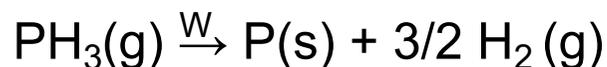


## Tema 5

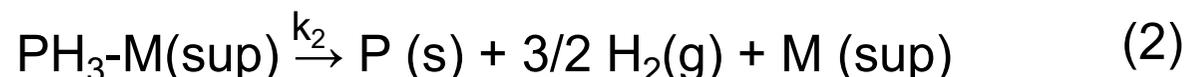
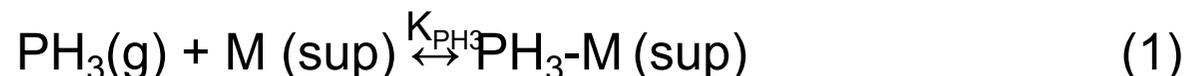
# Problemas Catálisis Heterogénea y Cinética Electródica

1. La descomposición de fosfina sobre wolframio es de primer orden a bajas presiones y de orden cero a presiones elevadas. Justifique este comportamiento.

La reacción global que estamos estudiando es:



Si hay catálisis heterogénea, tendrá que haber adsorción de al menos un reactivo. En este caso, habiendo sólo uno, es claro que la fosfina tiene que quimiadsorberse. El mecanismo sería entonces



En la versión más sencilla comenzamos suponiendo que sólo se adsorbe el reactivo. Si es necesario para explicar alguna observación experimental podemos ir 'complicando' el mecanismo suponiendo que se adsorben los productos

1. La descomposición de fosfina sobre wolframio es de primer orden a bajas presiones y de orden cero a presiones elevadas. Justifique este comportamiento.

Igualmente, comenzamos suponiendo que la reacción química es una etapa elemental e irreversible y que es la etapa lenta. La adsorción es siempre reversible y al ser más rápida que la de reacción podremos asumir que estará siempre en equilibrio.

Al haber una etapa lenta podemos escribir la velocidad de la reacción teniendo en cuenta únicamente esta etapa. A partir de (2):

$$v = k_2 \cdot \theta_{\text{PH}_3} \quad (3)$$

Y como la adsorción está en equilibrio, utilizando la isoterma de Langmuir de acuerdo con (1) la fracción de centros ocupados por fosfina será igual a:

$$\theta_{\text{PH}_3} = \frac{K_{\text{PH}_3} P_{\text{PH}_3}}{1 + K_{\text{PH}_3} P_{\text{PH}_3}} \quad (4)$$

Sustituyendo (4) en (3) nos queda la velocidad de reacción en función de la presión de fosfina, una magnitud que podemos seguir durante el transcurso de la reacción:

$$v = \frac{k_2 K_{\text{PH}_3} P_{\text{PH}_3}}{1 + K_{\text{PH}_3} P_{\text{PH}_3}} \quad (5)$$

1. La descomposición de fosfina sobre wolframio es de primer orden a bajas presiones y de orden cero a presiones elevadas. Justifique este comportamiento.

Si en la expresión (5) tomamos los límites de presiones muy altas o muy bajas de fosfina:

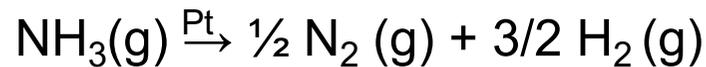
$$P_{\text{PH}_3} \downarrow \quad v = \frac{k_2 K_{\text{PH}_3} P_{\text{PH}_3}}{1 + K_{\text{PH}_3} P_{\text{PH}_3}} \approx \frac{k_2 K_{\text{PH}_3} P_{\text{PH}_3}}{1} = k' \cdot P_{\text{PH}_3} \text{ orden uno}$$

$$P_{\text{PH}_3} \uparrow \quad v = \frac{k_2 K_{\text{PH}_3} P_{\text{PH}_3}}{1 + K_{\text{PH}_3} P_{\text{PH}_3}} \approx \frac{k_2 K_{\text{PH}_3} P_{\text{PH}_3}}{K_{\text{PH}_3} P_{\text{PH}_3}} = k_2 \text{ orden cero}$$

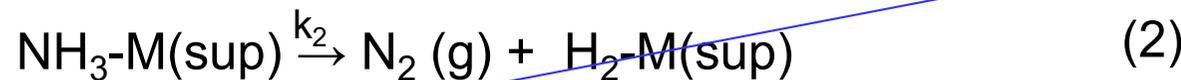
2. En algunas reacciones catalíticas, los productos se pueden adsorber más fuertemente que el gas reaccionante. Este es el caso de la descomposición catalítica del amoníaco sobre platino a 1000°C. Como primer paso del análisis cinético de este proceso, muestre que la velocidad de descomposición del amoníaco debe seguir la ecuación:

$$-\frac{dP_{NH_3}}{dt} = \frac{k_c P_{NH_3}}{P_{H_2}}$$

La reacción global que estamos estudiando es:



Si hay catálisis heterogénea, tendrá que haber adsorción de al menos un reactivo. En este caso, habiendo sólo uno, es claro que el amoníaco tiene que quimiadsorberse. El mecanismo más sencillo posible sería entonces



Al escribir el equilibrio como desorción, la constante es la inversa de la adsorción

En este caso, puesto que en la ley experimental aparece el hidrógeno tendremos que suponer que éste queda adsorbido y por lo tanto hemos de añadir la etapa de desorción del mismo

Igualmente, comenzamos suponiendo que la reacción química es una etapa elemental e irreversible y que es la etapa lenta. La adsorción/desorción es siempre reversible y al ser más rápida que la de reacción podremos asumir que estarán siempre en equilibrio.

Al haber una etapa lenta podemos escribir la velocidad de la reacción teniendo en cuenta únicamente esta etapa. A partir de (2):

$$v = k_2 \cdot \theta_{\text{NH}_3} \quad (4)$$

Y como la adsorción de amoníaco e hidrógeno están en equilibrio, utilizando la isoterma de Langmuir de acuerdo con (1) y (3) la fracción de centros ocupados por amoníaco será igual a:

$$\theta_{\text{NH}_3} = \frac{K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3}}{1 + K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}} \quad (5)$$

Sustituyendo (5) en (4) nos queda la velocidad de reacción en función de la presión de amoníaco, una magnitud que podemos seguir durante el transcurso de la reacción:

$$v = \frac{k_2 K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3}}{1 + K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}} \quad (6)$$

Si suponemos que la adsorción del hidrógeno es más fuerte que la de amoníaco, en el denominador podremos simplificar

$$1 + K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} \approx 1 + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}$$

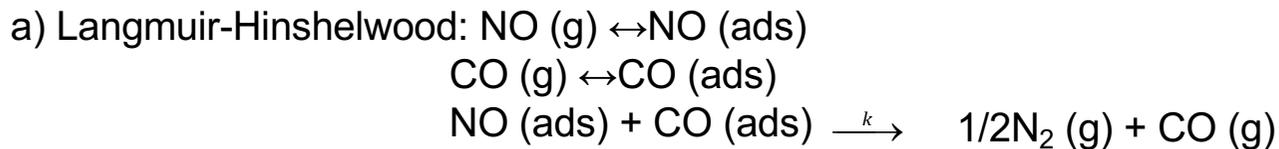
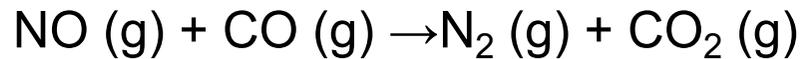
Si además podemos suponer que la adsorción del hidrógeno es suficientemente intensa como para despreciar la unidad frente al término  $K \cdot P$

$$1 + K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} \approx K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}$$

Con lo que la ley de velocidad quedaría:

$$v = \frac{k_2 K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3}}{1 + K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}} \approx \frac{k_2 K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3}}{K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}} = k_c \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}}$$

3. La reacción entre NO(g) y CO(g) para dar N<sub>2</sub>(g) y CO<sub>2</sub>(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: a) 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  $v = k' P_{NO} / P_{CO}$ ; b) si se cambia el catalizador utilizando uno en el que no hay adsorción significativa de CO ¿Cual será el orden cinético total en el límite de muy bajas temperaturas?



Etapas lentas:  $v = k \theta_{NO} \theta_{CO}$

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

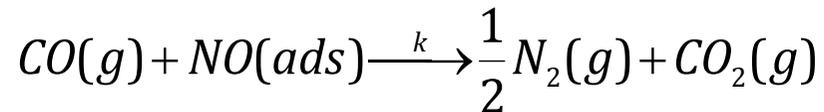
Ads. CO en equilibrio  $\theta_{CO} = \frac{K_{CO} P_{CO}}{1 + K_{NO} P_{NO} + K_{CO} P_{CO}}$

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

P<sub>CO</sub> muy alta

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

**Eley-Rideal**  $NO(g) \Leftrightarrow NO(ads)$



Etapas lentas

$$v = kP_{CO}\theta_{NO}$$

Ads. NO en equilibrio

$$\theta_{NO} = \frac{K_{NO}P_{NO}}{1 + K_{NO}P_{NO}}$$

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

3. b) si se cambia el catalizador utilizando uno en el que no hay adsorción significativa de CO ¿Cual será el orden cinético total en el límite de muy bajas temperaturas?

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

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

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

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

4. Demostrar, a partir de la igualdad (5.79) que la ecuación de Butler-Volmer es compatible con la ecuación de Nernst.

A partir de la ecuación 5.79 podemos despejar el potencial en el equilibrio:

$$nFAk^0 e^{\frac{(1-\alpha)nF(E_{eq}-E^{0'})}{RT}} [R]_{eq} = nFAk^0 e^{-\frac{\alpha nF(E_{eq}-E^{0'})}{RT}} [O]_{eq}$$

Despejando el cociente de concentraciones:

$$\frac{[R]_{eq}}{[O]_{eq}} = \frac{e^{\frac{\alpha nF(E_{eq}-E^{0'})}{RT}}}{e^{\frac{(1-\alpha)nF(E_{eq}-E^{0'})}{RT}}}$$

Operando con los exponentes:

$$\frac{[R]_{eq}}{[O]_{eq}} = e^{-\frac{\alpha nF(E_{eq}-E^{0'})}{RT} - \frac{(1-\alpha)nF(E_{eq}-E^{0'})}{RT}} = e^{-\frac{nF(E_{eq}-E^{0'})}{RT}}$$

Tomando logaritmos neperianos en ambos lados:

$$\ln \frac{[R]_{eq}}{[O]_{eq}} = -\frac{nF(E_{eq} - E^{0'})}{RT}$$

Finalmente, despejando el potencial en el equilibrio llegamos a la ecuación de Nernst:

$$E_{eq} = E^{0'} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]_{eq}}{[O]_{eq}}$$

5. En algunas reacciones catalíticas los productos se adsorben más fuertemente que el gas reaccionante. Este es el caso de la descomposición catalítica del amoníaco sobre platino a 1000 °C ya que el hidrógeno producido se adsorbe más fuertemente que los otros gases presentes en el reactor. a) Deduzca una posible ley de velocidad; b) a partir de los datos de la tabla en la que figura la presión del amoníaco P en distintos tiempos de la reacción, calcule un valor aproximado de la constante de velocidad de la etapa de descomposición del amoníaco adsorbido.

