

1.- La molécula de hidrógeno (H_2) reacciona con un átomo de cloro (Cl) para dar $ClH + H$ a $T=500$ K pasando a través de un estado de transición lineal. Para este sistema:

a) Calcular la función de partición molecular electrónica de reactivos y estado de transición a 500 K. Téngase en cuenta que el átomo de cloro neutro posee un estado electrónico fundamental $^2P_{3/2}$ y un estado excitado de baja energía $^2P_{1/2}$ a 881 cm^{-1} . y que el estado de transición posee un electrón desapareado.

$$q_{\text{ele}} = \sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$$

$$q_{\text{ele}}(\text{Cl}) = \sum_i (2J_i + 1) e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = 4 + 2e^{-\frac{h\nu}{kT}} = 4.16$$

$$q_{\text{ele}}(H_2) = (2S + 1) = 1$$

$$q_{\text{ele}}^{\neq} = (2S + 1) = 2$$

•Calcular la constante de velocidad para dicha reacción sabiendo que la diferencia de energía entre los niveles fundamentales del estado de transición y los reactivos es de 4.9 kcal/mol

Datos:

	Cl	H ₂	E.T. (Cl—H—H)
M (g/mol)	35.5	2.0	37.5
B (s ⁻¹)	---	1.823·10 ¹²	1.888·10 ¹¹
(cm ⁻¹)	---	4400	1360; 540; 540*

*excluida la coordenada de reacción

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{\bar{q}^\ddagger}{q(\text{Cl})} \frac{N_A V}{q(\text{H}_2)} \frac{N_A V}{N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

$$\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right) = 7.216 \cdot 10^{-3}$$

$$q(\text{Cl}) = q_{\text{tras}}(\text{Cl})q_{\text{ele}}(\text{Cl})$$

$$q_{\text{tras}}(\text{Cl}) = \left(\frac{2\pi m_{\text{Cl}} kT}{h^2}\right)^{3/2} V = 4.44 \cdot 10^{32} V$$

$$q_{\text{ele}}(\text{Cl}) = 4.16$$

•Calcular la constante de velocidad para dicha reacción sabiendo que la diferencia de energía entre los niveles fundamentales del estado de transición y los reactivos es de 4.9 kcal/mol

Datos:

	Cl	H ₂	E.T. (Cl—H—H)
M (g/mol)	35.5	2.0	37.5
B (s ⁻¹)	---	1.823·10 ¹²	1.888·10 ¹¹
(cm ⁻¹)	---	4400	1360; 540; 540*

*excluida la coordenada de reacción

$$q(\text{H}_2) = q_{\text{tras}}(\text{H}_2)q_{\text{rot}}(\text{H}_2)q_{\text{vib}}(\text{H}_2)q_{\text{ele}}(\text{H}_2)$$

$$q_{\text{tras}}(\text{H}_2) = \left(\frac{2\pi m_{\text{H}_2} kT}{h^2} \right)^{3/2} V = 5.94 \cdot 10^{30} V$$

$$q_{\text{rot}}(\text{H}_2) = \frac{kT}{\sigma hB} = 2.86$$

$$q_{\text{vib}}(\text{H}_2) = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} = 1$$

$$q_{\text{ele}}(\text{H}_2) = 1$$

$$q^\ddagger = q_{\text{tras}}^\ddagger q_{\text{rot}}^\ddagger q_{\text{vib}}^\ddagger q_{\text{ele}}^\ddagger = q_{\text{cr}}^\ddagger [q_{\text{tras}}^\ddagger q_{\text{rot}}^\ddagger \bar{q}_{\text{vib}}^\ddagger q_{\text{ele}}^\ddagger] = q_{\text{cr}}^\ddagger \bar{q}^\ddagger$$

$$q_{\text{tras}}^\ddagger = \left(\frac{2\pi m_{\text{HHCl}} kT}{h^2} \right)^{3/2} V = 4.83 \cdot 10^{32} V$$

$$q_{\text{rot}}^\ddagger = \frac{kT}{\sigma hB} = 55.18$$

$$q_{\text{vib}}^\ddagger = \prod_{i=1}^3 \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} = 1.02 \cdot 1.268 \cdot 1.268 = 1.641$$

$$q_{\text{ele}}^\ddagger = 2$$

•Calcular la constante de velocidad para dicha reacción sabiendo que la diferencia de energía entre los niveles fundamentales del estado de transición y los reactivos es de 4.9 kcal/mol

