

## EXAMEN TERCER TERMINO DE CINETICA QUIMICA ICQA

### PRIMER PROBLEMA

Los datos de la bromación del Xileno a 17 °C, han sido reportados por Hill. Esta reacción ha sido estudiada mediante el empleo del Yodo como catalizador y la adición de pequeñas cantidades de bromo en el reactor por carga, que contiene

La siguiente expresión ha sido propuesta:

$$\frac{dC_{Br_2}}{dt} = k(C_{Br_2})^n$$

Donde  $C_{Br_2}$  representa la concentración en mol/l; k es la pseudo constante de velocidad, la cual está determinada en función de las concentraciones de Yodo y Xileno. A continuación se indican los valores de tiempo y concentración del bromo.

Tiempo t (min)	Concentración del bromo (mol/l)	Tiempo t (min)	Concentración del bromo (mol/l)	Tiempo t (min)	Concentración del bromo (mol/l)
0	0.3335	12.00	0.1910	30.00	0.1053
2.25	0.2965	13.50	0.1794	38.00	0.0830
4.50	0.2660	15.60	0.1632	41.00	0.0767
6.33	0.2450	17.85	0.1500	45.00	0.0705
8.00	0.2255	19.60	0.1429	47.00	0.0678
10.25	0.2050	27.00	0.1160	57.00	0.0553
				63.00	0.0482

Se le solicita a Ud., como ingeniero de procesos presentar la siguiente información:

a) Genere una expresión para la velocidad de reacción, ajustando los datos de concentración del bromo en función del tiempo.

b) Determine la pseudo-constante de velocidad k y el orden n, mediante el método diferencial de análisis de datos. Ajuste los datos de la mejor manera.

## RESOLUCIÓN

Para resolver la primera pregunta solicitada debemos generar una grafica de los datos reportados para encontrar una curva que represente el comportamiento de los datos de  $C_{Br_2}(t)$  como una expresion valida para la velocidad de reacci3n

TABLA N° 1					ecuacion 3	
t	$C_{Br_2}$	$d(CBr_2)/dt$ ec (3)	$\ln(CBr_2)$	$\ln[d(CBr_2)/dt]$	Terminos	valor
0,0000	0,33350	-0,016600000	-1,098112414	-4,098352584	Primer Termino	-1,66E-02
2,2500	0,29650	-0,014454490	-1,215708061	-4,236750186	Segundo Termino	1,00E-03
4,5000	0,26600	-0,012510670	-1,32425897	-4,381173399	Tercer Termino	-2,10E-05
6,3300	0,24500	-0,011070865	-1,406497068	-4,503438386	Cuarto Termino	1,60E-07
8,0000	0,22550	-0,009862080	-1,48943512	-4,619058179		
10,2500	0,20500	-0,008384010	-1,5847453	-4,781428959		
12,0000	0,19100	-0,007347520	-1,655481851	-4,913392438		
13,5000	0,17940	-0,006533590	-1,718137329	-5,030798716		
15,6000	0,16320	-0,005503133	-1,812778836	-5,202437633		
17,8500	0,15000	-0,004531087	-1,897119985	-5,396793492		
19,6000	0,14290	-0,003862634	-1,945610194	-5,556405883		
27,0000	0,11600	-0,001759720	-2,154165088	-6,342600573		
30,0000	0,10530	-0,001180000	-2,25094186	-6,742240841		
38,0000	0,08300	-0,000144480	-2,488914671	-8,842369468		
41,0000	0,07670	0,000126360	-2,567853571			
45,0000	0,07050	0,000455000	-2,652142569			
47,0000	0,06780	0,000622680	-2,691193084			
57,0000	0,05530	0,001801880	-2,89498237			
63,0000	0,04820	0,003058520	-3,032396258			

$$C_A(t) = 0.3323 - 0.0166t + 0.005t^2 - 7.0E-06 t^3 + 4E-08 t^4$$

$$\frac{dC_A}{dt} = 1.6E-07t^3 - 2.1E-05t^2 + 1E-02t - 0.0166 \quad [3]$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = \underbrace{-(0.0167)}_{\text{Primer Termino}} + \underbrace{(1E-03)}_{\text{Segundo Termino}} t - \underbrace{(2.1E-05)}_{\text{Tercer Termino}} t^2 + \underbrace{(1.6E-07)}_{\text{Cuarto Termino}} t^3 \quad [4]$$

Utilizando la expresión propuesta:

$$\frac{dC_{Br_2}}{dt} = k (C_{Br_2})^n \quad [1]$$

Vamos a generar una recta de la expresión anterior:

$$\ln \left( \frac{dC_{Br_2}}{dt} \right) = \ln \left[ k (C_{Br_2})^n \right]$$

Utilizando las propiedades de los logaritmos tenemos:

$$\ln \left( \frac{dC_{Br_2}}{dt} \right) = n \ln (C_{Br_2}) + \ln k \quad [4]$$

Graficamos con la ecuación 3 generada y los datos exp en la tabla 1, luego procedemos a realizar la gráfica de los datos calculados y reportamos resultados.

