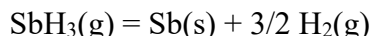


CINETICA DE REACCIONES HETEROGENEAS

1) Para la reacción:



catalizada por Sb, se obtuvieron los siguientes datos a 298 K:

t (min)	0	5	10	15	20	25
p_{SbH_3} (atm)	1	0,731	0,509	0,327	0,189	0,093

Considerar que el H_2 no se adsorbe apreciablemente, y determinar si la adsorción del $\text{SbH}_3(\text{g})$ puede considerarse fuerte, mediana o débil. Suponga que aproximadamente, es válida la relación:

$$K_A p_A / (1 + K_A p_A) = k p_A^{0.6}$$

Considerar como etapa lenta la reacción en superficie y desorción

Rta: mediana

2) El $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ se descompone sobre una superficie de oro metálico, habiéndose hallado que sólo se adsorbe apreciablemente el $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$, y no el $\text{O}_2(\text{g})$ o el $\text{N}_2(\text{g})$.

Mediante los siguientes datos, compruebe si la adsorción es fuerte o débil:

t (seg)	0	1800	4800	7200
$p_{\text{N}_2\text{O}}$ (torr)	200	136	70	44

Rta: débil

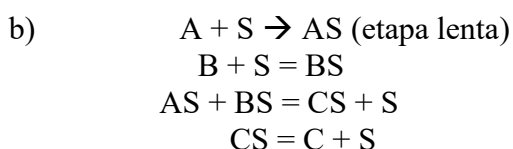
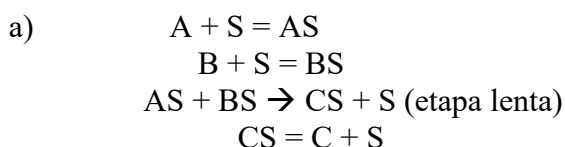
3) Para la descomposición del NH_3 sobre Pt a 1138°C se halló que, partiendo de una presión inicial de NH_3 de 100 torr, la presión de H_2 y la velocidad de descomposición tomaban los siguientes valores:

p_{H_2} (torr)	50	100	120
$v = -dp_{\text{NH}_3}/dt$ (torr s^{-1})	0,184	0,044	0,021

Considerando que el H_2 se adsorbe más fuertemente que el N_2 y el NH_3 , y que $K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} \gg 1$, determine la ley de velocidad y la constante cinética. Considerar la reacción en superficie como la etapa lenta.

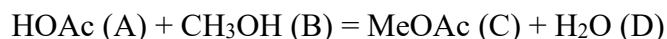
Rta: $k = 0.132 \text{ torr s}^{-1}$

4) Para la reacción: $\text{C}_2\text{H}_4 (\text{A}) + \text{HCl} (\text{B}) = \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} (\text{C})$ catalizada por gel de sílice, se han propuesto los siguientes mecanismos:



Derive las leyes cinéticas que corresponden a estos mecanismos.

5) Para la reacción de esterificación catalizada:



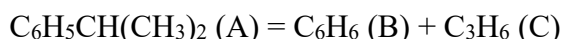
se han propuesto los mecanismos:

- a) $\text{B} + \text{S} = \text{BS}$
 $\text{BS} + \text{A} \rightarrow \text{CS} + \text{D}$ (etapa lenta)
 $\text{CS} = \text{C} + \text{S}$
- b) $\text{B} + \text{S} = \text{BS}$
 $\text{A} + \text{S} = \text{AS}$
 $\text{AS} + \text{BS} \rightarrow \text{CS} + \text{D} + \text{S}$ (etapa lenta)
 $\text{CS} = \text{C} + \text{S}$

Se supone que el éster se adsorbe débilmente y en ambos casos se cumple que $\sum K_i p_i \gg 1$. Se ha hallado que un gráfico de velocidad inicial en función de la presión inicial de B, manteniendo la presión inicial de A constante, presenta un máximo. ¿Cuál de los mecanismos explica este hecho?