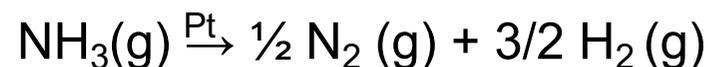
t (s)	0	30	60	100	160	200	250
P (Torr)	100	88	84	80	77	74	72

Para ello puede emplear una representación lineal de  $F(t)=(P_0/t) \cdot \ln(P/P_0)$  en función de  $G(t)=(P-P_0)/t$ .

Para ajustar los datos de la tabla necesitamos integrar la ecuación de velocidad obtenida en el problema anterior (2). Esta ecuación diferencial no puede integrarse directamente porque en ella aparecen 3 variables: la presión de amoníaco, la de hidrógeno y el tiempo

$$v = -\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} = k_c \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}}$$

Ahora bien, si nos fijamos en la reacción global ambas presiones vienen ligadas por una relación estequiométrica:



t=0	$P_0$	---	---
t=t	P	$\frac{1}{2} (P_0 - P)$	$\frac{3}{2} (P_0 - P)$

Por lo tanto, haciendo el cambio  $P_{\text{NH}_3}=P$  y  $P_{\text{H}_2}=3/2 (P_0-P)$ , la ecuación de velocidad queda:

$$v = -\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} = k_c \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}} \quad \Rightarrow \quad -\frac{dP}{dt} = k_c \frac{P}{\frac{3}{2}(P_0-P)} = k'_c \frac{P}{(P_0-P)}, \quad k'_c = \frac{2}{3}k_c$$

Esta ecuación es fácil de integrar, separando variable y sustituyendo los límites entre las condiciones iniciales y un cierto instante  $t$ :

$$-\frac{(P_0 - P)}{P} dP = k'_c dt$$

$$\int_{P_0}^P \left(1 - \frac{P_0}{P}\right) dP = \int_0^t k'_c dt$$

$$(P - P_0) - \left(P_0 \cdot \ln \frac{P}{P_0}\right) = k'_c \cdot t$$

Para ajustar los datos experimentales a esta ecuación conviene buscar una forma de linealizarla. Para ello podemos seguir la recomendación del enunciado e introducir las funciones  $F(t)$  y  $G(t)$

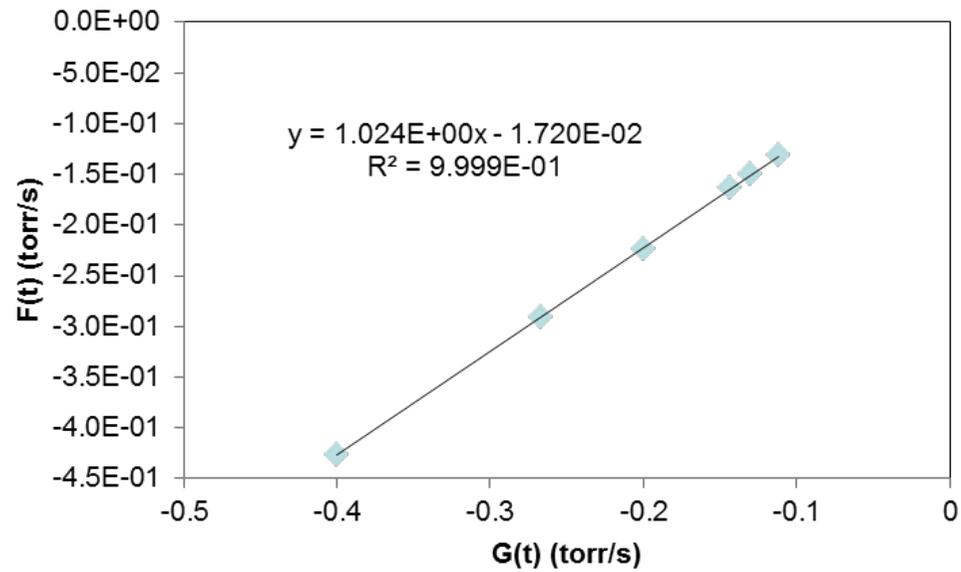
$$-\left(P_0 \cdot \ln \frac{P}{P_0}\right) = -(P - P_0) + k'_c \cdot t$$

$$\frac{P_0}{t} \cdot \ln \frac{P}{P_0} = \frac{P - P_0}{t} - k'_c$$

$$F(t) = G(t) - k'_c$$

Por lo tanto, si el mecanismo propuesto explica las observaciones experimentales, la representación de F(t) frente a G(t) debería dar una línea recta de pendiente unidad y de cuya ordenada en el origen podemos obtener k'\_c. Con los datos experimentales podemos obtener la siguiente tabla

<b>t(s)</b>	<b>P (torr)</b>	<b>F(t) (torr/s)</b>	<b>G(t) (torr/s)</b>
0	100	0/0	0/0
30	88	-0.426	-0.400
60	84	-0.291	-0.267
100	80	-0.223	-0.200
160	77	-0.163	-0.148
200	74	-0.151	-0.130
250	72	-0.131	-0.112



Efectivamente el ajuste es bueno y la pendiente es la unidad, por lo que daremos por bueno el mecanismo. Respecto a la constante:

$$k'_c = 0.0172 \text{ torr}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$k_c = \frac{3}{2} 0.0172 \text{ torr}\cdot\text{s}^{-1} = 0.0258 \text{ torr}\cdot\text{s}^{-1}$$

6. a) Deducir, indicando las hipótesis asumidas, la ley de velocidad de una reacción catalizada que sigue el siguiente mecanismo:



donde A y B son gases reactantes, C es un catalizador sólido y D es el gas producido.

b) En el caso de que ni B ni D se adsorban, ¿Cuál es la ley de velocidad esperada? ¿Podría darse el caso de que la reacción fuera de pseudo-primer orden?

c) Si un gas inerte H se adsorbe con disociación sobre el catalizador ¿Cómo quedarían afectadas las leyes de velocidad en los casos de los apartados a) y b)?

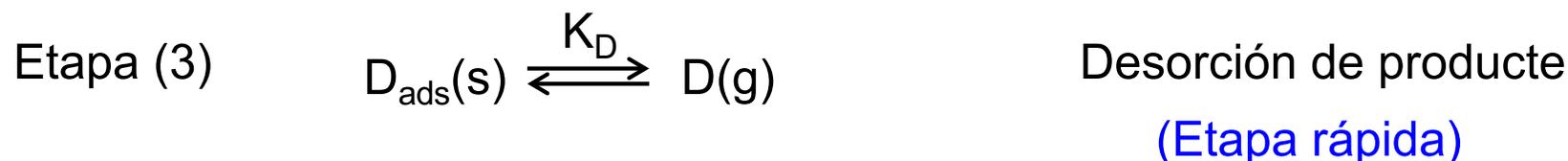
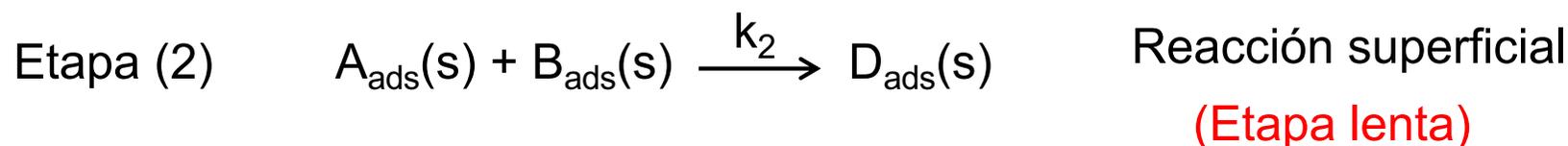
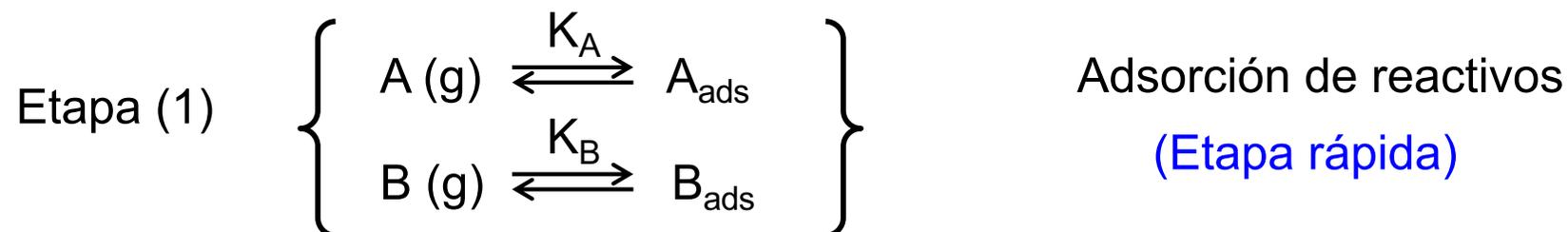
d) Si A y B fueran especies disueltas en un líquido y la reacción sigue el mismo mecanismo (a la misma presión y temperatura) que en el caso a), ¿Cuál será la ley de velocidad? ¿Las constantes de adsorción y coeficientes de velocidad tendrán el mismo valor que en el caso anterior? ¿Es cierto que la velocidad de reacción catalizada en este caso no depende del disolvente que se utilice?

**Solución.-** Globalmente corresponden a una reacción :



***Pero catalizada heterogéneamente***

(a) Si dividimos por etapas:



Hipótesis :

- ◆ La reacción se produce por encuentros entre moléculas adsorbidas  $\text{A}_{\text{ads}}$  y  $\text{B}_{\text{ads}}$ . El mecanismo que se propone corresponde al mecanismo de **Langmuir-Hinshelwood**.
- ◆ Tanto las etapas (1) (inicial) como la (3) (final) se consideran suficientemente rápidas como para alcanzar el equilibrio

## Exercici 5.6.-

- ◆ Según esto, la concentración superficial de  $A_{\text{ads}}$ ,  $B_{\text{ads}}$  y  $D_{\text{ads}}$  vendrán dadas por sus isothermas de adsorción (o desorción) de Langmuir que proporcionan la fracción de centros  $\theta_i$  ocupados (por cada especie  $i = A, B, D$ ), en función de la concentración en la fase gas en contacto con la superficie.
- ◆ Si inicialmente suponemos que la cantidad  $\theta_D$  es insignificante pues tiene que haber poco producto producido, podemos plantear la ecuación de velocidad como:

$$v = k_2 \theta_A \theta_B \left\{ \begin{array}{l} \theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \\ \theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \end{array} \right\} \longrightarrow v = k_2 \frac{K_A P_A K_B P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2}$$

(b)

- ◆ Si B ni D se adsorben, la reacción dependerá de encuentros entre  $A_{\text{ads}}(s)$  con el gas B(g) por tanto tendremos un mecanismo **de Eley-Rideal**
- ◆ La etapa (1) (inicial) se considera suficientemente rápida como para alcanzar el equilibrio:

$$v = k_2 \theta_A P_B = k_2 \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} P_B \quad \text{En caso que } K_A P_A \gg 1 \quad v \approx k_2 \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} P_B \approx k P_B$$