De acuerdo a la grafica 2 encontramos que la mejor ecuación que podemos ajustar de acuerdo a los datos reportados es:

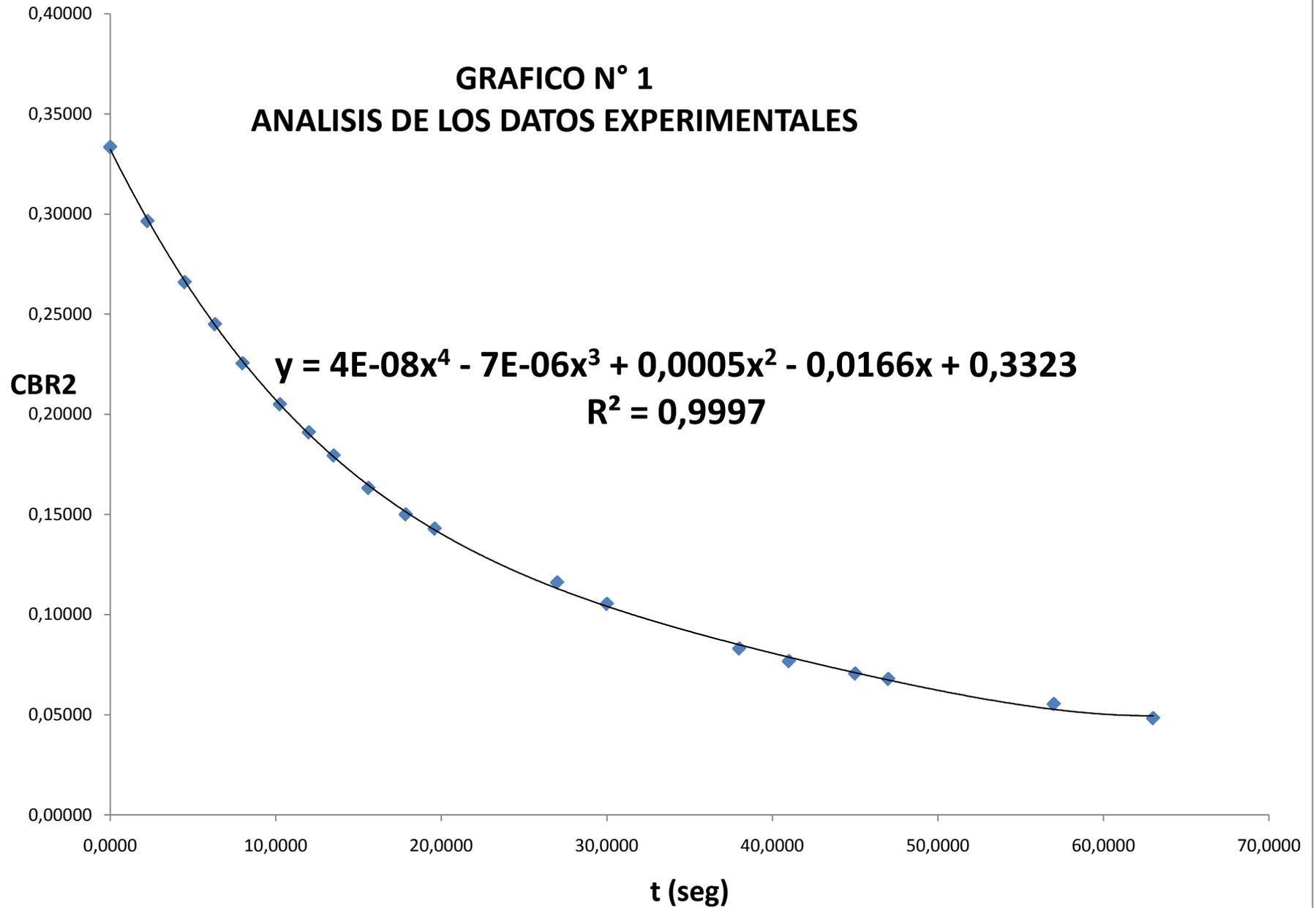
$$\ln\left(\frac{dC_{Br_2}}{dt}\right) = 1,6943\ln(C_{Br_2}) - 2,1515$$