Rta: el mecanismo b.

6) Para el cracking del cumeno a 510°C:



se han hallado los siguientes datos de velocidad inicial a distintas presiones iniciales de A:

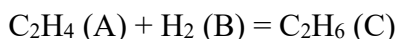
v_0 (kmol/h kg _{cat})	4,3	6,5	7,1	7,5	8,1
p_{A0} (atm)	0,98	2,62	4,27	6,92	14,18

Ensaye los siguientes mecanismos, determine cuál explica mejor los hechos, y calcule la constante cinética y la constante de adsorción de A.

- a) $\text{A} + \text{S} = \text{AS}$
 $\text{AS} \rightarrow \text{BS} + \text{C}$ (etapa lenta)
 $\text{BS} = \text{B} + \text{S}$
- b) $\text{A} + \text{S} = \text{AS}$
 $\text{AS} + \text{S} \rightarrow \text{BS} + \text{CS}$ (etapa lenta)
 $\text{BS} = \text{B} + \text{S}$
 $\text{CS} = \text{C} + \text{S}$

Rta: mecanismo a) $k = 8.64 \text{ kmol/h kg}$, $K_A = 1.1 \text{ atm}^{-1}$

7) En la hidrogenación del etileno



se proponen los mecanismos siguientes:

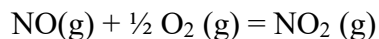
- a)
- $$\begin{aligned} \text{A} + \text{S} &= \text{AS} \\ \text{B} + \text{S} &\rightarrow \text{BS} \text{ (etapa lenta)} \\ \text{BS} + \text{AS} &= \text{CS} + \text{S} \\ \text{CS} &= \text{C} + \text{S} \end{aligned}$$
- b)
- $$\begin{aligned} \text{A} + \text{S} &= \text{AS} \\ \text{H}_2 + 2\text{S} &= 2\text{HS} \\ \text{AS} + 2\text{HS} &\rightarrow \text{CS} + 2\text{S} \text{ (etapa lenta)} \\ \text{CS} &= \text{C} + \text{S} \end{aligned}$$

En ambos casos suponer que el H_2 es adsorbido menos fuertemente que A y C. ¿Qué mecanismo se ajusta mejor a los datos que siguen?

$p_{\text{H}_2}^0$ (atm)	0,405	0,611	0,908	0,933	0,951
p_{A}^0 (atm)	0,595	0,389	0,092	0,067	0,049
v_0 (mol/h g _{cat})	0,00790	0,01449	0,01699	0,01444	0,01184

Rta: mecanismo b)

8) Para la oxidación de NO(g) sobre gel de sílice a 30°C:



$$v = p_{\text{NO}}^2 p_{\text{O}_2} / (a + b p_{\text{NO}}^2) \quad (\text{mol/h g}_{\text{cat}}); p \text{ en atm}$$

donde $a = 0.005834$ y $b = 23.63$.

Se desea oxidar el NO(g) contenido en aire a 1 atm, cuya composición es: 20% O_2 y 1% de NO en volumen. El catalizador se utiliza con una densidad relativa de 480 kg_{cat}/m³. Determinar el tiempo requerido para 90% de conversión del NO.

Rta: $t = 2.3 \times 10^{-3}$ h

9) Para la reacción de descomposición: $\text{NO}_2 = \frac{1}{2} \text{N}_2 + \text{O}_2$ a 741°C con catalizador de Pt se obtuvo:

t (seg)	0	315	750	1400	2250	3450	5150
p_{NO_2} (mmHg)	95	85	75	65	55	45	35

Se supone que la cinética se adaptará a la ecuación: $v = -dp_{\text{NO}_2}/dt = a p_{\text{NO}_2} / (1 + b p_{\text{O}_2})$

Determine los valores de a y b.

Rta: $a = 4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $b = 0.0326 \text{ mmHg}^{-1}$