

1. En un recipiente de 1L a 298 K se introduce una cierta cantidad de adsorbente sólido. Si la constante de adsorción es de 0.8 atm^{-1} ,
- 1.1. ¿Qué presión de gas será necesaria para que la fracción de recubrimiento alcance el 50%?.
- 1.2. Si el volumen necesario para cubrir la monocapa es de 250 cm^3 (en condiciones normales), ¿qué tanto por ciento del gas total se encuentra adsorbido cuando el recubrimiento sea del 50%?

1.1. La presión la podemos calcular a partir de la isoterma de Langmuir sabiendo que la fracción de recubrimiento es 0.5 y que $K=0.8 \text{ atm}^{-1}$

$$\theta = \frac{KP}{1+KP}$$

$$0.5 = \frac{0.8 \cdot P}{1 + 0.8 \cdot P} \quad \Rightarrow \quad P = 1.25 \text{ atm}$$

1.2. El porcentaje de gas adsorbido lo podremos calcular sabiendo los moles adsorbidos (n_{ads}) y los moles no adsorbidos presentes (n_{noads}):

$$\% Ads = \frac{n_{ads}}{n_{ads} + n_{noads}} \cdot 100$$

Los moles adsorbidos los podemos calcular a partir del volumen del gas adsorbido:

$$\theta = 0.5 = \frac{V_{ads}}{V_{mon}} \Rightarrow V_{ads} = 125 \text{ cm}^3$$

Sabiendo que este volumen se ha determinado en C.N. (1 atm y 273.15K) el número de moles adsorbidos será:

$$n_{ads} = \frac{PV_{ads}}{RT} = \frac{1(\text{atm}) \cdot 0.125 (\text{L})}{0.082 (\text{atm} \cdot \text{L} / \text{mol} \cdot \text{K}) \cdot 273.15 (\text{K})} = 5.58 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Los moles no adsorbidos los podemos obtener a partir de la presión que está en equilibrio con esa cantidad adsorbida (1.25 atm), sabiendo que el recipiente es de 1 L y T=298K, queda

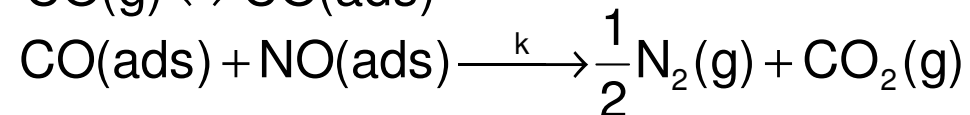
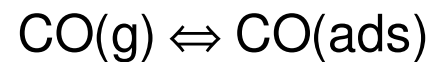
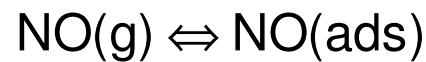
$$n_{\text{noads}} = \frac{PV}{RT} = \frac{1.25(\text{atm}) \cdot 1(\text{L})}{0.082(\text{atm} \cdot \text{L} / \text{mol} \cdot \text{K}) \cdot 298(\text{K})} = 5.12 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Quedando entonces:

$$\% \text{ Ads} = \frac{n_{\text{ads}}}{n_{\text{ads}} + n_{\text{noads}}} \cdot 100 = \frac{5.58 \cdot 10^{-3}}{5.58 \cdot 10^{-3} + 5.12 \cdot 10^{-2}} \cdot 100 = 9.8$$

2.- La reacción entre NO(g) y CO(g) para dar N₂(g) y CO₂(g) está catalizada por una superficie sólida de Rodio. Sabiendo que la adsorción del NO es condición necesaria para que tenga lugar la reacción y que los productos no se adsorben significativamente: deducir si la reacción responde a un mecanismo del tipo Langmuir-Hinshelwood (dos moléculas adsorbidas) o de Eley-Rideal (una adsorbida otra en fase gaseosa) sabiendo que en el límite de presiones parciales de CO muy altas la ley de velocidad experimental es $v = k' P_{NO} / P_{CO}$

Langmuir-Hinshelwood



Etapa lenta $v = k \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{NO}}$

Ads. NO en equilibrio $\theta_{\text{NO}} = \frac{K_{\text{NO}} P_{\text{NO}}}{1 + K_{\text{NO}} P_{\text{NO}} + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}}}$

