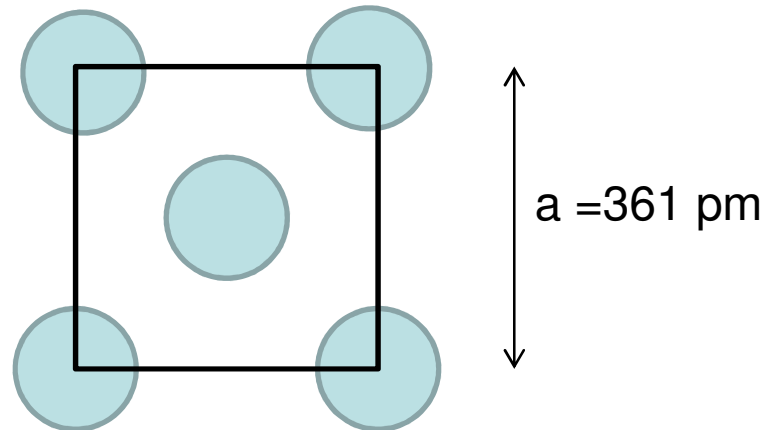


AS1.- El plano cristalino (100) de una muestra de Cu metálico se pone en contacto con He gas a 80 K y una presión de 35 Pa. Determinar la frecuencia con que los átomos de He golpean a cada uno de los átomos de la superficie de Cu situados en el plano (100) sabiendo que este plano contiene un total de 2 átomos de Cu. Los cristales de Cu son cúbicos centrados en las caras con una celda unidad de 361 pm.

El plano (1,0,0) del cobre metálico es:



El número de colisiones que recibe por unidad de área y unidad de tiempo es:

$$Z_P = \frac{1}{4} \frac{P}{kT} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{PN_A}{(2\pi MRT)^{\frac{1}{2}}}$$

El número de colisiones que recibe la cara (1,0,0) por unidad de tiempo será: $Z_p \cdot a^2$

Y como en la cara (1,0,0) hay 2 átomos de Cu, el número de colisiones que recibe cada uno de ellos por unidad de tiempo será: $Z_p \cdot a^2 / 2$

$$\text{frecuencia colisiones con cada átomo} = Z_{\text{at}} = \frac{P \cdot N_A \cdot a^2}{2 \cdot (2\pi MRT)^{1/2}}$$

$$P = 35 \text{ Pa}$$

$$T = 80 \text{ K}$$

$$M(\text{He}) = 4 \cdot 10^{-3} \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$a = 3.61 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$Z_{\text{at}} = \frac{P \cdot N_A \cdot a^2}{2 \cdot (2\pi MRT)^{1/2}} = 3.358 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$$

AS2.- Suponga que necesita 15 minutos para realizar una serie de medidas sobre la superficie sólida limpia del problema anterior. ¿Cuál es la presión máxima permitida para el aire remanente en la cámara de vacío donde se lleva a cabo la experiencia si esta se realiza a 300 K?

Para la cara (1,0,0) del Cu(s) la frecuencia de colisión por átomo es:

$$Z_{\text{at}} = \frac{P \cdot N_A \cdot a^2}{2 \cdot (2\pi MRT)^{1/2}}$$

Por lo tanto, el tiempo promedio entre dos colisiones sucesivas sobre un átomo de esta cara será:

$$t_{\text{col}} = 1/Z_{\text{at}} = \frac{2 \cdot (2\pi MRT)^{1/2}}{P \cdot N_A \cdot a^2}$$

Necesitamos que $t_{\text{col}} \geq 900$ s, por lo que la presión tendrá que ser menor o igual a:

$$P \leq \frac{2 \cdot (2\pi MRT)^{1/2}}{900(\text{s}) \cdot P \cdot N_A \cdot a^2}$$

$$T = 300 \text{ K}$$

$$M(\text{He}) = 4 \cdot 10^{-3} \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$a = 3.61 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$P \leq \frac{2 \cdot (2\pi MRT)^{1/2}}{900(\text{s}) \cdot P \cdot N_A \cdot a^2} = 2.24 \cdot 10^{-7} \text{ Pa} = 1.68 \cdot 10^{-9} \text{ torr}$$

AS3.- Los siguientes datos corresponden a la adsorción de kriptón sobre 1.00 g de carbón vegetal a 193.5 K. Compruebe si el modelo de adsorción de Langmuir es válido para describir este sistema y determine la constante de equilibrio y el número de posiciones de adsorción