**Pseudo-primer ordre**

## Exercici 5.6.-

- (c) Si un gas inerte, como el H, se adsorbiera sobre el catalizador, está claro que competiría con las adsorciones de los gases A y B. En el caso (a), suponiendo que acontece de la disociación de moléculas de H<sub>2</sub>, tendríamos:

$$v = k_2 \theta_A \theta_B \left\{ \begin{array}{l} \theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B + \sqrt{K_H P_H}} \\ \theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B + \sqrt{K_H P_H}} \end{array} \right\} \Rightarrow v = k_2 \frac{K_A P_A K_B P_B}{\left(1 + K_A P_A + K_B P_B + \sqrt{K_H P_H}\right)^2}$$

Para el caso (b) tendríamos:

$$v = k_2 \theta_A P_B = k_2 \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + \sqrt{K_H P_H}} P_B$$

Si A se adsorbe fuertemente  $\Rightarrow K_A P_A \gg 1 + \sqrt{K_H P_H} \Rightarrow v \approx k P_B$

Si H se adsorbe fuertemente  $\Rightarrow \sqrt{K_H P_H} \gg 1 + K_A P_A \Rightarrow v \approx k_2 \frac{K_A P_A P_B}{\sqrt{K_H P_H}}$

## Exercici 5.6.-

- (d) En caso de que A y B sean especies disueltas en un líquido y la reacción se lleve a cabo en las mismas condiciones de P, T, y mecanismo, tendríamos que sustituir las presiones parciales de los gases por las concentraciones molares de las especies en disolución, según la relación:  $P_i = c_i RT$ , resultando entonces ecuaciones parecidas:

$$v = k_2 \theta_A \theta_B \left\{ \begin{array}{l} \theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \\ \theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \end{array} \right\} K'_i = K_i RT; \quad \forall i = A, B, \dots$$


$$v = k_2 \frac{K_A c_A K_B c_B (RT)^2}{(1 + K_A c_A RT + K_B c_B RT)^2} = k_2 \frac{K'_A c_A K'_B c_B}{(1 + K'_A c_A + K'_B c_B)^2}$$

Habría un cambio en la dimensionalidad de las constantes de Langmuir,  $K'_i$

Si suponemos que las actividades y las concentraciones son idénticas, no habría dependencia con el disolvente utilizado.

7. Una reacción entre gases A(g) y B(g), que sigue el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, supone una etapa controlante en la que ambas especies están adsorbidas sin disociarse, por lo que la velocidad del proceso es  $v = k \theta_A \theta_B$ , en las que  $\theta_A$  y  $\theta_B$  son las fracciones de recubrimiento superficiales respectivas. Ambas sustancias se adsorben competitivamente con sendas constantes de adsorción  $K_A$  y  $K_B$  (siguiendo la isoterma de Langmuir) sobre un catalizador de gran superficie específica que no se envenena con el producto de la reacción. ¿Cuál es las siguientes leyes cinéticas se ajusta a las premisas enunciadas? ¿A qué corresponden las otras dos expresiones? Justifique las respuestas

a) 
$$v = \frac{kK_A K_B p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2}$$

b) 
$$v = \frac{kK_A p_A p_B}{1 + K_A p_A}$$

c) 
$$v = \frac{k\sqrt{K_A K_B p_A p_B}}{(1 + \sqrt{K_A p_A} + \sqrt{K_B p_B})^2}$$

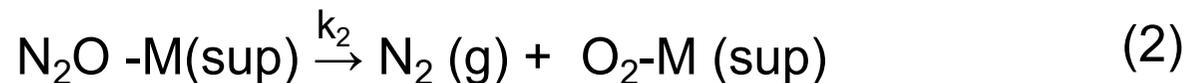
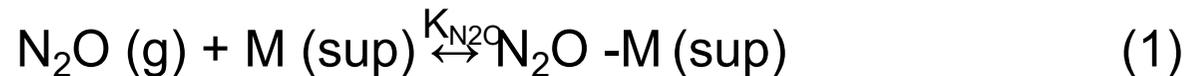
**Solución.-** La ecuación a) es la correcta, la b) corresponde al mecanismo de Eley-Rideal y la c) corresponde al caso con adsorción disociativa de las especies A y B.

8. La descomposición del óxido de nitrógeno  $N_2O$ , sobre Pt a  $750^\circ C$ , se produce con una adsorción fuerte del oxígeno que se produce y sin adsorción del nitrógeno producido. Calcular la constante cinética aparente a partir de los datos experimentales siguientes donde se da la presión de  $N_2O$  frente al tiempo

t (s)	0	315	750	1400	2250	3450	5150
P (Torr)	95	85	75	65	55	45	35

Integre la ecuación cinética usando las funciones  $F(t)$  y  $G(t)$  definidas anteriormente (problema 5)

Supondremos que la reacción responde al mecanismo siguiente:



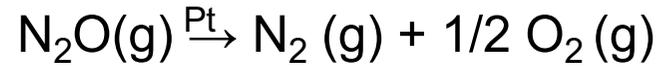
Suponiendo que la etapa (2) es la lenta y que las adsorciones/desorciones

están en equilibrio la velocidad queda: 
$$v = -\frac{dP_{N_2O}}{dt} = k \cdot \theta_{N_2O} = \frac{k \cdot K_{N_2O} P_{N_2O}}{1 + K_{N_2O} P_{N_2O} + K_{O_2} P_{O_2}}$$

Si el oxígeno se adsorbe más fuertemente que el reactivo, entonces la ley de velocidad sería

$$-\frac{dP_{N_2O}}{dt} = \frac{k_c P_{N_2O}}{1 + K_{O_2} P_{O_2}} \quad \text{donde } k_c = k \cdot K_{N_2O}$$

Esta ecuación no la podemos integrar directamente porque hay tres variables ( $t$ ,  $P_{N_2O}$ ,  $P_{O_2}$ ), aunque las presiones de reactivo y de oxígeno vienen ligadas por una relación estequiométrica:



t=0	P <sub>0</sub>	---	---
t=t	P	(P <sub>0</sub> -P)	1/2 (P <sub>0</sub> -P)

Con esta relación y llamando P a la presión de N<sub>2</sub>O la ecuación cinética queda:

$$-\frac{dP}{dt} = \frac{k_c P}{1 + \frac{1}{2} K_{O_2} (P_0 - P)} = \frac{k_c P}{1 + K' (P_0 - P)} \quad , K' = \frac{K_{O_2}}{2}$$

Esta ecuación diferencial puede integrarse separando variables y tomando como límites la situación inicial (t=0) y el instante t:

$$\frac{[1 + K'(P_0 - P)]}{P} dP = -k_c dt$$

$$\int_{P_0}^P \left[ \frac{(1 + K'P_0)}{P} - K' \right] dP = -\int_0^t k_c dt$$

$$[(1 + K'P_0) \ln P - K'P]_{P_0}^P = -k_c [t]_0^t$$

$$(1 + K'P_0) \ln \frac{P}{P_0} - K'(P - P_0) = -k_c t$$

Para ajustar los datos experimentales a esta ecuación integrada conviene linealizarla. Para ello podemos emplear las funciones  $F(t)$  y  $G(t)$  definidas en el problema 5. La ecuación anterior puede arreglarse de la forma:

$$(1 + K'P_0) \ln \frac{P}{P_0} = -k_c t + K'(P - P_0)$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{k_c}{1 + K'P_0} t + \frac{K'}{1 + K'P_0} (P - P_0)$$

$$\frac{P_0}{t} \ln \frac{P}{P_0} = -\frac{k_c P_0}{1 + K'P_0} + \frac{K'P_0}{1 + K'P_0} \frac{(P - P_0)}{t}$$

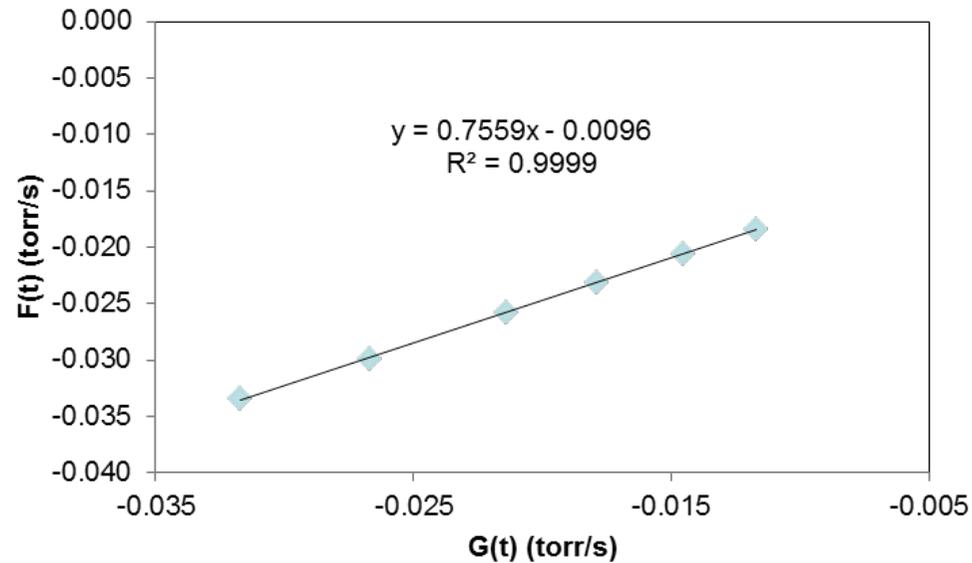
Introduciendo  $F(t)$  y  $G(t)$  quedaría:

$$F(t) = -\frac{k_c P_0}{1 + K'P_0} + \frac{K'P_0}{1 + K'P_0} G(t)$$

Es decir, si el mecanismo responde a la reacción estudiada, una representación de  $F(t)$  vs  $G(t)$  debería dar una línea recta de cuya pendiente (que ahora no tiene por qué ser la unidad) y ordenada en el origen podemos obtener  $k_c$  y  $K'$  (o  $K_{O_2}$ ).

Construyendo la tabla correspondiente:

<b>t(s)</b>	<b>P (torr)</b>	<b>F(t) (torr/s)</b>	<b>G(t) (torr/s)</b>
0	95	0/0	0/0
315	85	-0.0335	-0.0317
750	75	-0.0299	-0.0267
1400	65	-0.0258	-0.0214
2250	55	-0.0232	-0.0179
3450	45	-0.0206	-0.0145
5150	35	-0.0184	-0.0117



Comparando la ecuación obtenida al integrar con el ajuste por mínimos cuadrados:

$$0.7559 = \frac{K'P_0}{1+K'P_0}$$

$$-0.0096 = -\frac{k_c P_0}{1+K'P_0}$$

Sabiendo que  $P_0=95$  torr

$$k_c = 4.15 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$K' = 3.26 \cdot 10^{-2} \text{ torr}^{-1} \Rightarrow K_{O_2} = 6.52 \cdot 10^{-2} \text{ torr}^{-1}$$

9.- Se sabe que el CO y el O<sub>2</sub> se adsorben sobre una superficie de Pt a 370 °C según la isoterma de Langmuir, si bien el O<sub>2</sub> lo hace con disociación. La constante de adsorción del CO es 1.359x10<sup>-3</sup> Pa<sup>-1</sup>. En la siguiente tabla se indican los resultados obtenidos al hacer pasar O<sub>2</sub> sobre una malla de Pt a la temperatura de 370 °C:

p/Pa	100	200	400	700	1000	1300	1800
θ <sub>O<sub>2</sub></sub>	0.605	0.686	0.755	0.800	0.830	0.850	0.865

Calcular la constante de velocidad de la etapa de reacción, k, a 370 °C para la reacción de oxidación: 2CO (g) + O<sub>2</sub> (g) ↔ 2CO<sub>2</sub> (g) llevada a cabo sobre una superficie de Pt sabiendo que cuando las presiones parciales de CO y de O<sub>2</sub> son de 500 y 200 Pa, respectivamente, la velocidad de formación de CO<sub>2</sub> es de 0.0025 Ms<sup>-1</sup>.

