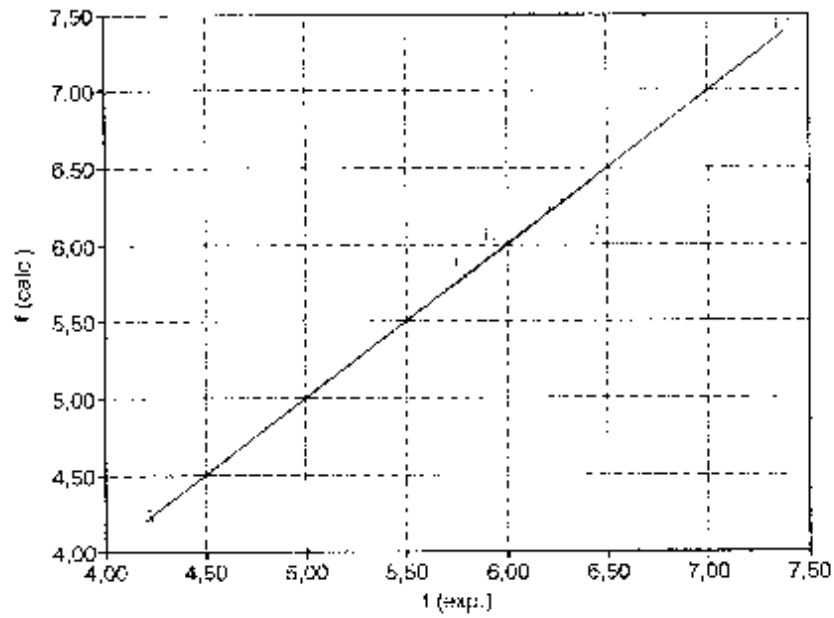
Regression Output:

Constant	2,578177
Std Err of Y Est	0,201272
R Squared	0,970253
No. of Observations	7
Degrees of Freedom	4
X Coefficient(s)	6,650665 3,896691
Std Err of Coef.	0,584 0,760638

[Volver al enunciado del problema](#)

CQA08-08
15

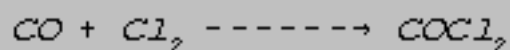
Clave problema: CQA08-08



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Reacción superficial

Potter y Baron (1951) estudiaron la reacción a presión atmosférica usando como catalizador carbón activado:



obteniendo una ecuación cinética que ajustaba los datos a una temperatura de 30,6 °C:

$$-r_s = k_s C_t K_{\text{CO}} K_{\text{Cl}_2} \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{Cl}_2}}{\left[1 + K_{\text{Cl}_2} P_{\text{Cl}_2} + K_{\text{COCl}_2} P_{\text{COCl}_2}\right]^2}$$

También realizaron mediciones a otras temperaturas, mostrándose los resultados en la siguiente tabla:

T (°C)	r (mol/kgcath)	Presión parcial (atm)		
		CO	Cl ₂	COCl ₂
42,7	4,83	0,206	0,578	0,219
42,7	10,73	0,569	0,194	0,226
42,7	1,34	0,128	0,128	0,845
42,7	9,18	0,397	0,370	0,209
42,7	9,10	0,394	0,373	0,213
52,5	14,28	0,380	0,386	0,234
52,5	15,46	0,410	0,380	0,210
52,5	6,00	0,139	0,742	0,118
52,5	3,68	0,218	0,122	0,660
64,0	25,74	0,412	0,372	0,216
64,0	24,46	0,392	0,374	0,234

64,0	13,78	0,185	0,697	0,118
64,0	8,29	0,264	0,131	0,605

Si las constantes de equilibrio de adsorción y el coeficiente cinético, k_s , responden a una ecuación de la forma:

$$y = a e^{-\frac{b}{RT}}$$

donde **a** y **b** son constante e **y** es K_{Cl_2} , K_{COCl_2} ó $C_t k_s K_{CO}$, determinar los valores de **a** y **b** en cada caso.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Página 6](#)

[Página 7](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$k_{a2} = 1,19 \cdot 10^{-4} e^{\frac{6.128}{2T}}$$

$$K_{aa2} = 1,55 \cdot 10^{-10} e^{\frac{17.704}{2T}}$$

k_f y K_{co} no ajusta a la expresión de Arrhenius.

Para ajustar los datos experimentales a la ecuación cinética propuesta, se transforma ésta convenientemente.

Realizando:

$$k_{10} = k_1$$

$$k_{102} = k_2$$

$$k_5 = k_3$$

$$k_{1002} = k_4$$

se tendrá:

$$\left(\frac{P_{CO} P_{CO_2}}{-r_5} \right)^{1/2} = \frac{1}{(k_3 k_1 k_2)^{1/2}} \left(1 + k_2 P_{CO_2} + k_4 P_{CO_2} \right)$$

Realizando un ajuste por regresión múltiple, para cada una de las tres temperaturas, del primer miembro (todas los datos conocidos) frente a las variables P_{CO_2} y P_{CO_2} , se obtienen buenos ajustes, de cuyos parámetros se calculan:

$$\left. \begin{array}{l} k_3 k_1 k_2 \\ k_2 \\ k_4 \end{array} \right\} \rightarrow k_3 k_1$$

Por otro lado, cada uno de los coeficientes obtenidos se supone que ha de ajustarse a una ecuación del tipo Arrhenius:

$$j = a \cdot e^{-\frac{b}{RT}}$$

o, lo que es lo mismo:

$$\ln j = \ln a - \frac{b}{R} \frac{1}{T}$$

Representando $\ln j$ frente a $1/T$ (usando $R = 1,987 \text{ cal/mol} \cdot K$) se obtendrán rectas que permitirán calcular los parámetros

a y b de las ordenadas en el origen y pendientes, respectivamente.

Los ajustes que se obtienen para k_2 y k_4 son aceptables. Sin embargo, los datos correspondientes a k_3 y k_1 no ajustan a la expresión anterior (como puede observarse en la gráfica correspondiente), por lo que los resultados obtenidos no son adecuados para definir los parámetros.

CQA08-09
2.74

Clave problema: CQA08-09

T (K)	r_3	CO	Cl_2	COCl_2
315,7	4,83	0,206	0,578	0,219
315,7	10,73	0,589	0,194	0,226
315,7	1,34	0,128	0,128	0,845
315,7	9,18	0,397	0,370	0,209
315,7	9,1	0,394	0,373	0,213
325,5	14,28	0,380	0,386	0,234
325,5	15,46	0,410	0,380	0,210
325,5	6	0,139	0,742	0,118
325,5	3,68	0,218	0,122	0,660
337	25,74	0,412	0,372	0,216
337	24,46	0,392	0,374	0,234
337	13,78	0,185	0,697	0,118
337	8,29	0,264	0,131	0,605

T (K)	f(r_3)	Cl_2	COCl_2	[f(r_3)]
315,7	0,157009	0,578	0,219	0,234
315,7	0,101428	0,194	0,226	0,234
315,7	0,110575	0,128	0,845	0,234
315,7	0,126495	0,37	0,209	0,234
315,7	0,127081	0,373	0,213	0,234
325,5	0,101349	0,386	0,234	0,234
325,5	0,100387	0,38	0,21	0,234
325,5	0,131109	0,742	0,118	
325,5	0,085013	0,122	0,66	
337	0,077164	0,372	0,216	
337	0,07742	0,374	0,234	
337	0,096734	0,697	0,118	
337	0,064589	0,131	0,605	

CQA08-09
4.7

Clave problema: CQA08-09

=====						
T =	315,7					
Regression Output:		k3CtK1K2				
Constant	0,06642	226,6762				
Std Err of Y Est	2,27E-05					
R Squared	0,999999					
No. of Observations	5	k3CtK1				
Degrees of Freedom	2	495,84				
X Coefficient(s)	0,145288	0,030246	K_2	K_4		
Std Err of Coef.	8,4E-05	5,27E-05	2,19	0,46		
=====						
T =	325,5					
Regression Output:		k3CtK1K2				
Constant	0,062969	252,2015				
Std Err of Y Est	1,5E-05					
R Squared	1					
No. of Observations	4	k3CtK1				
Degrees of Freedom	1	357,03				
X Coefficient(s)	0,089143	0,016923	K_2	K_4		
Std Err of Coef.	6,78E-05	7,15E-05	1,42	0,27		
=====						
T =	337					
Regression Output:		k3CtK1K2				
Constant	0,052795	358,77				
Std Err of Y Est	1,57E-05					
R Squared	1					
No. of Observations	4	k3CtK1				
Degrees of Freedom	1	421,41				
X Coefficient(s)	0,062013	0,006058	K_2	K_4		
Std Err of Coef.	8,42E-05	9,14E-05	1,17	0,11		
=====						
T (K)	K_2	K_4	k3CtK1			
315,7	2,19	0,46	495,84			
325,5	1,42	0,27	357,03			
337	1,17	0,11	421,41			

CQA08-09

5/2

Clave problema: CQA08-09

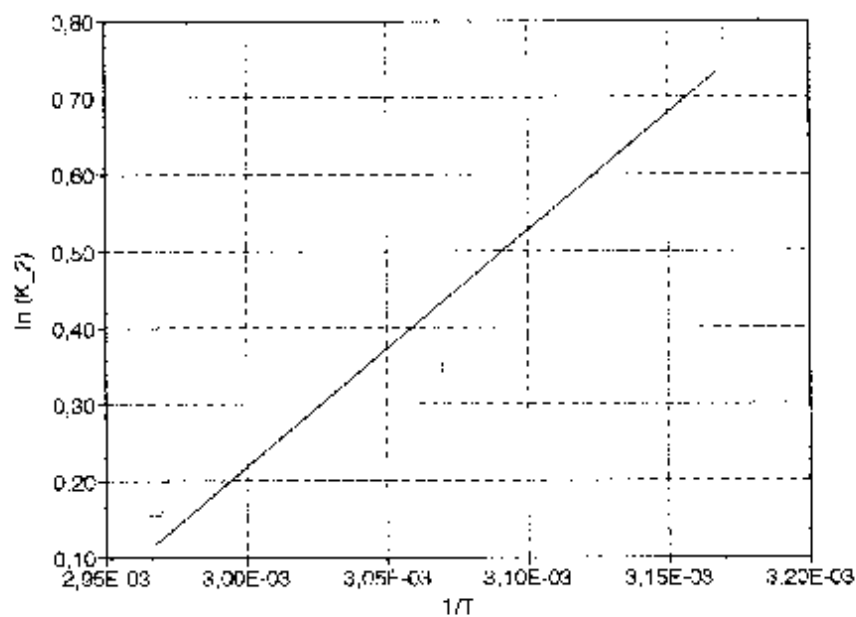
K₂

ln (K ₂)	1/T	(ln (K ₂))
0,782724	0,003168	0,734259
0,347603	0,003072	0,440155
0,160935	0,002967	0,116848

Regression Output:

Constant	-9,03417	a = 1.19E-04
Std Err of Y Est	0,113395	
R Squared	0,936844	
No. of Observations	3	
Degrees of Freedom	1	

X Coefficient(s)	3083,892	b = -6.128
Std Err of Coef.	800,7036	



Clave problema: CQA08-09

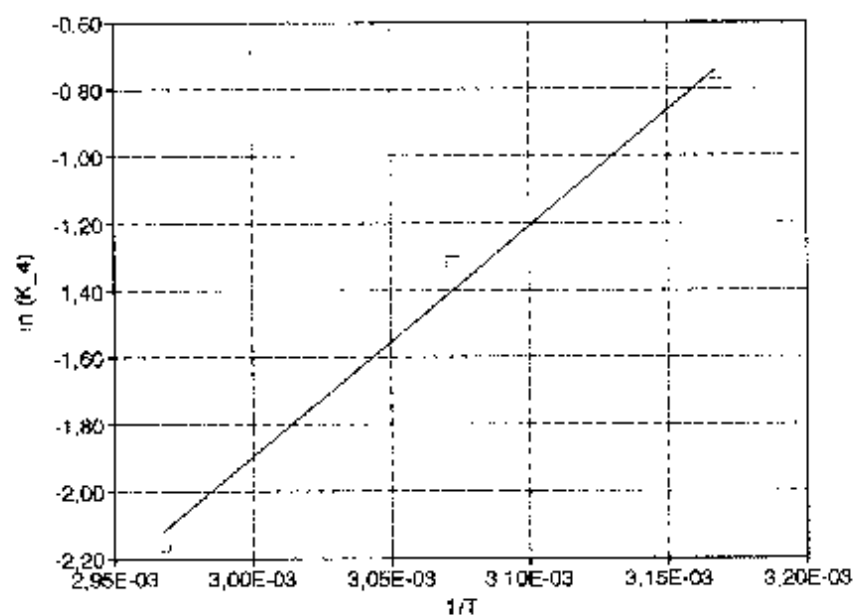
K₄

ln (K ₄)	1/T	(ln (K ₄))
-0,78662	0,003168	-0,74181
-1,31397	0,003072	-1,39954
-2,16334	0,002967	-2,12258

Regression Output:

Constant	-22,5878	a = 1,55E-10
Std Err of Y Est	0,104838	
R Squared	0,98861	
No. of Observations	3	
Degrees of Freedom	1	

X Coefficient(s)	6896,78	b = -13,704
Std Err of Coef.	740,2838	



CQA08-09
7/7

Clave problema: CQA08-09

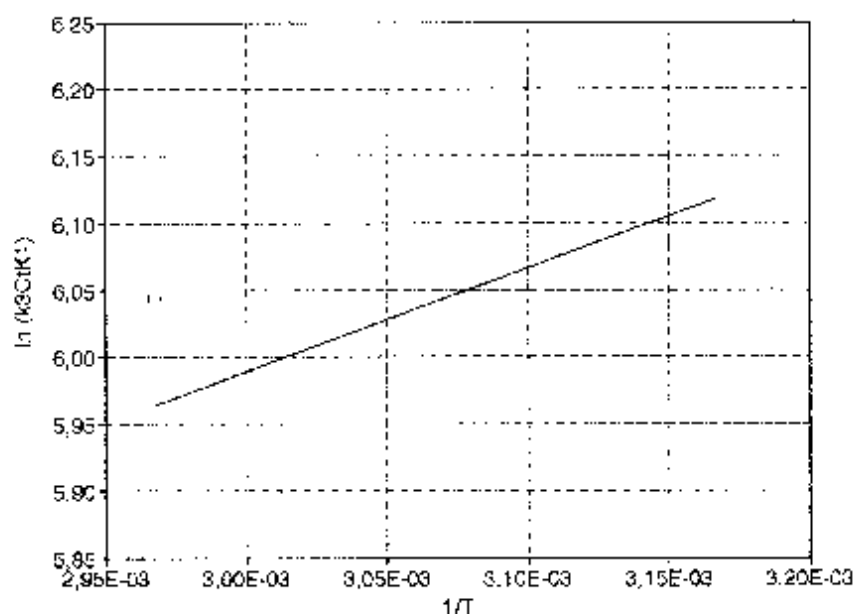
k3CtK1

ln (k3CtK	1/T	(ln (k3CtK1))
6,206246	0,003168	6,118706
5,877832	0,003072	6,045004
6,043616	0,002967	5,963984

Regression Output:

Constant	3,670752	a = 3,93E-01
Std Err of Y Est	0,20482	
R Squared	0,222112	
No. of Observations	3	
Degrees of Freedom	1	

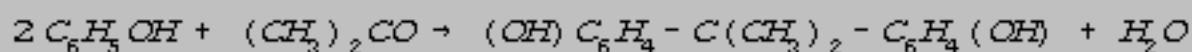
X Coefficient(s)	772,8192	b = -1,536
Std Err of Coef.	1446,273	



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Reacción superficial

Remicker y Gates (1974) investigaron la reacción en fase líquida entre el fenol y la acetona para producir -bifenol y agua a 364 K. El catalizador era un copolímero de estireno sulfonado y divinilbenceno. La reacción es:



Obténgase una ecuación de velocidad basada en las siguientes etapas elementales, suponiendo que la etapa controlante es la c):

- a) Adsorción reversible de acetona.
- b) Reacción reversible de la acetona adsorbida con fenol (no adsorbido), para producir el intermediario adsorbido de alcohol terciario.
- c) Reacción superficial irreversible entre el fenol no adsorbido y el alcohol terciario adsorbido, para producir agua adsorbida y -bifenol (no adsorbido).

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

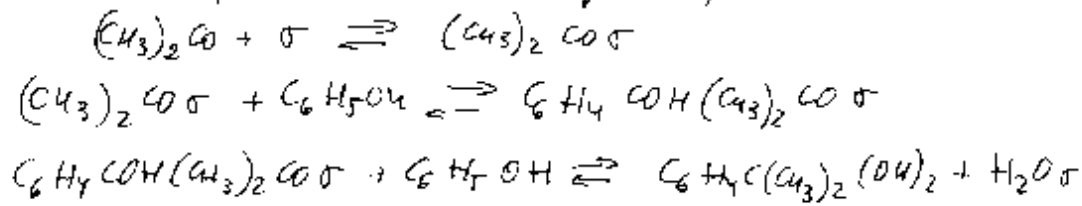
[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

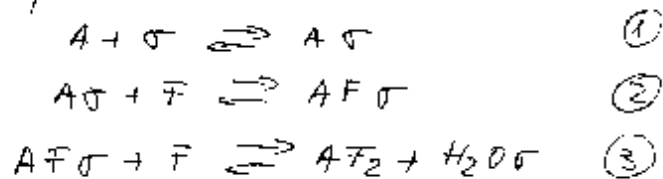
$$-r_3 = k_3 G_t K_1 K_2 \frac{[A][F]^2}{1 + K_1[A] + K_1 K_2 [A][F]}$$

2008-10
1/2

El mecanismo planteado es de la siguiente forma:



o, de forma esquemática:



Si (3) es la etapa controlante:

$$-r_3 = k_3 [AF]^* [F]$$

Del equilibrio de las demás etapas:

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= \frac{[A]^*}{[A][S]} ; & [A]^* &= K_1 [A][S] \\ K_2 &= \frac{[AF]^*}{[A]^*[F]} ; & [AF]^* &= K_2 [A]^*[F] \end{aligned} \right\} [AF]^* = K_1 K_2 [A][F][S]$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad:

$$-r_3 = k_3 K_1 K_2 [A][F]^2$$

la concentración total de centros activos sea igual a:

$$C_t = C_v^* + [A]^* + [AF]^*$$

Como la última reacción es irreversible, aparecen los mismos sitios AF^* y H_2O^* , por lo que no hay que sumar estos últimos en el balance.

Se deduce en:

$$C_V^* = \frac{C_A}{1 + K_1[A] + K_1 K_2[A][F]}$$

y, por tanto:

$$-r_3 = k_3 C_A K_1 K_2 \frac{[A][F]^2}{1 + K_1[A] + K_1 K_2[A][F]}$$

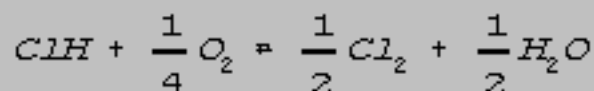
expresión que representa la reacción cinética buscada.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema Cinética heterogénea catalítica

Materia Reacción superficial

El proceso Deacon para producir cloro se basa en la reacción catalítica en fase gaseosa:



Furusaki (1973) estudió la cinética de esta reacción reversible, con un catalizador de Cl_2Cu , ClK , Cl_2Sn sobre sílice en diferentes reactores. La velocidad de desaparición del ClH se correlaciona por medio de la ecuación:

$$-r = \frac{k \left([\text{ClH}] [\text{O}_2]^{\frac{1}{4}} - \frac{1}{K} [\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2\text{O}]^{\frac{1}{2}} \right)}{\left(1 + K_1 [\text{ClH}] + K_2 [\text{Cl}_2] \right)^2}$$

a) Describir una serie de etapas elementales de adsorción y reacción superficial que produzca esta expresión de velocidad.

b) La siguiente tabla muestra los datos de velocidad a 350 °C, obtenidos con una alimentación de ClH y aire (sin Cl_2 ó H_2O):

-r (g/gcath)	[ClH] (mol/l)
10,510 ⁻⁹	0,2410 ⁻⁶
11,210 ⁻⁹	0,2710 ⁻⁶
10,310 ⁻⁹	0,3310 ⁻⁶
13,510 ⁻⁹	0,4410 ⁻⁶
12,810 ⁻⁹	0,4510 ⁻⁶
15,210 ⁻⁹	0,6810 ⁻⁶
15,310 ⁻⁹	0,7410 ⁻⁶
15,710 ⁻⁹	0,8910 ⁻⁶

Basándose en estos datos, evaluar tantas constantes k , K_1 y K_2 como sea posible.

RESULTADO

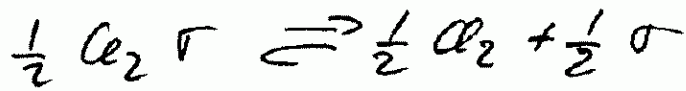
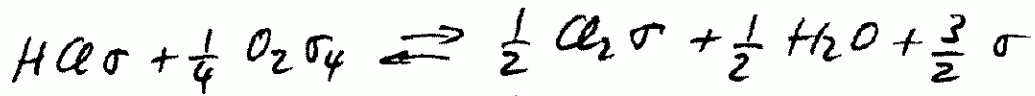
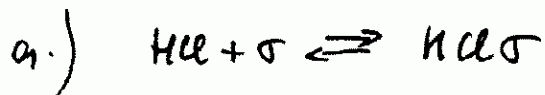
SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)



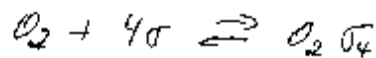
Se obtiene la ecuación cinética propuesta si la tercera etapa es la controlante.

b.) $k' = k[\text{O}_2]^{1/2} = 6,27 \cdot 10^{-2}$

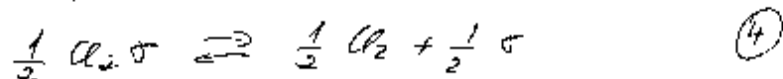
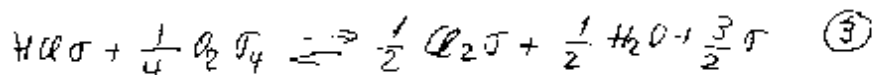
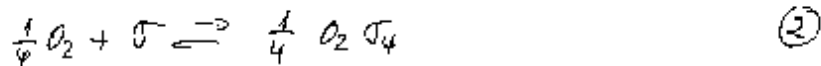
$$K_1 = 1,01 \cdot 10^6$$

- a) La ecuación cinética sugiere lo siguiente:
- * Denominador elevado al cuadrado: control de la reacción química con dos centros activos adyacentes que reaccionan.
 - * Ausencia de K_2 en el denominador: la adsorción del O_2 sobre el catalizador es muy débil.
 - * Forma del numerador: la etapa de reacción química es formalmente idéntica a la reacción global.

Para que se cumpla la estequiometría, y teniendo en cuenta que el complejo activado formado por el O_2 es muy inestable, ha de postularse que éste sea de la forma dada por la reacción:



Por tanto, puede plantearse un mecanismo como sigue:



Si (3) es la etapa controlante:

$$-r_3 = \frac{k_3}{1 + \frac{k_4}{k_3}} \left([HCl]^* [O_2]^*{}^{1/4} - \frac{1}{K_3} [Cl_2]^* [H_2O]^*{}^{1/2} C_\sigma^*{}^{3/2} \right)$$

Del equilibrio de las demás etapas:

$$K_1 = \frac{[HCl]^*}{[HCl] C_\sigma^*} ; \quad [HCl\sigma]^* = K_1 [HCl] C_\sigma^*$$

18 APR. 11

2/4

$$k_2 = \frac{[O_2]^*^{1/4}}{[O_2]^{1/4} C_V^*} ; \quad [O_2]^*^{1/4} = k_2 [O_2]^{1/4} C_V^*$$

$$k_4 = \frac{[Cl_2]^*^{1/2}}{[Cl_2]^{1/2} C_V^*^{1/2}} ; \quad [Cl_2]^*^{1/2} = k_4 [Cl_2]^{1/2} C_V^*^{1/2}$$

Substituyendo en la ecuación de velocidad:

$$-r_3 = \frac{k_3 C_V^{*2}}{C_t} \left(k_1 k_2 [HCl][O_2]^{1/4} - \frac{k_4}{k_3} [Cl_2]^{1/2} [H_2O]^{1/2} \right)$$

La concentración total de centros activos (considerando que el del O_2^* es insignificante) será:

$$C_t = C_V^* + [HCl]^* + [Cl_2]^*$$

Por tanto:

$$C_V^* = \frac{C_t}{1 + k_1 [HCl] + k_4^2 [Cl_2]}$$

Teniendo en cuenta además que la constante de equilibrio global

$$K = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}$$

la ecuación cinética tomará la forma:

$$-r_3 = k_3 C_t k_1 k_2 \frac{[HCl][O_2]^{1/4} - \frac{1}{K} [Cl_2]^{1/2} [H_2O]^{1/2}}{(1 + k_1 [HCl] + k_4^2 [Cl_2])^2}$$

que es formalmente idéntica a la ecuación cinética

propuesta:

$$-r = k \frac{([HCl][O_2]^{1/4} - \frac{1}{K} [Cl_2]^{1/2} [H_2O]^{1/2})}{(1 + k_1 [HCl] + k_2 [Cl_2])^2}$$

b) Si se obtienen los datos con una alimentación sin Cl_2 ni H_2O , la reacción cinética puede simplificarse de la forma:

$$-r = \frac{k [\text{HCl}] [\text{O}_2]^{1/2}}{(1 + K_1 [\text{HCl}])^2}$$

Por otro lado, como se trata de una mezcla de HCl y aire y las concentraciones de HCl son muy bajas (fracciones molares del orden de 10^{-3}), puede considerarse que la concentración de O_2 es prácticamente constante, simplificándose la ecuación anterior a:

$$-r = \frac{k' [\text{HCl}]}{(1 + K_1 [\text{HCl}])^2}$$

Reordenando los términos de esta ecuación para su representación:

$$\left(\frac{[\text{HCl}]}{-r} \right)^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{k'}} (1 + K_1 [\text{HCl}])$$

Representando el primer miembro frente a $[\text{HCl}]$, se obtiene un ajuste aceptable ($r^2 = 0.97$), que permite calcular k' a partir de la ordenada en el origen y, a continuación, K_1 de la pendiente, obteniéndose:

$$k' = 6.27 \cdot 10^{-2}$$

$$K_1 = 1.01 \cdot 10^6$$

Obsérvese que con los datos disponibles solo puede evaluarse K_1 de las tres constantes de la ecuación cinética original.

CQA08-11
4/4

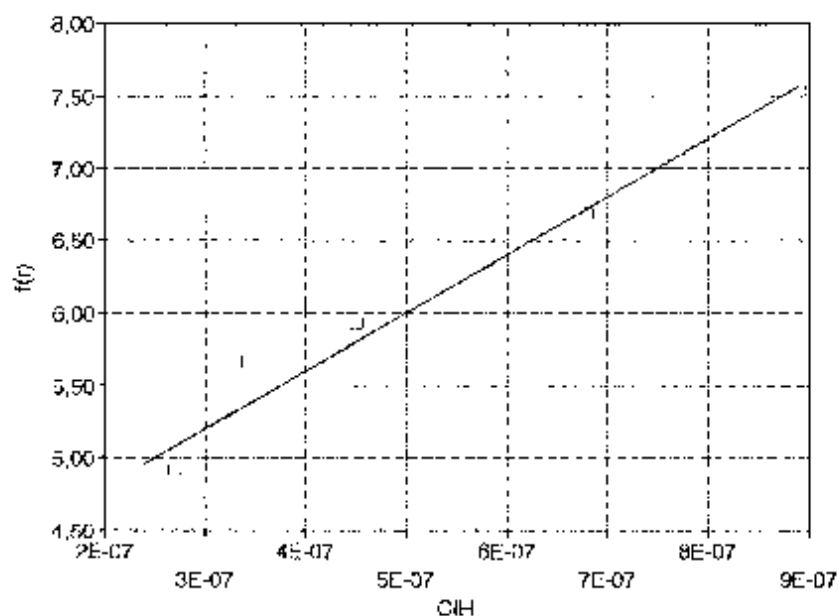
Clave problema: CQA08-11

τ	$f(\tau)$	CIH	$f(\tau)$
1,03E-08	5,66E+00	3,3E-07	5,32E+00
1,05E-08	4,78E+00	2,4E-07	4,96E+00
1,12E-08	4,91E+00	2,7E-07	5,08E+00
1,28E-08	5,93E+00	4,5E-07	5,80E+00
1,35E-08	5,71E+00	4,4E-07	5,76E+00
1,52E-08	6,69E+00	6,8E-07	6,72E+00
1,53E-08	6,95E+00	7,4E-07	6,96E+00
1,57E-08	7,53E+00	8,9E-07	7,57E+00

Regression Output:

Constant	3,99331	$K = 6,27E-02$
Std Err of Y Est	0,181663	
R Squared	0,969998	
No. of Observations	8	
Degrees of Freedom	6	

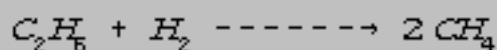
X Coefficient(s)	4013652	$K_1 = 1,01E+06$
Std Err of Coef.	288172	



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Reacción superficial

Los datos de velocidad intrínseca de la hidrogenólisis de etano:



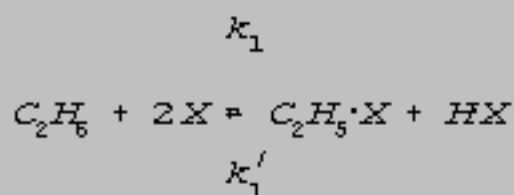
sobre catalizadores metálicos (como Ni, Co), obedecen a la ecuación empírica:

$$r = k [C_2H_6]^a [H_2]^b$$

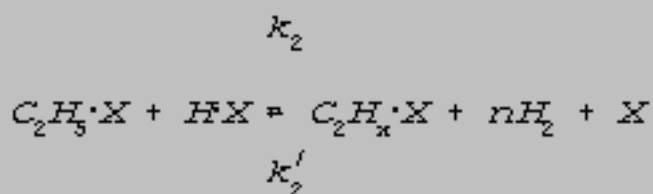
donde los parámetros **k**, **a** y **b** dependen del catalizador.

Supóngase que el mecanismo es:

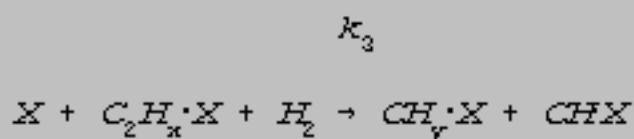
1) Adsorción reversible de C_2H_6 sobre un centro catalítico:



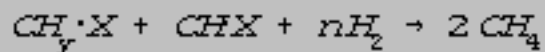
2) Extracción de hidrógeno:



3) Reacción del H_2 para romper el enlace C - C:



4) Reacción posterior del H_2 para producir CH_4 :



a) Obténgase una ecuación de velocidad a partir del mecanismo postulado, suponiendo que la velocidad está controlada por la etapa 3 (irreversible) y que se puede aplicar la hipótesis del estado estacionario para obtener la concentración de C₂H₆ adsorbido.

b) ¿Será la ecuación empírica una buena aproximación para el resultado obtenido en el apartado a)?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

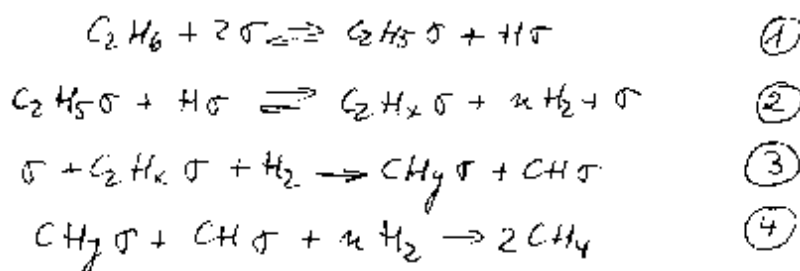
Página 1

a.) $-r_3 = k_3 K_1 K_2 C_V^{*2} [C_2H_6] [H_2]^{1-n}$

b.) Si se considera $C_V^* = \text{cte}$ se obtiene la ecuación cinética empírica.

6408-12
1/1

Mecanismo:



a.) Como la etapa (3) es la limitante:

$$-r_3 = k_3 C_V^* [\text{C}_2\text{H}_4]^* [\text{H}_2]$$

Como la etapa (4) también es irreversible, sólo habrá que considerar las etapas en equilibrio (1) y (2):

$$K_1 = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5]^* [\text{H}]^*}{[\text{C}_2\text{H}_6] C_V^{*2}} ; \quad [\text{C}_2\text{H}_5]^* = \frac{K_1 C_V^{*2} [\text{C}_2\text{H}_6]}{[\text{H}]^*}$$

$$K_2 = \frac{[\text{C}_2\text{H}_4]^* [\text{H}_2]^n C_V^*}{[\text{C}_2\text{H}_5]^* [\text{H}]^*} ; \quad [\text{C}_2\text{H}_4]^* = \frac{K_2 [\text{C}_2\text{H}_5]^* [\text{H}]^*}{[\text{H}_2]^n C_V^*}$$

De estas dos ecuaciones se obtiene:

$$[\text{C}_2\text{H}_4]^* = K_1 K_2 C_V^* \frac{[\text{C}_2\text{H}_6]}{[\text{H}_2]^n}$$

Sustituyendo en la ecuación cinética:

$$-r_3 = k_3 K_1 K_2 C_V^{*2} [\text{C}_2\text{H}_6] [\text{H}_2]^{1-n}$$

b.) Si se considera que la concentración de huecos en el catalizador es constante, la ecuación anterior se transforma en:

$$-r_3 = k [\text{C}_2\text{H}_6] [\text{H}_2]^{1-n} = k [\text{C}_2\text{H}_6]^a [\text{H}_2]^b$$

obteniéndose que el mecanismo propuesto es consistente con la ecuación cinética obtenida.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Reacción superficial

Oldenberg y Rase estudiaron la hidrogenación catalítica en fase vapor de propionaldehído sobre un catalizador comercial de níquel. Sus datos indican que la expresión matemática de la velocidad de reacción para muy bajas conversiones y 150 °C se puede expresar bastante bien de la siguiente manera:

$$r = \frac{k P_P}{P_{H_2}^{1/2}}$$

donde el subíndice **P** se refiere al propionaldehído y el **H₂** al hidrógeno molecular.

Se ha sugerido que la etapa limitante en el mecanismo es la adsorción de propionaldehído y que el hidrógeno sufre adsorción disociativa sobre el níquel.

Determinar si la expresión de velocidad predicha por una cinética de Langmuir-Hinshelwood con estas suposiciones es consistente con la expresión de velocidad observada experimentalmente.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

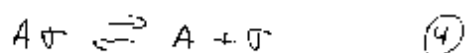
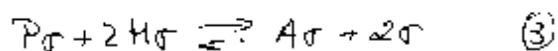
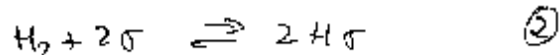
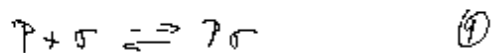
[Página 1](#)

[Página 2](#)

$$-r_p = \frac{k_1 C_e [P]}{1 + K_2^{1/2} [H_2]^{1/2}}$$

Si $K_2 [H_2] \gg 1$ la ecuación cinética teórica es consistente con la observada experimentalmente.

Según el enunciado del problema, puede proponerse el siguiente mecanismo (A. propenal).



Si (1) es la etapa controlante:

$$-r_P = k_1 ([P] C_V^* - \frac{1}{K_1} [PS]^*)$$

Las demás etapas estarán en equilibrio:

$$K_2 = \frac{[H]^*{}^2}{[H_2] C_V^*{}^2} \quad ; \quad [H]^* = C_V^* K_2^{1/2} [H_2]^{1/2}$$

$$K_3 = \frac{[A]^* C_V^*{}^2}{[P]^* [H]^*{}^2} \quad ; \quad [P]^* = \frac{[A]^* C_V^*{}^2}{K_3 [H]^*{}^2}$$

$$K_4 = \frac{[A]^*}{[A] C_V^*} \quad ; \quad [A]^* = K_4 [A] C_V^*$$

Sustituyendo en la ecuación cinética:

$$-r_P = k_1 C_V^* \left([P] - \frac{K_4}{K_1 K_2 K_3} \frac{[A]}{[H_2]} \right)$$

La concentración total de centros activos será:

$$C_t = C_V^* + [P]^* + [H]^* + [A]^*$$

de donde:

$$C_V^* = \frac{C_t}{1 + \frac{K_4}{K_2 K_3} \frac{[A]}{[H_2]} + K_2^{1/2} [H_2]^{1/2} + K_4 [A]}$$

GRACE 1?

112

Además, la constante de equilibrio global es:

$$K = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}$$

Sustituyendo en la ecuación cinética:

$$-r_p = k_1 C_e \frac{[P] - \frac{1}{K} \frac{[A]}{[H_2]}}{1 + \frac{k_1}{K} \frac{[A]}{[H_2]} + k_2^{1/2} [H_2]^{1/2} + k_4 [A]}$$

Si la conversión es muy baja, $[A] \approx 0$ y la ecuación anterior se podrá poner de la forma:

$$-r_p = \frac{k_1 C_e [P]}{1 + k_2^{1/2} [H_2]^{1/2}}$$

Puede observarse que el mecanismo será consistente con la velocidad experimental si:

$$k_2 [H_2] \gg 1$$

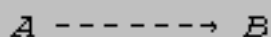
ya que, en este caso:

$$-r_p = \frac{k_1 C_e [P]}{k_2^{1/2} [H_2]^{1/2}} = \frac{k [P]}{[H_2]^{1/2}}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Reacción superficial

Una reacción de isomerización tiene la forma simple:



Suponiendo que las condiciones de operación y la condición del catalizador son tales que las etapas de difusión externa e interna tienen gradientes de concentración despreciables, propónganse ecuaciones de velocidad para los siguientes casos:

- a) Adsorción de **A** sobre el catalizador controlante.
- b) Reacción superficial controlante.
- c) Desadsorción de **B** desde la superficie controlante.

En todos los casos, el mecanismo es: adsorción de **A**, reacción en la superficie para formar **B** adsorbido, y desadsorción de **B** hacia la fase gaseosa.

NOTA: Obtener la velocidad de reacción en función de la presión total, a concentración y temperatura constantes.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$a.) -r_A = \frac{k_A C_t}{RT} \cdot \frac{(p_A - \frac{1}{K} p_B) P}{1 + \left(\frac{K_A}{K} + K_B\right) \frac{p_B}{RT} P}$$

$$b.) -r_S = \frac{k_S C_t K_A}{RT} \cdot \frac{(p_A - \frac{1}{K} p_B) P}{1 + (K_A p_A + K_B p_B) \frac{1}{RT} P}$$

$$c.) -r_B = \frac{k_B C_t}{RT} \cdot \frac{(K p_A - p_B) P}{1 + (K_A + K_A K_S) \frac{1}{RT} P}$$

En todos los casos, las concentraciones se transformarán en presiones suponiendo comportamiento de gas ideal.

$$C_i = \frac{P_i}{RT}$$

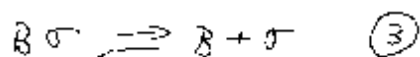
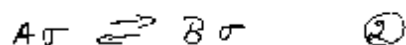
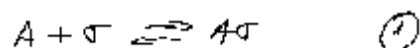
y como, por otro lado:

$$P_i = y_i P$$

las concentraciones en función de la presión total se expresarán de la forma:

$$C_i = \frac{y_i}{RT} P$$

Mecanismo:



Las velocidades de cada etapa serán:

$$(1) \quad -r_A = k_A (C_A C_V^* - \frac{1}{K_A} C_A^*)$$

$$\text{En el equilibrio: } C_A^* = K_A C_A C_V^*$$

$$(2) \quad -r_S = k_S (C_A^* - \frac{1}{K_S} C_B^*)$$

$$\text{En el equilibrio: } C_A^* = \frac{1}{K_S} C_B^*$$

$$(3) \quad r_B = -k_B (C_B C_V^* - \frac{1}{K_B} C_B^*)$$

$$\text{En el equilibrio: } C_B^* = K_B C_B C_V^*$$

Se tendrá entonces:

$$C_T = C_V^* + C_A^* + C_B^*$$

y:

$$K = \frac{K_A}{K_B} K_S$$

a.) Etapa (1) controlante:

$$-r_A = k_A (C_A C_V^* - \frac{1}{K_A} C_A^*)$$

Se obtienen las concentraciones en la superficie a partir de

(2) y (3) en el equilibrio:

$$\left. \begin{aligned} C_A^* &= \frac{1}{K_S} C_B^* \\ C_B^* &= K_B C_B C_V^* \end{aligned} \right\} C_A^* = \frac{K_B}{K_S} C_B C_V^*$$

Sustituyendo:

$$-r_A = k_A C_V^* \left(C_A - \frac{1}{K} C_B \right)$$

Del balance de centros totales:

$$C_V^* = \frac{C_t}{1 + \frac{K_A}{K} C_B + K_B C_B}$$

De donde:

$$-r_A = k_A C_t \frac{C_A - \frac{1}{K} C_B}{1 + \left(\frac{K_A}{K} + K_B \right) C_B}$$

En función de la presión total:

$$-r_A = \frac{k_A C_t}{RT} \frac{\left(p_A - \frac{1}{K} p_B \right) P}{1 + \left(\frac{K_A}{K} + K_B \right) \frac{p_B}{RT} P} = \frac{a P}{1 + b P}$$

b) Etapa ② controlante:

$$-r_s = k_s \left(C_A^* - \frac{1}{K_s} C_B^* \right)$$

Se obtienen las concentraciones en la superficie a partir de

① y ③ en el equilibrio:

$$C_A^* = K_A C_A C_V^*$$

$$C_B^* = K_B C_B C_V^*$$

Sustituyendo:

$$-r_s = k_s C_V^* \left(C_A K_A - \frac{K_B}{K_s} C_B \right)$$

Del balance de centros totales:

$$C_V^* = \frac{C_t}{1 + K_A C_A + K_B C_B}$$

De donde:

$$-r_s = k_s C_t K_A \frac{C_A - \frac{1}{K} C_B}{1 + K_A C_A + K_B C_B}$$

En función de la presión total:

$$-r_s = \frac{k_s C_t K_A}{RT} \frac{\left(p_A - \frac{1}{K} p_B \right) P}{1 + (K_A p_A + K_B p_B) \frac{1}{P_T} P} = \frac{a' P}{1 + b' P}$$

c.) Etapa ③ controlando:

$$r_B = -k_B \left(C_B C_V^* - \frac{1}{K_B} C_B^* \right)$$

Se obtienen las concentraciones en la superficie a partir de

① y ② en el equilibrio:

$$\left. \begin{aligned} C_A^* &= K_A C_A C_V^* \\ C_B^* &= \frac{1}{K_B} C_B^* \end{aligned} \right\} \quad C_B^* = K_A K_S C_A C_V^*$$

Sustituyendo:

$$r_B = -k_B C_V^* (C_B - K_A C_A)$$

Del balance de centros totales:

$$C_V^* = \frac{C_t}{1 + K_A C_A + K_A K_S C_A}$$

De donde:

$$r_B = k_B C_t \frac{K_A C_A - C_B}{1 + (K_A + K_A K_S) C_A}$$

En función de la presión total:

$$r_B = \frac{k_B C_t}{RT} \frac{(K_A P - f_B) P}{1 + (K_A + K_A K_S) \frac{1}{RT} P} = \frac{a'' P}{1 + b'' P}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Transporte externo

Se han medido velocidades de oxidación de SO_2 con aire en un reactor de laboratorio. El catalizador de platino estaba depositado solamente en la superficie externa de gránulos cilíndricos de Al_2O_3 , de densidad 4.190 kg/m^3 y superficie específica $175,68 \text{ m}^2/\text{m}^3$. El sistema operaba a una presión de 790 mm Hg y a una temperatura de 480°C . En estas condiciones, el coeficiente de transferencia de materia entre el gas y las partículas era $k_g = 1,0210^4 \text{ m/h}$.

Evaluar cuantitativamente la contribución del transporte externo de materia y obtener la concentración de SO_2 sobre la partícula catalítica para los dos casos representados por los siguientes resultados:

Apartado	x_{SO_2}	$-r_p$ (mol SO_2/gcath)	P_{SO_2} (atm)
a)	0,1	0,0956	0,0603
b)	0,6	0,0198	0,0273

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

a.) $TE = 23\%$
 $C_{As} = 7,54 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$

b.) $TE = 10\%$
 $C_{As} = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$

QAOB-15

1/2

la velocidad global puede expresarse en función de un coeficiente global de la forma:

$$(-r_{obs}) \cdot f \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}} \right] = k_o C_{Ag}$$

de donde, si se tiene en cuenta que:

$$C_i = \frac{P_i}{RT}$$

se podrá poner:

$$k_o [\text{h}^{-1}] = \frac{(-r_{obs}) f RT}{P_{Ag}}$$

A su vez, k_o puede expresarse en función de los coeficientes de transferencia de materia y cinético de la forma:

$$\frac{1}{k_o} = \frac{1}{k_g a} + \frac{1}{k_s}$$

La contribución del transporte externo puede expresarse como:

$$TE = \frac{1/k_g a}{1/k_o} = \frac{k_o}{k_g a}$$

siendo: $k_g a = (1,02 \cdot 10^4)(175,68) = 1,8 \cdot 10^6 \text{ h}^{-1}$

Por otro lado, la concentración del gas sobre la superficie del catalizador puede evaluarse mediante la expresión:

$$(-r_{obs}) \cdot f = k_g a (C_{Ag} - C_{As})$$

de donde:

$$C_{As} = C_{Ag} - \frac{(-r_{obs}) f}{k_g a}$$

Se utilizarán los valores, válidos para ambos casos:

$$T = 480^\circ\text{C} = 753 \text{ K}$$

$$P = 4.190 \text{ kg/m}^3$$

$$R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{K}}$$

8068-15
2/2

a.) Siendo $\left\{ \begin{array}{l} -r_{\text{O}_2} = 0,0956 \\ P_{\text{Ag}} = 0,0603 \end{array} \right.$

se tendrá:

$$k_0 = \frac{(0,0956)(4,190)(0,082)(753)}{0,0603} = 4,1 \cdot 10^5 \text{ h}^{-1}$$

Contribución del transporte externo:

$$TE = \frac{4,1 \cdot 10^5}{1,8 \cdot 10^6} = 0,23 = 23\%$$

$$C_{\text{As}} = \frac{0,0603}{(0,082)(753)} - \frac{(0,0956)(4,190)}{1,8 \cdot 10^6} = 9,77 \cdot 10^{-4} - 2,23 \cdot 10^{-4} = 7,54 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$$

b.) Siendo $\left\{ \begin{array}{l} -r_{\text{O}_2} = 0,0189 \\ P_{\text{Ag}} = 0,0273 \end{array} \right.$

se tendrá:

$$k_0 = \frac{(0,0189)(4,190)(0,082)(753)}{0,0273} = 1,79 \cdot 10^5 \text{ h}^{-1}$$

Contribución del transporte externo:

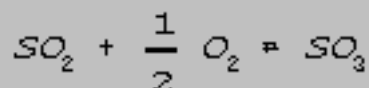
$$TE = \frac{1,79 \cdot 10^5}{1,8 \cdot 10^6} = 0,10 = 10\%$$

$$C_{\text{As}} = \frac{0,0273}{(0,082)(753)} - \frac{(0,0189)(4,190)}{1,8 \cdot 10^6} = 4,42 \cdot 10^{-4} - 4,40 \cdot 10^{-5} = 3,98 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Transporte externo

Se desea diseñar un reactor para la oxidación de SO₂ usando un catalizador de platino/Al₂O₃:



A partir de experimentos de laboratorio se ha determinado la velocidad superficial de la reacción, que puede expresarse mediante la ecuación cinética:

$$-r_s \left[\frac{\text{mol}}{\text{g cat} \cdot \text{h}} \right] = \frac{P_{SO_2} P_{O_2}^{1/2} - \frac{1}{73} P_{SO_3}}{(0,176 + 12,9 P_{SO_3})^2}$$

correspondiendo las presiones parciales (atm) de esta expresión a la superficie catalítica.

Se sospecha que esta reacción está influida por el transporte externo, por lo que se han realizado experimentos adicionales a 480 °C midiendo las presiones parciales de los componentes en el seno de la fase gaseosa, obteniéndose:

$$P_{SO_2} = 0,0603 \text{ atm}$$

$$P_{SO_3} = 0,0067 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = 0,201 \text{ atm}$$

Calcúlese la velocidad de reacción global, teniendo en cuenta la contribución del transporte externo, cuando las presiones parciales de los componentes en el seno de la fase gaseosa son las indicadas.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_S = 0,0038 \frac{\text{kmol}}{\text{gcat} \cdot \text{h}}$$

WASP. 16
1/2

la velocidad en las condiciones del seno del fluido puede calcularse aplicando la ecuación cinética.

$$\text{Siendo } \begin{cases} P_{SO_2} = 0,0603 \text{ atm} \\ P_{SO_3} = 0,0067 \text{ atm} \\ P_{O_2} = 0,201 \text{ atm} \end{cases}$$

se tendrá:

$$-r_s \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kg cat} \cdot \text{h}} \right] = \frac{(0,0603)(0,201)^{1/2} - \frac{1}{73}(0,0067)}{[0,176 + (12,9)(0,0067)]^2} = 0,391$$

Si controla el transporte externo, $(P_{SO_2})_s = 0$, se tendrá:

$$(-r_s)_{TE} = \frac{k_g \cdot p}{pRT} [P_{SO_2}]_g$$

y la fracción de resistencia debida al transporte externo de materia será (mundo $T = 480^\circ\text{C} = 753\text{K}$):

$$TE = \frac{r_s}{\frac{k_g \cdot p}{pRT} [P_{SO_2}]_g} = \frac{0,391}{\frac{1,8 \cdot 10^6}{(4,190)(2002)(753)} (0,0603)} = 0,93$$

Por tanto, la resistencia que opone la película a la reacción química será:

$$RA = 1 - 0,93 = 0,07$$

Por tanto, los valores corregidos de las concentraciones en la superficie del catalizador serán:

$$\begin{aligned} [P_{SO_2}]_s &= (0,0603)(0,07) = 0,0042 \\ [P_{SO_3}]_s &= (0,0067)(0,07) = 0,0005 \\ [P_{O_2}]_s &= (0,201)(0,07) = 0,0141 \end{aligned}$$

$$\frac{6.418 \cdot 16}{2/2}$$

Utilizando los datos de $[P_i]_s$ se podrá aplicar ahora de nuevo la ecuación cinética en las condiciones de la superficie del catalizador para obtener:

$$r = \frac{(0,0042)(0,0141)^{1/2} - \left(\frac{1}{73}\right)(0,0005)}{[0,176 + (12,9)(0,0141)]^2} = 0,0038 \frac{\text{kmol}}{\text{cat} \cdot \text{h}}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Transporte externo

Para estudiar el efecto de la velocidad másica sobre el transporte externo en la oxidación de dióxido de azufre con un catalizador de platino, se realizan varias experiencias en un reactor relleno de partículas de catalizador, operando a una presión total de 790 mm Hg y una presión parcial de SO₂ de 0,06 atm, obteniéndose los siguientes resultados:

Velocidad másica, G (kg/hm ²)	Velocidad total, r _p (kmol SO ₂ /kgcath)
2.150	0,1346
1.710	0,1278
1.200	0,1215
720	0,0956

Calcular la diferencia de presiones parciales de SO₂ entre el seno del gas y la superficie del catalizador. ¿Qué conclusiones pueden obtenerse con respecto al transporte externo?

NOTAS:

Despreciar las diferencias de temperatura.

El área externa de las partículas es de 1,05 m²/kg.

Se ha encontrado la siguiente relación entre la velocidad másica y el coeficiente de transferencia de materia:

$$k_g \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}} \right] = 0,111 \sqrt{G}$$

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$P_{Ag} - P_{As} = 8,58 - \frac{r_{As}}{\sqrt{G}}$$

la contribución del transporte externo a la velocidad de reacción aumenta a medida que disminuye el caudal de gas.

la velocidad de reacción cuando existe transporte externo puede representarse mediante la ecuación:

$$-r_{As} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}} \right] = k_g a (C_{Ag} - C_{As})$$

o también, si se consideran los parámetros que proporciona el enunciado, así como sus unidades:

$$-r_{As} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kg cat} \cdot \text{h}} \right] \cdot \frac{1}{S_0} \left[\frac{\text{kg cat}}{\text{m}^2} \right] = k_g \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}} \right] (P_{Ag} - P_{As}) [\text{atm}]$$

Teniendo en cuenta la relación entre el coeficiente de transferencia de materia y la velocidad molar del gas:

$$\frac{-r_{As}}{S_0} = k \sqrt{G} (P_{Ag} - P_{As})$$

De donde la diferencia de presiones puede despejarse de la forma:

$$P_{Ag} - P_{As} = \frac{-r_{As}}{S_0 k \sqrt{G}} = \frac{1}{(1,05)(9,111)} \frac{-r_{As}}{\sqrt{G}} = 8,58 \frac{-r_{As}}{\sqrt{G}}$$

De esta forma puede calcularse la diferencia de presiones, que se muestra en la tabla adjunta.

Como puede verse, a medida que disminuye el caudal de gas, aumenta la contribución del transporte externo a la velocidad de reacción. Ello es debido a que a caudales altos, el fluido externo está más mezclado y, por tanto, las concentraciones varían menos ante el seno del fluido y la superficie catalítica. Por el contrario, a caudales bajos, adquiere mayor importancia la difusión molecular, creándose mayores gradientes de concentración que hacen que sea más importante la contribución del transporte de materia externo a la velocidad de reacción.

CQA08-17

2/2

Clave problema: CQA08-17

S_o = 1,05 m²/kg

P_{ag} 0,06 atm

(-r _p)	G
0,1346	2.510
0,1278	1.710
0,1215	1.200
0,0956	720

(-r _p)'	k _g	DeltaP	P _{as}	Contrib.
		+++++	+++++	+++++
0,12819	5,561089	0,023051	0,036949	0,384189
0,121714	4,590088	0,026517	0,033483	0,441946
0,115714	3,845153	0,030094	0,029906	0,501559
0,091048	2,978443	0,030569	0,029431	0,509481

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Transporte externo

Se han medido las velocidades totales de oxidación de SO_2 con un catalizador de platino impregnado en la superficie exterior de partículas cilíndricas de alúmina ($S_o = 1,05 \text{ m}^2/\text{kg}$). Los datos se obtuvieron en un reactor a conversión constante y operando con un fluido de composición 6,5% molar de SO_2 y 43,5% molar de aire. Los resultados fueron los siguientes:

T (°C)	r_p (mol SO_2/gcath)
350	0,0049
360	0,00788
380	0,01433
400	0,02397
420	0,0344
440	0,0514
460	0,0674
480	0,0898
500	0,122

a) Si sólo se usaran los datos a 460 y 500 °C y se despreciara la resistencia a la difusión, ¿cuál sería la energía de activación "aparente"?

b) Calculando las diferencias de concentraciones entre el seno del fluido y la partícula catalítica para todos los datos de temperatura disponibles, estimar la verdadera energía de activación para la combinación de los procesos de reacción y transporte de materia externo.

NOTAS:

Despreciar las diferencias de temperatura entre el seno del gas y la superficie catalítica.

Considérese que la reacción es de primer orden irreversible respecto al SO_2 .

Parámetros del fluido:

$$P_{\text{total}} = 790 \text{ mm Hg}$$

$$k_g = 4,58 \text{ kmol/m}^2\text{hatm}$$

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

a.) $E_{\text{aparente}} = 16.700 \text{ cal/mol}$

b.) $E_{\text{verdadera}} = 22.759 \text{ cal/mol}$

Ch. ACR-18
1/5

La velocidad de reacción cuando existe transporte externo puede expresarse mediante la ecuación:

$$-r_{As} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}} \right] = k_g \cdot a \cdot (p_{Ag} - p_{As})$$

o también, si se consideran los parámetros que proporciona el enunciado, en como sus unidades:

$$-r_{As} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kg cat} \cdot \text{h}} \right] \cdot \frac{1}{S_0} \left[\frac{\text{kg cat}}{\text{m}^2} \right] = k_g \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}} \right] (p_{Ag} - p_{As}) [\text{atm}]$$

que se representará de forma simplificada como:

$$-r_{Ap} = k_g (p_{Ag} - p_{As})$$

Si la reacción es de primer orden, también podrá expresarse (considerando unidades coherentes):

$$-r_{Ap} = k_s p_{As}$$

o bien, teniendo en cuenta ambas ecuaciones:

$$-r_{Ap} = \frac{p_{Ag}}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_s}} = k_0 p_{Ag}$$

haciendo:

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_s}$$

Los valores de k_0 pueden obtenerse a partir de los datos experimentales, de la forma:

$$k_0 = \frac{-r_{Ap}}{p_{Ag}}$$

En las condiciones indicadas, la presión parcial de SO_2 en el seno de la fase gaseosa será:

$$p_{Ag} = (0,065) \left(\frac{790}{760} \right) = 0,0676 \text{ atm}$$

a) Si se desprecia la resistencia del transporte externo:

$$\frac{1}{k_0} \approx \frac{1}{k_s}$$

y como, según la ecuación de Arrhenius:

$$k_s = k_{s0} e^{-E/RT}$$

que al haber despreciado el transporte externo, se denominará "coeficiente cinético aparente".

El cálculo de la energía de activación aparente se lleva a cabo con los datos de 460 y 500°C:

$$\left. \begin{aligned} (k_s)_{460} &= \frac{(0,0674)/s_0}{\tau_{Ag}} \\ (k_s)_{500} &= \frac{(0,122)/s_0}{\tau_{Ag}} \end{aligned} \right\} \frac{(k_s)_{460}}{(k_s)_{500}} = \frac{0,0674}{0,122} = 0,552$$

$$\frac{(k_s)_{T_1}}{(k_s)_{T_2}} = \frac{k_{s0} e^{-\frac{E}{RT_1}}}{k_{s0} e^{-\frac{E}{RT_2}}} = e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

$$\text{Siendo: } T_1 = 460^\circ\text{C} = 733\text{ K}$$

$$T_2 = 500^\circ\text{C} = 773\text{ K}$$

$$R = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Se tendrá:

$$0,552 = e^{\frac{E}{1,987} \left(\frac{1}{773} - \frac{1}{733} \right)}$$

de donde:

$$E = \frac{(1,987) \ln(0,552)}{\frac{1}{773} - \frac{1}{733}} = 16.780 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

b.) La energía de activación verdadera se obtendrá considerando la contribución del transporte externo, es decir:

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_s} = \frac{1}{k_g} + \frac{e^{E/RT}}{k_{s0}}$$

Como k_0 se calcula a partir de los datos experimentales y k_g se conoce, se tendrá:

$$\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k_g} = \frac{1}{k_{s0}} e^{E/RT}$$

Operando en esta ecuación para linealizarla:

$$\ln \left(\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k_g} \right) = \ln \frac{1}{k_{s0}} + \frac{E}{R} \frac{1}{T}$$

Si se representa el primer miembro frente al inverso de la temperatura, se obtendrá una recta, cuya pendiente permitirá calcular la energía de activación verdadera.

Realizando esta operación se obtiene un buen ajuste ($r^2 = 0.9955$), de cuya pendiente se obtiene la energía de activación verdadera:

$$E = (11.454) (1.987) = 22.759 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Que, como pudo observarse, es muy superior a la energía de activación aparente.

CQA08-18
4/5

Clave problema: CQA08-18

S_o = 1,05 m²/kg
P_{ag} = 0,06 atm
k_g = 4,58 kmol/m².h.atm

T (K)	(-r _{As})	k _o	f(k)	1/T	f(1/T)
623	0,0049	0,077778	2,536772	0,001605	2,365654
633	0,00788	0,125079	2,051117	0,00158	2,075211
653	0,01433	0,22746	1,42984	0,001531	1,521011
673	0,02397	0,380476	0,879604	0,001486	0,99975
693	0,0344	0,546032	0,47813	0,001443	0,508577
713	0,0514	0,815873	0,007314	0,001403	0,044959
733	0,0674	1,069841	-0,33355	0,001364	-0,39336
753	0,0898	1,425397	-0,72729	0,001328	-0,80839
773	0,122	1,936508	-1,21048	0,001294	-1,20195

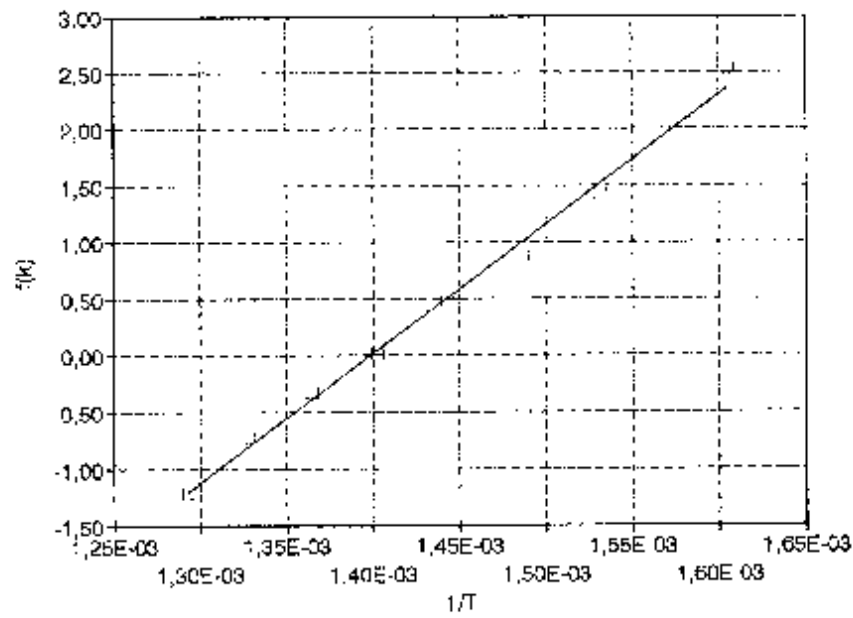
Regression Output:

Constant	-16,0194	k _{so} =	9,06E+06
Std Err of Y Est	0,096497		
R Squared	0,994944		
No. of Observations	9		
Degrees of Freedom	7		

X Coefficient(s)	11453,9	E =	22.759 cal/mol
Std Err of Coef.	308,614		

CQA08-18
5/5

Clave problema: CQA08-18



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Transporte externo

Se ha medido la velocidad total de oxidación de SO₂ con un catalizador de platino impregnado en la superficie exterior de partículas cilíndricas de alúmina (S₀ = 1,05 m²/kg). Operando en un reactor a conversión constante con un fluido de composición 6,5% molar de SO₂ y 43,5% molar de aire se obtuvo una velocidad, a 480 °C, de 0,0898 mol SO₂/gcath.