P(Kr)/Torr	2.45	3.5	5.2	7.2
V(Kr)/(mL a 0 °C y 1 atm)	5.98	7.76	10.10	12.35

La isoterma de Langmuir relaciona el grado de recubrimiento de la superficie con la presión de adsorbato en equilibrio:

$$\theta = \frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{KP}{1 + KP}$$

Esta expresión puede linealizarse fácilmente:

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

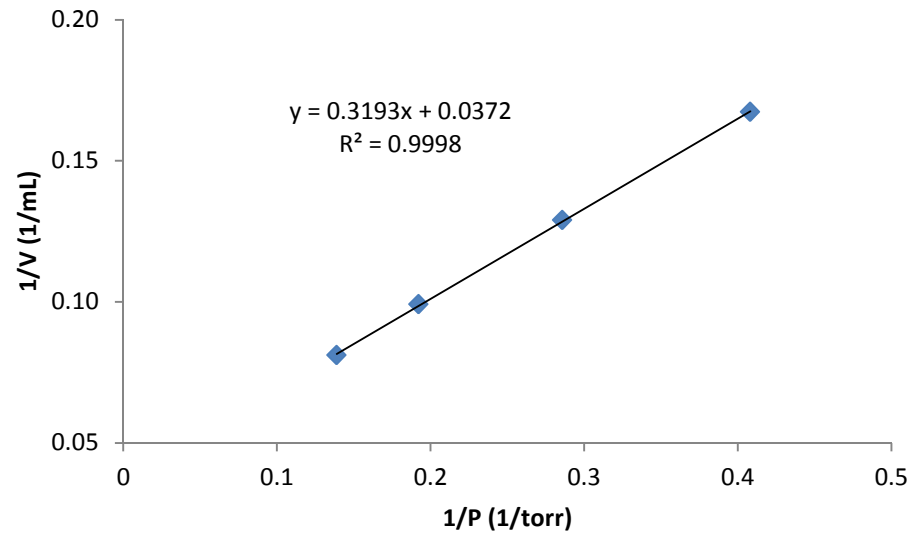
Pasando V_{mon} al otro lado de la ecuación:

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

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

Por tanto una representación de $1/V$ frente a $1/P$ debe dar una línea recta de donde obtener K y V_{mon}

P(torr)	V(mL)	1/P (torr⁻¹)	1/V (mL⁻¹)
2.45	5.98	0.4082	0.1672
3.5	7.76	0.2857	0.1289
5.2	10.1	0.1923	0.0990
7.2	12.35	0.1389	0.0810



Comparando la ordenada en el origen y la pendiente con la ecuación de Langmuir linealizada:

$$\begin{array}{l}
 0.0371 \text{ mL}^{-1} = \frac{1}{V_{\text{mon}}} \\
 0.3195 \text{ torr}\cdot\text{mL}^{-1} = \frac{1}{KV_{\text{mon}}}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} 0.0371 \text{ mL}^{-1} = \frac{1}{V_{\text{mon}}} \\ 0.3195 \text{ torr}\cdot\text{mL}^{-1} = \frac{1}{KV_{\text{mon}}} \end{array}} \right\}
 \begin{array}{l}
 V_{\text{mon}} = 26.95 \text{ mL} \\
 K = 0.116 \text{ torr}^{-1}
 \end{array}$$

El número de posiciones de adsorción lo podemos determinar a partir del número de moléculas de adsorbato necesarias para cubrir la monocapa.

Teniendo en cuenta que el volumen adsorbido se ha medido en condiciones normales:

$$N_{\text{mon}} = N_A \frac{P \cdot V_{\text{mon}}}{RT} = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \frac{1 \text{ atm} \cdot 26.95 \cdot 10^{-3} \text{ L}}{0.082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 273.15 \text{ K}} = 7.25 \cdot 10^{20}$$

AS4.- La adsorción del cloruro de etilo sobre una muestra de carbón vegetal a 0°C y diferentes presiones proporciona los siguientes datos:

P/Torr	20	50	100	200	300
x/gramos adsorbidos	3.0	3.8	4.3	4.7	4.8

La isoterma de Langmuir relaciona el grado de recubrimiento de la superficie con la presión de adsorbato en equilibrio. Este grado de recubrimiento puede expresarse en función de la masa de adsorbato:

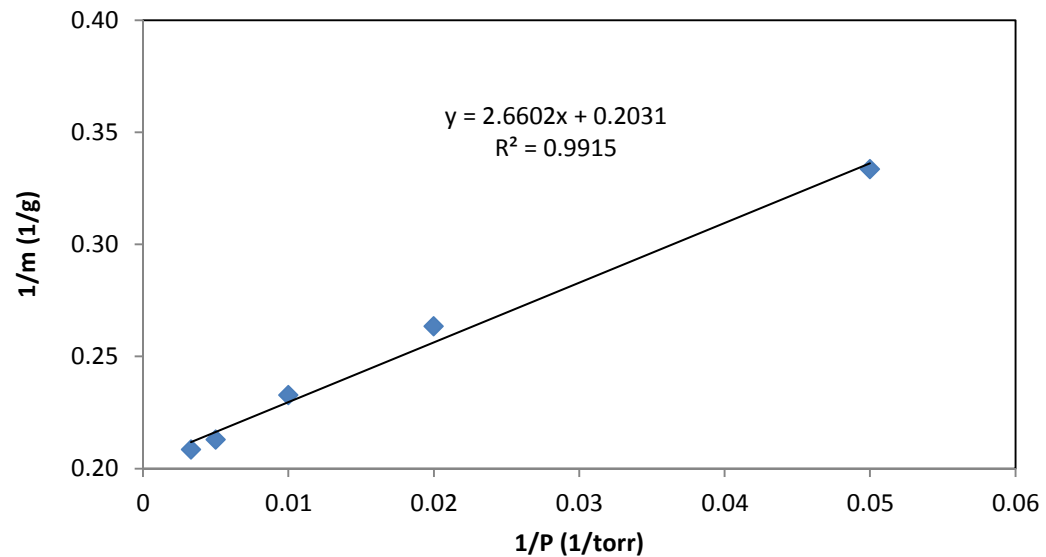
$$\theta = \frac{m}{m_{\text{mon}}} = \frac{KP}{1+KP}$$

Esta expresión puede linealizarse fácilmente:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_{\text{mon}} K P} + \frac{1}{m_{\text{mon}}}$$

Por tanto una representación de $1/m$ frente a $1/P$ debe dar una línea recta de donde obtener K y m_{mon}

P(torr)	m(g)	1/P (torr⁻¹)	1/m (g⁻¹)
20	3.0	0.05	0.3333
50	3.8	0.02	0.2632
100	4.3	0.01	0.2326
200	4.7	0.0050	0.2128
300	4.8	0.0033	0.2083



Comparando la ordenada en el origen y la pendiente con la ecuación de Langmuir linealizada:

$$\left. \begin{aligned} 0.203 \text{ g}^{-1} &= \frac{1}{m_{\text{mon}}} \\ 2.660 \text{ torr} \cdot \text{g}^{-1} &= \frac{1}{K \cdot m_{\text{mon}}} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} m_{\text{mon}} &= 4.926 \text{ g} \\ K &= 0.076 \text{ torr}^{-1} \end{aligned}$$

La superficie del adsorbente puede obtenerse sabiendo el número de moléculas de adsorbato necesarias para recubrir la monocapa y el área de cada molécula (σ):

$$S = \sigma \cdot N_{\text{mon}} = \sigma \cdot N_A \frac{m_{\text{mon}}}{M} = 0.26 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \frac{4.926 \text{ g}}{64.515 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.20 \cdot 10^4 \text{ m}^2$$

El grado de recubrimiento a cada presión se puede determinar a partir del cociente

$$\theta = \frac{m}{m_{\text{mon}}}$$

Con lo que podemos completar la tabla:

P(torr)	m(g)	θ
20	3.0	0.61
50	3.8	0.77
100	4.3	0.87
200	4.7	0.95
300	4.8	0.97

AS5.- Los datos siguientes corresponden a la quimiadsorción de hidrógeno sobre polvo de cobre a 25°C. Compruebe si se ajustan al comportamiento descrito por la isoterma de Langmuir y obtenga el valor de la constante de equilibrio para el proceso de adsorción y el volumen de adsorción correspondiente a un recubrimiento superficial completo. ¿El proceso es disociativo o no disociativo?

