

1. 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:

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

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

1.1. 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.

1.2. ¿Cuál será la energía de activación de la reacción global en los límites de presiones iniciales de etileno muy bajas y muy altas?

1.3. ¿Qué significado tiene una energía de activación negativa?

¿Cómo podría conseguirse, para esta reacción, una energía de activación negativa? ¿Cómo podría interpretarse una energía de activación negativa en esta reacción a partir del mecanismo de reacción propuesto?

2.- La reacción entre  $NO(g)$  y  $CO(g)$  para dar  $N_2(g)$  y  $CO_2(g)$  está catalizada por una superficie sólida de Rodio. Sabiendo 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  $v=k'P_{NO}/P_{CO}$

2.2 La energía de activación observada a partir de la ley experimental anterior es de 5 kcal/mol. Si la entalpía de adsorción del  $NO$  sobre el Rodio es de  $-20$  kcal/mol y la del  $CO$  vale  $-10$  kcal/mol ¿cuánto vale la energía de activación de la etapa de reacción?. Cambiando de catalizador ¿podría obtenerse un valor negativo para esta magnitud?. Justifícalo.

2.3 Deducir el orden cinético de la reacción en el límite de temperaturas altas.

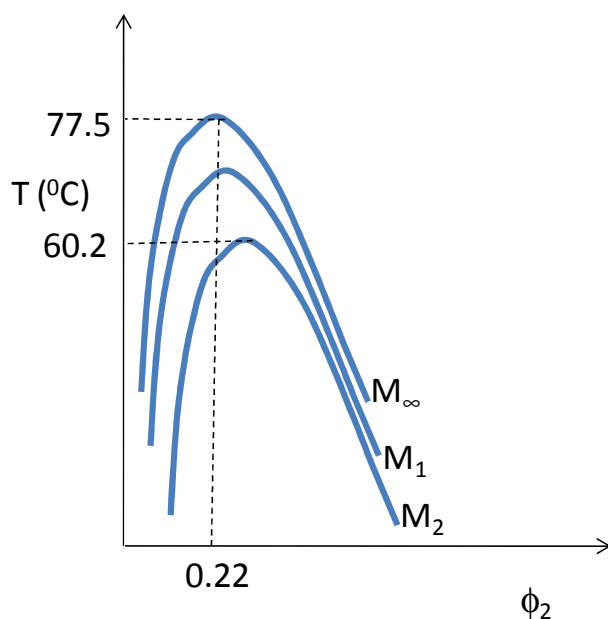
3.- Un electrómetro capilar está formado por un capilar de vidrio de radio 0,1 mm relleno de mercurio, un electrodo de referencia no polarizable y una disolución electrolítica. La altura máxima que alcanza el mercurio en el capilar a 298 K es de 6,39 cm cuando la diferencia de potencial aplicada es de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

a) 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.

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

4. La siguiente figura corresponde al diagrama de fases de mezclas disolvente-polímero de diferente grado de polimerización ( $M_2 < M_1 < M_\infty$ ). En base a esta figura contesta breve pero razonadamente a las siguientes cuestiones:

- ¿Qué nombre recibe la temperatura de  $77.5$  °C? ¿Qué significados tiene?
- ¿Es posible tener una única fase para cualquier concentración de polímero a la temperatura de  $72$  °C?
- Comente la siguiente afirmación: Una muestra de polímero de masa molecular  $M_2$  siempre dará lugar a un sistema inmiscible con este disolvente a  $T=55$ °C.
- Suponga que tenemos una muestra polidispersa del polímero. Explique cómo separaría las cadenas más pesadas ( $M > M_2$ ) utilizando el disolvente de la figura. Indique claramente la(s) temperatura(s) de trabajo.



Soluciones:

1.1. controlada por reacción.  $T=573K$   $k_2(s^{-1}g^{-1})=0.014$ ;  $K_1=1.12 atm^{-1}$   
 $T=633K$   $k_2(s^{-1}g^{-1})=0.125$ ;  $K_1=0.187 atm^{-1}$

1.2. Presiones bajas  $E_a=20.07$  kJ/mol; Presiones altas  $E_a=110.04$  kJ/mol

1.3. Con un catalizador tal que  $\Delta H_{ads} < E_{a,2}$

2.1. Langmuir-Hinshelwood; 2.2. 15 kcal/mol; 2.3. orden global 2

3.a)  $\sigma=0.096$  C/m<sup>2</sup>  $h=6.17$  cm

3.b)  $C=0.0065M$