

Tema 7. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea

Parte I

- 1. Estructura y composición de superficies sólidas**
- 2. Adsorción de gases sobre sólidos**
- 3. Isotermas de adsorción**
- 4. Velocidad de los procesos superficiales**

Parte II

- 5. Características de los fenómenos catalíticos**
- 6. Mecanismos de catálisis y energía de activación**
- 7. Características de la catálisis heterogénea**
- 8. Etapas de la catálisis heterogénea**
- 9. Mecanismos de catálisis heterogénea.**
- 10. Ejemplos de interés industrial**

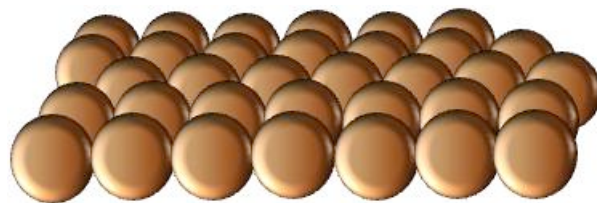
Bibliografía

PARTE I

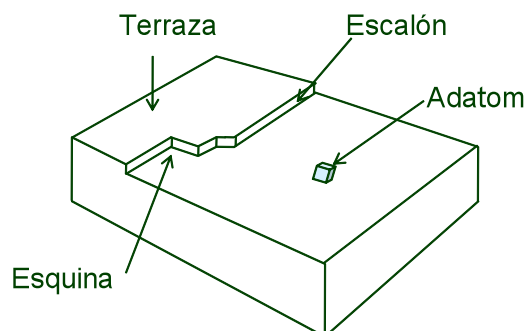
1. Introducción: Estructura y Composición de Superficies Sólidas

En el tema anterior nos hemos centrado en los fenómenos de superficie cuando la fase condensada es líquida y la otra fase es, normalmente, gaseosa. En este tema vamos a centrarnos en los fenómenos de superficie cuando la fase condensada es un sólido y la otra es, normalmente, una fase gaseosa.

Antes de comenzar el estudio de estos fenómenos, en concreto la adsorción y la reactividad (catálisis heterogénea) hemos de describir brevemente las superficies sólidas. Estas superficies presentan diferencias importantes respecto a su estructura. Normalmente podemos pensar en la superficie de un sólido como una estructura homogénea donde los átomos ocupan posiciones bien definidas y por tanto se repiten regularmente:



Sin embargo, esto corresponde a una situación ideal muy difícil de conseguir en la práctica. La superficie de un sólido puede estar llena de defectos debido al proceso de crecimiento del cristal o bien a procesos sufridos una vez formado. Estos defectos pueden clasificarse según su topología y la siguiente figura muestra algunos de ellos:



Estos defectos suelen ser importantes en el estudio de los procesos superficiales ya que los átomos implicados en ellos son más reactivos, al tener menos valencias cubiertas que el resto.

Además de sus defectos estructurales, a la hora de acercarnos al estudio de las superficies sólidas hemos de tener en cuenta cuál será la composición que vamos a encontrarnos. En condiciones normales, las partículas de gas bombardean continuamente la superficie del sólido cubriéndola rápidamente. La velocidad de este proceso puede calcularse usando la teoría cinética de gases. Así, el número de colisiones por unidad de área y unidad de tiempo es:

$$z_p = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle = \frac{P}{(2\pi m k_B T)^{1/2}},$$

tomando a 298,15 K el valor de:

$$z_p (\text{cm}^2 \text{s}^{-1}) = 2,034 \times 10^{21} \frac{P(\text{mmHg})}{\sqrt{M(\text{gmol}^{-1})}}$$

Para el aire a 1 atmósfera ($M = 29 \text{ g mol}^{-1}$) $z_p = 3 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, lo que significa que, puesto que $1 \text{ cm}^2 \approx 10^{15}$ átomos, cada átomo de la superficie es golpeado unas 10^8 veces por segundo.

Aun cuando sólo una pequeña fracción de las colisiones conduzca a adsorción, el tiempo que una superficie recién preparada permanece limpia es muy corto.

Una solución para mantener limpia la superficie es utilizar técnicas de vacío. Mediante un vacío típico, se consiguen presiones de $\approx 10^{-6}$ mm Hg, lo cual reduce la frecuencia de impacto sobre cada átomo a 1 cada 10 s. Mediante técnicas de ultravacío (UHV, ultra-high vacuum) se pueden alcanzar presiones de $\approx 10^{-11}$ mm Hg, es decir, un impacto por átomo de superficie cada 10^6 s (1 vez cada 10 días). En los aparatos de UHV la muestra se calienta a 200-300 °C durante horas para limpiar la superficie. La muestra puede ser una lámina, filamento o punta fina. La limpieza puede hacerse también por bombardeo con iones gaseosos acelerados.

2. Adsorción de gases sobre sólidos

Cuando una molécula de gas golpea una superficie sólida, puede rebotar o quedar fijada sobre la superficie, es decir, sufrir adsorción. En ese último caso a continuación, la molécula adsorbida puede difundirse (moverse) sobre la superficie, quedarse fija, sufrir una reacción química o disolverse en el interior del sólido (proceso conocido como absorción y del que es un conocido ejemplo el empleo de CaCl_2 anhidro como desecador: el agua de la atmósfera es adsorbida y a continuación absorbida para formar un hidrato). En este tema vamos a centrar nuestro estudio en el proceso de adsorción y a continuación los procesos de reacción (catálisis heterogénea) que pueden derivarse. Podemos definir el primero de estos procesos como:

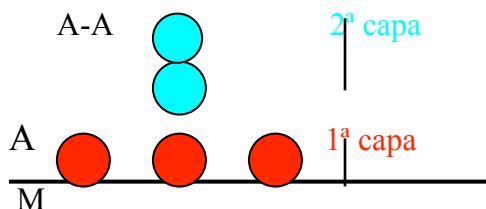
- adsorción: proceso de unión de una molécula procedente de otra fase sobre la superficie de un sólido.
- desorción: proceso inverso a la adsorción.

Podemos distinguir dos comportamientos límites de adsorción, fisisorción y quimisorción, aunque es frecuente observar comportamientos intermedios.

Adsorción física o fisisorción: las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals (interacciones dipolares, dispersión y/o inducción). Este hecho define todas las características propias de la fisisorción:

- i) es una interacción débil.
- ii) Es un proceso exotérmico (las fuerzas de van der Waals son atractivas) en el que los calores liberados, ΔH_{ads} (aprox. 20-40 kJ/mol) son semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida.
La energía liberada es adsorbida en forma de vibración por la red del sólido y $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ se puede medir por el aumento de temperatura de la muestra.
- iii) La molécula fisisorbida mantiene su identidad ya que la energía es insuficiente para romper el enlace aunque su geometría puede estar distorsionada.
- iv) La fisisorción es un proceso no específico ya que las fuerzas que intervienen no lo son y no existe una selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente.
En general, los gases muy polarizables son adsorbidos más fácilmente.

- v) La fisisorción se produce en multicapas. Sobre una capa de gas fisisorbida puede adsorberse otra. La ΔH_{ads} para la primera capa viene determinada por las fuerzas entre adsorbente (M) y adsorbato (A), mientras que la ΔH_{ads} para las capas siguientes depende de las interacciones A-A y por tanto es similar a la entalpía de condensación.



Adsorción química o quimisorción: fue propuesta por Langmuir en 1916. En este caso las moléculas de gas se mantienen unidas a la superficie formando un enlace químico fuerte. Este hecho define las características propias de la quimisorción:

- i) se trata de una interacción más fuerte que la fisisorción.
- ii) las entalpías de quimisorción son mucho mayores que las de fisisorción y del orden de las que se liberan en la formación de enlaces químicos, $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} = - (100-500) \text{ kJ/mol}$. Si en la quimisorción se produce formación y rotura de enlaces podrían esperarse valores de $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ tanto positivos como negativos (al igual que en las reacciones químicas ordinarias). Sin embargo, la quimisorción es exotérmica normalmente. La razón es que un proceso espontáneo requiere $\Delta G < 0$ y dado que la libertad de traslación del adsorbato se reduce, ΔS es menor que cero y necesariamente ΔH debe ser menor que cero. Puede haber excepciones si el adsorbato se disocia y/o tiene una movilidad elevada sobre la superficie. Ejemplo: el H_2 se adsorbe endotérmicamente sobre vidrio ya que aumenta la entropía

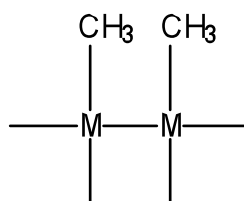
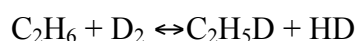
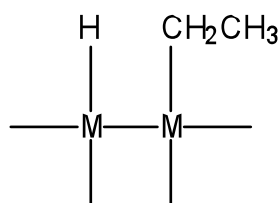
$$\text{H}_2 (\text{g}) \leftrightarrow 2\text{H}(\text{vid}) \quad \Delta S > 0$$
- iii) La quimisorción es específica. Por ejemplo el N_2 es quimiadsorbido a temperatura ambiente sobre Fe, W, Ca y Ti, pero no sobre Ni, Zn, Ag, Cu o Pb. El Au(s) quimisorbe O_2 , C_2H_2 y CO pero no H_2 , CO_2 o N_2 .

- iv) Dado que implica la formación de un enlace entre adsorbato y el adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque sólo una capa puede estar quimisorbida puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera.
- v) En general, la quimisorción implica la rotura y formación de enlaces, por lo que la molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura electrónica (enlaces) que en fase gaseosa.

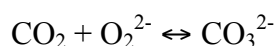
Algunos ejemplos de quimisorción son:

a) H_2 quimisorbido sobre metales: aparecen átomos de H enlazados a átomos metálicos que se pone en evidencia por el hecho de que los metales que quimisorben H_2 catalizan la reacción de intercambio $H_2 + D_2 \leftrightarrow 2HD$.