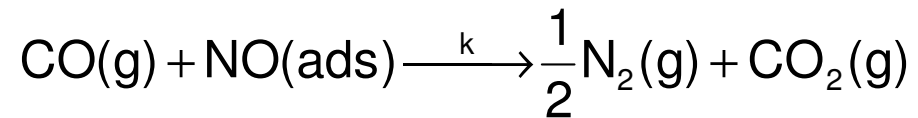
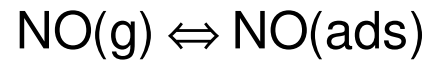
Ads. CO en equilibrio $\theta_{\text{CO}} = \frac{K_{\text{CO}} P_{\text{CO}}}{1 + K_{\text{NO}} P_{\text{NO}} + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}}}$

$$v = \frac{k K_{\text{CO}} K_{\text{NO}} P_{\text{NO}} P_{\text{CO}}}{(1 + K_{\text{NO}} P_{\text{NO}} + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}})^2}$$

P_{CO} muy alta

$$v \approx \frac{k K_{\text{CO}} K_{\text{NO}} P_{\text{NO}} P_{\text{CO}}}{(K_{\text{CO}} P_{\text{CO}})^2} = \frac{k K_{\text{NO}} P_{\text{NO}}}{K_{\text{CO}} P_{\text{CO}}}$$

Eley-Rideal



Etapa lenta $v = kP_{\text{CO}}\theta_{\text{NO}}$

Ads. NO(g) en equilibrio $\theta_{\text{NO}} = \frac{K_{\text{NO}}P_{\text{NO}}}{1 + K_{\text{NO}}P_{\text{NO}}}$

$$v = \frac{kK_{\text{NO}}P_{\text{NO}}P_{\text{CO}}}{(1 + K_{\text{NO}}P_{\text{NO}})}$$

2.2. Se cambia de catalizador, utilizando uno en el que no hay adsorción significativa de CO. ¿Cuál será el orden cinético total en el límite de muy bajas temperaturas?

Si no hay adsorción de CO tendremos un mecanismo de Eley-Rideal

$$v = \frac{kK_{\text{NO}}P_{\text{NO}}P_{\text{CO}}}{(1 + K_{\text{NO}}P_{\text{NO}})}$$

Si la T es muy baja $K_{\text{NO}}P_{\text{NO}} \gg 1$

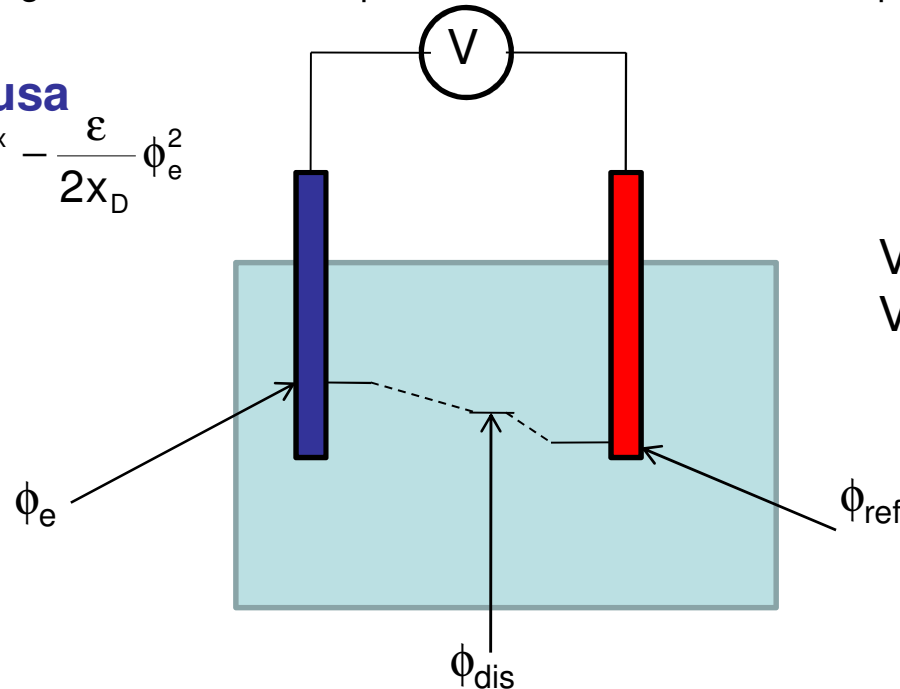
$$v \approx \frac{kK_{\text{NO}}P_{\text{NO}}P_{\text{CO}}}{K_{\text{NO}}P_{\text{NO}}} = kP_{\text{CO}}$$