Datos:

	Cl	H ₂	E.T. (Cl—H—H)
M (g/mol)	35.5	2.0	37.5
B (s ⁻¹)	---	1.823·10 ¹²	1.888·10 ¹¹
(cm ⁻¹)	---	4400	1360; 540; 540*

*excluida la coordenada de reacción

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{\bar{q}^\ddagger / N_A V}{q(\text{Cl}) / N_A V} \frac{N_A V}{q(\text{H}_2) / N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

$$k_r = 1.042 \cdot 10^{13} \frac{1.452 \cdot 10^{11}}{3.067 \cdot 10^9 \cdot 5.642 \cdot 10^7} 7.216 \cdot 10^{-3}$$

$$k_r = 1.262 \cdot 10^5 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

2.- Los siguientes datos corresponden a la adsorción de un gas sobre 1.0 gramo de carbón vegetal a 250 K. Comprueba si el modelo de Langmuir es adecuado para describir el proceso de adsorción, utilizando un ajuste lineal de $1/V$ vs $1/P$ [$1/V = (1/K \cdot V_{\text{mon}}) \cdot (1/P) + 1/V_{\text{mon}}$] y otro, también lineal, de P/V vs P (obtenido tras multiplicar la relación anterior por $P \rightarrow (P/V) = 1/K \cdot V_{\text{mon}} + (1/V_{\text{mon}}) \cdot P$). Realiza también un ajuste no lineal de V vs P (en concreto usando la función $y=ax/(1+bx)$ (siendo $y=V$ y $x=P$; $a=K \cdot V_{\text{mon}}$ y $b=K$) utilizando por ejemplo el Kaleidagraph o la función Solver en el Excel). Podéis encontrar un tutorial sobre el cómo utilizar la función Solver de Excel en la dirección web:

http://www.uv.es/qflab/2009_10/pages/m_didactico/mdidactico_c.html

P/torr	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
V(C.N.)/mL	12.40	19.70	25.71	31.20	33.33

$$V = \frac{KV_{\text{mon}}P}{1+KP}$$

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{KV_{\text{mon}}P} + \frac{1}{V_{\text{mon}}}$$

