



Se plantean una serie de cuestiones y ejercicios resueltos relacionados con la cinética de las reacciones químicas.

1. La ecuación estequiométrica de una reacción es $A+B \rightarrow 2R$. Calcular el orden de reacción.

Solución: como no sabemos si la reacción es elemental, no podemos saber el orden de la reacción sin llevar a cabo experimentación previa.

2. Una reacción cuya ecuación estequiométrica es $\frac{1}{2}A + B \rightarrow R + \frac{1}{2}S$ tiene la siguiente ecuación

cinética: $(-r_A) = 2 \cdot C_A^{0.5} \cdot C_B$

Deducir la ecuación cinética para esta reacción si la ecuación estequiométrica se escribe de la siguiente forma: $A + 2B \rightarrow 2R + S$

Solución: los coeficientes estequiométricos coinciden con los órdenes de reacción. Por tanto, ¿es una reacción elemental?. No podemos asegurarlo (sí podríamos a la inversa, es decir, si nos dicen que la reacción es elemental, podríamos escribir su ecuación cinética). Por otro lado, si la reacción fuese elemental, lo más correcto sería escribirla como $A + 2B \rightarrow 2R + S$ para que la molecularidad coincidiera con los coeficientes estequiométricos.

La ecuación estequiométrica es solamente una forma de expresar las relaciones molares entre reactivos y productos, y a priori, no proporciona información acerca de la ecuación de velocidad. La ecuación de velocidad se deduce experimentalmente, y no se ve afectada por la forma de escribir la ecuación cinética.

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

$$-\frac{dp_A}{dt} = 3,66 \cdot P_A^2 \quad \left(\frac{\text{atm}}{\text{h}} \right)$$

a) Calcular las unidades del coeficiente cinético

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

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

Solución:

$$\text{a) } -\frac{dp_A}{dt} \left[\frac{\text{atm}}{\text{h}} \right] = [k] \cdot P_A^2 [\text{atm}^2] = 3,66 \cdot P_A^2 \quad \left(\frac{\text{atm}}{\text{h}} \right)$$

$$\text{Por tanto se obtiene } k \left[\frac{1}{\text{atm} \cdot \text{h}} \right] = 3,66 [\text{atm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}]$$

$$\text{b) Para un gas ideal } P_A = \frac{n_A}{V} RT = C_A RT$$



$$-\frac{dp_A}{dt} = 3,66 \cdot P_A^2 = -\frac{d}{dt}(C_A RT) = -RT \frac{dC_A}{dt}$$

$$3,66 \cdot P_A^2 = 3,66(C_A RT)^2 = 3,66R^2 T^2 C_A^2$$

$$-RT \frac{dC_A}{dt} = 3,66 \cdot R^2 T^2 C_A^2 ; \quad -\frac{dC_A}{dt} = 3,66 \cdot R T C_A^2 = k \cdot C_A^2$$

$$k = 3,66 \left(\frac{1}{\text{atm} \cdot \text{h}} \right) \cdot 0,082 \left(\frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) \cdot 400(\text{K}) = 120 \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{h}}$$

4. Un líquido A se descompone de acuerdo a una cinética de 1º orden, efectuándose la conversión del 50% de A en 5 minutos. Calcular el tiempo adicional necesario para que la conversión sea del 75%.

Solución: Utilizamos los tiempos de vida fraccional

Experimento	t (min)	X _A	C _A
1	t ₁ = 5	x _A = 0.5	C _A = C _{A0} (1 - x _A) = 0.5 · C _{A0}
	t ₂	x _A = 0.75	C _A = C _{A0} (1 - x _A) = 0.25 · C _{A0}

Para n=1 (cinética de 1º orden): $T_f = \frac{-\text{Ln}(1 - x_A)}{k}$

$$\frac{T_{f1}}{T_{f2}} = \frac{\left(\frac{-\text{Ln}(1 - x_{A1})}{k} \right)}{\left(\frac{-\text{Ln}(1 - x_{A2})}{k} \right)} = \frac{\text{Ln}(1 - x_{A1})}{\text{Ln}(1 - x_{A2})}$$

$$\frac{5}{T_{f2}} = \frac{\text{Ln}(1 - 0.5)}{\text{Ln}(1 - 0.75)} \therefore T_{f2} = 10 \text{ min}$$

5. Repetir el problema anterior para una reacción de orden 2.

Solución:

Para n=2
$$\frac{T_{f1}}{T_{f2}} = \frac{\left(\frac{(1 - x_{A1})^{-1} - 1}{k C_{A0}} \right)}{\left(\frac{(1 - x_{A2})^{-1} - 1}{k C_{A0}} \right)} = \frac{(1 - x_{A1})^{-1} - 1}{(1 - x_{A2})^{-1} - 1}$$



$$T_{f2} = T_{f1} \frac{(1 - x_{A2})^{-1} - 1}{(1 - x_{A1})^{-1} - 1} = 5(\text{min}) \frac{(1 - 0,75)^{-1} - 1}{(1 - 0,5)^{-1} - 1} \therefore T_{f2} = 15 \text{ min}$$

6. En una polimerización en fase gaseosa y a temperatura constante desaparece el 20% de monómero en 34 minutos, partiendo de una concentración inicial de monómero de 0,04 mol/litro. Se obtiene el mismo resultado si se emplea una concentración inicial de monómero de 0,8 mol/litro. Calcular la velocidad de desaparición del monómero.

Solución: como la concentración inicial no influye en el tiempo de vida fraccional (tiempo que se tarda en alcanzar una conversión del 20%), se deduce que se trata de una reacción de 1º orden.

$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A$ Integrando esta ecuación se obtiene la ecuación cinética integrada:

$$\text{Ln} \frac{C_{A0}}{C_A} = k \cdot t$$

$$t = 34 \text{ min} \quad C_A = C_{A0}(1 - x_A) = C_{A0}(1 - 0,2) = 0,8 \cdot C_{A0}$$

$$\text{Ln} \frac{C_{A0}}{C_A} = \text{Ln} \frac{C_{A0}}{0,8 \cdot C_{A0}} = k \cdot 34 (\text{min}) \therefore k = 6,56 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

Por tanto la velocidad de desaparición del monómero viene dada por

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = 6,56 \cdot 10^{-3} (\text{min}^{-1}) C_A$$

7. Se ha estudiado en un reactor discontinuo isotérmico la reacción en fase líquida $A+B \rightarrow \text{Productos}$, siendo equimolar la mezcla inicial de partida, con $C_{A0}=C_{B0}=1$ mol/litro.

El análisis de la mezcla de reacción a diferentes tiempos permitió determinar las correspondientes conversiones de A, obteniéndose los resultados siguientes:

t (min)	0	2	5	15	28	50	80	100	160
$x_A(\%)$	0	0	22	46	61	74	82	85	90

Determinar la ecuación cinética correspondiente a esta reacción, utilizando los métodos integral y diferencial.

Solución: teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción $aA+bB \rightarrow \text{Productos}$, resulta que $a=b=1$, y teniendo en cuenta que se está empleando el método de las cantidades estequiométricas de reactivos:

$$\frac{C_{A0}}{a} = \frac{C_{B0}}{b} \therefore \frac{C_A}{a} = \frac{C_B}{b} \therefore C_A = C_B$$



Planteamiento de la ecuación cinética: $(-r_A) = \frac{-dC_A}{dt} = kC_A^\alpha C_B^\beta = kC_A^{\alpha+\beta} = kC^n$

Método diferencial

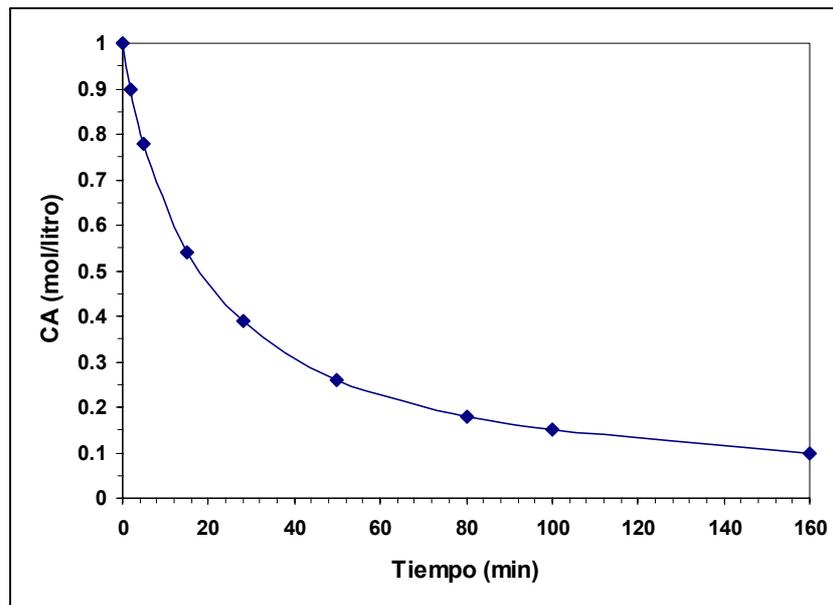
Si tomamos logaritmos en esta ecuación podemos obtener la constante cinética (k) y el orden global de reacción (n) a partir de la ordenada en el origen y la pendiente respectivamente:

$$\log(-r_A) = \log\left(\frac{-dC_A}{dt}\right) = \log(kC_A^n) = \log k + n \log C_A$$

