FISICOQUÍMICA CM2004
Dpto. Ciencia de los Materiales
Prof. Ricardo Letelier
Aux. Maximiliano Ferrer

Auxiliar nº12

P1

En un reactor discontinuo se lleva a cabo la siguiente reacción reversible de primer orden en fase liquida

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} R \quad \text{, en t = 0} \quad \begin{matrix}[A] = 0{,}05M \\ [R] = 0M\end{matrix} \quad .$$

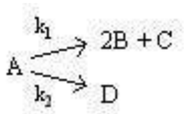
Determine la expresión cinética de esta reacción y el valor de las constantes cinéticas, si se sabe que la conversión a los 8 minutos es de 33,35 % y la de equilibrio es 66,7%.

P2

La especie B, sólo aparece en una reacción consecutiva: $A \xrightarrow{k} B \xrightarrow{k'} C$. Si las concentraciones de A y C son: $[A] = [A]_0 e^{-k\,\mathrm{t}}$ y $[C] = \left\{1 + \dfrac{ke^{-k'\mathrm{t}} - k'e^{-k\,\mathrm{t}}}{k'\text{-}k}\right\}[A]_0$, determine el tiempo t* para el cual la concentración de B es máxima.

P3

Para la reacción paralela gaseosa de primer orden:



donde k_1 y k_2 están referidas a la descomposición de A, se tiene inicialmente A puro. AL cabo de 10 min la presión total es de 180 mmHg y luego de un largo tiempo, la presión total alcanza un valor de 260 mmHg. Si k_1=4k_2 se pide determinar:

a) La presión parcial de A al inicio
b) La presión parcial de A a los 10 minutos
c) Los valores de k_1 y k_2

<u>Pauta</u>

P1

Separando la reacción reversible en 2 reacciones

1) $A \xrightarrow{k_1} R$

2) $R \xrightarrow{k_{-1}} A$

Donde:

$r_1 = k_1 C_A$

$r_2 = k_{-1} C_R$

Entonces se tiene que :

$$-\left\{\frac{dC_A}{dt}\right\}_1 = k_1 C_A \quad y \quad \left\{\frac{dC_A}{dt}\right\}_2 = k_{-1} C_R$$

(Tomando A como reactante y producto respectivamente según convenga).

$$\frac{dC_A}{dt} = \left\{\frac{dC_A}{dt}\right\}_1 + \left\{\frac{dC_A}{dt}\right\}_2 = -k_1 C_A + k_{-1} C_R \quad (*)$$

Por otra parte el cambio en la concentración de R (en valor absoluto) será el mismo para A. (Lo que se consume del uno se produce del otro)

$\Delta R = -\Delta A$

$$C_{A_0} + C_{R_0} = C_A + C_R \quad \Rightarrow \quad C_R = C_{R_0} - \left(C_A - C_{A_0}\right) \qquad (**)$$

(*) y (**) implican que:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A + k_{-1}\left[C_{R_0} - \left(C_A - C_{A_0}\right)\right]$$
$$= k_{-1} C_{R_0} + k_{-1} C_{A_0} - (k_{-1} + k_1) C_A$$

En el equilibrio (tiempo suficientemente largo), se alcanza una concentración de equilibrio CA = CA_{equil}

$$\Rightarrow \frac{dC_A}{dt} = 0$$

$$k_{-1} C_{R_0} + k_{-1} C_{A_0} = (k_{-1} + k_1) C_{Aequil} \qquad (***)$$

Si se despeja en la ecuación general entonces:

$$\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_{-1})\left[C_{A_{equil}} - C_A\right]$$ luego integrado $$\Rightarrow \ln\left(\frac{C_A - C_{Aequil}}{C_{A_0} - C_{Aequil}}\right) = -\left(k_1 + k_{-1}\right)t \qquad (****)$$

En el equilibrio la conversión es de un 66,7 %

CA_{equil} = (1-0,667)× CAo = 0,01665 M

Entonces (de (***)) : $k_{-1} \times 0 + k_{-1} \times 0{,}05 = \left(k_1 + k_{-1}\right) \times 0{,}01665$

O bien: $2k_{-1} = k_1$ (♣)

Y, por otra parte, a los 8 minutos la conversión es de 33,3 %, entonces:

CA 8min = (1-0,333)× CAo = 0,03335 M = 2CA equil

Y (desde (****)) : $\Rightarrow \ln\left(\frac{0{,}03335-0{,}01665}{0{,}05-0{,}01665}\right)=\ln\left(\frac{1}{2}\right)=-(k_1+k_{-1})8$

$\Rightarrow (k_1+k_{-1})=0{,}0866434\,(\min^{-1})$ (♣♣)

Finalmente, de (♣) y (♣♣):

$$\Rightarrow \begin{cases} k_{-1}=2{,}89*10^{-2}\left[\min^{-1}\right] \\ k_1=1{,}44*10^{-2}\left[\min^{-1}\right] \end{cases}$$

OBS: Se puede resolver de forma análoga, pero resolviendo la ley cinética en función del grado de avance (x)

P2

Las ecuaciones para la reacción consecutiva $A\xrightarrow{k}B\xrightarrow{k'}C$, son las siguientes:

a) $-\frac{d[A]}{dt}=k\cdot[A]$

b) $\frac{d[B]}{dt}=k\cdot[A]-k'[B]$

c) $\frac{d[C]}{dt}=k'\cdot[B]$

Para encontrar el tiempo t* en que la concentración de B es máxima, necesitamos la condición de primer orden: $\frac{d[B]}{dt}=0$. De la ecuación b) sólo bastaría conocer $[A]$ y $[B]$, pero $[A]=[A]_0e^{-k\,t}$ de enunciado, sólo falta $[B]$.