La ecuación de velocidad para adsorción de O<sub>2</sub> y CO es:  $v_{CO_2} = k_2 \theta_{CO} \theta_{O_2}$

El O<sub>2</sub> y CO se adsorben según Langmuir:

$$\theta_{CO} = \frac{K_{CO} P_{CO}}{1 + K_{CO} P_{CO} + (K_{O_2} P_{O_2})^{1/2}}$$

$$v_{CO_2} = k_2 \theta_{CO} \theta_{O_2}$$

$$\theta_{O_2} = \frac{(K_{O_2} P_{O_2})^{1/2}}{1 + K_{CO} P_{CO} + (K_{O_2} P_{O_2})^{1/2}}$$

$$v_{CO} = k_2 \frac{K_{CO} P_{CO}}{1 + K_{CO} P_{CO} + (K_{O_2} P_{O_2})^{1/2}} \frac{(K_{O_2} P_{O_2})^{1/2}}{1 + K_{CO} P_{CO} + (K_{O_2} P_{O_2})^{1/2}} =$$

$$k_2 \frac{K_{CO} P_{CO} (K_{O_2} P_{O_2})^{1/2}}{(1 + K_{CO} P_{CO} + (K_{O_2} P_{O_2})^{1/2})^2} \quad (1)$$

Cálculo de  $K_{O_2}$  según Langmuir:

$$\theta_{O_2} = \frac{(K_{O_2} P_{O_2})^{1/2}}{1 + (K_{O_2} P_{O_2})^{1/2}}$$


$$\frac{1}{\theta_{O_2}} = 1 + \frac{1}{(K_{O_2} P_{O_2})^{1/2}}$$

Ord. origen= 1  
Pte=  $1/(K_{O_2})^{1/2}$

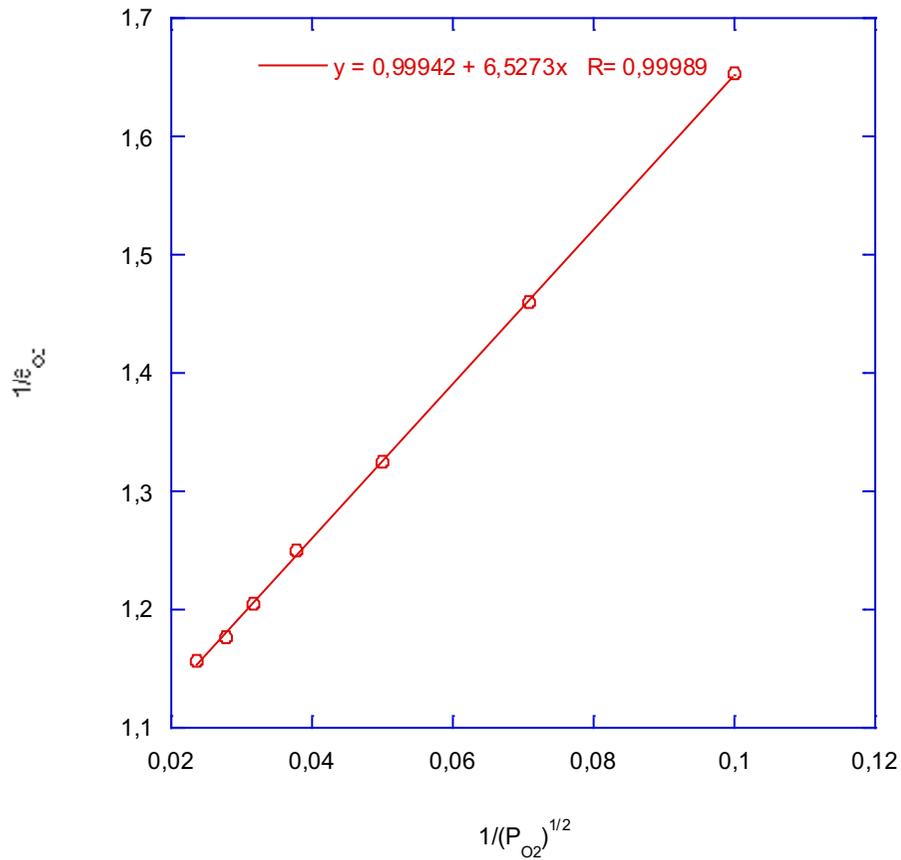
Con los datos de la tabla, haciendo el ajuste por mínimos cuadrados podemos deducir el valor de la constante de adsorción

$$\frac{1}{\theta_{O_2}} = 1 + \frac{1}{(K_{O_2} P_{O_2})^{1/2}} = 0,99942 + 6,5273 \frac{1}{(P_{O_2})^{1/2}}$$

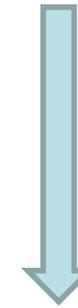
Oo~ 1

Pte=  $1/(K_{O_2})^{1/2}=6,5273$

$$K_{O_2} = 0,02347 Pa^{-1}$$



Sustituyendo en (1)  
y con los datos del  
enunciado



$$k_2 = 0,02512 M \cdot s^{-1}$$

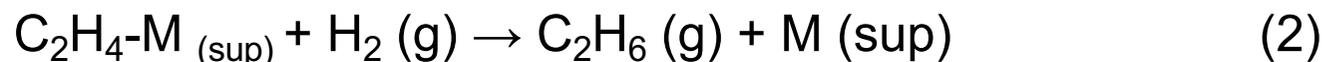
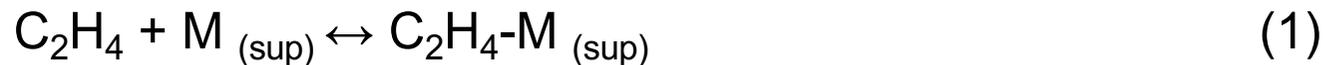
10. Se estudió experimentalmente la reacción  $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$  sobre un catalizador de níquel, proponiéndose como etapa controlante la reacción del etileno adsorbido con el hidrógeno en fase gas. Los resultados cinéticos obtenidos se relacionaron según la siguiente expresión (con T en K):

$$v = \frac{D e^{\frac{6050}{T}} P_{H_2} P_{C_2H_4}}{1 + B e^{\frac{11100}{T}} P_{C_2H_4}}$$

- ¿Esta ecuación es consistente con el mecanismo propuesto?
- ¿Cómo explicaría que los exponentes de las exponenciales sean positivos?. Calcular la energía de activación de la etapa de reacción y la entalpía de adsorción.
- Se observó una energía de activación de 41.9 kJ/mol a 100°C y de 26.8 kJ/mol a 150°C. Estos valores son consistentes con la ley de velocidad?
- Cuando la reacción se realiza en presencia de algunos catalizadores se observa un máximo, mientras que en presencia de otros catalizadores la velocidad siempre aumenta con la temperatura. ¿A qué se debe este comportamiento?

a)

El mecanismo propuesto se puede escribir como:



Supondremos que la etapa (2) es la etapa lenta y además es elemental e irreversible. La velocidad de reacción será por tanto

$$v = k_2 \cdot \theta_{C_2H_4} \cdot P_{H_2} \quad (3)$$

Si la (2) es lenta, la (1) estará en equilibrio por lo que:

$$K_{C_2H_4} = \frac{\theta_{C_2H_4}}{P_{C_2H_4} \cdot (1 - \theta_{C_2H_4})} \Rightarrow \theta_{C_2H_4} = \frac{K_{C_2H_4} P_{C_2H_4}}{1 + K_{C_2H_4} P_{C_2H_4}} \quad (4)$$

Sustituyendo (4) en (3):

$$v = k_2 \cdot \theta_{C_2H_4} \cdot P_{H_2} = \frac{k_2 K_{C_2H_4} P_{C_2H_4} P_{H_2}}{1 + K_{C_2H_4} P_{C_2H_4}} \quad (5)$$

Comparando la ecuación (5) con la determinada experimentalmente podemos concluir que:

$$K_{C_2H_4} = B \exp\left(\frac{11100}{T}\right) \quad (6)$$

$$k_2 \cdot K_{C_2H_4} = D \exp\left(\frac{6050}{T}\right)$$

Y dividiendo la segunda relación por la primera:

$$k_2 = \frac{D}{B} \exp\left(-\frac{5050}{T}\right) \quad (7)$$

b)

Estas relaciones las podemos comparar con lo que sabemos acerca de las dependencias de las ctes de velocidad y de equilibrio (de adsorción) con la temperatura. Las ecuaciones de Arrhenius y de van't Hoff son las que se aplican para las ctes de velocidad y equilibrio, respectivamente:

$$\text{Arrhenius} \quad \frac{\partial \ln k}{\partial T} = \frac{E_a}{RT^2} \Rightarrow k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\text{van't Hoff} \quad \frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2} \Rightarrow K = C \cdot e^{-\frac{\Delta H_r^0}{RT}} \quad (\text{r=ads si la reacción es una adsorción})$$

Comparando estas ecuaciones con las relaciones que acabamos de obtener (6) y (7), llegamos a la conclusión de que:

$$\Delta H_{\text{ads}}^0 = -11100 \cdot R = -92.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_{a,2} = 5050 \cdot R = 42.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Fijémonos que los signos obtenidos corresponden con lo esperado. La entalpía de adsorción es negativa (la adsorción suele ser exotérmica). Por su parte, la energía de activación de la etapa 2 es positiva. Las energías de activación de una etapa suelen ser casi siempre positivas (sólo en caso de barreras menores que  $R \cdot T$  pueden aparecer energías de activación negativas en una etapa).

c) La energía de activación cambia con la temperatura. Para explicar este fenómeno vamos a tomar la ecuación de velocidad y observar sus límites a altas y bajas temperaturas.