P/Torr	0.97	1.90	4.05	7.50	11.95
V/cm ³	0.163	0.221	0.321	0.411	0.471

El hidrógeno puede quimiadsorberse sobre algunos metales con o sin disociación. A continuación comprobaremos si los datos experimentales se ajustan mejor a una isoterma de adsorción de Langmuir con o sin disociación. En el caso sin disociación, la form alinealizada es:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{\text{mon}}} \cdot \frac{1}{K P} + \frac{1}{V_{\text{mon}}} \quad \text{Sin disociación}$$

Si hay disociación la isoterma tiene la forma

$$\theta = \frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{(KP)^{1/2}}{1 + (KP)^{1/2}}$$

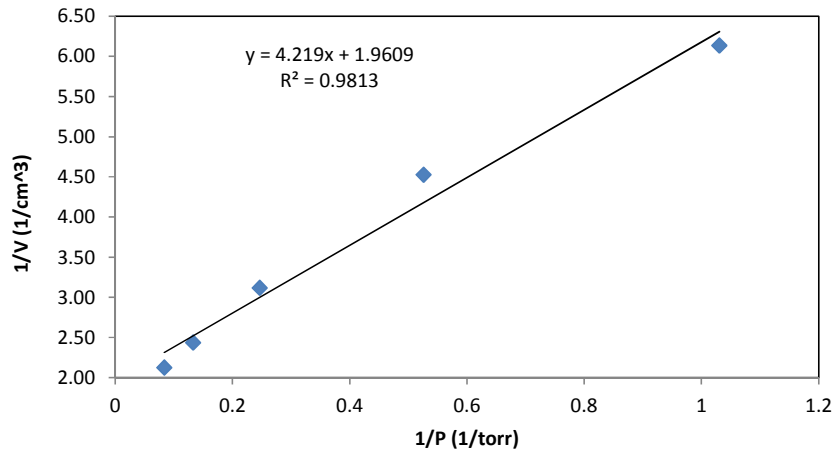
Si la linealizamos, dándole la vuelta y pasando V_{mon} al otro lado quedaría:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{\text{mon}} K^{1/2}} \cdot \frac{1}{P^{1/2}} + \frac{1}{V_{\text{mon}}} \quad \text{con disociación}$$

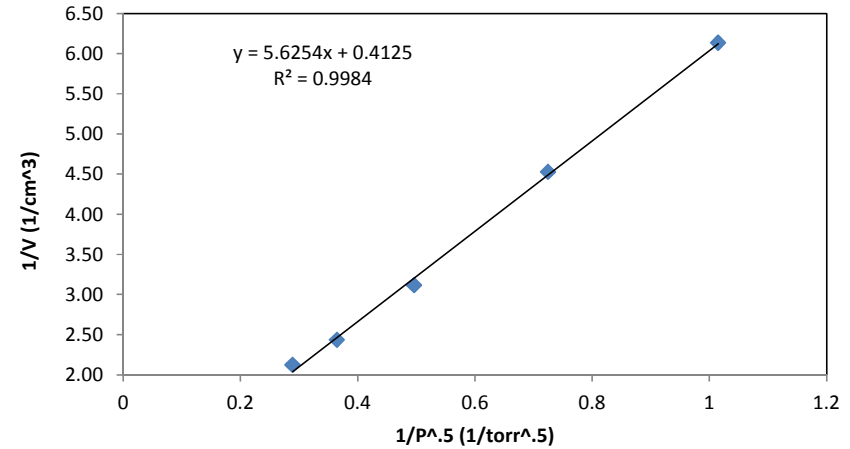
Es decir, en el primer caso obtendríamos un mejor ajuste de $1/V$ frente a $1/P$ y en segundo caso el ajuste resultaría mejor para $1/V$ frente a $1/P^{1/2}$. Realizaremos ambos ajustes y comprobaremos su calidad por el coeficiente de regresión:

P(torr)	V(cm³)	1/P (torr⁻¹)	1/P^{1/2} (torr^{-1/2})	1/V (cm⁻³)
0.97	0.163	1.0309	1.0153	6.1350
1.9	0.221	0.5263	0.7255	4.5249
4.05	0.321	0.2469	0.4969	3.1153
7.5	0.411	0.1333	0.3651	2.4331
11.95	0.471	0.0837	0.2893	2.1231