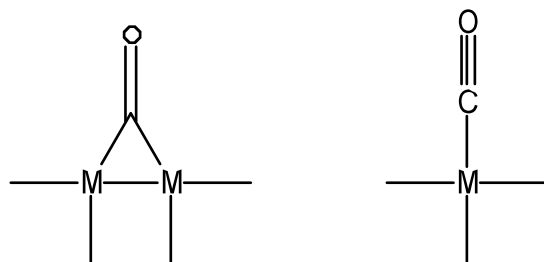
b) La quimisorción del C_2H_6 sobre metales se produce a través de la ruptura de un enlace C-H y, en menor extensión, por la rotura del enlace C-C, lo que se comprueba porque estos metales catalizan las reacciones de intercambio y de craqueo.



c) La quimisorción de CO_2 sobre óxidos metálicos se produce por formación de iones carbonato



d) El CO sobre metales puede formar dos tipos de enlace en función de la presión y del metal



Las especies que tienen pares de electrones no compartidos o enlaces múltiples pueden ser quimisorbidas sin disociar, por ejemplo: CO_2 , NH_3 , C_2H_4 .

3. Isotermas de adsorción

En el caso de los líquidos, la adsorción de una sustancia en la interfase se estudia a través de la variación de la tensión superficial con la concentración de tensioactivo:

$$d\gamma = -\Gamma_{2(1)}d\mu_2 \quad (1)$$

En el caso de los sólidos la tensión superficial no es una magnitud fácilmente determinable. Resulta mucho más sencillo medir directamente la cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada en función de la presión P del gas en equilibrio con el sólido.

¿Cómo se realiza esta medida experimentalmente?

Por lo dicho al principio del tema la superficie del sólido debe encontrarse inicialmente limpia, para lo que se calienta el sólido en alto vacío. Alternativamente puede evaporarse y recondensar el sólido en alto vacío, bombardear la superficie con iones o romper el cristal sólido en el vacío generando así una superficie limpia. El sólido se introduce entonces en un recipiente con una cantidad conocida de gas (a través de la presión por ejemplo) y se deja que se alcance el equilibrio.

¿Cómo conocer la cantidad adsorbida?

- por la diferencia de presión del gas en ausencia o presencia de la superficie
- por gravimetría
- desorción en flash: se calienta rápidamente la superficie, desorbiendo el gas y midiendo el aumento de la presión
- mediante trazadores radiactivos

- métodos de flujo: se hace circular un gas y se determina la diferencia entre lo que entra y lo que sale.

Repetiendo el experimento a distintas presiones se obtienen datos de cantidad de gas adsorbido frente a la presión en equilibrio a una temperatura dada. Estos datos de cantidad de gas adsorbido frente a la presión de gas que queda en equilibrio tomados a una misma temperatura constituyen la **Isoterma de adsorción**. En las isotermas de adsorción de sólido se representa la presión de gas en equilibrio (P) en el eje X, mientras que en el eje Y se representa la cantidad adsorbida. Esta magnitud puede darse de diferentes formas:

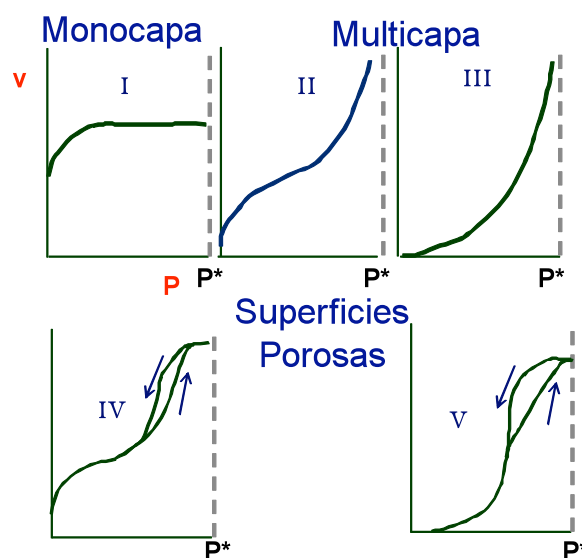
- moles adsorbidos/gramos de adsorbente (n/m).
- Volumen de gas adsorbido/gramos de adsorbente (v), que es proporcional a la cantidad anterior

$$v = \frac{V}{m} = \frac{nRT}{mP} = \frac{RT}{P} \frac{n}{m};$$

(por cuestiones históricas el volumen suele expresarse como

el volumen que ocuparía el gas adsorbido si estuviese en condiciones normales T=273,15 K, P= 1 atm).

Con muy pocas excepciones las isotermas experimentales pueden clasificarse en cinco tipos de acuerdo con S. Brunauer



Antes de entrar en la descripción de cada una de ellas, hemos de darnos cuenta que las isotermas se detienen cuando se llega a la presión de vapor (P^* en la figura). A esta presión, cualquier pequeño aumento en la cantidad de gas produciría su condensación, aumentando entonces verticalmente la cantidad de gas “adsorbida” sobre el sólido (la presión en equilibrio sería siempre igual).

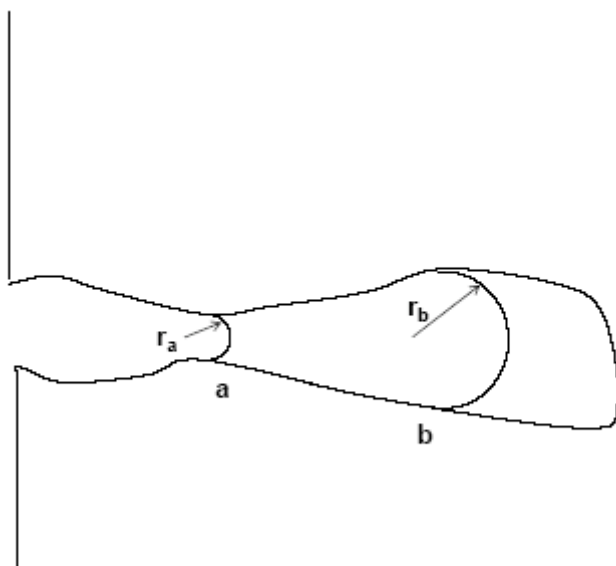
Tipo I: denominado isoterma de Langmuir, corresponde a una adsorción en monocapa. La cantidad adsorbida aumenta con P hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa. Es la isoterma característica de un proceso únicamente de quimisorción.

Tipo II: es indicativo de una adsorción física en multicapa. El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa, que tiene en este caso una constante de formación mayor que para el resto de capas (la entalpía de formación de la primera capa es más negativa que para el resto de capas). Al seguir aumentando la presión se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de otras más.

Tipo III: corresponde también a una adsorción física en multicapas pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes (no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa y del resto).

Tipos IV y V: corresponde a adsorción en multicapas sobre materiales porosos. Difieren del Tipo II y III por la presencia de una rama horizontal (saturación) y un ciclo de histéresis (las curvas de adsorción y desorción difieren). El ciclo de histéresis es debido a la condensación por la forma irregular de los capilares. Supongamos un capilar según la figura siguiente con un diámetro variable. El sitio donde primeramente aparece la condensación capilar será donde, de acuerdo a la ecuación de Kelvin, el radio sea menor, es decir en **a**. El poro queda taponado, pero al aumentar la presión, este tapón es empujado hacia dentro, se igualan las presiones en todo el capilar y vuelve a aparecer condensación en **a** y en aquellos otros puntos que les corresponda según la ecuación de Kelvin. Este proceso de equilibrio tendrá lugar hasta que el capilar este lleno. En cambio para la desorción el proceso es completamente diferente. Supongamos que el capilar se ha vaciado hasta **a** y tenemos una P de equilibrio según la ecuación de Kelvin. A esta presión debería haberse ya evaporado el líquido situado en el punto **b**, ya que el radio es mayor. Sin embargo, el sitio por donde puede evaporarse el líquido es por **a**.

Pero en **a** la presión de vapor es menor ($r_a < r_b$) y, por consiguiente, no habrá evaporación. Así, hasta que la presión exterior disminuya al valor apropiado no se producirá el vaciado de golpe de todo el capilar. El proceso de desorción no es de equilibrio mientras que el de adsorción si, de ahí la histéresis.

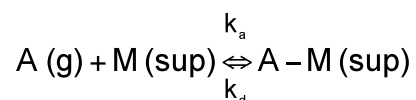


3.1. Isoterma de Langmuir

En 1918 I. Langmuir dedujo la isoterma Tipo I empleando un modelo simplificado de la superficie de un sólido:

- La superficie proporciona un cierto número de posiciones para la adsorción y todas son equivalentes
- sólo se adsorbe una molécula sobre cada posición
- su adsorción es independiente de la ocupación de las posiciones vecinas (las moléculas adsorbidas no interaccionan entre si).

El proceso dinámico de adsorción se puede plantear como:



k_a : contante de velocidad para la adsorción

k_d : constante de velocidad para la desorción.

Para expresar el grado de extensión de la adsorción se introduce la fracción de recubrimiento q . Teniendo en cuenta que sobre cada posición sólo puede adsorberse una molécula:

$$\theta = \frac{\text{n}^\circ \text{ moléculas adsorbidas}}{\text{n}^\circ \text{ posiciones adsorción}} = \frac{\text{n}^\circ \text{ posiciones ocupadas}}{\text{n}^\circ \text{ posiciones adsorción (N)}} \quad (2)$$

donde N es el número total de posiciones de adsorción en la superficie.

