

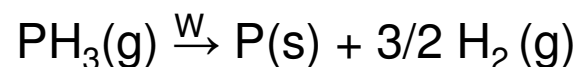
Problemas de Catálisis Heterogénea

Química Física Avanzada

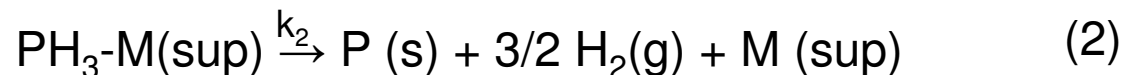
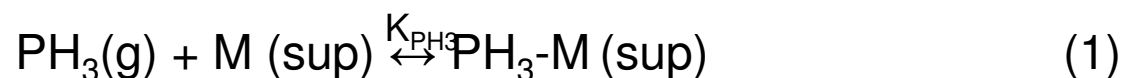
Iñaki Tuñón 2010/2011

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.

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

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:

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

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

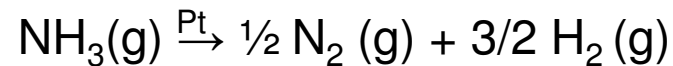
$$P_{\text{PH}_3} \downarrow \quad v = \frac{k_2 K_{\text{PH}_3} P_{\text{PH}_3}}{1 + K_{\text{PH}_3} P_{\text{PH}_3}} \approx \frac{k_2 K_{\text{PH}_3} P_{\text{PH}_3}}{1} = k' \cdot P_{\text{PH}_3} \text{ orden uno}$$

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

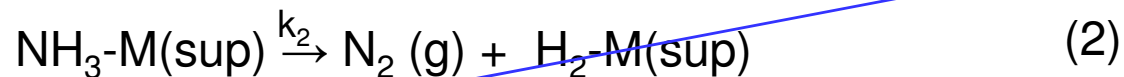
CH.2. En algunas reacciones catalíticas, los productos se pueden adsorber más fuertemente que el gas reaccionante. Este es el caso de la descomposición catalítica del amoníaco sobre platino a 1000 °C. Como primer paso del análisis cinético de este proceso, muestre que la velocidad de descomposición del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

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

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:

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

CH.3. Resuelva la ecuación de velocidad para la descomposición catalítica de amoniaco 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 amoniaco, debe dar una línea recta a partir de la cual se puede determinar k_c .

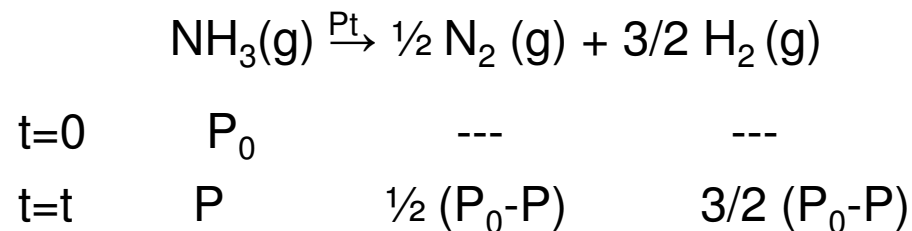
Compruebe la ecuación a partir de los datos siguientes y obtenga k_c para la reacción.

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

Para ajustar los datos de la tabla necesitamos integrar la ecuación de velocidad obtenida en el problema anterior. Esta ecuación diferencial no puede integrarse directamente porque en ella aparecen 3 variables: la presión de amoniaco, 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:



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 $G(t)$

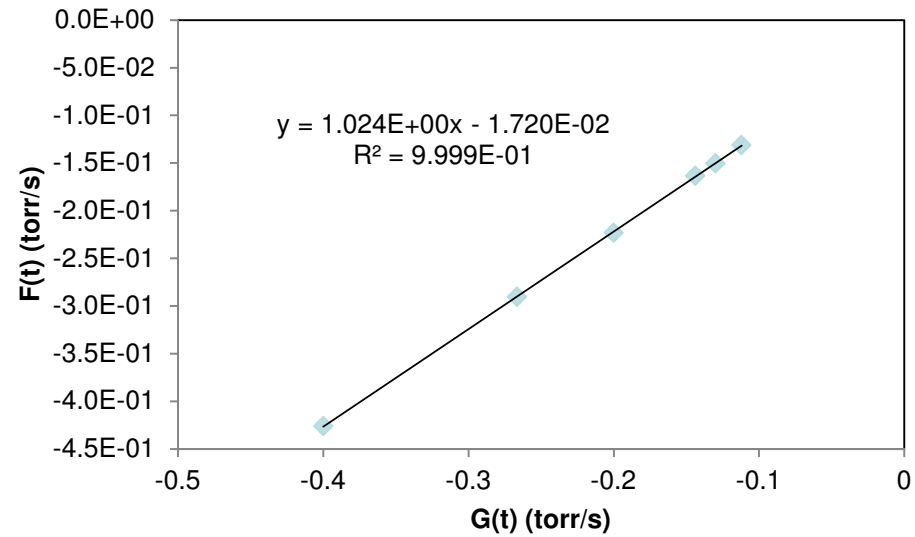
$$-\left(P_0 \cdot \ln \frac{P}{P_0}\right) = -(P - P_0) + k'_c \cdot t$$

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

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

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

t(s)	P (torr)	F(t)·10³ (torr/s)	G(t) (torr/s)
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:

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

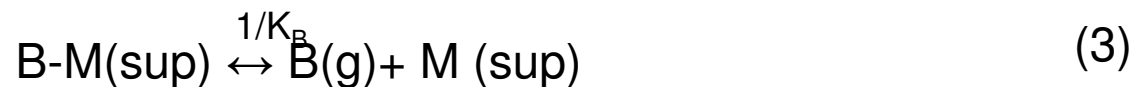
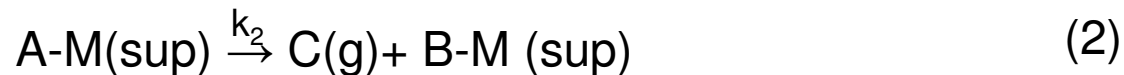
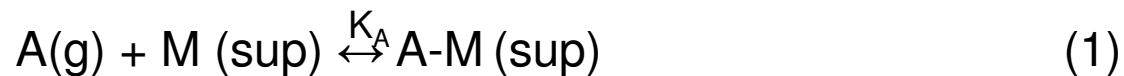
$$k_c = \frac{3}{2} 0.0172 \text{ torr}\cdot\text{s}^{-1} = 0.0258 \text{ torr}\cdot\text{s}^{-1}$$

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.

Para que haya catálisis heterogénea es necesario que se produzca la adsorción de alguno de los reactivos, en este caso del único que hay A , Por otra parte nos dicen que el producto C no se adsorbe, pero el B sí que debe adsorberse porque aparece en la ley de velocidad. Por lo tanto podemos proponer el siguiente mecanismo:



Suponiendo que la etapa (2) es la lenta, la velocidad de la reacción podrá escribirse como:

$$v = k_2 \theta_A \quad (4)$$

Suponiendo que la etapa (2) es la lenta, las etapas (1) y (3) (adsorción/desorción) estarán en equilibrio, con lo que la fracción de centros ocupados por A vendrá dada por la isoterma de Langmuir (en este caso correspondiente a la adsorción competitiva de A y B):

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (5)$$

Sustituyendo (5) en (4) la velocidad queda:

$$v = k_2 \theta_A = \frac{k_2 K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (6)$$

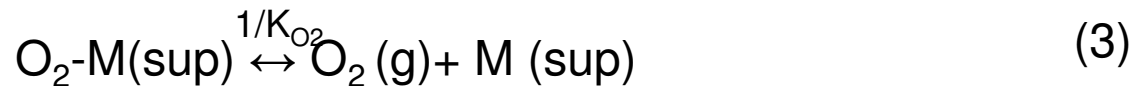
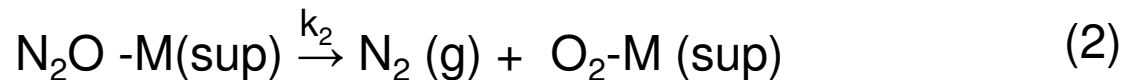
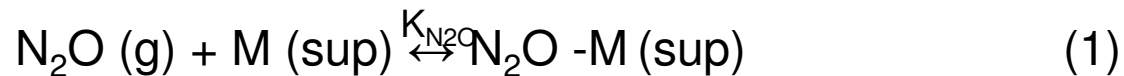
Asumiendo que la adsorción de B es más fuerte que la de A $K_B P_B \gg K_A P_A$ y la ecuación (6) quedaría:

$$v = -\frac{dP_A}{dt} = \frac{k_2 K_A P_A}{1 + K_B P_B} = \frac{k_c P_A}{1 + K_B P_B}$$

CH.5. En la descomposición del óxido de nitrógeno N_2O , sobre Pt a $750^\circ C$, 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 N_2O).