Sin disociación



Con disociación



Los datos experimentales se ajustan mejor a una adsorción disociativa. Comparando el ajuste con la ecuación correspondiente podemos obtener los parámetros de la sioterma:

$$0.41225 \text{ cm}^{-3} = \frac{1}{V_{\text{mon}}}$$

$$5.6251 \text{ torr}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{1}{K^{1/2} V_{\text{mon}}}$$

$$V_{\text{mon}} = 2.4239 \text{ cm}^3$$

$$K = 5.379 \cdot 10^{-3} \text{ torr}^{-1}$$

AS6.- Para el nitrógeno adsorbido sobre una muestra de carbón activo a -77°C , los volúmenes adsorbidos (corregidos a 0°C y 1 atm) por gramo de carbón activo son, frente a la presión de N_2 .

P/atm	3.5	10.0	16.7	25.7	33.5	39.2
V/cm ³	101	136	153	162	165	166

Compruebe qué isoterma, Langmuir, Freundlich o Temkin, describe mejor la adsorción de este sistema y calcule los parámetros de la isoterma en cada caso.

Isoterma Langmuir:

$$\theta = \frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{KP}{1+KP}$$

Forma linealizada:

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

El ajuste por mínimos cuadrados proporciona:

$$\frac{1}{V} = 5.655 \cdot 10^{-3} + 1.503 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{1}{P} \dots R = 0.998$$

De donde podemos obtener:

$$\left. \begin{aligned} 5.665 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-3} &= \frac{1}{V_{\text{mon}}} \\ 1.503 \cdot 10^{-2} \text{ atm} \cdot \text{cm}^{-3} &= \frac{1}{K V_{\text{mon}}} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} V_{\text{mon}} &= 176.8 \text{ cm}^3 \\ K &= 0.376 \text{ atm} \end{aligned}$$

Isoterma Freundlich:

$$\theta = \frac{V}{V_{\text{mon}}} = K \cdot \left(\frac{P}{P^0} \right)^{1/n}$$

Donde P^0 es la presión estándar (1 atm)

Forma linealizada:

$$V = K \cdot V_{\text{mon}} \cdot \left(\frac{P}{P^0} \right)^{1/n}$$

$$\ln V = \ln(K \cdot V_{\text{mon}}) + \frac{1}{n} \cdot \ln \frac{P}{P^0}$$

El ajuste por mínimos cuadrados de $\ln V$ frente a $\ln P$ proporciona:

$$\ln V = 4.396 + 0.208 \cdot \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) \dots R = 0.977$$

De donde podemos obtener:

$$0.208 = \frac{1}{n}$$

$$4.396 = \ln(K \cdot V_{\text{mon}})$$

$$n = 4.82$$

$$K \cdot V_{\text{mon}} = 81.2 \text{ cm}^3$$

Isoterma Temkin:

$$\theta = \frac{V}{V_{\text{mon}}} = A \cdot \ln(B \cdot P)$$

Forma linealizada:

$$V = V_{\text{mon}} \cdot A \cdot \ln(B \cdot P)$$

$$V = A \cdot V_{\text{mon}} \cdot \ln B + A \cdot V_{\text{mon}} \cdot \ln P$$

El ajuste por mínimos cuadrados de V frente a lnP proporciona:

$$V = 70.215 + 27.487 \cdot \ln P \dots R = 0.988$$

De donde podemos obtener:

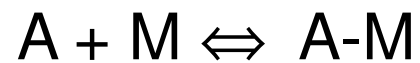
$$A \cdot V_{\text{mon}} = 27.487 \text{ cm}^3$$

$$A \cdot V_{\text{mon}} \cdot \ln B = 70.215$$

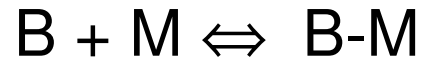
$$B = 12.865 \text{ atm}^{-1}$$

AS7.- Utilice el modelo de Langmuir para deducir las expresiones de las fracciones de superficie cubiertas θ_A y θ_B durante la adsorción de dos gases A y B. Asuma que las moléculas de A y de B compiten por las mismas posiciones de adsorción y se adsorben sin disociarse.