En un instante t se cumple:

-número de posiciones de adsorción ocupadas= qN

-número de posiciones de adsorción libres = $N-qN=N(1-q)$

Si consideramos una cinética de primer orden respecto a cada miembro, se obtiene que la velocidad de adsorción es proporcional al número de colisiones entre las moléculas de la fase gaseosa y las posiciones de adsorción vacías, ya que sólo se forma una monocapa:

$$v_a = k_a P(1 - \theta)N \quad (3)$$

La velocidad de desorción será proporcional al número de moléculas adsorbidas

$$v_d = k_d N\theta \quad (4)$$

Las dos velocidades se igualan al llegar al equilibrio, de donde se obtiene:

$$k_a P N(1 - \theta) = k_d N\theta \quad (5)$$

$$k_a P - k_a P\theta = k_d \theta \quad (6)$$

Si despejamos la fracción de recubrimiento:

$$\theta = \frac{k_a P}{k_d + k_a P} \quad (7)$$

Definiendo la constante de equilibrio como $K=k_a/k_d$ se obtiene la **isoterma de Langmuir**:

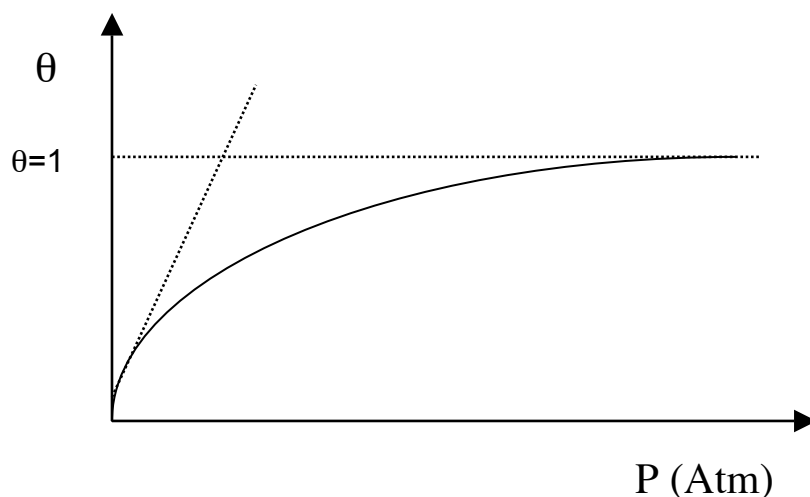
$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \quad (8)$$

Alternativamente, esta expresión puede deducirse a partir del equilibrio entre productos (posiciones ocupadas) y reactivos (posiciones libres y moléculas en fase gas):

$$K = \frac{N\theta}{N(1 - \theta)P} \quad (9)$$

que, reordenando, conduce a la expresión anterior (8).

Experimentalmente, el grado de recubrimiento puede obtenerse por la relación entre el volumen de gas adsorbido a la presión P y el volumen adsorbido cuando la monocapa esta sobresaturada, es decir, cubre totalmente la superficie: $\theta = \frac{V}{V_{\text{mon}}}$



En función de la presión se obtiene:

- P=0 \longrightarrow q =0
- P ↓ \longrightarrow q ≈ KP
- P ↑ \longrightarrow q → 1

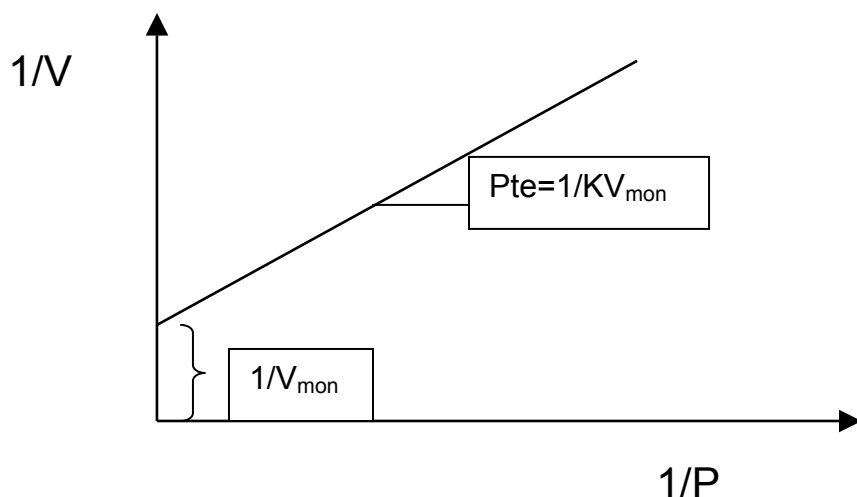
La isoterma de Langmuir puede linealizarse para comprobar más fácilmente si el comportamiento experimental se ajusta a esta expresión:

$$\theta = \frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{KP}{1 + KP} \tag{10}$$

Dando la vuelta a la ecuación y multiplicando por V_{mon} se obtiene:

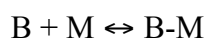
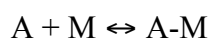
$$\frac{1}{V} = \frac{1}{KV_{\text{mon}}P} + \frac{1}{V_{\text{mon}}} \tag{11}$$

Es decir, al representar $1/V$ frente a $1/P$ la ordenada en el origen nos da $1/V_{\text{mon}}$ y la pendiente $1/(KV_{\text{mon}})$ tal como se muestra en la siguiente figura.



Extensiones de la Isoterma de Langmuir

i) Adsorción competitiva entre dos gases A y B:



Cuando dos gases compiten por los mismos centros de adsorción, entonces hemos de resolver los dos equilibrios simultáneamente para obtener las fracciones de recubrimiento del gas A (θ_A) y del gas B (θ_B) en función de las presiones de A y B (P_A y P_B). Teniendo en cuenta que la fracción de centros libres será ahora $1-\theta_A-\theta_B$, podemos escribir los equilibrios como:

$$K_A = \frac{N\theta_A}{N(1-\theta_A-\theta_B)P_A} \quad (12)$$

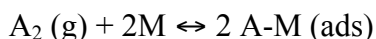
$$K_B = \frac{N\theta_B}{N(1-\theta_A-\theta_B)P_B} \quad (13)$$

Las soluciones para las fracciones de recubrimiento, despejando de las expresiones anteriores son:

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (14)$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (15)$$

ii) Adsorción disociativa: cuando un gas se disocia al quimiadsorberse entonces necesitamos dos posiciones de adsorción para fijar los fragmentos producidos.



La velocidad de adsorción es proporcional a la presión y a la probabilidad de que ambos átomos encuentren posiciones de adsorción disponibles simultáneamente.

$$v_a = k_a P [N(1 - \theta)]^2 \quad (16)$$

la velocidad de desorción es proporcional a la frecuencia de encuentros de dos átomos sobre la superficie y, por tanto, del cuadrado de centros ocupados:

$$v_d = k_d (N\theta)^2 \quad (17)$$

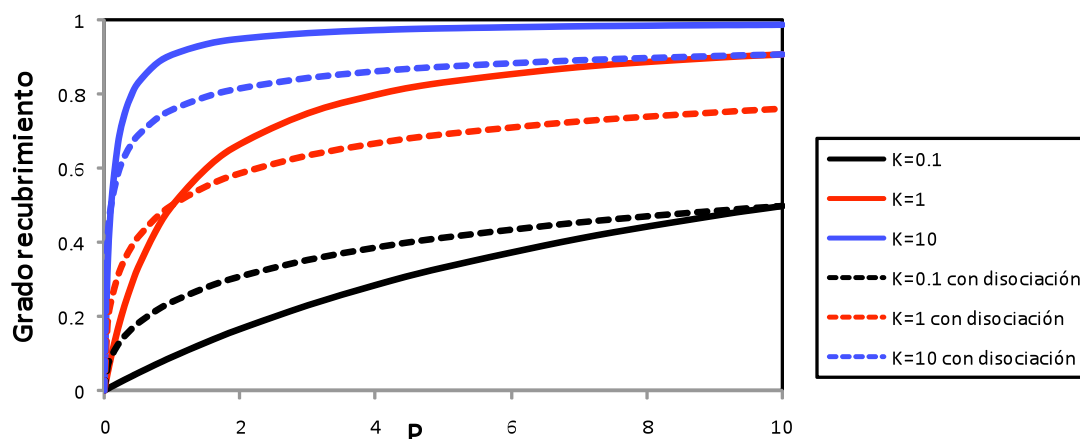
en el equilibrio: $v_a = v_d$

$$k_d N^2 \theta^2 = k_a N^2 (1 - \theta)^2$$

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = (KP)^{1/2} \quad (18)$$

$$\theta = \frac{(KP)^{1/2}}{1 + (KP)^{1/2}}$$

Las curvas correspondientes a las isothermas de Langmuir con y sin disociación son muy similares. El recubrimiento se acerca a 1 con la presión, como se observa en la siguiente figura donde se representa la isoterma de Langmuir con disociación (línea discontinua) y sin disociación (línea continua) para distintos valores de K (con unidades de presión a la menos uno). A presiones o valores de K pequeños, la fracción de recubrimiento es mayor para el caso con disociación, ya que se ocupan más posiciones con una misma cantidad de gas. Sin embargo, a medida que el equilibrio se desplaza a la derecha, a valores de P y/o K grandes, el grado de recubrimiento es menor en el caso con disociación, ya que es más difícil encontrar simultáneamente dos posiciones libres para producir la adsorción.



Efecto de la temperatura sobre el equilibrio de adsorción

Una vez deducido el modelo de la isoterma de Langmuir para la adsorción en monocapa, podemos discutir, desde diferentes puntos de vista, cuál es el efecto de la temperatura sobre dicho equilibrio.

- Dado que $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} < 0$, según el principio de Le Chatelier, al aumentar la temperatura el equilibrio se desplaza hacia los reactivos disminuyendo θ .
- A nivel molecular significa que a medida que aumenta la temperatura, aumenta la movilidad de las moléculas adsorbidas sobre la superficie del sólido, con lo cual aumenta la probabilidad de que escapen de esta superficie.
- También se puede razonar con la ecuación de Van't Hoff que nos da la variación de la constante de equilibrio con la temperatura como:

$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_r^{\circ}}{RT^2}$. En el caso en el que la reacción es una adsorción, la ecuación de

Van't Hoff se particulariza como:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_{\theta} = \frac{\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}}{RT^2} \quad (19)$$

Si, como es habitual, $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} < 0$ al aumentar la temperatura la constante de equilibrio disminuye.

¿Cómo se puede determinar $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ utilizando la isoterma de Langmuir?