La ecuación cinética para la superficie catalítica viene dada por la expresión:

$$-r_s \left[\frac{\text{mol}}{\text{gcat} \cdot \text{h}} \right] = \frac{P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2} - \frac{1}{73} P_{\text{SO}_3}}{\left(0,127 + 15,3 P_{\text{SO}_3} \right)^2}$$

Predecir el valor de la velocidad total de la reacción.

NOTAS:

Suponer condiciones isotérmicas.

Parámetros del fluido:

P_{total} = 790 mm Hg

k_g = 4,58 kmol/m²hatm

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_S = 0,1896 \frac{\text{mol } SO_2}{\text{gcat} \cdot \text{h}}$$

20418-19
1/2

los valores de la concentración en la fase gaseosa son:

$$P_{SO_2} = (0,065) \left(\frac{750}{760} \right) = 0,0676 \text{ atm}$$

$$P_{aire} = (0,435) \left(\frac{750}{760} \right) = 0,452 \text{ atm}$$

Teniendo en cuenta que el aire contiene el 21% de oxígeno:

$$P_{O_2} = (0,21)(0,452) = 0,095 \text{ atm}$$

Para obtener el valor de P_{SO_3} será necesario aplicar la ecuación cinética con P_{SO_2} y P_{O_2} , ya que se conoce el valor de la velocidad:

$$0,0898 = \frac{(0,0676)(0,095)^{1/2} - \left(\frac{1}{73}\right) P_{SO_3}}{[0,127 + (15,3) P_{SO_3}]^2}$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado resultante y desechando la solución negativa, se obtiene:

$$P_{SO_3} = 0,023 \text{ atm}$$

Para obtener el valor de la velocidad total, será necesario estudiar la influencia del transporte externo sobre el proceso, calculando su contribución, para así corregir los datos de concentración y referirlos a la superficie del catalizador.

Teniendo en cuenta que no controla el transporte externo, $P_{As} = 0$, se tendrá:

$$(r)_{As} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kg cat} \cdot \text{h}} \right] = \text{kg} \cdot \text{So} \cdot P_{As}$$

La fracción de resistencia debida al transporte externo de materia será:

$$TE = \frac{r}{\text{kg} \cdot \text{So} \cdot P_{As}} = \frac{0,0898}{(4,58)(1,05)(0,0676)} = 0,276$$

HAOR-19
2/2

Por tanto, la resistencia que opone la película a la reacción química será:

$$RQ = 1 - 0,276 = 0,724$$

De esta forma, los valores corregidos de la concentración en la superficie del catalizador serán:

$$P_{SO_2} = (0,0676)(0,724) = 0,0489 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = (0,452)(0,724) = 0,3273 \text{ atm}$$

$$P_{SO_3} = (0,023)(0,724) = 0,0167 \text{ atm}$$

Con los datos obtenidos se podrá aplicar ahora de nuevo la ecuación cinética en las condiciones de la superficie del catalizador para obtener la velocidad total de reacción:

$$r = \frac{(0,0489)(0,3273)^{1/2} - \left(\frac{1}{73}\right)(0,0167)}{[0,127 + (15,3)(0,0167)]^2} = 9,1896 \frac{\text{mol } SO_2}{\text{g cat} \cdot \text{h}}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Transporte externo

Calcúlese la fracción de la resistencia global al transporte de materia y a la reacción química, debida a la película gaseosa, en una descomposición catalítica, si el coeficiente cinético referido al volumen del catalizador es:

$$k_s = 4 \text{ s}^{-1}$$

y la resistencia de la película gaseosa, estimada por correlaciones adimensionales de transferencia de materia está expresada por:

$$k_g = 5 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$$

NOTA: El catalizador está formado por partículas esféricas de 1 mm de diámetro.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$TE = 0,22$$

$$RQ = 0,88$$

La velocidad de reacción cuando existe transporte externo puede expresarse mediante la ecuación:

$$-r_A = k_g \cdot a \cdot (C_{Ag} - C_{As})$$

Al ser la reacción de primer orden (k_s en s^{-1}), también puede ponerse:

$$-r_A = k_s C_{As}$$

O bien, considerando ambas ecuaciones:

$$-r_A = \frac{C_{Ag}}{\frac{1}{k_g \cdot a} + \frac{1}{k_s}} = k_0 C_{Ag}$$

siendo:

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_g \cdot a} + \frac{1}{k_s}$$

El valor de a (m^2/m^3) puede obtenerse a partir del diámetro de la partícula esférica:

$$a = \frac{S}{V} = \frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \frac{3}{R} = \frac{6}{d_p} = \frac{6}{1} = 6 \frac{m^2}{m^3}$$

La resistencia total al transporte externo será:

$$\frac{1}{k_g \cdot a} = \frac{1}{(5)(6)} = 0,033$$

$$\frac{1}{k_s} = \frac{1}{4} = 0,25$$

$$\frac{1}{k_0} = 0,033 + 0,25 = 0,283$$

Por tanto, las fracciones de resistencia serán:

$$T.E. = \frac{0,033}{0,283} = 0,12 = 12\%$$

$$R.Q. = \frac{0,25}{0,283} = 0,88 = 88\%$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Transporte externo no isotermo

La velocidad de oxidación de SO_2 con aire a una temperatura de 480°C es de $0,0956 \text{ mol SO}_2/\text{kgcat h}$ cuando se utiliza un catalizador de platino sobre Al_2O_3 , de densidad 4.190 kg/m^3 y superficie específica $175,68 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

La temperatura indicada se midió insertando termopares en las partículas catalíticas. Teniendo en cuenta que el coeficiente de transmisión de calor entre el fluido y las partículas es de $1.873 \text{ cal/hm}^2\text{C}$ y la entalpía de la reacción es de -23.000 cal/mol a 480°C ,

a) ¿Cuál será la temperatura en el seno del fluido que rodea al catalizador?

b) ¿Qué error se cometería si se utilizase la temperatura del fluido para calcular la velocidad de reacción, si su energía de activación es de 20.000 cal/mol ?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

a.) $T_g = 452^{\circ}\text{C}$

b.) $\text{Error} = 40\%$

a.) La velocidad global puede expresarse a partir de un balance de energía de la forma:

$$(-r_{os}) \cdot p \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right] = \frac{h \cdot a}{(-\Delta H)} (T_s - T_g)$$

de donde la diferencia de temperatura entre la superficie catalítica y el seno del fluido podrá despejarse como:

$$T_s - T_g = \frac{(-r_{os}) p (-\Delta H)}{h \cdot a} = \frac{(0.0956)(4.190)(23200)}{(175.68)(1.873)} = 28^\circ \text{C}$$

Por tanto, como la temperatura de la superficie catalítica es de 480°C , la del seno del fluido será:

$$T_g = 480 - 28 = 452^\circ \text{C}$$

b.) Velocidad de reacción a ambas temperaturas:

$$r_g = A e^{-E/RT_g}$$

$$r_s = A e^{-E/RT_s}$$

Error que se cometería (r_s es el valor correcto):

$$\text{error} = \frac{r_s - r_g}{r_s} = 1 - \frac{r_g}{r_s} = 1 - e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_s} \right)}$$

$$\text{Como } \begin{cases} T_g = 452^\circ \text{C} = 725 \text{ K} \\ T_s = 480^\circ \text{C} = 753 \text{ K} \\ R = 1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \end{cases}$$

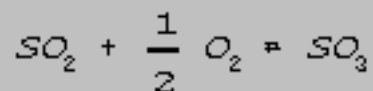
$$\text{se tendrá: } \text{error} = 1 - e^{-\frac{20.000}{1.987} \left(\frac{1}{725} - \frac{1}{753} \right)} = 1 - 0.597 = 0.40$$

Es decir, el error sería del 40%

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Transporte externo no isotermo

Se desea diseñar un reactor para la oxidación de SO₂ usando un catalizador de platino/Al₂O₃:



A partir de experimentos de laboratorio se ha determinado la velocidad superficial de la reacción, que puede expresarse mediante la ecuación cinética:

$$-r_s \left[\frac{\text{mol}}{\text{g cat} \cdot \text{h}} \right] = \frac{P_{SO_2} P_{O_2}^{1/2} - \frac{1}{73} P_{SO_3}}{\left(0,176 + 12,9 P_{SO_3} \right)^2}$$

correspondiendo las presiones parciales (atm) de esta expresión a la superficie catalítica.

Como la reacción es exotérmica, se sospecha que esta reacción está influida por el transporte externo de materia y de energía, por lo que se han realizado experimentos adicionales a 452 °C midiendo las presiones parciales de los componentes en el seno de la fase gaseosa, obteniéndose:

$$P_{SO_2} = 0,0603 \text{ atm}$$

$$P_{SO_3} = 0,0067 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = 0,201 \text{ atm}$$

Calcúlese la velocidad de reacción global, teniendo en cuenta la contribución del transporte externo de materia y energía, cuando las presiones parciales de los componentes en la fase gaseosa y la temperatura son las indicadas.

NOTAS:

La densidad del sólido es = 4.190 kg/m³ y su superficie específica es a = 175,68 m²/m³.

Los coeficientes de transferencia de materia y de transmisión de calor pueden considerarse constantes para las tres especies implicadas e iguales, respectivamente a: k_g = 10.246 m/h y h = 1.873 kcal/hm²°C.

El calor de reacción es de -23.000 cal/mol y la energía de activación de 20.000 cal/mol.

Supóngase que los coeficientes que aparecen en la ecuación cinética son constantes en el rango

de temperaturas en estudio.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$-r_s = 0,439 \frac{\text{kmol}}{\text{kgcat} \cdot \text{h}}$$

GA08-22

1/2

La velocidad en las condiciones del seno del flujo puede calcularse aplicando la ecuación cinética.

$$\text{Siendo } \begin{cases} P_{SO_2} = 0,0603 \text{ atm} \\ P_{SO_3} = 0,0067 \text{ atm} \\ P_{O_2} = 0,201 \text{ atm} \end{cases}$$

$$-r_s \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kg cat} \cdot \text{h}} \right] = \frac{(0,0603)(0,201)^{1/2} - \left(\frac{1}{73}\right)(0,0067)}{[0,176 + (12,9)(0,0067)]^2} = 0,391$$

El balance de energía permite obtener la temperatura en la superficie del catalizador, T_s .

$$-r_s \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kg cat} \cdot \text{h}} \right] = \frac{h \cdot a}{f(-\Delta H)} (T_s - T_g)$$

de donde (siendo $T = 452^\circ\text{C} = 725 \text{ K}$):

$$T_s = T_g + \frac{f(-\Delta H)}{h \cdot a} (-r_s) = 725 + \frac{(4.190)(23.000)}{(1.873)(175,68)} (0,391) = 839,5 \text{ K}$$

Para aplicar el balance de materia y determinar la posible resistencia de la película gaseosa, es necesario corregir previamente los valores de $P_{i,g}$ con la temperatura:

Considerando un gas ideal, se puede poner:

$$\frac{P}{T} = \text{cte}$$

y, por tanto:

$$\frac{P_{i,g}}{T_g} = \frac{P_{i,s}}{T_s}$$

$$\begin{aligned} \text{de donde: } [P_{SO_2}]_s &= (0,0603) \frac{839,5}{725} = 0,0698 \text{ atm} \\ [P_{SO_3}]_s &= (0,0067) \frac{839,5}{725} = 0,0078 \text{ atm} \\ [P_{O_2}]_s &= (0,201) \frac{839,5}{725} = 0,2327 \text{ atm} \end{aligned}$$

Estos valores corresponderían a la concentración del gas sobre la superficie catalítica si no hubiese resistencia debida al transporte externo, por lo que habría que calcular esta resistencia y corregir los valores de P_{is} convenientemente.

Teniendo en cuenta que si controla el transporte externo, $P_{SO_2} \approx 0$, se tendría:

$$(-r_s)_{TE} = \frac{k_g a}{b_p} [P_{SO_2}]_g$$

y la fracción de resistencia debida al transporte externo de materia sería:

$$TE = \frac{-r_s}{\frac{k_g a}{b_p} [P_{SO_2}]_g} = \frac{0,391}{\frac{(10,246)(175,68)}{4,190} (0,0603)} = 0,015$$

Por tanto, prácticamente toda la resistencia es debida a la contribución de la reacción química (98,5%) y no será necesario corregir los valores de P_{is} .

Utilizando los datos de P_{is} se podrá aplicar ahora de nuevo la ecuación cinética en las condiciones de la superficie de la partícula para obtener la velocidad total de reacción:

$$-r_s = \frac{(0,0698)(0,2327)^{1/2} - \left(\frac{1}{73}\right)(0,0078)}{[0,176 + (12,9)(0,0078)]^2} = 0,439 \frac{\text{kmol}}{\text{kg cat. h}}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema Cinética heterogénea catalítica

Materia Transporte externo no isotermo

Operando en un reactor de oxidación de SO_2 con un catalizador de platino impregnado en la superficie exterior de partículas de alúmina se han obtenido los siguientes resultados:

T (°C)	r (mol SO_2 /gcath)
350	0,0049
500	0,122

Predecir en cada caso las diferencias de temperaturas entre el seno del gas y la superficie de la partícula catalítica ($S_o = 1 \text{ m}^2/\text{kg}$).

NOTAS:

Parámetros del fluido:

$h = 1.800 \text{ kcal/hm}^2\text{°C}$

Calor de reacción:

$H = -23.000 \text{ cal/mol}$

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$T_f(^{\circ}\text{C})$	$T_s(^{\circ}\text{C})$
350	350,63
500	501,56

El balance de energía permite poner:

$$r_s \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kg cat} \cdot \text{h}} \right] = \frac{h \cdot S_0}{(-\Delta H)} (T_s - T_g)$$

de donde:

$$T_s = T_g + \frac{(-\Delta H)}{h \cdot S_0} (r_s)$$

$$\text{Para } \begin{cases} T_g = 350^\circ\text{C} \\ r = 0,0049 \end{cases}$$

$$T_s = 350 + \frac{23.000}{(1.800)(1)} (0,0049) = 350,63^\circ\text{C}$$

$$\text{Para } \begin{cases} T_g = 500^\circ\text{C} \\ r = 0,122 \end{cases}$$

$$T_s = 500 + \frac{23.000}{(1.800)(1)} (0,122) = 501,56^\circ\text{C}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Transporte externo no isotermo

Se lleva a cabo una reacción catalítica de primer orden irreversible ($H = -20.000 \text{ cal/mol}$) en un reactor a 2 atm de presión total y 200 °C, siendo la fracción molar del reactivo en el gas de 0,25.

a) Estimar la diferencia máxima de temperatura entre el seno del fluido y la superficie catalítica.

b) ¿Cuál será la diferencia de temperatura si la resistencia al transporte externo es tal que la concentración del reactivo sobre la superficie catalítica es la mitad de su valor en el seno de la fase gaseosa?

NOTAS: La relación entre los coeficientes de transporte es:

$$h/k_g = 0,4125 \text{ kcal/m}^3\text{K}$$

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$a.) (\Delta T)_{\max.} = 625 \text{ K}$$

$$b.) (\Delta T)_{\max.} = 312,5 \text{ K}$$

Si se combinan los balances de materia y energía a través del flujito que rodea a una partícula catalítica, puede obtenerse:

$$T_s - T_g = \frac{(-\Delta H) k_g}{h} (C_{Ag} - C_{As})$$

a.) La diferencia de temperatura será máxima cuando controle el transporte externo y, por tanto, $C_{As} = 0$, por lo que:

$$(\Delta T)_{\max} = \frac{(-\Delta H) k_g}{h} C_{Ag}$$

La concentración en el seno del flujito se calculará a partir de los datos:

$$C_{Ag} = \frac{P_A}{RT} = \frac{1}{RT} P = \frac{(0,25)(2)}{(0,082)(473)} = 1,289 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$$

$$\text{Siendo } \begin{cases} T = 200^\circ\text{C} = 473\text{ K} \\ R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \end{cases}$$

Como se conoce el cociente entre los coeficientes de transporte:

$$(\Delta T)_{\max} = (20.000) \left(\frac{1}{0,4125} \right) (1,289 \cdot 10^{-2}) = 625\text{ K}$$

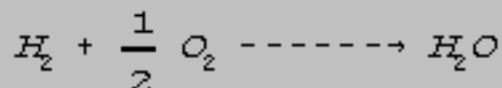
b.) Si $C_{As} = \frac{C_{Ag}}{2}$ la ecuación tendrá la forma:

$$(\Delta T)_{\max} = (-\Delta H) \frac{k_g}{h} \frac{C_{Ag}}{2} = (20.000) \left(\frac{1}{0,4125} \right) \left(\frac{1,289 \cdot 10^{-2}}{2} \right) = 312,5\text{ K}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Transporte externo no isotermo

La siguiente reacción se lleva a cabo en un catalizador de platino sobre alúmina a temperaturas bajas ($H = -57.800 \text{ cal/mol}$):



De acuerdo con las investigaciones de Maymo y Smith (1966), supóngase que la velocidad en la superficie catalítica viene dada por:

$$r \left[\frac{\text{mol } O_2}{\text{g cat} \cdot \text{s}} \right] = 0,327 P_{O_2}^{0,804} e^{-\frac{5.230}{RT}}$$

donde P_{O_2} está en atm y T en K.

a) Calcular la velocidad total de reacción en un punto del reactor, que opera a 1 atm de presión total, donde las condiciones en el seno de la fase gaseosa son:

$$T_g = 100 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$(P_{O_2})_g = 0,060 \text{ atm}$$

$$(P_{H_2})_g = 0,94 \text{ atm}$$

¿Se pueden despreciar las resistencias externas a la transferencia de materia y a la transmisión de calor?

b) Determinar la relación entre la velocidad total y la velocidad evaluada en las condiciones del seno de la fase gaseosa.

NOTAS:

Características de las partículas catalíticas no porosas (consideradas como esféricas):

$$d_p = 1,86 \text{ cm}$$

$$m = 2 \text{ g}$$

Parámetros de la fase gaseosa en las condiciones de operación:

$$k_g = 1,510^{-3} \text{ kmol/m}^2\text{satm}$$

$$h = 0,5 \text{ kcal/m}^2\text{s}^\circ\text{C}$$

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

$$a.) \quad r_A = 1,42 \cdot 10^{-5} \text{ kmol O}_2 / \text{kg cat} \cdot \text{s}$$

No se pueden despreciar las resistencias externas a la transferencia de materia y a la transmisión de calor.

$$b.) \quad R = \frac{r}{r_{pg}} = 0,49$$

0408-25
1/3

De acuerdo con las características de las partículas catalíticas, consideradas como esferas:

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d_p}{2}\right)^3 = \frac{1}{6} \pi (1,86 \cdot 10^{-2})^3 = 3,37 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\rho = \frac{2 \cdot 10^3}{3,37 \cdot 10^{-6}} = 593,6 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$a = \frac{S}{V} = \frac{4 \pi R^2}{\frac{4}{3} \pi R^3} = \frac{3}{R} = \frac{6}{d_p} = \frac{6}{1,86 \cdot 10^{-2}} = 322,6 \frac{\text{m}^2}{\text{m}^3}$$

4.) La velocidad en las condiciones del seno del fluido puede calcularse aplicando la ecuación cinética:

$$\text{Siendo: } \begin{cases} P_A = 0,060 \text{ atm} \\ T_g = 100^\circ\text{C} = 373 \text{ K} \\ R = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \end{cases}$$

$$r_A = 0,320 e^{\frac{-5.230}{(1,987)(373)}} (0,060)^{0,804} = 2,87 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kmol O}_2}{\text{kg cat} \cdot \text{s}}$$

El balance de energía permite obtener la temperatura en la superficie del catalizador, T_s :

$$r_A \left[\frac{\text{kmol O}_2}{\text{kg cat} \cdot \text{s}} \right] = \frac{h \cdot a}{\rho(-\Delta H)} (T_s - T_g)$$

de donde:

$$T_s = T_g + \frac{\rho(-\Delta H)}{h \cdot a} (r_A) = 373 + \frac{(593,6)(57.800)}{(0,5)(322,6)} (2,87 \cdot 10^{-5}) = 379,1 \text{ K}$$

Como r_A ha de darse a T_s , tanteando las dos ecuaciones anteriores hasta obtener dos valores consecutivos iguales de T_s , se obtiene:

$$r_A = 3,27 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kmol O}_2}{\text{kg cat} \cdot \text{s}} \quad \text{a} \quad T_s = 379,9 \text{ K}$$

Para aplicar el balance de materia y determinar la posible influencia de la resistencia en la película gaseosa, es necesario corregir el valor de P_{Ag} con la temperatura.

Considerando un gas ideal, se puede poner:

$$\frac{P}{T} = \text{cte}$$

y, por tanto:

$$\frac{P_{Ag}}{T_g} = \frac{P_{As}}{T_s}$$

de donde:

$$P_{As} = P_{Ag} \frac{T_s}{T_g} = (0,060) \left(\frac{379,9}{373} \right) = 0,061$$

Este valor correspondería a la concentración de gas sobre la superficie catalítica si no hubiese resistencia debida al transporte externo, por lo que habría que calcular esta resistencia y corregir el valor de P_{As} convenientemente.

Tomando en cuenta que no controla el transporte externo, $P_{As} = 0$, se tendría:

$$(r_A)_{TE} = \frac{k_g \cdot a}{\phi} P_{Ag}$$

y la fracción de resistencia debida al transporte externo de materia sería:

$$TE = \frac{r_A}{\frac{k_g \cdot a}{\phi} P_{Ag}} = \frac{3,27 \cdot 10^{-5}}{\frac{(4,5 \cdot 10^{-3})(322,6)}{599,6} (0,060)} = 0,66$$

Por tanto, la resistencia que opone la película a la reacción química será:

$$RQ = 1 - 0,66 = 0,34$$

Así pues, el valor corregido de la concentración en la superficie del catalizador será:

$$P_{As}' = 0,41 P_{As} = (0,34)(0,061) = 0,021$$

Con los datos obtenidos se podrá aplicar ahora de nuevo la ecuación cinética en las condiciones de la superficie del catalizador para obtener la velocidad total de reacción:

$$r_A = (0,320)(0,024) e^{-\frac{0,804 - \frac{5,230}{(1,987)(379,9)}}} = 1,42 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol O}_2}{\text{kg cat s}}$$

La resistencia a la transferencia de materia no puede ser despreciada, ya que representa casi el 60% de la resistencia total.

En cuanto a la transmisión de calor, si se comparan los coeficientes cinéticos a las dos temperaturas, T_S y T_g :

$$k_{T_S} = k_0 e^{-\frac{E}{RT_S}}$$

$$k_{T_g} = k_0 e^{-\frac{E}{RT_g}}$$

Por tanto:

$$\frac{k_{T_S}}{k_{T_g}} = e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_S} - \frac{1}{T_g} \right)} = e^{-\frac{5230}{1,987} \left(\frac{1}{379,9} - \frac{1}{373} \right)} = 1,136$$

Es decir, considerando la transmisión de calor, la velocidad aumenta en un 13,6%, por lo cual tampoco debe ser despreciada:

b.) la relación entre ambas velocidades será:

$$R = \frac{r}{r_{p6}} = \frac{1,42 \cdot 10^{-5}}{2,87 \cdot 10^{-5}} = 0,49$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Transporte externo no isoterma

Se llevó a cabo el craqueo de cumeno para obtener benceno y propileno ($H = 41.816 \text{ cal/mol}$) en un reactor relleno de partículas catalíticas ($S_o = 45 \text{ m}^2/\text{kg}$) a $362 \text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica, en presencia de un gran exceso de nitrógeno. En un punto del reactor, donde la presión parcial del cumeno era de $0,0689 \text{ atm}$, se midió una velocidad de reacción de $0,153 \text{ kmol/kgcath}$.

Demostrar que en las condiciones del experimento, tanto la diferencia de presiones como la de temperaturas en el fluido son despreciables.

NOTAS: Los coeficientes de transporte son:

$$k_g = 9,47 \text{ kmol/m}^2\text{h}$$

$$h = 156,25 \text{ kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C}$$

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$\frac{P_{Ag} - P_{As}}{T_{Ag}} = 0,0052$$

$$\frac{T_s - T_g}{T_g} = -0,0052$$

2.408-26
1/1

El balance de materia en el fluido lleva a la expresión, coherente con las unidades que se utilizan:

$$-r_A \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kgcat} \cdot \text{h}} \right] = \text{kg } S_0 (P_{Ag} - P_{As})$$

de donde:

$$P_{Ag} - P_{As} = \frac{-r_A}{\text{kg } S_0} = \frac{0,153}{(9,47)(45)} = 3,59 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$$

Comparando este valor con el del seno del fluido:

$$\frac{P_{Ag} - P_{As}}{P_{Ag}} = \frac{3,59 \cdot 10^{-4}}{0,0689} = 0,0052 = 0,52\%$$

que, como se puede observar, es despreciable.

El balance de energía en el fluido lleva a la expresión, coherente con las unidades que se utilizan:

$$-r_A \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kgcat} \cdot \text{h}} \right] = \frac{h \cdot S_0}{(-\Delta H)} (T_s - T_g)$$

de donde:

$$T_s - T_g = \frac{(-r_A)(-\Delta H)}{h \cdot S_0} = \frac{(0,153)(-41.816)}{(156,25)(45)} = -0,91^\circ\text{C}$$

Comparando este valor con el del seno del fluido:

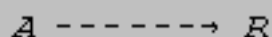
$$\frac{T_s - T_g}{T_g} = \frac{-0,91}{362} = -0,0025 = -0,25\%$$

que, como se puede observar, también es despreciable.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Difusión interna

Un fabricante de catalizadores garantiza que, en ausencia de resistencia a la difusión en los poros, la reacción de primer orden:



tiene lugar sobre el catalizador poroso (difusividad efectiva, $D_e = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) con una velocidad dada por:

$$-r_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{ sólido} \cdot \text{s}} \right] = 0,04 C_A$$

El catalizador utilizado es muy caro debido al proceso de fabricación y los componentes que intervienen, y solamente se vende al peso. ¿Qué diámetro máximo de partículas esféricas de catalizador debería utilizarse en un reactor de lecho fijo para operar en ausencia de resistencia a la difusión en los poros?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$d_p = 12 \text{ mm}$$

GA08-27
1/1

Para estar seguro de que no existirá difusión en los poros, el módulo de Thiele para el catalizador habrá de ser inferior a 0,4, lo que dará el tamaño máximo de las partículas de catalizador, es decir:

$$Th = L \sqrt{\frac{k_s}{D_e}} = 0,4$$

Siendo:

$$k_s = 0,04 \text{ s}^{-1}$$
$$D_e = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

Se tendrá:

$$L = 0,4 \sqrt{\frac{D_e}{k_s}} = 0,4 \sqrt{\frac{10^{-6}}{0,04}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

Si las partículas son esféricas:

$$L = \frac{R}{3} = \frac{d_p}{6}$$

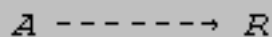
de donde:

$$d_p = 6L = (6)(2 \cdot 10^{-3}) = 12 \cdot 10^{-3} \text{ m} = 12 \text{ mm}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Difusión interna

La reacción:



tiene lugar sobre un catalizador poroso de partículas esféricas ($d_p = 6 \text{ mm}$, $D_e = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$). Determinar cuál es la disminución de la velocidad de reacción por la resistencia a la difusión en los poros si la concentración del reactivo que baña la partícula del catalizador es de 100 mol/m^3 y la cinética, sin tener en cuenta el efecto de difusión, viene dada por:

a)

$$-r_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] = 0,1 C_A$$

b)

$$-r_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] = 0,1 C_A^2$$

c)

$$-r_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] = 0,1$$

NOTA: El módulo de Thiele para reacciones irreversibles de orden $n \neq 0$ se define de la forma:

$$Th = L \sqrt{\frac{(n+1) C_A^{n-1} k_s}{2 D_e}}$$

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$\begin{array}{l} a.) \quad \eta = 0,968 \\ b.) \quad \eta = 0,258 \\ c.) \quad \eta = 0,999 \end{array}$$

QAO8-28

1.3

La disminución de la velocidad de reacción por efecto de la difusión en los poros viene expresada por el factor de efectividad, η , definido mediante la ecuación cinética:

$$-r_A = \eta k_s C_{As}$$

El factor de efectividad puede calcularse a partir del módulo de Thiele mediante la expresión aproximada para partículas esféricas:

$$\eta = \frac{\tanh Th}{Th}$$

Para cualquier orden de reacción irreversible, el módulo de Thiele se define como:

$$Th = L \sqrt{\frac{(n+1) C_{As}^{n-1} k_s}{2 D_e}}$$

Siendo:

$$L = \frac{R}{3} = \frac{dp}{6} = \frac{6 \cdot 10^{-3}}{6} = 10^{-3} \text{ m (partícula esférica)}$$

$$C_{As} = 100 \text{ mol/m}^3$$

$$D_e = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

se tendría:

$$Th = 0,707 \sqrt{(n+1) C_{As}^{n-1} k_s}$$

a.) Reacción de primer orden:

$$n = 1$$

$$k_s = 0,1 \text{ s}^{-1}$$

$$Th = 0,317$$

$$\eta = 0,968$$

Q468-28

2/3

b.) Reacción de segundo orden:

$$n = 2$$

$$k_s = 0,1 \frac{\text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

$$T_h = 3,873$$

$$\eta = 0,258$$

c.) Reacción de orden cero:

$$n = 2$$

$$k_s = 0,1$$

$$T_h = 0,022$$

$$\eta = 0,999$$

CQA08-28
4/3

Clave problema: CQA08-28

$d_p = 0,006$ m tanh CARGADA
 $D_e = 1E-06$ m²/s
 $k = 0,1$
 $C_A = 100,00$

orden:	1	Th =	0,316228	E =	0,967948
orden:	2	Th =	3,872983	E =	0,257976
orden:	0	Th =	0,022361	E =	0,999983

Sin difusión:

Con difusión:

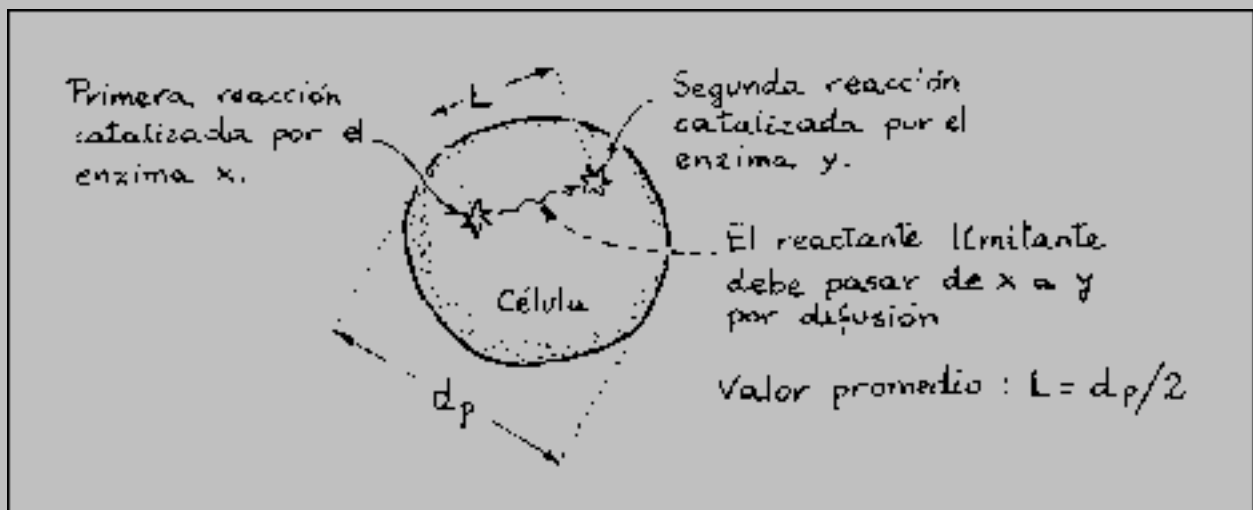
$-r_A =$	10	$-r_A =$	9,679481
$-r_A =$	1000	$-r_A =$	257,9757
$-r_A =$	0,1	$-r_A =$	0,099983

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Difusión interna

Si la Naturaleza obra sabiamente, y así es normalmente, el tamaño de las células no puede ser ni excesivamente grande (límite impuesto por el fenómeno de difusión dentro de la célula en condiciones de operación eficiente), ni excesivamente pequeño (requeriría una superficie demasiado extensa).

Supóngase que el proceso de conversión bioquímica de una célula tiene lugar según una secuencia de reacciones catalizadas por diversas enzimas presentes en la célula, donde la etapa limitante es una reacción específica de una especie química en cierta zona de la célula, seguida por una difusión a otra zona, donde tiene lugar la reacción siguiente, según se muestra en la Figura:



Weisz (1962) propuso los siguientes órdenes de magnitud para las cantidades pertinentes:

$-r_A = 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ O}_2/\text{g célula min}$ (velocidad de consumo de oxígeno y reacción por diversos órganos, células y bacterias, medida a 1 atm y 37 °C).

$C_A = 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$ (concentración del componente limitante en el metabolismo del oxígeno).

$D_e = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ (difusividad del componente limitante dentro de la célula).

A partir de estos valores, estimar el tamaño de una célula típica. Comparar el valor obtenido con el tamaño real de las células, que varía desde 5 hasta 10 μm .

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Volver al enunciado del problema](#)

$$d_p = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

Como el tamaño real s del orden de 10^{-6} , el modelo de difusión utilizado no explica convenientemente el comportamiento en la célula.

LEAP-29

1/1

Para afirmar que no existen fenómenos de difusión controlados, y puesto que se conoce el valor de la velocidad de reacción, el módulo de Weisz ha de ser menor que 0,15, es decir:

$$W_z = \frac{(-r_A)L^2}{D_{\text{eff}}} = 0,15$$

Transformación de la velocidad en unidades coherentes:

$$V_{O_2} = 10^{-8} \text{ cm}^3 = 10^{-11} \text{ l}$$

$$T = 37^\circ\text{C} = 310 \text{ K}$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(1)(10^{-11})}{(0,082)(310)} = 3,93 \cdot 10^{-13} \text{ mol } O_2$$

$$\text{mundo } R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$-r_A = 3,93 \cdot 10^{-13} \left[\frac{\text{mol}}{\text{g} \cdot \text{min}} \right] \cdot \frac{1}{60} \left[\frac{\text{min}}{\text{s}} \right] = 6,557 \cdot 10^{-15} \frac{\text{mol}}{\text{g} \cdot \text{s}}$$

Por tanto:

$$L = \sqrt{\frac{(0,15) D_{\text{eff}}}{(-r_A)}} = \sqrt{\frac{(0,15)(10^{-6})(10^{-8})}{6,557 \cdot 10^{-15}}} = 0,478 \text{ cm}$$

Teniendo en cuenta, que según el mecanismo propuesto, $L = \frac{d_p}{2}$, se tendrá, para el tamaño de la célula:

$$d_p = 2L = (2)(0,478) = 0,96 \text{ cm} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

Teniendo en cuenta que el tamaño real de las células varía entre $5 \cdot 10^{-6}$ y $10 \cdot 10^{-6}$, el modelo de difusión utilizado no explica convenientemente el comportamiento en la célula.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Difusión interna

En ausencia de resistencia a la difusión en los poros, una reacción específica en fase gaseosa se desarrolla de acuerdo con los siguientes datos: $-r_A = 1 \text{ mol/m}^3\text{cats}$ a $C_A = 10 \text{ mol/m}^3$.

Si la concentración sobre la superficie del catalizador es $C_{As} = 18 \text{ mol/m}^3$, ¿qué tamaño de gránulo de catalizador esférico se debería usar ($D_e = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) para asegurar que los efectos de la resistencia a la difusión en los poros no afectarán a la velocidad de reacción?

a) Si la reacción es reversible de primer orden, con $C_{Ae} = 9 \text{ mol/m}^3$.

b) Si la reacción es de orden cero.

c) Si la reacción es de segundo orden.

NOTAS:

Para una reacción reversible de primer orden:

$$-r_A = k_s \frac{K + 1}{K} (C_A - C_{Ae})$$

el módulo de Thiele se define como:

$$Th = L \sqrt{\frac{K + 1}{K} \frac{k_s}{D_e}}$$

Para reacciones irreversibles de orden $n \neq 0$ el módulo de Thiele se define de la forma:

$$Th = L \sqrt{\frac{(n + 1) C_{As}^{n-1} k_s}{2 D_e}}$$

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

a.) $d_p = 2,4 \text{ mm}$

b.) $d_p = 14,4 \text{ mm}$

c.) $d_p = 4,6 \text{ mm}$

GRUPO 30
1.3

Para asegurar que los efectos de la resistencia a la difusión no afectarán a la velocidad de reacción, el módulo de Thiele ha de ser inferior a 0,4.

Los coeficientes cinéticos se calculan dividiendo la velocidad de reacción por la concentración a la que fue determinada.

Así, para la reacción reversible:

$$k' = k_s \frac{k+1}{K} = \frac{-r_A}{C_A - C_{Ae}}$$

y para las reacciones irreversibles:

$$k_s = -\frac{r_A}{C_A}$$

a.) Para la reacción reversible:

$$Th = L \sqrt{\frac{k+1}{K} \frac{k_s}{D_e}} = L \sqrt{\frac{k'}{D_e}} = 0,4$$

de donde:

$$L = \frac{Th}{\sqrt{\frac{k'}{D_e}}} = \frac{0,4}{\sqrt{\frac{k'}{D_e}}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ m}$$

Para partículas esféricas:

$$L = \frac{r}{3} = \frac{d_p}{6}$$

Luego:

$$d_p = 6L = 2,4 \text{ mm}$$

b.) c.) Para las reacciones irreversibles:

$$Th = L \sqrt{\frac{(k+1)C_{A5}^{n-1} k_s}{2 D_e}} = 0,4$$

de donde:

C6A08 30

7.3

$$L = \frac{\gamma_k}{\sqrt{\frac{(n+1)C_{AS}^{n+1}}{2} \frac{ks}{De}}} = \frac{0,4}{\sqrt{\frac{(n+1)C_{AS}^{n+1}}{2} \frac{ks}{De}}}$$

Tomando en cuenta que $C_{AS} = 18 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$:

$n=0$	$L = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}$	$d_p = 14,4 \text{ mm}$
$n=2$	$L = 7,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}$	$d_p = 4,6 \text{ mm}$

CQA08-30

3/3

Clave problema: CQA08-30

$D_e = 1E-06$ m²/s
 $-r_A = 1$ mol/m³cat.s
 $C_A = 10,00$ mol/m³

$C_{As} = 18$ mol/m³

orden:	1 rev.	$C_{Ae} =$	9	$k' =$	1
orden:	0			$k =$	1
orden:	2			$k =$	0,01

$Th = 0,4$

orden:	1 rev.	$L =$	0,0004 m	d_p (mm)	2,4
orden:	0	$L =$	0,0024 m	d_p (mm)	14,4
orden:	2	$L =$	0,00077 m	d_p (mm)	4,6

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Difusión interna

En las células de esperma, el ATP, que suministra la energía necesaria para el movimiento de la cola, se produce esencialmente en la cabeza, pero se consume en toda la célula hasta la cola. Si ésta es demasiado larga, su extremo pelagra por desnutrición, pero si es demasiado corta, su movimiento se hace lento. En cualquier caso, sólo la célula que tiene el tamaño de cola adecuado tiene posibilidad de supervivencia.

Nevo y Rickmenspoel (1970) proporcionan la siguiente información para el esperma de toro:

Longitud de la cola: 50 μm

Difusividad del ATP en la cola: $3,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

Consumo de oxígeno: $4,3 \cdot 10^{-18} \text{ mol/células}$

Volumen de la cabeza: $1,3 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{célula}$

Volumen de la cola: $1,5 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{célula}$

Por cada molécula de oxígeno consumida se producen 6 moléculas de ATP

Estimar la cantidad de ATP presente en la mitad de la cola de un esperma activo de toro y comparar este valor con el medido de $1,2 \cdot 10^{-16} \text{ mol/célula}$.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$C_{ATP} = 3,49 \cdot 10^{-16} \text{ mol/cél.}$$

Debe existir influencia de la difusión interna.

1408-31

1/1

Cálculo de la velocidad de producción de ATP:

$$(-r_{O_2})_{cabeza} = 4,35 \cdot 10^{-18} \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}} \right] \cdot \frac{1}{1,3 \cdot 10^{-18} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]} = 3,35 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}}$$

$$(r_{ATP})_{cabeza} = 6 (-r_{O_2}) = (6)(3,35) = 20,1 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}}$$

Si no controla la difusión y la reacción es de primer orden, el módulo de Weisz ha de ser menor que 0,15, es decir:

$$W_2 = \frac{r_{AS} L^2}{D_{AS}} = 0,15$$

Como la cola puede considerarse un cilindro de radio muy inferior a su longitud, se puede asumir la longitud característica L a la longitud de la cola. Por tanto, en la unidad de la cola:

$$C_{AS} = \frac{r_{AS} L^2}{W_2 \cdot D_{AS}} = \frac{(20,1) \left(\frac{5 \cdot 10^{-5}}{2} \right)^2}{(0,15)(3,6 \cdot 10^{-10})} = 232,64 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

La cantidad de ATP en la cola sea:

$$C_{ATP} = 232,64 \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right] \cdot 1,5 \cdot 10^{-18} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{cm}^3} \right] = 3,49 \cdot 10^{-16} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

Esta concentración, comparada con la medida, $1,2 \cdot 10^{-16} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$, indica que debe existir cierta influencia de la difusión en el proceso. En efecto, si se calcula el módulo de Weisz que produciría la concentración experimental, se tendría:

$$C_{AS} = 1,2 \cdot 10^{-16} \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right] \cdot \frac{1}{1,5 \cdot 10^{-18} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]} = 80 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

$$W_2 = \frac{(20,1) \left(\frac{5 \cdot 10^{-5}}{2} \right)^2}{(3,6 \cdot 10^{-10})(80)} = 0,44$$

valor en el rango de influencia intermedio de la difusión ($0,15 < W_2 < 7$)

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Difusión interna

En las células de esperma, el ATP, que suministra la energía necesaria para el movimiento de la cola, se produce esencialmente en la cabeza, pero se consume en toda la célula hasta la cola. Si ésta es demasiado larga, su extremo pelagra por desnutrición, pero si es demasiado corta, su movimiento se hace lento. En cualquier caso, sólo la célula que tiene el tamaño de cola adecuado tiene posibilidad de supervivencia.

Hallar el tamaño necesario de la cola del esperma del erizo de mar si:

Volumen de la cabeza: $0,610^{-18} \text{ m}^3/\text{célula}$

ATP presente en la cabeza: $3010^{-18} \text{ mol/célula}$

Consumo de oxígeno: $0,7510^{-18} \text{ mol/células}$

Difusividad del ATP en la cola: $2,510^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

Por cada molécula de oxígeno consumida se producen 6 moléculas de ATP

Comparar el resultado obtenido con la longitud de la cola medida de $40 \mu\text{m}$.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$l = 15,8 \mu m$$

Debe existir influencia de la difusión interna.

Ch 408-32
1/1

Cálculo de la velocidad de producción de ATP:

$$(-r_{O_2})_{célula} = 0,75 \cdot 10^{-18} \left[\frac{\text{mol}}{\text{cel} \cdot \text{s}} \right] \cdot \frac{1}{0,6 \cdot 10^{-18} \left[\frac{\text{cel}}{\text{m}^3} \right]} = 1,25 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$$

$$(r_{\text{ATP}})_{célula} = 6 (-r_{O_2}) = (6)(1,25) = 7,5 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$$

Cálculo de la concentración de ATP:

$$(C_{\text{ATP}})_{célula} = 30 \cdot 10^{-18} \left[\frac{\text{mol}}{\text{cel}} \right] \cdot \frac{1}{0,6 \cdot 10^{-18} \left[\frac{\text{cel}}{\text{m}^3} \right]} = 50 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

Si no controla la difusión y la reacción es de primer orden, el módulo de Weisz ha de ser inferior a 0,15, es decir:

$$W_2 = \frac{r_{A5} L^2}{D_e C_{A5}} = 0,15$$

de donde:

$$L = \sqrt{\frac{W_2 \cdot D_e \cdot C_{A5}}{r_{A5}}} = \sqrt{\frac{(0,15)(2,5 \cdot 10^{-10})(50)}{7,5}} = 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

Como la celda puede considerarse un cilindro de radio muy inferior a su longitud, se puede anular la longitud característica, L , a la longitud de la celda, que sea:

$$L = 15,8 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 15,8 \mu\text{m}$$

Esta longitud, comparada con la medida, $40 \mu\text{m}$, indica que debe existir una cierta influencia de la difusión en el proceso. En efecto, si se calcula el módulo de Weisz que produciría la longitud experimental, se tendría:

$$W_2 = \frac{(7,5)(40 \cdot 10^{-6})^2}{(2,5 \cdot 10^{-10})(50)} = 0,96$$

valor en el rango de influencia intermedia de la difusión ($0,15 < W_2 < 7$).

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Difusión interna

La hidrogenación en fase líquida de hidrocarburos no saturados se lleva a cabo haciendo burbujear hidrógeno a través de la fase líquida que contiene las partículas de catalizador poroso en suspensión. El gas se disuelve y reacciona. La reacción es aproximadamente de primer orden respecto al reactivo limitante (hidrógeno) y se espera obtener velocidades de reacción del orden de $-r_A = 1 \text{ mol/m}^3\text{cats}$.

A partir de datos de equilibrio líquido-vapor se deduce que la solubilidad del hidrógeno en el hidrocarburo es de 10 mol/m^3 a 1 atm; su difusividad efectiva en el fluido es $D_e = 210^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

Suponiendo que se desea evitar los efectos de resistencia a la difusión en los poros:

a) Hallar el tamaño de las partículas esféricas en suspensión para condiciones de presión atmosférica.

b) Determinar la presión de trabajo necesaria si se desea utilizar gránulos esféricos de catalizador de 3 mm de diámetro.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

a.) $d_p = 0,33 \text{ mm}$

b.) $P = 83,3 \text{ atm}$

00408-33

1/1

a) El tamaño máximo de las partículas para que no haya difusión se obtiene cuando $W_2 < 0,15$. Por tanto:

$$W_2 = \frac{(-r_A) L^2}{D_e C_{AS}} = 0,15$$

de donde:

$$L = \sqrt{\frac{W_2 \cdot D_e \cdot C_{AS}}{(-r_A)}} = \sqrt{\frac{(0,15)(2 \cdot 10^{-9})(10)}{(1)}} = 5,48 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

Si las partículas son esféricas:

$$L = \frac{R}{3} = \frac{d_p}{6}$$

de donde:

$$d_p = 6L = (6)(5,48 \cdot 10^{-5}) = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ m} = 0,33 \text{ mm}$$

b.) Como no ha de existir difusión en los poros y las partículas son esféricas:

$$C_{AS} = \frac{(-r_A) L^2}{W_2 \cdot D_e} = \frac{(-r_A) d_p^2}{W_2 \cdot D_e \cdot 36} = \frac{(1)(3 \cdot 10^{-3})^2}{(0,15)(2 \cdot 10^{-9})(36)} = 833,3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

Si se supone que no existe resistencia al transporte externo (no hay dato de k_g), se tendrá:

$$C_{Ag} = C_{AS} = 833,3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

Como la solubilidad sólo es de $10 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$, se necesitará una concentración:

$$\frac{C_{Ag}}{C_{sol}} = \frac{833,3}{10} = 83,3 \text{ veces la de solubilidad}$$

Si la solubilidad es proporcional a la presión de hidrógeno en la fase gaseosa y el dato de solubilidad es de 1 atm, la presión de hidrógeno necesaria será:

$$p = 83,3 \text{ atm}$$

temperatura que opere a esta presión.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Difusión interna

Se mide la velocidad de isomerización de n-butano con un catalizador de sílice/alúmina a 5 atm y 50 °C en un reactor de laboratorio con alta turbulencia en la fase gaseosa que rodea a los gránulos catalíticos esféricos, lo que permite despreciar las resistencias a la difusión externa. Los estudios cinéticos indican que la velocidad es de primer orden reversible. A 50 °C, la conversión de equilibrio es del 85%. La difusividad efectiva es 0,08 cm²/s en las condiciones de reacción y la densidad de los gránulos catalíticos es de 1,0 g/cm³, independientemente del tamaño. El calor de isomerización es lo suficientemente bajo como para que la totalidad del gránulo esté a 50 °C. Las velocidades totales experimentales, cuando los gránulos están rodeados de n-butano puro son las siguientes:

d_p (")	1/8	1/4	3/8
r_p (mol/gcats)	4,8510 ⁻⁴	4,0110 ⁻⁴	3,5410 ⁻⁴

a) Para reducir la caída de presión en el reactor de lecho fijo propuesto, es conveniente usar el tamaño máximo de gránulo para el cual no haya una reducción de la velocidad total debida a las resistencias intergranulares. ¿Cuál es el tamaño mayor de gránulo que se puede usar?

b) Calcular el factor de efectividad para cada tamaño.

NOTA: Para reacciones reversibles de primer orden, se define el módulo de Weisz como:

$$WZ = \frac{(-r_A) L^2}{D_e (C_A - C_{Ae})}$$

siendo C_{Ae} la concentración del reactivo limitante en el equilibrio.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

a.) $d_p = 1/8''$

b.)

$d_p (")$	η
$1/8$	0,965
$1/4$	0,886
$3/8$	0,780

El modelo de Weisz en función de las unidades de las variables se denota que pone de la forma:

$$Wt = \frac{(-r_A) L^2 \rho}{2e(C_A - C_{Ae})}$$

La diferencia de concentraciones para una conversión de equilibrio del 85% se calcula de la forma:

$$\frac{C_A - C_{Ae}}{C_A} = 0,85$$

Como los granulos están rodeados de n-butano puro:

$$P_A = 5 \text{ atm}$$

$$T = 50^\circ\text{C} = 323 \text{ K}$$

$$R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$C_A = \frac{P_A}{RT} = \frac{5}{(0,082)(323)} = 0,189 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 1,89 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

luego: $C_A - C_{Ae} = (0,85)C_A = (0,85)(1,89 \cdot 10^{-4}) = 1,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$

Por otro lado, para partículas esféricas:

$$L = \frac{R}{3} = \frac{dp}{6} = 2,54 \left[\frac{\text{cm}}{\text{in}} \right] \cdot \frac{dp}{6} = 0,4233 \text{ dp [cm]}$$

a.) El criterio para que no haya resistencia en los poros es que $Wt < 0,15$, por lo que para elegir el tamaño del catalizador se utilizará este criterio (o en su defecto, Wt lo más bajo posible).

La tabla adjunta muestra el cálculo del modelo de Weisz, que permite concluir que el tamaño de partícula máximo para el cual no hay reducción de la velocidad debido a la resistencia de la difusión interna es $dp = 1/8 \text{''}$.

b.) Para calcular el factor de efectividad, será necesario tener en cuenta que:

$$W_T = \eta T_h^2$$

Si se utiliza además la ecuación aproximada que da la efectividad en función del módulo de Thiele:

$$\eta = \frac{\tanh T_h}{T_h}$$

se podrá obtener η eliminando T_h entre estas dos ecuaciones. Como ello no es posible analíticamente, es necesario proceder a un tanteo, para lo cual se elimina η de las dos ecuaciones anteriores, quedando:

$$T_h = \frac{W_T}{\tanh T_h}$$

Se supone un valor de T_h , se sustituye en el segundo miembro y se calcula un nuevo valor de T_h . Cuando ambos coincidan se habrá resuelto la ecuación. Se alcanza una buena convergencia haciendo:

$$T_h = \frac{(T_h)_{supuesto} + (T_h)_{calculado}}{2}$$

Una vez calculado T_h , se obtiene η a partir de la ecuación:

$$\eta = \frac{\tanh T_h}{T_h}$$

En la tabla adjunta se muestran los valores obtenidos de η para cada uno de los tamaños de partícula.

QA08-34
3/3

Clave problema: CQA08-34

rho = 1 g/cm3
D_e = 0,08 cm2/s tanh CARGADA
CA-CAe 0,00016 mol/cm3

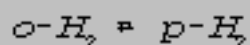
d_p (")	-r_A	d_p (cm)	L	Wz
0,125	0,000485	0,3175	0,052917	0,1061
0,25	0,000401	0,635	0,105833	0,360897
0,375	0,000354	0,9525	0,15875	0,696981

(Th)o	Th	Efic.
0,331	0,332	0,965
0,629	0,630	0,886
0,945	0,945	0,780

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Difusión interna

En un reactor experimental se estudia el comportamiento de partículas catalíticas de 1/2 pulgada de espesor, que pueden considerarse planas. Una vigorosa turbulencia asegura una composición uniforme en el seno de la fase gaseosa y elimina la resistencia al transporte externo. La reacción:



tiene un calor de reacción muy bajo y la totalidad del reactor se encierra en un baño de nitrógeno líquido, por lo que se trabaja en condiciones isotérmicas a -196 °C.

A esta temperatura y a presión atmosférica se miden las velocidades para tres diferentes densidades de catalizador, obteniéndose los correspondientes valores de difusividades efectivas y coeficientes cinéticos de la siguiente tabla:

ρ (g/cm ³)	D_e (cm ² /s)	$k_{exp.}$ (cm ³ /gcats)
1,09	0,029	0,186
1,33	0,017	0,129
1,58	0,013	0,109

Como estos coeficientes cinéticos están afectados por la difusión interna, también se mide la velocidad de reacción para el catalizador en forma de partículas de 60 μ . Para este tamaño tan pequeño, puede asegurarse que no existe resistencia a la difusión interna, por lo que $\eta = 1$. En este caso se obtiene para el coeficiente cinético un valor de 0,688 cm³/gcats.

- Obtener los factores de efectividad del catalizador para cada una de las densidades de las partículas de 1/2 pulgada, directamente a partir de los datos experimentales.
- Calcular dichos factores de efectividad de forma teórica, comparando los resultados con los obtenidos experimentalmente.

NOTA: La reacción puede tratarse como si siguiese una cinética irreversible de primer orden.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

a.)

b.)

<u>$\eta_{exp.}$</u>	<u>$\eta_{teor.}$</u>	<u>Error (%)</u>
0,270	0,309	14
0,188	0,215	14
0,158	0,172	9

a.) Teniendo en cuenta la definición del factor de efectividad:

$$\eta = \frac{r_{\text{con difusión}}}{r_{\text{sin difusión}}} = \frac{k_{\text{con difusión}}}{k_{\text{sin difusión}}}$$

Si para las partículas pequeñas no hay efecto de la difusión, las efectividades experimentales podrían calcularse de la forma:

$$\eta_{\text{exp}} = \frac{k_{\text{exp}}}{k_s} = \frac{k_{\text{exp}}}{0.668}$$

mostrándose en la tabla adjunta los resultados obtenidos.

b.) El cálculo teórico puede abordarse mediante la ecuación:

$$\eta = \frac{\sinh Th}{Th}$$

siendo el módulo de Thiele:

$$Th = L \sqrt{\frac{k_s}{D_e}}$$

Teniendo en cuenta la coherencia de las unidades:

$$L = \frac{L}{2} = \frac{9.5}{2} \cdot 2.54 \left[\frac{\text{cm}}{\text{in}} \right] = 9.635 \text{ cm}$$

y el módulo de Thiele habrá de ponerse como (siendo $k_s = 0.668$):

$$Th = 9.635 \sqrt{\frac{k_s \cdot r_p}{D_e}}$$

Para cada valor de la densidad y la difusividad efectiva, se calcula el valor de Th y, por tanto, de η , mostrándose los resultados en la tabla adjunta.

Puede observarse que los valores experimentales concuerdan relativamente bien con los teóricos, con errores, en todo caso, inferiores al 15%.

CQA08-35

2/2

Clave problema: CQA08-35

d_p = 0.5 "
 L = 0.635 cm tanh CARGADA
 k_so = 0.688 cm³/mol.s

k_s)med. Efic.)exp.

----- + + + + +
 0,186 0,270
 0,129 0,188
 0,109 0,158

rho	D_e	Th	Efic.	Error
-----	-----	+++++	+++++	
1,09	0,029	3,229105	0,309	14%
1,33	0,017	4,658749	0,215	14%
1,58	0,013	5,806639	0,172	9%

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Difusión interna

Rao y Smith (1964) estudiaron a presión constante la reacción de primer orden reversible:



a 1 atm y -196 °C, usando un catalizador de NiO sobre Vycor (sílice porosa). Para partículas con un diámetro medio de 58 μ , las medidas de velocidad dieron un valor del coeficiente cinético de:

$$k_o = \frac{r}{(Y - Y_e)_{o\text{-H}_2}} = 5,29 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{g cat} \cdot \text{s}}$$

considerándose que para este tamaño de partículas la difusión interna podía despreciarse.

Las medidas en partículas grandes se realizaron sobre formas cilíndricas de espesor $e = 1/8$ ", recubiertas por una cara, por lo que afectos de cálculo podían considerarse como láminas planas con $L = e$. Su densidad era de 1,46 g/cm³ y se obtuvo para el coeficiente cinético un valor de:

$$k_1 = \frac{r}{(Y - Y_e)_{o\text{-H}_2}} = 2,18 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{g cat} \cdot \text{s}}$$

a) A partir de las medidas experimentales de velocidad, evalúese el factor de efectividad de la partícula grande.

b) Sabiendo que $D_e = 0,0025 \text{ cm}^2/\text{s}$, predecir un factor de efectividad para la partícula grande y compararlo con el obtenido experimentalmente.

NOTA: Téngase en cuenta que la ecuación cinética de una reacción reversible puede expresarse de la forma:

$$r = k_s \left(\frac{K + 1}{K} \right) (C_A - C_{Ae})$$

definiéndose el módulo de Thiele para estas reacciones como:

$$T_h = L \sqrt{\frac{K + 1}{K} \frac{\kappa_s}{D_e}}$$

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

a.) $\eta_{exp.} = 0,41$

b.) $\eta_{teor.} = 0,225$

Existe discrepancia, posiblemente debido a una estimación poco exacta de J_e .

a.) Si se expresa la ecuación cinética considerando el factor de efectividad η que:

$$\left. \begin{aligned} j_i &= -\frac{P_i}{P} \\ C_i &= \frac{P_i}{RT} \end{aligned} \right\} C_i = \frac{P}{RT} j_i$$

se tendrá:

$$r = \eta \left(\frac{k+1}{k} \right) \frac{P}{RT} k_s (j - j_e) = \eta k^* (j - j_e)$$

Para dos partículas en diferentes condiciones:

$$r_0 = \eta_0 k^* (j - j_e)_0$$

$$r_1 = \eta_1 k^* (j - j_e)_1$$

Dividiendo ambas ecuaciones y considerando que para las partículas pequeñas, $\eta_0 = 1$, se tendrá para la partícula grande:

$$\eta_1 = \frac{\frac{r_1}{(j - j_e)_1}}{\frac{r_0}{(j - j_e)_0}} = \frac{2,18 \cdot 10^{-5}}{5,29 \cdot 10^{-5}} = 0,41 = 41\%$$

b.) La predicción del factor de efectividad podrá realizarse mediante la ecuación:

$$\eta = \frac{\tanh Th}{Th}$$

siendo en este caso el módulo de Thiele:

$$Th = L \sqrt{\left(\frac{k+1}{k} \right) \frac{k_s}{D_e}}$$

Obsérvese que en esta ecuación, $\left(\frac{k+1}{k} \right) k_s$ es el coeficiente frente a la partícula pequeña, j_e que representa el coeficiente cinético "real" de la reacción (no afectado por la difusión interna).