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

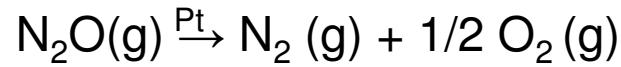
Esta reacción responde al mecanismo propuesto en el ejercicio anterior:



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

$$-\frac{dP_{N_2O}}{dt} = \frac{k_c P_{N_2O}}{1 + K_{O_2} P_{O_2}}$$

Esta ecuación no la podemos integrar directamente porque hay tres variables, aunque las presiones de reactivo y de oxígeno vienen ligadas por una relación estequiométrica:



t=0	P_0	---	---
t=t	P	$(P_0 - P)$	$1/2 (P_0 - P)$

Con esta relación y llamando P a la presión de N₂O la ecuación cinética queda:

$$-\frac{dP}{dt} = \frac{k_c P}{1 + \frac{1}{2} K_{\text{O}_2} (P_0 - P)} = \frac{k_c P}{1 + K' (P_0 - P)} \quad , K' = \frac{K_{\text{O}_2}}{2}$$

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

$$\begin{aligned} \frac{[1 + K'(P_0 - P)]}{P} dP &= -k_c dt \\ \int_{P_0}^P \left[\frac{(1 + K'P_0)}{P} - K' \right] dP &= -\int_0^t k_c dt \\ [(1 + K'P_0) \ln P - K'P]_{P_0}^P &= -k_c [t]_0^t \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

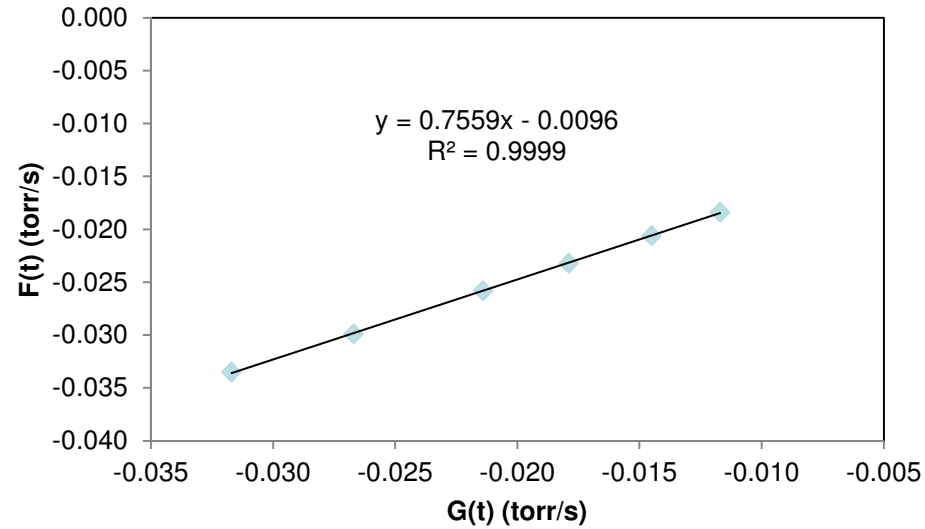
Introduciendo F(t) y G(t) quedaría:

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

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:

t(s)	P (torr)	F(t) (torr/s)	G(t) (torr/s)
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

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

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

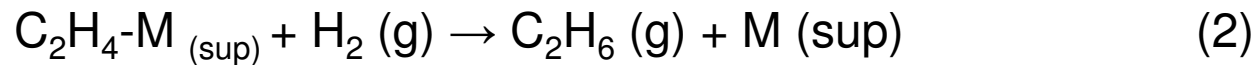
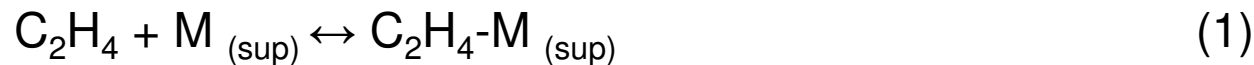
CH.6. Se estudió experimentalmente la reacción $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ sobre un catalizador de níquel, proponiéndose como etapa controlante la reacción del etileno adsorbido con el hidrógeno en fase gas. Los resultados cinéticos obtenidos se relacionaron según la siguiente expresión (con T en K):