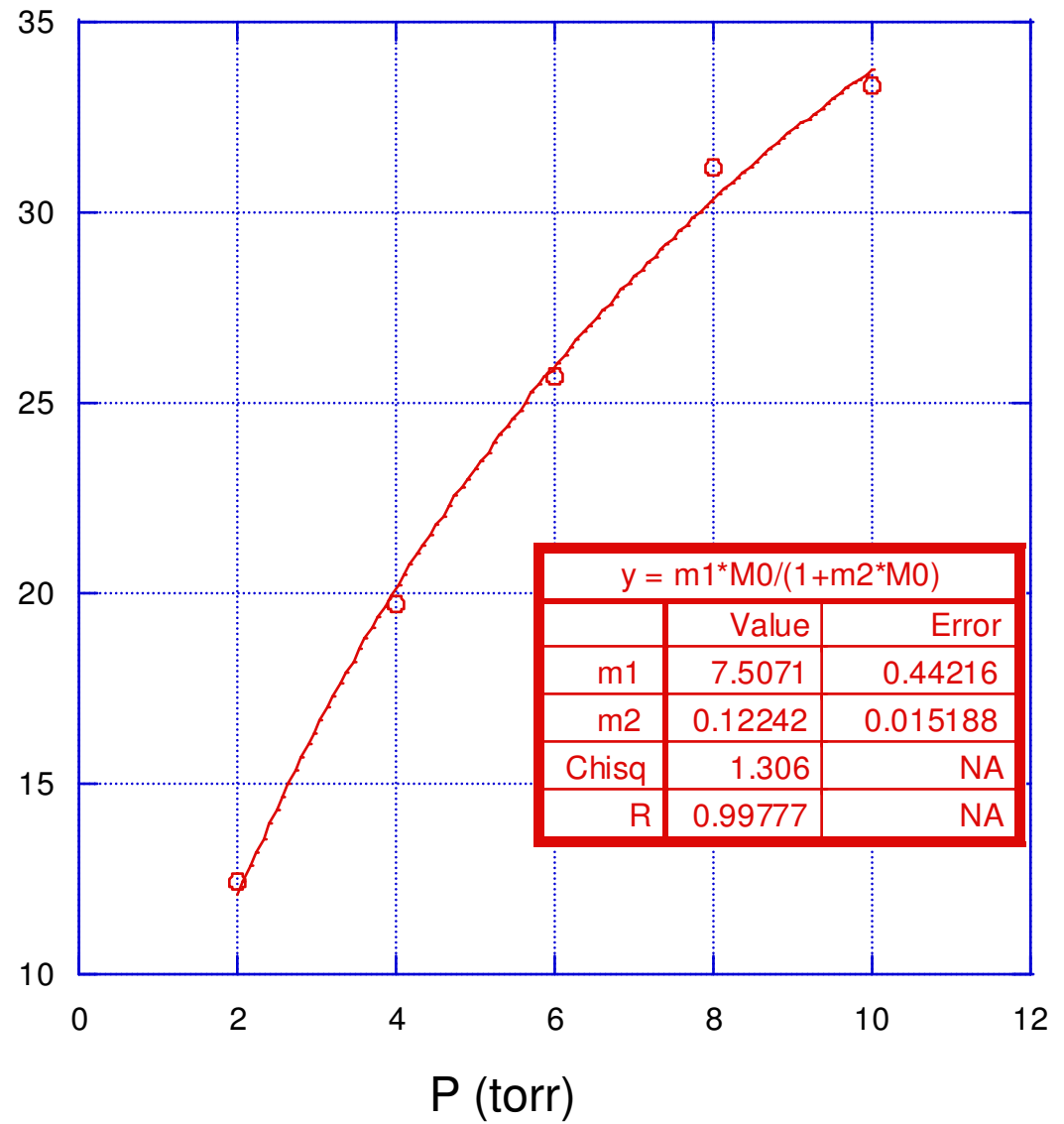
$$\frac{P}{V} = \frac{1}{KV_{\text{mon}}} + \frac{1}{V_{\text{mon}}}P$$

$$V = \frac{KV_{\text{mon}}P}{1+KP}$$

$$K = 0.122 \quad \text{torr}^{-1}$$

$$V_{\text{mon}} = 61.5 \quad \text{mL}$$

V (mL)