Recordemos que al ser la adsorción exotérmica a altas temperaturas la cte de adsorción disminuye y a bajas temperaturas aumenta.

$$v = \frac{k_2 K_{C_2H_4} P_{C_2H_4} P_{H_2}}{1 + K_{C_2H_4} P_{C_2H_4}} \begin{cases} \text{si } T \uparrow K_{C_2H_4} \downarrow \Rightarrow v \approx k_2 K_{C_2H_4} P_{C_2H_4} P_{H_2} \\ \text{si } T \downarrow K_{C_2H_4} \uparrow \Rightarrow v \approx \frac{k_2 K_{C_2H_4} P_{C_2H_4} P_{H_2}}{K_{C_2H_4} P_{C_2H_4}} = k_2 P_{H_2} \end{cases}$$

En el límite de altas T, la cte de velocidad es el producto de la cte de la etapa 2 y del equilibrio de adsorción:

$$k_{cat} = k_2 K_{C_2H_4}$$

Con lo que la energía de activación observada para el proceso catalizado será:

$$k_{cat} = A_{cat} \cdot e^{-\frac{E_{a,cat}}{RT}} = A \cdot e^{-\frac{E_{a,2}}{RT}} C \cdot e^{-\frac{\Delta H_{ads}^0}{RT}}$$

$$E_{a,cat} = E_{a,2} + \Delta H_{ads}^0 = -50.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

En el límite de bajas T, la cte de velocidad igual a la de la etapa

$$k_{\text{cat}} = k_2$$

Con lo que la energía de activación observada para el proceso catalizado será:

$$E_{\text{a,cat}} = E_{\text{a,2}} = 42.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

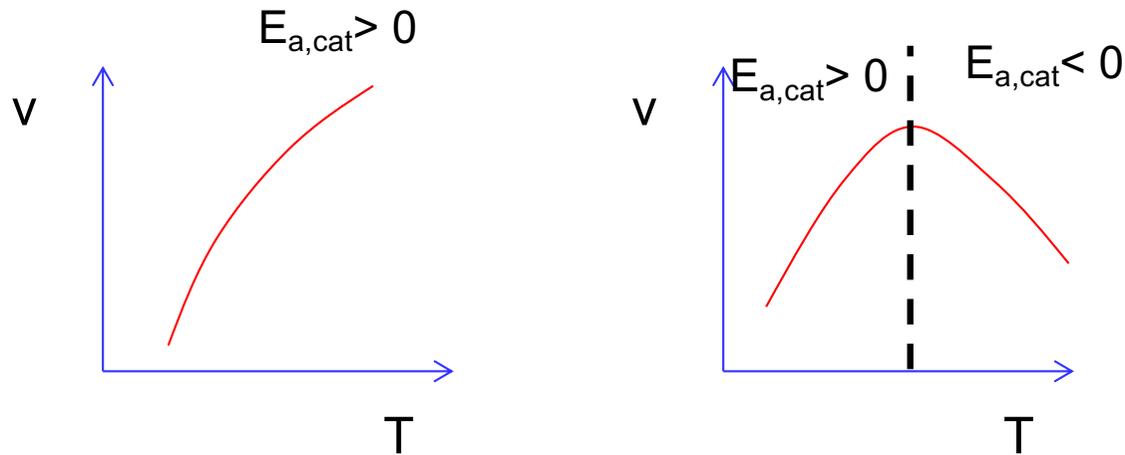
Es decir, que en función de la T la energía de activación del proceso catalítico vendrá comprendida entre los límites:

$$E_{\text{a,2}} + \Delta H_{\text{ads}}^0 \leq E_{\text{a,cat}} \leq E_{\text{a,2}}$$

$$-50.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \leq E_{\text{a,cat}} \leq 42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Lo que coincide con la observación experimental

d) Esta observación implica que en algunos catalizadores la energía de activación es siempre positiva mientras que en otros pasa de positiva a negativa:

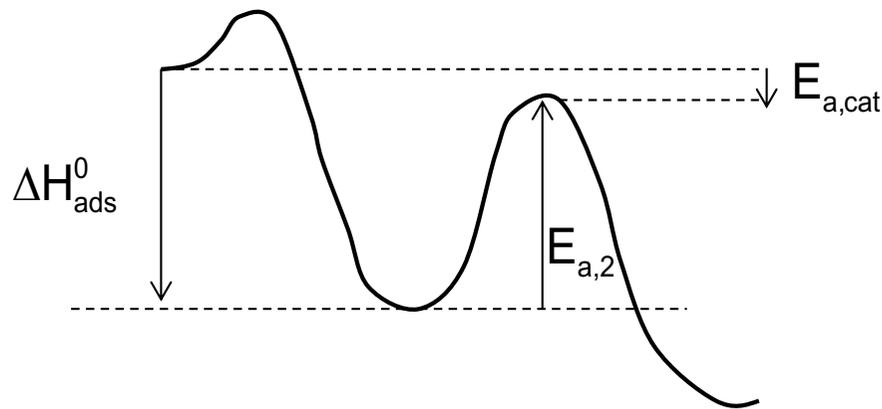


Es decir, que en algunos catalizadores, al aumentar la T la energía de activación llega a ser negativa. De acuerdo con el apartado anterior eso puede pasar si:

$$E_{a,cat} = E_{a,2} + \Delta H_{ads}^0 < 0$$

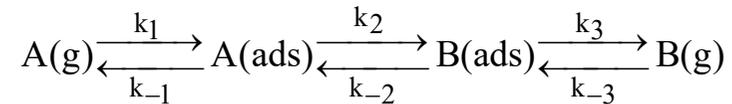
O lo que es lo mismo si:  $-\Delta H_{ads}^0 > E_{a,2}$

Esta situación correspondería a un perfil del tipo:



Una energía de activación negativa indica que la velocidad disminuye con la  $T$ . ¿Cómo puede ocurrir esto?. En este caso hay que recordar que la reacción son 2 etapas: el equilibrio de adsorción y la etapa de reacción. En principio un aumento de la  $T$  favorece la etapa de reacción, ya que aumenta la energía cinética de las moléculas y aumentarán los choques eficaces. Sin embargo, un aumento de la  $T$  también desfavorece la adsorción, desplazando el equilibrio hacia la formación de menos complejo catalizador-sustrato (sustrato quimiadsorbido) disminuyendo así la velocidad. Dependiendo del catalizador (de su cte de adsorción) domina un efecto u otro.

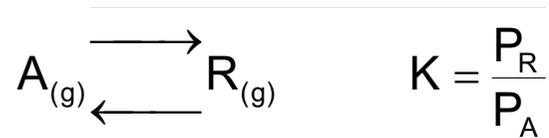
11. En la tabla siguiente se ha tabulado la velocidad inicial de una reacción  $A(g) \rightarrow B(g)$  (con  $K \rightarrow \infty$ ) para la cual se sospecha que puede transcurrir a través de tres etapas de equilibrio sucesivas:



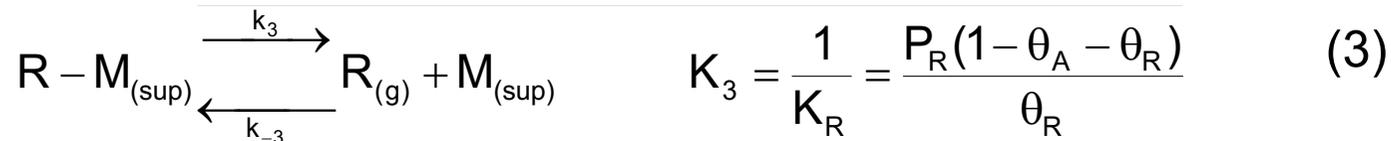
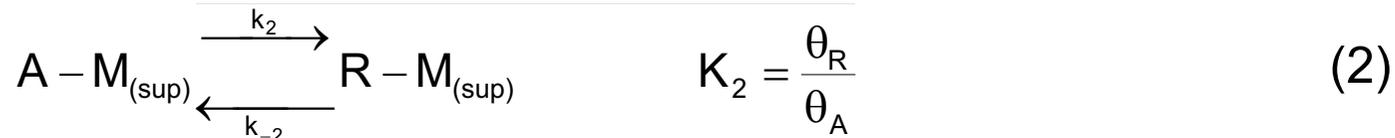
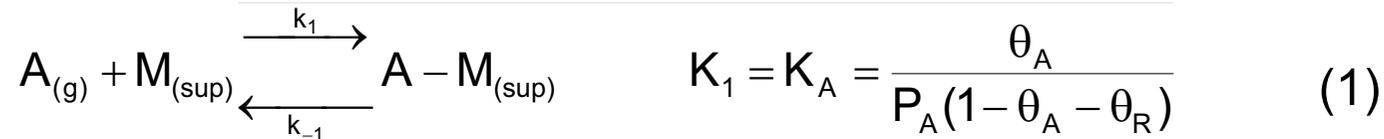
- a) Para esta reacción, esboce las curvas teóricas de  $v_0 = f(P)$ , siendo P la presión inicial de A, considerando cada uno de los pasos (adsorción de A, reacción superficial y desorción de R) que controlan la reacción.
- b) ¿Cuál es la etapa controlante a temperaturas bajas? Determine las constantes de la función  $v_0 = f(P)$ , así como la energía de activación de la etapa limitante y la entalpía de adsorción.
- c) Repita el apartado b) a temperaturas altas y calcule la energía de activación.
- d) Explique por qué hay alteraciones de la etapa controlante al variar las temperaturas.
- e) ¿Qué ocurriría a una temperatura de 540 °C?

T (°C)	P(atm)	$v_0$ (mol/h $g_{\text{cat}}$ )
380	0.5	$1.70 \cdot 10^{-3}$
	1.0	$2.60 \cdot 10^{-3}$
	2.0	$3.55 \cdot 10^{-3}$
	5.0	$4.50 \cdot 10^{-3}$
400	0.5	$3.31 \cdot 10^{-3}$
	1.0	$5.18 \cdot 10^{-3}$
	2.0	$7.25 \cdot 10^{-3}$
	5.0	$9.50 \cdot 10^{-3}$
800	0.5	3.83
	2.0	3.85
	5.0	3.75
	10.0	3.79
825	0.5	4.20
	2.0	4.18
	5.0	4.15
	10.0	4.25

La reacción global y su constante de equilibrio (que tiende a infinito) son:



La reacción se escribe como 3 etapas. En general consideraremos cada una de esas etapas como elemental pero reversible y resolveremos el mecanismo planteando que la etapa lenta sea una u otra.