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

- ¿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:

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

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

Y dividiendo la segunda relación por la primera:

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

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:

$$\text{Arrhenius} \quad \frac{\partial \ln k}{\partial T} = \frac{E_a}{RT^2} \Rightarrow k = A_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

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

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:

$$k_{cat} = A_{cat} \cdot e^{-\frac{E_{a,cat}}{RT}} = A_0 \cdot e^{-\frac{E_{a,2}}{RT}} \cdot C \cdot e^{-\frac{\Delta H_{ads}^0}{RT}}$$

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

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:

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

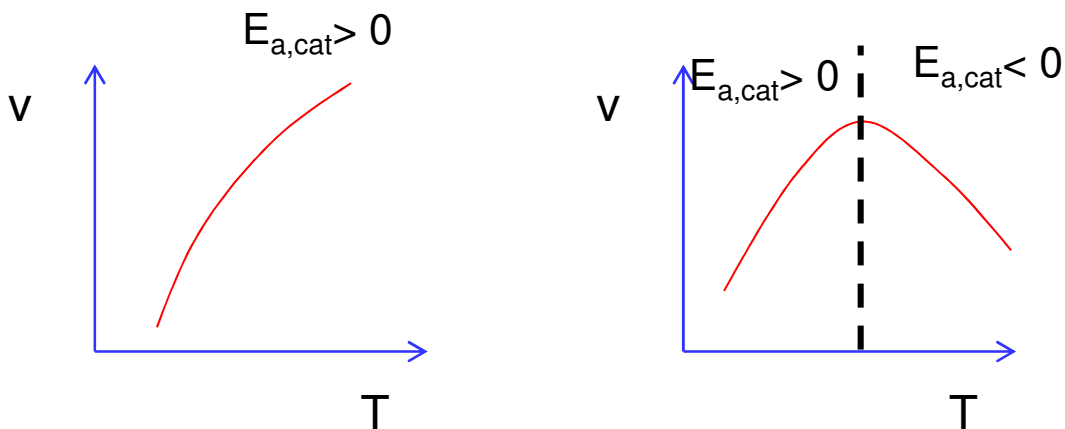
Es decir, que en función de la T la energía de activación del proceso catalítico vendrá comprendida entre los límites:

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

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

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:

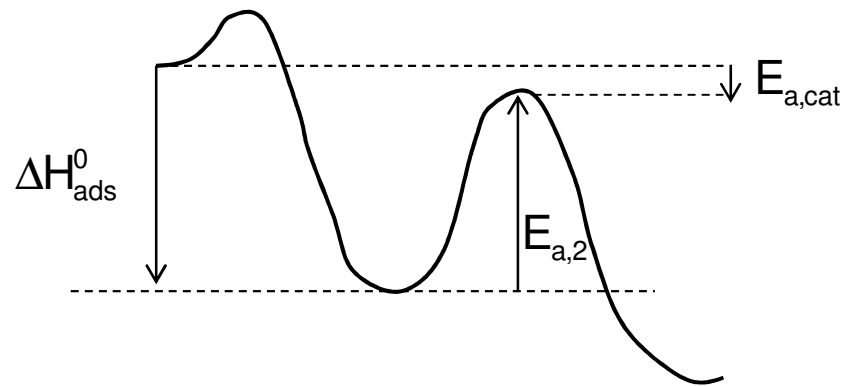


Es decir, que en algunos catalizadores, al aumentar la T la energía de activación llega a ser negativa. De acuerdo con el apartado anterior eso puede pasar si:

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

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.

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:

a) 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.

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.

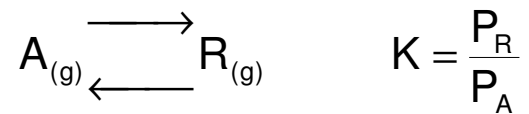
c) Repita el apartado b) a temperaturas altas y calcule la energía de activación.

d) Explique por qué hay alteraciones de la etapa controlante al variar las temperaturas.

