

PROBLEMAS QFA (Catálisis heterogénea)

CH.1. La descomposición de fosfina sobre wolframio es de primer orden a bajas presiones y de orden cero a presiones elevadas. Justifique estas observaciones.

CH.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:

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

en el límite de adsorción muy fuerte del hidrógeno.

CH.3. Resuelva la ecuación de velocidad para la descomposición catalítica de amoníaco sobre Pt y demuestre que la representación de $F(t) = (P_0/t)\ln(P/P_0)$ en función de $G(t) = (P-P_0)/t$, donde P es la presión del amoníaco, debe dar una línea recta a partir de la cual se puede determinar k_c .

Compruebe la ecuación a partir de los datos siguientes y obtenga k_c para la reacción.

t (s) 0 30 60 100 160 200 250

P (Torr) 100 88 84 80 77 74 72

(Solución: $2.58 \cdot 10^{-2}$ torrs⁻¹)

CH.4. Deduzca la ley de velocidad

$$-\frac{dP}{dt} = \frac{k_c P}{1 + KP'}$$

para la reacción $A \rightarrow B + C$, donde P es la presión del gas reactivo, y P' la del producto B. El producto C no se adsorbe y la adsorción del reactivo es despreciable frente a la del producto.

CH.5. En la descomposición del óxido de nitrógeno N₂O, sobre Pt a 750°C, el oxígeno producido por la reacción se adsorbe e inhibe el catalizador. Confirmar si los datos que se dan a continuación se ajustan a la ecuación de velocidad integrada y determine las constantes que aparecen en la ecuación de velocidad. (P corresponde a la presión de N₂O).

t (s) 0 315 750 1400 2250 3450 5150

P (Torr) 95 85 75 65 55 45 35

(Solución: $K=6,52 \cdot 10^{-2}$ torr⁻¹ y $k=4,15 \cdot 10^{-4}$ torrs⁻¹)

CH.6. 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):

$$v = \frac{A \exp\left(\frac{6050}{T}\right) P_{H_2} P_{C_2H_4}}{1 + B \exp\left(\frac{11100}{T}\right) P_{C_2H_4}}$$

a) ¿Esta ecuación es consistente con el mecanismo propuesto?

b) ¿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.

c) 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?

d) 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?

(Solución: a) Sí, b) $E_{a,2}=42.0$ kJmol⁻¹; $\Delta H_{ads}=-92.3$ kJmol⁻¹; c) Sí d) Habrá máximo para aquellos catalizadores en los que $E_{a,2} < -\Delta H_{ads}$).

CH.7. Se estudió experimentalmente, en una extensa gama de temperaturas, la cinética de la reacción catalizada en fase gaseosa $A \rightarrow R$ (con $K \rightarrow \infty$). Partiendo de reactivos puros se obtuvo la siguiente tabla de velocidades iniciales por gramo de catalizador:

T (°C)	P(atm)	v_0 (mol/h g _{cat})
380	0.5	1.70 10 ⁻³
	1.0	2.60 10 ⁻³
	2.0	3.55 10 ⁻³
	5.0	4.50 10 ⁻³
400	0.5	3.31 10 ⁻³
	1.0	5.18 10 ⁻³
	2.0	7.25 10 ⁻³
	5.0	9.50 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

- Para esta reacción, esboce las curvas teóricas de $v_0 = f(P)$ considerando cada uno de los pasos (adsorción de A, reacción superficial y desorción de R) que controlan la reacción.
 - ¿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.
 - Repita el apartado b) a temperaturas altas y calcule la energía de activación.
 - Explique por qué hay alteraciones de la etapa controlante al variar las temperaturas.
 - ¿Qué ocurriría a una temperatura de 540 °C?
- (Solución: b) etapa de reacción; $E_{a,2}=141.45 \text{ kJmol}^{-1}$; $\Delta H_{ads}=-27.97 \text{ kJmol}^{-1}$. c) etapa de desorción, $E_{a,des}= 38.25 \text{ kJmol}^{-1}$)