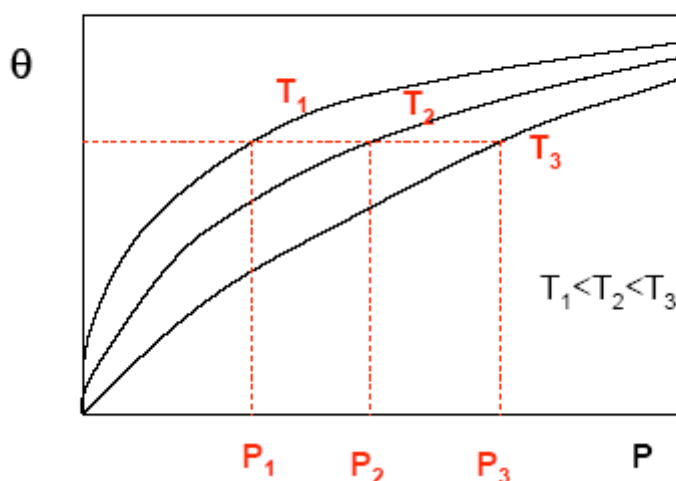
$KP = \frac{\theta}{1-\theta}$ y tomando logaritmos, $\ln K + \ln P = \ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)$. Si mantenemos q constante

y variamos la temperatura, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_{\theta} + \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{\theta} = 0 \quad (20)$$

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{\theta} = -\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_{\theta} = -\frac{\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}}{RT^2} \quad (21)$$

De acuerdo con esta última expresión, podemos determinar la entalpía de adsorción isostérica (con grado de recubrimiento constante) midiendo la presión necesaria para alcanzar un cierto grado de recubrimiento a distintas temperaturas, tal y como se indica esquemáticamente en la siguiente figura.



A medida que aumenta la temperatura, si la adsorción es exotérmica, hará falta una presión mayor para conseguir un mismo grado de recubrimiento. De esta gráfica podemos ir tomando parejas de valores $(P, T)_{\theta}$. Como:

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial 1/T}\right)_{\theta} = -T^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{\theta} = \frac{\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}}{R} \quad (22)$$

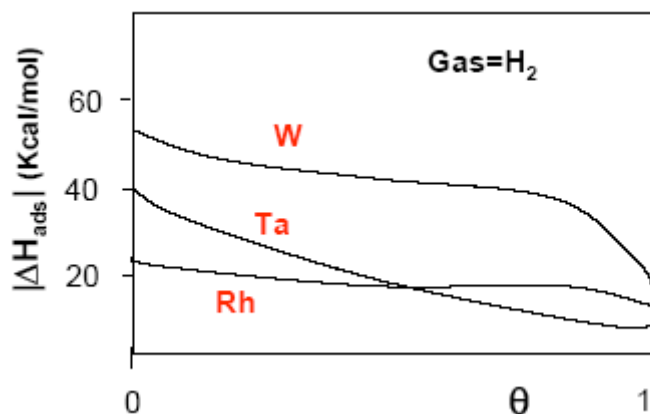
Si $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ es constante la representación de $\ln P$ frente a $1/T$ debe dar una línea recta cuya pendiente es $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}/R$.

Limitaciones en la isoterma de Langmuir

Las suposiciones usadas en la deducción de Langmuir no son completamente verdaderas:

- las posiciones de adsorción no son totalmente equivalentes, en la superficie aparecen bordes, esquinas,.... Se ocuparán primero aquellas posiciones que den lugar a la formación de un enlace más estable.
- Las interacciones entre las moléculas adsorbidas pueden ser significativas, influyendo el grado de ocupación sobre la afinidad entre adsorbato y adsorbente.

Como consecuencia de los dos puntos anteriores la entalpía de adsorción disminuirá a medida que q aumenta ya que primero se ocupan las posiciones de mayor energía de enlace y también a que a medida que la superficie se llena aumentan las repulsiones entre especies adsorbidas. Por lo tanto, la entalpía de adsorción no será constante, tal y como muestran las mediciones experimentales que aparecen en la siguiente figura:



- puede existir movilidad de las moléculas adsorbidas a lo largo de la superficie, dando lugar a la ocupación de posiciones distintas.
- Sobre la monocapa quimisorbida pueden formarse otras capas de fisisorción.

3.2. Isoterma BET

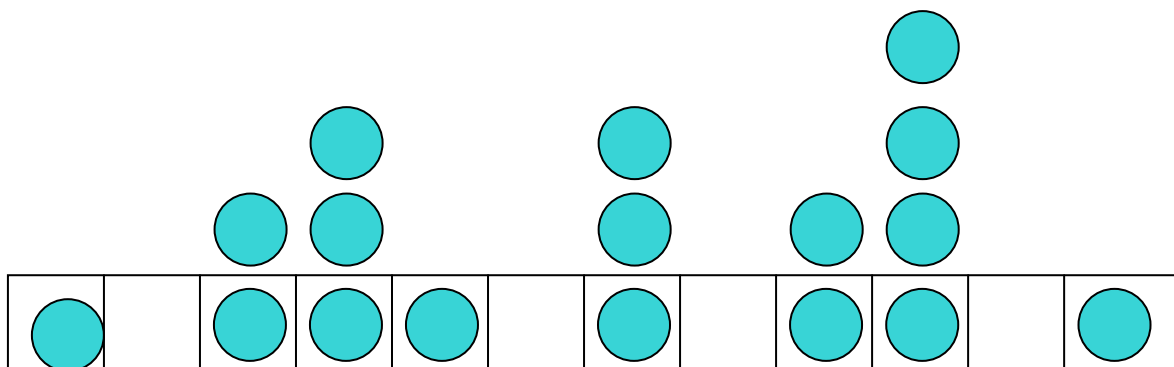
La isoterma de Langmuir ignora la posibilidad de formación de capas de fisisorción sobre la inicial, motivo por el que se llega a una saturación de la superficie a presiones altas. Si se admite la posibilidad de formación de multicapas, el crecimiento sería indefinido hasta producirse la condensación del gas.

La isoterma mas usada para analizar la adsorción en multicapas se debe a S. Brunauer, P. Emmett y E. Teller (1938) denominada isoterma BET.

Para su deducción se parte de tres supuestos:

- i) todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes
- ii) la capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.
- iii) Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera.

El objetivo es calcular la relación entre el número total de moléculas adsorbidas (n) y el número total de centros de adsorción (n_0). A diferencia de la isoterma de Langmuir, ahora el número de moléculas adsorbidas no coincide con el de posiciones ocupadas, ya que puede haber posiciones con más de una molécula. El grado de recubrimiento ya no valdrá entre 0 y 1 sino entre 0 e infinito. Para su cálculo, de forma equivalente a la deducción de la isoterma de Langmuir, se establece la condición de equilibrio para cada una de las capas formadas, definiendo el número de posiciones de adsorción con j moléculas adsorbidas (s_j). Veamos el siguiente ejemplo:



En este caso tenemos:

s_0 =número de posiciones de adsorción con 0 moléculas adsorbidas=4

s_1 =número de posiciones de adsorción con 1 moléculas adsorbidas=3

s_2 =número de posiciones de adsorción con 2 moléculas adsorbidas=2

s_3 =número de posiciones de adsorción con 3 moléculas adsorbidas=2

s_4 =número de posiciones de adsorción con 4 moléculas adsorbidas=1

En base a los valores de s_j podemos calcular n y n_0 :

$$n = \sum_{j=0}^{\infty} j s_j = 0 \times 4 + 1 \times 3 + 2 \times 2 + 3 \times 2 + 4 \times 1 = 17 \quad (23)$$

$$n_0 = \sum_{j=0}^{\infty} s_j = 4 + 3 + 2 + 2 + 1 = 12 \quad (24)$$

Los valores de las s_j pueden relacionarse entre sí estableciendo la condición de equilibrio entre posiciones de adsorción con un número diferente de moléculas adsorbidas. Para el caso de posiciones vacantes (s_0) y posiciones con una única molécula (s_1) esta condición de equilibrio viene dada por la isoterma de Langmuir:

$$\frac{s_1}{s_0} = \frac{N\theta}{N(1-\theta)} = KP \quad (25)$$

La teoría de BET extiende esta relación postulando entre posiciones con $j-1$ y j moléculas adsorbidas, siendo la constante de equilibrio K^* para todo valor de $j > 1$:

$$\frac{s_j}{s_{j-1}} = K^* P \quad \text{para } j = 2, 3, \dots \quad (26)$$

Mediante el uso de esta ecuación y la anterior podemos relacionar cualquier s_j con el número de posiciones vacantes s_0 :

$$s_j = K^* P s_{j-1} = (K^* P)^2 s_{j-2} = (K^* P)^{j-1} s_1 = KP (K^* P)^{j-1} s_0 \quad (27)$$

Si llamamos $c = K/K^*$ (valor que dependerá únicamente de la temperatura) y $x = K^* P$, la relación anterior queda como:

$$s_j = c s_0 x^j \quad (28)$$

De esta manera ya estamos en disposición de evaluar el número total de moléculas adsorbidas y el número de posiciones de adsorción:

$$n = \sum_{j=0}^{\infty} j s_j = c s_0 \sum_{j=0}^{\infty} j x^j \quad (29)$$

$$n_0 = \sum_{j=0}^{\infty} s_j = s_0 + \sum_{j=1}^{\infty} s_j = s_0 + c s_0 \sum_{j=1}^{\infty} x^j \quad (30)$$

En estas expresiones aparecen dos series matemáticas convergentes cuyo valor es:

$$\sum_{j=0}^{\infty} j x^j = \frac{x}{(1-x)^2}; \quad \sum_{j=1}^{\infty} x^j = \frac{x}{1-x} \quad (31)$$

quedando entonces:

$$n = \frac{CS_0x}{(1-x)^2}; \quad n_0 = s_0 + \frac{CS_0x}{(1-x)} \quad (32)$$

La relación entre moléculas adsorbidas y posiciones de adsorción será por lo tanto el grado de recubrimiento θ :

$$\frac{n}{n_0} = \frac{CS_0x/(1-x)^2}{(s_0(1-x) + CS_0x)/(1-x)} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (33)$$

En esta expresión, el número total de moléculas adsorbidas (n) es proporcional al volumen de gas adsorbido (V) y el número de posiciones de adsorción (n_0) es proporcional al volumen de gas necesario para completar la primera monocapa (V_{mon}), por lo que la isoterma BET normalmente se expresa de la forma:

$$\frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (33a)$$

Esta fórmula puede expresarse también en función de P , K y K^* , quedando:

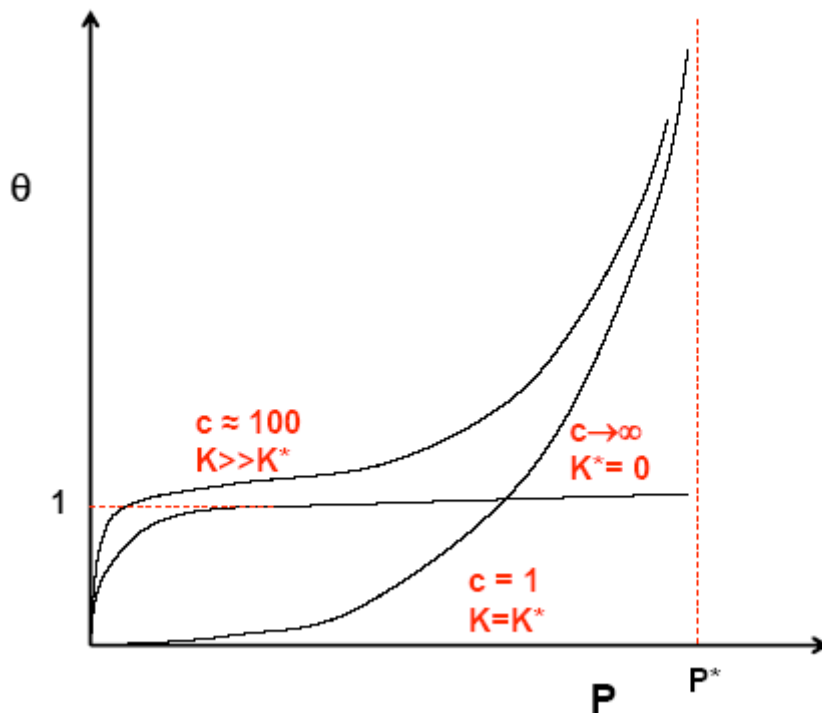
$$\frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{KP}{(1-K^*P)(1-K^*P+KP)} \quad (33b)$$

Para completar la deducción de la isoterma BET nos queda encontrar una expresión para $x=K^*P$. Para ello debemos recordar que en el límite de una adsorción en una capa de j muy elevado, el proceso de adsorción es totalmente asimilable a la condensación del gas. Es decir, para las capas muy alejadas de la superficie del sólido podemos considerar el equilibrio de adsorción como un equilibrio vapor \Leftrightarrow líquido:

$A(g) + (A_{j-1})_{\text{(ads)}} \Leftrightarrow (A_j)_{\text{(ads)}}$ si j es muy alto es prácticamente lo mismo que

$A(g) \Leftrightarrow A(l)$ cuya constante de equilibrio sería simplemente $1/P^*$, siendo P^* la presión de vapor del líquido puro. Así pues podemos considerar que K^* (puesto que hemos supuesto que después de la primera monocapa todas son equivalentes) es igual a la inversa de la presión de vapor:

$$x = K^*P = \frac{P}{P^*} \quad (34)$$



En la figura puede observarse como depende la forma de la isoterma con el valor de la concentración para distintos valores de c . Si la constante de formación de las capas por encima de la primera es cero, entonces la isoterma BET se reduce a una isoterma de Langmuir, tal y como aparece en la figura para $c \rightarrow \infty$. esta curva es la *isoterma de tipo I*. Un valor grande de c indica que la constante de formación de la primera monocapa es mucho mayor que la constante del resto y por lo tanto el proceso viene dominado por este proceso. Una vez formada la primera capa empieza a notarse la formación del resto (curva con $c \approx 100$). Esta curva corresponde a la *isoterma de tipo II*. Si $c = 1$ todas las capas tienen una misma constante de formación. En este caso, la formación de todas las capas avanza gradualmente y la curva corresponde a las *isotermas de tipo III*. Hay que señalar que el caso $c < 1$ ($K^* > K$) no tiene sentido pues en este caso las moléculas de adsorbato tendrían mayor afinidad entre sí que con la superficie y no se producirá la adsorción.

3.3. Otras isothermas

Las isothermas de Langmuir y BET obtenidas anteriormente se derivan a partir de modelos teóricos. Alternativamente, es posible encontrar funciones matemáticas que ajusten a los datos experimentales para después investigar la base física de este ajuste.

- i) una de las isothermas empíricas más utilizadas es la propuesta por Freundlich a finales del siglo XIX:

$$\theta = kP^{1/n} \quad (35)$$

Se puede derivar teóricamente una expresión de este tipo suponiendo que la superficie contiene diferentes tipos de centros de adsorción. Los parámetros de ajuste k y n (normalmente entre 1 y 10) son constantes. Se pueden obtener del ajuste lineal de la expresión en forma logarítmica $\ln q = \ln k + (1/n)\ln P$. La representación de $\ln q$ frente a $\ln P$ permite obtener n de la pendiente y k de la ordenada en el origen.

Esta isoterma no es válida para presiones altas pero es más precisa que la de Langmuir a presiones intermedias. Se utiliza para describir la adsorción de solutos sobre sólidos.

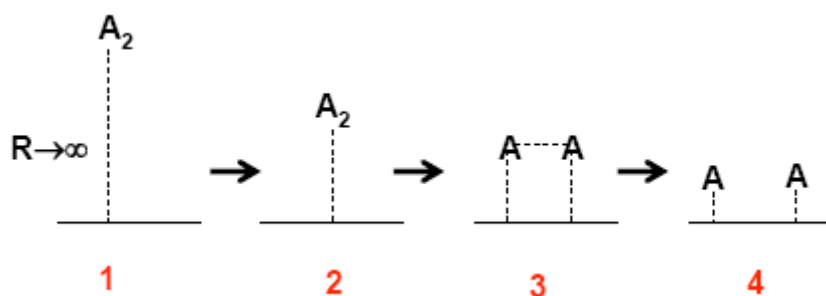
- ii) La isoterma de Temkin

$$q = A \ln(BP) \quad (36)$$

donde A y B son dos constantes empíricas. Se utiliza para sistemas cuya entalpía de adsorción decrece linealmente con q , factor que no se tiene en cuenta en las isothermas de Langmuir. La representación lineal, q frente a $\ln P$ ($q = A \ln B + A \ln P$) permite obtener A de la pendiente y B de la ordenada en el origen.

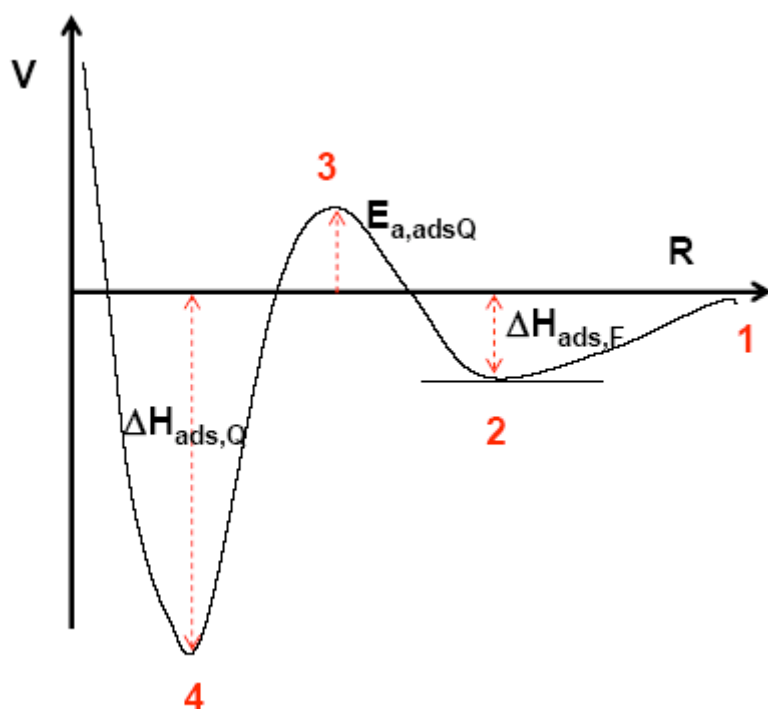
4. Velocidad de procesos superficiales

Para estudiar la velocidad a la que ocurren los procesos de adsorción y desorción podemos utilizar el concepto de superficie de energía potencial. La energía del estado de transición es una magnitud clave para conocer la energía de activación de un proceso y por lo tanto su velocidad. En este caso, la coordenada de reacción puede ser la distancia a la superficie de la molécula que va a adsorberse. Vamos a suponer un proceso de adsorción lo más completo posible: una molécula A_2 que puede sufrir fisisorción y también quimisorción disociativa sobre la superficie, $A_2(g) \rightleftharpoons 2A(ads)$, y estudiemos como puede variar la energía potencial de la molécula a medida que se aproxima a la superficie.



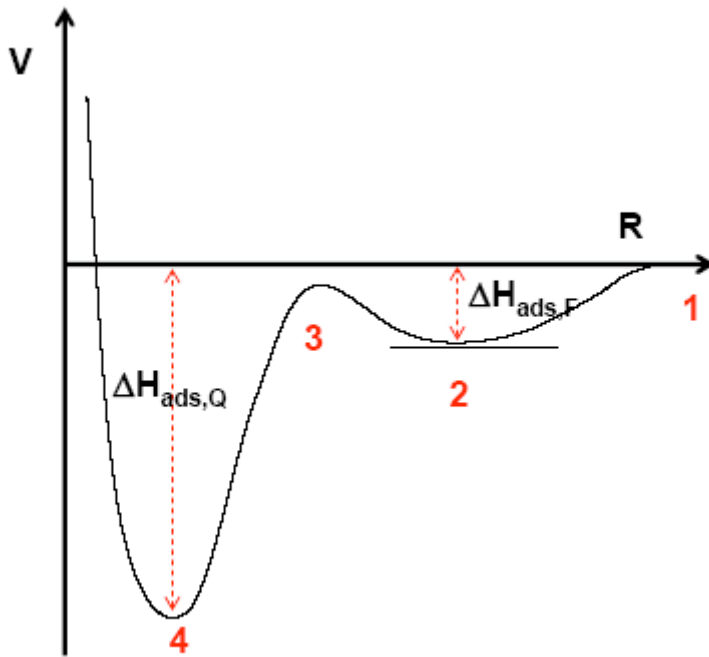
Nuestro punto de partida es la molécula en estado gaseoso, es decir, a una distancia infinita de la superficie. Esta situación (estructura 1) será nuestro origen de energías. A medida que la molécula A_2 se aproxima a la superficie disminuye la energía potencial debido a las fuerzas de Van der Waals (siempre atractivas) hasta que se alcanza un mínimo de energía correspondiente a la fisisorción (estructura 2). Este mínimo de energía tendrá una energía menor que el punto de partida pero el pozo será poco profundo. A partir de esta estructura, si queremos alcanzar la estructura correspondiente a la quimisorción (estructura 4) debemos pasar por una estructura de transición donde comience a romperse el enlace A-A y a formarse los enlaces con la superficie. Esta es la estructura 3. A partir de ella la energía comenzaría a bajar a medida que nos acercamos a la superficie hasta llegar al mínimo de quimisorción (estructura 4), mínimo significativamente más profundo que el anterior.