La constante  $K_A$  es la constante de adsorción de A, mientras que  $K_R$  es la de la adsorción de R. La etapa (3), tal y como está escrita es la desorción de R, por eso la constante de dicha etapa es la inversa de la adsorción- Evidentemente hay una relación entre la K de la reacción global y las constantes de equilibrio de las tres etapas  $K_i$ :

$$K = K_A \cdot K_2 \cdot \frac{1}{K_R} \rightarrow \infty$$

Supongamos que la etapa (1) es la lenta

En ese caso usaremos la etapa (1) para escribir la velocidad de la reacción. Siendo una etapa reversible la velocidad será:

$$v = k_1 \cdot P_A \cdot (1 - \theta_A - \theta_R) - k_{-1} \cdot \theta_A \quad (4)$$

Necesitamos expresar la fracción de centros ocupados por A y por R en función de las presiones. Para ello, si la etapa (1) es la lenta podemos suponer que la (2) y la (3) están en equilibrio y podemos utilizar las expresiones de las constantes de equilibrio para obtener estas fracciones.

$$\left. \begin{aligned} K_2 &= \frac{\theta_R}{\theta_A} \\ \frac{1}{K_R} &= \frac{P_R(1 - \theta_A - \theta_R)}{\theta_R} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{aligned} \theta_R &= \frac{K_R P_R}{1 + K_R P_R + \frac{K_R}{K_2} P_R} \quad (5) \\ \theta_A &= \frac{K_R P_R}{K_2 + K_2 K_R P_R + K_R P_R} \quad (6) \end{aligned}$$

Nótese que estas expresiones obtenidas no son las que se obtienen de la isoterma de Langmuir, porque ahora la adsorción no está en equilibrio. Sustituyendo estas expresiones en (4) obtendríamos la ley de velocidad en función de las presiones. Sin embargo, sólo necesitamos la ley de velocidades iniciales. Esto simplifica notablemente la expresión, sin necesidad de sustituir las fracciones de recubrimiento encontradas en la ecuación (4)

La velocidad inicial se define a partir de las condiciones iniciales, es decir, cuando  $P_R \sim 0$ . De acuerdo con las ecuaciones (5) y (6):

si  $P_R = 0 \rightarrow \theta_R = 0$  y  $\theta_A = 0$

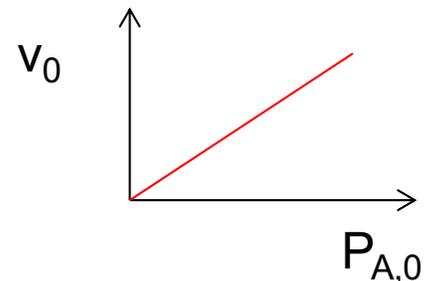
Con lo que al sustituir en la ecuación de velocidad (4) obtendríamos una velocidad inicial igual a:

$$v = k_1 \cdot P_A \cdot (1 - \theta_A - \theta_R) - k_{-1} \cdot \theta_A \quad \Rightarrow \quad v_0 = k_1 \cdot P_{A,0} \quad (7)$$

Podíamos haber llegado a esta expresión sin necesidad de utilizar las expresiones (5) y (6). Las condiciones iniciales son que  $P_R \sim 0$ . Pues bien, si la etapa (3) está en equilibrio y la cantidad de productos es cero, necesariamente los reactivos de esta etapa también lo serán ( $\theta_R = 0$ ). Si la etapa (2) está en equilibrio y los productos de la misma son cero, necesariamente también lo serán los reactivos (y  $\theta_A = 0$ ).

Sustituyendo este razonamiento en la ecuación (4) encontramos directamente la expresión (7).

Así pues, si la etapa lenta es la etapa de adsorción, una representación de la velocidad inicial frente a la presión inicial de A debería darnos una línea recta que pase por el origen y pendiente igual a  $k_1$



Supongamos que la etapa (2) es la lenta

En ese caso usaremos la etapa (2) para escribir la velocidad de la reacción. Siendo una etapa reversible la velocidad será:

$$v = k_2 \cdot \theta_A - k_{-2} \cdot \theta_R \quad (8)$$

Necesitamos expresar la fracción de centros ocupados por A y por R en función de las presiones. Para ello, si la etapa (2) es la lenta podemos suponer que la (1) y la (3) están en equilibrio y podemos utilizar las expresiones de las constantes de equilibrio para obtener estas fracciones.

$$\left. \begin{aligned} K_A &= \frac{\theta_A}{P_A(1-\theta_A-\theta_R)} \\ \frac{1}{K_R} &= \frac{P_R(1-\theta_A-\theta_R)}{\theta_R} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{aligned} \theta_R &= \frac{K_R P_R}{1+K_A P_A + K_R P_R} & (9) \\ \theta_A &= \frac{K_A P_A}{1+K_A P_A + K_R P_R} & (10) \end{aligned}$$

Nótese que estas expresiones obtenidas son las mismas que se obtienen de la isoterma de Langmuir, porque ahora la adsorción/desorción están en equilibrio. Sustituyendo estas expresiones en (8) obtendríamos la ley de velocidad en función de las presiones. Sin embargo, sólo necesitamos la ley de velocidades iniciales. Esto simplifica notablemente la expresión, sin necesidad de sustituir las fracciones de recubrimiento encontradas en la ecuación (8)

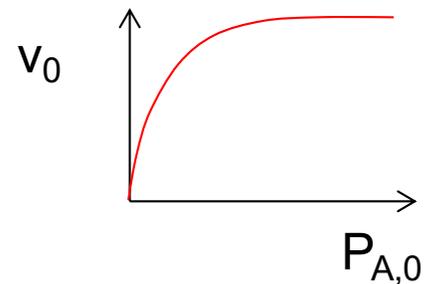
Lógicamente si  $P_R=0$ , como la etapa (3) está en equilibrio  $\theta_R=0$ . A la misma conclusión llegamos sustituyendo en la ecuación (9). Sin embargo, el razonamiento ya no es válido para la fracción de recubrimiento de A, ya que ahora la etapa (2) NO está en equilibrio, y aunque los productos sean cero eso NO implica que los reactivos lo sean. Sustituyendo la condición inicial ( $P_R=0$ ) en (10) llegamos a:

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

Y la ley de velocidades iniciales es:

$$v = k_2 \cdot \theta_A - k_{-2} \cdot \theta_R \quad \Rightarrow \quad v_0 = \frac{k_2 K_A P_{A,0}}{1 + K_A P_{A,0}} \quad (11)$$

Así pues, si la etapa lenta es la etapa de reacción, una representación de la velocidad inicial frente a la presión inicial de A debería darnos una representación como ésta:



Supongamos que la etapa (3) es la lenta

En ese caso usaremos la etapa (3) para escribir la velocidad de la reacción. Siendo una etapa reversible la velocidad será:

$$v = k_3 \cdot \theta_R - k_{-3} \cdot P_R \cdot (1 - \theta_A - \theta_R) \quad (12)$$

Necesitamos expresar la fracción de centros ocupados por A y por R en función de las presiones. Para ello, si la etapa (3) es la lenta podemos suponer que la (1) y la (2) están en equilibrio y podemos utilizar las expresiones de las constantes de equilibrio para obtener estas fracciones.

$$\left. \begin{aligned} K_A &= \frac{\theta_A}{P_A(1 - \theta_A - \theta_R)} \\ K_2 &= \frac{\theta_R}{\theta_A} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{aligned} \theta_R &= \frac{K_2 K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_2 K_A P_A} \quad (13) \\ \theta_A &= \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_2 K_A P_A} \quad (14) \end{aligned}$$

Nótese que estas expresiones obtenidas no son las mismas que se obtienen de la isoterma de Langmuir, porque ahora la desorción no está en equilibrio. Sustituyendo estas expresiones en (12) obtendríamos la ley de velocidad en función de las presiones.

Ahora, siendo la etapa (3) la lenta, si  $P_R=0$ , no implica que ninguna de las fracciones de recubrimiento sea cero, ya que si la etapa (3) no está en equilibrio, aunque los productos sean cero, no implica que lo sean también los reactivos

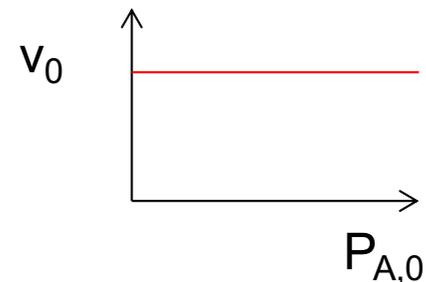
Así, que para obtener la ley de velocidades iniciales no hay más remedio que sustituir (14) y (13) en (12) y hacer nula la presión de R:

$$v_o = k_3 \frac{K_2 K_A P_{A,0}}{1 + K_A P_{A,0} + K_2 K_A P_{A,0}}$$

Podemos simplificar esta expresión si dividimos numerador y denominador por  $K_R$  y utilizamos la relación  $K = K_A \cdot K_2 \cdot \frac{1}{K_R} \rightarrow \infty$

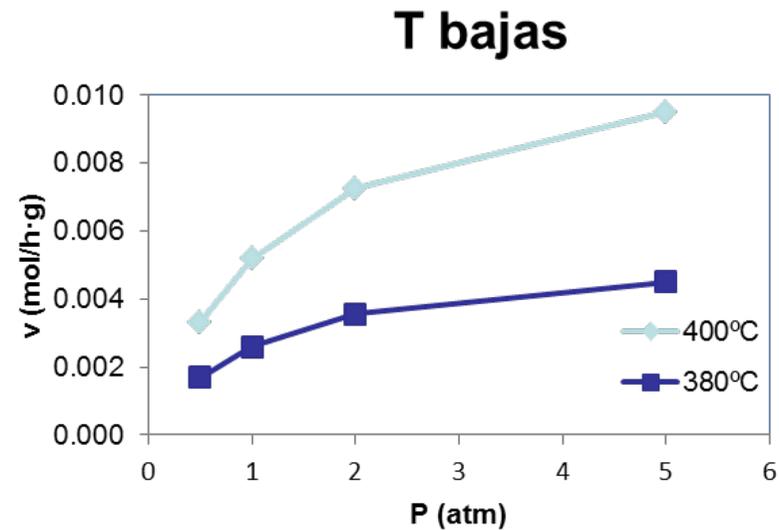
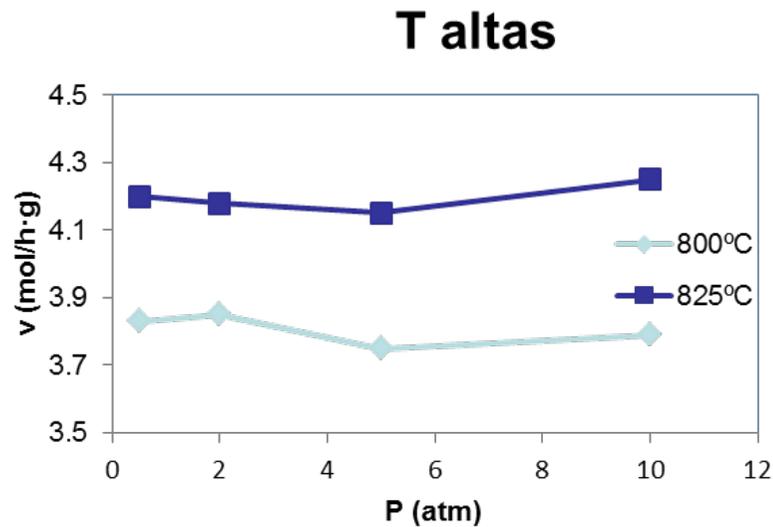
$$v_o = k_3 \frac{K_2 \cdot K_A \cdot \frac{1}{K_R} P_{A,0}}{\frac{1}{K_R} + K_A \cdot \frac{1}{K_R} P_{A,0} + K_2 K_A \cdot \frac{1}{K_R} P_{A,0}} \approx k_3 \frac{K_2 \cdot K_A \cdot \frac{1}{K_R} P_{A,0}}{K_2 K_A \cdot \frac{1}{K_R} P_{A,0}} = k_3 \quad (14)$$

Así pues, si la etapa lenta es la etapa de desorción, una representación de la velocidad inicial frente a la presión inicial de A debería darnos una línea recta horizontal que corte el eje de vertical en  $k_3$



b)

Si representamos las velocidades iniciales frente a la presión, se obtienen dos tipos de gráficas, una a temperaturas bajas (380 y 400° C) y otra a temperaturas altas (800 y 825 ° C)



Así pues a T bajas el gráfico obtenido coincide con lo previsto para el caso en de velocidad controlada por reacción