1A18-36

i/2

Teniendo en cuenta las unidades (fracciones molares, gramos de catalizador y pulgadas) y que $L = 1$, se podrá poner, siendo:

$$R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 82 \frac{\text{atm} \cdot \text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$T = -196^\circ\text{C} = 77 \text{ K}$$

$$T_u = e^{\left[\frac{k+1}{k} \frac{RT}{P} \frac{k_s P}{De} \right]} = e^{\left[\frac{RT}{P} \frac{k_s P}{De} \right]} = \left(\frac{1}{8} \right) (2,54) \left[\frac{(82)(77)}{(1)} \frac{(1,29 \cdot 10^{-5})(1,46)}{(0,0025)} \right]$$
$$= 4,43$$

Por tanto:

$$\eta = \frac{4,43}{4,43} = 0,225 = 22,5\%$$

Obsérvese que existe una fuerte discrepancia entre los valores experimental y calculado, lo que probablemente sea debido a una estimación poco exacta de la difusividad efectiva.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Difusión interna

Wheeler (1950) resumió los trabajos sobre la difusión interna en el craqueo catalítico del gas-oil. A 500 °C, los datos de velocidad para operaciones en lecho fijo con partículas catalíticas relativamente grandes (1/8") y en reactores de lecho fluidizado (tamaño de partícula muy bajo) son aproximadamente iguales. Esto sugiere que el factor de efectividad para las partículas grandes es alto. Confírmese este hecho estimando la efectividad para el catalizador de 1/8" (= 1,5 g/cm³), para el que se ha estimado una difusividad efectiva de 1,2910⁻³ cm²/s. Los datos de velocidad, interpretados en términos de una ecuación cinética de primer orden indican que, a presión atmosférica, $(k_s)_{exp.} = 0,25 \text{ cm}^3/\text{gcats}$.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$\eta = 0,525$$

1.6x A 1.8 37
1/1

El factor de efectividad puede evaluarse de forma aproximada para partículas esféricas mediante la ecuación:

$$\eta = \frac{\lambda_g h T_h}{T_h}$$

variando el módulo de T_h (manteniendo la coherencia de las unidades) para partículas esféricas:

$$T_h = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{k_s p}{De}}$$

Por tanto:

$$T_h = \left(\frac{1}{8}\right)(254)\left(\frac{1}{3}\right) \sqrt{\frac{(0,25)(1,5)}{1,29 \cdot 10^{-3}}} = 1,8$$

$$\eta = \frac{\lambda_g h 1,8}{1,8} = 0,525 = 52,5\%$$

que, como puede comprobarse, es relativamente alto.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Difusión interna

Blue y cols. (1952) estudiaron la deshidrogenación de buteno a presión atmosférica usando un catalizador de óxido de cromo/alúmina a 530 °C. Para un tamaño de partículas esféricas de 0,32 cm ($\rho = 1,2 \text{ g/cm}^3$), los datos experimentales sugerían un coeficiente cinético de primer orden aproximadamente igual a $0,94 \text{ cm}^3/\text{gcats}$.

Predecir un factor de efectividad para el catalizador, si la difusividad efectiva del gas ha sido estimada en $5,4310^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$\eta = 0,84$$

DAEP-38
1/1

El factor de eficiencia puede evaluarse de forma aproximada para partículas esféricas mediante la ecuación:

$$\eta = \frac{tg \theta \cdot Th}{Th}$$

siendo el módulo de Thiele (normalizando la coherencia de las unidades) para partículas esféricas:

$$Th = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{6 \pi \rho}{\lambda}}$$

Por tanto:

$$Th = \frac{0,32}{(2)(3)} \sqrt{\frac{(0,94)(1,2)}{5,4 \cdot 10^{-3}}} = 0,77$$

$$\eta = \frac{tg \theta \cdot 0,77}{0,77} = 0,84$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Difusión interna

Los datos de velocidad para la pirólisis de n-octano a 450 °C dan una constante aparente irreversible de primer orden, k_a , de 0,25 cm³/gcats. Esta constante aparente de velocidad se define mediante la ecuación:

$$r \left[\frac{\text{mol}}{\text{g cat} \cdot \text{s}} \right] = k_a C_s$$

donde C_s es la concentración del hidrocarburo gaseoso en la superficie externa de la partícula catalítica.

Los datos se obtuvieron a 1 atm de presión con un catalizador monodisperso de sílice, de densidad 1,35 g/cm³ y una difusividad efectiva estimada de 1,7310⁻³ cm²/s.

Considerando que las partículas catalíticas eran esferas de 1/8", determinar el factor de efectividad de este sistema reaccionante catalizado.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$\eta = 0,85$$

GA08-39

1/1

El factor de efectividad puede expresarse de forma aproximada para partículas esféricas mediante la ecuación:

$$\eta = \frac{f_{gh} T_h}{T_h}$$

viendo el módulo de T_h (manteniendo la coherencia de las unidades) para partículas esféricas:

$$T_h = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_B f}{2e}}$$

Por tanto:

$$T_h = \left(\frac{1/8}{2} \right) \frac{(2,54)}{3} \sqrt{\frac{(0,25)(1,35)}{1,73 \cdot 10^{-3}}} = 0,74$$

$$\eta = \frac{f_{gh} 0,74}{0,74} = 0,85$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica

Materia	Difusión interna

Se llevó a cabo una serie de experimentos utilizando varios tamaños de partícula de un catalizador, con objeto de determinar la importancia de la difusión en los poros. La concentración del reactivo en la superficie del catalizador fue de $C_{As} = 210^{-4} \text{ mol/cm}^3$ y se obtuvieron los siguientes datos:

Diámetro de la esfera (cm)	0,25	0,075	0,025	0,0075
r_A observado ($\text{mol/cm}^3\text{h}$)	0,22	0,70	1,60	2,40

a) A partir de estos datos, determinar el coeficiente cinético de la reacción superficial, k_s , y la difusividad efectiva, D_e .

b) Predecir el factor de efectividad y la velocidad de reacción para una partícula cilíndrica de catalizador con diámetro de partícula $d_p = 0,5 \text{ cm}$.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

a.) $k_s = 12.000 \text{ h}^{-1}$
 $D_e = 0,154 \text{ cm}^2/\text{h}$

b.) $\eta = 0,03$
 $r_A = 0,069 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{h}}$

a.) Para poder realizar un statement de los datos, hay que suponer en primer lugar que para el tamaño más pequeño de partícula no existe resistencia a la difusión en los poros, es decir:

$$d_p = 0.0075$$

$$\eta = 1$$

Suposición que ha de ser comprobada posteriormente.

El factor de efectividad para los dos tamaños de partícula se podrá calcular entonces como:

$$\eta = \frac{r_A}{(r_A)_{\eta=1}}$$

obteniendo los valores mostrados en la tabla adjunta.

El cálculo del coeficiente cinético se lleva a cabo a partir de la ecuación:

$$r_A = \eta k_s C_{AS}$$

de donde:

$$k_s = \frac{r_A}{\eta C_{AS}}$$

Obteniendo, para cualquiera de los tamaños de partícula:

$$k_s = 12.000 \text{ h}^{-1}$$

Para calcular la difusividad efectiva, se utiliza la ecuación del módulo de Thiele:

$$Th = L \sqrt{\frac{k_s}{D_e}}$$

siendo:

$$L = \frac{R}{3} = \frac{d_p}{6}$$

Como, por otro lado, el factor de efectividad viene dado, de forma aproximada, por:

$$\eta = \frac{\eta_0 T_h}{T_h}$$

será necesario tantear el valor de De para obtener un factor de efectividad calculado, que se compare con el experimental, reiterándose el proceso hasta que ambos factores de efectividad coincidan.

Para los tamaños más grandes de partícula se obtienen valores similares de De . Si con un valor medio se calcula el módulo de Thiele para la partícula más pequeña, se obtiene un valor inferior a 0,4, lo que ratifica la suposición de que la partícula más pequeña no presenta resistencia en los poros y todos los cálculos realizados serán, pues, válidos. Se obtiene así un valor medio:

$$De = 0,154 \frac{\text{cm}^2}{\text{h}}$$

b.) Conocido k_s , puede predicirse η para una partícula cilíndrica ($L = R/2$) mediante la expresión aproximada:

$$\eta = \frac{\eta_0 T_h}{T_h}$$

teniendo el módulo de Thiele:

$$T_h = L \sqrt{\frac{k_s}{De}} = \frac{0,5}{4} \sqrt{\frac{12.000}{0,154}} = 34,89$$

Como $T_h \gg 4$ puede obtenerse η de la forma:

$$\eta = \frac{1}{T_h} = \frac{1}{34,89} = 0,03$$

y, por tanto, la velocidad de reacción tendrá el valor:

$$r_A = \eta k_s C_{AS} = (0,03)(12.000)(2 \cdot 10^{-4}) = 0,069 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{h}}$$

CQA08 - 40
3/3

Clave problema: CQA08-40

C_{As} = 0,0002 mol/cm³

tanh CARGADA

d _p [cm]	r _A [mol/cm ³ *h]	Efic.	k _s [h ⁻¹]
0,25	0,22	0,09	12.000
0,075	0,7	0,29	12.000
0,025	1,6	0,67	12.000
0,0075	2,4	1	12.000

D _e (tanteo)	Th	Efic. (calc.)	Efic. (exp.)	D _e (MEDIA)
0,175	10,91089	0,092	0,092	
0,161	3,412618	0,292	0,292	0,154
0,126	1,285861	0,667	0,667	
0,154	0,348932	0,961	1,000	

Catalizador cilíndrico:

D_p = 0,5 cm

L = 0,125 cm

k_s = 12.000 h⁻¹

D_e = 0,154 cm²/h

C_{As} = 0,0002 mol/cm³

Th = 34,89316 (> 4)

Ef. = 1/Th = 0,03

r_A = 0,068781 mol/cm³*h

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Difusión interna

Se han observado las siguientes velocidades para una reacción de primer orden irreversible, llevada a cabo sobre un catalizador esférico:

d_p (cm)	$r_{obs.}$ (mol/gcath)
0,6	0,09
0,3	0,162

En ambos casos se han observado fuertes limitaciones difusivas.

a) Determinar la "velocidad real" de reacción.

b) ¿Sigue siendo importante la resistencia difusional para partículas con $d_p = 0,1$ cm?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

a.) $k_{Gs} = 0,256$

Si sigue siendo importante la resistencia difusional, ya que $Th = 0,468$

a.) Para determinar la "velocidad real" de la reacción, es decir, la velocidad para $\eta = 1$, será necesario, en primer lugar, determinar los factores de efectividad para cada una de las partículas. De la ecuación cinética:

$$r \left[\frac{\text{mol}}{\text{cat} \cdot \text{h}} \right] \rho \left[\frac{\text{cat}}{\text{cm}^3} \right] = \eta k' [\text{h}^{-1}] C_{AS} \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right]$$

se considerará la "velocidad real" el término $k' C_{AS}$; como se impone que $C_{AS} = \text{cte}$, se pondrá:

$$r = \eta k'$$

Para dos tamaños de partícula:

$$r_1 = \eta_1 k'$$

$$r_2 = \eta_2 k'$$

y, por tanto:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{r_1}{r_2} = \frac{0,09}{0,162} = 0,556$$

Para relacionar η con el tamaño de partícula se utiliza el módulo de Thiele, que para partículas esféricas toma la forma:

$$Th = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k'}{D_e}} = \frac{d_p}{6} \sqrt{\frac{k'}{D_e}}$$

Para dos tamaños de partícula:

$$\frac{Th_1}{Th_2} = \frac{d_{p1}}{d_{p2}} = \frac{0,6}{0,3} = 2$$

Además, la relación entre el módulo de Thiele y el factor de efectividad viene dada, de forma aproximada, por:

$$\eta = \frac{\tanh Th}{Th}$$

Las tres últimas ecuaciones permitirán conocer los valores individuales de los factores de efectividad, realizando el siguiente procedimiento de bisección:

- 1.) Suponer Th_1
- 2.) Obtener $Th_2 = \frac{Th_1}{2}$
- 3.) Obtener $\eta_1 = \frac{Jg h Th_1}{Th_1}$
- 4.) Obtener $\eta_2 = \frac{Jg h Th_2}{Th_2}$
- 5.) Calcular $\frac{\eta_1}{\eta_2}$
- 6.) Comparar η_1/η_2 calculado con el experimental, $\eta_1/\eta_2 = 0.576$.

Si son iguales, el valor supuesto de Th_1 es correcto y todos los demás valores calculados también. Si no son iguales, imponer un nuevo valor de Th_1 y repetir el procedimiento.

En la tabla adjunta se muestran los resultados de la iteración, que permite obtener:

$$\eta_1 = 2.81$$

$$\eta_2 = 1.41$$

Conociendo los factores de efectividad, puede obtenerse el coeficiente cinético, k' , a partir de la ecuación cinética:

$$k' = \frac{r_i}{\eta_i} = 0.256$$

que representa la "velocidad verdadera".

b.) Para averiguar la importancia de la difusión interna en partículas de $0,1 \mu\text{m}$, será necesario calcular el valor del módulo de Thiele correspondiente a dicho tamaño de partícula; si es inferior a $0,4$, se podrá afirmar que los efectos difusivos son despreciables.

Para calcular el módulo de Thiele es necesario conocer la difusividad efectiva, que se obtiene de los datos conocidos:

$$Th_i = \frac{d_{pi}}{6} \sqrt{\frac{k_i}{D_e}}$$

de donde:

$$D_e = k_s \left(\frac{d_{pi}}{6 Th_i} \right)^2 = 3,24 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

Podrá ahora calcularse el módulo de Thiele para $d_p = 0,1 \mu\text{m}$:

$$Th = \frac{0,1}{6} \sqrt{\frac{0,256}{3,24 \cdot 10^{-4}}} = 0,468$$

Al ser este valor ligeramente superior a $0,4$, cabe suponer que para este tamaño de partícula aún influye (si bien de forma poco importante) la difusión interna.

CQA08-41
4/4

Clave problema: CQA08-41

$d_{p1} = 0,6 \text{ cm}$
 $r_1 = 0,09 \text{ mol/gcat}\cdot\text{h}$

$d_{p2} = 0,3 \text{ cm}$
 $r_2 = 0,162 \text{ mol/gcat}\cdot\text{h}$

$E1/E2 = r1/r2 = 0,555556$ $\tanh$ CARGADA
 $Th1/Th2 = dp1/dp2 = 2$

Th1 (sup)	Th2	E1	E2	E1/E2	[E1/E2]
10	5	0,1	0,199982	0,500045	0,56
5	2,5	0,199982	0,394646	0,506738	0,56
2,5	1,25	0,394646	0,678627	0,581536	0,56
3	1,5	0,331685	0,603432	0,549664	0,56
2,75	1,375	0,360676	0,639874	0,563668	0,56
2,8	1,4	0,354511	0,632394	0,560586	0,56
2,81	1,405	0,353301	0,630909	0,559988	0,56

$Th(1) = 2,81$ $Th(2) = 1,405$

$k_{Ca}(1) = 0,25474$ $k_{Ca}(2) = 0,256772$

$k = 0,255756$

$D_{se}(1) = 0,000323$ $D_{se}(2) = 0,000325$

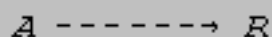
$D_{se} = 0,000324$

$d_p = 0,1$ $Th = 0,468333 > 0,4$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Difusión interna

Una reacción de segundo orden en fase gaseosa del tipo:



se produce sobre una partícula catalítica y tiene un coeficiente cinético $k_s = 3,86 \text{ m}^3/\text{kmols}$. La presión del reactivo es de 1 atm, la temperatura de 600 K, la difusividad efectiva es $0,0235 \text{ cm}^2/\text{s}$ y la partícula esférica de catalizador tiene un radio de 9 mm.

- a) Determinar si existe influencia de la difusión en los poros del catalizador.
- b) Si existe dicha influencia, justificar con cálculos cuantitativos el modo de eliminarla.

NOTA: Para reacciones irreversibles de orden $n \neq 0$ el módulo de Thiele se define de la forma:

$$Th = L \sqrt{\frac{(n+1) C_{As}^{n-1} k_s}{2 D_e}}$$

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

- a.) Si existe influencia de la difusión en los poros, ya que $T_h = 0,666$
- b.) Se puede eliminar la influencia de la difusión en los poros, usando partículas con $R < 5,4 \text{ mm}$

a.) Para determinar si existe influencia de la difusión en los poros será necesario calcular el módulo de Thiele para esta reacción. Si fuese mayor que 0,4, podría afirmarse que la difusión a los poros comienza a ser importante.

Como la reacción es de segundo orden, $n=2$, y el resto de los parámetros en unidades coherentes con las del coeficiente cinético dan:

$$D_e = 0,0235 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} = 2,35 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$C_A = \frac{P}{RT} = \frac{1}{(0,082)(600)} = 0,020 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$$

$$\text{siendo } R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{K}}$$

$$L = \frac{R}{3} ; R = 9 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

luego:

$$Th = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{3C_A}{2} \frac{k_2}{D_e}} = \frac{9 \cdot 10^{-3}}{3} \sqrt{\frac{(3)(0,020)}{2} \frac{(3,86)}{2,35 \cdot 10^{-6}}} = 0,666$$

Observarse que $Th > 0,4$, por lo que existe difusión en los poros.

b.) Si se observa la expresión del módulo de Thiele, puede concluirse que su valor será mayor para partículas menores (R menores) manteniendo constantes el resto de los parámetros. Por tanto, puede obtenerse el valor máximo de R para $Th = 0,4$, en cuyo caso podría considerarse que se ha eliminado la difusión en los poros. Así:

$$0,4 = \frac{R}{3} \sqrt{49,277}$$

de donde:

$$R = \frac{(0,4)(3)}{\sqrt{49,277}} = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ m} = 5,4 \text{ mm}$$

Es decir, utilizando partículas esféricas de radio menor que 5,4 mm podría eliminarse la influencia de la difusión en los poros.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Difusión interna

Se lleva a cabo el craqueo de gas-oil a 630 °C y 1 atm pasando una alimentación vaporizada a través de un lecho de partículas esféricas de un catalizador de sílice/alúmina de radio 0,088 cm. Se supone que se produce una reacción de primer orden irreversible y se conocen los siguientes datos del sistema:

Difusividad efectiva en el catalizador: $8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$

Concentración media de reactivo: $6 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$

Velocidad de reacción media: $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3\text{s}$

- A partir de los datos suministrados, determinar si la difusión en los poros es importante.
- Obtener el valor del factor de efectividad.
- Determinar el valor del coeficiente cinético.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

a.) Si es importante la difusión en los poros, ¿e que
 $W_7 = 6,99$

b.) $\eta = 0,143$

c.) $k_s = 45,44 \text{ s}^{-1}$

GA68-43
1/1

a) Para determinar la importancia de la difusión en los poros, sea necesario calcular el módulo de Weisz para esta reacción. Si fuese mayor que 0,15, podría afirmarse que la difusión en los poros comienza a ser importante. El módulo de Weisz tiene la expresión:

$$W_z = \frac{r_A L^2}{C_{AS} D_e}$$

y con los datos suministrados, siendo $L = \frac{R}{3}$ por ser partículas esféricas, puede ponerse (todas las unidades son coherentes):

$$W_z = \frac{(3,9 \cdot 10^{-5})(0,088)^2}{(6 \cdot 10^{-6})(8 \cdot 10^{-4})(3)^2} = 6,99$$

Al ser $W_z \approx 7$, se puede afirmar incluso que existe una fuerte difusión en los poros.

b) El factor de efectividad puede obtenerse a partir del módulo de Weisz mediante el sistema de ecuaciones en función del módulo de Thiele:

$$\eta = \frac{\phi \tanh \phi}{\phi}$$

$$W_z = \eta^2 \phi^2$$

Como precisamente para $W_z = 7$ existe fuerte difusión en los poros, se deducirá que la primera ecuación puede simplificarse a:

$$\eta = \frac{1}{\phi}$$

por tanto, combinándola con la segunda ecuación, quedará:

$$\eta = \frac{1}{W_z} = \frac{1}{7} = 0,143$$

c) El coeficiente cinético, k_s , puede obtenerse a partir de la ecuación:

$$r_A = \eta k_s C_{AS}$$

de donde:

$$k_s = \frac{r_A}{\eta C_{AS}} = \frac{3,9 \cdot 10^{-5}}{(0,143)(8 \cdot 10^{-4})} = 45,44 \text{ s}^{-1}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Difusión interna

Cuando no hay resistencia a la difusión en los poros, una determinada reacción de primer orden en fase gaseosa transcurre del modo siguiente: $-r_A = 10^{-6} \text{ mol/cm}^3\text{cats}$, siendo $C_A = 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ a 1 atm y 400 °C.

Calcúlese el tamaño de las partículas esféricas del catalizador de debe emplearse ($D_e = 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$) para estar seguros de que el efecto de la resistencia de los poros no tiene influencia sobre la disminución de la velocidad de reacción.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$\Delta p = 2,3 \text{ mmHg}$$

Para estar seguros de que el efecto de la resistencia en los poros no tiene influencia sobre la disminución de la velocidad de reacción, el valor del módulo de Weisz ha de ser inferior a 0,15. Por tanto,

$$W_z = \frac{(-r_A)L^2}{De_{AS}} = 0,15$$

de donde:

$$L = \sqrt{\frac{W_z De_{AS}}{(-r_A)}} = \sqrt{\frac{(0,15)(10^{-3})(10^{-5})}{10^{-6}}} = 0,0387 \text{ m}$$

Como las partículas son esféricas:

$$L = \frac{R}{3} = \frac{d_p}{6}$$

de donde:

$$d_p = 6L = (6)(0,0387) = 0,23 \text{ m} = 2,3 \text{ mm}$$

que será el tamaño máximo.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Difusión interna

La reacción de craqueo de cumeno (isopropil benceno) se usa frecuentemente como modelo para determinar la actividad relativa de los catalizadores de craqueo.

Se ha determinado el coeficiente cinético de esta reacción a 510 °C utilizando partículas esféricas de un catalizador de sílice/alúmina, que ha resultado ser $k_s = 0,716 \text{ cm}^3/\text{gcats}$. Si se considera que la reacción es de primer orden y se ha estimado que la difusividad efectiva en el interior de los poros es de $D_e = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, calcular la efectividad del catalizador.

NOTAS: Parámetros de la partícula catalítica:

$$d_p = 0,43 \text{ cm}$$

$$\rho_p = 1,14 \text{ g/cm}^3$$

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Volver al enunciado del problema](#)

$$\eta = 0,48$$

CEAD8-45

1/1

La expresión aproximada del factor de eficiencia para cualquier geometría de partícula es:

$$\eta = \frac{\lg Th}{Th}$$

estando definido el módulo de Thiele de forma general.

$$Th = L \sqrt{\frac{k_s}{D_c}}$$

En el caso de partículas esféricas, $L = \frac{r}{3}$, y considerando la coherencia de las unidades, se podrá poner:

$$Th = \frac{dp}{6} \sqrt{\frac{k_s p}{D_c}} = \frac{0,43}{6} \sqrt{\frac{(0,716)(1,14)}{1,05 \cdot 10^{-3}}} = 1,998$$

Por tanto:

$$\eta = \frac{\lg(1,998)}{1,998} = 0,48 = 48\%$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Difusión interna

Se dispone de un catalizador comercial para el craqueo de cumeno en forma de partículas esféricas de 0,35 cm de diámetro y densidad 1,2 g/cm³. Si el coeficiente cinético aparente (incluido el factor de efectividad) de primer orden para esta reacción es $k_{ap.} = 1,49 \text{ cm}^3/\text{gcats}$ a 420 °C, determinar el factor de efectividad del catalizador, sabiendo que la difusividad efectiva es de $7,810^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$\eta = 0,128$$

Tal como está definido el coeficiente cinético, se tendrá:

$$k_{ap} = k_s \eta$$

de donde:

$$k_s = \frac{k_{ap}}{\eta}$$

Para obtener el factor de efectividad, se calcula el módulo de Thiele, que está definido de forma general como:

$$Th = L \sqrt{\frac{k_s}{D_e}}$$

En el caso de partículas esféricas, $L = R/3$ y considerando la coherencia de las unidades, se podrá poner:

$$Th = \frac{d_p}{6} \sqrt{\frac{k_s \rho_p}{\eta D_e}} = \frac{0.35}{6} \sqrt{\frac{(1.49)(1.2)}{\eta (7.8 \cdot 10^{-4})}} = \frac{2.793}{\sqrt{\eta}}$$

La expresión aproximada del factor de efectividad para cualquier geometría de partícula es:

$$\eta = \frac{\tanh(Th)}{Th}$$

sin embargo, para facilitar la resolución de este sistema, se supondrá, en principio, que existe fuerte resistencia en los poros ($Th > 4$), con lo cual podrá ponerse:

$$\eta = \frac{1}{Th}$$

que junto con

$$\eta = \frac{(2.793)^2}{Th^2}$$

permite obtener:

$$Th = (2.793)^2 = 7.8$$

lo que ratifica la suposición de $Th > 4$ y, por tanto:

$$\eta = \frac{1}{7.8} = 0.128$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Difusión interna

Un catalizador de aluminosilicato en forma de gránulos cilíndricos con $d_p = 3 \text{ mm}$, se quiere utilizar para la reacción de craqueo de cumeno.

Se opera en un reactor alimentado con una corriente que contiene el 40% de cumeno en nitrógeno a una temperatura de 513 K y presión atmosférica, obteniéndose un coeficiente cinético de 2,58 l/gcath. Si se puede considerar la reacción de primer orden, determinar el factor de efectividad para el catalizador, cuya densidad es de 2,36 g/cm³ y en cuyos poros se ha estimado una difusividad efectiva de 0,0129 cm²/s.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$\eta = 0,81$$

GA08-47

1/1

La expresión aproximada del factor de efectividad para cualquier geometría de partícula es:

$$\eta = \frac{kg L}{Th}$$

estando definido el módulo de Thiele de forma general

$$Th = L \sqrt{\frac{ks}{De}}$$

En el caso de partículas cilíndricas, $L = R/2$, y realizando los cambios de unidades precisos:

$$ks = 2,58 \left[\frac{l}{\text{gat} \cdot h} \right] \cdot 10^3 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{e}} \right] \cdot \frac{1}{3600} \left[\frac{h}{s} \right] = 0,717 \frac{\text{cm}^3}{\text{gat} \cdot s}$$

Por tanto:

$$Th = \frac{d_p}{4} \sqrt{\frac{ks}{De}} = \frac{0,3}{4} \sqrt{\frac{(0,717)(2,36)}{0,0129}} = 0,859$$

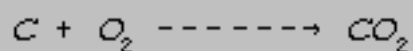
y el factor de efectividad será:

$$\eta = \frac{kg (0,859)}{0,859} = 0,81$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Difusión interna no isoterma

En el craqueo catalítico de hidrocarburos se forma carbón que se deposita sobre la superficie del catalizador causando su desactivación. El catalizador desactivado se regenera quemando el depósito formado con aire. El proceso de regeneración debe llevarse a cabo de forma homogénea, lo cual requiere el libre acceso del oxígeno al interior de la partícula del catalizador, donde se produce la reacción:



Si el aire entra al regenerador a 1 atm y la combustión se produce a 760 °C, determinar el tamaño máximo de partículas que podría utilizarse sin alterar la homogeneidad de la combustión para un sistema de las siguientes características:

$$D_e = 4,610^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$k_e = 0,36 \text{ W/mK}$$

$$H = -198,4 \text{ kJ/mol}$$

$$r = 0,4 \text{ mol/m}^3\text{s}$$

NOTAS: Se considera que el aire contiene un 21% de oxígeno.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Volver al enunciado del problema](#)

$$(d_p)_{\max.} = 3,924 \text{ mm}$$

GA08-48

1/1

la concentración de oxígeno en la superficie del catalizador sea:

$$C_{AS} = \frac{P_A}{RT} = \frac{(0,21)(1)}{(0,082)(1033)} = 2,48 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 2,48 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

$$\text{Dado } \begin{cases} P = 1 \text{ atm} \\ T = 760^\circ \text{C} = 1033 \text{ K} \\ R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \end{cases}$$

Análisis de la posible influencia de la temperatura:

$$\Delta T_{\text{máx.}} = \frac{(-\Delta H)_{\text{de CAS}}}{k_e} = \frac{(198.400)(4,6 \cdot 10^{-7})}{0,36} = 0,63 \text{ K}$$

por lo que puede considerarse despreciable la influencia de la temperatura en el interior de la partícula.

Para no alterar la homogeneidad de la combustión, debe considerarse la resistencia a la difusión en los poros, lo que sucede para valores de $W_7 < 0,15$. Por tanto:

$$W_7 = \frac{(-r_A) L^2}{\text{de CAS}} = 0,15$$

de donde:

$$L = \sqrt{\frac{(0,15)(4,6 \cdot 10^{-7})(2,48)}{0,4}} = 6,54 \cdot 10^{-4} \text{ m} = 0,654 \text{ mm}$$

Si se considera que la partícula es esférica:

$$L = \frac{R}{3} = \frac{d_p}{6}$$

de donde:

$$d_p = 6L = (6)(0,654) = 3,924 \text{ mm}$$

que será el tamaño máximo de partícula.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

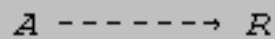
Tema Cinética heterogénea catalítica

Materia Difusión interna no isoterma

Se han obtenido los datos experimentales que se muestran en la tabla:

d_p	C_{As}	$-r_A$	T (K)
1	20	1	480
2	40	1	480
2	40	3	500

Hallar la energía de activación de la reacción de primer orden:



RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$E = 219.107 \text{ J/mol}$$

A temperatura constante, la velocidad de reacción para una reacción catalítica de primer orden, viene representada por:

$$-r_A = \eta k_s C_A$$

Como η depende del tamaño de las partículas y k_s es constante a temperatura constante, puede pensarse, para dos tamaños de partícula diferentes:

$$\frac{\left(\frac{-r_A}{C_A}\right)_1}{\left(\frac{-r_A}{C_A}\right)_2} = \frac{\eta_1}{\eta_2}$$

Por otro lado, para relacionar η con el tamaño de partícula, se utiliza el módulo de Thiele:

$$Th = L \sqrt{\frac{k_s}{D_e}}$$

Para dos tamaños de partícula:

$$\frac{Th_1}{Th_2} = \frac{L_1}{L_2}$$

Utilizando los datos de $T = 480K$:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{1/20}{1/40} = 2$$

$$\frac{Th_1}{Th_2} = \frac{1}{2} = 0,5$$

Asimismo, la relación entre el módulo de Thiele y el factor de efectividad viene dada, de forma aproximada, por:

$$\eta = \frac{\tanh Th}{Th}$$

Estas tres últimas ecuaciones permitirán conocer los valores individuales de los factores de efectividad (y al régimen de reacción), realizando el siguiente procedimiento de tanteo:

- 1.) Suponer Th_1
- 2.) Obtener $Th_2 = \frac{Th_1}{0.5}$
- 3.) Obtener $\eta_1 = \frac{\eta_{gh}(Th_1)}{Th_1}$
- 4.) Obtener $\eta_2 = \frac{\eta_{gh}(Th_2)}{Th_2}$
- 5.) Calcular $\frac{\eta_1}{\eta_2}$
- 6.) Comparar η_1/η_2 calculado con el experimental, $\eta_1/\eta_2 = 2$.
Si son iguales, el valor supuesto es correcto y todas las demás, valores calculados, también. Si no son iguales, suponer un nuevo valor de Th_1 y repetir el procedimiento.

En la tabla adjunta se muestran los resultados de la iteración, que indica que para ambos tamaños de partícula $Th > 4$ y, por tanto, existe fuerte difusión en los poros.

Para obtener la energía de activación se utilizarán los datos experimentales para $dp = 2$ a dos temperaturas.

La dependencia de la velocidad con la temperatura puede expresarse como:

$$\frac{-r_A}{C_{H_2}} = \eta k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

Como existe fuerte difusión en los poros, se tendrá:

$$\eta = \frac{1}{Th} = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{De}{k_s}}$$

por lo que, como el tamaño de partícula es constante:

$$\frac{-r_A}{C_{AS}} = \frac{1}{L} De^{1/2} k_s^{1/2} = \frac{1}{L} De^{1/2} k_0^{1/2} e^{-\frac{E}{2RT}} = k' e^{-\frac{E}{2RT}}$$

Para las dos temperaturas:

$$\frac{\left(\frac{-r_A}{C_{AS}}\right)_1}{\left(\frac{-r_A}{C_{AS}}\right)_2} = \frac{k' e^{-\frac{E}{2RT_1}}}{k' e^{-\frac{E}{2RT_2}}}$$

Es decir:

$$\frac{\left(\frac{-r_A}{C_{AS}}\right)_1}{\left(\frac{-r_A}{C_{AS}}\right)_2} = e^{-\frac{E}{2R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

Para las partículas de $d_p = 2$

$$\frac{1/40}{3/40} = e^{-\frac{E}{(2)(8,31)} \left(\frac{1}{480} - \frac{1}{500}\right)}$$

$$\text{entonces } R = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

de donde:

$$E = - \frac{(2)(8,31) \ln(0,333)}{\left(\frac{1}{480} - \frac{1}{500}\right)} = 219.107 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

CQA08-49

7/4

Clave problema: CQA08-49

d_p	C_A	r_A	T	r_A/C_A
1	20	1	480	0,05
2	40	1	480	0,025
2	40	3	500	0,075

A T = cte = 480 K:

$$\begin{aligned} d_{p1} &= 1 \\ r_1 &= 0,05 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d_{p2} &= 2 \\ r_2 &= 0,025 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E1/E2 &= r1/r2 = 2 \\ Th1/Th2 &= dp1/dp2 = 0,5 \end{aligned}$$

tanh CARGADA

Th1 (sup)	Th2	E1	E2	E1/E2	{E1/E2}
+++++	+++++	++-++	+++++	+++++	=====
0,1	0,2	0,998668	0,986877	1,009934	2,00
0,4	0,8	0,949872	0,830046	1,144361	2,00
4	8	0,249832	0,125	1,998659	2,00
5	10	0,199982	0,1	1,999818	2,00
8	16	0,125	0,0625	2	2,00

En ambos casos existe fuerte difusión en los poros

A d_p = cte = 2:

$$E = 219,107 \text{ J/mol}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

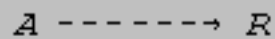
Tema Cinética heterogénea catalítica

Materia Difusión interna no isoterma

Se han obtenido los datos experimentales que se muestran en la tabla:

d_p	C_{As}	$-r_A$	T (K)
1	20	1	480
2	40	2	480
2	40	3	500

Hallar la energía de activación de la reacción de primer orden:



RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$E = 40.433 \text{ J/mol}$$

A temperatura constante, la velocidad de reacción para una reacción catalítica de primer orden viene representada por:

$$-r_A = \eta k_s C_{AS}$$

Como η depende del tamaño de partícula y k_s es constante a temperatura constante, puede ponerse, para dos tamaños de partícula diferentes:

$$\frac{\left(\frac{-r_A}{C_{AS}}\right)_1}{\left(\frac{-r_A}{C_{AS}}\right)_2} = \frac{\eta_1}{\eta_2}$$

Por otro lado, para relacionar η con el tamaño de partícula, se utiliza el módulo de Thiele:

$$Th = L \sqrt{\frac{k_s}{D_e}}$$

Para dos tamaños de partícula:

$$\frac{Th_1}{Th_2} = \frac{L_1}{L_2}$$

Utilizando los datos de $T = 480 \text{ K}$:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{1/20}{2/40} = 1$$

$$\frac{Th_1}{Th_2} = \frac{1}{2} = 0,5$$

Asimismo, la relación entre el módulo de Thiele y el factor de efectividad viene dada, de forma aproximada, por:

$$\eta = \frac{\tanh Th}{Th}$$

Estas tres últimas ecuaciones permitirán conocer los valores individuales de los factores de efectividad (y el régimen de reacción), realizando el siguiente procedimiento de tanteo:

- 1.) Suponer Th_1
- 2.) Obtener $Th_2 = \frac{Th_1}{0.5}$
- 3.) Obtener $\eta_1 = \frac{\eta_h(Th_1)}{Th_1}$
- 4.) Obtener $\eta_2 = \frac{\eta_h(Th_2)}{Th_2}$
- 5.) Calcular $\frac{\eta_1}{\eta_2}$
- 6.) Comparar η_1/η_2 calculado con el experimental, $\eta_1/\eta_2 = 1$.
Si son iguales, el valor supuesto es correcto y todos los demás valores calculados, también. Si no son iguales, imponer un nuevo valor de Th_1 y repetir el procedimiento.

En la tabla adjunta se muestran los resultados de la iteración, que indican que para ambas tamaños de partícula, $Th < 0.4$ y, por tanto, no existe difusión apreciable en los poros.

Para obtener la energía de activación se utilizarán los datos experimentales para $\phi_p = 2$ a las temperaturas.

La dependencia de la velocidad con la temperatura puede expresarse como:

$$\frac{-r_A}{C_{AS}} = \eta k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

Para dos temperaturas:

$$\frac{\left(\frac{-r_A}{C_{AS}}\right)_1}{\left(\frac{-r_A}{C_{AS}}\right)_2} = \frac{k_0 e^{-\frac{E}{RT_1}}}{k_0 e^{-\frac{E}{RT_2}}}$$

es decir:

$$\frac{\left(\frac{-r_A}{C_{AS}}\right)_1}{\left(\frac{-r_A}{C_{AS}}\right)_2} = e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

Para las partículas de $d_p = 2$:

$$\frac{2/40}{3/40} = e^{-\frac{E}{8,31} \left(\frac{1}{480} - \frac{1}{500}\right)}$$

$$\text{siendo } R = 8,31 \text{ J/mol}$$

de donde:

$$E = - \frac{(8,31) \ln(0,666)}{\left(\frac{1}{480} - \frac{1}{500}\right)} = 40.433 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

COA08-50

4/4

Clave problema: COA08-50

d_p	C_A	-r_A	T	r_A/C_A
1	20	1	480	0,05
2	40	2	480	0,05
2	40	3	500	0,075

A T = cte = 480 K:

$$\begin{aligned} d_{p1} &= 1 \\ r_1 &= 0,05 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d_{p2} &= 2 \\ r_2 &= 0,05 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E1/E2 &= r1/r2 = 1 \\ Th1/Th2 &= dp1/dp2 = 0,5 \end{aligned}$$

tanh CARGADA

Th1 (sup)	Th2	E1	E2	E1/E2	[E1/E2]
1	1	1	1	1	1
4	8	0,249832	0,125	1,998659	1,00
0,4	0,8	0,949872	0,830046	1,144361	1,00
0,1	0,2	0,99668	0,986877	1,009934	1,00
0,01	0,02	0,999967	0,999867	1,0001	1,00
0,001	0,002	1	0,999999	1,000001	1,00

En ambos casos no existe difusión en los poros

A d_p = cte = 2:

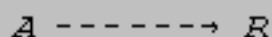
$$E = 40.433 \text{ J/mol}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema Cinética heterogénea catalítica

Materia Difusión interna no isoterma

El reactivo **A** se descompone siguiendo una reacción catalítica de primer orden a una presión de trabajo de 50 atm:



El catalizador empleado consiste en polvo fino (no existe resistencia a la difusión en los poros) y partículas ($\rho_s = 1.000 \text{ kg/m}^3$). Los resultados obtenidos son los siguientes:

$C_A \text{ (mol/m}^3\text{)}$	1	1	1
$-r_A \text{ (mol/m}^3\text{s)}$	20	1	1
$T \text{ (K)}$	667	625	667
Catalizador	polvo	polvo	partículas de 6 mm

a) Determinar la energía de activación de la reacción y hallar la temperatura a la que el fenómeno de difusión en los poros frena la reacción para un tamaño de partícula $d_p = 6 \text{ mm}$.

b) Hallar la velocidad de reacción (mol/kgs) a 625 K sobre una partícula de catalizador con $d_p = 12 \text{ mm}$.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

a.) $E = 247.043 \text{ J/mol}$

$T = 588 \text{ K}$

b.) $-r_A' = 1,09 \cdot 10^6 \text{ mol/kgat} \cdot \text{s}$

a) Para el catalizador en polvo, $\eta_1 = 1$, por lo que es aplicable la ecuación cinética:

$$-r_A = k_s C_{AS}$$

y teniendo en cuenta la variación con la temperatura del coeficiente cinético:

$$\frac{-r_A}{C_{AS}} = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

La energía de activación (verdadera, al ser $\eta = 1$) de la reacción puede calcularse a partir de los dos puntos experimentales para el polvo, relacionando ambos de la forma:

$$\frac{(-r_A/C_{AS})_1}{(-r_A/C_{AS})_2} = e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

Por tanto:

$$\frac{20}{1} = e^{-\frac{E}{8,31} \left(\frac{1}{667} - \frac{1}{625} \right)}$$

$$\text{siendo } R = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

se tendrá en:

$$E = - \frac{(8,31) \ln(20)}{\left(\frac{1}{667} - \frac{1}{625} \right)} = 247.043 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Para las partículas de catalizador, no se considera que existe difusión en los poros, la ecuación cinética será:

$$-r_A = \eta k_s C_{AS}$$

y, para fuerte difusión en los poros:

$$\eta = \frac{1}{Th} = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{D_e}{k_s}}$$

Por tanto:

$$\frac{-r_A}{C_{AS}} = \frac{1}{L} D e^{1/2} k_s^{1/2} = \frac{1}{L} D e^{1/2} k_0^{1/2} e^{-\frac{E}{2RT}}$$

Si se denomina T^* a la temperatura a la que el fenómeno de difusión en los poros comienza a frenar la reacción, se podrá poner:

$$\frac{(-r_A/C_{AS})^*}{(-r_A/C_{AS})_1} = e^{-\frac{E}{2R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

Como sólo se dispone de un punto para las partículas de 6 mm, será necesario acudir de nuevo a los datos del polvo.

Para el polvo también tendrá que cumplirse que a la temperatura T^* , la difusión comienza a frenar la reacción, es decir:

$$\frac{(-r_A/C_{AS})^*}{(-r_A/C_{AS})_2} = e^{-\frac{E}{2R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

Relacionando ambas ecuaciones para la temperatura de 667 K (ya que elegir este punto facilita los cálculos):

$$\frac{(-r_A/C_{AS})^*/1}{(-r_A/C_{AS})^*/20} = \frac{e^{-\frac{E}{2R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{667} \right)}}{e^{-\frac{E}{2R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{667} \right)}}$$

$$\text{De donde:} \quad 20 = e^{\frac{E}{2R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{667} \right)}$$

$$\ln 20 = \frac{247.093}{(2)(8.31)} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{667} \right)$$

Obteniéndose: $T^* = 588 \text{ K}$

C&A 18-51

3/4

b.) Para calcular la velocidad de reacción sobre las partículas de 12 μm , en primer lugar se calculará la velocidad de reacción sobre las partículas de 6 μm a 625 K:

Teniendo en cuenta que es de difusión en los poros:

$$\frac{(-r_A/c_A)_625}{1} = e^{-\frac{E}{22} \left(\frac{1}{625} - \frac{1}{667} \right)}$$

de donde

$$(-r_A/c_A)_{625} = e^{-\frac{247.093}{(2)(8.31)} \left(\frac{1}{625} - \frac{1}{667} \right)} = 0.224 \text{ s}^{-1}$$

Para la misma temperatura y dos tamaños de partícula diferentes:

$$\frac{(-r_A/c_A)_1}{(-r_A/c_A)_2} = \frac{\frac{1}{L_1} D_e^{1/2} k_0^{1/2} e^{-\frac{E}{2RT}}}{\frac{1}{L_2} D_e^{1/2} k_0^{1/2} e^{-\frac{E}{2RT}}} = \frac{L_2}{L_1}$$

Luego:

$$\frac{(-r_A/c_A)_{12}}{(-r_A/c_A)_6} = \frac{6}{12}$$

de donde:

$$(-r_A/c_A)_{12} = (0.224) \frac{6}{12} = 0.112 \text{ s}^{-1}$$

Este valor representa el producto ηk_s de la cinética cinética:

$$-r_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] = \eta k_s c_A$$

que, teniendo en cuenta la densidad:

$$\frac{-r_A}{\rho} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] \left[\frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right] = \eta k_s c_A$$

60408 51
•/4

Por tanto:

$$-r_A' \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{s}} \right] = f \eta k_s C_A s$$

Si $P_A = 500 \text{ atm}$:

$$C_A s = \frac{P_A}{RT} = \frac{500}{(0,082)(625)} = 9,76 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 9,76 \cdot 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

$$\text{Siendo } R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

La velocidad de reacción será, en definitiva:

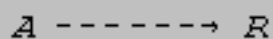
$$-r_A' = (1000)(0,112)(9,76 \cdot 10^3) = 1,09 \cdot 10^6 \frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{s}}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema Cinética heterogénea catalítica

Materia Difusión interna no isoterma

En la descomposición catalítica de primer orden:



se utilizaron partículas de catalizador esféricas de 18 mm de diámetro y se obtuvieron los siguientes datos:

C_A (mol/m ³)	0,01	0,1	1	5	100
$-r_A$ (mol/m ³ h)	30	110	400	100	270
T (K)	400	370	345	303	286

Determinar la energía de activación de la reacción y hallar la temperatura de régimen cuando la difusión en los poros frena la velocidad de reacción.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$E = 84.826 \text{ J/mol}$$

$$T = 318 \text{ K}$$

la ecuación cinética para la reacción catalítica de primer orden, considerando que puede existir resistencia en los poros, es:

$$-r_A = \eta k_s C_{AS}$$

y teniendo en cuenta la variación del coeficiente cinético con la temperatura:

$$\frac{-r_A}{C_{AS}} = \eta k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

Tomando logaritmos:

$$\ln\left(\frac{-r_A}{C_{AS}}\right) = \ln \eta k_0 - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$$

Es decir, se podría llevar a cabo un análisis de los datos experimentales, representando el primer miembro frente al inverso de la temperatura.

Dicha representación muestra que los tres primeros puntos (temperaturas más altas) están alineados, mientras que los dos últimos (temperaturas más bajas) podrían alinearse sobre una recta de diferente pendiente a la anterior.

Si se efectúa un ajuste por regresión lineal de los tres primeros puntos, se obtiene una pendiente de:

$$(\text{pend.})_{T_{\text{alta}}} = -5.055$$

mientras que si se hace pasar una recta por los dos últimos puntos, esta resulta de pendiente:

$$(\text{pend.})_{T_{\text{baja}}} = -10.208$$

es decir, prácticamente el doble que la de la recta anterior.

6A08-52

2/4

Estos hechos pueden justificarse de la siguiente forma:

A temperaturas más bajas, no existe resistencia debida a la difusión en los poros γ , por tanto, $\eta = 1$, con lo que:

$$\ln \left(\frac{-r_A}{C_{AS}} \right) = \ln k_0 - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Indicándose obtener la energía de activación a partir de la pendiente de la recta:

$$E = -(\text{pende.})_{\log} R = -(10.208)(8.31) = 84.826 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\text{Siendo } R = 8.31 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Para el cálculo posterior de la temperatura es necesario conocer $\ln k_0$, por lo que se obtiene aplicando la ecuación a cualquiera de los puntos:

$$\begin{aligned} \ln k_0 &= \ln \left(\frac{-r_A}{C_{AS}} \right) + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} = \\ &= \ln \left(\frac{270}{100} \right) + \frac{84.826}{8.31} \cdot \frac{1}{286} = 36.6845 \end{aligned}$$

A temperaturas altas, no existe fuerte difusión en los poros, se tendrá:

$$\eta = \frac{1}{T_h} = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{D_e}{k_3}}$$

por lo que:

$$\frac{-r_A}{C_{AS}} = \frac{1}{L} D_e^{1/2} k_3^{1/2} = \frac{1}{L} D_e^{1/2} k_0^{1/2} e^{-\frac{E}{2RT}} = k' e^{-\frac{E}{2RT}}$$

y se tendrá:

$$\ln \left(\frac{-r_A}{C_{AS}} \right) = \ln k' - \frac{E}{2R} \cdot \frac{1}{T}$$

Obteniendo una pendiente de valor la mitad que para temperaturas bajas, lo que puede resumirse

En este caso, la ordenada en el origen tiene el valor:

$$\ln k' = 20,6508$$

La temperatura de régimen cuando la difusión en los poros frena la velocidad de reacción, se produce cuando cambia la pendiente de la recta, o lo que es lo mismo, en el punto de corte de ambas rectas.

Igualando las ecuaciones de ambas rectas para $T = T^*$ se tendrá:

$$\ln k_0 - \frac{E}{R} \frac{1}{T^*} = \ln k' - \frac{E}{2R} \frac{1}{T^*}$$

de donde:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T^*} &= \frac{2R}{E} (\ln k_0 - \ln k') = \frac{(2)(8,31)}{84.826} (36,6845 - 20,6508) = \\ &= 3,14 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

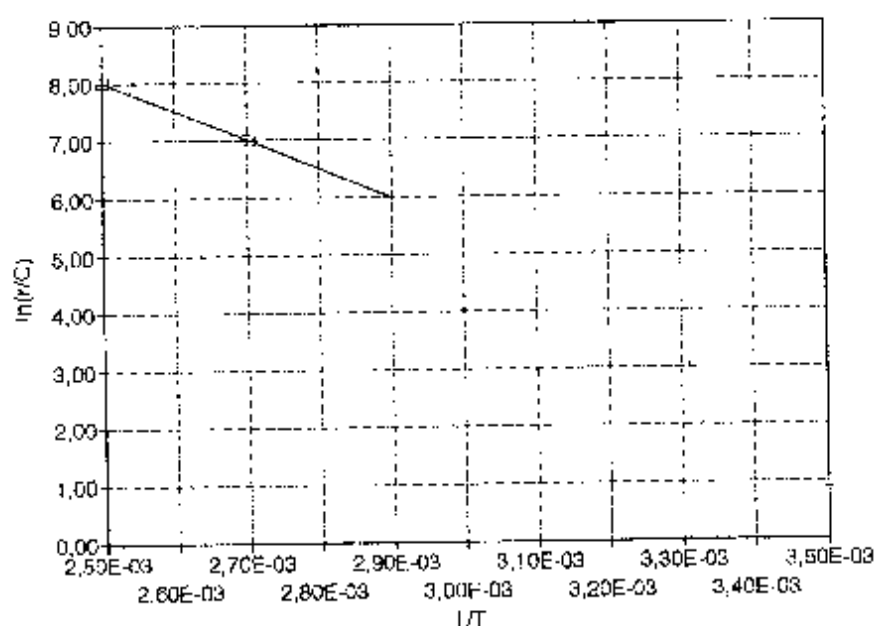
Y, por tanto:

$$T^* = 318 \text{ K}$$

CQA08-52
4/4

Clave problema: CQA08-52

C_A	-r_A	T	-r	A/C_A	ln(r/C)	1/T
0,01	30	400	3000	8,006368	2,50E-03	
0,1	110	370	1100	7,003065	2,70E-03	
1	400	345	400	5,991465	2,90E-03	
5	100	303	20	2,995732	3,30E-03	
100	270	286	2,7	0,993252	3,50E-03	



Tres primeros puntos:

Regression Output:

Constant	20,6508
Std Err of Y Est	0,017535
R Squared	0,999849
No. of Observations	3
Degrees of Freedom	1

X Coefficient(s)	-5054,96	Pdte =	-5054,957
Std Err of Coef.	62,21685		

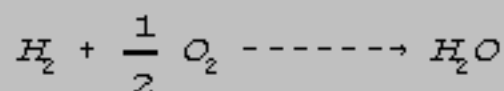
Dos últimos puntos: Pdte = -10207,7

Relación de pendientes: T_a/T_b 2,0193452

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Difusión interna no isoterma

Maymo y Smith (1966) midieron los datos de velocidad en un gránulo de catalizador (1,86 cm de diámetro) de platino sobre Al_2O_3 para la reacción a presión atmosférica:



Se evaluaron también las propiedades del catalizador (difusividad y conductividad), así como las temperaturas del centro y de la superficie. La velocidad se obtuvo en un reactor tipo tanque con agitación en el cual el gránulo estaba rodeado de una mezcla reaccionante de gases bien mezclados. Los datos de un experimento fueron los siguientes:

Temperatura de la superficie del gránulo: 101 °C

Temperatura del centro del gránulo: 148 °C

Densidad del catalizador: 0,0602 g/cm³

Fracción molar de oxígeno en la superficie del catalizador: 0,0527

Difusividad efectiva: 0,166 cm²/s

Conductividad térmica efectiva: 6,210⁻⁴ cal/cms°C

Velocidad de reacción: 2,4810⁻⁵ mol O₂/gcats

Calor de reacción: -115.400 cal/mol O₂

También se obtuvieron datos de velocidad para las partículas pequeñas con las cuáles se prepararon los gránulos. Los resultados expresados en velocidad de consumo de oxígeno, (mol/gcats) estaban correlacionados de la siguiente forma, donde P_{O_2} viene dado en atmósferas:

$$r_{\text{part.}} = 0,327 P_{\text{O}_2}^{0,804} e^{-\frac{5.230}{RT}}$$

- Estimar el gradiente de temperatura máximo en el interior del gránulo.
- ¿Afectan los gradientes internos de concentración y temperatura a la velocidad de reacción?
- A partir de los datos experimentales de velocidad de reacción, evaluar el factor de efectividad de los gránulos de catalizador.
- Estimar teóricamente el factor de efectividad.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

a.) $\Delta T_{\text{máx.}} = 52^{\circ}\text{C}$

b.) Si afectan a la velocidad de reacción los gradientes internos de concentración y temperatura

c.) $\eta_{\text{exp}} = 0,93$

d.) $\eta \approx 0,95$

- a.) El gradiente de temperatura máximo ($C_{\text{centro}} = 0$) viene dado por la expresión:

$$\Delta T_{\text{máx}} = \frac{(-\Delta n)_{\text{de } C_{AS}}}{k_e}$$

La concentración de oxígeno en la superficie se obtiene considerando gas ideal:

$$C_{AS} = \frac{(P_{O_2})_S}{R T_S} = \frac{y_{O_2} P}{R T_S} = \frac{(0,0527)(1)}{(82)(374)} = 1,72 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

$$\text{Siendo } \begin{cases} R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 82 \frac{\text{atm} \cdot \text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \\ T_S = 101^\circ \text{C} = 374 \text{ K} \end{cases}$$

Por tanto:

$$\Delta T_{\text{máx}} = \frac{(115.400)(0,166)(1,72 \cdot 10^{-6})}{6,2 \cdot 10^{-4}} = 52^\circ \text{C}$$

- b.) La máxima temperatura en el centro del gránulo, calculada, es de:

$$T_{\text{centro}} = 101 + 52 = 153^\circ \text{C}$$

mientras que la medida es 148°C . La comparación entre ambos valores indica que el oxígeno se consume casi totalmente al llegar al centro del gránulo. Es decir, la velocidad varía con el radio debido a la disminución de la concentración de reactivo.

Respecto a la influencia de la difusión interna (independientemente de la temperatura), calculando el módulo de Weisz (utilizando unidades coherentes):

Lx A58-53
2/4

$$W_2 = \frac{r_A L^2 P}{\text{Case De}} = \frac{(2,49 \cdot 10^{-5}) \left(\frac{1,86}{6}\right)^2 (0,0602)}{(1,72 \cdot 10^{-6})(0,166)} = 0,504$$

$$\text{siendo } L = \frac{R}{3} = \frac{d_p}{6}$$

Como $W_2 > 0,15$, la resistencia debida a la difusión en los poros también es importante y afectará a la velocidad de reacción.

c.) Si se considera que para las partículas pequeñas, $\eta = 1$, teniendo en cuenta la definición de η :

$$\eta = \frac{\text{velocidad con difusión interna}}{\text{velocidad sin difusión interna}}$$

se tendrá:

$$\eta_{exp} = \frac{r_{gránulos}}{r_{partículas}}$$

La velocidad en las partículas pequeñas puede calcularse mediante la ecuación cinética:

$$\begin{aligned} r_{part} &= 0,327 P_{O_2}^{0,804} e^{\frac{9804 - 5230}{RT}} = (0,327)(0,0527)^{0,804} e^{\frac{9804 - 5230}{(1,989)(374)}} \\ &= 2,69 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cat} \cdot \text{s}} \end{aligned}$$

Por tanto:

$$\eta_{exp} = \frac{2,49 \cdot 10^{-5}}{2,69 \cdot 10^{-5}} = 0,93$$

d.) El factor de efectividad teórico puede obtenerse a partir de las curvas $\eta - W_t$ no isotérmicas en función de los parámetros:

$$j = \frac{E}{RT_s} = \frac{5.230}{(1,987)(374)} = 7$$

$$\beta = \frac{(-\Delta H)_{\text{de CAS}}}{k_s T_s} = \frac{(115.400)(0,166)(1,72 \cdot 10^{-6})}{(6,2 \cdot 10^{-4})(374)} = 0,14$$

Teniendo en cuenta que en la gráfica se representa $9 W_t$

$$9 W_t = (9)(0,504) = 4,536$$

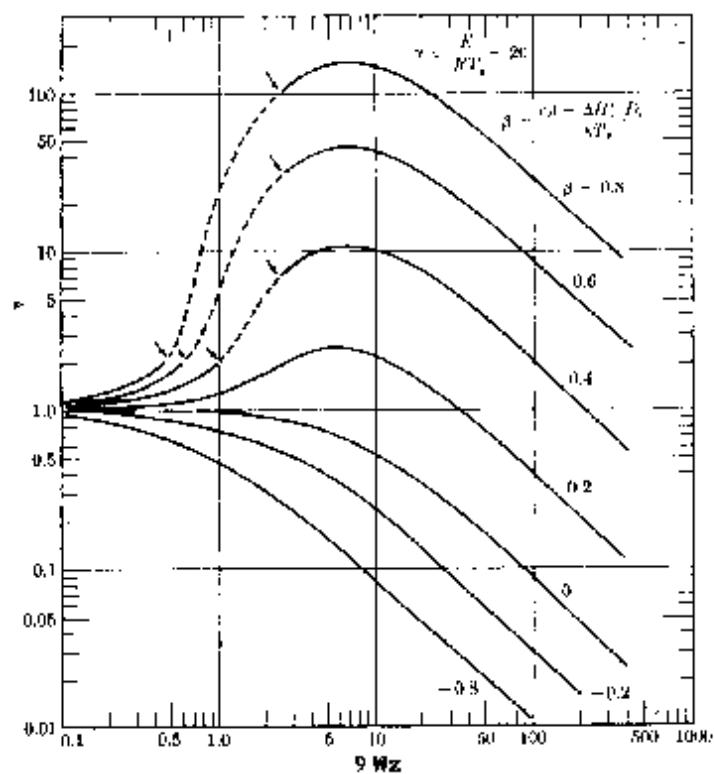
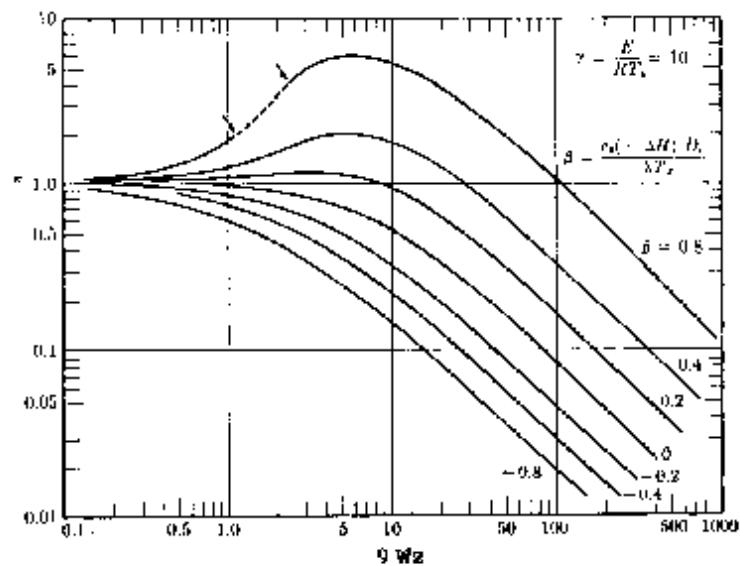
Utilizando la gráfica $\eta - W_t$ para $j = 10$, se puede estimar para el factor de efectividad, de forma aproximada:

$$\eta \approx 0,95$$

que resulta ser muy similar al valor experimental obtenido.

16 AGS-53

4/4



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Difusión interna no isoterma

Cunningham y cols. (1965) midieron velocidades totales para la hidrogenación de etileno con catalizadores de cobre-óxido de magnesio de dos tipos: partículas pequeñas y gránulos esféricos de 1/2 pulgada con tres diferentes densidades. Las diferencias de temperatura y concentración externas eran despreciables. Los datos de velocidad a aproximadamente las mismas concentraciones superficiales de etileno e hidrógeno en la superficie externa de las partículas y de los gránulos se muestran en la siguiente tabla:

T_s (°C)	velocidad de reacción (mol/gcats)			
	Partículas	Gránulos		
		$\rho = 0,72$	$\rho = 0,95$	$\rho = 1,18$
124	$1,45 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$
112	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$
97	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
84	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$
72	---	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
50	---	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$

- A partir de gráficas de Arrhenius de estos datos, ¿cuál es la energía de activación real de las etapas químicas en los centros catalíticos?
- Calcúlense los factores de efectividad para los gránulos para cada densidad y todas las temperaturas de la tabla.
- Explíquese por qué algunos factores de efectividad son mayores que la unidad y por qué otros son menores.
- ¿A qué se debe que la velocidad y el factor de efectividad aumenten al disminuir la densidad del gránulo?
- Sugerir razones que expliquen las muy bajas energías de activación aparentes que indican los datos de los gránulos. Obsérvese que incluso para el efecto máximo de los gradientes intragranulares la energía de activación aparente sólo sería la mitad del valor verdadero.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Página 6](#)

a.) $E_{\text{real}} = -17.354 \text{ cal/mol}$

b.) $\eta = \left[\frac{r_{\text{grainulo}}}{r_{\text{particula}}} \right]_T$

c.) Como $\eta > 1$ a temperaturas más bajas, debe haber gran resistencia al transporte de energía en la partícula.

d.) Al haber fuerte resistencia debida a la difusión interna:

$$\eta = \frac{1}{Th} = \frac{3}{R} \sqrt{\frac{2e}{ksp}}$$

Por tanto, η es inversamente proporcional a la densidad, y también la velocidad, ya que:

$$r = \eta k_s C_A$$

e.) Una gran influencia de los factores cinéticos, que se superponen a los efectos de la difusión interna; al estimar E sin considerar estos efectos, pueden obtenerse valores mucho más bajos que los predecibles con ambos efectos.

a.) Los gráficos de Arrhenius se han construido basándose en la ecuación:

$$r = k_{so} e^{-\frac{E}{RT}} CAS$$

Como CAS es constante, puede englobarse en el factor de frecuencia f , por tanto, aplicando logaritmos:

$$\ln r = \ln k_{so}^* - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$$

En la gráfica adjunta se muestran las representaciones $\ln r - 1/T$, tanto para las partículas como para los gránulos. El excelente ajuste de los datos para las partículas indica que no existe resistencia debida a la difusión interna, por lo que $\eta = 1$, y la energía de activación obtenida de la pendiente de la recta de ajuste es el valor verdadero:

$$E_{verd.} = -17.354 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Para las partículas se obtienen valores aproximados (el ajuste no es bueno, ya que se va produciendo un "aplanamiento" al aumentar la temperatura) de sólo un 10% del valor verdadero.

b.) En las tablas adjuntas se han calculado los valores de η para todos los datos de los gránulos mediante la expresión:

$$\left[\eta = \frac{r_{\text{gránulo}}}{r_{\text{partícula}}} \right]$$

Los datos de $r_{\text{partícula}}$ para 50 y 72°C se han obtenido a partir de la ecuación de Arrhenius para los datos de la partícula.

c.) Para que se produzcan valores de $\eta > 1$, la reacción debe ser exotérmica.