3.- Un electrómetro capilar está formado por un capilar de vidrio de radio 0,1 mm relleno de mercurio, un electrodo de referencia no polarizable y una disolución electrolítica. La altura máxima que alcanza el mercurio en el capilar a 298 K es de 6,39 cm cuando la diferencia de potencial aplicada es de -0,8 V. Sabiendo que la capacidad superficial del electrodo de mercurio es aproximadamente constante e igual a 0,32 Fm⁻²:

a) Determine la densidad superficial de carga y la altura que alcanzará el mercurio en el capilar cuando el potencial aplicado sea igual a -0,5 V. Utilice para ello el modelo de doble capa difusa.

Doble capa difusa

$$\gamma = \gamma^{\max} - \frac{\epsilon}{2x_D} \phi_e^2$$



$$V = (\phi_e - \phi_{\text{dis}}) + (\phi_{\text{dis}} - \phi_{\text{ref}})$$

$$V = (\phi_e - \phi_{\text{ref}})$$

En el máximo electrocapilar la carga sobre el electrodo de trabajo es cero y por lo tanto también su potencial. El potencial de referencia es constante.

$$V^{\max} = (\overset{0}{\phi_e} - \phi_{\text{ref}}) = -\phi_{\text{ref}}$$

Por lo tanto, la relación entre el potencial total y el del electrodo será:

$$V = (\phi_e - \phi_{\text{ref}}) = \phi_e + V^{\max} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\phi_e = V - V^{\max}}$$

3.- Un electrómetro capilar está formado por un capilar de vidrio de radio 0,1 mm relleno de mercurio, un electrodo de referencia no polarizable y una disolución electrolítica. La altura máxima que alcanza el mercurio en el capilar a 298 K es de 6,39 cm cuando la diferencia de potencial aplicada es de -0,8 V. Sabiendo que la capacidad superficial del electrodo de mercurio es aproximadamente constante e igual a 0,32 Fm⁻²:

a) Determine la densidad superficial de carga y la altura que alcanzará el mercurio en el capilar cuando el potencial aplicado sea igual a -0,5 V. Utilice para ello el modelo de doble capa difusa.

Doble capa difusa

$$\gamma = \gamma^{\max} - \frac{\epsilon}{2x_D} \phi_e^2 = \gamma^{\max} - \frac{\epsilon}{2x_D} (V - V^{\max})^2$$

$$\sigma = -\left(\frac{d\gamma}{d\phi_e}\right) = \frac{\epsilon}{x_D} \phi_e = \frac{\epsilon}{x_D} (V - V^{\max})$$

$$C = \frac{d\sigma}{d\phi_e} = \frac{\epsilon}{x_D} \quad \longrightarrow \quad C = \frac{\epsilon}{x_D} = 0,32 \quad \text{F/m}^2$$

$$\gamma^{\max} = \frac{R\rho gh^{\max}}{2} = 0,425 \quad \text{N/m}$$

$$\gamma = \gamma^{\max} - \frac{\epsilon}{2x_D} (V - V^{\max})^2 = 0,425 - \frac{0,32}{2} (-0,5 + 0,8)^2 = 0,411 \quad \text{N/m}$$

$$h = \frac{2\gamma}{R\rho g} = 6,17 \quad \text{cm}$$

$$\sigma = \frac{\epsilon}{x_D} (V - V^{\max}) = 0,32 \cdot (-0,5 + 0,8) = 0,096 \text{C/m}^2$$

b) Sabiendo que la disolución contiene un único electrolito de tipo 1:2, calcule la concentración molar de la sal.