Una representación esquemática de la energía potencial en función de la distancia a la superficie para el proceso que acabamos de describir aparece en la siguiente figura:



En esta figura aparecen representadas las entalpías de adsorción física (ads, F) y química (ads, Q) junto a la energía de activación del proceso de quimiadsorción. El proceso de fisorción es no activado (no tiene energía de activación) pues en él sólo se ponen en juego fuerzas atractivas. Entre el mínimo de fisorción y el de quimisorción existe, por tanto, una barrera de energía. Entre dos mínimos debe de haber un máximo. En el caso representado, el máximo de esta barrera queda por encima de la energía de la molécula situada a distancia infinito de la superficie y por lo tanto tenemos una cierta energía de activación para la quimisorción.

Alternativamente, este máximo (estructura 3) puede quedar por debajo de la energía de la molécula situada a distancia infinito de la superficie. En este segundo caso tendríamos un proceso no activado (sin energía de activación) y por lo tanto muy rápido. En la siguiente figura se da una representación esquemática de la superficie de energía potencial para una quimisorción sin energía de activación.

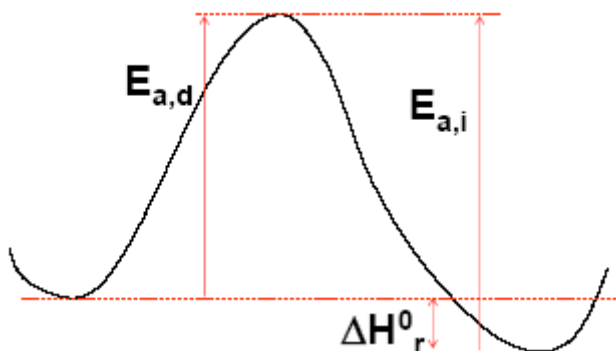


Resumiendo, podemos decir que:

- la fisisorción es un proceso rápido, normalmente sin energía de activación.
- La quimisorción puede ser: a) rápida si E_a es pequeña o cero (en ese caso la velocidad no depende significativamente de la temperatura); b) lenta si E_a es grande, la velocidad aumenta con la temperatura.

En general, para cualquier reacción existe una relación entre las energías de activación del proceso directo e inverso:

$$\Delta H_r^\circ = E_{a,d} - E_{a,i}$$



Así pues, para la adsorción podríamos escribir: $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} = E_{\text{a,ads}} - E_{\text{a,des}}$, siendo $E_{\text{a,des}}$ la energía de activación de l proceso de desorción. Por lo tanto:

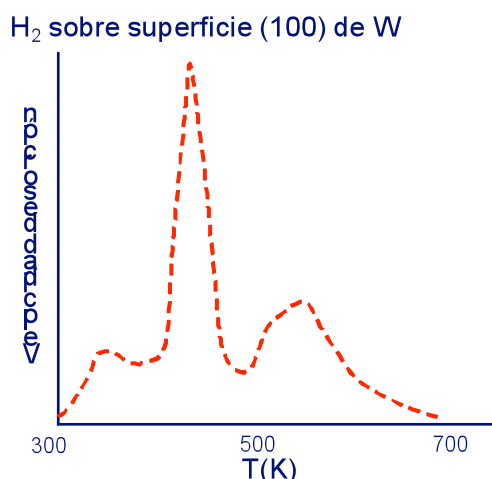
$$E_{\text{a,des}} = E_{\text{a,ads}} - \Delta H^{\circ}_{\text{ads}} \quad (37)$$

Como la adsorción (física y química) es normalmente exotérmica, $E_{\text{a,des}} \geq E_{\text{a,ads}}$; es decir, la constate de velocidad de desorción de una partícula será menor que la de adsorción. Para una adsorción con energía de activación nula:

$$E_{\text{a,des}} = -\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$$

La desorción será por tanto, un proceso con una cierta energía de activación. Para una partícula fisisorbida, la energía de activación de la desorción será pequeña ya que el pozo de energía potencial no es muy profundo.

La cinética de desorción puede estudiarse por experimentos de desorción térmica. A medida que T aumenta, aumenta la velocidad de desorción, apareciendo bruscos aumentos de velocidad cuando la energía térmica de las moléculas adsorbidas es mayor que la energía de activación de la desorción. Si aparecen varios picos indica la presencia de diferentes posiciones de adsorción, con diferentes entalpías de adsorción. La siguiente figura, donde se representa la velocidad de desorción de H_2 en una superficie 100 de W frente a la temperatura, es un claro ejemplo de este tipo de comportamiento. El análisis de los datos permite diferenciar hasta tres posiciones de adsorción distintas.



PARTE II

5. Características de los fenómenos catalíticos

La velocidad de las reacciones químicas puede modificarse por diferentes causas como:

- concentración de los reactivos
- temperatura y presión
- el disolvente y la fuerza iónica del medio

A éstas es necesario añadir el fenómeno de la catálisis, término propuesto por Berzelius en 1836 para determinar el aumento de la velocidad de reacción por adición de una sustancia que se recupera sin alterar al final de la reacción. Esta sustancia se denomina catalizador.

Existen varias definiciones de catalizador. Entre ellas encontramos las debidas a:

- Ostwald (1901) define catalizador como cualquier sustancia que modifica la velocidad de una reacción química sin experimentar cambio alguno en sí misma.
- Bell (1941) catalizador de una reacción es cualquier sustancia cuya concentración figura en la ecuación de velocidad elevada a una potencia superior a la que le correspondería en la ecuación estequiométrica de dicha reacción.

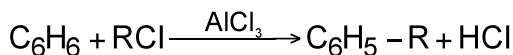
Existen varios tipos de catálisis

- **catálisis homogénea**: el catalizador y el sistema reactivo forman un sistema homogéneo con una sola fase. Son reacciones en fase gas o en disolución, por ejemplo catálisis ácido-base.
- **catálisis heterogénea**: la reacción se produce en una región interfacial. Así, para una reacción donde los reactivos están en fase gas o disolución el catalizador se suele presentar en forma de sólido.
- **catálisis enzimática**: reacciones bioquímicas cuya velocidad se incrementa por la acción de las enzimas, que son proteínas formando una dispersión coloidal. Aunque formalmente es homogénea, presenta características propias de la catálisis heterogénea, como la existencia de centros activos.

Los fenómenos de catálisis presentan una serie de **características** comunes:

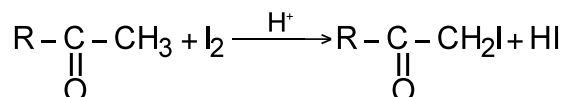
a) el catalizador se recupera al completarse la reacción sin haberse consumido. Esta característica no siempre se cumple en su totalidad ya que el catalizador puede recuperarse como una especie distinta, por ejemplo formando un complejo con los productos de la reacción.

Ejemplo: i) alquilación de Friedel-Crafts.



parte del catalizador, AlCl_3 , se transforma en AlCl_4^-

ii) halogenación de cetonas en medio ácido:



parte del ácido H^+ queda como $\text{R} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_2\text{I}^+\text{OH}$

Lo importante es que la formación de este complejo sea reversible, de forma que el catalizador pueda quedar de nuevo disponible. Esta característica se verifica mejor en los catalizadores heterogéneos.

b) pequeñas cantidades de catalizador producen un aumento importante de la velocidad de reacción, la cual es, en general, directamente proporcional a la concentración de catalizador (orden uno).

A la hora de expresar la velocidad de un proceso hemos de tener en cuenta que la velocidad no es cero en ausencia de catalizador, por lo que hemos de introducir un término independiente de la concentración de catalizador. Así, la velocidad se puede escribir como suma de la velocidad de la reacción sin catalizar más la de la reacción catalizada. Para una reacción con reactivos A...L:

$v = F_0 + F[C] = k_0[A]^a \dots [L]^l + k_{\text{cat}}[A]^a \dots [L]^l [C]$, donde k_0 es la constante de velocidad del proceso no catalizado y k_{cat} la del proceso catalizado. $[C]$ es la concentración de catalizador y $[L]^l$ la de sustrato elevada a su orden de reacción.

Para que exista catálisis $k_{\text{cat}} \gg k_0$, con lo que la velocidad de reacción normalmente puede expresarse simplemente como:

$$v \approx k_{\text{cat}}[A]^a \dots [L]^l [C]$$

Las dos constantes de velocidad tienen una dependencia con la temperatura según la ecuación de Arrhenius, $k = A \exp(-E_a/RT)$, por lo que para que haya un cambio

importante en la constante de velocidad es necesario, habitualmente, que la reacción catalizada tenga una energía de activación menor (una disminución de 4 kcal/mol aumenta la constante de velocidad 1000 veces a 298 K).