Los valores de $\eta > 1$ se producen para las temperaturas más bajas, donde el efecto térmico debido a la energía de activación es menor.

Por tanto, debe existir un efecto térmico apreciable debido al calor de reacción, que se manifiesta más a temperaturas más bajas, ya que a temperaturas más altas puede estar ocultado por el efecto de la energía de activación.

La influencia del efecto térmico debido al calor de reacción ha de producirse por existir una gran resistencia al transporte de energía en el interior de la partícula. Esto causa importantes gradientes térmicos entre el centro y la superficie de la partícula, que se manifiestan más fuertemente a temperaturas bajas. La causa, probablemente, es una baja conductividad térmica debida a una elevada porosidad de las partículas.

d.) Si se considera que en las partículas existe una importante resistencia debida a la difusión interna (los factores de efectividad a 124°C , donde se manifiestan menos los factores térmicos, son muy bajos), puede imponerse que:

$$Th > 4$$

Y, por tanto:

$$\eta = \frac{1}{Th}$$

Como, en las unidades en que viene expresado la velocidad (g catalizador):

$$Th = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_s p}{De}}$$

se tendrá:

$$\eta = \frac{3}{R} \sqrt{\frac{De}{k_s p}}$$

es decir, el factor de efectividad es inversamente proporcional a la densidad.

Como, por otro lado:

$$r = \eta k_s C_{As}$$

la velocidad (expresada por g de catalizador) también será inversamente proporcional a la densidad. De ahí que al disminuir la densidad aumenten tanto r como η .

e.) El máximo efecto que puede producir la resistencia de la difusión interna es disminuir la energía de activación aparente a la mitad de su valor real. Los valores calculados para los gránulos son muy inferiores: la décima parte del valor real. El motivo debe ser la gran influencia de los factores térmicos sobre la velocidad de reacción, que se superponen de forma muy importante a los efectos debidos a la difusión interna, por lo que el estimar la energía de activación sin considerar estos efectos, sus valores son aún mucho más bajos que los predecibles considerando sólo los efectos de la difusión interna.

CQA08-54
4/6

Clave problema: CQA08-54

T (°C)	1/T (K)	r_p	ln(r_p)	Ajuste
124	0,002519	1,45E-05	-11,1414	-11,167
112	0,002597	6,8E-06	-11,8986	-11,8527
97	0,002703	2,9E-06	-12,7508	-12,7724
84	0,002801	1,2E-06	-13,6332	-13,6319
72	0,002899	5,13E-07	-14,4829	-14,4829
50	0,003096	9,15E-08	-16,2071	-16,2071

r_g1	ln(r_g1)	r_g2	ln(r_g2)	r_g3	ln(r_g3)
6,8E-06	-11,8986	4,3E-06	-12,3569	2,2E-06	-13,0271
6,7E-06	-11,9134	4,2E-06	-12,3804	2,1E-06	-13,0736
6,4E-06	-11,9592	4E-06	-12,4292	2E-06	-13,1224
6E-06	-12,0238	3,7E-06	-12,5072	1,9E-06	-13,1737
5,5E-06	-12,1108	3,4E-06	-12,5917	1,7E-06	-13,2849
4,3E-06	-12,3569	2,6E-06	-12,86	1,3E-06	-13,5531

Particulas:

Regression Output:

Constant	10,8326	k _{so} =	5,06E-04
Std Err of Y Est	0,040187		
R Squared	0,99907		
No. of Observations	4		
Degrees of Freedom	2		
X Coefficient(s)	-8733,84	E =	-17,354
Std Err of Coef.	188,4611		

T (°C)	Efic. 1	Efic. 2	Efic. 3
124	0,47	0,30	0,15
112	0,99	0,62	0,31
97	2,21	1,38	0,69
84	5,00	3,08	1,58
72	10,72	6,63	3,31
50	47,00	28,42	14,21

CQA08-54
5/6

Clave problema: CQA08-54

Gránulo 1:

Regression Output:

Constant	-9,85591	k_so = 5,24E-05
Std Err of Y Est	0,050309	
R Squared	0,931669	
No. of Observations	6	
Degrees of Freedom	4	

X Coefficient(s)	-790,094	E = -1,570
Std Err of Coef.	106,9861	

Gránulo 2:

Regression Output:

Constant	-10,1313	k_so = 3,98E-05
Std Err of Y Est	0,051403	
R Squared	0,939685	
No. of Observations	6	
Degrees of Freedom	4	

X Coefficient(s)	-862,937	E = -1,715
Std Err of Coef.	109,3122	

Gránulo 3:

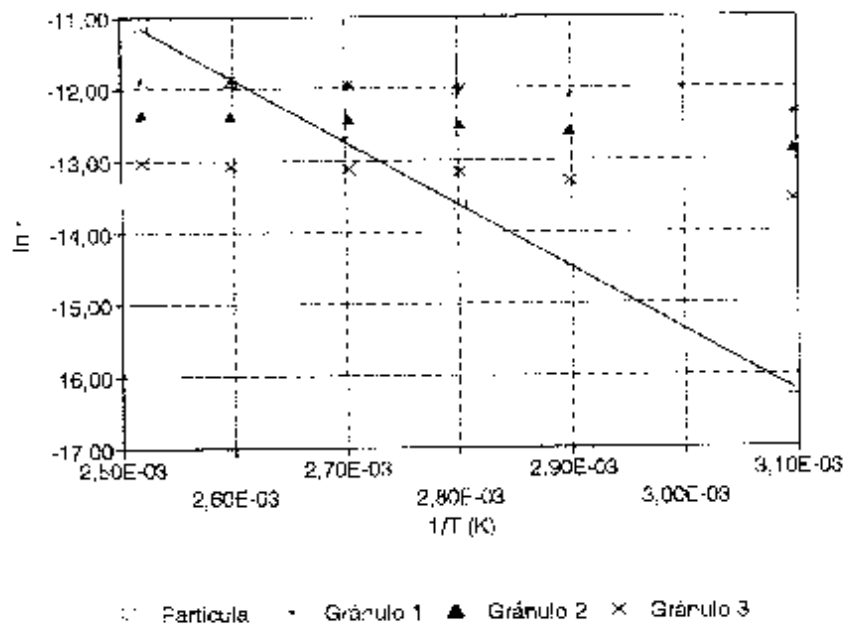
Regression Output:

Constant	-10,7549	k_so = 2,13E-05
Std Err of Y Est	0,052698	
R Squared	0,939738	
No. of Observations	6	
Degrees of Freedom	4	

X Coefficient(s)	-885,09	E = -1,759
Std Err of Coef.	112,0666	

CQA08-54
6/6

Clave problema: CQA08-54



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Identificación de regímenes (r conocida)

Se usa un reactor catalítico para estudiar la hidrogenación de -metilestireno a cumeno. El estireno líquido, que sólo contiene hidrógeno disuelto, se bombea a través de un lecho de partículas catalíticas esféricas de Pd/Al₂O₃ ($\rho_s = 1,53 \text{ g/cm}^3$). La concentración de H₂ en la corriente líquida es aproximadamente constante en todo el reactor e igual a $2,610^{-6} \text{ mol/cm}^3$. El reactor opera a temperatura constante (40,6 °C) y en estado estacionario.

En la siguiente tabla se muestran los valores obtenidos para la velocidad de reacción (determinada midiendo la producción de cumeno) en función del caudal de líquido para dos tamaños de partículas catalíticas. En las condiciones de la experimentación, la velocidad de reacción es de primer orden con respecto al hidrógeno y se presume que en la reacción influye tanto el transporte externo como la difusión interna.

Q (cm ³ /s)	r (mol/gcats)	
	d _p = 0,054 cm	d _p = 0,162 cm
2,5	---	0,6510 ⁻⁶
3,0	1,4910 ⁻⁶	---
5,0	1,5610 ⁻⁶	0,7210 ⁻⁶
8,0	1,6610 ⁻⁶	0,8010 ⁻⁶
10,0	1,7010 ⁻⁶	0,8210 ⁻⁶
11,5	---	0,8510 ⁻⁶
12,5	1,8010 ⁻⁶	---
15,0	1,9010 ⁻⁶	0,9510 ⁻⁶
25,0	1,9410 ⁻⁶	1,0210 ⁻⁶
30,0	---	1,0110 ⁻⁶

Se desea calcular los factores de efectividad para cada tamaño de partícula y la difusividad efectiva para el hidrógeno en las partículas catalíticas, cuyos poros están llenos de líquido.

NOTAS:

Plantéese la velocidad de reacción en función de una combinación de las resistencias al transporte externo y a la difusión interna, partiendo de la expresión:

$$-r_A = k_g a (C_{Ag} - C_{As}) = \eta k_s C_{As}$$

Se ha observado una relación entre el coeficiente de transferencia de materia y el caudal de líquido de la forma:

$$k_g \text{ a } [s^{-1}] = A Q^{0,3}$$

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$\eta_{0,054} = 0,95$$

$$\eta_{0,102} = 0,70$$

$$D_e = 9,85 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Si se plantea la velocidad de reacción como una combinación de resistencias se tendrá:

$$-r_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}} \right] = \frac{C_{Ag} - C_{As}}{\frac{1}{k_g \cdot a}} = \frac{C_{As}}{\frac{1}{\eta k_s}}$$

Sumando numeradores y denominadores:

$$-r_A = \frac{C_{Ag}}{\frac{1}{k_g \cdot a} + \frac{1}{\eta k_s}}$$

Obsérvese que para mantener la coherencia de las unidades, los valores de r de la tabla tendrán de ser multiplicados por f_s , es decir:

$$-r_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}} \right] = r_{\text{tabla}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{gcat} \cdot \text{s}} \right] \cdot f_s \left[\frac{\text{gcat}}{\text{cm}^3} \right]$$

Operando en la ecuación anterior:

$$\frac{C_{Ag}}{-r_A} = \frac{1}{k_g \cdot a} + \frac{1}{\eta k_s}$$

Teniendo en cuenta que

$$k_g \cdot a = A Q^{0.3}$$

se tendrá:

$$\frac{C_{Ag}}{-r_A} = \frac{1}{\eta k_s} + \frac{1}{A} Q^{-0.3}$$

Por tanto, si se representan los cocientes del primer miembro frente a $Q^{-0.3}$ para cada valor del tamaño de partícula, se podrán obtener de las ordenadas en el origen los respectivos productos ηk_s .

Como puede observarse en la tabla adjunta, los ajustes por regresión lineal son bastante satisfactorios, obteniéndose:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{\eta k_s} = 0,553 \\ \frac{1}{\eta_2 k_s} = 0,755 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \eta_1 = \frac{0,755}{0,553} = 1,36 \\ \eta_2 = \end{array}$$

Para relacionar η con el tamaño de partícula, se utiliza el módulo de Thiele, que para partículas esféricas toma la forma:

$$Th = \frac{r}{3} \sqrt{\frac{k_s}{D_e}} = \frac{d_p}{6} \sqrt{\frac{k_s}{D_e}}$$

Para dos tamaños de partícula:

$$\frac{Th_1}{Th_2} = \frac{d_{p1}}{d_{p2}} = \frac{0,054}{0,162} = 0,333$$

Además, la relación entre el módulo de Thiele y el factor de efectividad viene dada, de forma aproximada, por:

$$\eta = \frac{\eta_0(Th)}{Th}$$

Las tres últimas ecuaciones permitirán conocer los valores individuales de los factores de efectividad, realizando el siguiente procedimiento de tanteos:

- 1.) Suponer Th_1
- 2.) Obtener $Th_2 = \frac{Th_1}{0,333}$
- 3.) Obtener $\eta_1 = \frac{\eta_0(Th_1)}{Th_1}$

4.) Obtener $\eta_2 = \frac{\log k (Th_2)}{Th_2}$

5.) Calcular $\frac{\eta_1}{\eta_2}$

6.) Comparar η_1/η_2 calculado con el experimental, $\eta_1/\eta_2 = 1.36$.

Si son iguales, el valor supuesto de Th_1 es correcto y todos los demás valores calculados, también. Si no son iguales, suponer un nuevo valor de Th_1 y repetir el procedimiento.

En la tabla adjunta se muestran los resultados de la iteración, que permite obtener:

$$\eta_1 = 0.95$$

$$\eta_2 = 0.70$$

Conociendo los factores de efectividad, puede obtenerse el coeficiente cinético a partir de cualquiera de las ordenadas en el origen:

$$(0.0)_i = \frac{1}{k_s \eta_i}$$

$$k_s = \frac{1}{(0.0)_i \eta_i} = 1.897 \text{ s}^{-1}$$

Por otro lado, conocido el coeficiente cinético y cualquiera de los dos módulos de Thiele, puede obtenerse la difusividad efectiva:

$$Th_i = \frac{d p_i}{6} \sqrt{\frac{k_s}{D_e}}$$

de donde:

$$D_e = k_s \left(\frac{d p_i}{6 Th_i} \right)^2 = 9.85 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Clave problema: CQA08-55

d_p = 0,054 cm

Q cm ³ /s	r' mol/gcat*s
3	1,49E-06
5	1,56E-06
8	1,66E-06
10	1,70E-06
12,5	1,80E-06
15	1,90E-06
25	1,94E-06

d_p = 0,162 cm

Q cm ³ /s	r' mol/gcat*s
2,5	6,50E-07
5	7,20E-07
8	8,00E-07
10	8,20E-07
11,5	8,50E-07
15	9,50E-07
25	1,02E-06
30	1,01E-06

rho = 1,53 g/cm³
C_Ag 2,6E-06 mol/cm³

C_Ag/r s	Q ^ -03
1,140501	0,719223
1,069325	0,617034
1,023703	0,535887
0,999616	0,501187
0,944081	0,468735
0,894393	0,443785
0,875952	0,380731

C_Ag/r s	Q ^ -03
2,614379	0,759658
2,360203	0,617034
2,124183	0,535887
2,072374	0,501187
1,999231	0,480608
1,788786	0,443785
1,666026	0,380731
1,682521	0,360465

d_p = 0,054 cm

Regression Output:

Constant	0,553318
Std Err of Y Est	0,0
R Squared	1,0
No. of Observations	7,0
Degrees of Freedom	5

X Coefficient(s)	0,843932
Std Err of Coef.	0,082599

d_p = 0,162 cm

Regression Output:

Constant	0,75481
Std Err of Y Est	0,057436
R Squared	0,974394
No. of Observations	8
Degrees of Freedom	6

X Coefficient(s)	2,517365
Std Err of Coef.	0,166601

CQA08-55
5/5

Clave problema: CQA08-55

E1/E2 = 1,36 tanh CARGADA
Th1/Th2 0,333333

Th1 (sup)	Th2	E1	E2	E1/E2	[E1/E2]
+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	=====
1	3	0,76	0,33	2,296137	1,36
0,5	1,5	0,92	0,60	1,531629	1,36
0,25	0,75	0,98	0,85	1,156825	1,36
0,4	1,2	0,95	0,69	1,367289	1,36
0,39	1,17	0,95	0,70	1,351593	1,36
0,395	1,185	0,95	0,70	1,359419	1,36

d_p = 0,054 cm d_p = 0,162 cm
o.o = 0,553318 o.o = 0,75481
Th = 0,395 Th = 1,185
E = 0,951045 E = 0,699596

k_s = 1,900311 s^-1 k_s = 1,893716 s^-1

k_s = 1,897013 s^-1

D_e = 0,000987 cm2/s D_e = 0,000983 cm2/s

D_e = 9,85E-04 cm2/s

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Identificación de regímenes (r conocida)

En un reactor experimental que contiene gránulos de catalizador de 6 mm ($L = 10^{-3}$ m) tiene lugar la reacción catalítica de energía de activación, $E = 167$ kJ/mol:



Se practican rigurosas mediciones en la zona en que $C_{Ag} = 100$ mol/m³ y $T_g = 500$ K, cuyos resultados se muestran en la tabla adjunta.

Para los casos cuyos datos se dan en la tabla, hallar aquellos factores que influyen la velocidad de reacción observada:

Influencia del transporte externo: fracción de resistencia, concentraciones y gradientes de temperatura

Influencia de la difusión interna: factor de efectividad y gradientes de temperatura

y obtener el coeficiente cinético, k_s (m³gas/m³sólidos) y el factor de efectividad a 500 K.

Apartado	$-r_A$ (mol/m ³ s)	H (kJ/mol)	D_e (m ² /s)	k_e (W/mK)	h (W/m ² K)	k_g (m/s)
a)	1	-10	10^{-6}	10^{-2}	100	0,1
b)	10^3	-10	10^{-6}	10^{-2}	10^5	1
c)	10^3	+10	10^{-6}	10^{-2}	10^5	1

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Página 6](#)

a.) Influencia del transporte externo: NO

$$TE = 0,00$$

$$C_{As} = 99,98$$

$$\Delta T = 0,10$$

Influencia de la difusión interna: NO

$$\eta = 1$$

$$\Delta T = 99,97$$

$$k_{s500} = 9,92 \cdot 10^{-3}$$

$$\eta_{500} = 1,01$$

b.) Influencia del transporte externo: NO

$$TE = 0,01$$

$$C_{As} = 99,98$$

$$\Delta T = 0,10$$

Influencia de la difusión interna: SI

$$\eta = 3,5$$

$$\Delta T = 98,98$$

$$k_{s500} = 2,83$$

$$\eta_{500} = 3,53$$

c.) Influencia del transporte externo: NO

$$TE = 0,01$$

$$C_{As} = 100,02$$

$$\Delta T = -0,10$$

Influencia de la difusión interna: SI

$$\eta = 0,02$$

$$\Delta T = -99,02$$

$$k_{s500} = 504$$

$$\eta_{500} = 0,02$$

El análisis de los factores que influyen sobre la velocidad de reacción observada se lleva a cabo siguiendo las etapas que se describen a continuación.

- 1.) Cálculo de la temperatura en la superficie del catalizador.

$$T_s = T_g + \frac{(-\Delta H)(-r_A)L}{h}$$

$$\Delta T_{\text{externo}} = T_s - T_g$$

Se considerará que no hay gradiente externo si $\frac{T_s - T_g}{T_g} < 0,05$

- 2.) Cálculo de la concentración en la superficie del catalizador suponiendo que no hay resistencia al transporte externo (corrección con la temperatura):

Suponiendo aplicable la ecuación de estado de los gases ideales:

$$C_A T = \frac{P}{R} = \text{cte} \quad (\text{por ser } P = \text{cte})$$

Por lo que:

$$C_{A,g} T_g = C_{A,s} T_s$$

de donde:

$$C_{A,s} = C_{A,g} \left(\frac{T_g}{T_s} \right)$$

- 3.) Cálculo de la resistencia al transporte externo:

Si no hay resistencia, utilizando unidades coherentes:

$$-r_A = \frac{k_g}{L} C_{A,g}$$

Por lo que la fracción de resistencia debida al transporte externo será:

carb-56

2/6

$$TE = \frac{-r_A}{\frac{k_g C_{A5}}{L}} = \frac{(-r_A)L}{k_g C_{A5}}$$

luego la resistencia que opone la película externa a la reacción química será:

$$RQ = 1 - TE$$

y el valor corregido de la concentración en la superficie del catalizador será:

$$C_{A5}' = C_{A5}(1 - TE)$$

Se considerará que no hay influencia del transporte externo si $TE < 0,05$.

4.) Cálculo de la influencia de la difusión interna:

Se obtiene el módulo de Weisz:

$$Wz = \frac{(-r_A)L^2}{De C_{A5}'}$$

y el gradiente máximo en el interior de la partícula:

$$\Delta T_{max} = \frac{De (-\Delta H) C_{A5}'}{k}$$

de donde puede calcularse la temperatura en el centro de la partícula:

$$\Delta T_{max} = T_s - T_c$$

Es decir:

$$T_c = T_s + \Delta T_{max}$$

Se considerará que no hay influencia de la difusión interna si $Wz < 0,15$ ($\eta = 1$) y que no hay gradiente de temperatura interno si $\frac{\Delta T_{max}}{T_s} < 0,05$

Si existe influencia de la difusión interna ($W_2 > 0,15$) será necesario obtener η_s a partir de las gráficas $\eta-W_2$ no isotermas, en función de los parámetros:

$$\beta = \frac{\Delta T_{\max}}{T_s} = \frac{De(-0.4)C_{AS}}{k_e T_s}$$

$$\gamma = \frac{E}{RT_s}$$

siendo necesario observar que en las gráficas que se utilizan están representados en abscisas los valores de $3 \cdot W_2$.

5) Cálculo del coeficiente cinético:

Una vez obtenido el factor de efectividad (a la temperatura de la superficie del catalizador, T_s), se puede calcular el coeficiente cinético como:

$$k_{T_s} = \frac{(-r_A)}{C_{AS} \eta_s}$$

6) Corrección del coeficiente cinético con la temperatura:
Suponiendo válida la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

Para dos temperaturas, T_g y T_s , se podrá poner:

$$\frac{k_{T_g}}{k_{T_s}} = \frac{e^{-\frac{E}{RT_g}}}{e^{-\frac{E}{RT_s}}}$$

de donde:

$$k_{T_g} = k_{T_s} e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_s} \right)}$$

7.) Corrección del factor de efectividad con la temperatura:

La relación de velocidad a la temperatura T_g será:

$$(-r_A)_{T_g} = k_{T_g} \eta_g C_{Ag}$$

de donde:

$$\eta_g = \frac{(-r_A)_{T_g}}{k_{T_g} C_{Ag}}$$

Los cálculos indicados y los resultados obtenidos se muestran en la tabla adjunta.

En ninguno de los casos existe influencia del transporte externo ni del gradiente de temperatura externo.

Como no existe influencia del gradiente externo de temperatura:

$$k_{T_s} = k_{500}$$

En a.) no existe influencia de la difusión interna, por lo que $\eta = 1$

Como b.) es exotérmica, $\eta > 1$, y como c.) es endotérmica, $\eta < 1$.

En todos los casos, la corrección de η con la temperatura es despreciable.

CQA08-56
5/6

Clave problema: CQA08-56

Tg = 500 K
C_Ag = 100 mol/m³
L = 0,001 m
E = 167000 J/mol
R = 8,31 J/mol*K

Apartado	-r mol/m ³ *s	deltaH J/mol	D_e m ² /s	k_e W/m*K	h W/m ² *K	k_g m/s
a)	1	-10000	1E-06	0,01	100	0,1
b)	1000	-10000	1E-06	0,01	100000	1
c)	1000	10000	1E-06	0,01	100000	1

Transporte externo						
Apartado	T_s	dT externo	C_As	%T.E.	C_As'	Influencia T.E.
	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	500,10	NO	99,98	0,00	99,97	NO
b)	500,10	NO	99,98	0,01	98,98	NO
c)	499,90	NO	100,02	0,01	99,02	NO

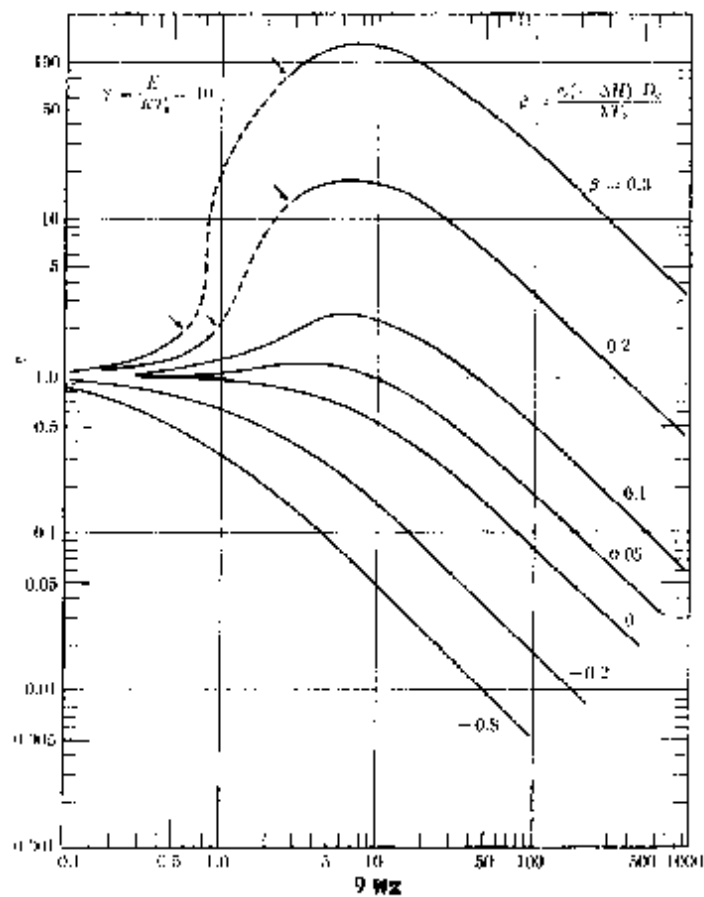
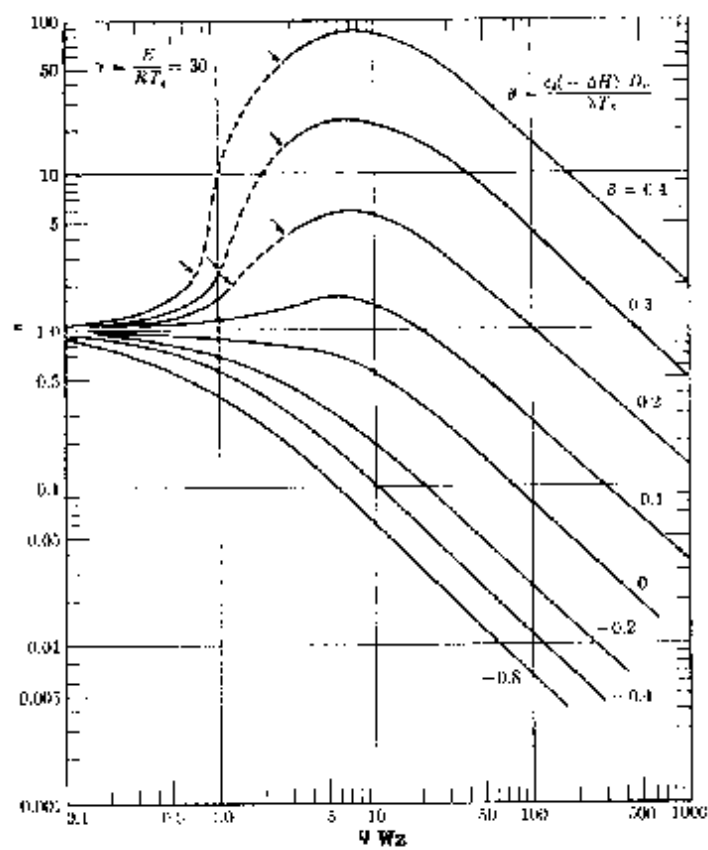
Difusión interna					
Apartado	Wz (f(L))	dT_max	T_centro	dT Interno	Influencia D.I.
	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	0,010003	99,97	600,07	Si	NO
b)	10,10303	98,98	599,08	Si	Si
c)	10,09899	-99,02	400,88	Si	Si

Temperatura interna					
Apartado	Efic.	Wz' 9*Wz	Beta	Gamma	Efic. Gráfica
	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	1	0,090027	0,2	40	1
b)	Gráfica	90,92727	0,2	40	3,5
c)	Gráfica	90,89091	-0,2	40	0,02

Apartado	k_Ts	k_500	Ef_500
	+++++	+++++	+++++
a)	1,00E-02	9,92E-03	1,01
b)	2,86E+00	2,83E+00	3,53
c)	5,00E+02	5,04E+02	0,02

GA08-56

6/6



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Identificación de regímenes (r conocida)

En un reactor experimental que contiene gránulos de catalizador de 6 mm ($L = 10^{-3}$ m) tiene lugar la reacción catalítica de energía de activación, $E = 167$ kJ/mol:



Se practican rigurosas mediciones en la zona en que $C_{Ag} = 100$ mol/m³ y $T_g = 500$ K, cuyos resultados se muestran en la tabla adjunta.

Para los casos cuyos datos se dan en la tabla, hallar aquellos factores que influyen la velocidad de reacción observada:

Influencia del transporte externo: fracción de resistencia, concentraciones y gradientes de temperatura

Influencia de la difusión interna: factor de efectividad y gradientes de temperatura

y obtener el coeficiente cinético, k_s (m³gas/m³sólidos) y el factor de efectividad a 500 K.

Apartado	$-r_A$ (mol/m ³ s)	H (kJ/mol)	D_e (m ² /s)	k_e (W/mK)	h (W/m ² K)	k_g (m/s)
a)	10^2	+1	10^{-8}	10^{-2}	10^3	1
b)	10	+0,04	10^{-5}	1	100	$1,25 \cdot 10^{-4}$
c)	1	-10	10^{-10}	0,1	100	$2 \cdot 10^{-5}$

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Página 6](#)

a.) Influencia del transporte externo: NO

$$TE = 0,00$$

$$C_{As} = 100,02$$

$$\Delta T = -0,10$$

Influencia de la difusión interna: SI

$$\eta = 0,01$$

$$\Delta T = -0,10$$

$$k_{s,500} = 100$$

$$\eta_{500} = 0,01$$

b.) Influencia del transporte externo: SI

$$TE = 0,80$$

$$C_{As} = 20$$

$$\Delta T = 0$$

Influencia de la difusión interna: NO

$$\eta = 1$$

$$\Delta T = -0,01$$

$$k_{s,500} = 0,1$$

$$\eta_{500} = 1$$

c.) Influencia del transporte externo: SI

$$TE = 0,50$$

$$C_{As} = 50$$

$$\Delta T = 0,10$$

Influencia de la difusión interna: SI

$$\eta = 0,005$$

$$\Delta T = 0$$

$$k_{s,500} = 2$$

$$\eta_{500} = 0,01$$

El análisis de los factores que influyen sobre la velocidad de reacción observada se lleva a cabo siguiendo las etapas que se describen a continuación.

1.) Cálculo de la temperatura en la superficie del catalizador:

$$T_s = T_g + \frac{(-\Delta H)(-r_A)L}{h}$$

$$\Delta T_{\text{externo}} = T_s - T_g$$

Se considerará que no hay gradiente externo si $\frac{T_s - T_g}{T_g} < 0,05$

2.) Cálculo de la concentración en la superficie del catalizador suponiendo que no hay resistencia del transporte externo (corrección con la temperatura):

Suponiendo aplicable la ecuación de estado de los gases ideales:

$$C_A T = \frac{P}{R} = \text{cte} \quad (\text{por ser } P = \text{cte})$$

Por lo que:

$$C_{A,g} T_g = C_{A,s} T_s$$

de donde:

$$C_{A,s} = C_{A,g} \left(\frac{T_g}{T_s} \right)$$

3.) Cálculo de la resistencia al transporte externo:

Si no hay resistencia, utilizando unidades coherentes:

$$-r_A = \frac{\text{kg}}{\text{L}} C_{A,g}$$

Por lo que la fracción de resistencia debida al transporte externo será:

$$TE = \frac{\frac{-r_A}{\frac{\text{kg } C_{A0}}{\text{kg } C_{As}}}}{\frac{(-r_A)L}{\text{kg } C_{As}}} = \frac{(-r_A)L}{\text{kg } C_{As}}$$

luego la resistencia que opone la película externa a la reacción química será:

$$RQ = 1 - TE$$

y el valor corregido de la concentración en la superficie del catalizador será:

$$C_{As}' = C_{As}(1 - TE)$$

Se considerará que no hay influencia del transporte externo si $TE < 0,05$.

4.) Cálculo de la influencia de la difusión interna:

Se obtiene el módulo de Weisz:

$$Wz = \frac{(-r_A)L^2}{De C_{As}'}$$

y el gradiente máximo en el interior de la partícula:

$$\Delta T_{max} = \frac{De (-\Delta H) C_{As}'}{k}$$

de donde puede calcularse la temperatura en el centro de la partícula:

$$\Delta T_{max} = T_s - T_c$$

Es decir:

$$T_c = T_s + \Delta T_{max}$$

Se considerará que no hay influencia de la difusión interna si $Wz < 0,15$ ($\eta = 1$) y que no hay gradiente de temperatura interno si $\frac{\Delta T_{max}}{T_s} < 0,05$

Si existe influencia de la difusión interna ($Wz > 0,15$) será necesario obtener η_s a partir de las gráficas η - Wz no isotermas, en función de los parámetros:

$$\beta = \frac{\Delta T_{max}}{T_s} = \frac{De (-0.4) C_{A5}}{k_e T_s}$$

$$\gamma = \frac{E}{R T_s}$$

siendo necesario observar que en las gráficas que se utilizan están representados en abscisas los valores de $\beta \cdot Wz$.

5) Cálculo del coeficiente cinético:

Una vez obtenido el factor de efectividad (a la temperatura de la superficie del catalizador, T_s), se puede calcular el coeficiente cinético como:

$$k_{T_s} = \frac{(-r_A)}{C_{A5} \eta_s}$$

6.) Corrección del coeficiente cinético con la temperatura:

Suponiendo válida la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

Para dos temperaturas, T_g y T_s , se podrá poner:

$$\frac{k_{T_g}}{k_{T_s}} = \frac{e^{-\frac{E}{RT_g}}}{e^{-\frac{E}{RT_s}}}$$

de donde:

$$k_{T_g} = k_{T_s} e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_s} \right)}$$

- 7.) Corrección del factor de efectividad con la temperatura:
La ecuación de velocidad a la temperatura T_g será:

$$(-r_A)_{T_g} = k_{T_g} \eta_g C_{Ag}$$

de donde:

$$\eta_g = \frac{(-r_A)_{T_g}}{k_{T_g} C_{Ag}}$$

Los cálculos indicados y los resultados obtenidos se muestran en la tabla adjunta.

En ninguno de los casos existe influencia de los gradientes de temperatura externo ni interno, por lo que los valores de η no se ven afectados por la temperatura, y además $k_{T_s} = k_{500}$

En a.) no influye el transporte externo, pero si la difusión interna; como W_2 es grande, η es pequeño.

En b.) no influye la difusión interna, por lo que $\eta = 1$.

En c.) influye tanto el transporte externo como la difusión interna; como W_2 es grande, η es pequeño

CQA08-57
5/6

Clave problema: CQA08-57

Tg = 500 K
C_Ag = 100 mol/m³
L = 0,001 m
E = 167000 J/mol
R = 8,31 J/mol*K

Apartado	τ mol/m ³ *s	ΔH J/mol	D_e m ² /s	k_e W/m*K	h W/m ² *K	k_g m/s
a)	100	1000	1E-08	0,01	1000	1
b)	10	40	1E-05	1	100	0,000125
c)	1	-10000	1E-10	0,1	100	2E-05

Transporte externo

Apartado	T_s	dT externo	C_As	%T.E.	C_As'	Influencia T.E.
	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	499,90	NO	100,02	0,00	99,92	NO
b)	500,00	NO	100,00	0,80	20,00	Si
c)	500,10	NO	99,98	0,50	49,99	Si

Difusión interna

Apartado	Wz (f(L))	dT_max	T_centro	dT Interno	Influencia D.I.
	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	100,0801	-0,10	499,80	NO	Si
b)	0,05	-0,01	499,99	NO	NO
c)	200,04	0,00	500,10	NO	Si

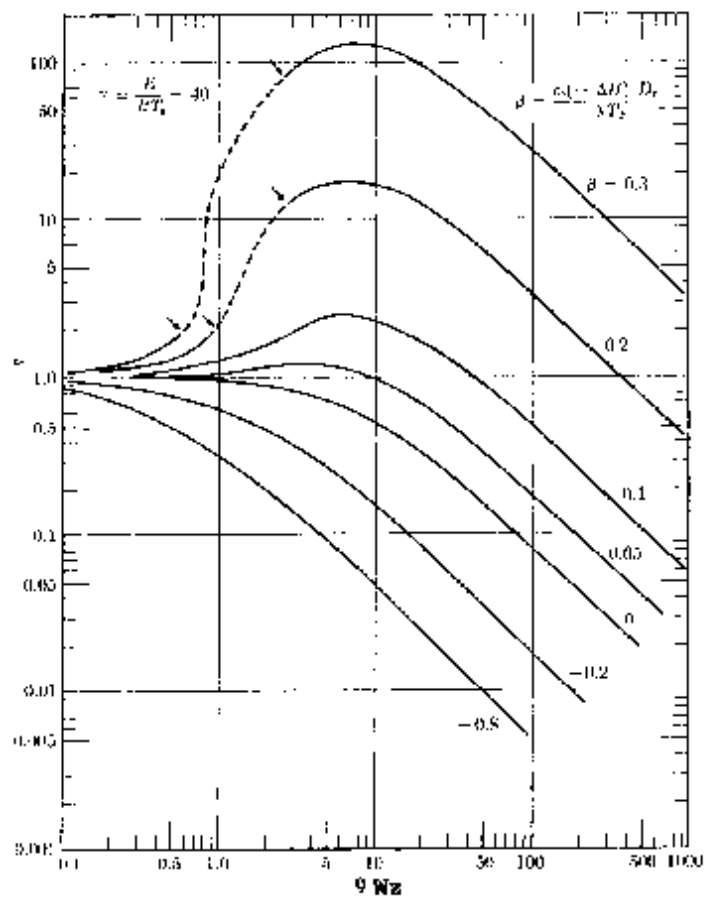
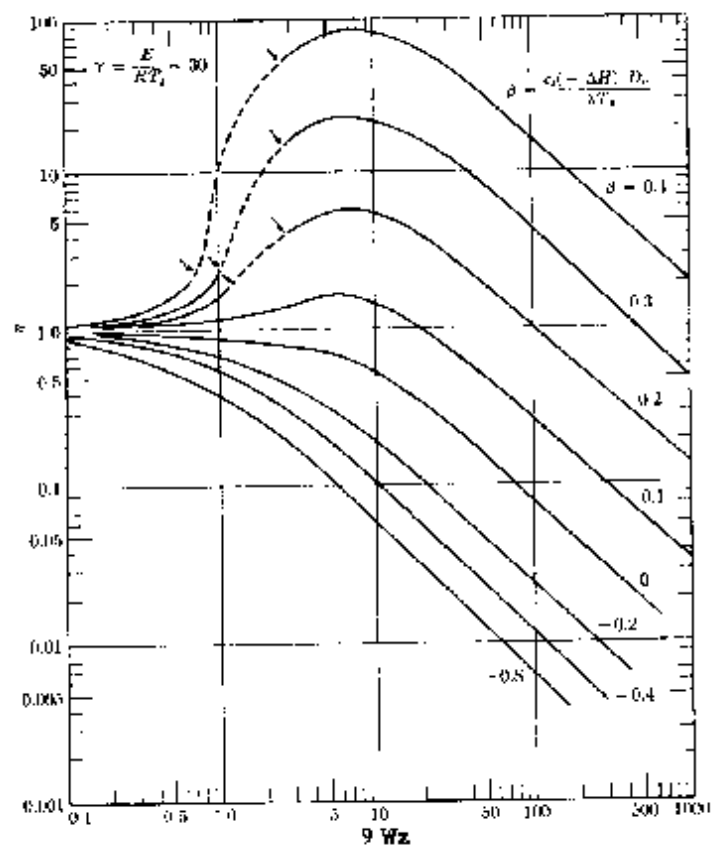
Temperatura interna

Apartado	Efic.	Wz'	Beta	Gamma	Efic. Gráfica
	+++++	9*Wz	+++++	+++++	+++++
a)	Gráfica	900,7207	-0,0	40	0,010
b)	1	0,449996	-0,0	40	1
c)	Gráfica	1800,36	0,0	40	0,005

Apartado	k_Ts	k_500	Ef_500
	+++++	+++++	+++++
a)	1,00E+02	1,01E+02	0,01
b)	1,00E-01	1,00E-01	1,00
c)	2,00E+00	1,98E+00	0,01

CGA08-57

6/6



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Identificación de regímenes (r conocida)

En un reactor experimental que contiene gránulos de catalizador de 6 mm ($L = 10^{-3}$ m) tiene lugar la reacción catalítica de energía de activación, $E = 167$ kJ/mol:



Se practican rigurosas mediciones en la zona en que $C_{Ag} = 100$ mol/m³ y $T_g = 500$ K, cuyos resultados se muestran en la tabla adjunta.

Para los casos cuyos datos se dan en la tabla, hallar aquellos factores que influyen la velocidad de reacción observada:

Influencia del transporte externo: fracción de resistencia, concentraciones y gradientes de temperatura

Influencia de la difusión interna: factor de efectividad y gradientes de temperatura

y obtener el coeficiente cinético, k_s (m³gas/m³sólidos) y el factor de efectividad a 500 K.

Apartado	$-r_A$ (mol/m ³ s)	H (kJ/mol)	D_e (m ² /s)	k_e (W/mK)	h (W/m ² K)	k_g (m/s)
a)	10^2	+10	10^{-4}	1	10	0,1
b)	10^2	+10	10^{-8}	0,1	10	1
c)	10^2	+10	10^{-8}	1	10	0,1

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Página 6](#)

a.) Influencia del
transporte externo: NO

$$TE = 0,01$$

$$C_{AS} = 125$$

$$\Delta T = 0$$

Influencia de la
difusión interna: NO

$$\eta = 1$$

$$\Delta T = -123,75$$

$$k_{s,500} = 1,85 \cdot 10^4$$

$$\eta_{500} = 0$$

b.) Influencia del
transporte externo: NO

$$TE = 0$$

$$C_{AS} = 125$$

$$\Delta T = 0$$

Influencia de la
difusión interna: SI

$$\eta = 0,012$$

$$\Delta T = -0,12$$

$$k_{s,500} = 1,48 \cdot 10^6$$

$$\eta_{500} = 0$$

c.) Influencia del
transporte externo: NO

$$TE = 0,01$$

$$C_{AS} = 124$$

$$\Delta T = 0$$

Influencia de la
difusión interna: SI

$$\eta = 0,012$$

$$\Delta T = -0,01$$

$$k_{s,500} = 1,49 \cdot 10^6$$

$$\eta_{500} = 0$$

El análisis de los factores que influyen sobre la velocidad de reacción observada se lleva a cabo siguiendo las etapas que se describen a continuación.

- 1.) Cálculo de la temperatura en la superficie del catalizador.

$$T_s = T_g + \frac{(-\Delta H)(-r_A)L}{h}$$

$$\Delta T_{\text{externo}} = T_s - T_g$$

Se considerará que no hay gradiente externo si $\frac{T_s - T_g}{T_g} < 0,05$

- 2.) Cálculo de la concentración en la superficie del catalizador suponiendo que no hay resistencia del transporte externo (corrección con la temperatura):

Suponiendo aplicable la ecuación de estado de los gases ideales:

$$C_A T = \frac{P}{R} = \text{cte} \quad (\text{por ser } P = \text{cte})$$

Por lo que:

$$C_{A,g} T_g = C_{A,s} T_s$$

de donde:

$$C_{A,s} = C_{A,g} \left(\frac{T_g}{T_s} \right)$$

- 3.) Cálculo de la resistencia al transporte externo:

Si no hay resistencia, utilizando unidades coherentes:

$$-r_A = \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}} C_{A,g}$$

Por lo que la fracción de resistencia debida al transporte externo será:

IGAPR-58

n.º 6

$$TE = \frac{\frac{-r_A}{k_g C_{As}}}{\frac{\log C_{As}}{L}} = \frac{(-r_A) L}{k_g C_{As}}$$

luego la resistencia que opone la película externa a la reacción química será:

$$RQ = 1 - TE$$

y el valor corregido de la concentración en la superficie del catalizador será:

$$C_{As}' = C_{As}(1 - TE)$$

Se considerará que no hay influencia del transporte externo si $TE < 0,05$.

4.) Cálculo de la influencia de la difusión interna:

Se obtiene el módulo de Weisz:

$$Wz = \frac{(-r_A) L^2}{D_e C_{As}'}$$

y el gradiente máximo en el interior de la partícula:

$$\Delta T_{max} = \frac{D_e (-\Delta H) C_{As}'}{k}$$

de donde puede calcularse la temperatura en el centro de la partícula:

$$\Delta T_{max} = T_s - T_c$$

Es decir:

$$T_c = T_s + \Delta T_{max}$$

Se considerará que no hay influencia de la difusión interna si $Wz < 0,15$ ($\eta = 1$) y que no hay gradiente de temperatura interno si $\frac{\Delta T_{max}}{T_s} < 0,05$

Si existe influencia de la difusión interna ($Wz > 0,15$) será necesario obtener η_s a partir de las gráficas $\eta - Wz$ no isotermas, en función de los parámetros:

$$\beta = \frac{\Delta T_{max}}{T_s} = \frac{De (-\Delta H)_{gas}}{k_e T_s}$$

$$\gamma = \frac{E}{RT_s}$$

siendo necesario observar que en las gráficas que se utilizan están representados en abscisas, los valores de $3 \cdot Wz$.

5) Cálculo del coeficiente cinético:

Una vez obtenido el factor de efectividad (a la temperatura de la superficie del catalizador, T_s), se puede calcular el coeficiente cinético como:

$$k_{T_s} = \frac{(-r_A)}{C_{A_s} \eta_s}$$

6.) Corrección del coeficiente cinético con la temperatura:

Suponiendo válida la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

Para dos temperaturas, T_g y T_s , se podrá poner:

$$\frac{k_{T_g}}{k_{T_s}} = \frac{e^{-\frac{E}{RT_g}}}{e^{-\frac{E}{RT_s}}}$$

de donde:

$$k_{T_g} = k_{T_s} e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_s} \right)}$$

- 7.) Corrección del factor de efectividad con la temperatura:
La ecuación de velocidad a la temperatura T_g será:

$$(-r_A)_{T_g} = k_{T_g} \eta_g C_{Ag}$$

de donde:

$$\eta_g = \frac{(-r_A)_{T_g}}{k_{T_g} C_{Ag}}$$

Los cálculos indicados y los resultados obtenidos se muestran en la tabla adjunta.

Obsérvese que los valores de η son aproximados, al utilizarse la gráfica para $f=40$ por no disponerse de la de $f=50$.

En todos los casos existe influencia del gradiente de temperatura externo y las reacciones son endotérmicas, por lo que $k_{500} > k_{T_s}$.

En ningún caso existe influencia del transporte externo.

En a.) hay gradiente de temperatura interno, pero no influencia de la difusión interna.

En b.) y c.) no hay gradiente de temperatura interno, pero sí influencia de la difusión interna.

Debido al alto valor del gradiente externo de temperatura, en todos los casos $\eta \approx 0$.

Clave problema: CQA08-58

T_g = 500 K
C_{Ag} = 100 mol/m³
L = 0,001 m
E = 167000 J/mol
R = 8,31 J/mol*K

Apartado	-r mol/m ³ *s	deltaH J/mol	D _e m ² /s	k _e W/m*K	h W/m ² *K	k _g m/s
a)	100	10000	0,0001	1	10	0,1
b)	100	10000	1E-08	0,1	10	1
c)	100	10000	1E-08	1	10	0,1

Transporte externo						
Apartado	T _s	dT externo	C _{As}	%T.E.	C _{As'}	Influencia T.E.
-----	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	400,00	Si	125,00	0,01	123,75	NO
b)	400,00	Si	125,00	0,00	124,88	NO
c)	400,00	Si	125,00	0,01	123,75	NO

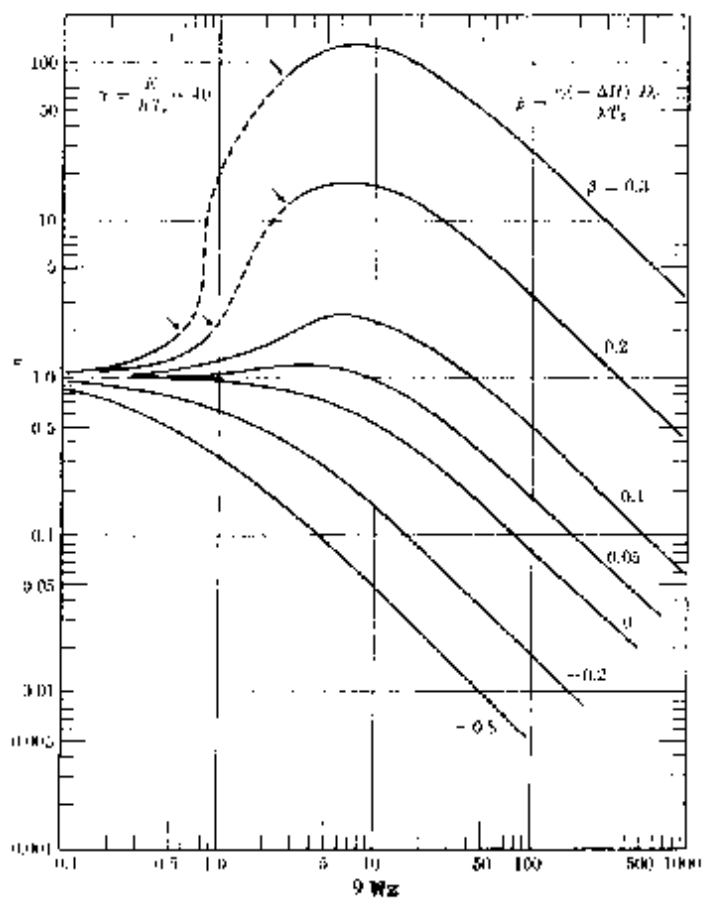
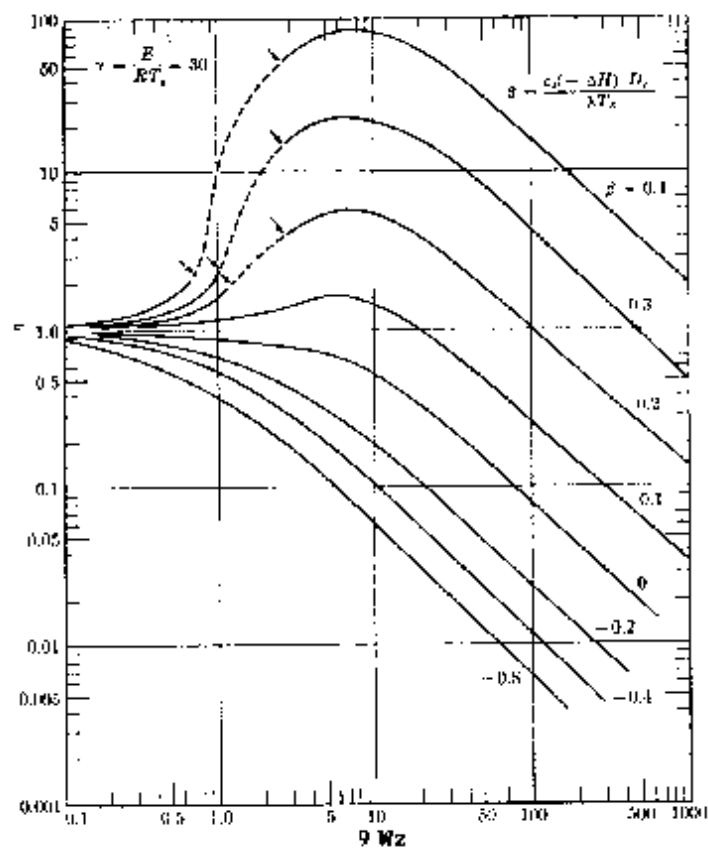
Difusión interna					
Apartado	Wz (f(L))	dT _{max}	T _{centro}	dT Interno	Influencia D.I.
-----	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	0,008081	-123,75	276,25	Si	NO
b)	80,08008	-0,12	399,88	NO	Si
c)	80,80808	-0,01	399,99	NO	Si

Temperatura interna					
Apartado	Efic.	Wz' 9*Wz	Beta	Gamma	Efic. Gráfica
-----	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	1	0,072727	-0,3	50	1
b)	Gráfica	720,7207	-0,0	50	0,012
c)	Gráfica	727,2727	-0,0	50	0,012

Apartado	k _{Ts}	k ₅₀₀	Ef ₅₀₀
-----	+++++	+++++	+++++
a)	8,00E-01	1,85E+04	0,00
b)	6,41E+01	1,48E+06	0,00
c)	6,46E+01	1,49E+06	0,00

60408-58

6/6



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Identificación de regímenes (r conocida)

En un reactor experimental que contiene gránulos de catalizador de 6 mm ($L = 10^{-3}$ m) tiene lugar la reacción catalítica de energía de activación, $E = 167$ kJ/mol:



Se practican rigurosas mediciones en la zona en que $C_{Ag} = 100$ mol/m³ y $T_g = 500$ K, cuyos resultados se muestran en la tabla adjunta.

Para los casos cuyos datos se dan en la tabla, hallar aquellos factores que influyen la velocidad de reacción observada:

Influencia del transporte externo: fracción de resistencia, concentraciones y gradientes de temperatura

Influencia de la difusión interna: factor de efectividad y gradientes de temperatura

y obtener el coeficiente cinético, k_s (m³gas/m³sólidos) y el factor de efectividad a 500 K.

Apartado	$-r_A$ (mol/m ³ s)	H (kJ/mol)	D_e (m ² /s)	k_e (W/mK)	h (W/m ² K)	k_g (m/s)
a)	10^2	-10	10^{-4}	1	10	0,1
b)	10^4	-10	10^{-6}	10^{-2}	10^3	10
c)	10^4	-1	10^{-7}	10^{-2}	20	0,2

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Página 6](#)

[Página 7](#)

a.) Influencia del transporte externo: NO

$$TE = 0,01$$

$$C_{As} = 82,5$$

$$\Delta T = 100$$

Influencia de la difusión interna: NO

$$\eta = 1$$

$$\Delta T = 82,5$$

$$k_{500} = 1,48 \cdot 10^{-3}$$

$$\eta_{500} = 676,16$$

b.) Influencia del transporte externo: NO

$$TE = 0,01$$

$$C_{As} = 82,5$$

$$\Delta T = 100$$

Influencia de la difusión interna: SI

$$\eta = 0,035$$

$$\Delta T = 82,5$$

$$k_{500} = 4,23$$

$$\eta_{500} = 23,67$$

c.) Influencia del transporte externo: SI

$$TE = 0,50$$

$$C_{As} = 25$$

$$\Delta T = 400$$

Influencia de la difusión interna: SI

$$\eta = 0,00025$$

$$\Delta T = 0,25$$

$$k_{500} = 1,5 \cdot 10^{-3}$$

$$\eta_{500} = 66.774$$

El análisis de los factores que influyen sobre la velocidad de reacción observada se lleva a cabo siguiendo las etapas que se describen a continuación.

- 1.) Cálculo de la temperatura en la superficie del catalizador:

$$T_s = T_g + \frac{(-\Delta H)(-r_A)L}{h}$$

$$\Delta T_{\text{externo}} = T_s - T_g$$

Se considerará que no hay gradiente externo si $\frac{T_s - T_g}{T_g} < 0,05$

- 2.) Cálculo de la concentración en la superficie del catalizador suponiendo que no hay resistencia al transporte externo (corrección con la temperatura):

Suponiendo aplicable la ecuación de estado de los gases ideales:

$$C_A T = \frac{P}{R} = \text{cte} \quad (\text{por ser } P = \text{cte})$$

Por lo que:

$$C_{A,g} T_g = C_{A,s} T_s$$

de donde:

$$C_{A,s} = C_{A,g} \left(\frac{T_g}{T_s} \right)$$

- 3.) Cálculo de la resistencia al transporte externo:

Si no hay resistencia, utilizando unidades coherentes:

$$-r_A = \frac{kg}{L} C_{A,g}$$

Por lo que la fracción de resistencia debida al transporte externo será:

6.4.2-59
2/2

$$TE = \frac{-r_A}{\frac{kg \cdot C_A}{L}} = \frac{(-r_A)L}{kg \cdot C_A}$$

luego la resistencia que opone la película externa a la reacción química será:

$$RQ = 1 - TE$$

y el valor corregido de la concentración en la superficie del catalizador será:

$$C_A' = C_A (1 - TE)$$

Se considerará que no hay influencia del transporte externo si $TE < 0,05$.

4.) Cálculo de la influencia de la difusión interna:

Se obtiene el módulo de Weisz:

$$Wz = \frac{(-r_A)L^2}{De \cdot C_A'}$$

y el gradiente máximo en el interior de la partícula:

$$\Delta T_{max} = \frac{De \cdot (-\Delta H) \cdot C_A'}{k}$$

de donde puede calcularse la temperatura en el centro de la partícula:

$$\Delta T_{max} = T_s - T_c$$

Es decir:

$$T_c = T_s + \Delta T_{max}$$

Se considerará que no hay influencia de la difusión interna si $Wz < 0,15$ ($\eta = 1$) y que no hay gradiente de temperatura interno si $\frac{\Delta T_{max}}{T_s} < 0,05$

Si existe influencia de la difusión interna ($Wz > 0,15$) será necesario obtener η_s a partir de las gráficas η - Wz no isotermas, en función de los parámetros:

$$\beta = \frac{\Delta T_{max}}{T_s} = \frac{De(-\Delta H)C_{As}}{ke T_s}$$

$$\gamma = \frac{E}{RT_s}$$

siendo necesario observar que en las gráficas que se utilizan están representados en abscisas los valores de $3 \cdot Wz$.

5) Cálculo del coeficiente cinético:

Una vez obtenido el factor de efectividad (a la temperatura de la superficie del catalizador, T_s), se puede calcular el coeficiente cinético como:

$$k_{T_s} = \frac{(-r_A)}{C_{As} \eta_s}$$

6.) Corrección del coeficiente cinético con la temperatura:

Suponiendo válida la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

Para dos temperaturas, T_g y T_s , se podrá poner:

$$\frac{k_{T_g}}{k_{T_s}} = \frac{e^{-\frac{E}{RT_g}}}{e^{-\frac{E}{RT_s}}}$$

de donde:

$$k_{T_g} = k_{T_s} e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_s} \right)}$$

7.) Corrección del factor de efectividad con la temperatura:

La ecuación de velocidad a la temperatura T_g es:

$$(-r_A)_{T_g} = k_{T_g} \eta_g C_{Ag}$$

de donde:

$$\eta_g = \frac{(-r_A)_{T_g}}{k_{T_g} C_{Ag}}$$

Los cálculos indicados y los resultados obtenidos se muestran en la tabla adjunta.

En todos los casos existe influencia del gradiente de temperatura externo y las reacciones son exotérmicas, por lo que:

$$k_{500} < k_{T_s}$$

En a.) no influye el transporte externo ni la difusión interna, pero sí el gradiente de temperatura interno, por lo que $\eta = 1$, pero al corregirlo con la temperatura se obtiene un valor elevado.

En b.) no influye el transporte externo pero sí la difusión y el gradiente de temperatura internos ($\eta < 1$), pero la corrección a la temperatura permite obtener un valor de η elevado.

En c.) influyen tanto el transporte externo como la difusión interna, existiendo un gran gradiente de temperatura interno. Esto da lugar a un η muy bajo, pero al corregirlo con la temperatura resulta muy elevado.