De la ecuación c) se puede despejar $[B]$ derivando $[C]$ con respecto al tiempo, luego:

$$\frac{d[C]}{dt}=\frac{d}{dt}\left(\left\{1+\frac{ke^{-k'\mathrm{t}}-k'e^{-k\,\mathrm{t}}}{k'\text{-}k}\right\}[A]_0\right)=\frac{[A]_0}{k'-k}\left\{-k'ke^{-k'\mathrm{t}}+kk'e^{-k\,\mathrm{t}}\right\}=\frac{[A]_0kk'}{k'-k}\left\{e^{-k\,\mathrm{t}}-e^{-k'\mathrm{t}}\right\}$$

Entonces reemplazando en c): $[B]=\frac{[A]_0k}{k'-k}\left\{e^{-k\,\mathrm{t}}-e^{-k'\mathrm{t}}\right\}$

Por último reemplazando $[A]$ y $[B]$ en b) utilizando la condición de primer orden para encontrar el máximo:

$$0=k[A]_0e^{-kt*}-k'\frac{[A]_0k}{k'-k}\left\{e^{-k\,\mathrm{t}*}-e^{-k'\mathrm{t}*}\right\}\Rightarrow e^{-kt*}=\frac{k'}{k'-k}\left\{e^{-k\,\mathrm{t}*}-e^{-k'\mathrm{t}*}\right\}$$

$$k'e^{-kt*}-ke^{-kt*}=k'e^{-kt*}-k'e^{-k't*}\Rightarrow \frac{k}{k'}=e^{t*(k-k')}$$

$$\ln\left(\frac{k}{k'}\right)=t*(k-k')$$

Finalmente $\boxed{t*=\frac{\ln\left(\frac{k}{k'}\right)}{k-k'}}$

P3

Primero planteamos el balance de especies:

	A	$\longrightarrow$	$2B$	$+$	C
$t=0$	P_{A_0}		0		0
$t=t$	$(*)$		$2x$		x

		$\longrightarrow$	D
$t=0$	P_{A_0}		0
$t=t$	$(*)$		y

$t=t \qquad P_{A_0}-x-y \quad (*)$

Luego la presión total al tiempo t es:

$$P_T(t=t)=P_{A_0}-x-y+2x+x+y=P_{A_0}+2x$$

El balance para un tiempo $t=\infty$ será:

	A	$\longrightarrow$	$2B$	$+$	C
$t=\infty$	0		$2x_\infty$		x_∞
		$\longrightarrow$	D		
$t=\infty$	0		y_∞		

Luego la presión total para un largo tiempo es:

$$P_T(t=\infty)=2x_\infty+x_\infty+y_\infty=3x_\infty+y_\infty$$

Por otro lado, por enunciado sabemos que $k_1=4k_2 \Rightarrow x=4y$ para cualquier tiempo, reemplazando este dato y que la presión total para un largo tiempo son 260 mmHg, se tiene que:

$P_T(t=\infty)=13y_\infty=260mmHg$, despejando: $\begin{matrix} y_\infty=20mmHg \\ x_\infty=80mmHg \end{matrix}$

y reemplazando en la presión total para un tiempo t (que lo aproximamos a ∞) $\Rightarrow P_{A_0}=100mmHg$

b) Reemplazando la presión total para un tiempo t=10min, y la presión inicial calculada anteriormente, se tiene:

$$P_T(t=10\min)=180mmHg=P_{A_0}+2x_{10}=100mmHg+2X_{10}\Rightarrow x_{10}=40mmHg$$

Luego, calculamos la presión de A a un tiempo de 10 minutos:

$$P_A(t=10\min)=P_{A_0}-x_{10}-y_{10}\Rightarrow P_A(t=10\min)=50mmHg$$

c) La ecuación cinética para la especie A, es: $-\frac{dP_A}{dt} = k_1 P_A + k_2 P_A$ como $k_1=4k_2$

$-\frac{dP_A}{dt} = 5k_1 P_A \Rightarrow \ln(\frac{P_{A_0}}{P_A}) = 5k_2 t$, así evaluando para el tiempo t=10min que conocemos la presión de A: $\ln(\frac{100}{50}) = 5k_2 \cdot 10 \Rightarrow k_2 = \frac{\ln(2)}{50} \Rightarrow$

$$k_2 = 0{,}0139\left(\min^{-1}\right)$$
$$k_1 = 0{,}0555(\min^{-1})$$