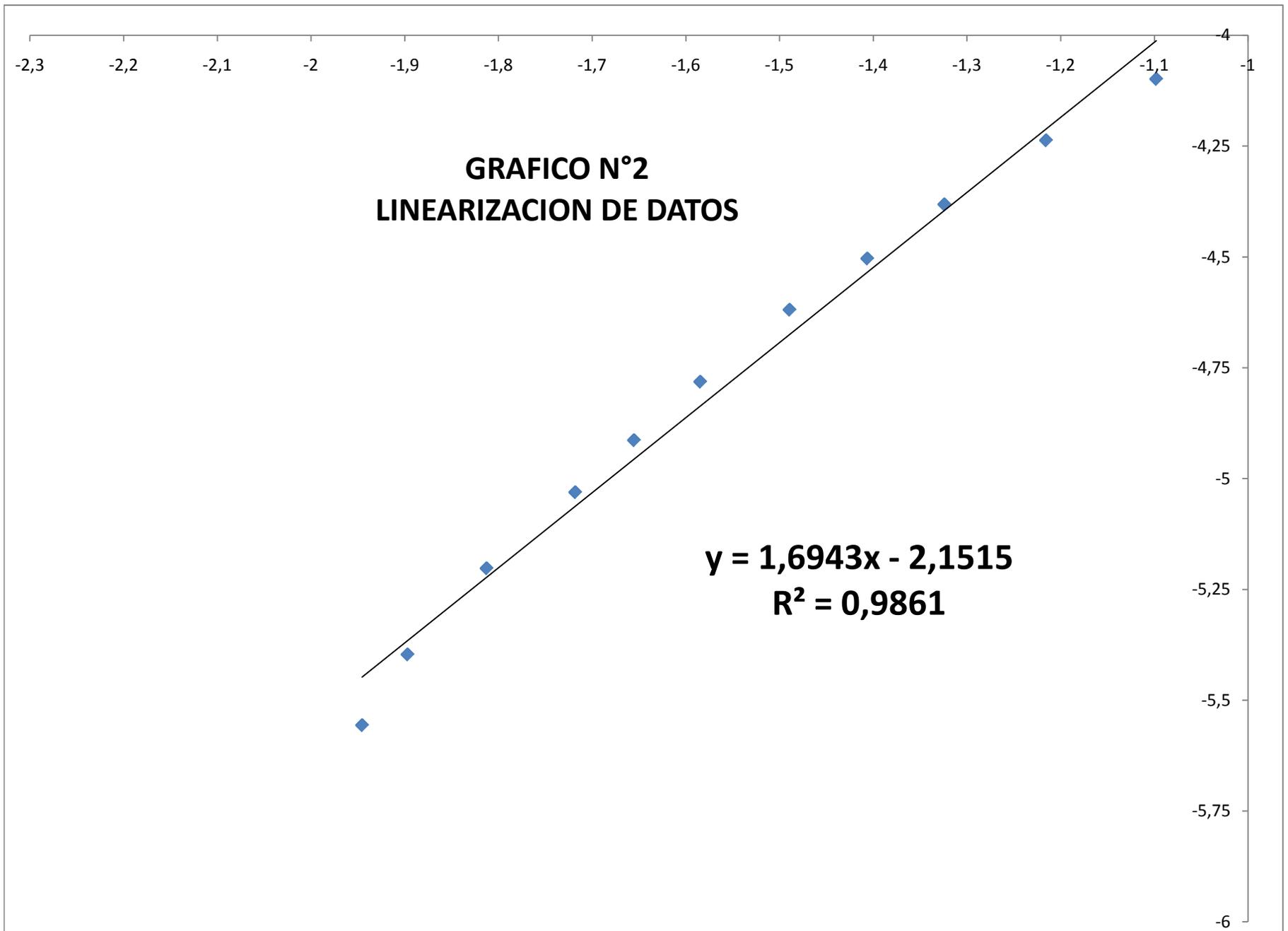
entonces el orden n de la reacción es 1.7

$\ln k = - 2,1515$  por tanto  $K$  será:

$$k = 0.1163$$

**GRAFICO N° 1**  
**ANALISIS DE LOS DATOS EXPERIMENTALES**





## SEGUNDO PROBLEMA

La descomposición gaseosa de dimetil éter, fue estudiada por Hinshelwood y Askey, en un reactor por carga a volumen constante a una temperatura de 825 °K



El seguimiento de la reacción se llevo a cabo mediante la medición de la presión total en función del tiempo de la reacción. Los cuales se indican en la siguiente tabla:

Tiempo t (s)	Presión total (mmHg)	Tiempo t (s)	Presión total (mmHg)
0	420	182	891
57	584	219	954
85	662	261	1013
114	743	299	1054
145	815		

La expresión integrada de velocidad de reacción propuesta para esta descomposición se indica a continuación:

$$\ln\left(\frac{3P_o - P}{2P_o}\right) = -kt$$

donde:

$P_o$  = Presión inicial

$P$  = Presión total

$k$  = Cte de velocidad de reacción

a) El valor de la constante de velocidad k y la ecuación cinética. (utilice el método integral de análisis de datos).

t	Pt	ln(3Po-P/2Po)
0	420	0
57	584	-0,217208816
85	662	-0,339811138
114	743	-0,485359017
145	815	-0,63532761
182	891	-0,822605248
219	954	-1,00981679
261	1013	-1,224013555
299	1054	-1,405525723

Por la grafica leemos el valor de k

$$k = 0.0048$$

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = 0.048C_A$$