40408-59
5/7

Clave problema: CQA08-59

Tg = 500 K
C_Ag = 100 mol/m³
L = 0,001 m
E = 167000 J/mol
R = 8,31 J/mol*K

Apartado	-r mol/m ³ *s	deltaH J/mol	D_e m ² /s	k_e W/m*K	h W/m ² *K	k_g m/s
a)	100	-10000	0,0001	1	10	0,1
b)	10000	-10000	1E-06	0,01	1000	10
c)	10000	-1000	1E-07	0,01	20	0,2

Transporte externo						
Apartado	T_s	dT externo	C_As	%T.E.	C_As'	Influencia T.E.
a)	600,00	Si	83,33	0,01	82,50	NO
b)	600,00	Si	83,33	0,01	82,50	NO
c)	1.000,00	Si	50,00	0,50	25,00	Si

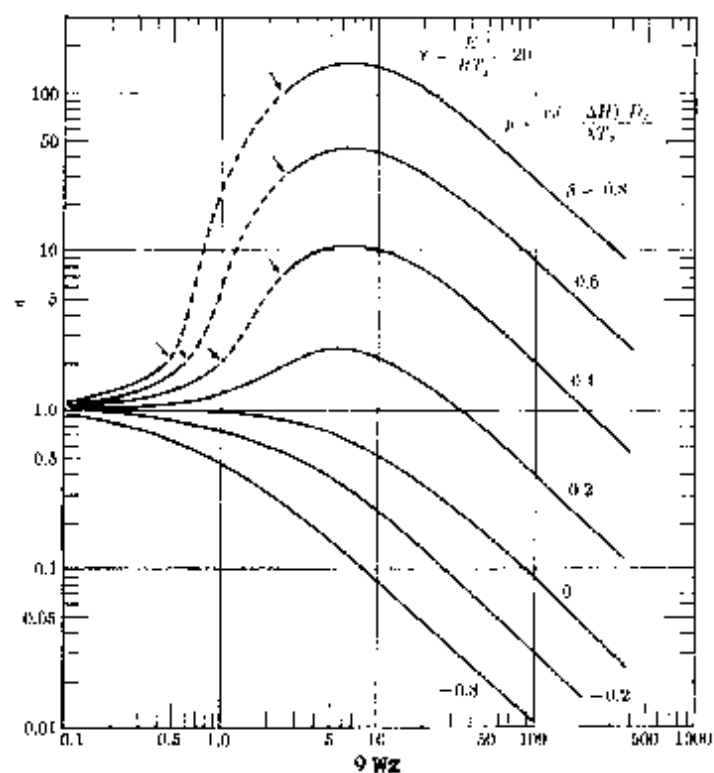
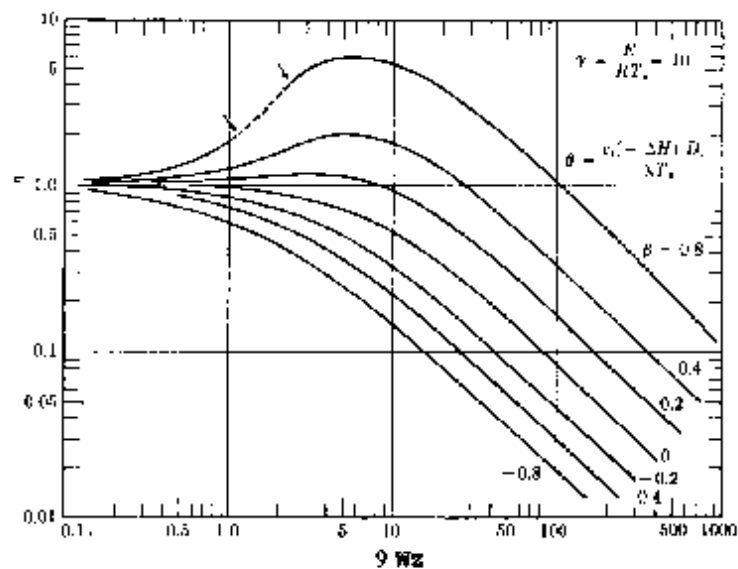
Difusión interna					
Apartado	Wz (f(L))	dT_max	T_centro	dT Interno	Influencia D.I.
a)	0,012121	82,50	682,50	Si	NO
b)	121,2121	82,50	682,50	Si	Si
c)	4000	0,25	1.000,25	NO	Si

Temperatura interna					
Apartado	Efic.	Wz' 9*Wz	Beta	Gamma	Efic. Gráfica
a)	1	0,109091	0,1	33	1
b)	Gráfica	1090,909	0,1	33	0,035
c)	Gráfica	36000	0,0	20	0,00025

Apartado	k_Ts	k_500	Ef_500
a)	1,20E+00	1,48E-03	676,16
b)	3,43E+03	4,23E+00	23,67
c)	8,00E+05	1,50E-03	66774,25

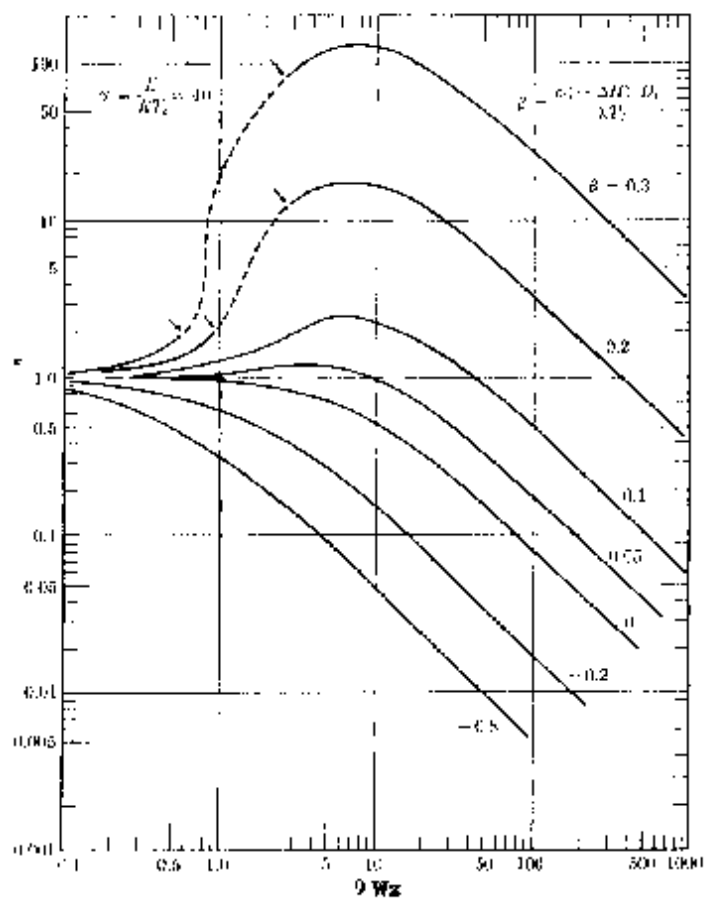
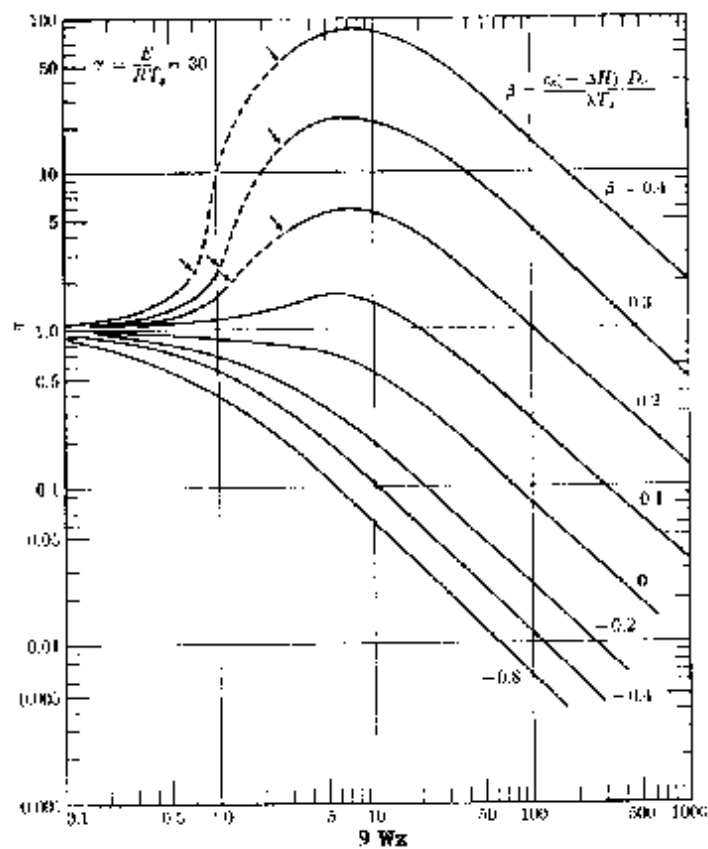
40408-59

6/7



CG AD8-59

4/7



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Identificación de regímenes (r conocida)

Cierto gas-oil de Texas es sometido a craqueo catalítico a 903 K y 1 atm en un lecho que contiene el catalizador adecuado (partículas esféricas con $d_p = 1,62$ mm). Los datos disponibles son los siguientes:

Para el catalizador: $D_e = 810^{-8}$ m²/s

$k_e = 0,36$ W/mK

Para la reacción: $H = 167$ kJ/mol (fuertemente endotérmica)

$E = 167$ kJ/mol

$-r_A = 92,7$ mol/m³s

Para la película gaseosa: $k_g = 1$ m/s

$h = 400$ W/m²K

a) Hallar el factor de efectividad para esta operación

b) Calcular el tamaño adecuado de la partícula que deberá emplearse para evitar las resistencias al transporte de materia y de energía.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Página 6](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$a.) \eta_f = 0,13$$

$$b.) d_p = 0,252 \text{ mm}$$

CRAD8-60

9.) Cálculo de las concentraciones de gas-oil en la corriente gaseosa:

$$C_{og} = \frac{P}{RT} = \frac{1}{(0,082)(903)} = 13,51 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 13,51 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

$$\text{Siendo } R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Para obtener el factor de efectividad, es necesario proceder al análisis de los factores que influyen sobre la velocidad de reacción observada, lo que se lleva a cabo mediante las siguientes etapas:

1.) Cálculo de la temperatura de la superficie del catalizador:

$$T_s = T_g + \frac{(-\Delta H)(-r_A)L}{h}$$

Al ser las partículas esféricas se considerará:

$$L = \frac{R}{3} = \frac{dp}{6}$$

obteniéndose:

$$T_s = 892,55 \text{ K}$$

f

$$\Delta T_{ext} = 892,55 - 903 = -10,45 \text{ K}$$

2.) Cálculo de la concentración en la superficie del catalizador, suponiendo que no hay resistencia del transporte externo (corrección con la temperatura):

Suponiendo aplicable la ecuación de estado de los gases ideales:

$$C_{AT} = \frac{P}{R} = \text{cte} \quad (\text{por ser } P = \text{cte})$$

QA08 60

1

Por lo que:

$$C_{ag} T_g = C_{as} T_s$$

de donde:

$$C_{as} = C_{ag} \left(\frac{T_g}{T_s} \right) = 13,67 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

3.) Cálculo de la resistencia al transporte externo.

Si no hay resistencia:

$$-r_A = \frac{k_g}{L} C_{ag}$$

Por lo que la fracción de resistencia debida al transporte externo será:

$$TE = \frac{(-r_A)L}{k_g C_{ag}} \approx 0$$

Por tanto, el valor de la concentración en la superficie del catalizador será:

$$C_{A's} \approx C_{as} = 13,67 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

4.) Cálculo de la influencia de la difusión interna:

Se obtiene el módulo de Weisz:

$$W_2 = \frac{(-r_A)L^2}{D_e C_{A's}} = 6,2$$

y el gradiente máximo en el interior de la partícula:

$$\Delta T_{\text{máx}} = \frac{D_e (-\Delta H) C_{A's}}{k_e} = -0,51 \text{ K}$$

Como $W_2 > 0,15$ será necesario obtener η_s a partir de las gráficas $\eta - W_2$ no isotermas, en función de los parámetros:

CQ408-60

' 6

$$\beta = \frac{\Delta T_{max}}{T_S} \approx 0$$

$$f = \frac{E}{RT_S} = 23$$

Como $\beta \approx 0$ se utiliza la curva isoterma o cualquiera de las no isotermas sin importar el valor de f .

Teniendo en cuenta que las gráficas reflejan los valores de q_{W2} , se obtiene para $q_{W2} = 55,73$

$$\eta_s = 0,16$$

5.) Cálculo del coeficiente cinético:

Una vez obtenido el factor de efectividad (o la temperatura de la superficie del catalizador, T_s), se puede calcular el coeficiente cinético como:

$$k_{T_S} = \frac{(-r_A)}{A \eta_s} = 42 \text{ s}^{-1}$$

6.) Corrección del coeficiente cinético con la temperatura:

Suponiendo válida la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

Para dos temperaturas, T_g y T_s , se podrá poner:

$$\frac{k_{T_g}}{k_{T_s}} = \frac{e^{-\frac{E}{RT_g}}}{e^{-\frac{E}{RT_s}}}$$

de donde:

$$k_{T_g} = k_{T_s} e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_s} \right)} = 54,5 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Siendo } R = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Q408 EO
11

7.) Corrección del factor de efectividad con la temperatura.
La relación de velocidad a la temperatura T_g será:

$$(-r_A)_{T_g} = k_{T_g} \eta_g C_{Ag}$$

de donde:

$$\eta_g = \frac{(-r_A)_{T_g}}{k_{T_g} C_{Ag}} = 0,13$$

b.) Cuando no hay resistencias al transporte de materia y de energía, el módulo de Weisz será inferior a 0,15.
Por tanto:

$$W_2 = \frac{(-r_A) L^2}{D_e C_{As}} = 0,15$$

de donde:

$$L = \sqrt{\frac{W_2 \cdot D_e \cdot C_{As}}{(-r_A)}} = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

Como la partícula es esférica:

$$L = \frac{R}{3} = \frac{d_p}{6}$$

de donde:

$$d_p = 6 L = 2,52 \cdot 10^{-4} \text{ m} = 0,252 \text{ mm}$$

Clave problema: CQA08-60

$T_g = 903 \text{ K}$
 $C_{Ag} = 13,51 \text{ mol/m}^3$
 $d_p = 0,00162 \text{ m}$ $L = 0,00027 \text{ m}$
 $E = 167000 \text{ J/mol}$
 $R = 8,31 \text{ J/mol}^{\circ}\text{K}$

$-r$ mol/m ³ *s	ΔH J/mol	D_e m ² /s	k_e W/m ² *K	h W/m ² *K	k_g s ⁻¹
92,7	167000	8E-08	0,36	400	1

Transporte externo

T_s	dT_{externo}	C_{As}	%T.E.	C_{As}'	Influencia T.E.
892,55	-10	13,66817	0,00	13,64285	NO

Difusión interna

W_z (f(L))	dT_{max}	T_{centro}	dT_{Interno}	Influencia D.I.
6,191733	-0,51	892,04	NO	Si

Temperatura interna

Efic.	W_z' 9*Wz	Beta	Gamma	Efic. Gráfica
Gráfica	55,7256	-0,00	23	0,161506

k_{Ts}	k_{Tg}	Ef_{Tg}
4,20E+01	5,45E+01	0,13

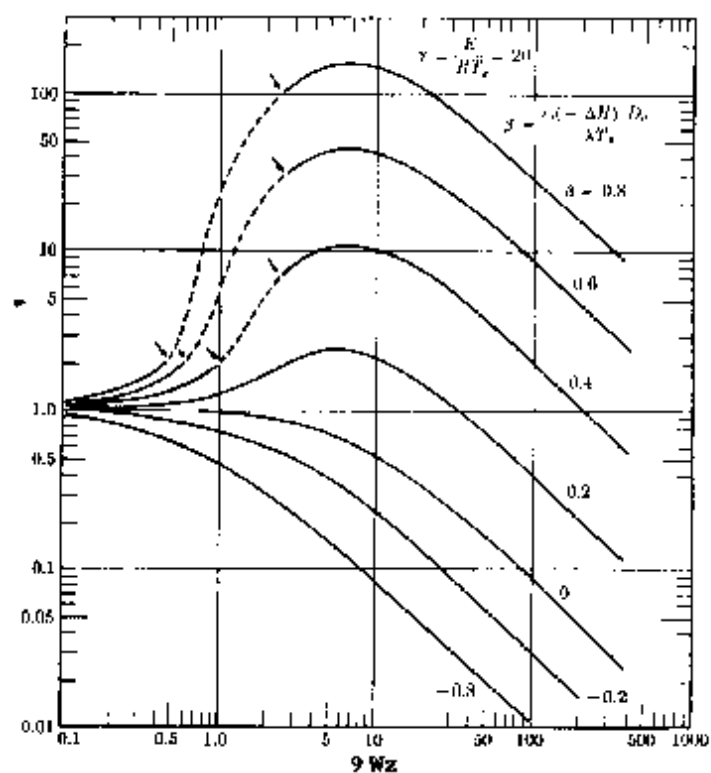
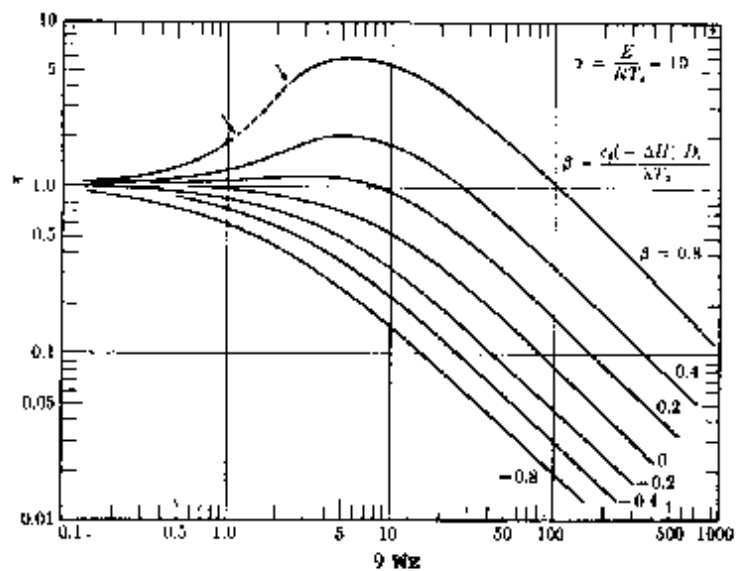
Sin resistencia:

$W_z = 0,15$

$L = 4,2E-05$
 $d_p = 0,000252 \text{ m}$
 $0,252147 \text{ mm}$

6408-60

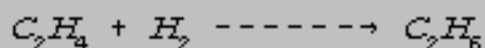
6/6



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Identificación de regímenes (r conocida)

Goto y Morita (1970) estudiaron la hidrogenación del etileno ($H = -138 \text{ kJ/mol}$) sobre un gránulo esférico aislado de catalizador ($d_p = 1,53 \text{ cm}$):



En una de las pruebas, utilizaron una alimentación consistente en el 20% de C_2H_4 y el 80% de H_2 , a 70°C y 1 atmósfera y encontraron:

$T_s = 113^\circ\text{C}$ (temperatura de la superficie de la partícula)

$T_c = 151^\circ\text{C}$ (temperatura del centro de la partícula)

$= 0,132$ (factor de efectividad)

¿Están estos valores de acuerdo con la teoría?

En caso contrario, ¿podría ser la resistencia de la película la causa del desacuerdo?

NOTAS:

Como se trabaja con hidrógeno en exceso, se puede suponer una reacción de primer orden respecto al C_2H_4 .

Datos del sistema:

$$-r_A = 3,64 \text{ mol/m}^3\text{s}$$

$$E = 74,5 \text{ kJ/mol}$$

$$D_e = 5,310^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$k_e = 0,162 \text{ W/ms}$$

$$h = h_{\text{conv.}} + h_{\text{rad.}} = 31,2 + 10,1 = 41,3 \text{ W/m}^2\text{K}$$

$$k_g = 0,1 \text{ m/s}$$

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Página 6](#)

$$\eta_{\text{teórico}} = 1,15$$

$$\eta_{\text{Exp.}} = 4,08$$

Valores totalmente discrepantes con el experimental,
pero no debido a la resistencia de la película, ya que
 $TE = 0,01$.

CQAC9-F1
116

Cálculo de la concentración de etileno en el gas:

Supuesto comportamiento ideal:

$$C_{Ag} = \frac{y_A P}{RT} = \frac{(0,20)(1)}{(0,082)(343)} = 7,11 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 7,11 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

$$\text{Siendo } \begin{cases} P = 1 \text{ atm} \\ T = 70 + 273 = 343 \text{ K} \\ R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \end{cases}$$

Las temperaturas de la superficie y del centro de la partícula se calculan mediante las ecuaciones:

$$T_s = T_g + \frac{(-\Delta H)(-r_s)L}{k} = 374 \text{ K} \quad (r_{\text{opt}} = 386 \text{ K})$$

$$T_c = T_s + \frac{De(-\Delta H)C_{As}}{k} = 377,2 \text{ K} \quad (r_{\text{opt}} = 424 \text{ K})$$

La discrepancia entre los valores calculados y los experimentales es ostensible.

T_c se ha calculado suponiendo que no existe resistencia en la fase gaseosa, es decir, $C_{As} = C_{Ag}$. Si existiese resistencia, $C_{As} < C_{Ag}$ y T_c sería aún menor, por lo que la existencia de dicha resistencia no justificaría la discrepancia de los resultados teóricos con la experimentación.

Respecto al factor de efectividad, aunque cabe esperar que tampoco coincida con la teoría, debido a las discrepancias ya observadas para las temperaturas, se calculará según las siguientes etapas:

CIAPR E1
2.8

- 1.) Cálculo de la concentración en la superficie del catalizador imponiendo que no hay resistencia al transporte externo (corrección con la temperatura):

Suponiendo aplicable la ecuación de estado de los gases ideales:

$$C_A T = \frac{P}{R} = \text{cte} \quad (\text{por } P = \text{cte})$$

Por lo que:

$$C_{Ag} T_g = C_{As} T_s$$

de donde:

$$C_{As} = C_{Ag} \left(\frac{T_g}{T_s} \right)$$

- 2.) Cálculo de la resistencia al transporte externo:

Si no hay resistencia:

$$-r_A = \frac{\text{kg}}{\text{L}} C_{Ag}$$

Por lo que la formación de resistencia debida al transporte externo será:

$$TE = \frac{(-r_A) L}{\text{kg } C_{Ag}}$$

En la tabla adjunta puede observarse que la resistencia al transporte externo es despreciable, tanto si se calcula con el valor de T_s teórico como si se utiliza el valor experimental.

En cualquier caso, podrá corregirse el valor de la concentración en la superficie mediante la ecuación:

$$C_{As}' = C_{As} (1 - TE)$$

3.) Cálculo de la influencia de la difusión interna:

Se obtiene el módulo de Weisz:

$$W_z = \frac{(-r_A) L^2}{D_e C_{As}'}$$

Como $W_z > 0,15$, será necesario obtener η_s a partir de las gráficas $\eta - W_z$ no isotermas, en función de los parámetros:

$$\beta = \frac{\Delta T_{max}}{T_s}$$

$$\gamma = \frac{E}{RT_s}$$

Utilizando las curvas para $\beta = 20$ se obtiene:

$$\eta_s = 0,4$$

Además que si se usan los valores experimentales de la temperatura el valor obtenido es:

$$\eta_s' = 0,9$$

4.) Cálculo del coeficiente cinético.

Una vez obtenido el factor de efectividad (a la temperatura de la superficie del catalizador, T_s), se puede calcular el coeficiente cinético como:

$$k_{T_s} = \frac{(-r_A)}{C_{As} \eta_s}$$

5.) Conexión del coeficiente cinético con la temperatura:

Suponiendo válida la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

Para dos temperaturas, T_g y T_s , se podrá poner:

$$\frac{k_{T_g}}{k_{T_s}} = \frac{e^{-\frac{E}{RT_g}}}{e^{-\frac{E}{RT_s}}}$$

de donde:

$$k_{T_g} = k_{T_s} e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_s} \right)}$$

6.) Corrección del factor de efectividad con la temperatura:

La ecuación de velocidad a la temperatura T_g será:

$$(-r_A) = k_{T_g} \eta_g C_{A_g}$$

de donde:

$$\eta_g = \frac{(-r_A)}{k_{T_g} C_{A_g}}$$

Se obtiene un valor teórico de 1,15, mientras que el valor utilizando las temperaturas experimentales asciende a 4,08, en absoluta discrepancia con el valor experimental, 0,132, por lo que será necesario recurrir a estudios adicionales para explicar estas discrepancias.

Clave problema: CQA08-61

$T_g = 343 \text{ K}$
 $C_{Ag} = 7,11 \text{ mol/m}^3$
 $d_p = 0,0153 \text{ m}$ $L = 0,00255 \text{ m}$
 $E = 74500 \text{ J/mol}$
 $R = 8,31 \text{ J/mol}^\circ\text{K}$

$-r$ mol/m ³ *s	ΔH J/mol	D_e m ² /s	k_e W/m ² *K	h W/m ² *K	k_g m/s
3,64	-138000	5,3E-07	0,162	41,3	0,1

Transporte externo						
Resultado	T_s	dT externo	C_{As}	%T.E.	C_{As}'	Influencia T.E.
Teórico	374,01	31	6,52	0,01	6,44	NO
Exptal.	375,00	43	6,32	0,01	6,24	NO

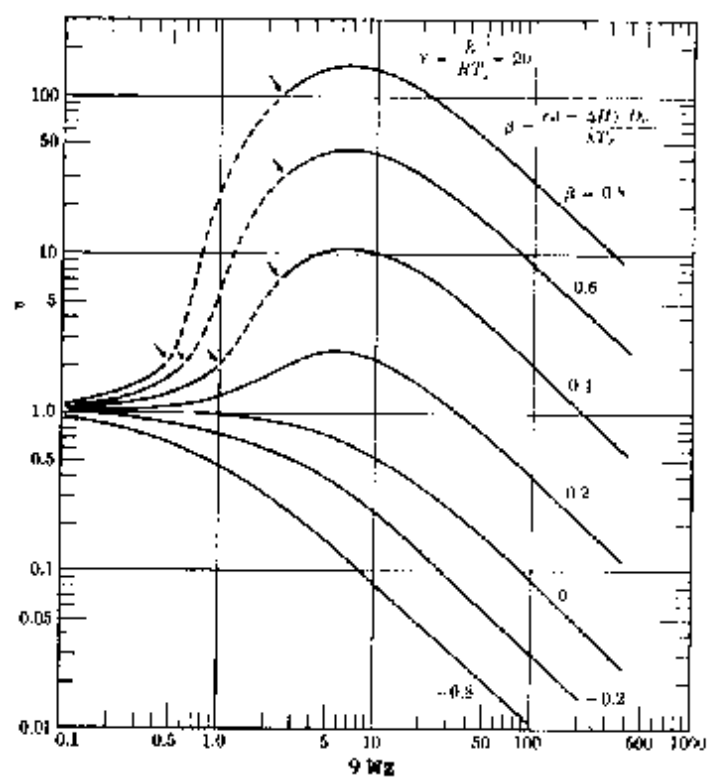
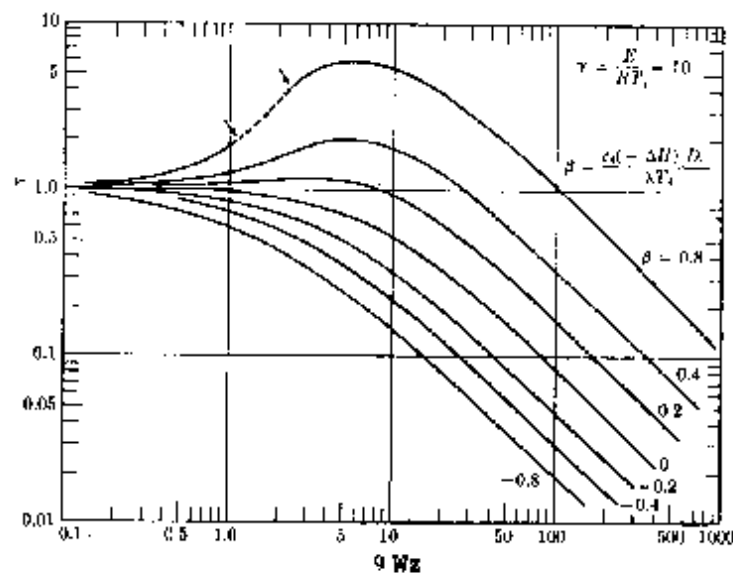
Difusión interna					
Resultado	Wz (f(L))	dT_{max}	T_{centro}	dT Interno	Influencia D.I.
Teórico	6,939658	2,91	376,92	NO	Si
Exptal.	7,162085	38,00	424,00	Si	Si

Temperatura interna					
Resultado	Efic.	Wz' $9*Wz$	Beta	Gamma	Efic. Gráfica
Teórico	Gráfica	62,45692	0,0	24	0,14
Exptal.	Gráfica	64,45832	0,1	23	0,25

Resultado	k_{Ts}	k_{Tg}	Ef_{Tg}
Teórico	3,874045	0,443472	1,15
Exptal.	2,304544	0,125332	4,08
		Exptal.:	0,132

28408-61

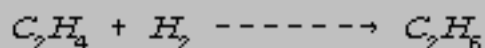
6/6



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Identificación de regímenes (r conocida)

Cunningham y cols. (1965) estudiaron la hidrogenación catalítica del etileno ($H = -136.800$ J/mol) :



Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor que se alimentaba con una mezcla gaseosa a 80°C y 1 atm , conteniendo un 14% de etileno y un 86% de hidrógeno. Puesto que se operaba con gran exceso de hidrógeno y la conversión final de etileno era inferior al 2%, se podía considerar la reacción de primer orden irreversible respecto al etileno. Para partículas esféricas con $d_p = 0,0127\text{ m}$, se obtuvo una velocidad de reacción de $1,810^{-3}\text{ mol } C_2H_4/\text{kgcats}$.

Teniendo en cuenta los siguientes datos:

$$\rho_s = 1.160\text{ kg/m}^3$$

$$D_e = 310^{-6}\text{ m}^2/\text{s}$$

$$k_e = 0,146\text{ W/ms}$$

$$k_g = 2\text{ m}^2\text{gas/m}^3\text{sólidos}$$

$$h = 57,3\text{ W/m}^2\text{K}$$

$$E = 74.500\text{ J/mol}$$

calcúlese el factor de efectividad del catalizador en las condiciones de operación.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Página 6](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$\eta g = 1,22$$

18A08-62
1/6

Cálculo de la concentración de etileno en el gas:

$$C_{Ag} = \frac{y_A P}{R T} = \frac{(0,14)(1)}{(0,082)(353)} = 4,05 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 4,05 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

$$\text{Siendo } \begin{cases} P = 1 \text{ atm} \\ T = 80 + 273 = 353 \text{ K} \\ R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \end{cases}$$

Para obtener el factor de efectividad, es necesario proceder al análisis de los factores que influyen sobre la velocidad de reacción observada, lo que se lleva a cabo según las siguientes etapas:

1.) Cálculo de la temperatura de la superficie del catalizador:

Utilizando unidades coherentes:

$$-r_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{cat} \cdot \text{s}} \right] = (-r_A') \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg cat} \cdot \text{s}} \right] \cdot \rho_s \left[\frac{\text{kg cat}}{\text{m}^3 \text{cat}} \right]$$

Luego:

$$T_s = T_g + \frac{(-\Delta H)(-r_A)L}{h}$$

Al ser partículas esféricas se considerará:

$$L = \frac{R}{3} = \frac{d_p}{6}$$

Se obtiene:

$$T_s = 363,55 \text{ K}$$

$$\Delta T_{\text{ext}} = 366,55 - 353 = 10,55 \text{ K}$$

- 2.) Cálculo de la concentración en la superficie del catalizador suponiendo que no hay resistencia del transporte externo (corrección con la temperatura):

Suponiendo aplicable la ecuación de estado de los gases ideales:

$$C_A T = \frac{P}{R} = \text{cte} \quad (\text{por ser } P = \text{cte})$$

Por lo que:

$$C_{A5} T_5 = C_{A5} T_5$$

de donde:

$$C_{A5} = C_{A5} \left(\frac{T_5}{T_5} \right) = 3,93 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

- 3.) Cálculo de la resistencia al transporte externo:

Si no hay resistencia, utilizando unidades coherentes:

$$-r_A = k_g C_{A5}$$

Por lo que la fracción de resistencia debida al transporte externo será:

$$TE = \frac{-r_A}{k_g C_{A5}} = 0,26$$

Después la resistencia que opone la película externa a la reacción química será:

$$RQ = 1 - TE$$

y el valor corregido de la concentración en la superficie del catalizador será:

$$C_{A5}' = C_{A5} (1 - TE) = 2,92 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

4.) Cálculo de la influencia de la difusión interna:

Se obtiene el módulo de Weisz:

$$W_2 = \frac{(-r_A) L^2}{D_e C_{As}'} = 1,07$$

y el gradiente máximo en el interior de la partícula:

$$\Delta T_{max} = \frac{D_e (-\Delta H) C_{As}'}{k_e} = 8,2 \text{ K}$$

Como $W_2 > 0,15$ será necesario obtener η_s a partir de las gráficas η - W_2 no isotermas, en función de los parámetros:

$$\beta = \frac{\Delta T_{max}}{T_s} = 0,02$$

$$f = \frac{E}{R T_s} = 25$$

Como $\beta \approx 0$, se utilice la curva isoterma o cualquiera de las no isotermas, sin importar el valor de f .

Teniendo en cuenta que estas gráficas reflejan los valores de ηW_2 , se obtiene, para $\eta W_2 = 9,61$

$$\eta_s = 0,6$$

5.) Cálculo del coeficiente cinético:

Una vez obtenido el factor de efectividad (y la temperatura de la superficie del catalizador, T_s), se puede calcular el coeficiente cinético como:

$$k_{T_s} = \frac{(-r_A)}{C_{As}' \eta_s} = 0,885 \text{ s}^{-1}$$

6.) Corrección del coeficiente cinético con la temperatura:

Suponiendo válida la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

Para dos temperaturas, T_g y T_s , se podrá poner:

$$\frac{k_{Tg}}{k_{Ts}} = \frac{e^{-\frac{E}{RT_g}}}{e^{-\frac{E}{RT_s}}}$$

de donde:

$$k_{Tg} = k_{Ts} e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_s} \right)} = 0,42 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{siendo } R = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

7.) Corrección del factor de efectividad con la temperatura:

La ecuación de velocidad a la temperatura T_g será:

$$(-r_A) = k_{Tg} \eta_g C_{Ag}$$

de donde:

$$\eta_g = \frac{(-r_A)}{k_{Tg} C_{Ag}} = 1,22$$

Clave problema: CQA08-62

$T_g = 353 \text{ K}$
 $C_{Ag} = 4,05 \text{ mol/m}^3$
 $d_p = 0,0127 \text{ m}$
 $-r' = 0,0018 \text{ mol/kgcat}\cdot\text{s}$
 $E = 74500 \text{ J/mol}$
 $R = 8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$
 $L = 0,002117 \text{ m}$
 $\rho = 1160 \text{ kg/m}^3$

$-r$ mol/m ³ ·s	ΔH J/mol	D_e m ² /s	k_e W/m ² ·K	h W/m ² ·K	k_g s ⁻¹
2,088	-136800	3E-06	0,146	57,3	2

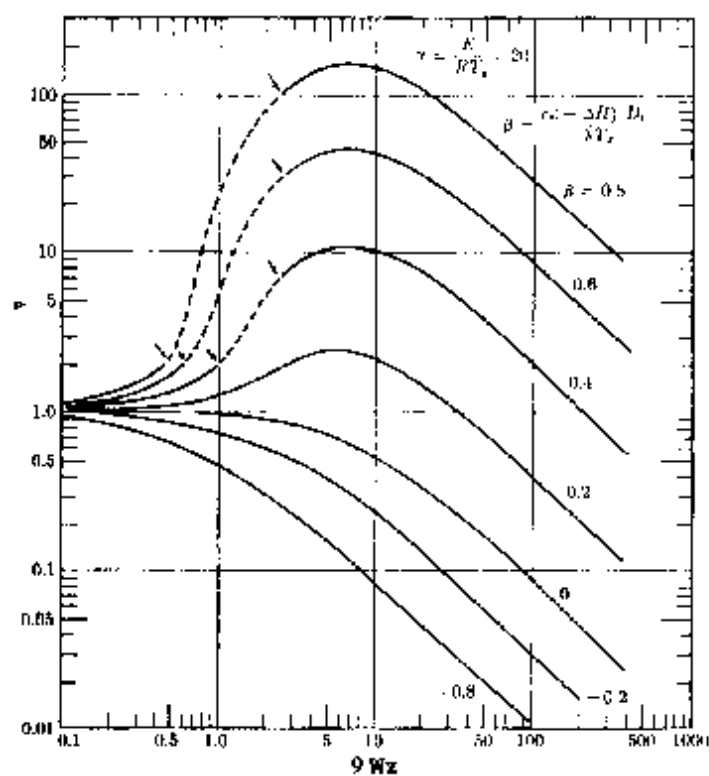
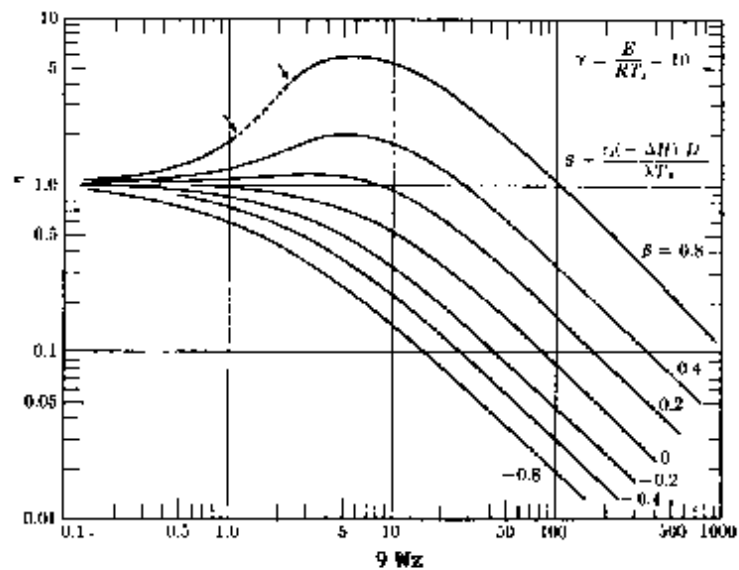
T_s	Transporte externo dT_{externo}	C_{As}	%T.E.	C_{As}'	Influencia T.E.
363,55	NO	3,932455	0,26	2,918756	Si

W_z (f(L))	dT_{max}	T_{centro}	dT_{Interno}	Influencia D.I.
1,068357	8,20	371,76	NO	Si

Efic.	W_z' $g \cdot W_z$	Beta	Gamma	Efic. Gráfica
Gráfica	9,615214	0,02	25	0,6

k_{Ts}	k_{Tg}	Ef_{Tg}
8,85E-01	4,23E-01	1,22

5408-62
6/b



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Identificación de regímenes (r conocida)

Se ha realizado una experiencia para medir la velocidad de desaparición de **A**, de primer orden, utilizando partículas esféricas de un determinado catalizador, disponiéndose de los siguientes datos:

Para las partículas esféricas: $d_p = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

$D_e = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$

$k_e = 0,4 \text{ kcal}/\text{hmK}$

Para la película gaseosa: $k_g = 300 \text{ m}/\text{s}$

$h = 40 \text{ kcal}/\text{hm}^2\text{K}$

Para la reacción: $H = -40 \text{ kcal}/\text{mol}$ (exotérmica)

$C_{Ag} = 20 \text{ mol}/\text{m}^3$ (a 1 atm y 336 °C)

$-r_A = 10^5 \text{ mol}/\text{m}^3\text{s}$

a) ¿Es presumible que la resistencia al transporte externo afecte a la velocidad? ¿Existe variación de temperatura a través de la película gaseosa?

b) ¿Se ha realizado esta experiencia en régimen de fuerte resistencia a la difusión en los poros? ¿Existe variación de temperatura en el interior de la partícula?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

a.) $TE = 0,01$

La resistencia al transporte externo no ha de afectar significativamente a la velocidad.

b.) $Wz = 17,16$

La experiencia si se ha realizado en régimen de fuerte resistencia a la difusión en los poros. No obstante, la variación de la temperatura en el interior de las partículas es completamente inapreciable.

si la partícula es esférica:

$$L = \frac{R}{3} = \frac{d_p}{6} = \frac{2,4 \cdot 10^{-3}}{6} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ m}$$

a.) El análisis de la posible resistencia al transporte externo se hace según las siguientes etapas:

1.) Cálculo de la temperatura en la superficie del catalizador:

$$T_s = T_g + \frac{(-\Delta H)(-r_A)L}{h} = 649 \text{ K}$$

$$\text{siendo } T_g = 336 + 273 = 609 \text{ K}$$

$$\text{Por tanto: } \Delta T_{\text{ext}} = 649 - 609 = 40 \text{ K}$$

Es decir, existe un importante gradiente de temperatura a través de la película.

2.) Cálculo de la concentración en la superficie del catalizador, suponiendo que no hay resistencia del transporte externo (corrección con la temperatura):

Suponiendo aplicable la ecuación de estado de los gases ideales:

$$C_A T = \frac{P}{R} = \text{cte} \quad (\text{por ser } P \text{ cte})$$

por lo que:

$$C_{A,g} T_g = C_{A,s} T_s$$

de donde:

$$C_{A,s} = C_{A,g} \left(\frac{T_g}{T_s} \right) = 18,77 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

3.) Cálculo de la resistencia al transporte externo:

Si no hay resistencia:

$$-r_A = \frac{kg}{L} \text{ kg}$$

Por lo que la fracción de resistencia debido al transporte externo será:

$$TE = \frac{(-r_A)L}{kg \text{ kg}} = 0,01$$

Puede observarse que la resistencia al transporte externo es inferior al 1%, por lo que no es presumible que afecte a la velocidad.

En estas condiciones, la resistencia que opone la película externa a la reacción química será:

$$RD = 1 - TE$$

y el valor corregido de la concentración en la superficie del catalizador será:

$$C_{A5}' = C_{A5}(1 - TE) = 18,64 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

b.) El análisis de la resistencia a la difusión en los poros se hace obteniendo el módulo de Weisz:

$$Wz = \frac{(-r_A)L^2}{De C_{A5}'} = 17,16$$

Como $Wz > 7$, puede afirmarse que la experiencia se ha realizado en régimen de fuerte resistencia a la difusión en los poros.

El gradiente máximo de temperatura en el interior de la partícula se calcula de la forma:

$$\Delta T_{\text{max}} = \frac{De (-\Delta H) C_{A5}'}{ke} = 0,09 \text{ K}$$

06408-63

3/4

es decir, la variación de temperatura en el interior de la partícula es completamente despreciable.

CQA08-63

4/4

Clave problema: CQA08-63

$T_g = 609 \text{ K}$
 $C_{Ag} = 20 \text{ mol/m}^3$
 $d_p = 0,0024 \text{ m}$ $L = 0,0004 \text{ m}$

$-r$ mol/m ³ *h	ΔH kcal/mol	D_e m ² /h	k_e kcal/h*m*	h kcal/h*m ²	k_g m/h
100000	-40	5E-05	0,4	40	300

Transporte externo						
T_s	dT_{ext}	dT_{ext}	C_{As}	%T.E.	C_{As}'	Influencia T.E.
+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
649,00	40	Si	18,77	0,01	18,64	NO

Difusión interna				
Wz (f(L))	dT_{max}	T_{centro}	dT_{int}	Influencia D.I.
+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
17,16534	0,09	649,09	NO	Si

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Identificación de regímenes (k conocida)

Se planea un experimento consistente en una reacción de primer orden en un reactor relleno de gránulos de catalizador poroso de 6 mm ($L = 10^{-3}$ m):



En el punto del reactor donde $C_{Ag} = 100 \text{ mol/m}^3$, hallar, para cada uno de los casos cuyas características se muestran en la tabla:

- 1) Si la velocidad de reacción se verá afectada por fenómenos no isotérmicos, es decir, determinar la temperatura en la superficie y en el centro de los gránulos del catalizador.
- 2) Si la resistencia a la difusión en los poros o bien la resistencia de la película gaseosa, o ambas, afectan a la velocidad de reacción.
- 3) El factor de efectividad, η , basado en un gránulo isotérmico a T_s .
- 4) La velocidad de reacción a la temperatura T_s .

Apartado	T_g (K)	H (kJ/mol)	E (kJ)	k_s (s ⁻¹)	D_e (m ² /s)	k_e (W/mK)	h (W/m ² K)	k_g (m/s)
a)	500	-10	167	0,01	10^{-6}	10^{-2}	10^2	0,1
b)	1000	-100	335	100	10^{-6}	0,1	10^7	3
c)	500	-10	167	100	10^{-8}	10^{-2}	10^4	10

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Página 6](#)

- a.) 1.) $T_S = 500$
 $T_C = 600$
- 2.) Res. difusión: NO
Res. película gas: NO
- 3.) $\eta_S = 1$
- 4.) $-r_A = 1$
- b.) 1.) $T_S = 1.000$
 $T_C = 1.000$
- 2.) Res. difusión: SI
Res. película gas: NO
- 3.) $\eta_S = 0,3$
- 4.) $-r_A = 3.000$
- c.) 1.) $T_S = 500$
 $T_C = 501$
- 2.) Res. difusión: SI
Res. película gas: NO
- 3.) $\eta_S = 0,01$
- 4.) $-r_A = 100$

1) Para estudiar los fenómenos no isotérmicos, se calcula en primer lugar la temperatura en la superficie del catalizador imponiendo despreciable la resistencia del transporte externo.

Como punto de partida se impone $T_s = T_g$ y se calcula el número de Thiele:

$$Th = L \sqrt{\frac{k_s}{D}}$$

Si $Th < 0,4$ ($\eta = 1$), no existirá gradiente de temperatura en el interior de la partícula. En caso contrario, se obtendrá η a partir de los gráficos $\eta - Th$ no isotermos, en función de los parámetros:

$$\beta = \frac{(-\Delta H) D_e C_{AS}}{k_e T_s} = \frac{\Delta T_{max}}{T_s}$$

$$\gamma = \frac{E}{RT_s}$$

siendo $C_{AS} = C_{Ag}$, ya que se supone despreciable la resistencia del transporte externo.

La temperatura en el centro de la partícula se calcula mediante la ecuación:

$$T_c = T_s + \Delta T_{max}$$

Si $Th > 4$ y $\beta = 0$, se podrá calcular η mediante la ecuación:

$$\eta_s = \frac{1}{Th}$$

La temperatura supuesta se ratifica utilizando la ecuación:

$$T_s = T_g + \frac{\eta_s k_s C_{AS} (-\Delta H) L}{h}$$

Si el valor encontrado para T_s coincide con el supuesto, pueden ser abordados los cálculos posteriores; en caso contrario se supone una nueva temperatura, $T_s \neq T_g$, y se corrigen k_s y C_{AS} considerando que se cumplen la ecuación de Arrhenius y la ecuación de estado de los gases ideales, es decir:

$$(k_s)_{T_s} = (k_s)_{T_g} e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_g} \right)}$$

$$C_{AS} = C_{Ag} \left(\frac{T_g}{T_s} \right)$$

Se vuelven a repetir todos los cálculos anteriores hasta lograr obtener un valor de T_s que satisfaga todas las ecuaciones.

2) Los valores obtenidos para el factor de efectividad ponen de manifiesto la posible existencia de la difusión en los poros. Para estudiar la influencia del transporte externo, se obtendrá la fracción de resistencia al transporte externo mediante la ecuación:

$$TE = \frac{1}{\frac{k_g}{k_s L \eta_s} + 1}$$

Si su valor exige consideración, será necesario recalcular C_{AS} , lo que se realiza mediante la expresión:

$$C_{AS} = \frac{C_{Ag}}{\frac{k_s L \eta_s}{k_g} + 1}$$

siendo necesario recalcular todos los valores anteriores para obtener un nuevo valor de η_s .

3.) El factor de efectividad se obtiene cuando se consigue ajustar los valores de T_s y C_{AS} a todos los cálculos.

4.) Obtenido el factor de efectividad, la velocidad de reacción se obtiene mediante la ecuación:

$$-r_{AS} = (k_s)_{T_s} \eta_s C_{AS}$$

En las tablas adjuntas se muestran los resultados de los cálculos realizados, observándose, en su caso, los valores cuya obtención ha requerido tanteo.

Clave problema: CQA08-64

$C_{Ag} = 100 \text{ mol/m}^3$
 $L = 0,001 \text{ m}$
 $R = 8,31 \text{ J/mol}^{\circ}\text{K}$

Apartado	T_g K	ΔH J/mol	E J/mol	k s^{-1}
a)	500	-10000	167000	0,01
b)	1000	-100000	335000	100
c)	500	-10000	167000	100

Apartado	D_e m^2/s	k_e $W/m^{\circ}\text{K}$	h $W/m^2^{\circ}\text{K}$	k_g m/s
a)	1E-06	0,01	100	0,1
b)	1E-06	0,1	10000000	9
c)	1E-08	0,01	10000	10

Temperaturas y concentraciones

Apartado	$T_s = T_g$ (tanteo)	k_{Ts}	$C_{As} = C_{\infty}$ (tanteo)	C_{As} (a T_s)	dT máximo	T_{centro}
a)	500	0,01	100	100	100	600
b)	1000	100	100	100	100	1100
c)	500	100	100	100	1	501

Factor de efectividad

Apartado	Th	$3 \cdot Th$	Efic.	Beta	Gamma	Ef. Gráfica
a)	0,1	0,3	1	0,2	40	1
b)	10	30	Gráfica	0,1	40	0,3
c)	100	300	0,01	0,0	40	0,01

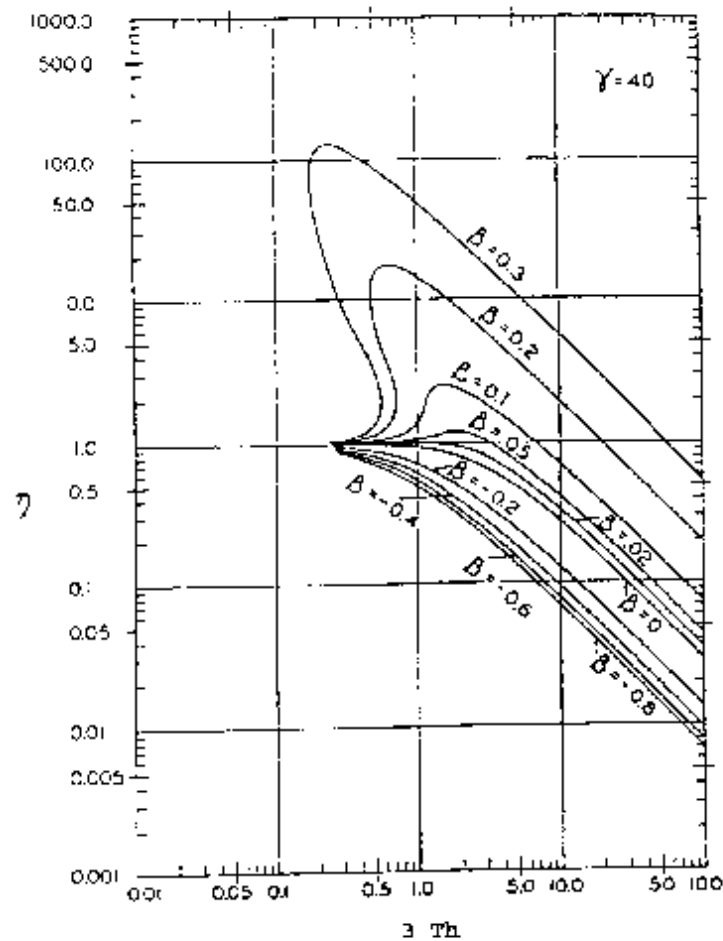
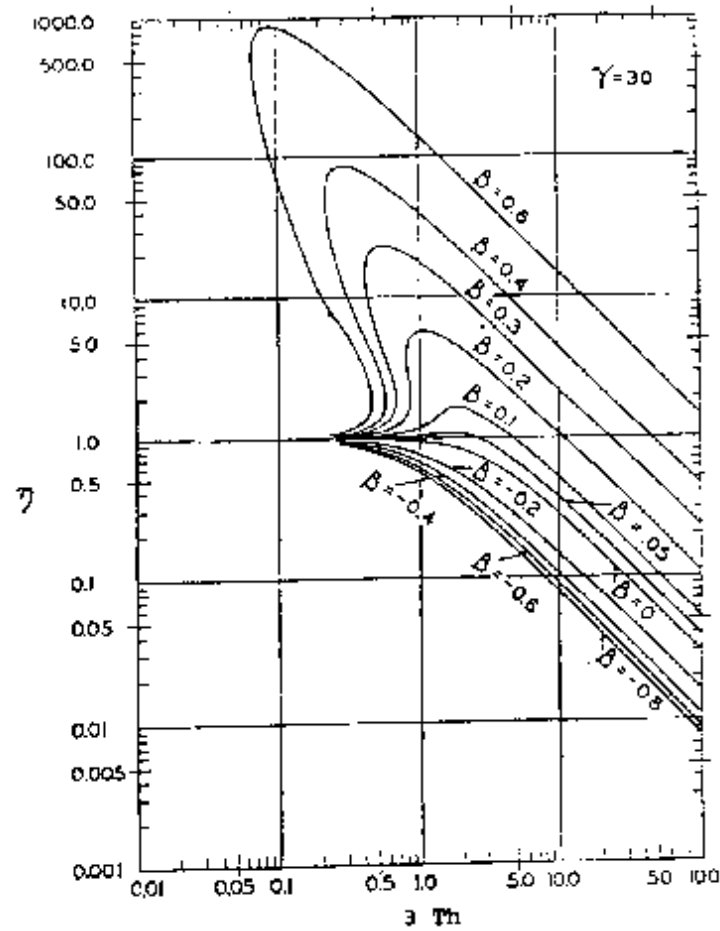
Clave problema: CQA08-64

Ratificación de temperatura					
Apartado	dT externo	T _{s'} (tanteo)	T _s (inicial)	Seguir	-r _A
-----	+++++	+++++	+++++	=====	+++++
a)	0,1	500	500	FIN	1
b)	0,03	1.000	1000	FIN	3000
c)	0,1	500	500	FIN	100

Transporte externo						
Apartado	T.E. (%)	T.E. Influye	dT externo	TE y dTex ¿AMBOS	C _{As} Tanteo	C _{As} Inicial
-----	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	0,00	No	No	No	99,99	100
b)	0,01	No	No	No	99,01	100
c)	0,00	No	No	No	99,99	100

2AC8-64

6/6



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Identificación de regímenes (k conocida)

Se planea un experimento consistente en una reacción de primer orden en un reactor relleno de gránulos de catalizador poroso de 6 mm ($L = 10^{-3}$ m):



En el punto del reactor donde $C_{Ag} = 100 \text{ mol/m}^3$, hallar, para cada uno de los casos cuyas características se muestran en la tabla:

- 1) Si la velocidad de reacción se verá afectada por fenómenos no isotérmicos, es decir, determinar la temperatura en la superficie y en el centro de los gránulos del catalizador.
- 2) Si la resistencia a la difusión en los poros o bien la resistencia de la película gaseosa, o ambas, afectan a la velocidad de reacción.
- 3) El factor de efectividad, η , basado en un gránulo isotérmico a T_s .
- 4) La velocidad de reacción a la temperatura T_s .

Apartado	T_g (K)	H (kJ/mol)	E (kJ)	k_s (s ⁻¹)	D_e (m ² /s)	k_e (W/mK)	h (W/m ² K)	k_g (m/s)
a)	1000	-10	335	0,01	10^{-6}	10^{-2}	10^2	1
b)	1000	-10	251	6	$6 \cdot 10^{-6}$	10^{-2}	10^7	100
c)	1000	+1	335	100	10^{-10}	10^{-2}	10^2	0,1

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Página 6](#)

a.) 1.) $T_S = 1.000$
 $T_C = 1.100$

3.) $\eta_S = 1$

2.) Res. difusión: SI'
Res. película gas: NO

4.) $-r_A = 1$

b.) 1.) $T_S = 1.000$
 $T_C = 1.600$

3.) $\eta_S = 40$

2.) Res. difusión: SI'
Res. película gas: NO

4.) $-r_A = 24.000$

c.) 1.) $T_S = 1.000$
 $T_C = 999,999$

3.) $\eta_S = 0,001$

2.) Res. difusión: SI'
Res. película gas: NO

4.) $-r_A = 10$

1) Para estudiar los fenómenos no isoterminos, se calculará en primer lugar la temperatura en la superficie del catalizador imponiendo despreciable la resistencia del transporte externo.

Como punto de partida se supone $T_s = T_g$ y se calcula el número de Thiele:

$$Th = L \sqrt{\frac{k_s}{D_e}}$$

Si $Th < 0,4$ ($\eta = 1$), no existirá gradiente de temperatura en el interior de la partícula. En caso contrario, se obtendrá η a partir de los gráficos $\eta - Th$ no isoterminos, en función de los parámetros:

$$\beta = \frac{(-\Delta H) D_e C_{As}}{k_e T_s} = \frac{\Delta T_{max}}{T_s}$$

$$\gamma = \frac{E}{RT_s}$$

siendo $C_{As} = C_{Ag}$, ya que se supone despreciable la resistencia del transporte externo.

La temperatura en el centro de la partícula se calcula mediante la ecuación:

$$T_c = T_s + \Delta T_{max}$$

Si $Th > 4$ y $\beta = 0$, se podrá calcular η mediante la ecuación:

$$\eta_s = \frac{1}{Th}$$

La temperatura supuesta se ratifica utilizando la ecuación:

$$T_s = T_g + \frac{\eta_s k_s C_{As} (-\Delta H) L}{h}$$

Si el valor encontrado para T_s coincide con el supuesto, pueden ser abordados los cálculos posteriores; en caso contrario se supone una nueva temperatura, $T_s \neq T_g$, y se corrigen k_s y C_{AS} considerando que se cumplen la ecuación de Arrhenius y la ecuación de estado de los gases ideales, es decir:

$$(k_s)_{T_s} = (k_s)_{T_g} e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_g} \right)}$$

$$C_{AS} = C_{Ag} \left(\frac{T_g}{T_s} \right)$$

Se vuelve a repetir todos los cálculos anteriores hasta lograr obtener un valor de T_s que satisfaga todas las ecuaciones.

2) Los valores obtenidos para el factor de efectividad ponen de manifiesto la posible existencia de la difusión en los poros. Para estudiar la influencia del transporte externo, se obtendrá la fracción de resistencia al transporte externo mediante la ecuación:

$$TE = \frac{1}{\frac{k_g}{k_s L \eta_s} + 1}$$

Si su valor exige consideración, será necesario recalcular C_{AS} , lo que se realiza mediante la expresión:

$$C_{AS} = \frac{C_{Ag}}{\frac{k_g}{k_s L \eta_s} + 1}$$

siendo necesario recalcular todos los valores anteriores para obtener un nuevo valor de η_s .

3.) El factor de efectividad se obtiene cuando se convergen ajustar los valores de T_s y CAs a todos los cálculos.

4.) Obtenido el factor de efectividad, la velocidad de reacción se obtiene mediante la ecuación:

$$-r_{As} = (k_s)_{T_s} \eta_s CAs$$

En las tablas adjuntas se muestran los resultados de los cálculos realizados, observándose, en su caso, los valores cuya obtención ha requerido tanteo.