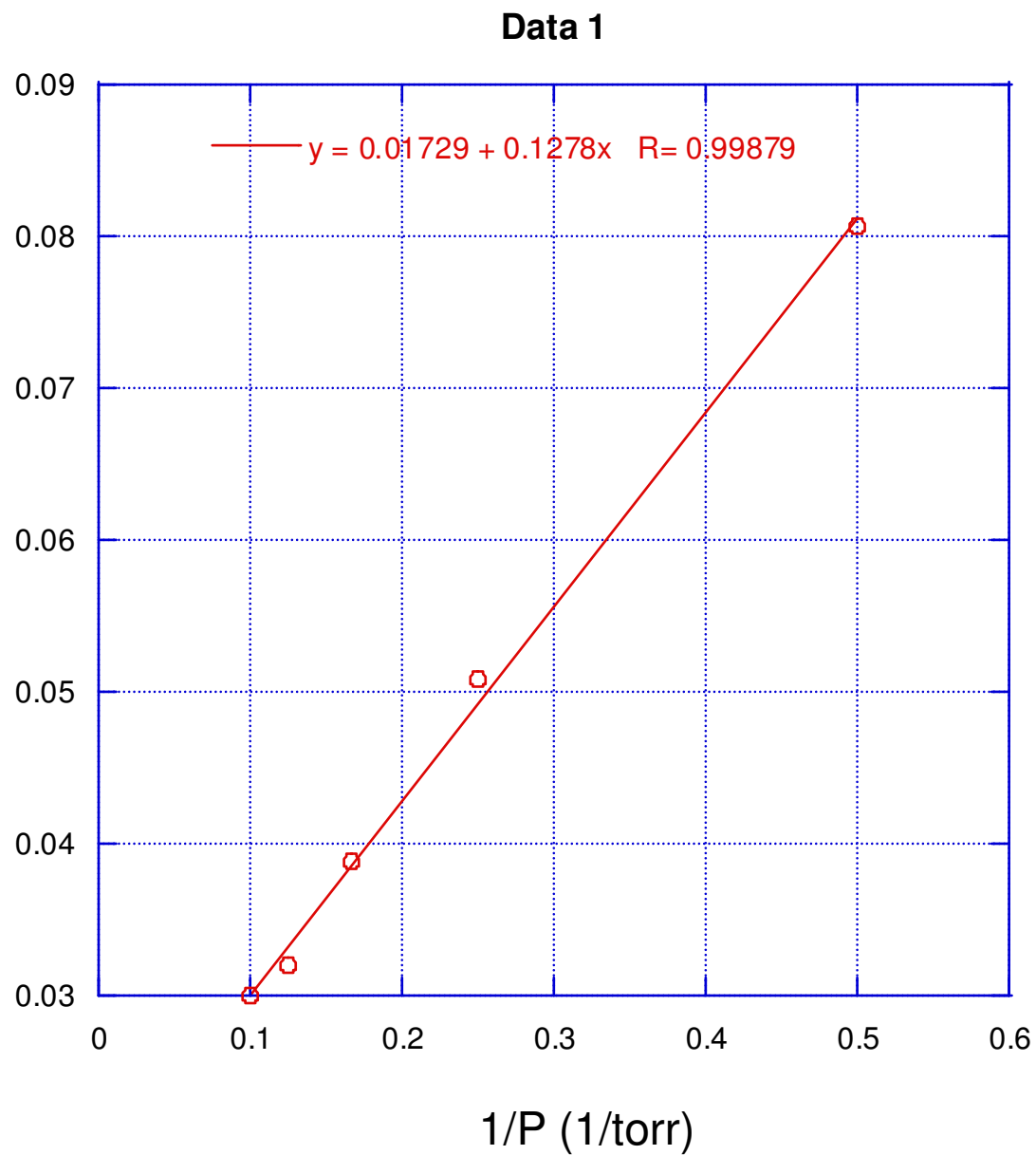


$$\frac{1}{V} = \frac{1}{KV_{\text{mon}}} \frac{1}{P} + \frac{1}{V_{\text{mon}}}$$

$$V_{\text{mon}} = 57.8 \quad \text{mL}$$

$$K = 0.135 \quad \text{torr}^{-1}$$

$1/V$ (1/mL)