Adsorción Competitiva



$$K_A = \frac{\theta_A}{P_A (1 - \theta_A - \theta_B)} \quad (1)$$



$$K_B = \frac{\theta_B}{P_B (1 - \theta_A - \theta_B)} \quad (2)$$

Para despejar las fracciones de recubrimiento utilizamos la ec (1) y el resultado de dividir (2) entre (1):

$$K_A = \frac{\theta_A}{P_A(1 - \theta_A - \theta_B)} \quad (1)$$

$$\frac{K_B P_B}{K_A P_A} = \frac{\theta_B}{\theta_A} \quad (3)$$

Si despejamos θ_B de (3) y sustituimos en (1):

$$K_A = \frac{\theta_A}{P_A \left(1 - \theta_A - \frac{K_B P_B}{K_A P_A} \theta_A \right)}$$

$$K_A P_A \left(1 - \theta_A - \frac{K_B P_B}{K_A P_A} \theta_A \right) = \theta_A$$

$$K_A P_A - K_A P_A \theta_A - K_B P_B \theta_A = \theta_A$$

$$K_A P_A = \theta_A + K_A P_A \theta_A + K_B P_B \theta_A$$

$$\theta_A (1 + K_A P_A + K_B P_B) = K_A P_A$$

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)} \quad (4)$$

Si sustituimos (4) en (3)

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{K_A P_A} \theta_A$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{K_A P_A} \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

AS8.- Los datos siguientes corresponden a la adsorción de nitrógeno sobre rutilo (TiO₂) a 75 K. Compruebe si la isoterma de BET describe correctamente la adsorción de este sistema en el rango de presiones utilizado, y determine los parámetros V_{mon} y c de dicha isoterma.

P/Torr	1.20	14.0	45.8	87.5	127.7	164.4	204.7
V/mm ³	601	720	822	935	1046	1146	1254

A 75 K la presión de vapor P^* del nitrógeno es 570 torr. Los volúmenes de nitrógeno adsorbido han sido corregidos a 1 atm y 0 °C y hacen referencia a 1.0 g de sustrato. Estime el área superficial de la muestra sabiendo que el área molecular del nitrógeno es 0.162nm².

Isoterma BET:
$$\frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{cX}{(1-x)(1-x+cX)}$$
 Donde $x=P/P^*$

Forma linealizada:

$$\frac{V_{\text{mon}}}{V} = \frac{(1-x)(1-x+cX)}{cX}$$

$$\frac{xV_{\text{mon}}}{(1-x)V} = \frac{(1-x+cX)}{c}$$

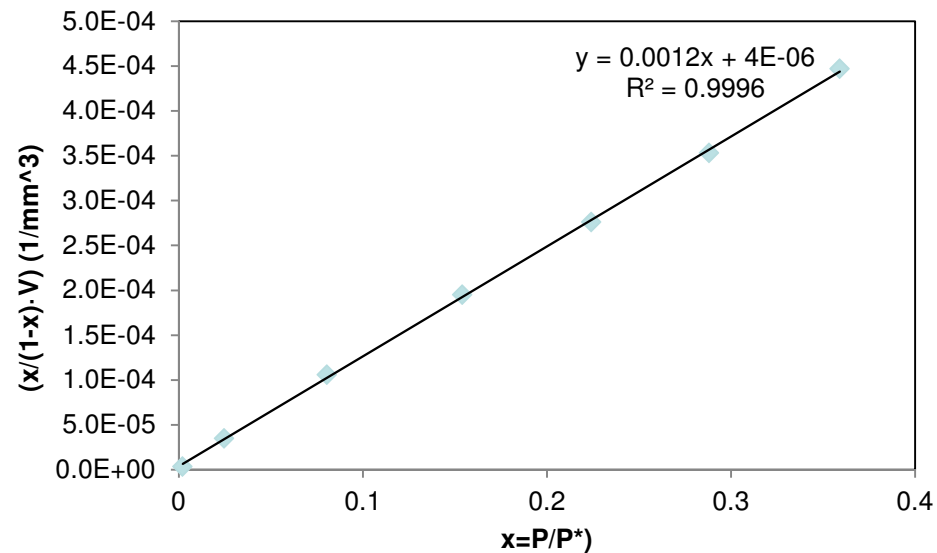
$$\frac{x}{(1-x)V} = \frac{(1-x+cX)}{c \cdot V_{\text{mon}}}$$

$$\frac{x}{(1-x)V} = \frac{1}{c \cdot V_{\text{mon}}} + \frac{(c-1)}{c \cdot V_{\text{mon}}} x$$

Es decir, representando $x/(1-x) \cdot V$ frente a x deberíamos obtener una línea recta y de la pendiente y la ordenada en el origen determinar c y V_{mon}