C&A08-65
4/6

Clave problema: CQA08-65

C_{Ag} = 100 mol/m³
L = 0,001 m
R = 8,31 J/mol*K

Apartado	T _g K	deltaH J/mol	E J/mol	k s ⁻¹
a)	1000	-10000	335000	0,01
b)	1000	-10000	251000	6
c)	1000	1000	335000	100

Apartado	D _e m ² /s	k _e W/m*K	h W/m ² *K	k _g m/s
a)	1E-06	0,01	100	1
b)	6E-06	0,01	10000000	100
c)	1E-10	0,01	100	0,1

Temperaturas y concentraciones

Apartado	T _s = T _g (tanteo)	k _{Ts}	C _{As} =C _g (tanteo)	C _{As} (a T _s)	dT máximo	T _{centro}
a)	1000	0,01	100	100	100	1100
b)	1000	6	100	100	600	1600
c)	1000	100	100	100	-0,001	999,999

Factor de efectividad

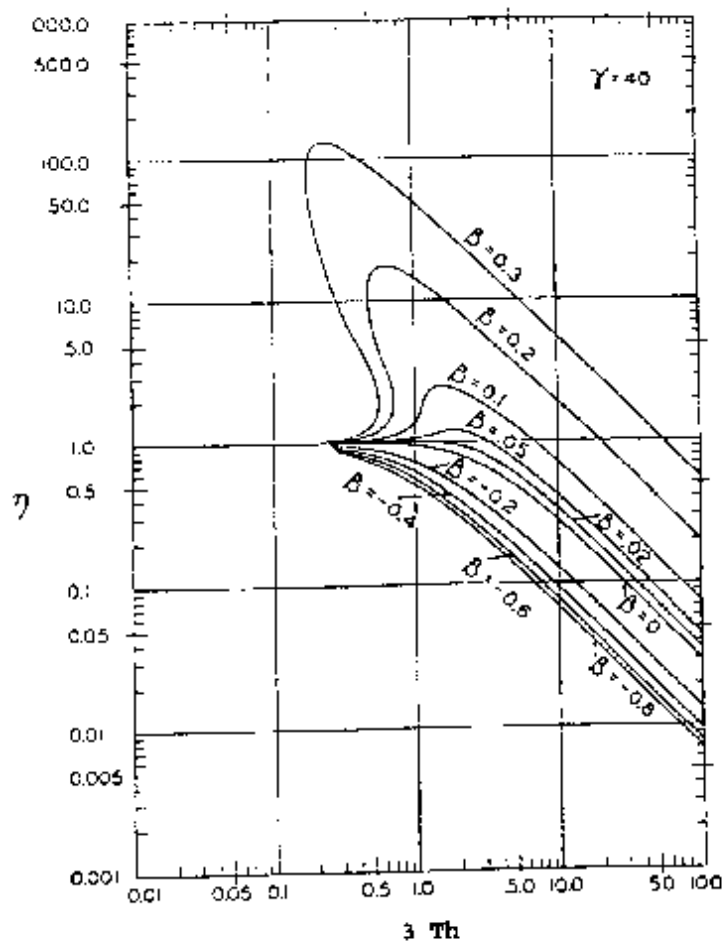
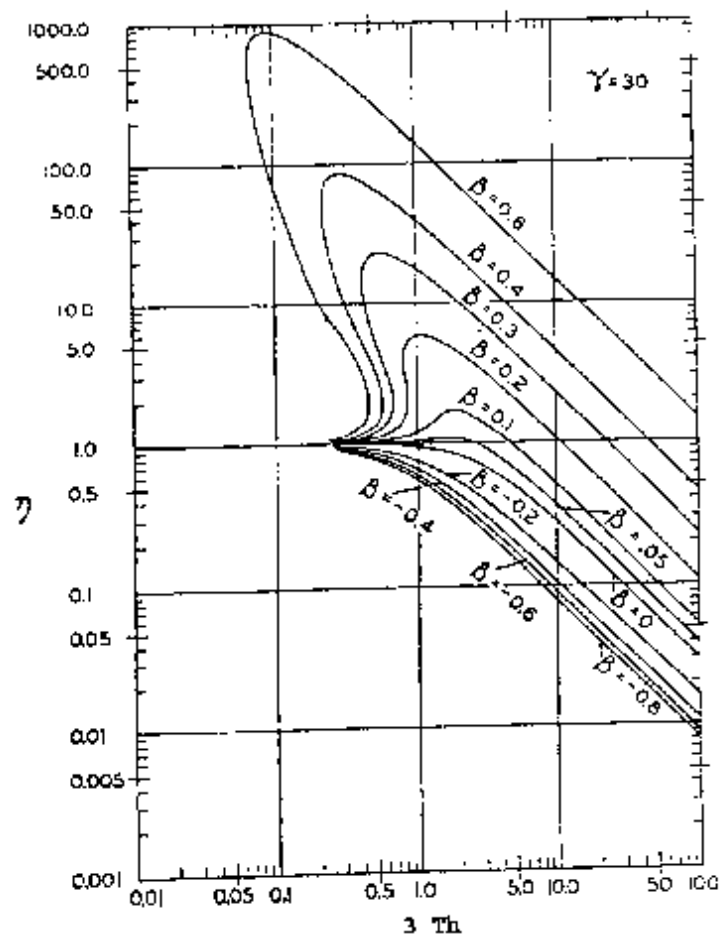
Apartado	Th	3*Th	Efic.	Beta	Gamma	Ef. Gráfica
a)	0,1	0,3	1	0,1	40	1
b)	1	3	Gráfica	0,6	30	40
c)	1000	3000	0,001	-0,0	40	0,001

Clave problema: CQA08-65

Ratificación de temperatura					
Apartado	dT externo	T_s' (tanteo)	T_s (inicial)	Seguir	-r_A
-----	+++++	+++++	+++++	=====	+++++
a)	0,1	1.000	1000	FIN	1
b)	0,024	1.000	1000	FIN	24000
c)	-0,1	1.000	1000	FIN	10

Transporte externo						
Apartado	T.E. (%)	T.E. Influye	dT externo	TE y dTex ¿AMBOS	C_As Tanteo	C_As Inicial
-----	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	0,00	No	No	No	100,00	100
b)	0,00	No	No	No	99,76	100
c)	0,00	No	No	No	99,90	100

2408-65
4/6



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Identificación de regímenes (k conocida)

Se planea un experimento consistente en una reacción de primer orden en un reactor relleno de gránulos de catalizador poroso de 6 mm ($L = 10^{-3}$ m):



En el punto del reactor donde $C_{Ag} = 100 \text{ mol/m}^3$, hallar, para cada uno de los casos cuyas características se muestran en la tabla:

- 1) Si la velocidad de reacción se verá afectada por fenómenos no isotérmicos, es decir, determinar la temperatura en la superficie y en el centro de los gránulos del catalizador.
- 2) Si la resistencia a la difusión en los poros o bien la resistencia de la película gaseosa, o ambas, afectan a la velocidad de reacción.
- 3) El factor de efectividad, η , basado en un gránulo isotérmico a T_s .
- 4) La velocidad de reacción a la temperatura T_s .

Apartado	T_g (K)	H (kJ/mol)	E (kJ)	k_s (s ⁻¹)	D_e (m ² /s)	k_e (W/mK)	h (W/m ² K)	k_g (m/s)
a)	500	-10	167	100	10^{-6}	10^{-2}	10^6	10
b)	1000	+10	251	6	$6 \cdot 10^{-6}$	10^{-2}	10^4	1
c)	1000	-1	167	10^4	10^{-8}	10^{-2}	10^2	1

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Página 6](#)

a.) 1.) $T_s = 500$
 $T_c = 600$

3.) $\eta_s = 0,7$

2.) Res. difusión: Si'
Res. película gas: NO

4.) $-r_A = 7.000$

b.) 1.) $T_s = 1.000$
 $T_c = 400$

3.) $\eta_s = 0,3$

2.) Res. difusión: Si'
Res. película gas: NO

$-r_A = 180$

c.) 1.) $T_s = 1.000$
 $T_c = 1.000,1$

3.) $\eta_s = 0,001$

2.) Res. difusión: Si'
Res. película gas: NO

4.) $-r_A = 1.000$

1) Para estudiar las fenómenos no isotérmicos, se calculará en primer lugar la temperatura en la superficie del catalizador imponiendo despreciable la resistencia del transporte externo.

Como punto de partida se supone $T_s = T_g$ y se calcula el módulo de Thiele:

$$Th = L \sqrt{\frac{k_s}{D_e}}$$

Si $Th < 0,4$ ($\eta = 1$), no existirá gradiente de temperatura en el interior de la partícula. En caso contrario, se obtendrá η a partir de los gráficos $\eta - Th$ no isotérmicos, en función de los parámetros:

$$\beta = \frac{(-\Delta H) D_e C_{As}}{k_c T_s} = \frac{\Delta T_{max}}{T_s}$$

$$\gamma = \frac{E}{RT_s}$$

siendo $C_{As} = C_{Ag}$, ya que se supone despreciable la resistencia del transporte externo.

La temperatura en el centro de la partícula se calcula mediante la ecuación:

$$T_c = T_s + \Delta T_{max}$$

Si $Th > 4$ y $\beta = 0$, se podrá calcular η mediante la ecuación:

$$\eta_s = \frac{1}{Th}$$

La temperatura supuesta se ratifica utilizando la ecuación:

$$T_s = T_g + \frac{\eta_s k_s C_{As} (-\Delta H) L}{h}$$

Si el valor encontrado para T_s coincide con el supuesto, pueden ser abordados los cálculos posteriores; en caso contrario se supone una nueva temperatura, $T_s \neq T_g$, y se corrigen k_s y C_{AS} considerando que se cumplen la ecuación de Arrhenius y la ecuación de estado de los gases ideales, es decir:

$$(k_s)_{T_s} = (k_s)_{T_g} e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_g} \right)}$$

$$C_{AS} = C_{Ag} \left(\frac{T_g}{T_s} \right)$$

Se vuelven a repetir todos los cálculos anteriores hasta lograr obtener un valor de T_s que satisfaga todas las ecuaciones.

2) Los valores obtenidos para el factor de efectividad ponen de manifiesto la posible existencia de la difusión en los poros. Para estudiar la influencia del transporte externo, se obtendrá la fracción de resistencia al transporte externo mediante la ecuación:

$$TE = \frac{1}{\frac{k_g}{k_s L \eta_s} + 1}$$

Si su valor exige consideración, será necesario recalcular C_{AS} , lo que se realiza mediante la expresión:

$$C_{AS} = \frac{C_{Ag}}{\frac{k_g}{k_s L \eta_s} + 1}$$

siendo necesario recalcular todos los valores anteriores para obtener un nuevo valor de η_s .

3.) El factor de eficiencia se obtiene cuando se consigue ajustar los valores de T_s y C_{AS} a todos los cálculos.

4.) Obtenido el factor de eficiencia, la velocidad de reacción se obtiene mediante la ecuación:

$$-r_{AS} = (k_s)_{T_s} \eta_s C_{AS}$$

En las tablas adjuntas se muestran los resultados de los cálculos realizados, observándose, en su caso, los valores cuya obtención ha requerido tanteo.

Clave problema: CQA08-66

C_{Ag} = 100 mol/m³
L = 0,001 m
R = 8,31 J/mol*K

Apartado	T _g K	deltaH J/mol	E J/mol	k s ⁻¹
a)	500	-10000	167000	100
b)	1000	10000	251000	6
c)	1000	-1000	167000	10000

Apartado	D _e m ² /s	k _e W/m*K	h W/m ² *K	k _g m/s
a)	1E-06	0,01	1000000	10
b)	6E-06	0,01	10000	1
c)	1E-08	0,01	100	1

Temperaturas y concentraciones

Apartado	T _s = T _g (tanteo)	k _{ts}	C _{As} = C _g (tanteo)	C _{As} (a T _s)	dT máximo	T _{centro}
	=====	+++++	=====	+++++	+++++	+++++
a)	500	100	100	100	100	600
b)	1000	6	100	100	-600	400
c)	1000	10000	100	100	0,1	1000,1

Factor de efectividad

Apartado	Th	3*Th	Efic.	Beta	Gamma	Ef. Gráfica
	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	10	30	Gráfica	0,2	40	0,7
b)	1	3	Gráfica	-0,6	30	0,3
c)	1000	3000	0,001	0,0	20	0,001

CQA08-66
5/6

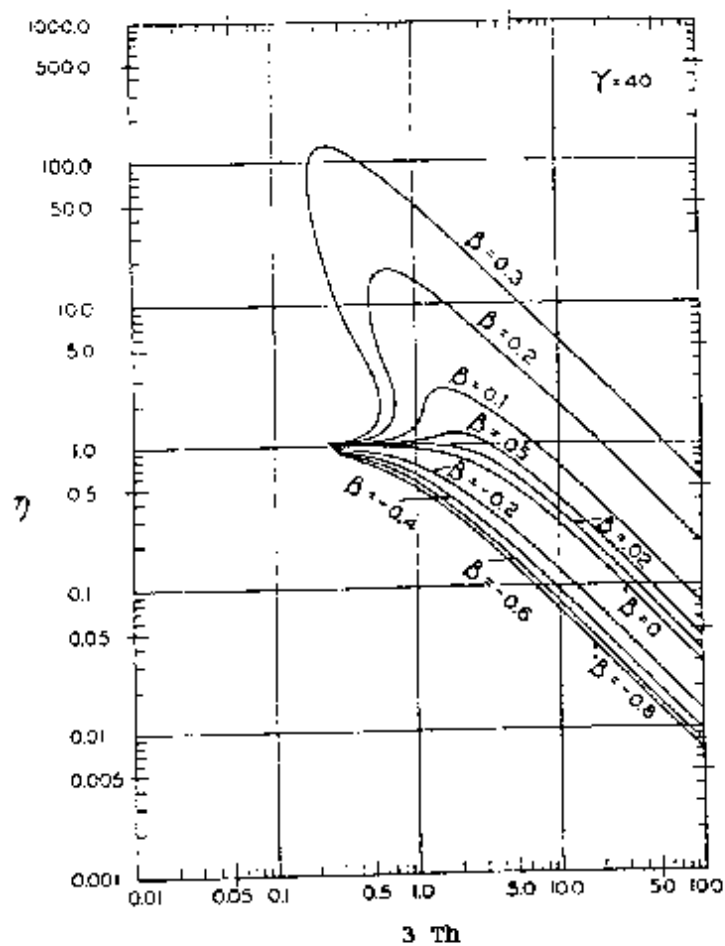
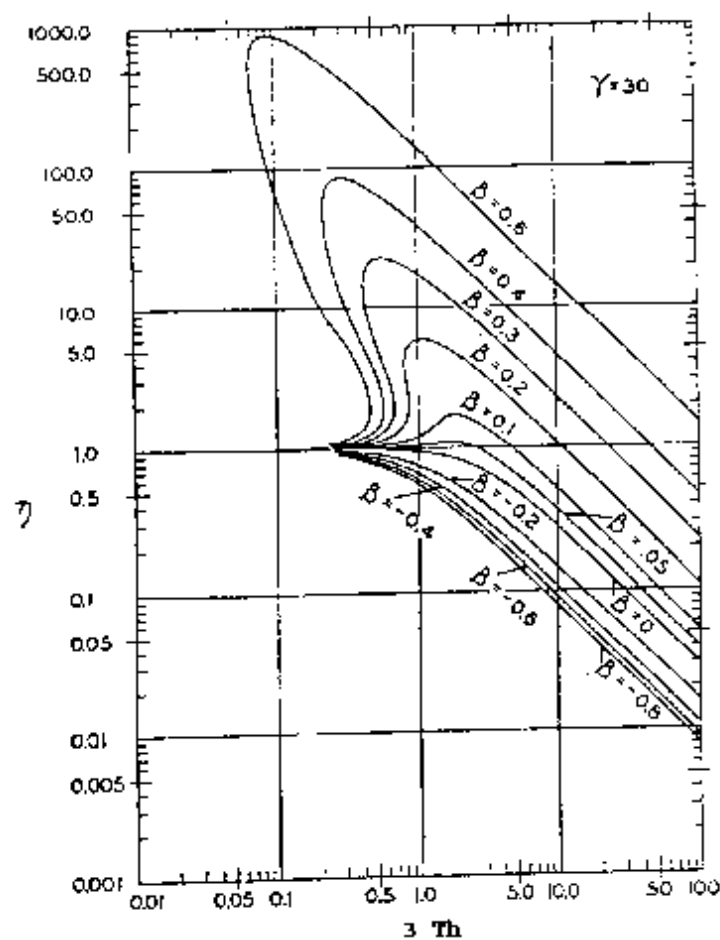
Clave problema: CQA08-66

Ratificación de temperatura					
Apartado	dT externo	T _{s'} (tanteo)	T _s (inicial)	Seguir	-r _A
-----	++- +	+++++	+++++	=====	++++
a)	0,07	500	500	FIN	7000
b)	-0,18	1.000	1000	FIN	180
c)	10	1.010	1000	FIN	1000

Transporte externo						
Apartado	T.E. (%)	T.E. Influye	dT externo	TE y dTex ¿AMBOS	C _{As} Tanteo	C _{As} Inicial
-----	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	0,01	No	No	No	99,30	100
b)	0,00	No	No	No	99,82	100
c)	0,01	No	No	No	99,01	100

GA08-66

6/6



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Identificación de regímenes (k conocida)

Se planea un experimento consistente en una reacción de primer orden en un reactor relleno de gránulos de catalizador poroso de 6 mm ($L = 10^{-3}$ m):



En el punto del reactor donde $C_{Ag} = 100 \text{ mol/m}^3$, hallar, para cada uno de los casos cuyas características se muestran en la tabla:

- 1) Si la velocidad de reacción se verá afectada por fenómenos no isotérmicos, es decir, determinar la temperatura en la superficie y en el centro de los gránulos del catalizador.
- 2) Si la resistencia a la difusión en los poros o bien la resistencia de la película gaseosa, o ambas, afectan a la velocidad de reacción.
- 3) El factor de efectividad, η , basado en un gránulo isotérmico a T_s .
- 4) La velocidad de reacción a la temperatura T_s .

Apartado	T_g (K)	H (kJ/mol)	E (kJ)	k_s (s ⁻¹)	D_e (m ² /s)	k_e (W/mK)	h (W/m ² K)	k_g (m/s)
a)	500	+20	167	100	10^{-6}	10^{-2}	10^5	1
b)	500	-10	167	1	10^{-6}	10^{-2}	10^3	2
c)	500	-1	167	100	10^{-8}	10^{-2}	9	0,09

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Página 6](#)

a.) 1.) $T_S = 500$
 $T_C = 300$

3.) $\eta_S = 0,03$

2.) Res. difusión: Si
Res. película gas: NO

4.) $-r_A = 300$

b.) 1.) $T_S = 500$
 $T_C = 600$

3.) $\eta_S = 6$

2.) Res. difusión: Si'
Res. película gas: NO

4.) $-r_A = 600$

c.) 1.) $T_S = 495$
 $T_C = 495,1$

3.) $\eta_S = 0,012$

2.) Res. difusión: Si'
Res. película gas: NO

4.) $-r_A = 82,5$

1) Para estudiar las fenómenos no isotérmicos, se calculará en primer lugar la temperatura en la superficie del catalizador imponiendo despreciable la resistencia del transporte externo.

Como punto de partida se supone $T_s = T_g$ y se calcula el número de Thiele:

$$Th = L \sqrt{\frac{k_s}{D_e}}$$

Si $Th < 0,4$ ($\eta = 1$), no existirá gradiente de temperatura en el interior de la partícula. En caso contrario, se obtendrá η a partir de los gráficos $\eta - Th$ no isotermos, en función de los parámetros:

$$\beta = \frac{(-\Delta H) D_e C_{AS}}{k_e T_s} = \frac{\Delta T_{max}}{T_s}$$

$$\gamma = \frac{E}{R T_s}$$

siendo $C_{AS} = C_{Ag}$, ya que se supone despreciable la resistencia del transporte externo.

La temperatura en el centro de la partícula se calcula mediante la ecuación:

$$T_c = T_s + \Delta T_{max}$$

Si $Th > 4$ y $\beta = 0$, se podrá calcular η mediante la ecuación:

$$\eta_s = \frac{1}{Th}$$

La temperatura supuesta se ratifica utilizando la ecuación:

$$T_s = T_g + \frac{\eta_s k_s C_{AS} (-\Delta H) L}{h}$$

Si el valor encontrado para T_s coincide con el supuesto, pueden ser abordados los cálculos posteriores; en caso contrario se supone una nueva temperatura, $T_s \neq T_g$, y se corrigen k_s y C_{AS} considerando que se cumplen la ecuación de Arrhenius y la ecuación de estado de los gases ideales, es decir:

$$(k_s)_{T_s} = (k_s)_{T_g} e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_g} \right)}$$

$$C_{AS} = C_{Ag} \left(\frac{T_g}{T_s} \right)$$

Se vuelven a repetir todos los cálculos anteriores hasta lograr obtener un valor de T_s que satisfaga todas las ecuaciones.

2) Los valores obtenidos para el factor de efectividad ponen de manifiesto la posible existencia de la difusión en los poros. Para estudiar la influencia del transporte externo, se obtendrá la fracción de resistencia al transporte externo mediante la ecuación:

$$TE = \frac{1}{\frac{k_g}{k_s L \eta_s} + 1}$$

Si su valor exige consideración, será necesario recalcular C_{AS} , lo que se realiza mediante la expresión:

$$C_{AS} = \frac{C_{Ag}}{\frac{k_s L \eta_s}{k_g} + 1}$$

nando necesario recalcular todos los valores anteriores para obtener un nuevo valor de η_s .

3.) El factor de efectividad se obtiene cuando se comienza a ajustar los valores de T_s y C_{AS} a todos los cálculos.

4.) Obtenido el factor de efectividad, la velocidad de reacción se obtiene mediante la ecuación:

$$-r_{AS} = (k_s)_{T_s} \eta_s C_{AS}$$

En las tablas adjuntas se muestran los resultados de los cálculos realizados, observándose, en su caso, los valores cuya obtención ha requerido tanteo.

CQA08-67
4/6

Clave problema: CQA08-67

$C_{Ag} = 100 \text{ mol/m}^3$
 $L = 0,001 \text{ m}$
 $R = 8,31 \text{ J/mol}^\circ\text{K}$

Apartado	T_g K	ΔH J/mol	E J/mol	k s^{-1}
a)	500	20000	167000	100
b)	500	-10000	167000	1
c)	500	-1000	167000	100

Apartado	D_e m^2/s	k_e $W/m^\circ K$	h $W/m^2^\circ K$	k_g m/s
a)	1E-06	0,01	100000	1
b)	1E-06	0,01	1000	2
c)	1E-08	0,01	9	0,09

Temperaturas y concentraciones

Apartado	$T_s = T_g$ (tanteo)	k_{Ts}	$C_{As} = C_0$ (tanteo)	C_{As} (a T_s)	dT máximo	T_{centro}
	=====	+++++	=====	+++++	+++++	+++++
a)	500	100	100	100	-200	300
b)	500	1	100	100	100	600
c)	495	66,632	100	101,0101	0,10101	495,101

Factor de efectividad

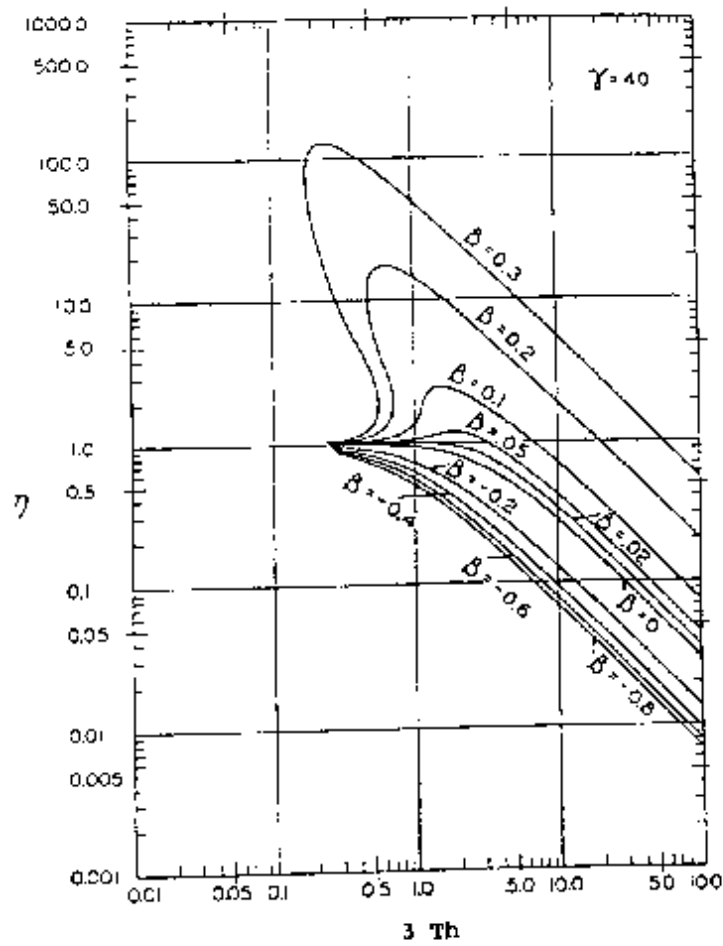
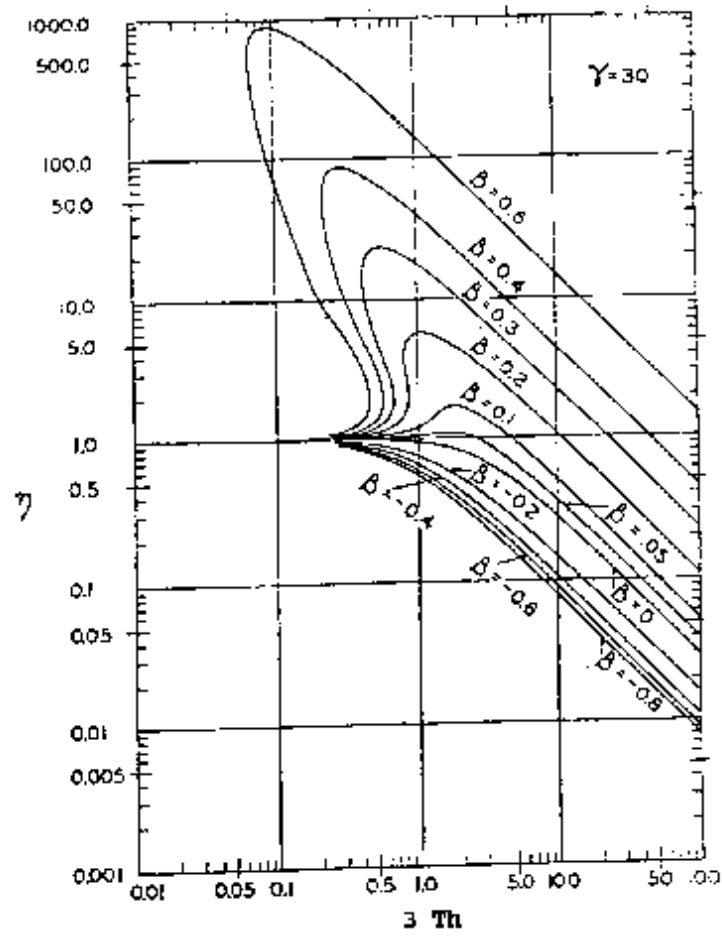
Apartado	Th	$3 \cdot Th$	Efic.	Beta	Gamma	Ef. Gráfica
	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	10	30	Gráfica	-0,4	40	0,03
b)	1	3	Gráfica	0,2	40	6
c)	81,62843	244,8853	0,012251	0,0	41	0,012251

Clave problema: CQA08-67

Ratificación de temperatura					
Apartado	dT externo	T _s ' (tanteo)	T _s (inicial)	Seguir	-r _s A
-----	+++++	+++++	+++++	=====	+++++
a)	-0,06	500	500	FIN	300
b)	6	506	500	FIN	600
c)	9,16144	509	495	FIN	82,45296

Transporte externo						
Apartado	T.E. (%)	T.E. Influye	dT externo	TE y dTex ¿AMBOS	C _s As Tanteo	C _s As Inicial
-----	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	0,00	No	No	No	99,70	100
b)	0,00	No	No	No	99,70	100
c)	0,01	No	No	No	98,66	100

2A08-67
6/6



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Identificación de regímenes (k conocida)

Se planea un experimento consistente en una reacción de primer orden en un reactor relleno de gránulos de catalizador poroso de 6 mm ($L = 10^{-3}$ m):



En el punto del reactor donde $C_{Ag} = 100 \text{ mol/m}^3$, hallar, para cada uno de los casos cuyas características se muestran en la tabla:

- 1) Si la velocidad de reacción se verá afectada por fenómenos no isotérmicos, es decir, determinar la temperatura en la superficie y en el centro de los gránulos del catalizador.
- 2) Si la resistencia a la difusión en los poros o bien la resistencia de la película gaseosa, o ambas, afectan a la velocidad de reacción.
- 3) El factor de efectividad, η , basado en un gránulo isotérmico a T_s .
- 4) La velocidad de reacción a la temperatura T_s .

Apartado	T_g (K)	H (kJ/mol)	E (kJ)	k_s (s ⁻¹)	D_e (m ² /s)	k_e (W/mK)	h (W/m ² K)	k_g (m/s)
a)	1000	0	251	10^3	10^{-5}	10^{-2}	10	0,1
b)	500	-1	167	100	10^{-8}	10^{-2}	12,5	0,27
c)	500	+20	167	100	10^{-8}	0,1	50	0,1

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

a.) 1.) $T_s = 1.000$
 $T_c = 1.000$

3.) $\eta_s = 0,1$

2.) Res. difusión: SI'
Res. película gas: NO

4.) $-r_A = 5.000$

b.) 1.) $T_s = 510$
 $T_c = 510,1$

3.) $\eta_s = 0,0067$

2.) Res. difusión: SI'
Res. película gas: NO

4.) $-r_A = 145,39$

c.) 1.) $T_s = 400$
 $T_c = 479,79$

3.) $\eta_s = 0,023$

2.) Res. difusión: SI'
Res. película gas: SI'

4.) $-r_A = 45,09$

1) Para estudiar los fenómenos no isotérmicos, se calculará en primer lugar la temperatura en la superficie del catalizador suponiendo despreciable la resistencia del transporte externo.

Como punto de partida se supone $T_s = T_g$ y se calcula el módulo de Thiele:

$$Th = L \sqrt{\frac{k_s}{D_e}}$$

Si $Th < 0,4$ ($\eta = 1$), no existirá gradiente de temperatura en el interior de la partícula. En caso contrario, se obtendrá η a partir de los gráficos $\eta - Th$ no isotermos, en función de los parámetros:

$$\beta = \frac{(-\Delta H) D_e C_{AS}}{k_e T_s} = \frac{\Delta T_{max}}{T_s}$$

$$\gamma = \frac{E}{R T_s}$$

siendo $C_{AS} = C_{Ag}$, ya que se supone despreciable la resistencia del transporte externo.

La temperatura en el centro de la partícula se calcula mediante la ecuación:

$$T_c = T_s + \Delta T_{max}$$

Si $Th > 4$ y $\beta = 0$, se podrá calcular η mediante la ecuación:

$$\eta_s = \frac{1}{Th}$$

La temperatura supuesta se ratifica utilizando la ecuación:

$$T_s = T_g + \frac{\eta_s k_s C_{AS} (-\Delta H) L}{h}$$

Si el valor encontrado para T_s coincide con el supuesto, pueden ser abordados los cálculos posteriores; en caso contrario se supone una nueva temperatura, $T_s \neq T_g$, y se corrigen k_s y C_{AS} considerando que se cumplen la ecuación de Arrhenius y la ecuación de estado de los gases ideales, es decir:

$$(k_s)_{T_s} = (k_s)_{T_g} e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_g} \right)}$$

$$C_{AS} = C_{Ag} \left(\frac{T_g}{T_s} \right)$$

Se vuelven a repetir todos los cálculos anteriores hasta lograr obtener un valor de T_s que satisfaga todas las ecuaciones.

2) Los valores obtenidos para el factor de efectividad ponen de manifiesto la posible existencia de la difusión en los poros. Para estudiar la influencia del transporte externo, se obtendrá la fracción de resistencia al transporte externo mediante la ecuación:

$$TE = \frac{1}{\frac{k_g}{k_s L \eta_s} + 1}$$

Si su valor exige consideración, será necesario recalcular C_{AS} , lo que se realiza mediante la expresión:

$$C_{AS} = \frac{C_{Ag}}{\frac{k_g}{k_s L \eta_s} + 1}$$

siendo necesario recalcular todos los valores anteriores para obtener un nuevo valor de η_s .

3.) El factor de efectividad se obtiene cuando se consigue ajustar los valores de T_s y C_{AS} a todos los cálculos.

4.) Obtenido el factor de efectividad, la velocidad de reacción se obtiene mediante la ecuación:

$$-r_{AS} = (k_s)_{T_s} \eta_s C_{AS}$$

En las tablas adjuntas se muestran los resultados de los cálculos realizados, observándose, en su caso, los valores cuya obtención ha requerido tanteo.

Clave problema: CQA08-68

C_{Ag} = 100 mol/m³
L = 0,001 m
R = 8,31 J/mol*K

Apartado	T _g K	deltaH J/mol	E J/mol	k s ⁻¹
a)	1000	0	251000	1000
b)	500	-1000	167000	100
c)	500	20000	167000	100

Apartado	D _e m ² /s	k _e W/m*K	h W/m ² *K	k _g m/s
a)	1E-05	0,01	10	0,1
b)	1E-08	0,01	12,5	0,27
c)	1E-08	0,1	50	0,1

Temperaturas y concentraciones

Apartado	T _s = T _g (tanteo)	k _{ts}	C _{As} = C _l (tanteo)	C _{As} (a T _s)	dT máximo	T _{centro}
a)	1000	1000	50	50	0	1000
b)	510	219,919	100	98,03922	0,098039	510,098
c)	480	18,73664	100	104,1657	-0,20633	479,7917

Factor de efectividad

Apartado	Th	3*Th	Efic.	Beta	Gamma	Ef. Gráfica
a)	10	30	0,1	0,0	30	0,1
b)	148,2967	444,89	0,006743	0,0	39	0,006743
c)	43,28584	129,8575	0,023102	-0,0	42	0,023102

Clave problema: CQA08-68

Ratificación de temperatura					
Apartado	dT externo	T_s' (tanteo)	T_s (inicial)	Seguir	q_A
-----	+++++	+++++	+++++	=====	+++++
a)	0	1.000	1000	FIN	5000
b)	11,63111	512	510	FIN	145,3889
c)	-18,0358	482	480	FIN	45,08942

Transporte externo						
Apartado	T.E. (%)	T.E. Influye	dT externo	TE y dTex ¿AMBOS	C_As Tanteo	C_As Inicial
-----	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	0,50	Si	No	No	50,00	50
b)	0,01	No	No	No	99,75	100
c)	0,00	No	No	No	97,74	100

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Identificación de regímenes (k conocida)

Se planea un experimento consistente en una reacción de primer orden en un reactor relleno de gránulos de catalizador poroso de 6 mm ($L = 10^{-3}$ m):



En el punto del reactor donde $C_{Ag} = 100 \text{ mol/m}^3$, hallar, para cada uno de los casos cuyas características se muestran en la tabla:

- 1) Si la velocidad de reacción se verá afectada por fenómenos no isotérmicos, es decir, determinar la temperatura en la superficie y en el centro de los gránulos del catalizador.
- 2) Si la resistencia a la difusión en los poros o bien la resistencia de la película gaseosa, o ambas, afectan a la velocidad de reacción.
- 3) El factor de efectividad, η , basado en un gránulo isotérmico a T_s .
- 4) La velocidad de reacción a la temperatura T_s .

Apartado	T_g (K)	H (kJ/mol)	E (kJ)	k_s (s ⁻¹)	D_e (m ² /s)	k_e (W/mK)	h (W/m ² K)	k_g (m/s)
a)	1000	+0,01	167	10^3	10^{-5}	0,1	10^3	0,025
b)	1000	+10	167	10^4	10^{-8}	0,1	10	1
c)	500	+20	167	10^4	10^{-6}	10^{-2}	10^2	1

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Página 6](#)

a.) 1.) $T_S = 1.000$
 $T_C = 1.000$

3.) $\eta_S = 0,1$

2.) Res. difusión: Si
Res. película gas: Si

4.) $-r_A = 2.000$

b.) 1.) $T_S = 835$
 $T_C = 834,9$

3.) $\eta_S = 0,007$

2.) Res. difusión: Si
Res. película gas: NO

4.) $-r_A = 164,5$

c.) 1.) $T_S = 460$
 $T_C = 242,6$

3.) $\eta_S = 0,005$

2.) Res. difusión: Si
Res. película gas: NO

4.) $-r_A = 164,9$

1) Para estudiar los fenómenos no isoterminos, se calculará en primer lugar la temperatura en la superficie del catalizador suponiendo despreciable la resistencia del transporte externo.

Como punto de partida se supone $T_s = T_g$ y se calcula el número de Thiele:

$$Th = L \sqrt{\frac{k_s}{D}}$$

Si $Th < 0,4$ ($\eta = 1$), no existirá gradiente de temperatura en el interior de la partícula. En caso contrario, se obtendrá η a partir de los gráficos $\eta - Th$ no isoterminos, en función de los parámetros:

$$\beta = \frac{(-\Delta H) D_e C_{AS}}{k_e T_s} = \frac{\Delta T_{max}}{T_s}$$

$$\gamma = \frac{E}{RT_s}$$

siendo $C_{AS} = C_{Ag}$, ya que se supone despreciable la resistencia del transporte externo.

La temperatura en el centro de la partícula se calcula mediante la ecuación:

$$T_c = T_s + \Delta T_{max}$$

Si $Th > 4$ y $\beta = 0$, se podrá calcular η mediante la ecuación:

$$\eta_s = \frac{1}{Th}$$

La temperatura supuesta se ratifica utilizando la ecuación:

$$T_s = T_g + \frac{\eta_s k_s C_{AS} (-\Delta H) L}{h}$$

Si el valor encontrado para T_s coincide con el supuesto, pueden ser abordados los cálculos posteriores; en caso contrario se supone una nueva temperatura, $T_s \neq T_j$, y se corrigen k_s y C_{AS} considerando que se cumplen la ecuación de Arrhenius y la ecuación de estado de los gases ideales, es decir:

$$(k_s)_{T_s} = (k_s)_{T_j} e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_j} \right)}$$

$$C_{AS} = C_{Aj} \left(\frac{T_j}{T_s} \right)$$

Se vuelven a repetir todos los cálculos anteriores hasta lograr obtener un valor de T_s que satisfaga todas las ecuaciones.

2) Los valores obtenidos para el factor de efectividad ponen de manifiesto la posible existencia de la difusión en los poros. Para estudiar la influencia del transporte externo, se obtendrá la fracción de resistencia al transporte externo mediante la ecuación:

$$TE = \frac{1}{\frac{k_g}{k_s L \eta_s} + 1}$$

Si un valor exige consideración, será necesario recalcular C_{AS} , lo que se realiza mediante la expresión:

$$C_{AS} = \frac{C_{Aj}}{\frac{k_s L \eta_s}{k_g} + 1}$$

siendo necesario recalcular todos los valores anteriores para obtener un nuevo valor de η_s .

3.) El factor de efectividad se obtiene cuando se converge ajustar los valores de T_s y C_{AS} a todos los cálculos.

4.) Obtenido el factor de efectividad, la velocidad de reacción se obtiene mediante la ecuación:

$$-r_{AS} = (k_s)_{T_s} \eta_s C_{AS}$$

En las tablas adjuntas se muestran los resultados de los cálculos realizados, observándose, en su caso, los valores cuya obtención ha requerido tanteo.

Clave problema: CQA08-69

C_{Ag} = 100 mol/m³
L = 0,001 m
R = 8,31 J/mol*K

Apartado	T _g K	deltaH J/mol	E J/mol	k s ⁻¹
a)	1000	10	167000	1000
b)	1000	10000	167000	10000
c)	500	20000	167000	10000

Apartado	D _e m ² /s	k _e W/m*K	h W/m ² *K	k _g m/s
a)	1E-05	0,1	1000	0,025
b)	1E-08	0,1	10	1
c)	1E-06	0,01	100	1

Temperaturas y concentraciones

Apartado	T _s = T _g (tanteo)	k _{Ts}	C _{As} = C _g (tanteo)	C _{As} (a T _s)	dT máximo	T _{centro}
a)	1000	1000	20	20	-0,02	999,98
b)	835	188,5232	100	119,7605	-0,11976	834,8802
c)	460	303,4865	100	108,6957	-217,391	242,6087

Factor de efectividad

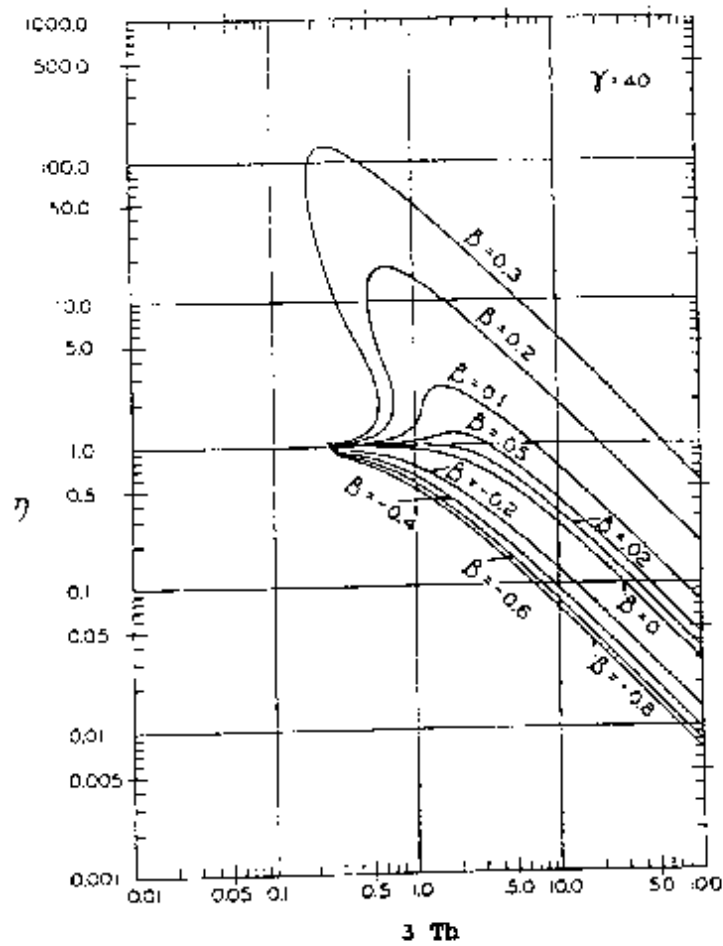
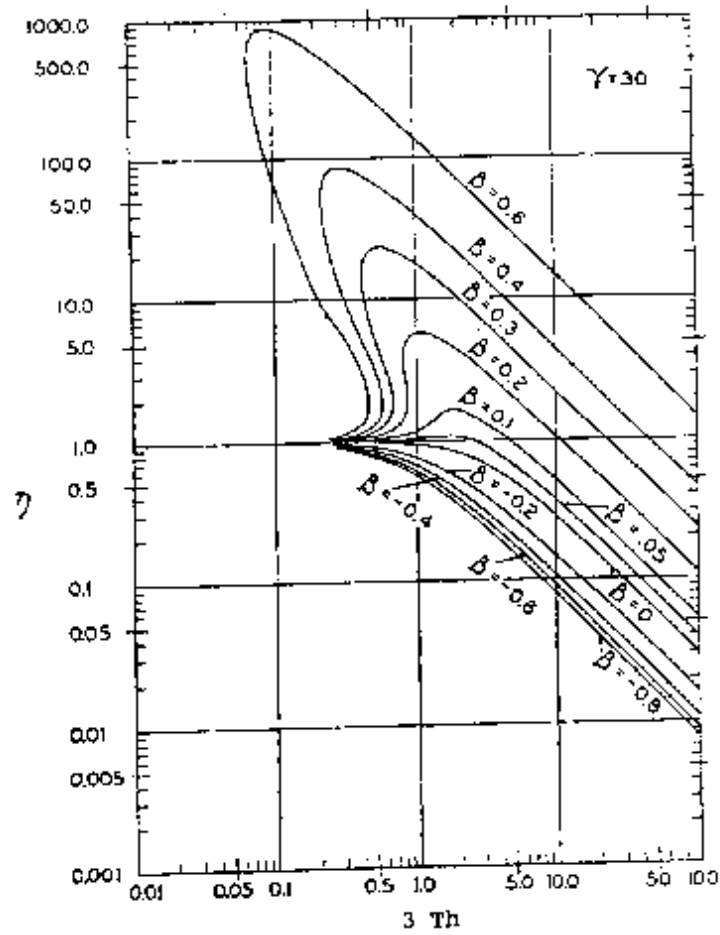
Apartado	Th	3*Th	Efic.	Beta	Gamma	Ef. Gráfica
a)	10	30	0,1	-0,0	20	0,1
b)	137,3038	411,9113	0,007283	-0,0	24	0,007283
c)	17,42086	52,26259	Gráfica	-0,5	44	0,005

Clave problema: CQA08-69

Ratificación de temperatura					
Apartado	dT externo	T _{s'} (tanteo)	T _s (inicial)	Seguir	-r, A
-----	+++++	+++++	+++++	=====	+++++
a)	-0,02	1.000	1000	FIN	2000
b)	-164,436	836	835	FIN	164,4356
c)	-32,9877	467	460	FIN	164,9383

Transporte externo						
Apartado	T.E. (%)	T.E. Influye	dT externo	TE y dTex ¿AMBOS	C As Tanteo	C_As Inicial
-----	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
a)	0,80	SI	No	No	20,00	20
b)	0,00	No	SI	No	93,21	100
c)	0,00	No	SI	No	95,24	100

0408-69
6/6



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Identificación de regímenes (k conocida)

McGreavy y Thornton (1970) obtuvieron los siguientes datos para un reactor de lecho relleno:

$$d_p = 2,110^{-3} \text{ m}$$

$$h = 787 \text{ W/m}^2\text{K}$$

$$k_g = 0,0436 \text{ m/s}$$

$$D_e = 3,6610^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$k_e = 0,335 \text{ W/mK}$$

$$H = -2,1 \text{ MJ/mol}$$

$$E = 111 \text{ kJ/mol}$$

$$k_s = 0,1953 \text{ m}^3\text{gas/m}^3\text{sólidos}$$

$$C_{Ag} = 4,45 \text{ mol/m}^3$$

$$T_g = 500 \text{ K}$$

Evaluar el factor de efectividad y las temperaturas asociadas que caracterizan la partícula de catalizador.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$\eta = 1$$

$$T_S = 501$$

$$T_C = 511,17$$

1) Para estudiar los fenómenos no isoterminos, se calculará en primer lugar la temperatura en la superficie del catalizador imponiendo despreciable la resistencia del transporte externo.

Como punto de partida se supone $T_s = T_g$ y se calcula el módulo de Thiele:

$$Th = L \sqrt{\frac{k_s}{D_e}}$$

Si $Th < 0,4$ ($\eta = 1$), no existirá gradiente de temperatura en el interior de la partícula. En caso contrario, se obtendrá η a partir de los gráficos $\eta - Th$ no isotermos, en función de los parámetros:

$$\beta = \frac{(-\Delta H) D_e C_{AS}}{k_e T_s} = \frac{\Delta T_{max}}{T_s}$$

$$\gamma = \frac{E}{R T_s}$$

siendo $C_{AS} = C_{Ag}$, ya que se supone despreciable la resistencia del transporte externo.

La temperatura en el centro de la partícula se calcula mediante la ecuación:

$$T_c = T_s + \Delta T_{max}$$

Si $Th > 4$ y $\beta = 0$, se podrá calcular η mediante la ecuación:

$$\eta_s = \frac{1}{Th}$$

La temperatura supuesta se ratifica utilizando la ecuación:

$$T_s = T_g + \frac{\eta_s k_s C_{AS} (-\Delta H) L}{h}$$

Si el valor encontrado para T_s coincide con el supuesto, pueden ser abordados los cálculos posteriores; en caso contrario se supone una nueva temperatura, $T_s \neq T_g$, y se corrigen k_s y C_{AS} considerando que se cumplen la ecuación de Arrhenius y la ecuación de estado de los gases ideales, es decir:

$$(k_s)_{T_s} = (k_s)_{T_g} e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_g} \right)}$$

$$C_{AS} = C_{Ag} \left(\frac{T_g}{T_s} \right)$$

Se vuelven a repetir todos los cálculos anteriores hasta lograr obtener un valor de T_s que satisfaga todas las ecuaciones.

2) Los valores obtenidos para el factor de efectividad ponen de manifiesto la posible existencia de la difusión en los poros. Para estudiar la influencia del transporte externo, se obtendrá la fracción de resistencia al transporte externo mediante la ecuación:

$$TE = \frac{1}{\frac{k_g}{k_s L \eta_s} + 1}$$

Si su valor exige consideración, será necesario recalcular C_{AS} , lo que se realiza mediante la expresión:

$$C_{AS} = \frac{C_{Ag}}{\frac{k_g}{k_s L \eta_s} + 1}$$

siendo necesario recalcular todos los valores anteriores para obtener un nuevo valor de η_s .

3.) El factor de efectividad se obtiene cuando se consigue ajustar los valores de T_s y C_{AS} a todos los cálculos.

4.) Obtenido el factor de efectividad, la velocidad de reacción se obtiene mediante la ecuación:

$$-r_{AS} = (k_s)_{T_s} \eta_s C_{AS}$$

En las tablas adjuntas se muestran los resultados de los cálculos realizados, observándose, en su caso, los valores cuya obtención ha requerido tanteo.

- QAO8-70
4/4

Clave problema: CQA08-70

C_Ag = 4,45 mol/m³
d_p = 0,0021 m L = 0,00035 m
R = 8,31 J/mol*K

T_g K	deltaH J/mol	E J/mol	k s ⁻¹
500	-2100000	111000	0,1953

D e m ² /s	k_e W/m ² *K	h W/m ² *K	k_g m/s
3,66E-07	0,335	787	0,0436

Temperaturas y concentraciones

T_s = T_g (tanteo)	k_Ts	C_As=C_ (tanteo)	C_As (a T_s)	dT máximo	T_centro
=====	+++++	=====	+++++	+++++	+++++
501	0,205997	4,44	4,431138	10,16648	511,1665

Factor de efectividad

Th	3*Th	Efic.	Beta	Gamma	Ef. Gráfica
+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
0,262578	0,787733	1	0,0	27	1

Ratificación de temperatura

dT externo	T_s' (tanteo)	T_s (inicial)	Seguir	r_A
+++++	+++++	+++++	=====	+++++
0,852487	501	501	FIN	0,912799

Transporte externo

T.E. (%)	T.E. Influye	dT externo	TE y dTex ¿AMBOS	C_As Tanteo	C_As Inicial
+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
0,00	No	No	No	4,44	4,44

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema Cinética heterogénea catalítica

Materia Reacción superficial

La deshidrogenación catalítica del 1-butanol sigue la siguiente ecuación de velocidad:

$$r_B = \frac{k K_a P_B}{(1 + K_a P_B)^2}$$

siendo r_B la velocidad de reacción (mol/gcath), P_B la presión parcial de butanol y k y K_a dos constantes. Esta ecuación corresponde al control de la reacción superficial.

Calcular k y K_a a partir de los siguientes datos experimentales:

r_B (mol/gcath)	0,51	0,76	0,76	0,52
P_B (atm)	409	695	1.650	3.365

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$h = 2,955$$

$$K_A = 9,573 \cdot 10^{-4}$$

La ecuación cinética

$$r_B = \frac{k_2 K_A P_B}{(1 + K_A P_B)^2}$$

ha de ser linealizada para representar los datos experimentales.

Operando convenientemente se obtiene:

$$\sqrt{\frac{P_B}{r_B}} = \sqrt{\frac{1}{k_2 K_A}} + \sqrt{\frac{K_A}{k_2}} P_B$$

Representando el primer miembro frente a P_B habrá de obtenerse una recta, de cuya parámetros pueden obtenerse las constantes.

Realizando un ajuste por regresión lineal ($r^2 = 0,994$) se obtiene:

$$p_{te} = \sqrt{\frac{K_A}{k_2}} = 0,018$$

$$o_0 = \sqrt{\frac{1}{k_2 K_A}} = 18,802$$

de donde:

$$\frac{K_A}{k_2} = 3,24 \cdot 10^{-4}$$

$$k_2 K_A = 2,83 \cdot 10^{-3}$$

Obteniendo:

$$k_2 = 2,955$$

$$K_A = 9,573 \cdot 10^{-4}$$

CQA08-71

2/2

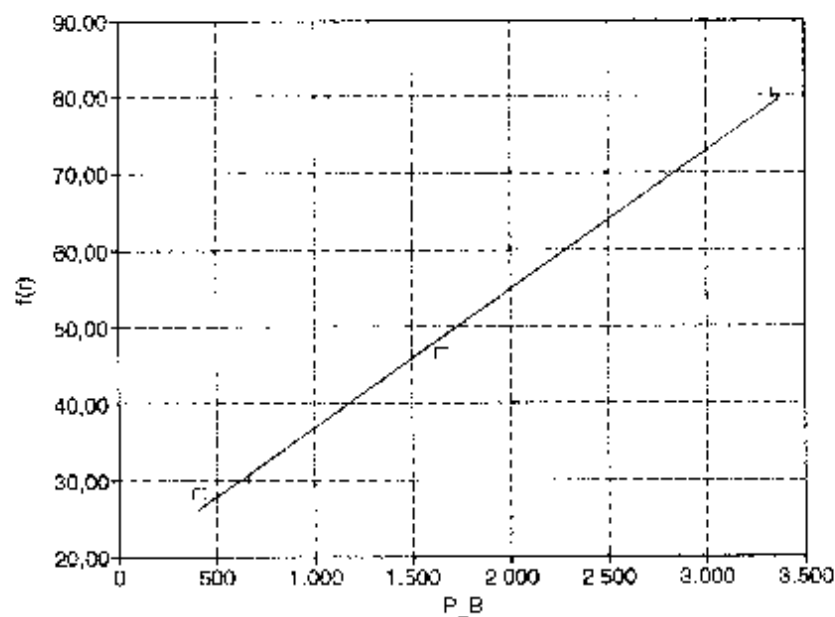
Clave problema: CQA08-71

r	f(r)	P_B	(f(r))
0,51	28,31891	409	26,18031
0,76	30,24027	695	31,33992
0,76	46,59456	1650	48,56869
0,52	80,44348	3365	79,5083

Regression Output:

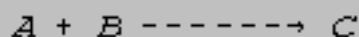
Constant	18,80171
Std Err of Y Est	2,297238
R Squared	0,993959
No. of Observations	4
Degrees of Freedom	2

X Coefficient(s)	0,018041
Std Err of Coef.	0,000995

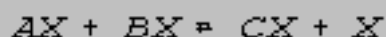
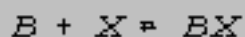
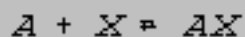


CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Reacción superficial

Hállense las posibles expresiones cinéticas del proceso:



Acéptese como mecanismo que la reacción se produce entre las moléculas de **A** adsorbido y las moléculas de **B** adsorbido contiguas a **A**:



- a) Control de la adsorción de **A**.
- b) Control de la reacción química.
- c) Control de la desadsorción de **C**.

Simplifíquense las ecuaciones obtenidas para los momentos iniciales de la reacción ($C_C = 0$).

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

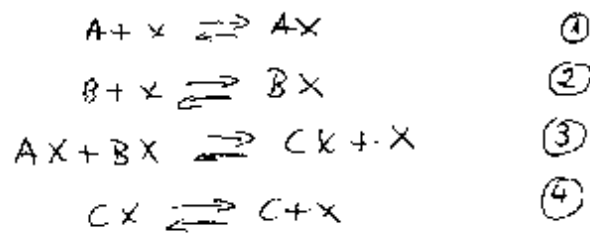
$$a.) \quad -r_A = \frac{k_A C_E C_A}{1 + K_B C_B}$$

$$b.) \quad r_S = \frac{k_S C_E K_A C_A K_B C_B}{(1 + K_A C_A + K_B C_B)^2}$$

$$c.) \quad r_C = \frac{k_C C_E K C_A C_B}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C K C_A C_B}$$

CCAR-78
1.4

Mecanismo:



a) Control de la adsorción de A, etapa (1):

$$-r_A = k_A C_A C_V^* - k_A' C_A^* = k_A \left(C_A C_V^* - \frac{1}{K_A} C_A^* \right)$$

La concentración de A en la superficie se obtiene de (2), (3) y (4):

$$-r_B = k_B C_B C_V^* - k_B' C_B^* = k_B \left(C_B C_V^* - \frac{1}{K_B} C_B^* \right)$$

en el equilibrio: $-r_B = 0$

$$C_B^* = K_B C_B C_V^*$$

$$r_S = \frac{k_S C_A^* C_B^*}{C_t} - \frac{k_S' C_C^* C_V^*}{C_t} = \frac{k_S}{C_t} \left(C_A^* C_B^* - \frac{1}{K_S} C_C^* C_V^* \right)$$

en el equilibrio: $r_S = 0$

$$C_A^* = \frac{1}{K_S} \frac{C_C^* C_V^*}{C_B^*}$$

$$r_C = -k_C C_C C_V^* + k_C' C_C^* = -k_C \left(C_C C_V^* - \frac{1}{K_C} C_C^* \right)$$

en el equilibrio: $r_C = 0$

$$C_C^* = K_C C_C C_V^*$$

Por tanto C_A^* se podrá poner como:

$$C_A^* = \frac{K_C}{K_S K_B} \frac{C_C}{C_B} C_V^*$$

Sustituyendo:

$$-r_A = k_A C_V^* \left(C_A - \frac{K_C}{K_A K_B K_S} \frac{C_C}{C_B} \right)$$

Puede demostrarse que la constante de equilibrio de la reacción global es:

$$K = \frac{k_A k_B}{k_C} K_S$$

Por otro lado, la concentración total de centros activos será igual a:

$$C_t = C_V^* + C_A^* + C_B^* + C_C^*$$

de donde, sustituyendo las concentraciones de A, B y C en la superficie:

$$C_V^* = \frac{C_t}{1 + K_B C_B + \frac{K_A}{K} \frac{C_C}{C_B} + K_C C_C}$$

Por tanto, se podrá poner:

$$-r_A = k_A C_C \frac{C_A - \frac{1}{K} \frac{C_C}{C_B}}{1 + K_B C_B + \frac{K_A}{K} \frac{C_C}{C_B} + K_C C_C}$$

Al comienzo de la reacción, $C_C \approx 0$, por lo que esta ecuación puede simplificarse a:

$$-r_A = \frac{k_A C_t C_A}{1 + K_B C_B}$$

b.) Control de la reacción química, etapa (3):

$$r_S = \frac{k_S C_A^* C_B^*}{C_t} - \frac{k'_S C_C^* C_V^*}{C_t} = \frac{k_S}{C_t} \left(C_A^* C_B^* - \frac{1}{K_S} C_C^* C_V^* \right)$$

Las concentraciones en la superficie de A, B y C se obtienen de ①, ② y ④:

$$-r_A = k_A C_A C_V^* - k'_A C_A^* = k_A \left(C_A C_V^* - \frac{1}{K_A} C_A^* \right)$$

en el equilibrio: $-r_A = 0$

$$C_A^* = K_A C_A C_V^*$$

$$-r_B = k_B C_B C_V^* - k_B' C_B^* = k_B \left(C_B C_V^* - \frac{1}{K_B} C_B^* \right)$$

en el equilibrio: $-r_B = 0$

$$C_B^* = K_B C_B C_V^*$$

$$r_C = -k_C C_C C_V^* + k_C' C_C^* = -k_C \left(C_C C_V^* - \frac{1}{K_C} C_C^* \right)$$

en el equilibrio: $r_C = 0$

$$C_C^* = K_C C_C C_V^*$$

Substituyendo:

$$r_S = \frac{k_S C_V^{*2}}{C_t} \left(K_A K_B C_A C_B - \frac{K_C}{K_S} C_C \right)$$

Teniendo en cuenta el valor de K y que:

$$C_V^* = \frac{C_t}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C}$$

Por tanto, se podrá poner:

$$r_S = k_S C_t K_A K_B \frac{C_A C_B - \frac{1}{K} C_C}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C)^2}$$

Al comienzo de la reacción, $C_C \approx 0$, por lo que esta ecuación puede simplificarse a:

$$r_S = \frac{k_S C_t K_A C_A K_B C_B}{(1 + K_A C_A + K_B C_B)^2}$$

c.) Control de la desadsorción de C, etapa (4):

$$r_C = -k_C C_C C_V^* + k_C' C_C^* = -k_C \left(C_C C_V^* - \frac{1}{K_C} C_C^* \right)$$

La concentración de C en la superficie se obtiene de ①, ② y ③:

$$-r_A = k_A C_A C_V^* - k_A' C_A^* = k_A \left(C_A C_V^* - \frac{1}{K_A} C_A^* \right)$$

en el equilibrio: $-r_A = 0$

$$C_A^* = K_A C_A C_V^*$$

$$-r_B = k_B C_B C_V^* - k_B' C_B^* = k_B \left(C_B C_V^* - \frac{1}{K_B} C_B^* \right)$$

en el equilibrio: $-r_B = 0$

$$C_B^* = K_B C_B C_V^*$$

$$r_S = k_S C_A^* C_B^* - k_S' C_C^* C_V^* = k_S \left(C_A^* C_B^* - \frac{1}{K_S} C_C^* C_V^* \right)$$

en el equilibrio: $r_S = 0$

$$C_C^* = K_S \frac{C_A^* C_B^*}{C_V^*}$$

o bien:

$$C_C^* = K_S K_A K_B C_A C_B C_V^*$$

Sustituyendo:

$$r_C = -k_C C_V^* \left(C_C - \frac{K_S K_A K_B}{K_C} C_A C_B \right)$$

Teniendo en cuenta el valor de K y que:

$$C_V^* = \frac{C_t}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C K_A K_B C_A C_B}$$

Por tanto, se podrá poner:

$$r_C = k_C C_t K \frac{C_A C_B - \frac{1}{K} C_C}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C K_A K_B C_A C_B}$$

Al comienzo de la reacción, $C_C \approx 0$, por lo que esta ecuación puede simplificarse a:

$$r_C = \frac{k_C C_t K C_A C_B}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C K_A K_B C_A C_B}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Reacción superficial

Se ha utilizado un procedimiento continuo de medidas cinéticas para estudiar el proceso:

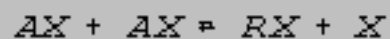


Para ello se han realizado ensayos haciendo pasar a través de una cantidad fijada y constante de catalizador una corriente de gases que contiene nitrógeno o inerte, reactivos y productos, manteniendo siempre la temperatura constante en todos los ensayos, al igual que la presión. El caudal de gases se mantiene siempre fijado y constante.

Las concentraciones en el caudal de gases se varían de prueba a prueba. Las conversiones obtenidas son siempre muy pequeñas para poder aceptar una constancia de las concentraciones en cada medida. Las condiciones de cada experimento se recogen en la siguiente tabla:

Ensayo	$-r_A$ (mol A/gmin)	C_A (mol/l)	C_B (mol/l)	C_C (mol/l)	C_D (mol/l)
1	0,02	0,2	0,2	0	0
2	0,04	0,4	0,4	0	0
3	0,04	0,4	0,2	0	0
4	0,015	0,2	0,2	0,2	0,2
5	0,032	0,4	0,4	0,4	0,4
6	0,023	0,4	0,04	0,1	0,1
7	0,038	0,4	0,4	0,1	0,1

De acuerdo con el siguiente mecanismo propuesto:



discútase la posibilidad de que sea correcto y qué etapa sería la más lenta del proceso.