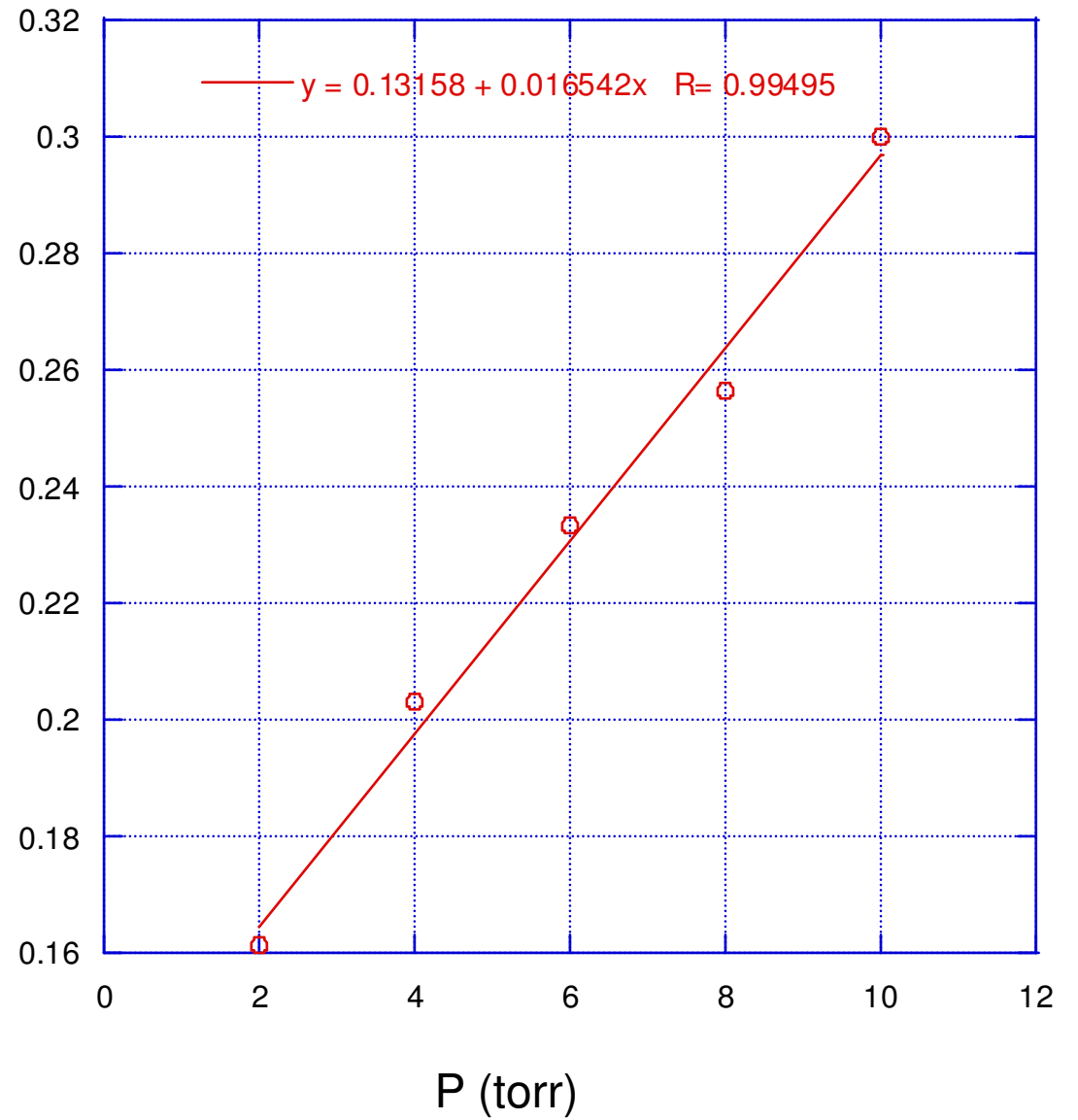


$$\frac{P}{V} = \frac{1}{KV_{\text{mon}}} + \frac{1}{V_{\text{mon}}} P$$

$$V_{\text{mon}} = 60.5 \quad \text{mL}$$

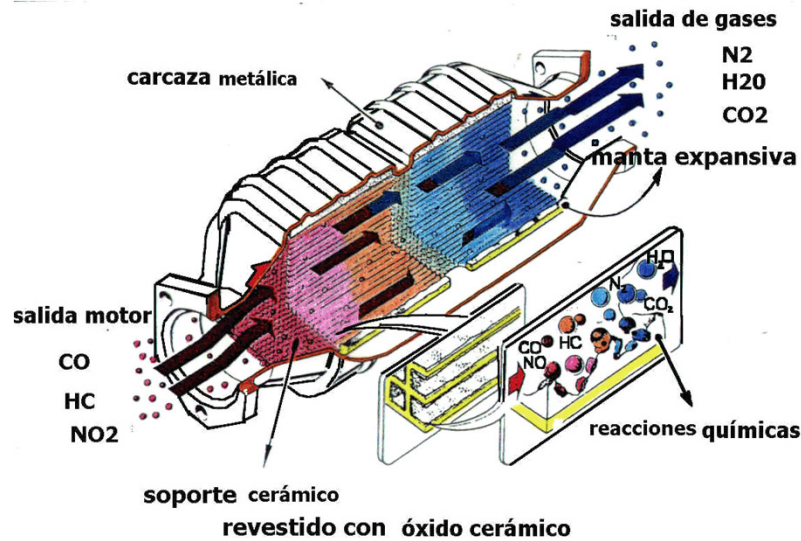
$$K = 0.126 \quad \text{torr}^{-1}$$

P/V (torr/mL)



