

1.- La molécula de hidrógeno (H_2) reacciona con un átomo de cloro (Cl) para dar $ClH + H$ a $T=500$ K pasando a través de un estado de transición lineal. Para este sistema:

a) Calcular la función de partición molecular electrónica de reactivos y estado de transición a 500 K. Téngase en cuenta que el átomo de cloro neutro posee un estado electrónico fundamental $^2P_{3/2}$ y un estado excitado de baja energía $^2P_{1/2}$ a 881 cm^{-1} y que el estado de transición posee un electrón desapareado.

b) Calcular la constante de velocidad para dicha reacción sabiendo que la diferencia de energía entre los niveles fundamentales del estado de transición y los reactivos es de 4.9 kcal/mol

Datos:

	Cl	H_2	T. (Cl—H—H)
M (g/mol)	35.5	2.0	37.5
B (s^{-1})	---	$1.823 \cdot 10^{12}$	$1.888 \cdot 10^{11}$
$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	---	4400	1360; 540; 540*

*excluida la coordenada de reacción

2.- Los siguientes datos corresponden a la adsorción de un gas sobre 1.0 gramo de carbón vegetal a 250 K. Comprueba si el modelo de Langmuir es adecuado para describir el proceso de adsorción, utilizando un ajuste lineal de $1/V$ vs $1/P$ [$1/V = (1/K \cdot V_{\text{mon}}) \cdot (1/P) + 1/V_{\text{mon}}$] y otro, también lineal, de P/V vs P (obtenido tras multiplicar la relación anterior por $P \rightarrow (P/V) = 1/K \cdot V_{\text{mon}} + (1/V_{\text{mon}}) \cdot P$). Realiza también un ajuste no lineal de V vs P (en concreto usando la función $y=ax/(1+bx)$ (siendo $y=V$ y $x=P$; $a=K \cdot V_{\text{mon}}$ y $b=K$) utilizando por ejemplo el Kaleidagraph o la función Solver en el Excel). Podéis encontrar un tutorial sobre el cómo utilizar la función Solver de Excel en la dirección web:

http://www.uv.es/qflab/2009_10/pages/m_didactico/mdidactico_c.html

P/torr	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
V(C.N.)/mL	12.40	19.70	25.71	31.20	33.33

Comparad los valores obtenidos para la constante de adsorción y el volumen de gas necesario para formar una monocapa en cada uno de los ajustes

3.- El catalizador de un coche cumple dos funciones fundamentalmente: eliminar el monóxido de carbono y los óxidos de nitrógeno que aparecen como productos secundarios de la combustión de la gasolina.

i) ¿Qué es la gasolina? ¿Qué es el octanaje de la gasolina? ¿Por qué es importante?

ii) Describe cómo funciona el catalizador de un coche. ¿Qué tipo de compuestos se utilizan? ¿Qué reacciones catalizan? ¿Dónde y cómo se sitúa el catalizador? ¿Por qué pueden perder efectividad los catalizadores de coches?

4. Se estudió experimentalmente la reacción de hidrogenación de etileno sobre un catalizador de níquel: $C_2H_4(g) + H_2(g) \leftrightarrow C_2H_6(g)$.

Partiendo de reactivos puros se midió la velocidad inicial v_0 (con unidades de $atm\ s^{-1}g^{-1}$) en función de la presión de etileno P (en atm), manteniéndose constante la presión de hidrógeno a 2,5 atm. Los resultados, a dos temperaturas distintas, se ajustaron de la siguiente forma:

$$T=300^\circ C \quad \frac{1}{v_0} = \frac{25,51}{P} + 28,57$$

$$T=360^\circ C \quad \frac{1}{v_0} = \frac{17,11}{P} + 3,20$$

4.1. Considerando que el hidrógeno reacciona sin disociación ni adsorción y que la adsorción del producto es despreciable, determinar las expresiones de la velocidad inicial en función de las presiones de reactivos en el caso de que la etapa controlante sea la adsorción de etileno o la reacción superficial. Comparando con los datos experimentales, determinar cuál es la etapa limitante y los valores de las constantes que aparezcan en las ecuaciones cinéticas a las dos temperaturas de trabajo.

4.2. ¿Cuál será la energía de activación de la reacción global en los límites de temperaturas muy altas y muy bajas?

Soluciones:

1. a) $q_{ele}(Cl)=4.16$, $q_{ele}(H_2)=1$, $q_{ele}(ET)=2$; b) $1.25 \cdot 10^5\ m^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$

2. no lineal $K=0.122\ torr^{-1}$, $V_{mon}=61.5\ mL$, $R=0.998$; $1/V$ vs $1/P$ $K=0.135\ torr^{-1}$, $V_{mon}=57.8\ mL$, $R=0.998$; P/V vs P $K=0.126\ torr^{-1}$, $V_{mon}=60.5\ mL$, $R=0.995$

4.1. controlada por reacción. $T=573K$ $k_2=0.014\ s^{-1}g^{-1}$; $K_1=1.12\ atm^{-1}$

$T=633K$ $k_2=0.125\ s^{-1}g^{-1}$; $K_1=0.187\ atm^{-1}$

4.2. T alta $E_a=20.07\ kJ/mol$; T baja $E_a=110.04\ kJ/mol$