Con los datos experimentales podemos construir una tabla donde aparezcan los datos a ajustar

P(torr)	V(mm³)	x · 10³	[x/(1-x) · V] · 10⁴ (mm⁻³)
1.2	601	2.11	0.035
14.0	720	24.6	0.350
45.8	822	80.4	1.06
87.5	935	154	1.95
127.7	1046	224	2.76
164.4	1146	288	3.53
204.7	1254	359	4.47



El ajuste por mínimos cuadrados da:

$$\frac{x}{(1-x)V} = 3.981 \cdot 10^{-6} + 1.226 \cdot 10^{-3} x \quad R = 0.9998$$

La calidad del ajuste indica que la isoterma BET representa bien el proceso de adsorción estudiado. Comparando el ajuste con la forma linealizada de la isoterma llegamos a:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{c \cdot V_{\text{mon}}} &= 3.981 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 \\ \frac{c-1}{c \cdot V_{\text{mon}}} &= 1.226 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} c &= 310 \\ V_{\text{mon}} &= 810.5 \text{ mm}^3 \end{aligned}$$

La superficie del adsorbente puede obtenerse sabiendo el número de moléculas de adsorbato necesarias para recubrir la monocapa y el área de cada molécula (σ):

$$S = \sigma \cdot N_{\text{mon}}$$

N_{mon} se puede obtener a partir del volumen V_{mon} , teniendo en cuenta que este volumen se expresa en condiciones normales (273.15 K y 1 atm)

$$\begin{aligned} N_{\text{mon}} &= N_A \cdot n_{\text{mon}} = N_A \cdot \frac{PV_{\text{mon}}}{RT} = \\ &= 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \frac{1 \text{ atm} \cdot 810.5 \cdot 10^{-6} \text{ L}}{0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 273.15 \text{ K}} = 2.18 \cdot 10^{19} \end{aligned}$$

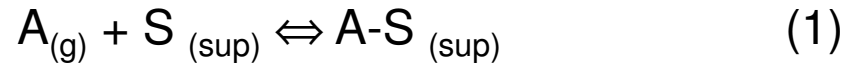
Quedando:

$$S = \sigma \cdot N_{\text{mon}} = 0.16 \cdot 10^{-18} \cdot 2.18 \cdot 10^{19} = 3.49 \text{ m}^2$$

AS9.- Los datos siguientes muestran las presiones de CO₂, en equilibrio con una muestra de carbón vegetal, necesarias para que el volumen de gas adsorbido (corregido a 1 atm y 0 °C) sea 10.0 cm³. Calcule la entalpía de adsorción para este recubrimiento parcial.

T/K	200	210	220	230	240	250
P/Torr	30.0	37.1	45.2	54.0	63.5	73.9

Tenemos un proceso de adsorción que puede venir representado por el equilibrio:



En general, la constante de equilibrio viene relacionada con la entalpía normal del proceso a través de la ecuación de van't Hoff:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right) = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (2)$$

Si se cumple la isoterma de Langmuir podemos relacionar la entalpía de adsorción con la variación de la presión necesaria para alcanzar cierto grado de recubrimiento con la temperatura:

$$KP = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (3)$$

Tomando logaritmos neperianos y haciendo después la derivada respecto a T, manteniendo θ constante:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_{\theta} + \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{\theta} = 0 \quad (4)$$