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

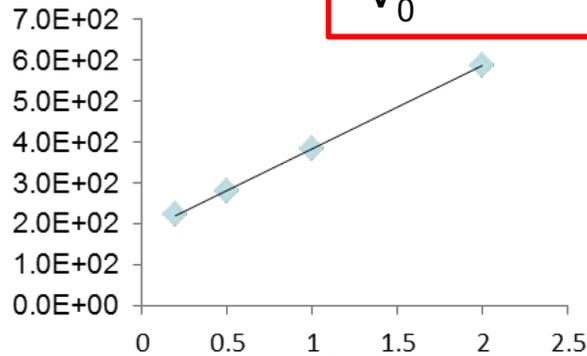
Podemos obtener  $k_2$  y  $K_A$  ajustando los datos experimentales. Para ello conviene linealizar la expresión de la velocidad. Tomando el inverso de cada lado de la igualdad:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_2 K_A} \frac{1}{P_{A,0}} \quad (15)$$

Ajustando los datos experimentales ( $1/v_0$  vs  $1/P_0$ ) obtenidos a cada una de las dos T se obtienen las siguientes expresiones:

T = 653.15K

$$\frac{1}{v_0} = 180.79 + 203.68 \frac{1}{P_{A,0}} \dots R \approx 1$$

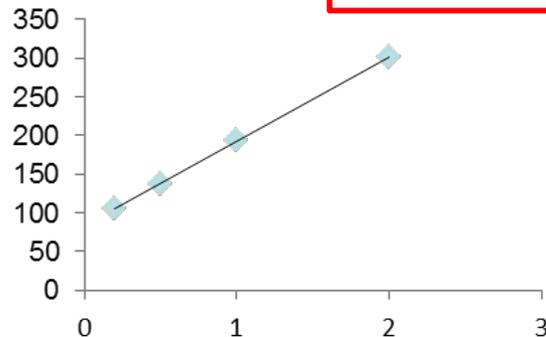


De esta expresión obtenemos comparando con (15):

$$\left\{ \begin{array}{l} k_2 = 5.53 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{h} \cdot \text{g}_{\text{cat}}) \\ K_A = 0.888 \text{ atm}^{-1} \end{array} \right.$$

T = 673.15K

$$\frac{1}{v_0} = 83.389 + 109.41 \frac{1}{P_{A,0}} \dots R \approx 1$$



De esta expresión obtenemos comparando con (15):

$$\left\{ \begin{array}{l} k_2 = 1.20 \cdot 10^{-2} \text{ mol}/(\text{h} \cdot \text{g}_{\text{cat}}) \\ K_A = 0.762 \text{ atm}^{-1} \end{array} \right.$$

Como tenemos la constante de velocidad  $k_2$  medida a 2 temperaturas, podremos determinar la energía de activación asociada a esta etapa  $E_{a,2}$

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

$$\left. \begin{aligned} k_2(T_1) &= 5.53 \cdot 10^{-3} = A_2 \cdot e^{-\frac{E_{a,2}}{RT_1}} \\ k_2(T_2) &= 1.20 \cdot 10^{-2} = A_2 \cdot e^{-\frac{E_{a,2}}{RT_2}} \end{aligned} \right\} \ln \frac{k_2(T_1)}{k_2(T_2)} = \frac{E_{a,2}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \begin{aligned} E_{a,2} &= 141.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ A_2 &= 1.134 \cdot 10^9 \text{ mol}/(\text{h} \cdot \text{g}_{\text{cat}}) \end{aligned}$$

Como tenemos la constante de adsorción  $K_A$  medida a 2 temperaturas, podremos determinar la entalpía de adsorción de A

De acuerdo con la ecuación de van't Hoff:

$$\ln \frac{K_A(T_1)}{K_A(T_2)} = \frac{\Delta H_{\text{ads,A}}^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \Delta H_{\text{ads,A}}^0 = -27.97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

c) A T altas la velocidad es prácticamente independiente de la presión inicial, por lo que nos encontraríamos en el caso en que la etapa lenta es la (3). En ese caso la velocidad es:

$$v_o = k_3$$

Promediando los valores experimentales obtenidos a cada una de las dos T se obtienen los siguientes valores

$$T = 1073.15\text{K} \quad \langle v_o \rangle = k_3 = 3.805 \text{ mol}/(\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}})$$

$$T = 1098.15\text{K} \quad \langle v_o \rangle = k_3 = 4.195 \text{ mol}/(\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}})$$

Como tenemos la constante de velocidad  $k_3$  medida a 2 temperaturas, podremos determinar la energía de activación asociada a esta etapa  $E_{a,3}$

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

$$\left. \begin{array}{l} k_3(T_3) = 3.805 = A_3 \cdot e^{-\frac{E_{a,3}}{RT_3}} \\ k_3(T_4) = 4.195 = A_3 \cdot e^{-\frac{E_{a,3}}{RT_4}} \end{array} \right\} \ln \frac{k_3(T_3)}{k_3(T_4)} = \frac{E_{a,3}}{R} \left( \frac{1}{T_4} - \frac{1}{T_3} \right) \Rightarrow \begin{array}{l} E_{a,3} = 38.25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ A_3 = 276.75 \text{ mol}/(\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}}) \end{array}$$

d) Podemos construir una tabla con los valores de  $k_2$  y  $k_3$  a las cuatro temperaturas de trabajo

T(K)	$k_2$ (mol/(h·g))	$k_3$ (mol/(h·g))
653.15	$5.53 \cdot 10^{-3}$	$2.42 \cdot 10^{-1}$
673.15	$1.20 \cdot 10^{-2}$	$2.98 \cdot 10^{-1}$
1073.15	147.9	3.805
1098.15	212.2	4.195

Los valores con fondo azul han sido obtenidos de los datos experimentales (ver apartados anteriores). Los de fondo amarillo se han obtenido a partir del factor preexponencial y la energía de activación:

$$k_i(T) = A_i \cdot e^{-\frac{E_{a,i}}{RT}}$$

Podemos comprobar como a las dos temperaturas menores  $k_3 \gg k_2$  y por lo tanto la etapa limitante es la (2)

A las dos temperaturas mayores  $k_2 \gg k_3$  y por lo tanto la etapa limitante es la (3)

e) A  $T=813.15$  K podemos calcular el valor de  $k_2$  y  $k_3$  usando la ecuación de Arrhenius y completar así la tabla anterior:

T(K)	$k_2$ (mol/(h·g))	$k_3$ (mol/(h·g))
653.15	$5.53 \cdot 10^{-3}$	$2.42 \cdot 10^{-1}$
673.15	$1.20 \cdot 10^{-2}$	$2.98 \cdot 10^{-1}$
813.15	0.930	0.966
1073.15	147.9	3.805
1098.15	212.2	4.195

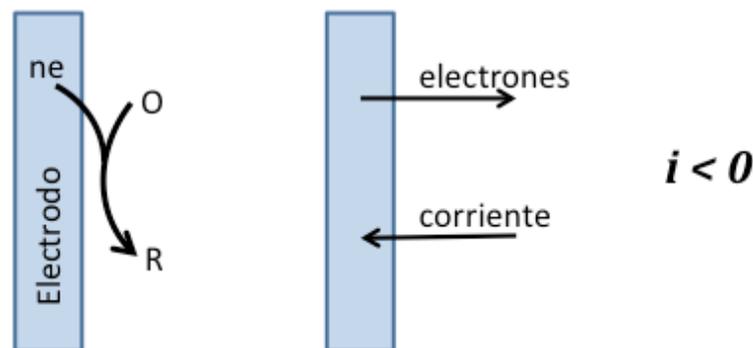
A esa T las dos constantes de velocidad son similares. No hay una etapa que sea mucho más lenta que las demás. En este caso no podríamos utilizar la aproximación de la etapa lenta y escribir la velocidad únicamente usando dicha etapa y suponiendo que las demás están en equilibrio.

La velocidad podría obtenerse únicamente planteando las ecuaciones diferenciales y resolviéndolas (probablemente de forma numérica).

**Ejercicio 12.-** Se desea calcular el sobrevalor del potencial respecto del valor de equilibrio en un proceso catódico que transcurre a una cierta velocidad, para lo cual se aplica una densidad de corriente global de  $0,1 \text{ A cm}^{-2}$ . Para este proceso,  $j_0$  vale en un caso  $0,1 \text{ A cm}^{-2}$ , y en otro caso vale  $10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ . La temperatura se mantuvo constante a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y el valor de  $\alpha = 0,5$ .

En un proceso catódico se tiene

Proceso catódico  $O + ne \rightarrow R$



La densidad de corriente total será la suma algebraica de las densidades de corrientes anódica i catódica:  $j = j_a + j_c$

En el potencial de equilibrio,  $E_{eq}$  la corriente total que circula es nula por lo que  $j = 0$

Esto significa que:  $j = j_a + j_c = 0$  por lo que  $j_a = -j_c$

A este valor de  $j_a$  ( o de  $-j_c$ ) se les conoce como densidad de corriente de intercambio,  $j_0$

Así pues, la ecuación de **Butler-Volmer** se suele expresar en función de esta densidad de corriente de intercambio,  $j_0$  y del sobrepotencial,  $\eta$  ( $\eta = E - E_{eq}$ ), o sea ecuación (5.78):

$$j = j_0 \cdot \left( e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \right)$$

Si realizamos la simplificación:  $x = \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} = \frac{\alpha nF\eta}{RT}$  pues  $\alpha = 0,5$

Teniendo en cuenta que:  $\sinh(x) = \frac{\exp(x) - \exp(-x)}{2} = \sinh\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right)$

Quedando la ecuación de **Butler-Volmer** como:

$$j = 2j_0 \sinh\left(\frac{0,5F\eta}{RT}\right) \quad \text{En el que se ha tomado } n=1$$

Despejando el valor de la sobretensión para los casos que nos dice el problema se tiene:

$$\eta = \frac{RT}{0,5F} \operatorname{arcsenh}\left(\frac{j}{2j_0}\right) = 2 \frac{8,314(\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})298\text{K}}{96485\text{Cmol}^{-1}} \operatorname{arcsenh}\left(\frac{-0,1}{20,1}\right) = -0,025\text{V}$$

Si  $j_0 = 10^{-3}\text{A cm}^{-2}$  el valor obtenido para  $\eta = -0,230\text{V}$

**El potencial del sistema se desplaza 25mV o 230mV en sentido catódico ( $i < 0$ ) según sea  $i_0$**

**Ejercicio 13.-** Si se aplica un sobrevoltaje de  $-0,020V$  a la reacción catódica:  $Ox + e \rightarrow R$  que transcurre a  $25\text{ }^\circ C$  con un valor de  $j_0 = 10^{-3} A\text{ cm}^{-2}$  y  $\alpha = 0,4$ , calcule la densidad de corriente haciendo uso de la ecuación de Butler-Volmer.