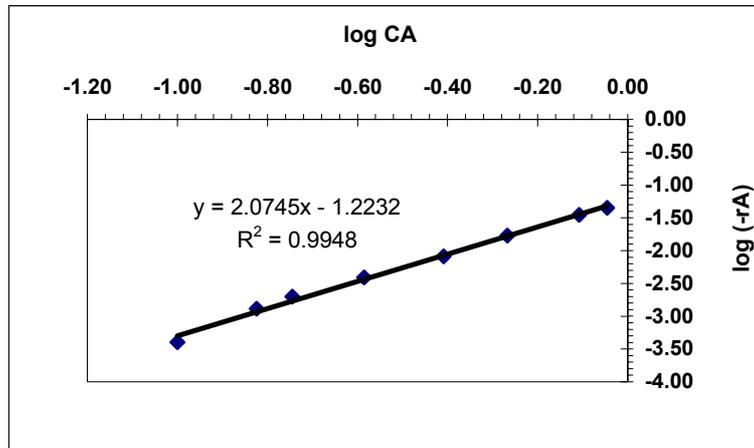
Calculamos en primer lugar los valores de C_A a partir de los valores de conversión:

$$C_A = C_{A0}(1 - x_A)$$

Para determinar la velocidad de reacción ($-r_A$) es necesario obtener la pendiente de la recta tangente a la curva C_A representada frente al tiempo, para cada tiempo. Puede obtenerse la pendiente en cada punto de forma gráfica (por ejemplo, utilizando el método de las varillas), o bien ajustar los datos experimentales a una ecuación empírica $C_A=f(t)$, derivando dicha ecuación y calculando la derivada para cada tiempo. Los resultados serían los siguientes:



t (min)	2	5	15	28	50	80	100	160
X_A (%)	0	22	46	61	74	82	85	90
C_A (mol/l)	0,9	0,78	0,54	0,39	0,26	0,18	0,15	0,1
$(-r_A)$ [mol/(l·min)]	0,045	0,035	0,017	0,0082	0,0039	0,002	0,0013	0,0004
lg C_A	-0,045	-0,108	-0,267	-0,409	-0,585	-0,745	-0,824	-1,00
lg $(-r_A)$	-1,35	-1,46	-1,78	-2,09	-2,40	-2,7	-2,88	-3,43



El ajuste por regresión lineal proporciona los siguientes valores:

$$n=2,07$$

$$\log k = -1,223 \text{ por tanto } k = 5,98 \cdot 10^{-2} \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{min})$$

Por tanto la ecuación cinética determinada experimentalmente es la siguiente:

$$(-r_A) = \frac{-dC_A}{dt} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{min}} \right) = k \cdot C_A^n = 5,98 \cdot 10^{-2} \cdot C_A^2$$

Método integral:

$$(-r_A) = \frac{-dC_A}{dt} = k C_A^\alpha C_B^\beta$$

$$\frac{-dC_A}{C_A^\alpha C_B^\beta} = k \cdot dt \therefore \int \frac{-dC_A}{C_A^\alpha C_B^\beta} = k \int dt$$

Como tenemos cantidades estequiométricas de reactivos, $C_A=C_B$, el problema se reduce a

$$\frac{-dC_A}{C_A^\alpha C_B^\beta} = \frac{-dC_A}{C_A^{\alpha+\beta}} = \frac{-dC_A}{C_A^n} = k \cdot dt \therefore \int_{C_A^0}^{C_A} \frac{-dC_A}{C_A^n} = k \int_{t=0}^t dt$$

Particularizamos para cada orden de reacción e integramos, obteniendo la ecuación cinética integrada:

Orden	Ecuación cinética integrada
n=1	$\ln C_A = \ln C_{A0} - kt$
n=2	$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + kt$



Suponemos un orden de reacción y comprobamos si los datos experimentales se ajustan a estas ecuaciones integradas. En la tabla siguiente se recogen los cálculos realizados.

t (min)	0	2	5	15	28	50	80	100	160
X _A (%)	0	0	22	46	61	74	82	85	90
C _A (mol/l)	1	0,9	0,78	0,54	0,39	0,26	0,18	0,15	0,1
Ln C _A	0	-0,11	-0,25	-0,62	-0,94	-1,35	-1,71	-1,90	-2,30
1/C _A (l/mol)	1,00	1,11	1,28	1,85	2,56	3,85	5,56	6,67	10

Representando gráficamente los valores correspondientes a cada una de las ecuaciones integradas, obtenemos que el orden de reacción n=2 es el que mejor ajusta los datos experimentales.