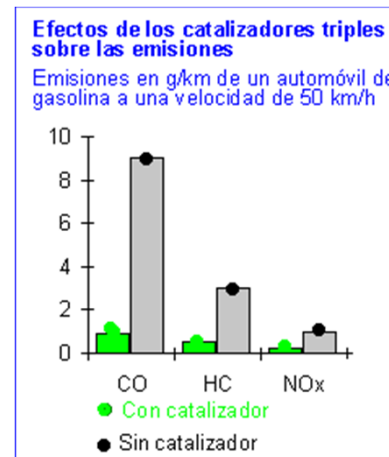
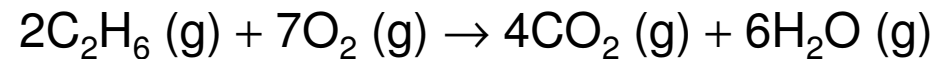
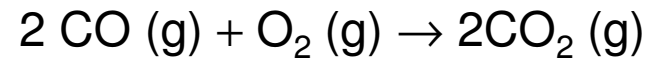
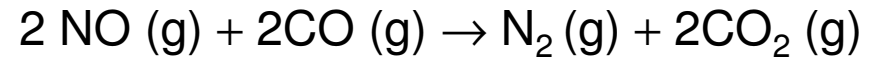
	V vs P	1/V vs 1/P	P/V vs P
$V_{\text{mon}}(\text{mL})$	61.5	57.8	60.5
K (torr ⁻¹)	0.122	0.135	0.126
R	0.998	0.999	0.995

El catalizador de un coche cumple dos funciones fundamentalmente: eliminar el monóxido de carbono y los óxidos de nitrógeno. Describe cómo es el catalizador de un coche. ¿Qué tipo de compuestos se utilizan? ¿Qué reacciones catalizan? ¿Por qué pueden perder efectividad los catalizadores de coches?



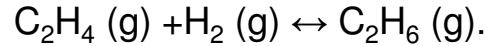
corte de un convertidor catalítico

Catalizador de un coche.



- El catalizador (Pt, Pd o Rh) se presenta sobre una superficie cerámica que asegura una **máxima superficie** expuesta
- El catalizador se puede **envenenar**: por ejemplo al usar gasolina con Plomo

4. Se estudió experimentalmente la reacción de hidrogenación de etileno sobre un catalizador de níquel:

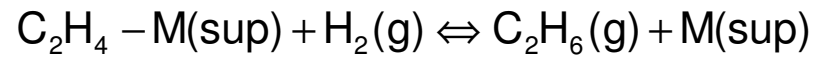
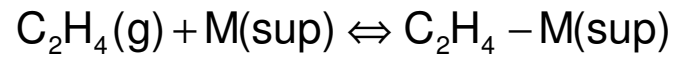


Partiendo de reactivos puros se midió la velocidad inicial v_0 (con unidades de $\text{atm s}^{-1}\text{g}^{-1}$) en función de la presión de etileno P (atm), manteniéndose constante la presión de hidrógeno a 2,5 atm. Los resultados, a dos temperaturas distintas, se ajustaron de la siguiente forma:

$$T=300^\circ \text{ C} \quad \frac{1}{v_0} = \frac{25,51}{P} + 28,57$$

$$T=360^\circ \text{ C} \quad \frac{1}{v_0} = \frac{17,11}{P} + 3,20$$

4.1. Considerando que el hidrógeno reacciona sin disociación ni adsorción y que la adsorción del producto es despreciable, determinar las expresiones de la velocidad inicial en función de las presiones de reactivos en el caso de que la etapa controlante sea la adsorción de etileno o la reacción superficial. Comparando con los datos experimentales, determinar cuál es la etapa limitante y los valores de las constantes que aparezcan en las ecuaciones cinéticas a la dos temperaturas de trabajo.

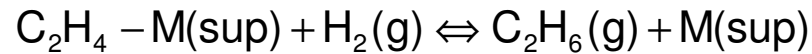
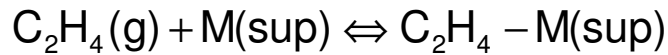


Etapla lenta adsorción: $v = k_1 P_{\text{C}_2\text{H}_4} (1 - \theta_{\text{C}_2\text{H}_4}) - k_{-1} \theta_{\text{C}_2\text{H}_4}$

Reacción en equilibrio: $K_2 = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_6} (1 - \theta_{\text{C}_2\text{H}_4})}{P_{\text{H}_2} \theta_{\text{C}_2\text{H}_4}}$

Velocidad Inicial: $P_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0 \Rightarrow \theta_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0$

$$v = k_1 P_{\text{C}_2\text{H}_4} (1 - \theta_{\text{C}_2\text{H}_4}) - k_{-1} \theta_{\text{C}_2\text{H}_4} \quad \longrightarrow \quad v_0 = k_1 P$$



Etapla lenta reacci3n: $v = k_2 P_{\text{H}_2} \theta_{\text{C}_2\text{H}_4} - k_{-2} P_{\text{C}_2\text{H}_6} (1 - \theta_{\text{C}_2\text{H}_4})$