**Solución.-** El proceso que se nos indica en el tipo de reacción es un proceso catódico

La corriente que circula es:

$$j = j_0 \cdot \left( e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \right) \text{ con } \alpha = 0,4$$

Por lo que podemos sustituir directamente:

$$j = 10^{-3} (A\text{cm}^{-2}) \left( e^{\frac{(1-0,4)96485\text{Cmol}^{-1}(-0,02V)}{8,314\text{JK}^{-1}298\text{K}}} - e^{-\frac{0,496485\text{Cmol}^{-1}(-0,02V)}{8,314\text{JK}^{-1}298\text{K}}} \right) = -7,39 \cdot 10^{-4} A\text{ cm}^{-2}$$

La aproximación de campo bajo, que sólo es válida cuando el sobrevoltaje  $\eta$  sea pequeño:

$$\boxed{x = \frac{nF\eta}{RT} \ll 1} \quad \left. \begin{array}{l} e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots; \\ e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \dots; \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{j}{j_0} = \left( 1 + \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right) - \left( 1 - \frac{\alpha nF\eta}{RT} \right) = \frac{nF\eta}{RT}$$

proporciona un valor de:  $-7,78 A\text{ cm}^{-2}$  a comparar con el obtenido arriba  
(un 5,4% diferente)

**Ejercicio 14.-** Considere la reacción electroquímica  $Ox + 1e^- \rightarrow R$  que ocurre en un electrodo de  $1 \text{ cm}^2$ , en las condiciones siguientes: a) las concentraciones de especie reducida,  $C_R^*$  y oxidada,  $C_O^*$ , correspondientes al seno de la disolución sean iguales a  $10^{-3} \text{ M}$ ; b) la constante de velocidad estándar,  $k^0$  sea igual a  $10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$  y c) el coeficiente de transferencia de carga,  $\alpha = 0,3$ .

Calcule:

(1) la densidad de corriente de intercambio,  $j_0$ .

(2) Represente gráficamente la curva densidad de corriente frente al sobrepotencial ( $\eta = E - E^{eq}$ )

por debajo de los  $600 \mu\text{A m}^{-2}$  sin considerar los posibles efectos de transporte.

(3) Represente las curvas de Tafel catódica y anódica para este rango de intensidad.

### Solución.-

(1) Cálculo de la densidad de corriente de intercambio,  $j_0$ :

En nuestro caso (proceso catódico)  $i < 0$  los valores  $C_R = C_O = 10^{-3} \text{ M} = C$

$$\left. \begin{array}{l} J_a = n F k_a C_R \\ J_c = - n F k_c C_O \end{array} \right\} j = j_a + j_c = 0 \text{ en el potencial de equilibrio, } E_{eq} \rightarrow \boxed{j_a = -j_c = j_0}$$

Con lo que el valor de la densidad de corriente de intercambio se obtiene de:

$$j_0 = n F k^0 C = 96485 \text{ C mol}^{-1} 10^{-9} \text{ m s}^{-1} 1 \text{ mol m}^{-3} = \mathbf{9,6485 \cdot 10^{-5} \text{ A m}^{-2}}$$

- (2) Si el límite de la densidad de corriente es de  $600 \mu\text{A m}^{-2}$  significa que las densidades de corrientes **catódica** ( $j < 0$ ) y **anódica** ( $j > 0$ ) no deberán sobrepasar dicha cantidad, por lo que los sobrepotenciales,  $\eta$  tendrán unos determinados límites:

Dichos límites de  $\eta$  se calculan a partir de la ecuación Butler-Volmer haciendo:

$$j = j_0 \cdot \left( e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \right) = -600 \mu\text{A cm}^2 \quad \longrightarrow \quad \eta = -0.15663 \text{ V}$$

$$j = j_0 \cdot \left( e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \right) = 600 \mu\text{A cm}^2 \quad \longrightarrow \quad \eta = 0.06957 \text{ V}$$

Si sustituimos los datos que nos da el problema:

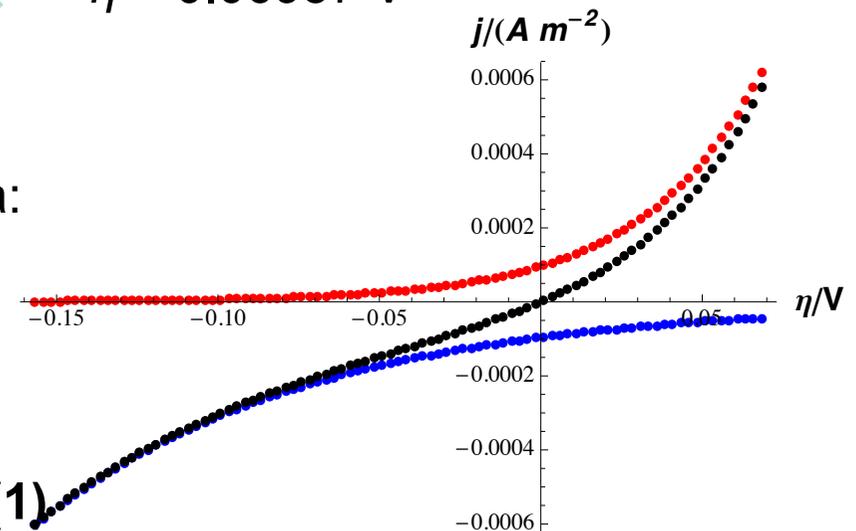
$$\alpha = 0,30;$$

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1};$$

$$R = 8,31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1};$$

$$T = 298 \text{ K};$$

$$j_0 = 9,6485 \cdot 10^{-5} \text{ A m}^{-2} \text{ obtenido anteriormente en (1)}$$



Observar la asimetría de la curva,  $j$  frente a  $\eta$  dado el valor de  $\alpha = 0,30$  y también que se extiende entre los valores límite de  $\eta$  para los cuales la densidad de corriente sea  $600 \mu\text{A m}^{-2}$

En la figura, se observa que un sobrepotencial, (por ejemplo el positivo), no elimina totalmente la componente **catódica** (curva azul cuya  $j < 0$ ), hasta alcanzar un cierto valor.

Así mismo sucede con la componente **anódica** (curva roja con  $j > 0$ ).

Es interesante calcular cuando la componente anódica (o la catódica) no participa significativamente en la densidad de corriente global,  $j$ , o sea: **cuando  $j_a \gg j_c$  por lo que  $j \approx j_a$**

De la ec. **Butler-Volmer**:

Si  $\eta \rightarrow \infty$  observamos que  $j_c = j_0 \exp\left(-\alpha \frac{nF}{RT} \eta\right) \rightarrow 0$

Si  $\eta \rightarrow -\infty$  observamos que  $j_a = j_0 \exp\left((1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta\right) \rightarrow 0$

Aceptemos que un término pueda despreciarse frente a otro cuando sea unas 100 veces menor.

(i) Para que  $j_a \gg j_c \Rightarrow j_0 \exp\left((1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta\right) = 100 j_0 \exp\left(-\alpha \frac{nF}{RT} \eta\right) \Rightarrow \eta = \frac{RT \ln(100)}{nF} = 0,118V$

(ii) Para que  $j_c \gg j_a \Rightarrow 100 j_0 \exp\left(-\alpha \frac{nF}{RT} \eta\right) = j_0 \exp\left((1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta\right) \Rightarrow \eta = -\frac{RT \ln(100)}{nF} = -0,118V$

**Conclusión:**

Cuando el sobrepotencial,  $\eta$  del proceso sea **mayor que 0,118V** el término catódico de la ec. Butler-Volmer puede ser despreciado. Y cuando  **$\eta < -0,118V$**  puede despreciarse la componente anódica de la densidad de corriente.

(3) **Proceso anódico:**  $j = j_0 \exp\left( (1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \eta \right)$

**Proceso catódico:**  $j = -j_0 \exp\left( -\alpha \frac{nF}{RT} \eta \right)$

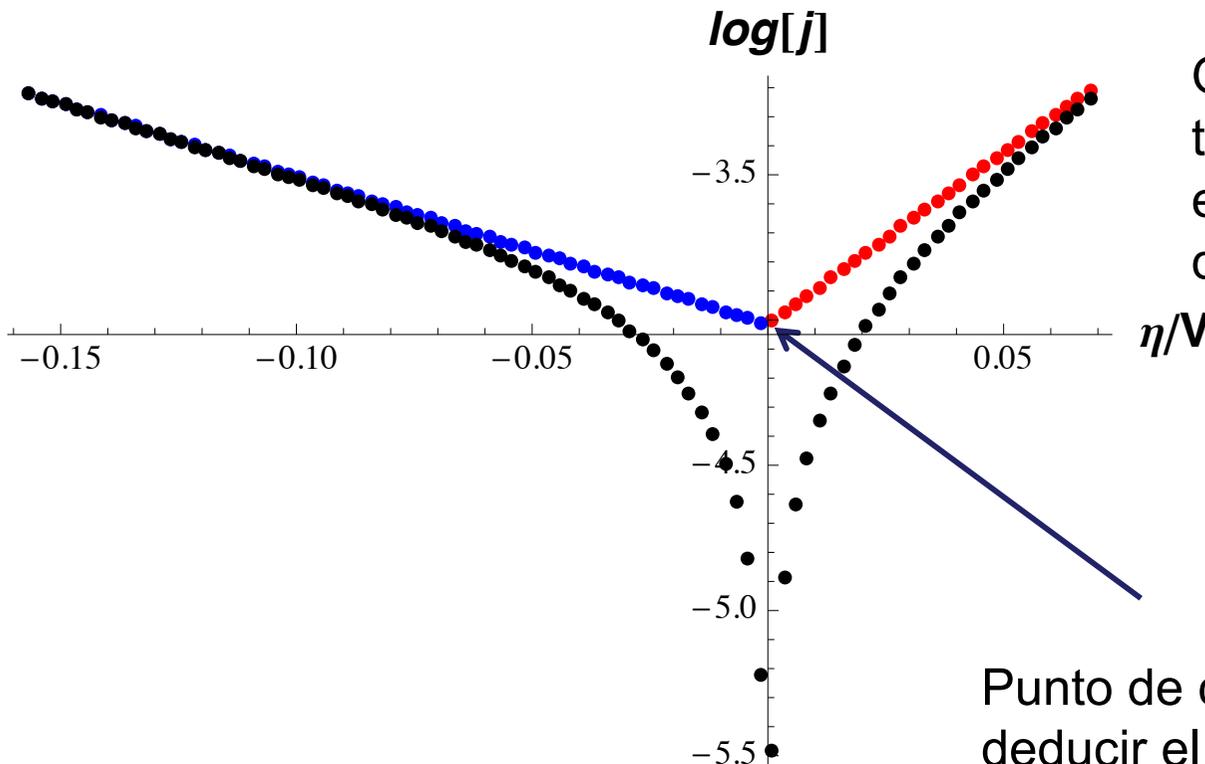
Tomando logaritmos decimales en ambos procesos y reordenando adecuadamente tendremos

Proceso anódico (**rojo**):

$$\log \frac{j}{j_0} = (1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \eta$$

Proceso catódico (**azul**):

$$\log \frac{-j}{j_0} = -\alpha \frac{nF}{RT} \eta$$



Obsérvese que al ser  $\alpha = 0,30$  se tiene un valor para  $(1 - \alpha) = 0,70$  en consonancia con las pendientes de la figura adjunta.

Punto de corte del que podemos deducir el valor de:  $\log [j_0] = - 4.01554$  y obtener la  $j_0$