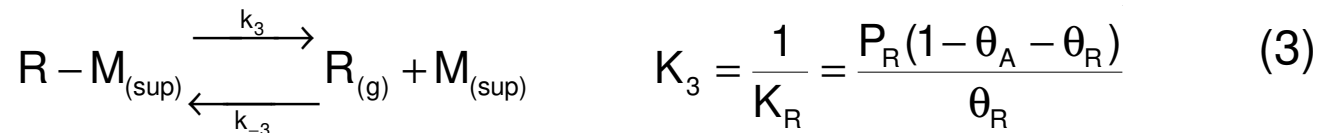
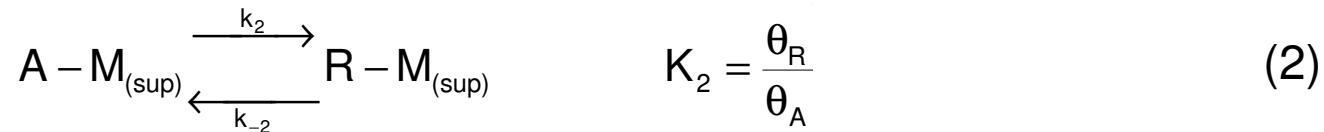
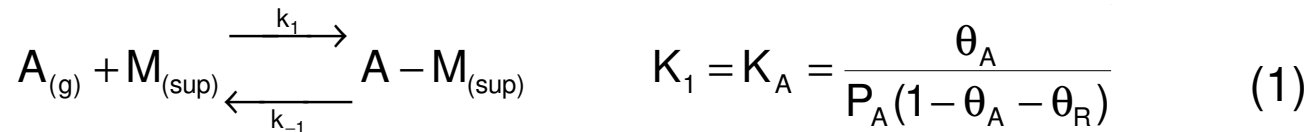
e) ¿Qué ocurriría a una temperatura de 540 °C?

T (°C)	P(atm)	v_0 (mol/h g _{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 ls 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.

$$K_2 = \frac{\theta_R}{\theta_A} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \Rightarrow \theta_R = \frac{K_R P_R}{1 + K_R P_R + \frac{K_R}{K_2} P_R} \quad (5)$$

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

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 $\theta_A=0$

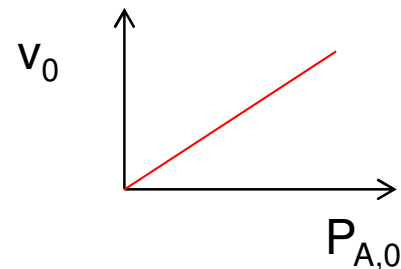
Con lo que al sustituir en la ecuación de velocidad (4) obtendríamos una velocidad inicial igual a:

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

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.

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

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)

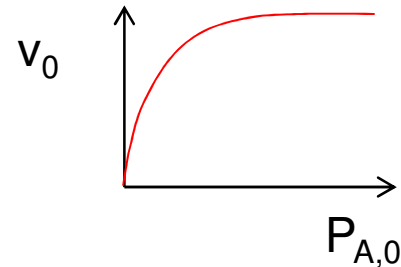
Lógicamente si $P_R=0$, como la etapa (3) está en equilibrio $\theta_R=0$. A la misma conclusión llegamos sustituyendo en la ecuación (9). Sin embargo, el razonamiento ya no es válido para la fracción de recubrimiento de A, ya que ahora la etapa (2) NO está en equilibrio, y aunque los productos sean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

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

$$K_2 = \frac{\theta_R}{\theta_A} \quad \theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_2 K_A P_A} \quad (14)$$

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

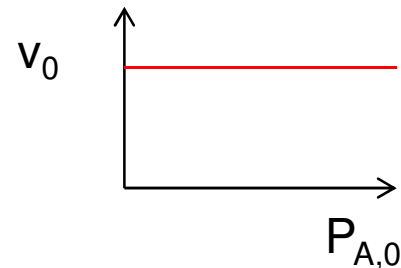
Así, que para obtener la ley de velocidades iniciales no hay más remedio que sustituir (14) y (13) en (12) y hacer nula la presión de R:

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

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

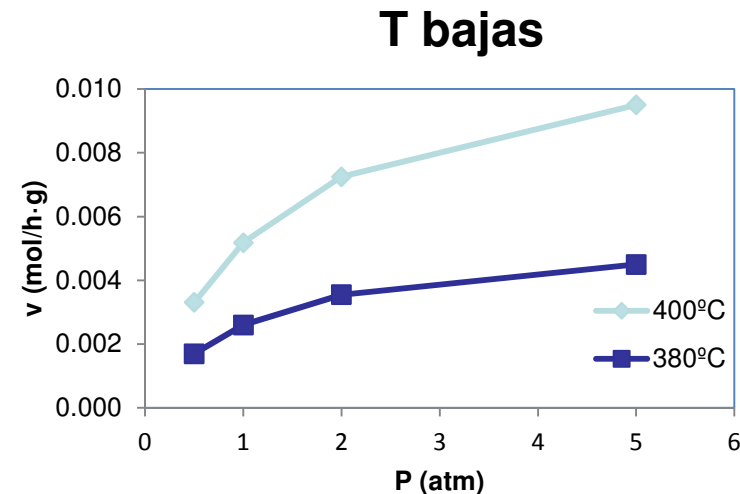
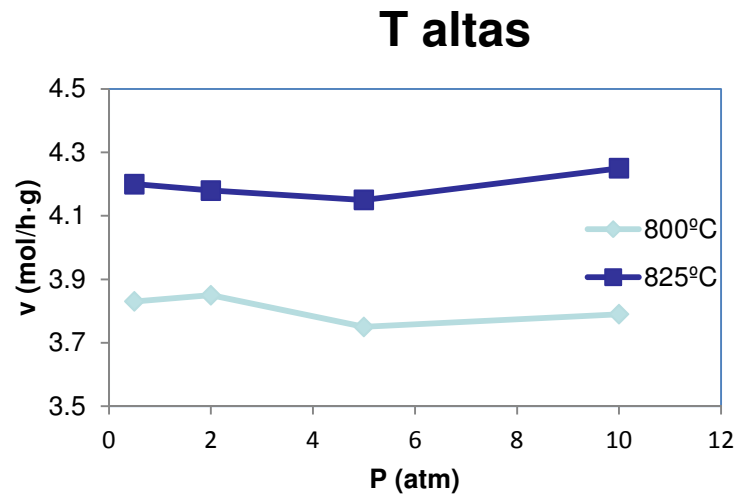
$$v_o = k_3 \frac{K_2 \cdot K_A \cdot \frac{1}{K_R} P_{A,0}}{\frac{1}{K_R} + K_A \cdot \frac{1}{K_R} P_{A,0} + K_2 K_A \cdot \frac{1}{K_R} P_{A,0}} \approx k_3 \frac{K_2 \cdot K_A \cdot \frac{1}{K_R} P_{A,0}}{K_2 K_A \cdot \frac{1}{K_R} P_{A,0}} = k_3 \quad (14)$$

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

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

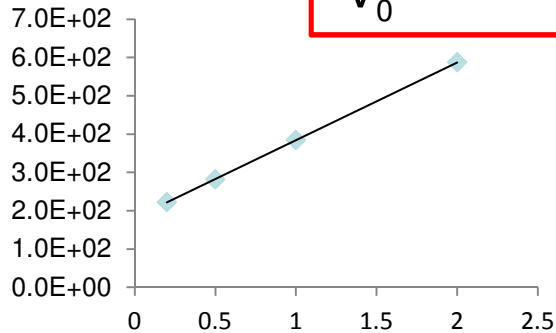
Podemos obtener k_2 y K_A ajustando los datos experimentales. Para ello conviene linealizar la expresión de la velocidad. Tomando el inverso de cada lado de la igualdad:

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

Ajustando los datos experimentales ($1/v_0$ vs $1/P_{A,0}$) obtenidos a cada una de las dos T se obtienen las siguientes expresiones:

T = 653.15K

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

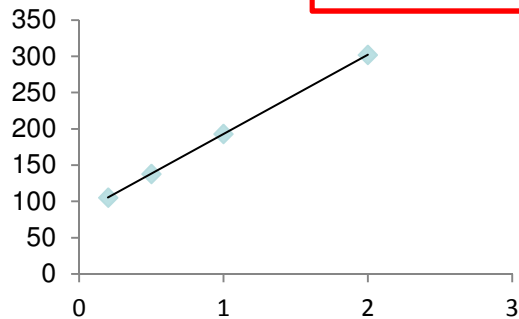


De esta expresión obtenemos comparando con (15):

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

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:

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

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).