$$C = \frac{\varepsilon}{x_D} = 0,32 \quad \text{F/m}^2$$

$$x_D = 2,17 \cdot 10^{-9} \quad \text{m}$$

$$\left. \begin{aligned} x_D &= \left(\frac{\varepsilon RT}{2F^2 I} \right)^{1/2} \\ I &= \frac{1}{2} [1^2 \cdot 2C^0 + 2^2 \cdot C^0] = 3C^0 \end{aligned} \right\}$$

$$I = \left(\frac{\varepsilon RT}{2F^2 x_D^2} \right)$$

$$C^0 = \frac{1}{3} \left(\frac{\varepsilon RT}{2F^2 x_D^2} \right)$$

$$C^0 = 6,53 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

$$C^0 = 0,00653 \quad \text{M}$$

4. La reacción de isomerización en fase gaseosa $A(g) \leftrightarrow B(g)$ viene catalizada por un determinado sólido. Se sabe que la etapa de reacción es lenta, elemental y reversible y que B no se adsorbe en dicho sólido

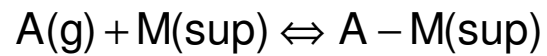
1. Deduce una expresión para la velocidad de reacción en función de las presiones de A y de B. Deduce igualmente una expresión para la velocidad inicial en función de la presión inicial de A.

2. La tabla siguiente muestra los valores de velocidades iniciales obtenidos en función de la presión inicial de A a dos temperaturas diferentes. Deduce los valores de las constantes cinéticas y de equilibrio que aparecen en la expresión de la velocidad a dichas temperaturas

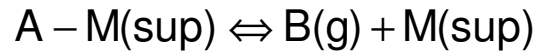
3. Calcula, a partir de la expresión de la velocidad inicial, cuál será la energía de activación de la reacción catalizada en los límites de altas y bajas temperaturas

$P_{A,0}$ (atm)	v_0 (mol/h·g)	
	T=400 K	T=500 K
0.1	$1.06 \cdot 10^{-3}$	$8.88 \cdot 10^{-4}$
0.2	$1.51 \cdot 10^{-3}$	$16.55 \cdot 10^{-4}$
0.3	$1.77 \cdot 10^{-3}$	$23.22 \cdot 10^{-4}$
0.4	$1.93 \cdot 10^{-3}$	$29.09 \cdot 10^{-4}$

1. Deducir velocidad inicial: El mecanismo incluirá dos etapas



Etapla (1). Adsorción de A



Etapla (2). Reacción de A

Suponemos que (2) es la lenta y la (1) está en equilibrio. Entonces la velocidad queda:

$$v = k_2 \theta_A - k_{-2} P_B (1 - \theta_A)$$

La fracción de centros ocupados por A lo obtenemos del equilibrio (1)

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}$$

Sustituyendo en la expresión de la velocidad queda:

$$v = \frac{k_2 K_A P_A}{1 + K_A P_A} - \frac{k_{-2} P_B}{1 + K_A P_A}$$

Y la velocidad inicial será:

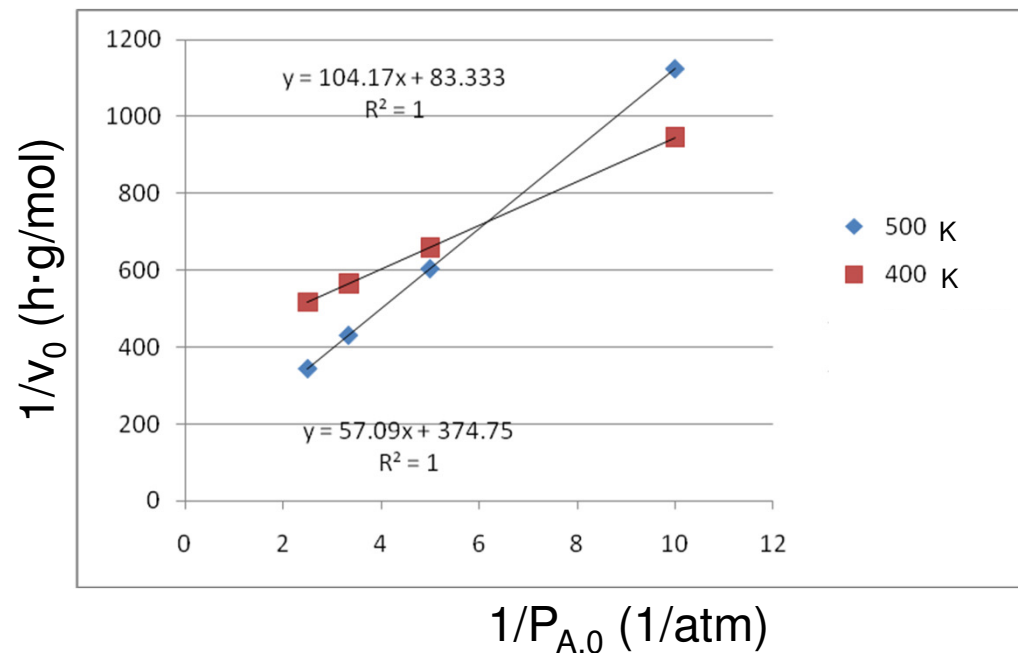
$$v_0 = \frac{k_2 K_A P_{A,0}}{1 + K_A P_{A,0}}$$

