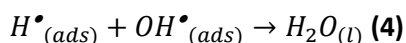
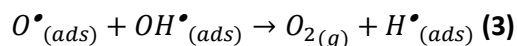
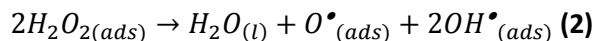
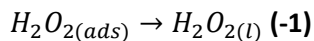
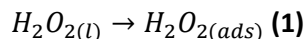


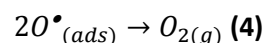
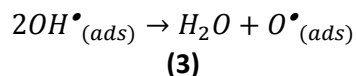
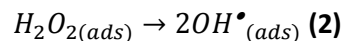
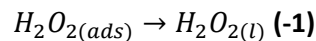
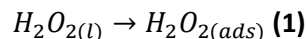
## Problema 1

La descomposición de agua oxigenada sobre nanopartículas recubiertas de platino es el principio activo de muchos limpiadores para lentes de contacto. Para este fenómeno se han propuesto dos mecanismos:

### Mecanismo I



### Mecanismo II



Experimentalmente se halla que a bajas concentraciones de  $H_2O_2 (l)$  la velocidad de descomposición es de orden 1 respecto del reactivo, mientras que a altas concentraciones la velocidad es constante.

- Obtenga las expresiones de la ley de velocidad para cada caso, suponiendo válido el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood y aclarando las aproximaciones realizadas. Indique cuál de ellos se ajusta a las observaciones experimentales.
- Para el mecanismo elegido y a bajas concentraciones de  $H_2O_2 (l)$ , escriba la energía de activación total en función de las energías de activación de los pasos elementales. ¿Cómo espera que sea la energía de activación del paso (4) en ambos mecanismos? ¿Por qué?
- Para la constante de velocidad a bajas concentraciones se obtuvo un valor de  $5.5 \times 10^{-4} M^{-1} s^{-1}$  a 298K, y de  $3.3 \times 10^{-4} M^{-1} s^{-1}$  a 293K. Determine la energía de activación experimental.
- ¿Cómo se modificaría la ley de velocidad del Mecanismo II si la adsorción fuese disociativa?

## Problema 2

Justifique las respuestas en todos los casos:

a) Calcule la entropía de activación de la descomposición unimolecular de biacetilo (butan2,3-diona) gaseoso sabiendo que el factor preexponencial de la reacción vale  $8,0 \cdot 10^{15} s^{-1}$  en el límite de alta presión. ¿Qué conclusiones saca del valor encontrado?

b) Se necesita una cierta concentración de biacetilo para desactivar la fluorescencia del naftaleno en agua en un 50 % a 298 K. ¿En glicerol se deberá usar una concentración mayor o menor para lograr el mismo resultado? Viscosidades a 298 K: agua,  $8,94 \cdot 10^{-4} Pa s$ ; glicerina,  $1,2 Pa s$ .

c) La curva corriente–potencial de un compuesto sobre un electrodo metálico medida con respecto al electrodo de calomel saturado es la que se muestra en la figura. Indique el proceso que controla la velocidad en A, en B y en la zona comprendida entre las dos líneas punteadas. Indique el signo del sobrepotencial en el punto que señala la flecha.