Adsorci3n en equilibrio: $K_1 = \frac{\theta_{\text{C}_2\text{H}_4}}{P_{\text{C}_2\text{H}_4} (1 - \theta_{\text{C}_2\text{H}_4})} \quad \Rightarrow \quad \theta_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{K_1 P_{\text{C}_2\text{H}_4}}{1 + K_1 P_{\text{C}_2\text{H}_4}}$

Velocidad Inicial: $P_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0$

$$v = k_2 P_{\text{H}_2} \theta_{\text{Et}} - k_{-2} P_{\text{C}_2\text{H}_6} (1 - \theta_{\text{Et}}) \quad \Rightarrow \quad v_0 = k_2 P_{\text{H}_2} \frac{K_1 P_{\text{C}_2\text{H}_4}}{1 + K_1 P_{\text{C}_2\text{H}_4}} = \frac{k' P}{1 + K_1 P}$$

$$k' = k_2 K_1 P_{\text{H}_2}$$

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{k' P} + \frac{K_1}{k'}$$

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{k'P} + \frac{K_1}{k'}$$

$$k' = k_2 K_1 P_{H_2}$$

$$T=573K \quad \frac{1}{v_0} = \frac{25,51}{P} + 28,57$$

$$k' = 0,0392 \text{ s}^{-1}\text{g}^{-1}$$

$$K_1 = 1,12 \text{ atm}^{-1}$$

$$P_{H_2} = 2,5 \text{ atm}$$



$$k_2 = 0,014 \text{ s}^{-1}\text{g}^{-1}$$

$$T=633K \quad \frac{1}{v_0} = \frac{17,11}{P} + 3,20$$

$$k' = 0,0584 \text{ s}^{-1}\text{g}^{-1}$$

$$K_1 = 0,187 \text{ atm}^{-1}$$

$$P_{H_2} = 2,5 \text{ atm}$$



$$k_2 = 0,125 \text{ s}^{-1}\text{g}^{-1}$$

1.2. ¿Cuál será la energía de activación de la reacción global en los límites de temperaturas muy bajas y muy altas?

$$v_0 = \frac{k_2 K_1 P_{H_2} P_{C_2H_4}}{1 + K_1 P_{C_2H_4}}$$

T muy baja

$$v_0 = \frac{k_2 K_1 P_{H_2} P_{C_2H_4}}{1 + K_1 P_{C_2H_4}} \approx \frac{k_2 K_1 P_{H_2} P_{C_2H_4}}{K_1 P_{C_2H_4}} = k_2 P_{H_2}$$

$$k_{cat} = k_2 \quad E_{a,cat} = E_{a,2}$$

T=573K	$k_2 = 0,014$	$s^{-1}g^{-1}$	}
T=633K	$k_2 = 0,125$	$s^{-1}g^{-1}$	

$$\ln \frac{k_{2,T_1}}{k_{2,T_2}} = \frac{E_{a,2}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$E_{a,2} = 110,04 \text{ kJ/mol}$

$$v_0 = \frac{k_2 K_1 P_{H_2} P_{C_2H_4}}{1 + K_1 P_{C_2H_4}}$$

T muy alta

$$v_0 = \frac{k_2 K_1 P_{H_2} P_{C_2H_4}}{1 + K_1 P_{C_2H_4}} \approx k_2 K_1 P_{H_2} P_{C_2H_4}$$

$$k_{cat} = k_2 K_1 \quad E_{a,cat} = E_{a,2} + \Delta H_{ads,C_2H_4}$$

$$T=573K$$

$$K_1 = 1,12 \quad atm^{-1}$$

$$T=633K$$

$$K_1 = 0,187 \quad atm^{-1}$$

$$\left. \begin{array}{l} K_1 = 1,12 \quad atm^{-1} \\ K_1 = 0,187 \quad atm^{-1} \end{array} \right\} \ln \frac{K_{1,T_1}}{K_{1,T_2}} = \frac{\Delta H_{ads,C_2H_4}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Delta H_{ads,C_2H_4} = -89,97 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{a,cat} = E_{a,2} + \Delta H_{ads,C_2H_4} = 110,04 - 89,97 = 20,07 \text{ kJ/mol}$$