

1. En un recipiente de 1L a 298 K se introduce una cierta cantidad de adsorbente sólido. Si la constante de adsorción es de 0.8 atm^{-1} ,

1.1. ¿qué presión de gas será necesaria para que la fracción de recubrimiento alcance el 50%?

1.2. Si el volumen necesario para cubrir la monocapa es de 250 cm^3 (en condiciones normales), ¿qué tanto por ciento del gas total se encuentra adsorbido cuando el recubrimiento sea del 50%?

2.- La reacción entre $\text{NO}(\text{g})$ y $\text{CO}(\text{g})$ para dar $\text{N}_2(\text{g})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$ está catalizada por una superficie sólida de Rodio. Sabiendo que la etapa lenta es la reacción, que la adsorción del NO es condición necesaria para que tenga lugar la reacción y que los productos no se adsorben significativamente:

2.1. 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 $v = k' P_{\text{NO}}/P_{\text{CO}}$

2.2. Se cambia de catalizador, utilizando uno en el que no hay adsorción significativa de CO. ¿Cuál será el orden cinético total en el límite de muy bajas temperaturas?

3.- Un electrómetro capilar está formado por un capilar de vidrio de radio 0,1 mm relleno de mercurio, un electrodo de referencia no polarizable y una disolución electrolítica. La altura máxima que alcanza el mercurio en el capilar a 298 K es de 6,39 cm cuando la diferencia de potencial aplicada es de -0,8 V. Sabiendo que la capacidad superficial del electrodo de mercurio es aproximadamente constante e igual a $0,32 \text{ Fm}^{-2}$:

3.1. Determine la densidad superficial de carga y la altura que alcanzará el mercurio en el capilar cuando el potencial aplicado sea igual a -0,5 V. Utilice para ello el modelo de doble capa difusa.

3.2. Sabiendo que la disolución contiene un único electrolito de tipo 1:2, calcule la concentración molar de la sal.

4. La reacción de isomerización en fase gaseosa $\text{A}(\text{g}) \leftrightarrow \text{B}(\text{g})$ viene catalizada por un determinado sólido. Se sabe que la etapa de reacción es lenta, elemental y reversible y que B no se adsorbe en dicho sólido

4.1 Deducir una expresión para la velocidad de reacción en función de las presiones de A y de B. Deducir igualmente una expresión para la velocidad inicial en función de la presión inicial de A.

4.2 La tabla siguiente muestra los valores de velocidades iniciales obtenidos en función de la presión inicial de A a dos temperaturas diferentes. Deducir los valores de las constantes cinéticas y de equilibrio que aparecen en la expresión de la velocidad a dichas temperaturas

$P_{\text{A},0} \text{ (atm)}$	$v_0 \text{ (mol/h}\cdot\text{g)}$	
	T=400 K	T=500 K
0.1	$1.06 \cdot 10^{-3}$	$8.88 \cdot 10^{-4}$
0.2	$1.51 \cdot 10^{-3}$	$16.55 \cdot 10^{-4}$
0.3	$1.77 \cdot 10^{-3}$	$23.22 \cdot 10^{-4}$
0.4	$1.93 \cdot 10^{-3}$	$29.09 \cdot 10^{-4}$

4.3 Calcula, a partir de la expresión de la velocidad inicial, cuál será la energía de activación de la reacción catalizada en los límites de altas y bajas temperaturas

5. Elegir, la única respuesta correcta para cada uno de los siguientes apartados.

5.1. El peso molecular promedio en peso (M_w) de un polímero es 384 660 y su índice de polidispersidad es 1,8. ¿Qué valores de los pesos moleculares promedios son correctos?

- a) $M_n = 213700$ y $M_z = 150\ 000$
- b) $M_n = 412\ 500$ y $M_z = 120\ 000$
- c) $M_n = 213700$ y $M_z = 547\ 000$
- d) $M_n = 25\ 000$ y $M_z = 547\ 000$

5.2. La temperatura de transición vítrea es aquella a la que:

- a) por encima de ella los termoestables son moldeables.
- b) el polímero se comporta de forma ideal.
- c) el polímero se presenta en estado fundido.
- d) es menor que la temperatura de fusión.

5.3. Se tienen dos muestras de un polímero con las siguientes características: Muestra 1 : $M = 6.650.000$ y $T_c = 85\ ^\circ\text{C}$; y Muestra 2: $M = 85.000$ y $T_c = 27\ ^\circ\text{C}$. Señalar la afirmación correcta:

- a) A $T > 27\ ^\circ\text{C}$ ambas muestras estarán precipitadas.
- b) A $T < 85\ ^\circ\text{C}$ ambas muestras estarán en disolución.
- c) A $T < 85\ ^\circ\text{C}$ comenzará a precipitar la muestra 1, mientras que la 2 permanecerá en disolución.
- d) A $T < 27\ ^\circ\text{C}$ comenzará a precipitar la muestra 2, mientras que la 1 permanecerá en disolución.

Soluciones:

1.1. $1.25\ \text{atm}$; 1.2. 14.4%

2.1. *Langmuir-Hinshelwood*; 2.2.. *orden global 1*

3.1. $\sigma = 0.096\ \text{C/m}^2$ $h = 6.17\ \text{cm}$; 3.2. $C = 0.0065\ \text{M}$

$$4.1. v_0 = \frac{k_2 K_A P_{A,0}}{1 + K_A P_{A,0}};$$

4.2. $400\ \text{K}$

$$k_2 = 2.67 \cdot 10^{-3}\ (\text{mol/h}\cdot\text{g})$$

$$K_A = 6.56\ (\text{atm}^{-1})$$

$500\ \text{K}$

$$k_2 = 1.20 \cdot 10^{-2}\ (\text{mol/h}\cdot\text{g})$$

$$K_A = 0.8\ (\text{atm}^{-1})$$

4.3. $-10\ \text{kJ/mol} \leq E_{a,\text{cat}} \leq 25\ \text{kJ/mol}$