2. Deducir valores de las constantes

La ley de velocidad inicial se puede linealizar tomando la inversa:

$$v_0 = \frac{k_2 K_A P_{A,0}}{1 + K_A P_{A,0}} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{v_0} = \frac{1}{k_2 K_A} \frac{1}{P_{A,0}} + \frac{1}{k_2}$$

Representando $1/v_0$ frente a $1/P_{A,0}$ deberemos obtener una línea recta de cuya ordenada en el origen obtendremos k_2 y a continuación, del valor de la pendiente obtenemos K_A . El ajuste a las dos temperaturas en que se ha realizado el experimento es:



Con los ajustes realizados a 400 y 500 K podemos obtener las constantes a dichas temperaturas

	400 K	500 K
k_2 (mol/h·g)	$2.67 \cdot 10^{-3}$	$1.20 \cdot 10^{-2}$
K_A (atm ⁻¹)	6.56	0.8

Conviene en este punto darse cuenta de que la constante de adsorción disminuye con la temperatura, que es el comportamiento esperado para un proceso exotérmico. Por su parte la constante de velocidad aumenta con la temperatura, que es lo esperable para la constante de velocidad referida a una etapa.

3. Tomaremos los límites de T altas y T bajas en la expresión de la ley de velocidad:

$$v_0 = \frac{k_2 K_A P_{A,0}}{1 + K_A P_{A,0}}$$

En el límite de **bajas T**, la K_A será muy alta y la velocidad inicial será aproximadamente

$$v_0 = \frac{k_2 K_A P_{A,0}}{1 + K_A P_{A,0}} \approx \frac{k_2 K_A P_{A,0}}{K_A P_{A,0}} = k_2$$

Así pues $k_{\text{cat}} = k_2$ y $E_{\text{a,cat}} = E_{\text{a,2}}$. La energía de activación de la etapa 2 puede deducirse a partir de la expresión de Arrhenius aplicada a las constantes k_2 determinadas a 400 y 500K:

$$\left. \begin{array}{l} T_1 = 400\text{K} \quad k_2 = 2.67 \cdot 10^{-3} \quad \text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \\ T_2 = 500\text{K} \quad k_2 = 1.20 \cdot 10^{-2} \quad \text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \end{array} \right\} \ln \frac{k_{2,T_1}}{k_{2,T_2}} = \frac{E_{\text{a,2}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$E_{\text{a,2}} = 25.0 \text{ kJ/mol}$

por lo tanto $E_{\text{a,cat}} = 25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$v_0 = \frac{k_2 K_A P_{A,0}}{1 + K_A P_{A,0}}$$

En el límite de **altas T**, la K_A será muy baja y la velocidad inicial será aproximadamente:

$$v_0 = \frac{k_2 K_A P_{A,0}}{1 + K_A P_{A,0}} \approx \frac{k_2 K_A P_{A,0}}{1} = k_2 K_A P_{A,0}$$

Así pues $k_{cat} = k_2 \cdot K_A$ y $E_{a,cat} = E_{a,2} + \Delta H_{ads,A}$. La entalpía de adsorción de A puede deducirse a partir de la expresión de van't Hoff aplicada a las constantes K_A determinadas a 400 y 500K:

$$\left. \begin{array}{l} T_1 = 400\text{K} \quad K_A = 6.56 \quad \text{atm}^{-1} \\ T_2 = 500\text{K} \quad K_A = 0.8 \quad \text{atm}^{-1} \end{array} \right\}$$

$$\ln \frac{K_{A,T_1}}{K_{A,T_2}} = \frac{\Delta H_{ads,A}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Delta H_{ads,A} = -35.0 \text{ kJ/mol}$$

por lo tanto $E_{a,cat} = 25 - 35 = -10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