NOTA: Para facilitar el análisis del mecanismo propuesto respecto a los datos experimentales, supóngase que los productos K_iC_i pueden considerarse despreciables frente a la unidad y que, al ser **R** un producto intermedio de reacción, la concentración de centros activados que ocupa es despreciable.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

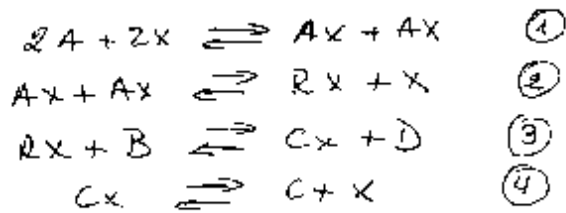
[Página 6](#)

[Página 7](#)

El mecanismo es consistente si se considera que la etapa controlante es la primera (adsorción de A), obteniéndose la ecuación cinética simplificada:

$$-r_A = k_A C_A \frac{C_A - \frac{1}{K_A} \left(\frac{K_A C_A C_D}{K C_B} \right)^{1/2}}{1 + \left(\frac{K_A C_A C_D}{K C_B} \right)^{1/2}}$$

Mecanismo:



Obsérvese que las etapas (2) y (3) son ambas de reacción gemina y en ellas está involucrado el producto intermedio R.

Primera hipótesis: Control de la adsorción de A (etapa (1))

$$-r_A = k_A (C_A C_V^* - \frac{1}{K_A} C_A^*)$$

Del equilibrio de las demás etapas puede ponerse:

$$\left. \begin{aligned} K_2 &= \frac{C_A^* C_V^*}{C_A^{*2}} \\ K_3 &= \frac{C_C^* C_D}{C_A^* C_B} \\ K_C &= \frac{C_C^*}{C_C C_V^*} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} C_C^* &= K_C C_C C_V^* \\ C_R^* &= \frac{C_C^* C_D}{K_3 C_B} = \frac{K_C C_C C_D C_V^*}{K_3 C_B} \\ C_A^{*2} &= \frac{C_R^* C_V^*}{K_2} = \frac{K_C C_C C_D C_V^{*2}}{K_2 K_3 C_B} \end{aligned}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad:

$$-r_A = k_A C_V^* \left[C_A - \frac{1}{K_A} \left(\frac{K_C C_C C_D}{K_2 K_3 C_B} \right)^{1/2} \right]$$

La concentración total de centros activos será igual a:

$$C_t = C_V^* + C_A^* + C_R^* + C_C^*$$

Considerando que R es un producto intermedio, puede suponerse que su concentración en cualquier instante es baja respecto al resto de los componentes, por lo que también $C_R^* \approx 0$, y la ecuación anterior puede simplificarse a:

$$C_t = C_V^* + C_A^* + C_C^*$$

Se define así:

$$C_V^* = \frac{C_t}{1 + \left(\frac{k_1 k_2 C_D}{k_3 k_4 C_B} \right)^{1/2} + k_5 C_C}$$

Considerando la constante de equilibrio global:

$$K = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_4 k_5}$$

podríamos poner:

$$C_V = \frac{C_t}{1 + \left(\frac{k_1 k_2 C_D}{K C_B} \right)^{1/2} + K C_C}$$

y, por tanto:

$$-r_A = k_4 C_A \frac{C_A - \frac{1}{K_A} \left(\frac{k_1 k_2 C_D}{K C_B} \right)^{1/2}}{1 + \left(\frac{k_1 k_2 C_D}{K C_B} \right)^{1/2} + K C_C}$$

Si se considera que $K C_C \ll 1$:

$$-r_A = k_4 C_A \frac{C_A - \frac{1}{K_A} \left(\frac{k_1 k_2 C_D}{K C_B} \right)^{1/2}}{1 + \left(\frac{k_1 k_2 C_D}{K C_B} \right)^{1/2}}$$

Análisis de los datos:

Para $C_C = C_D = 0$, la ecuación cinética queda:

$$-r_A = k_4 C_A C_A$$

es decir, la velocidad es directamente proporcional a C_A e independiente de C_B , lo que concuerda con los ensayos 1, 2 y 3.

Cuando existen reactivos y productos:

Para la misma concentración de A, la velocidad debe ser inferior cuando existen productos que cuando no existen, como muestran los ensayos

1 y 4
2 y 3 } } 5
6 y 7

Para la misma concentración de A y B, la velocidad debe ser inferior cuando existen productos que cuando no existen, como muestran los ensayos 2 y 7.

Para la misma concentración de A, C y D, la velocidad debe aumentar al aumentar B, como muestran los ensayos 6 y 7.

Todo ello permite deducir, de forma semicuantitativa, que el mecanismo propuesto con el control de la adsorción de A es consistente con los datos experimentales.

Segunda hipótesis: Control de la reacción química (etapa ②).

$$-r_A = \frac{k_2}{c_+} (c_A^{*2} - \frac{1}{K_2} c_A^* c_V^*)$$

Del equilibrio de las demás etapas podrá ponerse:

$$\left. \begin{aligned} K_A &= \frac{c_A^*}{c_A c_V^*} \\ K_3 &= \frac{c_C^* c_D}{c_A^* c_B} \\ K_C &= \frac{c_C^*}{c_C c_V^*} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} c_A^* &= K_A c_A c_V^* \\ c_C^* &= K_C c_C c_V^* \\ c_A^* &= \frac{c_C^* c_D}{K_3 c_B} = \frac{K_C c_C c_D c_V^*}{K_3 c_B} \end{aligned}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad:

$$-r_A = \frac{k_2 c_V^{*2}}{c_+} \left(K_A^2 c_A^2 - \frac{K_C c_C c_D}{K_2 K_3 c_B} \right)$$

A partir del valor de K y de la concentración de centros activos se deduce:

$$C_V^* = \frac{C_A}{1 + K_A C_A + K_C C_C}$$

con lo cual:

$$-r_A = k_2 C_A \frac{K_A^2 C_A^2 - \frac{K_A}{K} C_C C_D}{(1 + K_A C_A + K_C C_C)^2}$$

Si se considera que $K_A C_A \ll 1$ y $K_C C_C \ll 1$:

$$-r_A = k_2 C_A \left(K_A^2 C_A^2 - \frac{K_A}{K} C_C C_D \right)$$

Análisis de los datos:

Para $C_C = C_D = 0$ la ecuación cinética queda:

$$-r_A = k_2 C_A K_A^2 C_A^2$$

Es decir, la velocidad es función del cuadrado de la concentración de A, lo que no concuerda con los ensayos 1, 2 y 3, por lo que puede afirmarse que el mecanismo propuesto con el control de la primera etapa de reacción química no es consistente con los datos.

Tercera hipótesis: Control de la reacción química (etapa ③).

$$-r_A = k_3 (C_E^* C_B - \frac{1}{K_3} C_D C_V^*)$$

Del equilibrio de las demás etapas podrá ponerse:

$$\left. \begin{aligned} K_A &= \frac{C_A^*}{C_A C_V^*} \\ K_2 &= \frac{C_{R^*} C_V^*}{C_A^{*2}} \\ K_C &= \frac{C_C^*}{C_C C_V^*} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} C_A^* &= K_A C_A C_V^* \\ C_{R^*} &= \frac{K_2 C_A^{*2}}{C_V^*} = K_A^2 C_A^2 C_V^* \\ C_C^* &= K_C C_C C_V^* \end{aligned}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad:

$$-r_A = k_3 C_V^* \left(K_A^2 C_A^2 C_B - \frac{1}{K_3} C_D \right)$$

A partir del valor de K y de la concentración de centros activos se deduce:

$$C_V^* = \frac{C_t}{1 + K_A C_A + K_A^2 C_A^2 + K_C C_C}$$

con lo cual:

$$-r_A = k_3 C_t \frac{K_A^2 C_A^2 C_B - \frac{1}{K_3} C_D}{1 + K_A C_A + K_A^2 C_A^2 + K_C C_C}$$

Si se considera que $K_A C_A \ll 1$ y $K_C C_C \ll 1$

$$-r_A = k_3 C_t \left(K_A^2 C_A^2 C_B - \frac{1}{K_3} C_D \right)$$

Análisis de los datos:

Para $C_C = C_D = 0$ la ecuación cinética queda:

$$-r_A = k_3 C_t K_A^2 C_A^2 C_B$$

Es decir, la velocidad es función del cuadrado de la concentración de A y de la concentración de B, lo que no concuerda con los ensayos 1, 2 y 3, por lo que puede afirmarse que el mecanismo propuesto con el control de la segunda etapa de reacción química no es consistente con los datos.

Esta hipótesis: Control de la desadsorción de C (etapa (4)).

$$-r_A = -k_c \left(C_C v^* - \frac{1}{K_c} C_C^* \right)$$

Del equilibrio de las otras etapas podrá ponerse:

$$\left. \begin{aligned} K_3 &= \frac{C_C^* C_D}{C_C^* C_B} \\ K_2 &= \frac{C_C^* v^*}{C_A^{*2}} \\ K_A &= \frac{C_A^*}{C_A v^*} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} C_A^* &= K_A C_A v^* \\ C_C^* &= \frac{K_2 C_A^{*2}}{v^*} = \frac{K_A^2 K_2 C_A^2 v^*}{v^*} \\ C_C^* &= \frac{K_3 C_A^* C_B}{C_D} = \frac{K_2 K_3 K_A^2 C_A^2 C_B v^*}{C_D} \end{aligned}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad:

$$-r_A = -k_c v^* \left(C_C - \frac{K_2 K_3 K_A^2}{K_c} \frac{C_A^2 C_B}{C_D} \right)$$

A partir del valor de K y de la concentración de centros activos se tendrá:

$$v^* = \frac{C_t}{1 + K_A C_A + K K_A K_c \frac{C_A^2 C_B}{C_D}}$$

con lo cual:

$$-r_A = k_c C_t \frac{K K_A \frac{C_A^2 C_B}{C_D} - C_C}{1 + K_A C_A + K K_A K_c \frac{C_A^2 C_B}{C_D}}$$

Si se considera que $K_A C_A \ll 1$:

$$-r_A = k_c C_t \frac{K K_A \frac{C_A^2 C_B}{C_D} - C_C}{1 + K K_A K_c \frac{C_A^2 C_B}{C_D}}$$

Análisis de los datos:

Para $C_C = 0$ la ecuación cinética queda:

$$-r_A = \frac{k_c C_t K_A K_C \frac{C_A^2 C_B}{C_D}}{1 + K_A K_C \frac{C_A^2 C_B}{C_D}}$$

transformándola:

$$-r_A = \frac{k_c C_t K_A K_C C_A^2 C_B}{C_D + K_A K_C C_A^2 C_B}$$

y haciendo ahora $C_D = 0$:

$$-r_A = k_c C_t K_C = \text{cte}$$

Es decir, la velocidad es constante cuando no hay productos, lo que no concuerda con los ensayos 1, 2 y 3, por lo que puedo afirmarse que el mecanismo propuesto con el control de la etapa de desadsorción de C no es consistente con los datos.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Transporte externo

En una reacción catalítica que se desarrolla en un lecho fijo sobre esferas de alúmina de 1 cm de diámetro, se comprueba experimentalmente que controla la transferencia del reactivo **A** a través del gas cuando se dan las siguientes condiciones de operación:

$$y_{Ag} = 0,10$$

$$k_g = 2,19 \text{ kmol/m}^2\text{h}$$

- a) Calcular la velocidad de reacción de **A** por unidad de volumen de catalizador.
- b) ¿Cuánto valdría la concentración de **A** en la superficie del catalizador?
- c) Si controlase la reacción química, ¿cuánto valdría la concentración de **A** en la superficie del catalizador?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Volver al enunciado del problema](#)

a.) $-r_{AS} = 131,4 \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{h}$

b.) $y_{AS} \approx 0$

c.) $j_{AS} \approx 0,1$

GAS - 74

1/1

La velocidad de reacción cuando existe transporte externo puede expresarse mediante la ecuación:

$$-r_{AS} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}} \right] = k_g \cdot a \cdot (C_{Ag} - C_{As})$$

Teniendo en cuenta las unidades de k_g , la concentración se expresará en fracciones molares:

$$-r_{AS} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}} \right] = k_g \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}} \right] a \left[\frac{\text{m}^2}{\text{m}^3} \right] (j_{Ag} - j_{As})$$

Como el catalizador está formado por esferas de $1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m}$ de diámetro:

$$a = \frac{S}{V} = \frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \frac{3}{R} = \frac{6}{d_p} = \frac{6}{10^{-2}} = 600 \frac{\text{m}^2}{\text{m}^3}$$

a.) Como controla la fase gaseosa, $j_{As} \approx 0$, con lo cual, siendo $j_{Ag} = 0,10$:

$$-r_{AS} = (2,19)(600)(0,1 - 0) = 131,4 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}}$$

b.) En la superficie del catalizador, como controla la fase gaseosa;

$$j_{As} \approx 0$$

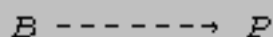
c.) Si controlase la reacción química, el no haber resistencia en la fase gaseosa:

$$j_{As} \approx j_{Ag} = 0,1$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Transporte externo

Hállese el incremento de temperatura que puede esperarse en una reacción gas-sólido exotérmica:



de la que se dispone de los siguientes datos:

$$C_{Bs} = 0,01 \text{ mol/l}$$

$$h/k_g = 0,5 \text{ cal/lK}$$

$$H = -40.000 \text{ cal/mol}$$

El reactivo **B** se alimenta diluido en inerte. El proceso de transporte externo no influye de modo importante en la cinética del proceso global, de tal forma que puede considerarse que:

$$\frac{C_{Bg} - C_{Bs}}{C_{Bs}} \approx 0,01$$

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Volver al enunciado del problema](#)

$$T_s - T_g = 8K$$

CA408-75

1/1

Si se combinan las balances de materia y energía a través del fluido que rodea a una partícula catalítica, puede obtenerse:

$$T_s - T_g = \frac{(-\Delta H) k_g}{h} (C_{bg} - C_{bs})$$

Teniendo en cuenta que se conoce la concentración en la superficie de la partícula y la fracción de resistencia al transporte externo podrá ponerse:

$$T_s - T_g = \frac{(-\Delta H)}{h/k_g} \frac{C_{bg} - C_{bs}}{C_{bs}} \cdot C_{bs}$$

y, por tanto:

$$T_s - T_g = \frac{40.000}{0,5} (0,01) (0,01) = 8 \text{ K}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Transporte externo no isoterma

Se desea conocer en cierto proceso catalítico el grado de influencia del transporte externo de materia y calor:



Los datos conocidos (experimentales o estimados) son:

$$-r_A = 110^{-4} \text{ mol/gcats}$$

$$H = -40 \text{ kcal/mol}$$

$$S_o = 310^{-4} \text{ m}^2/\text{g}$$

$$k_g = 0,026 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$$

$$h = 0,38 \text{ kcal/m}^2\text{s}$$

Analizar las diferencias de concentración y de temperatura externas, evaluando su importancia relativa en el proceso.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

$$\Delta C = 12,8 \text{ mol/m}^3$$

Importante, ya que un gas en C.N. tiene una concentración de $44,6 \text{ mol/m}^3$.

$$\Delta T = 35,1 \text{ K}$$

Importancia relativa a la temperatura de trabajo.

El balance de materia permite poner, utilizando unidades coherentes:

$$-r_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{g cat} \cdot \text{s}} \right] = k_g \cdot S_0 (C_{ag} - C_{as})$$

De donde:

$$\Delta C = \frac{-r_A}{k_g \cdot S_0} = \frac{1 \cdot 10^{-4}}{(0,026)(3 \cdot 10^{-4})} = 12,8 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

cantidad muy importante, si se considera que un gas puro en condiciones normales de presión y temperatura tiene una concentración de $1/22,4 = 0,0446 \text{ mol/l} = 44,6 \text{ mol/m}^3$.

Por otro lado, el balance de energía permite poner, utilizando unidades coherentes:

$$-r_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{g cat} \cdot \text{s}} \right] = \frac{h \cdot S_0}{(-\Delta H)} (T_s - T_g)$$

De donde:

$$\Delta T = \frac{(-r_A)(-\Delta H)}{h \cdot S_0} = \frac{(1 \cdot 10^{-4})(40)}{(0,38)(3 \cdot 10^{-4})} = 35,1 \text{ K}$$

cantidad cuya importancia relativa depende de la temperatura de trabajo.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Difusión interna

En un proceso catalítico que se desarrolla en un lecho fijo, el catalizador está constituido por cilindros de alúmina porosa de 1 cm de diámetro y de altura, con un tamaño medio de poro de 40 Å, sobre los que se deposita el componente activo. Durante unos ensayos de laboratorio se comprueba que en las condiciones de operación el proceso está controlado por la etapa de difusión en los poros.

a) ¿Interesaría modificar las condiciones de operación para que fuese otra la etapa controlante? ¿Por qué?

b) En caso afirmativo, ¿cuál de las siguientes alternativas es la más adecuada?

i) Aumentar al doble la velocidad del paso del gas por el lecho.

ii) Utilizar cilindros de 0,5 cm de diámetro y altura.

iii) Aumentar 10 °C la temperatura.

iv) Sustituir el soporte de alúmina por otro de sílice con tamaño de poro de 100 Å.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

- a.) Si interesa modificar las condiciones de operación.
- b.)
- i) No influye.
 - ii) Aumenta la velocidad del proceso (y también la pérdida de presión).
 - iii) No influye.
 - iv) El aumento del tamaño del poro aumenta la velocidad; el cambio de material es necesario comprobarlo.

a) Cuando controla la difusión en los poros, la superficie catalítica no se aprovecha en toda su capacidad, ya que se producen gradientes de concentración internos que disminuyen la efectividad. Por tanto, no interesaría cambiar las condiciones de operación para que fuese otra la etapa controlante.

b.) Distintas alternativas:

i) Si se aumenta la velocidad del gas en el lecho, disminuye la resistencia al transporte externo. Si éste no controla, no se vería influida la velocidad global del proceso.

ii) Si se disminuye el tamaño de la partícula, se disminuye asimismo la resistencia al transporte interno, por lo que aumentaría la velocidad global del proceso. Como efecto secundario aumentaría la pérdida de presión provocada por el lecho.

iii) Si se aumenta la temperatura, aumentaría tanto la velocidad de reacción (exponencialmente) como la resistencia al transporte interno (la difusión aumentaría proporcionalmente a $T^{3/2}$), pero en menor grado. Como el transporte interno es el que controla el proceso, no se produciría ningún efecto en la velocidad global.

iv) Si se aumenta el tamaño de los poros, debe disminuir la resistencia a la difusión interna, por lo que esta acción sería favorable. Sin embargo, como se está cambiando el soporte (nílice por alumina), podría producirse una variación en las condiciones de reacción, cuyo carácter favorable o no habría que comprobar.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Difusión interna

Se ha realizado cierto ensayo sobre la reacción en fase gaseosa catalizado por cierto sólido, presumiblemente de primer orden:



Indíquese si en este ensayo ha influido sobre la velocidad de reacción el transporte de materia en el interior del poro, si las condiciones de operación han sido las siguientes:

$$D_e = 110^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$-r_A = 0,002 \text{ mol}/\text{m}^3\text{s}$$

$$C_{As} = 0,1 \text{ mol}/\text{m}^3$$

$$d_p = 110^{-4} \text{ m (esferas)}$$

¿Afectaría la difusión interna al proceso si se utilizase un catalizador industrial en esferas de 2 cm de diámetro?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

Como $V_2 = 5,55 \cdot 10^{-6}$, el transporte de materia en el interior del poro no ha influido.

Si las esferas son de 2 μm , hay contribución al transporte interno, con $\eta = 0,98$.

Para conocer la influencia de la difusión interna sobre la velocidad de reacción, será necesario calcular el módulo de Weisz. Si fuese mayor que 0,15 podría afirmarse que la difusión en los poros comienza a ser importante.

El módulo de Weisz tiene la expresión:

$$W_z = \frac{(-r_A) L^2}{C_A S_D}$$

y con los datos suministrados, siendo $L = \frac{R}{3} = \frac{d_p}{6}$, por ser partículas esféricas, podrá ponerse (todas las unidades son coherentes):

$$W_z = \frac{(0,002)(1 \cdot 10^{-4})^2}{(0,1)(1 \cdot 10^{-6})(6)^2} = 5,55 \cdot 10^{-6}$$

El valor obtenido indica que la influencia de la difusión en los poros es prácticamente despreciable, con lo cual el factor de efectividad de la reacción será:

$$\eta \approx 1$$

Si el catalizador tiene $d_{cat} = 2 \cdot 10^{-2}$ m de diámetro, el módulo de Weisz tendrá el valor:

$$W_z = \frac{(0,002)(2 \cdot 10^{-2})^2}{(0,1)(1 \cdot 10^{-6})(6)^2} = 0,22$$

En este caso, existe contribución del transporte interno ($W_z > 0,15$), por lo que habría que calcular el factor de efectividad mediante la ecuación aproximada para partículas esféricas:

Gracias 78
2/2

$$\eta = \frac{\log T_h}{T_h}$$

teniendo en cuenta que

$$W_2 = \eta^2 T_h$$

Este sistema de ecuaciones ha de resolverse por tanteo, imponiendo un valor de T_h y ajustándolo hasta obtener $W_2 = 0,22$. Esto se consigue para $T_h = 0,227$, para el que se obtiene:

$$\eta = 0,98$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Difusión interna

En un proceso catalítico gas-sólido de primer orden se ha estimado que el módulo de Thiele es la unidad. Teniendo en cuenta que la geometría del catalizador responde a hipotéticas esferas, calcúlese:

- a) El valor del factor de efectividad.
- b) El perfil de concentraciones en la partícula.

NOTA: El perfil de concentraciones para una partícula esférica puede expresarse como:

$$\frac{C_A}{C_{As}} = \frac{R}{r} \frac{\sinh \left(3 Th \cdot \frac{r}{R} \right)}{\sinh (3 Th)}$$

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

a.) $\eta = 0,76$

b.)

<u>C_p/K_{HD}</u>	<u>c/R</u>
0,300	0,05
0,425	0,5
0,905	0,95
1,000	1,00

a.) El factor de efectividad para partículas esféricas puede calcularse de forma aproximada mediante la expresión:

$$\eta = \frac{4gh Th}{Th}$$

Teniendo en cuenta que $Th = 1$:

$$\eta = 0,76$$

b.) Teniendo en cuenta que $Th = 1$, la ecuación del perfil de concentraciones queda de la forma:

$$\frac{C_A}{C_{A5}} = \frac{R}{r} \frac{\sinh\left(\frac{3r}{R}\right)}{\sinh(3)}$$

haciéndose representado los valores de C_A/C_{A5} frente a los de r/R en la gráfica adjunta.

CQA08-79

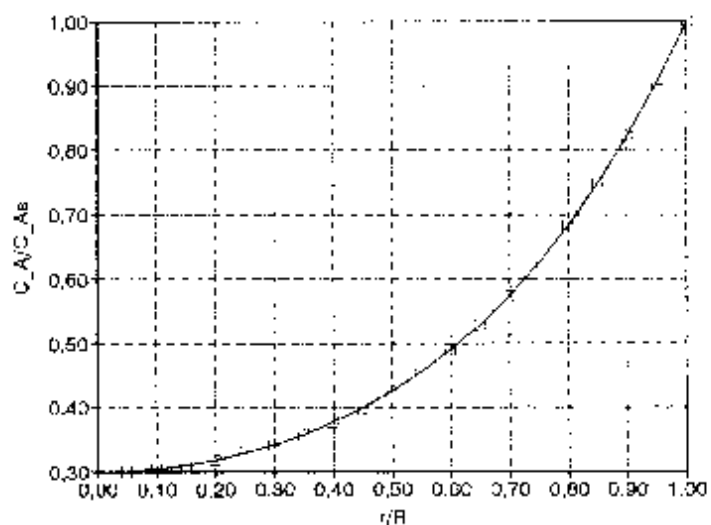
2/2

Clave problema: CQA08-79

Th = 1

sinh CARGADO

r/R	C _A /C _{As}
1	1
0,95	0,905221
0,9	0,82145
0,85	0,74743
0,8	0,682059
0,75	0,624373
0,7	0,573526
0,65	0,528779
0,6	0,489487
0,55	0,455089
0,5	0,425096
0,45	0,399085
0,4	0,376692
0,35	0,357606
0,3	0,341562
0,25	0,32834
0,2	0,317759
0,15	0,309674
0,1	0,303977
0,05	0,300589



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Difusión interna

Un catalizador en esferas de diámetro 1 cm es capaz de activar un proceso químico de primer orden. Oportunos ensayos han permitido estimar que en ciertas condiciones de temperatura y concentración de reactivos, su módulo de Thiele es 4.

Hállese, para dichas circunstancias, el perfil de concentración relativo del reactivo influyente en la cinética en el interior del poro, así como la cantidad relativa de catalizador no utilizada en el proceso.

NOTA: El perfil de concentraciones para una partícula esférica puede expresarse como:

$$\frac{C_A}{C_{As}} = \frac{R}{r} \frac{\sinh \left(3 Th \cdot \frac{r}{R} \right)}{\sinh (3 Th)}$$

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

C_A/C_{AS}	r/R
0,000	0,05
0,005	0,5
0,578	0,95
1,000	1,00

Fracción útil: 87,5%

CGADP-80

1/2

De acuerdo con la ecuación del perfil de concentraciones, para $Th = 4$ se obtiene:

$$\frac{C_A}{C_{A5}} = \frac{R}{r} \frac{\sinh\left(\frac{12r}{R}\right)}{\sinh(12)}$$

habiéndose representado los resultados en la gráfica adjunta.

Como puede observarse en la gráfica, sólo se emplea la zona externa del catalizador hasta la mitad del radio ($r/R = 0,5$).

Si la masa del catalizador puede expresarse como:

$$m = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho = \frac{1}{6} \pi d_p^3 \rho$$

la masa utilizada podrá calcularse como:

$$m_{util} = \frac{1}{6} \pi (d_p^3 - d^3) \rho$$

y la fracción útil:

$$\text{fracción útil} = \frac{\frac{1}{6} \pi (d_p^3 - d^3) \rho}{\frac{1}{6} \pi d_p^3 \rho} = 1 - \left(\frac{d}{d_p}\right)^3$$

Por tanto, teniendo en cuenta que:

$$d_p = 1 \text{ cm}$$

$$d = 0,5 \text{ cm}$$

se tendrá:

$$\text{fracción útil} = 1 - \left(\frac{0,5}{1}\right)^3 = 1 - 0,125 = 0,875 = 87,5\%$$

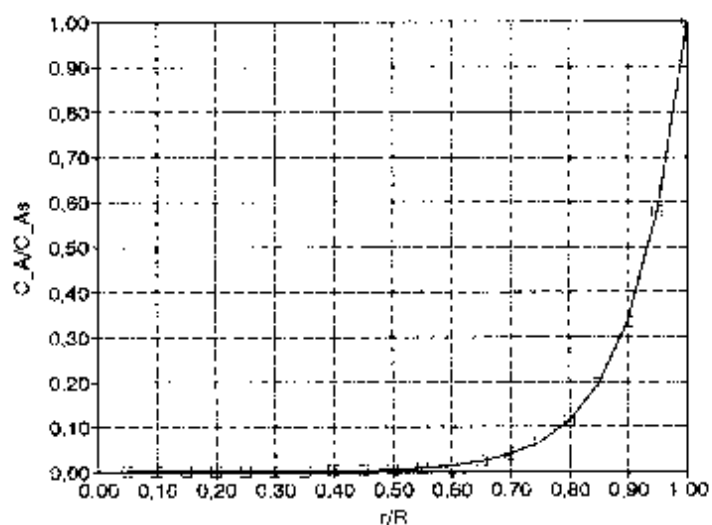
QA08-80
2/2

Clave problema: CQA08-80

Th = 4

sinh CARGADO

r/R	C _A /C _{As}
1	1
0,95	0,577696
0,9	0,33466
0,85	0,194469
0,8	0,113397
0,75	0,066383
0,7	0,039034
0,65	0,02307
0,6	0,013716
0,55	0,008212
0,5	0,004957
0,45	0,003023
0,4	0,001866
0,35	0,00117
0,3	0,000749
0,25	0,000492
0,2	0,000336
0,15	0,000241
0,1	0,000185
0,05	0,000156



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Difusión interna no isoterma

Se ha hallado la cinética de un proceso catalítico, resultando ser un proceso irreversible y de primer orden en uno de los reactivos. Los diferentes parámetros del sistema se han estimado o medido y se ha llegado a tener la información que a continuación se detalla:

$$D_e = 210^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$k_e = 3,110^{-5} \text{ kcal/msK}$$

$$T_s = 400 \text{ K}$$

$$C_{As} = 5 \text{ mol/m}^3$$

$$k_s = 0,1 \text{ s}^{-1}$$

$$H = -50 \text{ kcal/mol}$$

$$E = 16 \text{ kcal/mol}$$

$$d_p = 10^{-4} \text{ m}$$

Parece razonable suponer que el proceso difusional no interviene controlando la cinética en las condiciones en que se ha llevado a cabo el estudio, ya que el tamaño de las partículas de catalizador es sumamente pequeño.

Se desea estimar si las partículas de catalizador se emplearan en las mismas condiciones en que se ha realizado el ensayo cinético, pero su tamaño fuera sensiblemente mayor ($d_p = 210^{-2} \text{ m}$), si el proceso difusional llegara a tomar un papel decisivo en el desarrollo del proceso.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

$$\eta = 1,5$$

Influencia importante del proceso difusional en el desarrollo del proceso si las partículas fueran sensiblemente mayores.

Tratándose de un caso de posible difusión interna no isoterma, para estimar si la difusión interna afecta al proceso será necesario obtener los parámetros:

$$Th = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_s}{\alpha}}$$

$$\beta = \frac{(-0.4) \Delta C_{AS}}{\Delta C_{TS}}$$

$$f = \frac{\bar{E}}{RT_s}$$

Obsérvese que para las partículas pequeñas ($d_p = 10^{-4} m$):

$$Th = \frac{10^{-4}}{(2)(3)} \sqrt{\frac{0.1}{2 \cdot 10^{-5}}} = 1.18 \cdot 10^{-3}$$

que como es mucho menor que 0.4 implica que la difusión no interviene.

Para las partículas grandes ($d_p = 2 \cdot 10^{-2} m$):

$$Th = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{(2)(3)} \sqrt{\frac{0.1}{2 \cdot 10^{-5}}} = 0.24$$

$$\beta = \frac{(50)(2 \cdot 10^{-5})(5)}{(3 \cdot 10^{-5})(400)} = 0.40$$

$$f = \frac{16.000}{(1.987)(400)} = 20.13$$

Estos parámetros permiten obtener el factor de efectividad con ayuda de la gráfica $Th-\eta$ no isoterma, en la que puede leerse el valor (obsérvese que se representa $3Th = 0.7$).

$$\eta = \begin{cases} 1.5 \\ 3 \\ 10 \end{cases}$$

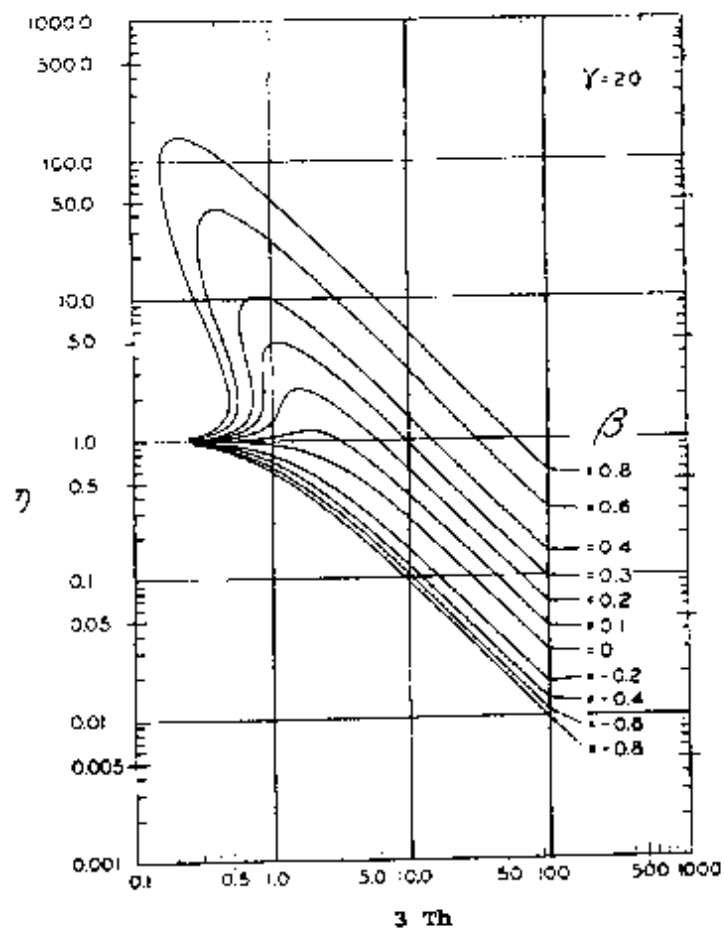
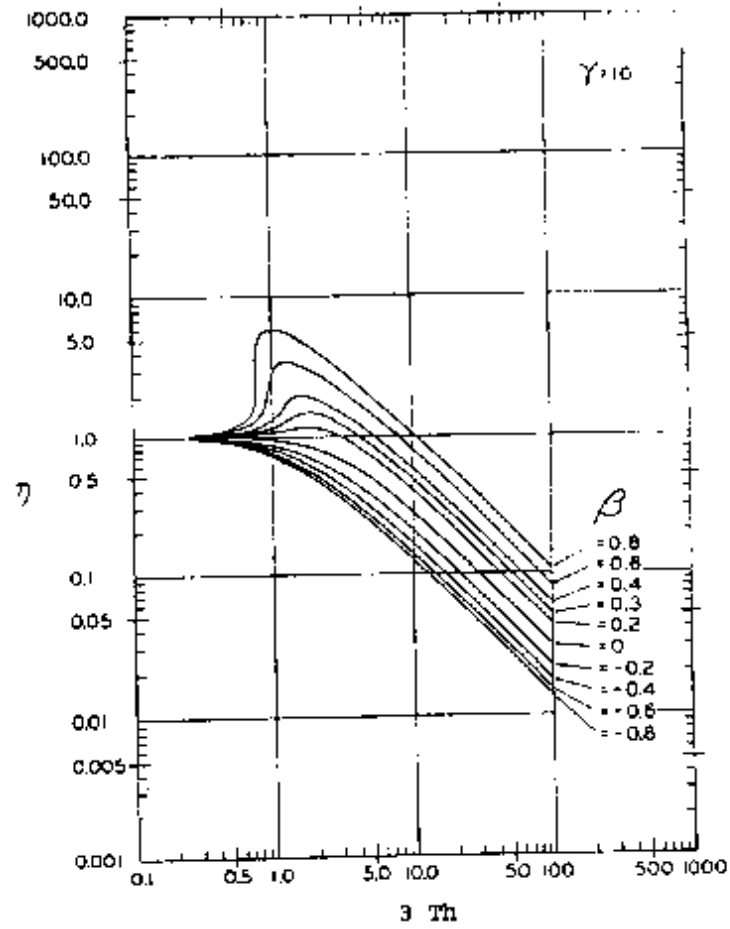
tomándose el valor más bajo como valor estable en estado estacionario,
es decir:

$$\eta = 1,5$$

que muestra la importante influencia de la deflexión interna
y del transporte de energía debido a que la reacción es exotérmica.

CG 408-81

3/3



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Difusión interna no isoterma

Estímese la variación de temperatura respecto a la variación de concentración en el interior de la partícula por efecto de la conductividad térmica y de la difusión en el interior del sólido catalítico para un proceso irreversible de primer orden, que presenta los siguientes parámetros:

$$H = -60 \text{ kcal/mol}$$

$$D_e = 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$k_e = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ kcal/msK}$$

Coméntese la variación para otro proceso análogo, de características:

$$H = -6 \text{ kcal/mol}$$

$$D_e = 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$k_e = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ kcal/msK}$$

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta C}\right)_1 = 8,3 \frac{K}{mol/lit^3}$$

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta C}\right)_2 = 0,83 \frac{K}{mol/lit^3}$$

CSA08-82
1/1

Si se combinan las balances de materia y energía en el interior de la partícula catalítica puede obtenerse:

$$T - T_s = \frac{(-\Delta H)_{\text{de}}}{k_e} (C_{A_s} - C_A)$$

o bien:

$$\frac{\Delta T}{\Delta C_A} = \frac{(-\Delta H)_{\text{de}}}{k_e}$$

Para el primer caso:

$$\frac{\Delta T}{\Delta C_A} = \frac{(60)(5 \cdot 10^{-6})}{3,6 \cdot 10^{-5}} = 8,3 \frac{\text{K}}{\text{mol/m}^3}$$

Tomando en cuenta que la concentración de un gas en condiciones normales de presión y temperatura es de $1/22,4 = 0,0446 \text{ mol/l} = 44,6 \text{ mol/m}^3$, por cada unidad de concentración en que varíe el sistema, se producirá una variación de $8,3^\circ\text{C}$, lo que representa un incremento importante.

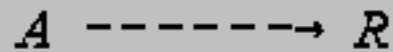
Para el segundo caso:

$$\frac{\Delta T}{\Delta C_A} = \frac{(6)(5 \cdot 10^{-6})}{3,6 \cdot 10^{-5}} = 0,83 \frac{\text{K}}{\text{mol/m}^3}$$

En este caso, el calor de reacción es diez veces menor, y por tanto, también lo será la variación de la temperatura con la concentración, lo cual no causa excesivas variaciones de temperatura para las variaciones de concentración usuales.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA	
Tema	Cinética heterogénea catalítica
Materia	Difusión interna

En nuestro reactor de lecho fijo transcurre la reacción en fase gaseosa:



a 10 atm y 336°C, y produce el 90% de conversión de la alimentación de **A** puro. Sin embargo, el vendedor de catalizadores garantiza que, en ausencia de resistencia a la difusión en los poros, nuestra reacción transcurrirá sobre su nuevo catalizador poroso mejorado ($D_e = 2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) con una velocidad dada por:

$$-r_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{cat} \cdot \text{s}} \right] = 0,88 C_A$$

que es mucho mejor de lo que conseguimos ahora. El catalizador es bastante caro, ya que está formulado con excrementos de cucaburra comprimidos y se vende al peso. Lo probaremos cuando próximamente tengamos que reemplazar nuestro catalizador. ¿De qué diámetro tendremos que pedir las bolas de catalizador?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$d_p = 3,62 \text{ mm}$$

CRAOB-83

1/1

Para estar seguros de que no existirá difusión en los poros, el módulo de Thiele para el catalizador habrá de ser inferior a 0,4, lo que dará el tamaño máximo de las partículas del catalizador, es decir:

$$Th = L \sqrt{\frac{k_s}{D_e}} = 0,4$$

Siendo:

$$k_s = 988 \text{ s}^{-1}$$

$$D_e = 2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

se tendrá:

$$L = 0,4 \sqrt{\frac{D_e}{k_s}} = 0,4 \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-6}}{988}} = 6,03 \cdot 10^{-4} \text{ m}$$

Si las partículas son esféricas:

$$L = \frac{R}{3} = \frac{d_p}{6}$$

de donde:

$$d_p = 6L = (6)(6,03 \cdot 10^{-4}) = 3,62 \cdot 10^{-3} \text{ m} = 3,62 \text{ mm}$$

Cinética Química Aplicada

Índice de problemas

- Tema 1: Introducción a la Cinética Química Aplicada
 - [Tema 2](#): La ecuación cinética
 - [Tema 3](#): Cinética homogénea: Reacciones simples
 - [Tema 4](#): Cinética homogénea: Reacciones múltiples y catalizadas
 - Tema 5: Cinética heterogénea. Transferencia de materia
 - [Tema 6](#): Cinética heterogénea fluido - fluido
 - [Tema 7](#): Cinética heterogénea fluido - sólido
 - [Tema 8](#): Cinética heterogénea catalítica
 - [Tema 9](#): Catalizadores sólidos
-

CINETICA QUIMICA APLICADA: PROBLEMAS

Tema 09

<u>Problema CQA09-01</u>	<u>Problema CQA09-02</u>	<u>Problema CQA09-03</u>
<u>Problema CQA09-04</u>	<u>Problema CQA09-05</u>	<u>Problema CQA09-06</u>
<u>Problema CQA09-07</u>	<u>Problema CQA09-08</u>	<u>Problema CQA09-09</u>
<u>Problema CQA09-10</u>	<u>Problema CQA09-11</u>	<u>Problema CQA09-12</u>
<u>Problema CQA09-13</u>	<u>Problema CQA09-14</u>	<u>Problema CQA09-15</u>
<u>Problema CQA09-16</u>		

[Volver](#)

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Catalizadores sólidos
Materia	Langmuir

Experimentos de adsorción de n-hexano sobre partículas de gel de sílice ($S_g = 832 \text{ m}^2/\text{g}$) a 70°C dieron los siguientes resultados:

P_{C6} (atm)	mol C6 absorbidos/gcat
0,0020	$10,510^{-5}$
0,0040	1610^{-5}
0,0080	$27,210^{-5}$
0,0113	$34,610^{-5}$
0,0156	4310^{-5}
0,0206	$47,310^{-5}$

- a) Determinar la concordancia de estos datos con la isoterma de Langmuir. ¿Hasta qué valores de la presión es lineal la isoterma?
- b) Obtener el volumen de n-hexano requerido para cubrir completamente la superficie catalítica con una capa monomolecular. Calcular la fracción de superficie ocupada por dicha capa monomolecular en función de la presión.
- c) Si una molécula de n-hexano a 70°C ocupa una superficie de $58,510^{-16} \text{ cm}^2$, obtener el volumen de la capa monomolecular a partir del dato de superficie específica.

NOTA: Puede considerarse que el n-hexano adsorbido ocupa un volumen de $22,4 \text{ l/mol}$.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

a.) los datos concuerdan con la isoterma de Langmuir, siendo lineales hasta presiones de 0,08 atm.

b.) $V_m = 15,17 \text{ cm}^3/\text{gcat}$

<u>P (atm)</u>	<u>σ</u>
0,002	0,16
0,0113	0,51
0,0206	0,70

c.) $V_m = 52,89 \text{ cm}^3/\text{gcat}$

a.) La ecuación de la isoterma de Langmuir es:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{K P}{1 + K P}$$

que linealizada resulta:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_m} + \frac{1}{v_m K} \frac{1}{P}$$

Por tanto, representando el primer miembro frente a $1/P$ se obtendrá una recta, de cuya ordenada en el origen podrá obtenerse v_m .

Obsérvese, no obstante, que como dato experimental se dan los moles adsorbidos y no el volumen. Dichos moles pueden transformarse en volúmenes considerando que cada mol adsorbido ocupa 22,4 l, es decir:

$$V_{ads}(\text{cm}^3) = N_{ads} \cdot 22.400$$

Una vez ajustados los datos, la gráfica adjunta muestra que la relación es lineal para presiones menores de 0,08 atm.

b.) Del ajuste por regresión lineal de los datos a la ecuación linealizada de Langmuir se obtiene a partir de la ordenada en el origen (determinado de 1 g de catalizador):

$$v_m = 15,17 \frac{\text{cm}^3}{\text{g cat}}$$

Obtenido este valor se calcula la fracción de superficie ocupada por la capa monomolecular como:

$$\theta = \frac{v}{v_m}$$

mostrándose en la tabla adjunta los resultados obtenidos.

c.) Teniendo en cuenta que la superficie específica de un catalizador puede calcularse en función del volumen de la capa mono-molecular como:

$$S_g = \left[\frac{V_m N_0}{V_m} \right] \alpha$$

siendo α el área ocupada por una molécula, se podrá poner:

$$V_m = \frac{S_g \cdot V_m}{\alpha \cdot N_0}$$

Siendo:

$$S_g = 832 \text{ m}^2/\text{g} = 832 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$$

$$V_m = 22,4 \text{ l/mol} = 22.400 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\alpha = 58,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{molécula}$$

$$N_0 = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas/mol}$$

Se tendrá:

$$V_m = \frac{(832 \cdot 10^4)(22.400)}{(58,5 \cdot 10^{-16})(6,023 \cdot 10^{23})} = 52,89 \frac{\text{cm}^3}{\text{g cat}}$$

Obsérvese que se obtiene un valor para V_m casi un 40% menor que el obtenido a partir de la isoterma de Langmuir.

Si bien el valor obtenido a partir de la isoterma no es un parámetro de este modelo, que se interpreta como el volumen de la capa monomolecular, el valor obtenido a partir de la superficie específica tampoco procede de una interpretación muy rigurosa, como es la superficie ocupada por una molécula. Por tanto, ambos modelos carecen de la fiabilidad necesaria como para constatar el valor real del volumen que ocupa una capa monomolecular de gas adsorbido sobre la superficie del catalizador.

CQA09-01
3/4

Clave problema: CQA09-01

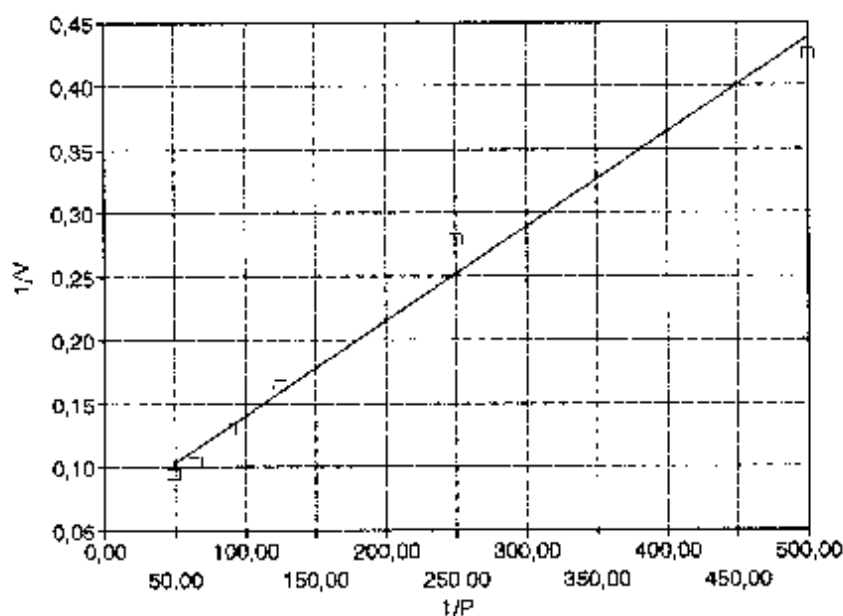
Langmuir

V =	22400	cm ³ /mol				
P	N	V	1/V	1/P		[1/V]
atm	mol	cm ³	cm ⁻³	atm ⁻¹		cm ⁻³
-----	-----	+++++	+++++	+++++		+++++
0,002	0,000105	2,352	0,42517	500	*	0,437647
0,004	0,00016	3,584	0,279018	250	*	0,251779
0,008	0,000272	6,0928	0,164128	125	*	0,158844
0,0113	0,000346	7,7504	0,129026	88,49558	*	0,131704
0,0156	0,00043	9,632	0,103821	64,10256	*	0,113569
0,0206	0,000473	10,5952	0,094382	48,54369	*	0,102001

Regression Output:

Constant	0,06591	v_m = 15,17213
Std Err of Y Est	0,016476	
R Squared	0,987023	
No. of Observations	6	
Degrees of Freedom	4	

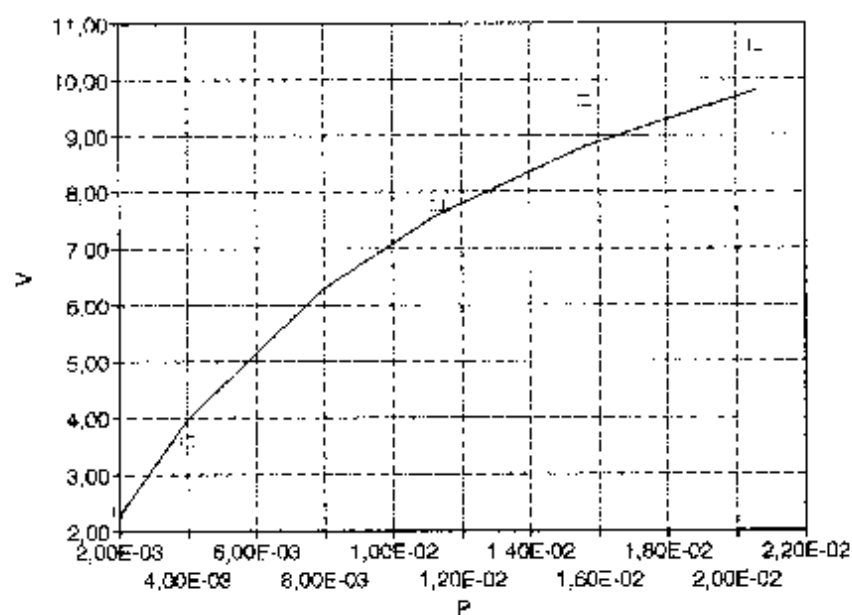
X Coefficient(s)	0,000743	K = 88,65188
Std Err of Coef.	4,26E-05	



Clave problema: CQA09-01

Fracción de superficie ocupada

P atm	V cm ³	V ajust.	Fracción Ocupada
-----	+++++	+++++	+++++
0,002	2,352	2,284947	0,16
0,004	3,584	3,971743	0,24
0,008	6,0928	6,295466	0,40
0,0113	7,7504	7,59276	0,51
0,0156	9,632	8,805231	0,63
0,0206	10,5952	9,803802	0,70



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Catalizadores sólidos
Materia	Langmuir

Experimentos de adsorción de benceno sobre partículas de gel de sílice ($S_g = 832 \text{ m}^2/\text{g}$) a 110°C dieron los siguientes resultados:

P_{C_6} (atm)	mol C6 absorbidos/gcat
$5 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$
$2 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-3}$	$17 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-2}$	$27 \cdot 10^{-5}$
$2 \cdot 10^{-2}$	$40 \cdot 10^{-5}$

a) Determinar la concordancia de estos datos con la isoterma de Langmuir. ¿Hasta qué valores de la presión es lineal la isoterma?

b) Obtener el volumen de benceno requerido para cubrir completamente la superficie catalítica con una capa monomolecular. Calcular la fracción de superficie ocupada por dicha capa monomolecular en función de la presión.

c) Si una molécula de benceno a 110°C ocupa una superficie de $34,8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$, obtener el volumen de la capa monomolecular a partir del dato de superficie específica.

NOTA: Puede considerarse que el benceno adsorbido ocupa un volumen de $22,4 \text{ l/mol}$.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

a.) Los datos ajustan linealmente la isoterma de Langmuir para presiones menores de $0,004 \text{ atm}$.

b.) $V_m = 9,28 \text{ cm}^3/\text{gcat}$

$$P = 5 \cdot 10^{-4} \text{ atm} \quad \theta = 0,06$$

$$P = 2 \cdot 10^{-2} \text{ atm} \quad \theta = 0,97$$

c.) $V_m = 88,92 \text{ cm}^3/\text{gcat}$

a.) La ecuación de la isoterma de Langmuir es:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{K P}{1 + K P}$$

que linealizada resulta:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{V_m K} \frac{1}{P}$$

Por tanto, representando el primer miembro frente a $1/P$ se obtendrá una recta, de cuya ordenada en el origen podrá obtenerse V_m .

Obsérvese, no obstante, que como dato experimental se dan los moles adsorbidos y no el volumen. Dichos moles pueden transformarse en volúmenes considerando que cada mol adsorbido ocupa 22,4 l, es decir:

$$V_{ads} (\text{cm}^3) = N_{ads} \cdot 22.400$$

Una vez ajustados los datos, la gráfica adjunta muestra que la relación es lineal para presiones menores de 0,004 atm.

b.) Del ajuste por regresión lineal de los datos a la ecuación linealizada de Langmuir se obtiene a partir de la ordenada en el origen (tratándose de 1g de catalizador):

$$V_m = 9,28 \frac{\text{cm}^3}{\text{g cat}}$$

Obtenido este valor se calcula la fracción de superficie ocupada por la capa monomolecular como:

$$\theta = \frac{V}{V_m}$$

mostrándose en la tabla adjunta los resultados obtenidos.

c.) Teniendo en cuenta que la superficie específica de un catalizador puede calcularse en función del volumen de la capa monomolecular como:

$$S_g = \left[\frac{V_m N_0}{V_m} \right] \alpha$$

siendo α el área ocupada por una molécula, se podrá poner:

$$V_m = \frac{S_g V_m}{\alpha N_0}$$

Siendo:

$$S_g = 832 \text{ m}^2/\text{g} = 832 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$$

$$V_m = 22,4 \text{ l/mol} = 22.400 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\alpha = 34,8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{molécula}$$

$$N_0 = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas/mol}$$

Se tendrá:

$$V_m = \frac{(832 \cdot 10^4)(22.400)}{(34,8 \cdot 10^{-16})(6,023 \cdot 10^{23})} = 88,92 \frac{\text{cm}^3}{\text{g cat}}$$

Obsérvese que se obtiene un valor para V_m casi diez veces mayor que el obtenido a partir de la isoterma de Langmuir.

Si bien el valor obtenido a partir de la isoterma solo es un parámetro de este modelo, que se interpreta como el volumen de la capa monomolecular, el valor obtenido de la superficie específica tampoco procede de una interpretación muy rigurosa, como es la superficie ocupada por una molécula.

Por tanto, ambos modelos carecen de la fiabilidad necesaria como para constatar el valor real del volumen que ocupa una capa monomolecular de gas adsorbido sobre la superficie del catalizador.

CQA09-02

3/4

Clave problema: CQA09-02

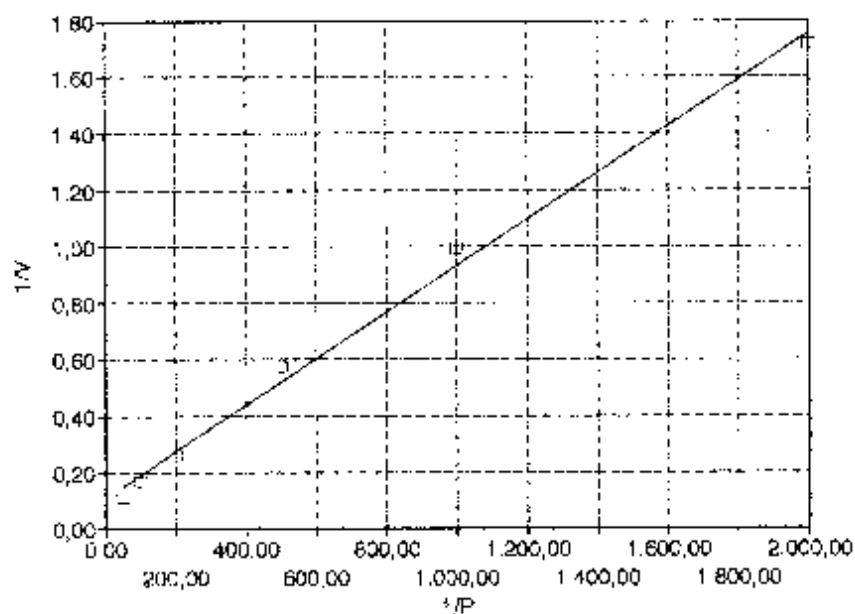
Langmuir

V =	22400	cm ³ /mol				
P	N	V	1/V	1/P		[1/V]
atm	mol	cm ³	cm ⁻³	atm ⁻¹		cm ⁻³
		++++	++++	++++		++++
0,0005	2,6E-05	0,6824	1,717033	2000	*	1,756816
0,001	4,5E-05	1,008	0,992063	1000	*	0,932289
0,002	7,8E-05	1,7472	0,572344	500	*	0,520025
0,005	0,00017	3,808	0,262605	200	*	0,272666
0,01	0,00027	6,048	0,165344	100	*	0,190214
0,02	0,0004	8,96	0,111607	50	*	0,148987

Regression Output:

Constant	0,107761	v_m = 9,279803
Std Err of Y Est	0,050025	
R Squared	0,994828	
No. of Observations	6	
Degrees of Freedom	4	

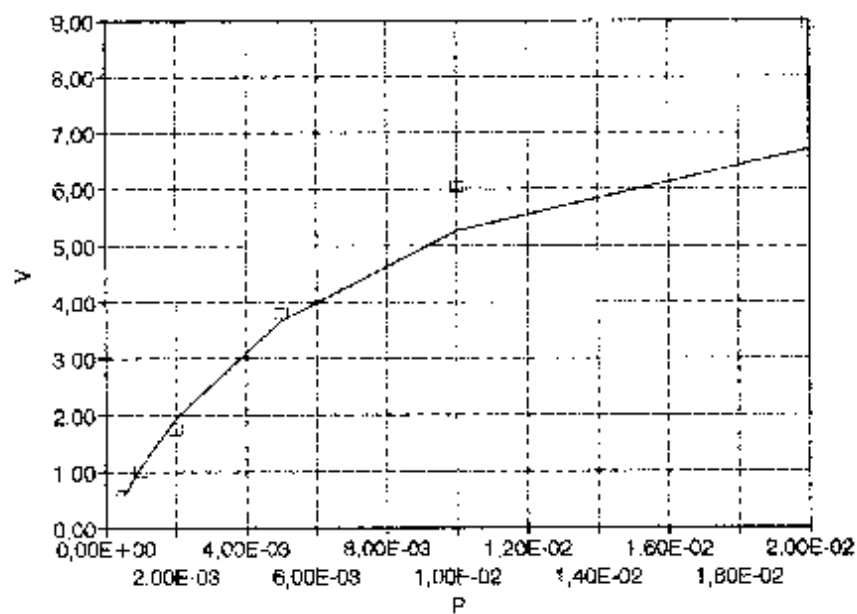
X Coefficient(s)	0,000825	K = 130,6941
Std Err of Coef.	2,97E-05	



Clave problema: CQA09-02

Fracción de superficie ocupada

P atm	V cm3	V ajust.	Fracción Ocupada
-----	+++++	+++++	+++++
0,0005	0,5824	0,569212	0,06
0,001	1,008	1,072629	0,11
0,002	1,7472	1,922985	0,19
0,005	3,808	3,667485	0,41
0,01	6,048	5,257246	0,65
0,02	8,96	6,711982	0,97



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema Catalizadores sólidos

Materia Langmuir

Los siguientes datos fueron suministrados por Taylor y Williamson para la adsorción de hidrógeno sobre una mezcla en polvo de $\text{MnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$:

A 305 °C:

P (mm Hg)	44	51	63	121	151	230	269
v (cm ³)	156,9	160,8	163,6	168,0	169,6	171,1	171,6

A 444 °C:

P (mm Hg)	3	22	48	77	165
v (cm ³)	57,1	83,3	95,0	98,1	100,9

a) ¿Se cumple la isoterma de Langmuir para estos datos?

b) ¿Cuál es el volumen de una monocapa de moléculas en cada caso?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

a.) Se cumple la isoterma de Langmuir si se prescinde del valor más bajo de presión para cada temperatura.

$$b.) (N_m)_{305^\circ\text{C}} = 174,2 \text{ cm}^3$$

$$(N_m)_{444^\circ\text{C}} = 105,2 \text{ cm}^3$$

la ecuación de la isoterma de Langmuir es:

$$\frac{N}{N_m} = \frac{K P}{1 + K P}$$

que linealizada resulta:

$$\frac{1}{N} = \frac{1}{N_m} + \frac{1}{N_m K} \frac{1}{P}$$

Por tanto, representando el primer miembro frente a $1/P$ se obtendría una recta, de cuya ordenada en el origen podría obtenerse N_m .

a) Para ambas temperaturas puede observarse un buen ajuste de los datos experimentales si se aproxima del primer punto, es decir, a la presión más baja. El resto de los puntos ajusta aceptablemente bien a sendas rectas, por lo que puede afirmarse que se cumple la isoterma de Langmuir a ambas temperaturas.

b) El volumen de una monocapa de moléculas, N_m , se obtiene de la ordenada en el origen de las rectas obtenidas:

Para $T = 305^\circ\text{C}$

$$N_m = 174,2 \text{ cm}^3$$

Para $T = 444^\circ\text{C}$

$$N_m = 105,2 \text{ cm}^3$$

Obsérvese que, al aumentar la temperatura, la adsorción es menor, ya que las moléculas tienen más energía, lo que favorece su permanencia en el estado gaseoso no adsorbido.