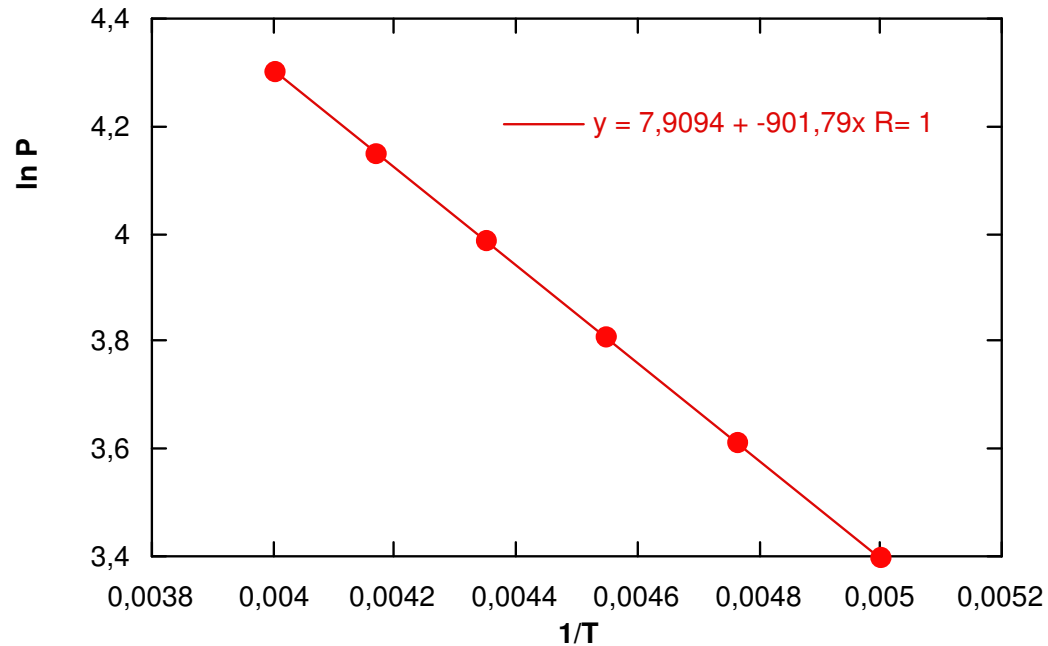
por lo que, sustituyendo en la ecuación (2), nos queda:

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{\theta} = -\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_{\theta} = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}^0}{RT^2} \quad (5)$$

Donde ΔH_{ads} es la entalpía isostérica (a θ constante) de adsorción. El tratamiento de los datos (P frente a T) es más sencillo si transformamos esta expresión recordando que $d(1/T) = -dT/T^2$. De esta forma la ecuación (5) queda

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial 1/T}\right)_{\theta} = \frac{\Delta H_{\text{ads}}^0}{R} \quad (6)$$

Es decir, que la pendiente de una representación del logaritmo neperiano de la presión frente a $1/T$ nos dará el valor de la entalpía isostérica dividido por la constante R ($8,31451 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$). Haciendo dicha representación y ajustando por mínimos cuadrados se obtiene la línea recta que aparece en la siguiente figura:



Así pues, del ajuste por mínimos cuadrados, la derivada del Ln P frente a 1/T (pendiente de la recta) es de -901.79 (en Kelvin):

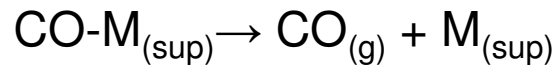
$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial 1/T} \right)_\theta = \frac{\Delta H_{\text{ads}}^0}{R} = -901.79 \quad \text{K}$$

Y la entalpía queda:

$$\Delta H_{\text{ads}}^0 = -901.79(\text{K}) \cdot 8.31451(\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) = -7498(\text{Jmol}^{-1}) \cong -7.5(\text{KJmol}^{-1})$$

AS10.- Para el CO adsorbido no disociativamente sobre el plano (111) del Iridio metálico, $A_{\text{des}} = 2.4 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ y $E_{\text{a,des}} = 151 \text{ kJ/mol}$. Calcule el tiempo de vida media del CO quimiadsorbido sobre Ir(111) a 300 K.
¿Cuál sería su valor si $E_{\text{a,des}} = 15.1 \text{ kJ/mol}$?

El proceso de desorción será:



Si es un proceso elemental, la velocidad se escribirá:

$$v_{\text{des}} = k_{\text{des}} \cdot N\theta$$

Se trata de una cinética de primer orden por lo que el tiempo de vida media de la especie adsorbida será:

$$\tau = \frac{\ln 2}{k_{\text{des}}}$$

Y de acuerdo con la ecuación de Arrhenius la cte de velocidad será:

$$k_{\text{des}} = A_{\text{des}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{a,des}}}{RT}}$$

Con los datos del problema la constante de velocidad y el tiempo de vida media valen:

$$\text{Si } E_{\text{a,des}} = 151 \text{ kJ/mol} \Rightarrow k_{\text{des}} = 1.228 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1} \Rightarrow \tau = 5.66 \cdot 10^{11} \text{ s}$$

$$\text{Si } E_{\text{a,des}} = 15.1 \text{ kJ/mol} \Rightarrow k_{\text{des}} = 5.632 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} \Rightarrow \tau = 1.23 \cdot 10^{-12} \text{ s}$$