CQA09-03
2/4

Clave problema: CQA09-03

Langmuir T = 305 °C

P mmHg	V cm ³	1/V cm ⁻³	1/P mmHg ⁻¹		[1/V] cm ⁻³
		+++++	+++++		+++++
44	156,9	0,006373	0,022727		0,006289
51	160,8	0,006219	0,019608	*	0,006213
63	163,6	0,006112	0,015873	*	0,006123
121	168	0,005952	0,008264	*	0,00594
151	169,6	0,005896	0,006623	*	0,0059
230	171,1	0,005845	0,004348	*	0,005845
269	171,6	0,005828	0,003717	*	0,00583

Regression Output:

Constant	0,00574	v_m = 174.2051
Std Err of Y Est	9.08E-06	
R Squared	0,99734	
No. of Observations	6	
Degrees of Freedom	4	
X Coefficient(s)	0,024128	
Std Err of Coef.	0,000623	

CQA09-03

3/4

Clave problema: CQA09-03

Langmuir T = 444 °C

P mmHg	V cm ³	1/V cm ⁻³	1/P mmHg ⁻¹		[1/V] cm ⁻³
		+++++	+++++		+++++
3	57,1	0,017513	0,333333		0,027524
22	83,3	0,012005	0,045455	*	0,011963
48	95	0,010526	0,020833	*	0,010632
77	98,1	0,010194	0,012987	*	0,010208
165	100,9	0,009911	0,006061	*	0,009833

Regression Output:

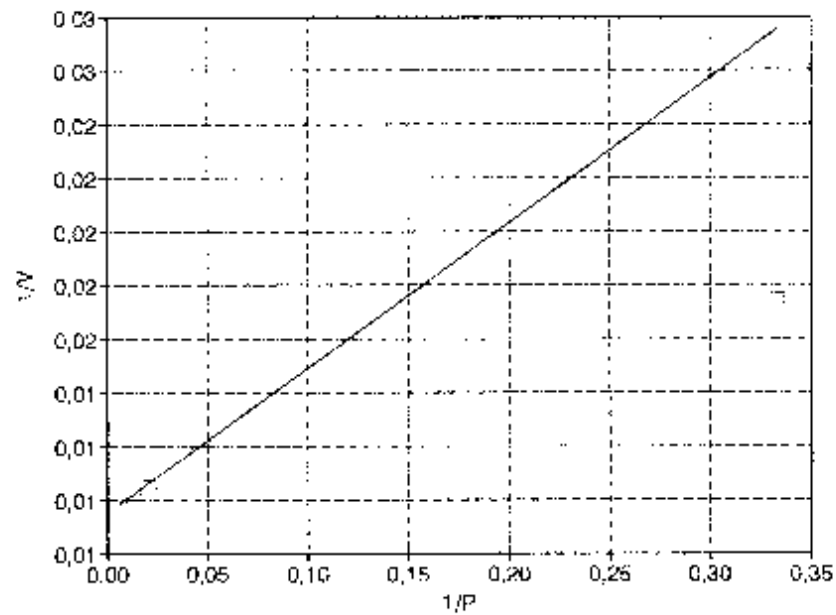
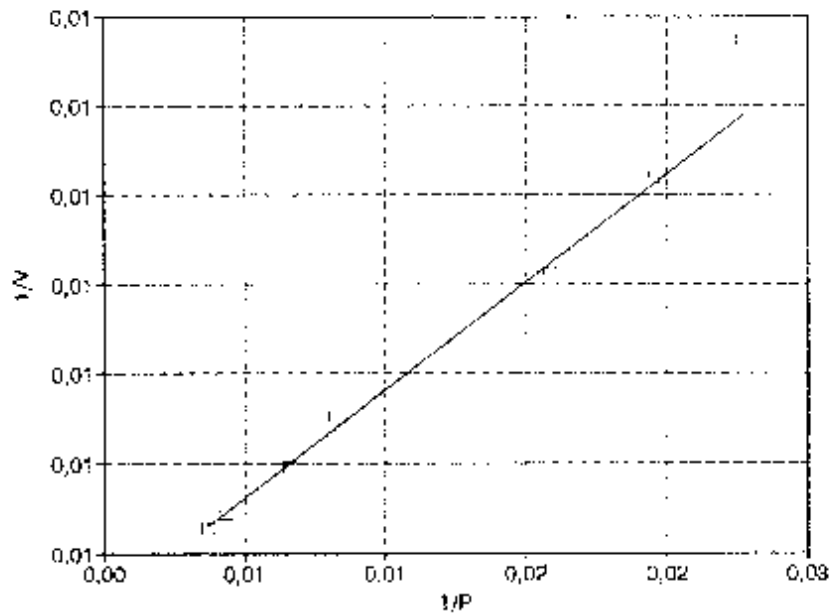
Constant	0,009506	v_m = 105,2003
Std Err of Y Est	9,77E-05	
R Squared	0,992665	
No. of Observations	4	
Degrees of Freedom	2	
X Coefficient(s)	0,054056	
Std Err of Coef.	0,003286	

[Volver al enunciado del problema](#)

CPA09-03

4/4

Clave problema: CQA09-03



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Catalizadores sólidos
Materia	Langmuir - BET

Los siguientes datos fueron obtenidos a temperatura constante para la adsorción de nitrógeno sobre gel de sílice a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$:

cm^3 (C.N.) adsorbidos/ g de muestra	Presión (kPa)
6,1	0,8
12,7	3,3
17,0	18,7
19,7	30,7
21,5	38,0
23,0	42,7
27,7	57,3
33,5	67,3

Predecir la superficie específica mediante la ecuación de BET y la isoterma de Langmuir.

NOTAS:

La presión de vapor de saturación del nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ es de 101,3 kPa.

El área cubierta por una molécula de nitrógeno es de $16,2 \cdot 10^{-16}\text{ cm}^2$.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$[Sg]_{DET} = 59,11 \text{ m}^2/g$$

$$[Sg]_{Lang.} = 82 \text{ m}^2/g$$

CG409-04
15

La ecuación de BET es de la forma:

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{C v_m} + \frac{(C-1)P}{(C v_m P_0)}$$

es decir, representando el primer miembro frente a P/P_0 , se obtendría una recta de cuyos parámetros podrá obtenerse el volumen ocupado por una capa monomolecular de gas, v_m :

$$v_m = \frac{1}{\text{pcte.} + \text{c.o.}}$$

La gráfica adjunta muestra que para $P/P_0 \approx 0,40$ se produce un cambio de pendiente de la recta inicial. Este hecho se puede interpretar considerando que por encima de esa presión se va formando una segunda capa de moléculas adsorbidas sobre la superficie del catalizador.

Como el método de BET considera el volumen adsorbido en una capa monomolecular, se utilizarán sólo los datos para $P \leq 42,7$ kPa, a partir de cuyo ajuste por regresión lineal se obtiene (como los datos están referidos a 1g de catalizador):

$$v_m = 13,57 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$$

La superficie específica se determina mediante la ecuación:

$$S_g = \left[\frac{v_m N_0}{V_m} \right] \alpha$$

Siendo:

$$v_m = 13,57 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$N_0 = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas/mol}$$

$$V_m = 22,4 \text{ l/mol} = 22.400 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\alpha = 16,2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{molécula}$$

de donde:

$$S_g = \left[\frac{(13,57)(6,023 \cdot 10^{23})}{22.400} \right] (16,2 \cdot 10^{-16}) = 59,11 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} = 59,11 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$$

La ecuación de la isoterma de Langmuir es:

$$\frac{N}{N_{\text{un}}} = \frac{K \cdot P}{1 + K \cdot P}$$

que linealizada resulta:

$$\frac{1}{N} = \frac{1}{N_{\text{un}}} + \frac{1}{N_{\text{un}} K} \cdot \frac{1}{P}$$

Por tanto, representando el primer miembro frente a $1/P$ se obtendría una recta, de cuya ordenada en el origen podría obtenerse N_{un} .

La gráfica adjunta muestra que sólo a bajas presiones la relación es lineal, produciéndose una fuerte curvatura para presiones superiores a unos 20 kPa. Por tanto, para obtener N_{un} de la isoterma de Langmuir se utilizarán sólo los tres primeros puntos experimentales, cuyo ajuste por regresión lineal permite obtener:

$$N_{\text{un}} = 18,82 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$$

y, por tanto, la superficie específica tendrá ahora el valor:

$$S_g = \left[\frac{(18,82)(6,023 \cdot 10^{23})}{22.400} \right] (16,2 \cdot 10^{-16}) = 81,98 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} = 82 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$$

Valor muy superior al obtenido mediante la ecuación de BET, que por otro lado es mucho más precisa, ya que ajusta un número mucho mayor de datos experimentales.

Clave problema: CQA09-04

$P_o = 101,3 \text{ kPa}$

B.E.T.

P kPa	V cm ³ CN	f(V) cm ³	P/P _o [-]		[f(V)] cm ³
-----	-----	+++++	+++++		+++++
0.8	6,1	0,001305	0,007897	*	0,000865
3.3	12,7	0,002651	0,032577	*	0,002677
18,7	17	0,013317	0,1846	*	0,013835
30,7	19,7	0,022073	0,30306	*	0,02253
38	21,5	0,027922	0,375123	*	0,027819
42,7	23	0,031681	0,42152	*	0,031224
57,3	27,7	0,047013	0,565647		0,041803
67,3	33,5	0,059087	0,664363		0,049048

Regression Output:

Constant	0,000286
Std Err of Y Est	0,000472
R Squared	0,998922
No. of Observations	6
Degrees of Freedom	4

$v_m = 13,57162$

X Coefficient(s)	0,073397
Std Err of Coef.	0,001206

CQA09-04
4/5

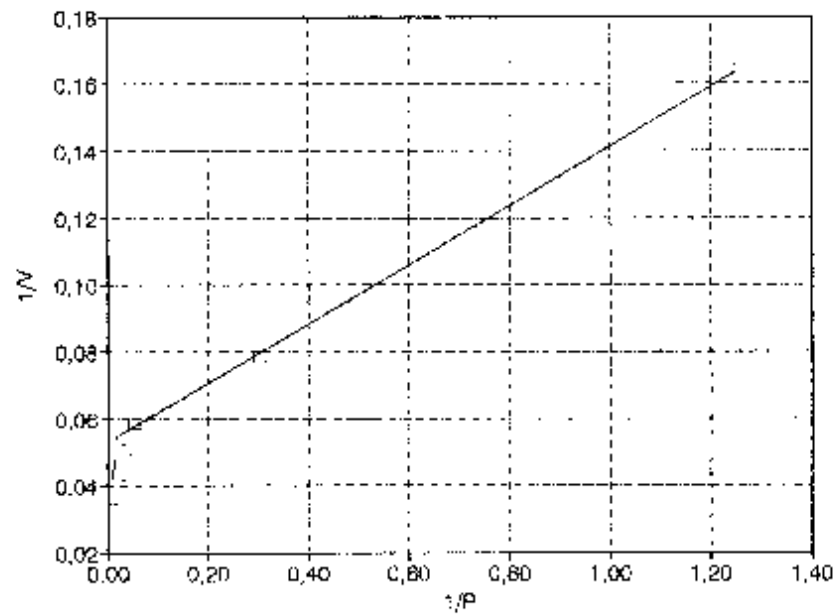
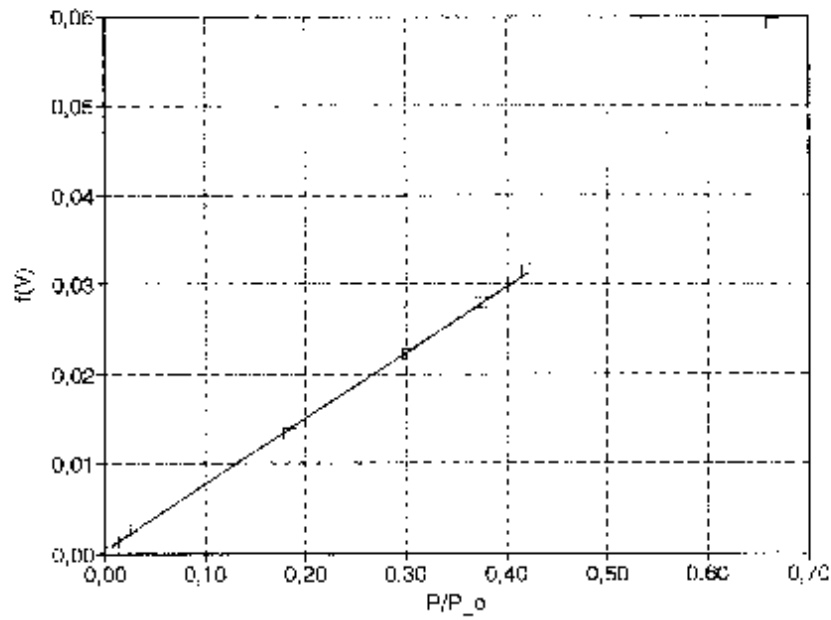
Clave problema: CQA09-04
Langmuir

P	V	1/V	1/P		[1/V]
kPa	cm ³ CN	cm ⁻³	kPa ⁻¹		cm ⁻³
		+++++	+++++		+++++
0,8	6,1	0,163934	1,25	*	0,163684
3,3	12,7	0,07874	0,30303	*	0,079941
18,7	17	0,058824	0,053475	*	0,057873
30,7	19,7	0,050761	0,032573		0,056024
38	21,5	0,046512	0,026316		0,055471
42,7	23	0,043478	0,023419		0,055215
57,3	27,7	0,036101	0,017452		0,054687
67,3	33,5	0,029851	0,014859		0,054458

Regression Output:

Constant	0,053144	v_m = 18,81686
Std Err of Y Est	0,001552	
R Squared	0,999613	
No. of Observations	3	
Degrees of Freedom	1	
X Coefficient(s)	0,088432	
Std Err of Coef.	0,001739	

Clave problema: CQA09-04



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Catalizadores sólidos
Materia	Langmuir - BET

Se dan los siguientes datos para la adsorción física de nitrógeno sobre alúmina a -195 °C:

P/P ₀	0,01	0,08	0,15	0,30	0,45
v (cm ³ /gcat)	75	100	120	140	160

- a) Calcular la superficie específica utilizando el método de BET.
- b) Utilizar la isoterma de Langmuir para obtener el volumen correspondiente a una monocapa de moléculas y calcular con dicho valor la superficie específica.

NOTA: Para el sistema en estudio, la relación entre la superficie específica y el volumen adsorbido es:

$$S_g = 4,35 \cdot 10^4 v_m$$

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

a.) $S_g = 432 \text{ m}^2/\text{g}$

b.) $V_m = 115 \text{ cm}^3/\text{gcat}$

$S_g = 500 \text{ m}^2/\text{g}$

a.) La ecuación de BET es de la forma:

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{C v_m} + \frac{(C-1) P}{C v_m P_0}$$

Como los datos de presión son relativos (P/P_0) será necesario transformar el primer miembro de esta ecuación:

$$\frac{P/P_0}{v(1 - P/P_0)} = \frac{1}{C v_m} + \frac{(C-1)}{C v_m} \frac{P}{P_0}$$

Así, representando el primer miembro frente a P/P_0 se obtendría una recta de cuyos parámetros podrá obtenerse el volumen ocupado por una capa monomolecular de gas, v_m :

$$v_m = \frac{1}{\text{pend.} + a.o.}$$

La gráfica adjunta muestra que para $P/P_0 \leq 0,40$, se produce un cambio de pendiente de la recta inicial. Este hecho se puede interpretar considerando que por encima de esa presión se va formando una segunda capa de moléculas adsorbidas sobre la superficie del catalizador.

Como el método de BET considera el volumen adsorbido en una capa monomolecular, se utilizarán solo los datos para $P/P_0 \leq 0,3$, a partir de cuyo ajuste por regresión lineal se obtiene (como los datos están referidos a 1g de catalizador):

$$v_m = 99,38 \frac{\text{cm}^3}{\text{g cat}}$$

La superficie específica se determina mediante la ecuación:

$$S_g = 4,35 \cdot 10^4 v_m = (4,35 \cdot 10^4)(99,38) = 432 \cdot 10^4 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} = 432 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$$

b) La ecuación de la isoterma de Langmuir es:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{kP}{1+kP}$$

que linealizada resulta:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_m} + \frac{1}{v_m k} \frac{1}{P}$$

o bien, considerando que los datos de presión son relativos (P/P_0):

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_m} + \frac{1}{v_m k P_0} \frac{P_0}{P}$$

Por tanto, representando el primer miembro frente a P_0/P se obtendría una recta, de cuya ordenada en el origen podría obtenerse v_m .

La gráfica adjunta muestra que sólo a bajas presiones la relación es lineal, produciéndose una fuerte curvatura a relaciones de presión superiores a 0,10. Por tanto, para obtener v_m de la isoterma de Langmuir se utilizarán sólo los tres primeros puntos experimentales, cuyo ajuste por regresión lineal permite obtener (tatiéndose de 1 g de catalizador):

$$v_m = 115 \frac{\text{cm}^3}{\text{g cat}}$$

La superficie específica S_g , por:

$$S_g = 4,35 \cdot 10^4 v_m = (4,35 \cdot 10^4)(115) = 500 \cdot 10^4 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} = 500 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$$

Este valor es superior al obtenido mediante la ecuación de BET, que por otro lado es más precisa, ya que ajusta un mayor número de datos experimentales.

Clave problema: CQA09-05

B.E.T.

P/P _o [-]	V cm ³ CN	f(V) cm ⁻³	P/P _o [-]		[f(V)] cm ⁻³
-----	-----	+++++	+++++		+++++
0,01	75	0,000135	0,01	*	0,00013
0,08	100	0,00087	0,08	*	0,000832
0,15	120	0,001471	0,15	*	0,001535
0,3	140	0,003061	0,3	*	0,003039
0,45	160	0,005114	0,45		0,004544

Regression Output:

Constant	2,96E-05
Std Err of Y Est	5,47E-05
R Squared	0,998713
No. of Observations	4
Degrees of Freedom	2

v_m = 99,38229

X Coefficient(s)	0,010033
Std Err of Coef.	0,000255

CQA09-05

4/5

Clave problema: CQA09-05

Langmuir

P/P_o	V	1/V	P_o/P		[1/V]
[-]	cm ³ CN	cm ⁻³	[-]		cm ⁻³
-----	-----	+++++	+++++		+++++
0,01	75	0,013333	100	*	0,013378
0,08	100	0,01	12,5	*	0,009281
0,15	120	0,008333	6,666667	*	0,009008
0,3	140	0,007143	3,333333		0,008862
0,45	160	0,00625	2,222222		0,008799

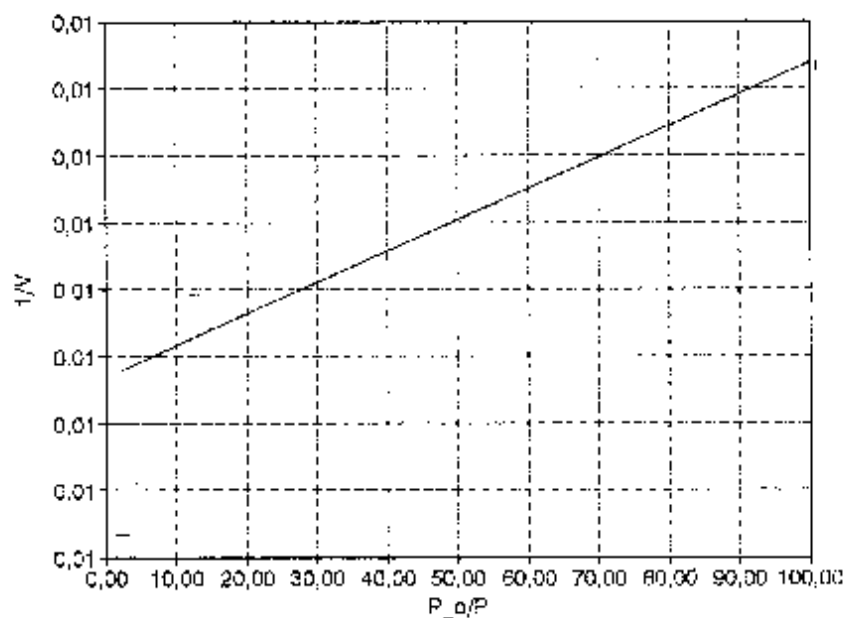
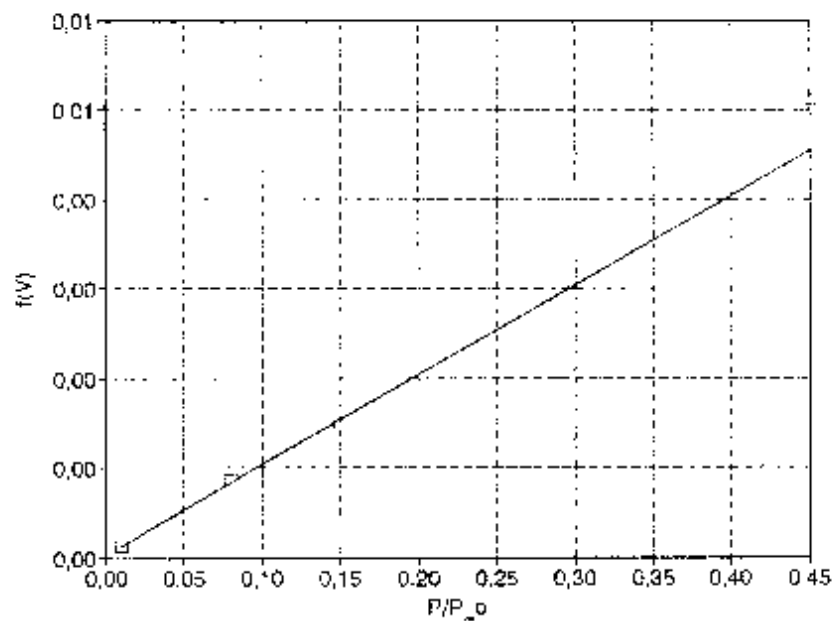
Regression Output:

Constant	0,008695	v_m = 115,0031
Std Err of Y Est	0,000987	
R Squared	0,924867	
No. of Observations	3	
Degrees of Freedom	1	

X Coefficient(s)	4,68E-05
Std Err of Coef.	1,33E-05

CQA09-05
5/5

Clave problema: CQA09-05



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Catalizadores sólidos
Materia	BET

Para una muestra de 0,606 g de gel de sílice, Brunauer, Emmet y Teller (1937) obtuvieron la isoterma de adsorción, operando con nitrógeno líquido a -195,8 °C:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = 0,1 \cdot 10^{-3} + 13 \cdot 10^{-3} \frac{P}{P_0}$$

donde el volumen viene dado en cm³.

Calcular la superficie específica que dichos autores obtuvieron para la gel de sílice, aplicando su método de determinación de superficies de partículas.

NOTA: La densidad del nitrógeno líquido a -195,8 °C es de 0,808 g/cm³.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$S_g = 550 \text{ m}^2/\text{g}$$

la ecuación de BET es:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C V_m} + \frac{(C-1)P}{C V_m P_0}$$

por lo que, comparándola con la ecuación experimental:

$$\frac{1}{C V_m} = 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$$

$$\frac{C-1}{C V_m} = 13 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$$

De donde:

$$V_m = \frac{1}{(13 \cdot 10^{-3}) + (0,1 \cdot 10^{-3})} = 76,34 \text{ cm}^3$$

Como los datos fueron obtenidos para 0,606 g de catalizador, el volumen de la capa monomolecular será:

$$V_m = \frac{76,34}{0,606} = 126 \frac{\text{cm}^3}{\text{g cat}}$$

la superficie específica se determina mediante las ecuaciones:

$$S_g = \left[\frac{V_m N_0}{V_m} \right] \alpha$$

$$\alpha = 1,09 \left[\frac{M}{P N_0} \right]^{2/3}$$

Siendo:

$$V_m = 126 \text{ cm}^3/\text{g cat}$$

$$N_0 = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas/mol}$$

$$V_m = 22,4 \text{ l/mol} = 22.400 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$M_{N_2} = 28 \text{ g/mol}$$

$$\rho_{N_2} = 0,808 \text{ g/cm}^3$$

Se tendrá:

66409-06

2/2

$$\alpha = 1,09 \left[\frac{28}{(0,808)(6,023 \cdot 10^{23})} \right]^{2/3} = 1,62 \cdot 10^{-15} \frac{\text{cm}^2}{\text{molécula}}$$

7, por tanto:

$$S_g = \left[\frac{(126)(6,023 \cdot 10^{23})}{22.400} \right] (1,62 \cdot 10^{-15}) = 550 \cdot 10^4 \frac{\text{cm}^2}{g} = 550 \frac{\text{cm}^2}{g}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Catalizadores sólidos
Materia	BET

Para una muestra de 0,606 g de gel de sílice, Brunauer, Emmet y Teller (1937) obtuvieron la isoterma de adsorción, operando con oxígeno líquido a -183 °C:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = 0,40 \cdot 10^{-3} + 13,2 \cdot 10^{-3} \frac{P}{P_0}$$

donde el volumen viene dado en cm³.

Calcular la superficie específica que dichos autores obtuvieron para la gel de sílice, aplicando su método de determinación de superficies de partículas.

NOTA: La densidad del oxígeno líquido a -183 °C es de 1,14 g/cm³.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$S_g = 461 \text{ m}^2/\text{g}$$

La ecuación de BET es:

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{C v_m} + \frac{(C-1) P}{C v_m P_0}$$

por lo que, comparándola con la ecuación experimental:

$$\frac{1}{C v_m} = 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$$

$$\frac{C-1}{C v_m} = 13,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$$

De donde:

$$v_m = \frac{1}{(13,2 \cdot 10^{-3}) + (0,4 \cdot 10^{-3})} = 73,53 \text{ cm}^3$$

Como los datos fueron obtenidos para 0,606 g de catalizador, el volumen de la capa monomolecular será:

$$v_m = \frac{73,53}{0,606} = 121,34 \frac{\text{cm}^3}{\text{g cat}}$$

La superficie específica se determina mediante las ecuaciones:

$$S_g = \left[\frac{v_m N_0}{V_m} \right] \alpha$$

$$\alpha = 1,09 \left[\frac{M}{P N_0} \right]^{2/3}$$

Siendo:

$$v_m = 121,34 \text{ cm}^3/\text{g cat}$$

$$N_0 = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas/mol}$$

$$V_m = 22,4 \text{ l/mol} = 22.400 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$M_{O_2} = 32 \text{ g/mol}$$

$$P_{O_2} = 1,14 \text{ g/cm}^3$$

Se tendrá:

10409-07

2/2

$$\alpha = 1,09 \left[\frac{32}{(1,14)(6,023 \cdot 10^{23})} \right]^{2/3} = 1,41 \cdot 10^{-15} \frac{\text{cm}^2}{\text{molécula}}$$

g, por tanto:

$$S_g = \left[\frac{(121,34)(6,023 \cdot 10^{23})}{22.400} \right] (1,41 \cdot 10^{-15}) = 46110 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} = 461 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Catalizadores sólidos
Materia	BET

Para una muestra de 0,606 g de gel de sílice, Brunauer, Emmet y Teller (1937) obtuvieron la isoterma de adsorción, operando con nitrógeno líquido a -183 °C:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = 0,2 \cdot 10^{-3} + 14,57 \cdot 10^{-3} \frac{P}{P_0}$$

donde el volumen viene dado en cm³.

Calcular la superficie específica que dichos autores obtuvieron para la gel de sílice, aplicando su método de determinación de superficies de partículas.

NOTA: La densidad del nitrógeno líquido a -183 °C es de 0,751 g/cm³.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$S_g = 5.120 \text{ m}^2/\text{g}$$

la ecuación de BET es:

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{C v_m} + \frac{(C-1) P}{C v_m P_0}$$

por lo que, comparándola con la ecuación experimental:

$$\frac{1}{C v_m} = 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$$

$$\frac{C-1}{C v_m} = 14,57 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$$

De donde:

$$v_m = \frac{1}{(14,57 \cdot 10^{-3}) + (0,2 \cdot 10^{-3})} = 67,71 \text{ cm}^3$$

Como los datos fueron obtenidos para 0,606 g de catalizador, el volumen de la capa monomolecular será:

$$v_m = \frac{67,71}{0,606} = 111,72 \frac{\text{cm}^3}{\text{g cat}}$$

La superficie específica se determina mediante las ecuaciones:

$$S_g = \left[\frac{v_m N_0}{v_m} \right] \alpha$$

$$\alpha = 1,09 \left[\frac{M}{\rho N_0} \right]^{2/3}$$

Siendo:

$$v_m = 111,72 \text{ cm}^3/\text{g cat}$$

$$N_0 = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas/mol}$$

$$V_m = 22,4 \text{ l/mol} = 22.400 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$M_{N_2} = 28 \text{ g/mol}$$

$$\rho_{N_2} = 0,751 \text{ g/cm}^3$$

Se tendrá:

18A09-08
2/2

$$\alpha = 109 \left[\frac{28}{(0,751)(6,023 \cdot 10^{23})} \right]^{2/3} = 1,71 \cdot 10^{-15} \frac{\text{cm}^2}{\text{molécula}}$$

¿, por tanto:

$$\sigma_g = \left[\frac{(111,72)(6,023 \cdot 10^{23})}{22.400} \right] (1,71 \cdot 10^{-15}) = 512 \cdot 10^4 \frac{\text{cm}^2}{g} = 512 \frac{\text{m}^2}{g}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Catalizadores sólidos
Materia	BET

Al estudiar una muestra de 8,01 g de Glaucosil con adsorción de N_2 a $-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, se obtuvieron los siguientes datos:

Presión (mm Hg)	Volumen adsorbido (cm^3 en C.N.)
6	61
25	127
140	170
230	197
285	215
320	230
430	277
505	335

Estimar la superficie específica (m^2/g) de la muestra de Glaucosil, considerando que los datos corresponden a la aplicación de método de BET.

NOTAS:

La presión de vapor del N_2 a $-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ es de 1 atm.

La densidad del nitrógeno líquido a la temperatura del experimento es de $0,808\text{ g/cm}^3$.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$S_g = 74 \text{ m}^2/\text{g}$$

La ecuación de BET es de la forma:

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{C v_m} + \frac{(C-1) P}{C v_m P_0}$$

es decir, representando el primer miembro frente a P/P_0 se obtendría una recta, de cuyos parámetros podrá obtenerse el volumen ocupado por una capa monomolecular de gas, v_m .

$$v_m = \frac{1}{\text{pcte.} + 0.0.}$$

Teniendo en cuenta que $P_0 = 760 \text{ mmHg}$, se obtiene la gráfica adjunta, que muestra que para $P/P_0 > 0.5$ se produce un cambio de pendiente de la recta inicial. Este hecho se puede interpretar considerando que por encima de $P/P_0 = 0.5$ se va formando una segunda capa de moléculas adsorbidas sobre la superficie de catalizador.

Como el método BET considera el volumen adsorbido en una capa monomolecular, se utilizarán solo los datos para $P \leq 320 \text{ mmHg}$, a partir de cuyo ajuste por regresión lineal se obtiene:

$$v_m = 135,80 \text{ cm}^3$$

Como los datos se refieren a una muestra de $8,01 \text{ g}$ de catalizador, se tendrá realmente:

$$v_m = \frac{135,80}{8,01} = 16,96 \frac{\text{cm}^3}{\text{g cat}}$$

La superficie específica se determina mediante las ecuaciones:

66409 09

24

$$S_g = \left[\frac{v_m N_0}{V_m} \right] \alpha$$

$$\alpha = 1,09 \left[\frac{M}{\rho N_0} \right]^{2/3}$$

Siendo:

$$v_m = 16,96 \text{ cm}^3/\text{g cat}$$

$$N_0 = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas/mol}$$

$$V_m = 22,4 \text{ l/mol} = 22.400 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$M_{N_2} = 28 \text{ g/mol}$$

$$\rho_{N_2} = 0,808 \text{ g/cm}^3$$

Se tendrá:

$$\alpha = 1,09 \left[\frac{28}{(0,808)(6,023 \cdot 10^{23})} \right]^{2/3} = 1,62 \cdot 10^{-15} \frac{\text{cm}^2}{\text{molécula}}$$

y, por tanto:

$$S_g = \left[\frac{(16,96)(6,023 \cdot 10^{23})}{22.400} \right] (1,62 \cdot 10^{-15}) = 74 \cdot 10^4 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} = 74 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$$

CQA09-09

3/4

Clave problema: CQA09-09

P_o = 760 mmHg

P mmHg	V cm ³ CN	f(V) cm ⁻³	P/P _o [-]		[f(V)] cm ⁻³
-----	-----	+++++	+++++		+++++
6	61	0,00013	0,007895	*	8,68E-05
25	127	0,000268	0,032895	*	0,00027
140	170	0,001328	0,184211	*	0,00138
230	197	0,002203	0,302632	*	0,002249
285	215	0,002791	0,375	*	0,002779
320	230	0,003162	0,421053	*	0,003117
430	277	0,004704	0,565789		0,004179
505	335	0,005912	0,664474		0,004903

Regression Output:

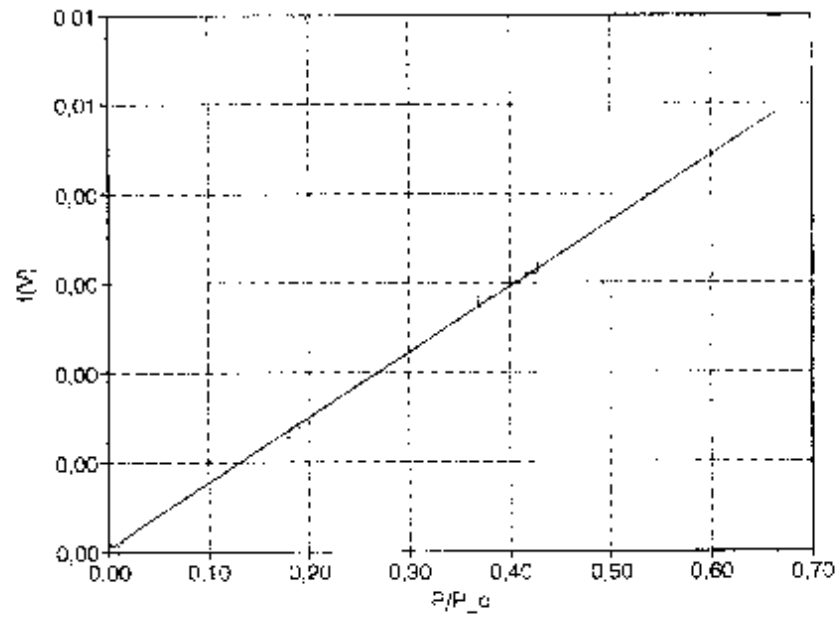
Constant 2.89E-05
 Std Err of Y Est 4,7E-05
 R Squared 0,998926
 No. of Observations 6
 Degrees of Freedom 4

v_m = 135,8013

X Coefficient(s) 0,007335
 Std Err of Coef. 0,00012

CQA09-09
4/4

Clave problema: CQA09-09



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Catalizadores sólidos
Materia	BET

Se obtuvieron datos de adsorción de N_2 a baja temperatura ($-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$) para un catalizador de $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ usado en la síntesis del amoníaco. Para una muestra de 50,4 g, los resultados fueron los siguientes:

Presión (mm Hg)	Volumen adsorbido (cm^3 en C.N.)
8	103
30	116
50	130
102	148
130	159
148	163
233	188
258	198
330	221
442	270
480	294
507	316
550	365

Estimar la superficie específica (m^2/g) de este catalizador, considerando que los datos corresponden a la aplicación de método de BET.

NOTAS:

La presión de vapor del N_2 a $-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ es de 760 mm Hg.

La densidad del nitrógeno líquido a la temperatura del experimento es de $0,808 \text{ g/cm}^3$.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$S_g = 11,48 \text{ m}^2/\text{g}$$

La ecuación de BET es de la forma:

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{C v_m} + \frac{(C-1)P}{C v_m P_0}$$

Es decir, representando el primer miembro frente a P/P_0 se obtendría una recta, de cuyos parámetros podrá obtenerse el volumen ocupado por una capa monomolecular de gas, v_m :

$$v_m = \frac{1}{\text{pend.} + 0.0.}$$

Teniendo en cuenta que $P_0 = 760 \text{ mmHg}$, se obtiene la gráfica adjunta, que muestra que para $P \approx 300 \text{ mmHg}$ se produce un cambio de pendiente de la recta inicial. Este hecho se puede interpretar considerando que por encima de la mencionada presión se va formando una segunda capa de moléculas adsorbidas sobre la superficie del catalizador.

Como el método de BET considera el volumen adsorbido en una capa monomolecular, se utilizarán sólo los datos para $P \leq 258 \text{ mmHg}$, a partir de cuyo ajuste por regresión lineal se obtiene:

$$v_m = 132.35 \text{ cm}^3$$

Como los datos se refieren a una muestra de 50.4g de catalizador, se tendrá, finalmente:

$$v_m = \frac{132.35}{50.4} = 2.63 \frac{\text{cm}^3}{\text{g cat}}$$

La superficie específica se determina mediante las relaciones:

LGA 9 10

• +

$$S_g = \left[\frac{v_{\text{m}} N_0}{V_{\text{m}}} \right] \alpha$$
$$\alpha = 1,09 \left[\frac{M}{\rho N_0} \right]^{2/3}$$

Siendo:

$$v_{\text{m}} = 2,63 \text{ cm}^3/\text{g at}$$

$$N_0 = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas/mol}$$

$$V_{\text{m}} = 22,4 \text{ l/mol} = 22.400 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$M_{N_2} = 28 \text{ g/mol}$$

$$\rho_{N_2} = 0,808 \text{ g/cm}^3$$

Se tendrá:

$$\alpha = 1,09 \left[\frac{28}{(0,808)(6,023 \cdot 10^{23})} \right]^{2/3} = 1,62 \cdot 10^{-15} \frac{\text{cm}^2}{\text{molécula}}$$

y, por tanto:

$$S_g = \left[\frac{(2,63)(6,023 \cdot 10^{23})}{22.400} \right] (1,62 \cdot 10^{-15}) = 11,48 \cdot 10^4 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} = 11,48 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$$

Clave problema: CQA09-10

P_o = 760 mmHg

P mmHg	V cm ³ CN	f(V) cm ⁻³	P/P _o [-]		[f(V)] cm ⁻³
-----	-----	+++++	+++++		+++++
8	103	0,000103	0,010526	*	0,000115
30	116	0,000354	0,039474	*	0,000333
50	130	0,000542	0,065789	*	0,000531
102	148	0,001047	0,134211	*	0,001045
130	159	0,001298	0,171053	*	0,001322
148	163	0,001484	0,194737	*	0,0015
233	188	0,002352	0,306579	*	0,002341
258	198	0,002596	0,339474	*	0,002589
330	221	0,003473	0,434211	2ª capa	0,003301
442	270	0,005148	0,581579	*	0,004409
480	294	0,005831	0,631579	"	0,004785
507	316	0,006342	0,667105	"	0,005052
550	365	0,007175	0,723684	"	0,005478

Regression Output:

Constant	3,58E-05
Std Err of Y Est	1,71E-05
R Squared	0,999693
No. of Observations	8
Degrees of Freedom	6

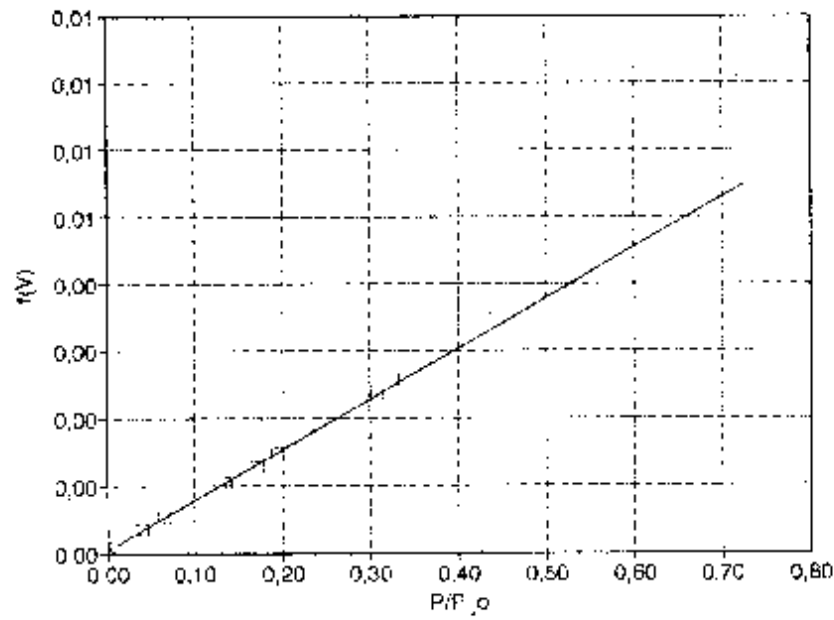
v_m = 132,3523

X Coefficient(s)	0,00752
Std Err of Coef.	5,38E-05

[Volver al enunciado del problema](#)

CQA09-10
4/4

Clave problema: CQA09-10



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Catalizadores sólidos
Materia	Langmuir - BET

Se dan los siguientes datos de adsorción física de nitrógeno a $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($P_0 = 760\text{ mm Hg}$) para cierto catalizador, del que se utilizó una muestra de 0,6 g:

P (mm Hg)	10	80	150	200	300
v (cm ³ en C.N.)	50	80	97	103	124

a) Calcular la superficie específica del catalizador mediante la ecuación de BET y la isoterma de Langmuir.

b) ¿Cuál sería el rango de presiones en el que se completa la formación de una monocapa de moléculas sobre la superficie del catalizador?

NOTA: Para el sistema en estudio, la relación entre la superficie específica y el volumen adsorbido es:

$$S_g = 4,35 \cdot 10^4 v_m$$

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

[Página 3](#)

[Página 4](#)

[Página 5](#)

$$a.) [S_g]_{\text{BET}} = 554 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$[S_g]_{\text{Lang.}} = 693 \text{ m}^2/\text{g}$$

b.) Durante el rango de presiones estudiado todavía se está formando la monocapa de moléculas sobre la superficie del catalizador, ya que no se produce cambio de pendiente en la recta de ajuste de la gráfica BET.

16/05/11
11

a) La ecuación de BET es de la forma:

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{C v_m} + \frac{(C-1)P}{C v_m P_0}$$

Es decir, representando el primer miembro frente a P/P_0 se obtendría una recta de cuyos parámetros podrá obtenerse el volumen ocupado por una capa monomolecular de gas, v_m :

$$v_m = \frac{1}{\text{slope} + 0.2}$$

La gráfica adjunta muestra un buen ajuste de todos los puntos a una recta, a partir de cuya regresión lineal se obtiene:

$$v_m = 76,40 \text{ cm}^3$$

Como los datos se refieren a una muestra de 0,6 g de catalizador, se tendrá realmente:

$$v_m = \frac{76,40}{0,6} = 127,3 \frac{\text{cm}^3}{\text{g cat}}$$

La superficie específica se determina mediante la ecuación:

$$S_g = 4,35 \cdot 10^4 v_m = (4,35 \cdot 10^4)(127,3) = 554 \cdot 10^4 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} = 554 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$$

La ecuación de la isoterma de Langmuir es:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{kP}{1 + kP}$$

que linealizada resulta:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_m} + \frac{1}{v_m k} \frac{1}{P}$$

Por tanto, representando el primer miembro frente a $1/P$ se obtendría una recta, de cuya ordenada en el origen podrá obtenerse v_m .

La gráfica adjunta muestra que sólo a bajas presiones la relación es lineal, produciéndose una fuerte curvatura para presiones superiores a los 30 mmHg. Por tanto, para obtener V_m de la isoterma de Langmuir se utilizarán sólo los tres primeros puntos experimentales, cuyo ajuste por regresión lineal permite obtener:

$$V_m = 95,61 \text{ cm}^3$$

y por unidad de masa de catalizador:

$$V_m = \frac{95,61}{0,6} = 159,35 \frac{\text{cm}^3}{\text{g cat}}$$

La superficie específica será, pues:

$$S_g = 4,35 \cdot 10^4 V_m = (4,35 \cdot 10^4)(159,35) = 693 \cdot 10^4 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} = 693 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$$

Este valor es muy superior al obtenido mediante la ecuación de BET, que por otro lado es mucho más precisa, ya que ajusta todos los datos experimentales.

b.) Como puede observarse en la gráfica de BET, la relación de los datos experimentales es lineal en todo el rango de presiones. Cuando se completa la formación de la monocapa, se produce un cambio de pendiente en los datos, lo cual no sucede en este caso. Por tanto, puede afirmarse que en el rango de presiones estudiado (0-300 mmHg), todavía se está formando la monocapa de moléculas sobre la superficie del catalizador.

CQA09-11

4.5

Clave problema: CQA09-11

$P_o = 760$ mm Hg

B.E.T.

P mmHg	V cm ³ CN	f(V) cm ⁻³	P/P _o [-]		[f(V)] cm ⁻³
		+++++	+++++		+++++
10	50	0,000267	0,013158	*	0,000235
80	80	0,001471	0,105263	*	0,001434
150	97	0,002535	0,197368	*	0,002634
200	103	0,003467	0,263158	*	0,003491
300	124	0,005259	0,394737	*	0,005205

Regression Output:

Constant	6,33E-05
Std Err of Y Est	7,23E-05
R Squared	0,998923
No. of Observations	5
Degrees of Freedom	3

$v_m = 76,40227$

X Coefficient(s)	0,013026
Std Err of Coef.	0,000247

CQA09-11

15

Clave problema: CQA09-11

Langmuir

P	V	1/V	1/P		[1/V]
mmHg	cm ³ CN	cm ⁻³	mmHg ⁻¹		cm ⁻³
-----	-----	+++++	+++++		+++++
10	50	0,02	0,1	*	0,020063
80	80	0,0125	0,0125	*	0,011658
150	97	0,010309	0,006667	*	0,011099
200	103	0,009709	0,005		0,010939
300	124	0,008065	0,003333		0,010779

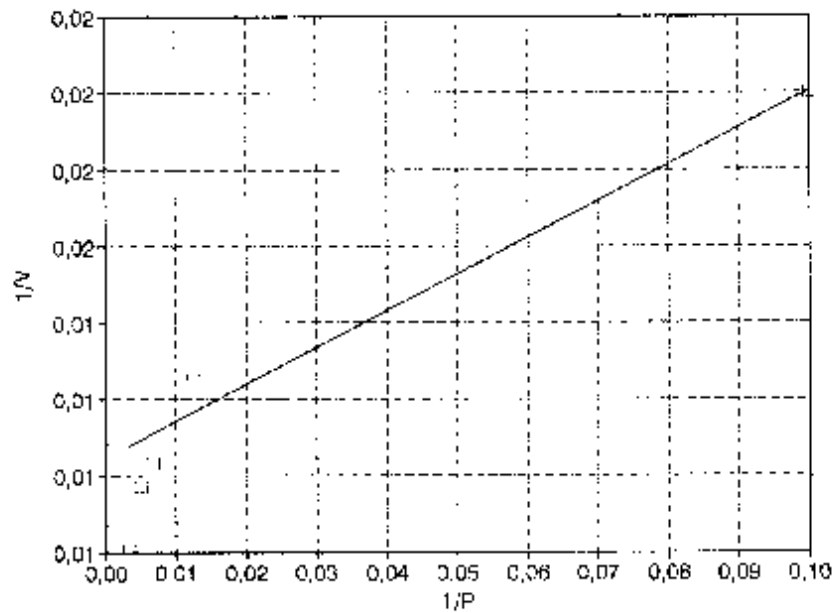
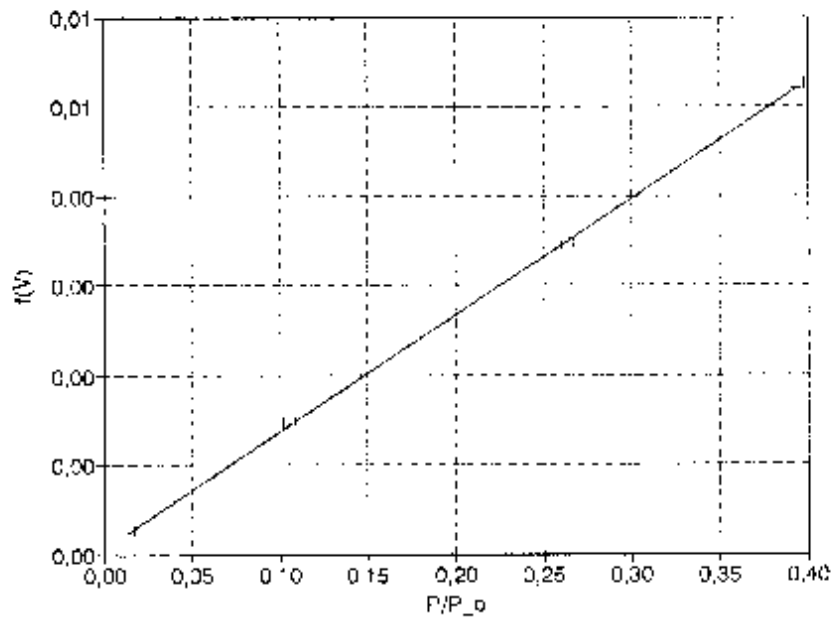
Regression Output:

Constant	0,010459	v_m = 95,61201
Std Err of Y Est	0,001155	
R Squared	0,974167	
No. of Observations	3	
Degrees of Freedom	1	

X Coefficient(s)	0,095937
Std Err of Coef.	0,015623

CQA09-11
5/5

Clave problema: CQA09-11



CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Catalizadores sólidos
Materia	Porosidad

El secado por aspersión y otros procedimientos para la fabricación de partículas diminutas pueden producir tamaños tan pequeños como de 2 a 5 micras.

a) Calcular la superficie específica de partículas esféricas no porosas de 2 micras de diámetro.

b) ¿Qué tamaño de partículas se necesitaría para obtener una superficie específica de 10^5 m²/kg? La densidad de las partículas es de $2,010^3$ kg/m³.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

Página 1

[Volver al enunciado del problema](#)

a.) $S_g = 1.500 \text{ m}^2/\text{kg}$

b.) $d_p = 0,03 \mu$

Si las partículas no son porosas, la superficie catalítica coincidirá con la superficie externa de la partícula, que se considera esférica.

a.) Volumen de la partícula:

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{1}{6} \pi d_p^3$$

Masa de la partícula:

$$m = V \cdot \rho = \frac{1}{6} \pi d_p^3 \cdot \rho$$

Superficie de la partícula:

$$S = 4 \pi R^2 = \pi d_p^2$$

Superficie específica:

$$S_g = \frac{S}{m} = \frac{\pi d_p^2}{\frac{1}{6} \pi d_p^3 \rho} = \frac{6}{d_p \cdot \rho} = \frac{6}{(2 \cdot 10^{-6})(2 \cdot 10^3)} = 1500 \frac{\text{m}^2}{\text{kg}}$$

$$b.) \quad d_p = \frac{6}{S_g \cdot \rho} = \frac{6}{(10^5)(2 \cdot 10^3)} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ m} = 0,03 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 0,03 \mu$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Catalizadores sólidos
Materia	Porosidad

En un experimento por el método de penetración helio-mercurio para determinar el volumen de poros y la porosidad de las partículas catalíticas, se obtuvieron los siguientes datos en una muestra de sílice activada granular:

Masa de la muestra del catalizador colocada en la cámara: 101,5 g

Volumen de helio desplazado por la muestra: 45,1 cm³

Volumen de mercurio desplazado por la muestra: 82,7 cm³

Calcular el volumen de los poros y la porosidad de las partículas catalíticas.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$V_g = 0,371 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\epsilon_p = 0,455$$

La densidad del sólido se determina considerando:

$$\rho_s = \frac{\text{masa de catalizador}}{\text{volumen de He desplazado}} = \frac{101,5}{45,1} = 2,25 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

La densidad de las partículas porosas (incluidos los poros) será:

$$\rho_p = \frac{\text{masa de catalizador}}{\text{volumen de Hg desplazado}} = \frac{101,5}{82,7} = 1,23 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

El volumen de los poros se calculará de la forma:

$$V_g = \frac{\text{vol Hg desplazado} - \text{vol He desplazado}}{\text{masa de catalizador}} = \frac{82,7 - 45,1}{101,5} = 0,371 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$$

Y la porosidad (fracción de espacios vacíos) será:

$$\begin{aligned} E_p &= \frac{\text{volumen de poros}}{\text{volumen total}} = \frac{V_g \cdot m}{V_g m + \frac{m}{\rho_s}} = \frac{V_g \cdot \rho_s}{V_g \rho_s + 1} \\ &= \frac{(0,371)(2,25)}{(0,371)(2,25) + 1} = 0,455 \end{aligned}$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Catalizadores sólidos
Materia	Porosidad

Se prepara un catalizador de hidrogenación empapando partículas de alúmina con una disolución acuosa de NO_3Ni . Después de un proceso de secado y reducción, las partículas contienen aproximadamente el 7% de NiO en peso. Este catalizador se compacta en gránulos cilíndricos grandes para efectuar estudios de velocidad. Las medidas globales de un gránulo son:

Masa: 3,15 g

Diámetro: 1,00 "

Espesor: 1/4 "

Volumen: 3,22 cm^3

Las partículas de Al_2O_3 contienen microporos y el proceso de granulación introduce macroporos rodeando a las partículas. Mediante los métodos experimentales adecuados se determina que el volumen de los macroporos del gránulo es de 0,645 cm^3 y el de los microporos, 0,40 cm^3/g partículas.

A partir de esta información, calcular:

- La densidad del gránulo.
- El volumen específico (cm^3/g) de macroporos.
- La fracción de macroporos en el gránulo.
- La fracción de microporos en el gránulo.
- La fracción de sólidos.
- La densidad de las partículas.
- La densidad de la fase sólida.
- La fracción de espacios vacíos de las partículas.

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

a.) $\rho_M = 0,978 \text{ g/cm}^3$

b.) $(V_g)_M = 0,205 \text{ cm}^3/\text{g}$

c.) $E_M = 0,200$

d.) $E_\mu = 0,391$

e.) $E_S = 0,409$

f.) $\rho_{part} = 1,22 \text{ g/cm}^3$

g.) $\rho_S = 2,39 \text{ g/cm}^3$

h.) $E_P = 0,49$

a.) Densidad del gránulo:

$$\rho_p = \frac{\text{masa gránulo}}{\text{volumen gránulo}} = \frac{3,15}{3,22} = 0,978 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

b.) Volumen específico de macroporos:

$$(V_g)_M = \frac{\text{volumen macroporos}}{\text{masa gránulo}} = \frac{0,645}{3,15} = 0,205 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$$

c.) Fracción de macroporos:

$$\epsilon_M = \frac{\text{volumen macroporos}}{\text{volumen total}} = \frac{(V_g)_M}{1/\rho_p} = \frac{0,205}{\frac{1}{0,978}} = 0,200$$

d.) Fracción de microporos:

$$\text{siendo } (V_g)_\mu = 0,40 \text{ cm}^3/\text{g}:$$

$$\epsilon_\mu = \frac{\text{volumen microporos}}{\text{volumen total}} = \frac{(V_g)_\mu}{1/\rho_p} = \frac{0,40}{\frac{1}{0,978}} = 0,391$$

e.) Fracción de sólidos:

La fracción total (sólidos + poros) podrá expresarse como:

$$\epsilon_{\text{TOTAL}} = 1 = \epsilon_M + \epsilon_\mu + \epsilon_s$$

de donde:

$$\epsilon_s = 1 - (\epsilon_M + \epsilon_\mu) = 1 - (0,200 + 0,391) = 0,409$$

f.) Densidad de las partículas:

La densidad de las partículas se obtendrá restando al volumen del gránulo el volumen de los macroporos:

$$\rho_{\text{part.}} = \frac{\text{masa gránulo}}{\text{volumen partículas}} = \frac{3,15}{3,22 - 0,645} = 1,22 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

g) Densidad de la fase sólida:

La densidad del sólido se obtendrá considerando el volumen del gránulo corregido con la fracción sólida que contiene, es decir:

$$\rho_s = \frac{\text{masa gránulo}}{(\text{volumen gránulo}) \cdot E_s} = \frac{\rho_p}{E_s} = \frac{0,928}{0,409} = 2,39 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

h) Fracción de espacios vacíos en las partículas:

$$E_p = \frac{\text{volumen microporos}}{\text{volumen partículas}} = \frac{(V_g)_p}{V_{part.}} = \frac{0,40}{1,22} = 0,49$$

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Catalizadores sólidos
Materia	Porosidad

Dos muestras de catalizadores de sílice-alúmina para craqueo tienen densidades de partícula de 1,126 y 0,962 g/cm³, respectivamente, determinadas por el método de desplazamiento de mercurio. La densidad real del material sólido en ambos casos es de 2,37 g/cm³. La superficie específica de la primera muestra es de 467 m²/g y la de la segunda es de 372 m²/g.

¿Cuál de las dos muestras tiene el mayor radio medio de poros?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Volver al enunciado del problema](#)

$$R_1 = 20\,\Omega$$

$$R_2 = 33\,\Omega$$

CE469-15
1/1

Volumen de los poros por unidad de masa:

$$V_g = \frac{\text{volumen poros}}{\text{masa}} = \frac{\text{vol. partícula}}{\text{masa}} - \frac{\text{vol. real}}{\text{masa}} = \frac{1}{\rho_{\text{part.}}} - \frac{1}{\rho_{\text{real}}}$$

Obsérvese que como la densidad real es mayor que la de la partícula, el volumen real ocupado por la partícula es menor, ya que no tiene en cuenta los poros.

Primera muestra:

$$V_{g1} = \frac{1}{(\rho_{\text{part.}})_1} - \frac{1}{\rho_{\text{real}}} = \frac{1}{1,126} - \frac{1}{2,37} = 0,466 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$$

Segunda muestra:

$$V_{g2} = \frac{1}{(\rho_{\text{part.}})_2} - \frac{1}{\rho_{\text{real}}} = \frac{1}{0,962} - \frac{1}{2,37} = 0,618 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$$

Si los poros se consideran cilíndricos, su radio medio se obtendrá dividiendo su volumen por su superficie:

$$\frac{V_g}{S_g} = \frac{\pi R^2 L}{2\pi R L}$$

de donde:

$$R = 2 \frac{V_g}{S_g}$$

Primera muestra:

$$R_1 = 2 \left(\frac{V_g}{S_g} \right)_1 = 2 \left(\frac{0,466}{967 \cdot 10^4} \right) = 200 \cdot 10^{-7} \text{ cm} = 20 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 20 \text{ \AA}$$

Segunda muestra:

$$R_2 = 2 \left(\frac{V_g}{S_g} \right)_2 = 2 \left(\frac{0,618}{372 \cdot 10^4} \right) = 3,32 \cdot 10^{-7} \text{ cm} = 33 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 33 \text{ \AA}$$

La segunda muestra tiene mayor radio medio de poros.

CINÉTICA QUÍMICA APLICADA

Tema	Catalizadores sólidos
Materia	Porosidad

Ritter y Drake (1945) dieron un valor de $3,675 \text{ g/cm}^3$ para la densidad real del material sólido de una partícula de alúmina activada. La densidad de la partícula, determinada por desplazamiento de mercurio, era de $1,547 \text{ g/cm}^3$. La superficie específica determinada por medidas de adsorción era de $175 \text{ m}^2/\text{g}$. A partir de esta información, calcular el volumen de poros por gramo, la porosidad de las partículas y el radio medio de los poros.

La densidad global de un lecho de partículas de alúmina en una probeta graduada de 250 cm^3 es de $0,81 \text{ g/cm}^3$. ¿Qué fracción del volumen total del lecho corresponde a espacios vacíos entre las partículas y qué fracción es espacio vacío en el interior de las mismas?

RESULTADO

SOLUCIÓN (acceso restringido):

[Página 1](#)

[Página 2](#)

$$\varepsilon_{\text{lecho}} (\text{fracción vacía}) = 0,476$$

$$\varepsilon_{\text{part}} (\text{fracción vacía en el interior de las partículas}) = 0,30$$

irAC9-16

1/2

Volumen de los poros por unidad de masa:

$$V_g = \frac{\text{volumen poros}}{\text{masa}} = \frac{\text{vol. partícula}}{\text{masa}} - \frac{\text{vol. real}}{\text{masa}} = \frac{1}{\rho_{\text{part.}}} - \frac{1}{\rho_{\text{real}}} =$$
$$= \frac{1}{1,547} - \frac{1}{3,675} = 0,374 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$$

Observese que como la densidad real es mayor que la de la partícula, el volumen real ocupado por la partícula es menor, ya que no tiene en cuenta los poros.

Porosidad de las partículas:

$$\varepsilon_p = \frac{\text{volumen poros}}{\text{volumen partícula}} = \frac{V_g}{1/\rho_{\text{part.}}} = \frac{0,374}{\frac{1}{1,547}} = 0,58$$

Si los poros se consideran cilíndricos, su radio medio se obtendrá dividiendo su volumen por su superficie:

$$\frac{V_g}{S_g} = \frac{\pi R^2 L}{2\pi R L}$$

de donde:

$$R = 2 \frac{V_g}{S_g} = (2) \frac{0,374}{175 \cdot 10^4} \frac{[\text{cm}^3/\text{g}]}{[\text{cm}^2/\text{g}]} = 4,27 \cdot 10^{-7} \text{ cm} = 427 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 42,7 \text{ Å}$$

En el lecho:

$$V_{\text{vacío}} = \text{Volumen total} - \text{Volumen partículas}$$

$$[\text{Volumen partículas}]_{\text{lecho}} = \frac{\text{masa}}{\rho_{\text{lecho}}}$$

de donde:

$$\text{masa} = [\text{volumen partículas}]_{\text{lecho}} \cdot \rho_{\text{lecho}} = (250)(0,81) = 202,5 \text{ g}$$

CA 09-16
2/2

y, por tanto:

$$\text{Volumen partícula} = \frac{\text{masa}}{\rho_{\text{part.}}} = \frac{202,5}{1,547} = 130,9 \text{ cm}^3$$

con lo cual:

$$V_{\text{vacío}} = 250 - 130,9 = 119,1 \text{ cm}^3$$

$$\epsilon_{\text{lecho}} = \frac{V_{\text{vacío}}}{V_{\text{total}}} = \frac{119,1}{250} = 0,476 = 47,6\% \text{ (fracción vacía)}$$

El espacio vacío en el interior de las partículas es V_g , con lo cual en toda la masa del lecho:

$$V_{\text{vacío part.}} = V_g \cdot \text{masa} = (0,374)(202,5) = 75,735 \text{ cm}^3$$

y, por tanto, la fracción respecto al volumen del lecho será:

$$\epsilon = \frac{V_{\text{vacío part.}}}{V_{\text{total}}} = \frac{75,735}{250} = 0,30 = 30\% \text{ (fracción vacía en el interior de las partículas)}$$