Además existen sustancias que disminuyen la velocidad de reacción. Son los catalizadores negativos o inhibidores. Estos no funcionan aumentando la energía de activación, ya que en ese caso la reacción transcurriría por sus cauces ordinarios (si $k_{inh} \ll k_0$, $v \approx k_0[A]^\alpha \dots [L]^\lambda$) sino bloqueando el camino de la reacción. Por ejemplo la hidroquinona inhibe las reacciones que transcurren mediante radicales libres ya que reacciona con ellos rompiendo la cadena.

c) los catalizadores no varían la constante de equilibrio de la reacción, K .

Dado que el estado inicial y final de la reacción son idénticos con o sin catalizador, la variación de energía libre de la reacción, $\Delta G^\circ_{\text{reac}}$, no varía: $\Delta G^\circ_{\text{reac}} = \sum_i \nu_i \bar{G}^\circ$, como

$K = \exp(-\Delta G^\circ_{\text{reac}}/RT)$, la constante de equilibrio, K , será independiente del mecanismo de la reacción.

Aunque un catalizador no modifica la constante de equilibrio, lo que si puede realizar un catalizador homogéneo es cambiar la composición de equilibrio. La constante de equilibrio en función de las fracciones molares, x_i , se puede expresar como:

$$K = \prod_i (a_{i,\text{eq}})^{\nu_i}, \text{ siendo la actividad: } a_i = g_i x_i.$$

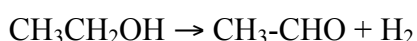
Un catalizador que se encuentre en la misma fase puede modificar los coeficientes de actividad g_i de reactivos y productos. A menos que los cambios en g_i se compensen

entre si, el catalizador variará las fracciones molares o concentraciones de los reactivos y productos en el equilibrio. Dado que el catalizador está presente en pequeñas cantidades, su efecto en la composición del equilibrio es, en general, pequeño. Esta característica de los catalizadores puede venir matizada por su capacidad de formar complejos con los reactivos o productos de la reacción.

Esta característica de la catálisis tiene una consecuencia obvia que es necesario resaltar. Dado que para un equilibrio elemental la constante de equilibrio puede expresarse como el cociente entre las constantes de velocidad directa e inversa ($K=k_1/k_{-1}$), todo catalizador de la reacción directa lo será también de la inversa. Esto es lógico, ya que las barreras de energía a superar se reducen para el camino directo e inverso.

d) la acción de los catalizadores puede ser general o específica.

La acción general corresponde a catalizadores que actúan sobre muchas reacciones del mismo o distinto tipo y es un comportamiento típico de la catálisis homogénea, ejemplo: catálisis ácido-base. La acción específica es más propia de la catálisis heterogénea o enzimática. Por ejemplo: los alcoholes pueden reaccionar por deshidratación o deshidrogenación. Son reacciones termodinámicamente espontáneas pero que transcurren a velocidades muy pequeñas.



Los óxidos metálicos como la alúmina (Al_2O_3) catalizan la primera reacción, mientras que los metales (Cu) favorecen la segunda.

6. Mecanismos de catálisis y energías de activación

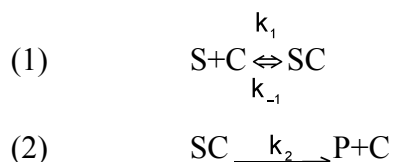
Entre las características de la catálisis hemos visto que para reacciones con un único sustrato cuyo orden cinético sea la unidad, la velocidad de reacción puede expresarse como:

$$v = k_0[\text{S}] + k_{\text{cat}}[\text{S}][\text{C}] \approx k_{\text{cat}}[\text{S}][\text{C}]$$

En este apartado vamos a proponer mecanismos que estén de acuerdo con esta observación empírica. Igualmente vamos a intentar determinar las diferentes constantes cinéticas que aparecen en el mecanismo y la dependencia de la velocidad con la temperatura (a través, lógicamente, de las energías de activación).

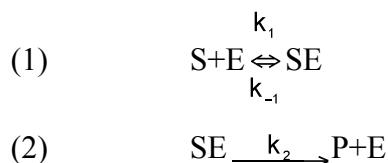
Actualmente se acepta como hipótesis básica que los catalizadores intervienen en la reacción formando con algunos de los reactivos, el sustrato, un compuesto intermedio, conocido como complejo sustrato-catalizador. Este complejo reacciona a continuación para dar productos y regenerar el catalizador.

Se puede proponer un esquema de mecanismo de reacción simple en dos etapas que aparece en la mayoría de procesos catalíticos con un solo sustrato:



Donde S es el sustrato, C el catalizador, SC el complejo sustrato-catalizador y P producto. En catálisis heterogénea SC correspondería al reactivo quimi-adsorbido sobre la superficie.

Así, para el caso de la catálisis enzimática tendríamos



donde E representa la encima y ES sería el complejo de Michaelis-Menten.

Utilizando para nuestro análisis este mecanismo simplificado, la velocidad de reacción, expresada como velocidad de formación del producto es:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[SC] \quad (1)$$

Para calcular [SC] podemos emplear la hipótesis del estado estacionario, es decir, la concentración de SC se mantiene constante:

$$\frac{d[SC]}{dt} = k_1[S][C] - k_{-1}[SC] - k_2[SC] = 0 \quad (2)$$

de donde se obtiene que:

$$[SC] = \frac{k_1[S][C]}{k_{-1} + k_2} \quad (3)$$

Así, sustituyendo la ecuación (3) en la (1) la velocidad de reacción queda como:

$$v = \frac{k_1 k_2 [S][C]}{k_{-1} + k_2} \quad (4)$$

Para este mecanismo propuesto pueden darse dos situaciones límite:

1) la transformación del complejo SC en productos es la etapa determinante de la velocidad de la reacción ($k_{-1} \gg k_2$) quedando la ecuación (4) como:

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [S][C] = k_2 K_1 [S][C] \quad (5)$$

Dado que la etapa (2) es lenta, esta expresión puede también derivarse considerando que la etapa (1) se encuentra en equilibrio durante todo el proceso con una constante de equilibrio K_1 :

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[SC]}{[S][C]} \quad (6)$$

despejando [SC]:

$$[SC] = \frac{k_1}{k_{-1}} [S][C] = K_1 [S][C] \quad (7)$$

y sustituyendo en (1) se obtiene:

$$v = k_2 [SC] = k_2 K_1 [S][C] \quad (8)$$

Los complejos SC implicados en este tipo de catálisis reciben el nombre de *complejos de Arrhenius*.

2) k_2 no es despreciable frente a k_{-1} ($k_2 \approx k_{-1}$ o $k_2 > k_{-1}$). Ahora no puede hablarse de pre-equilibrio y la [SC] hay que calcularla utilizando la hipótesis del estado estacionario. En este caso se dice que el complejo SC es un *complejo de Van't Hoff*.

En el caso límite en el que $k_2 \gg k_{-1}$, se obtiene que $v = k_1 [C][S]$.

Determinación de constantes cinéticas

¿Cómo podemos determinar las constantes cinéticas que aparecen en las ecuaciones de velocidad? Si se tratara de mecanismos sencillos lo más fácil es integrar la ecuación cinética para obtener una relación directa entre la concentración y la constante de velocidad. Así, para una reacción de orden uno:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \Rightarrow \ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

Representando en este caso $\ln[A]$ vs. t podemos determinar k de la pendiente. Sin embargo, en el caso de los mecanismos que acabamos de ver, las leyes de velocidad resultantes son demasiado complejas para utilizar su forma integrada, por lo que usualmente se estudian las velocidades iniciales de la reacción para varias concentraciones iniciales de catalizador y sustrato. En el caso de la reacción de orden uno, la velocidad inicial es:

$$v_0 = k[A]_0$$

midiendo las velocidades iniciales frente a diferentes concentraciones iniciales de reactivo podemos determinar la constante cinética. En nuestro caso, la velocidad en los instantes iniciales de la reacción será:

$$v_0 = k_2[SC]_{t \ll \tau} \quad (9)$$

donde $[SC]_{t \ll \tau}$ es la concentración de complejo catalizador-sustrato en los instantes iniciales de la reacción. Para determinar la velocidad inicial necesitamos, pues, obtener esta cantidad. Si $[C]_0$ y $[S]_0$ son las concentraciones añadidas inicialmente de catalizador y sustrato, se cumplirá:

$$\begin{aligned} [C] &= [C]_0 - [SC] \\ [S] &= [S]_0 - [SC] - [P] \end{aligned} \quad (10)$$

Llamaremos instantes iniciales de la reacción a aquellos tiempos en los que $[P] \approx 0$. Así pues, en esos instantes iniciales, las concentraciones de catalizador y sustrato no son las concentraciones añadidas al principio, sino:

$$\begin{aligned} [C] &= [C]_0 - [SC] && \text{para } t \ll \tau \\ [S] &= [S]_0 - [SC] \end{aligned} \quad (10a)$$

La concentración que existe en esos instantes iniciales de complejo catalizador-sustrato la podemos determinar sustituyendo las ecuaciones anteriores (9a y 10a) en la condición de estado estacionario:

$$\frac{d[SC]}{dt} = 0 = k_1[S][C] - k_{-1}[SC] - k_2[SC] = k_1([C]_0 - [SC])([S]_0 - [SC]) - k_{-1}[SC] - k_2[SC] \quad (11)$$

de donde, despreciando los términos de segundo orden (ya que la concentración $[SC]$ va a ser pequeña):

$$[SC]_{t \ll \tau} = \frac{k_1[C]_0[S]_0}{k_1([C]_0 + [S]_0) + k_{-1} + k_2} \quad (12)$$

y sustituyendo en la expresión de la velocidad inicial (9) queda:

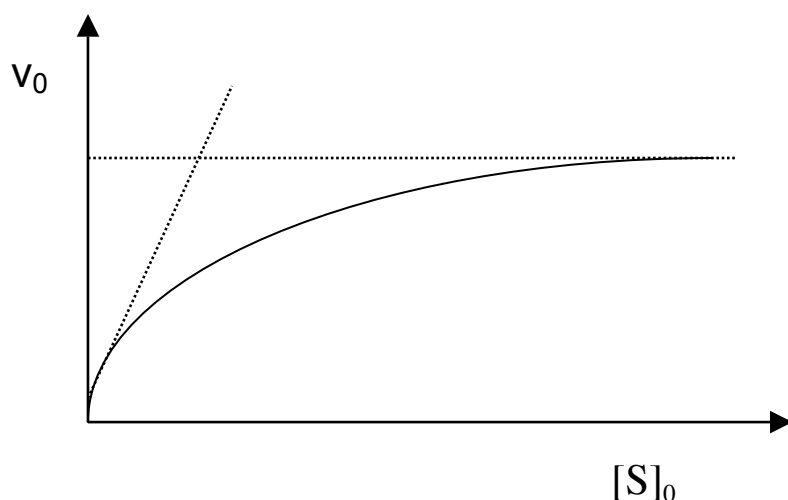
$$v_0 = \frac{k_1 k_2 [C]_0 [S]_0}{k_1 ([C]_0 + [S]_0) + k_{-1} + k_2} \quad (13)$$

Analicemos esta ecuación para diferentes situaciones límite:

Caso 1: $[C]_0 \ll [S]_0$, esta es la situación más usual, por ejemplo en la catálisis enzimática (mecanismo de Michaelis-Menten).

$$v_0 = \frac{k_2 [C]_0 [S]_0}{[S]_0 + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}} = \frac{k_2 [C]_0 [S]_0}{[S]_0 + K_m} \quad (14)$$

donde $K_m = (k_{-1} + k_2 / k_1)$. Se observa que v_0 varía linealmente con $[C]_0$, siendo la dependencia con $[S]_0$ más complicada. La velocidad de la reacción (ecuación 14) es de orden uno respecto al catalizador, mientras que se pueden observar dos situaciones límite respecto al sustrato (ver figura):



- si $[S]_0 \ll K_m$ se obtiene que $v_0 = \frac{k_2 [C]_0}{K_m} [S]_0$ si se desprecia $[S]_0$ del denominador y por tanto de orden 1.
- si $[S]_0 \gg K_m$ se desprecia K_m y $[S]_0$ llegando a $v_0 = k_2 [C]_0$ que es de orden 0 respecto al sustrato.

El valor límite de la velocidad viene dado por la cantidad de catalizador presente. Cuando la $[S]_0$ es tan grande que todo el catalizador está como SC (equilibrio (1) desplazado completamente a la derecha) un aumento adicional de sustrato no cambia la velocidad inicial.

La ecuación (14) se puede linealizar obteniendo:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_m}{k_2[C]_0} \frac{1}{[S]_0} + \frac{1}{k_2[C]_0} \quad (15)$$

si representamos $1/v_0$ frente a $1/[S]_0$ se obtiene de la ordenada en el origen $1/k_2[C]_0$ y de la pendiente $K_m/(k_2[C]_0)$, lo que permite determinar las constantes de velocidad y de equilibrio.

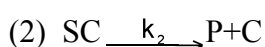
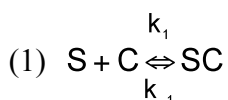
Caso 2: $[C]_0 \gg [S]_0$, que es una situación muy inusual. Despreciando $[S]_0$ frente a $[C]_0$ en el denominador de la ecuación (13), se obtiene:

$$v_0 = \frac{k_2[C]_0[S]_0}{[C]_0 + K_m} \quad (16)$$

La reacción es siempre de primer orden respecto al sustrato pero puede ser de orden cero o uno respecto a $[C]_0$. Esta ecuación también puede linealizarse para obtener las constantes cinéticas.

Energías de Activación

Una vez presentado el método para determinar las constantes cinéticas, podemos estudiar cómo cambiará la velocidad de la reacción con la temperatura, es decir, cuál será la energía de activación para el proceso catalizado. La energía de activación del proceso catalizado ($E_{a,c}$) será función de las energías de activación de cada una de las etapas individuales:



Si cada una de las constantes de velocidad depende de la temperatura según la ecuación de Arrhenius, se obtiene:

$$k_1 = A_1 \exp(-E_{a,1}/RT)$$

$$k_{-1} = A_{-1} \exp(-E_{a,-1}/RT)$$

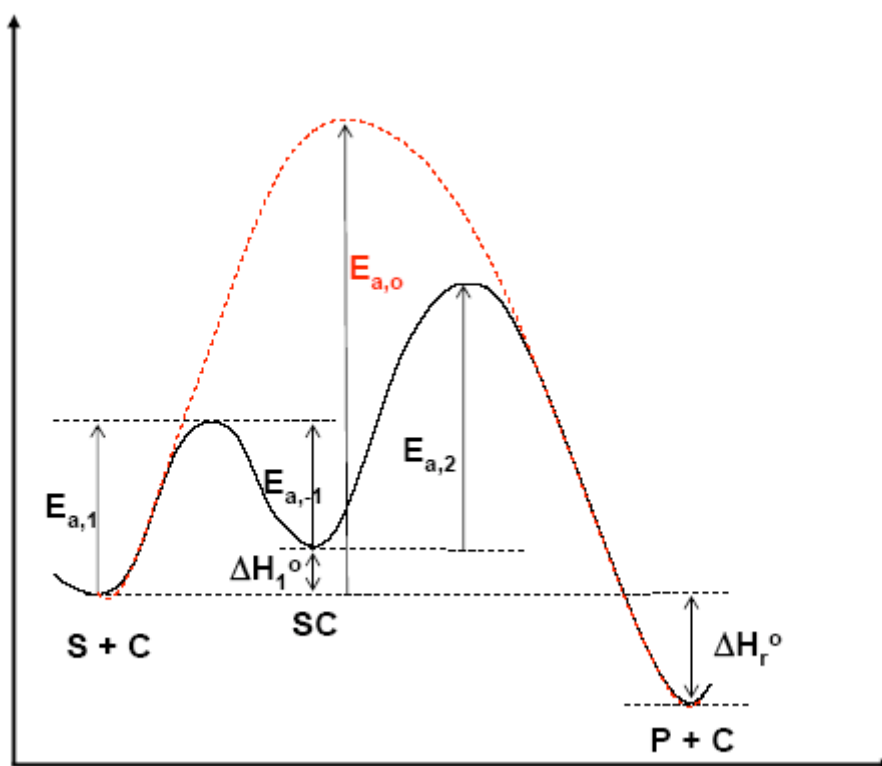
$$k_2 = A_2 \exp(-E_{a,2}/RT) \quad (17)$$

En cualquier caso esta energía de activación será siempre menor que la del proceso no catalizado ($E_{a,0}$). Analicemos esta $E_{a,c}$ para los dos tipos de complejos. Siguiendo la cinética con el método de velocidades iniciales y si $[S]_0 \gg [C]_0$, como es lo habitual:

$$v_0 = \frac{k_1 k_2 [C]_0 [S]_0}{k_1 [S]_0 + k_{-1} + k_2}$$

a) *complejo tipo Arrhenius*, $k_1 \gg k_2$: puesto que la etapa (2) es más lenta que el equilibrio (1), entonces $E_{a,1}$ y $E_{a,-1}$ serán menores que $E_{a,2}$, tal y como aparece en la siguiente figura. Simplificando la ecuación de velocidad inicial anterior queda:

$$v_0 = \frac{k_1 k_2 [C]_0 [S]_0}{k_1 [S]_0 + k_{-1}} \quad (18)$$



• Si $[S]_0$ es pequeña o $k_1 \ll k_{-1}$, se obtiene simplificando:

$$v_0 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [S]_0 [C]_0 \quad (19)$$

llamando:

$$k_c = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \quad (20)$$

y aplicando la ecuación de Arrhenius se obtiene que;

$$A_c \exp(-E_{a,c}/RT) = A_1 \exp(-E_{a,1}/RT) A_2 \exp(-E_{a,2}/RT) / A_{-1} \exp(-E_{a,-1}/RT) \quad (21)$$

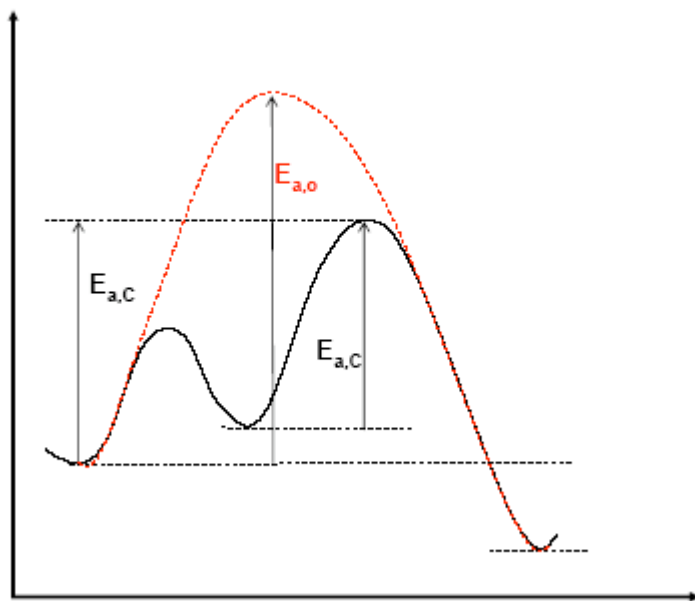
por lo que se llega a:

$$E_{a,c} = E_{a,1} - E_{a,-1} + E_{a,2} = \Delta H^\circ_{r,1} + E_{a,2} \quad (22) \bullet$$

Si $[S]_0$ es grande o $k_{-1} \ll k_1$; k_{-1} es despreciable frente a $k_1[S]_0$ de donde:

$$v_0 = k_2 [C]_0 \quad (23)$$

por lo que $k_{cat} = k_2$ y por tanto $E_{a,c} = E_{a,2}$



De una manera cualitativa podemos decir que $E_{a,c}$ corresponde con la diferencia de energía entre el punto de partida y el estado de transición de la barrera mayor (etapa más lenta) que quede por sobrepasar. Si la $[S]_0$ es alta o $k_1 \gg k_{-1}$, el equilibrio (1) está desplazado hacia la derecha y el punto de partida de la reacción es el complejo SC y $E_{a,c} = E_{a,2}$. Si, por el contrario, $[S]_0$ o $k_{-1} \gg k_1$, el equilibrio (1) está desplazado a la

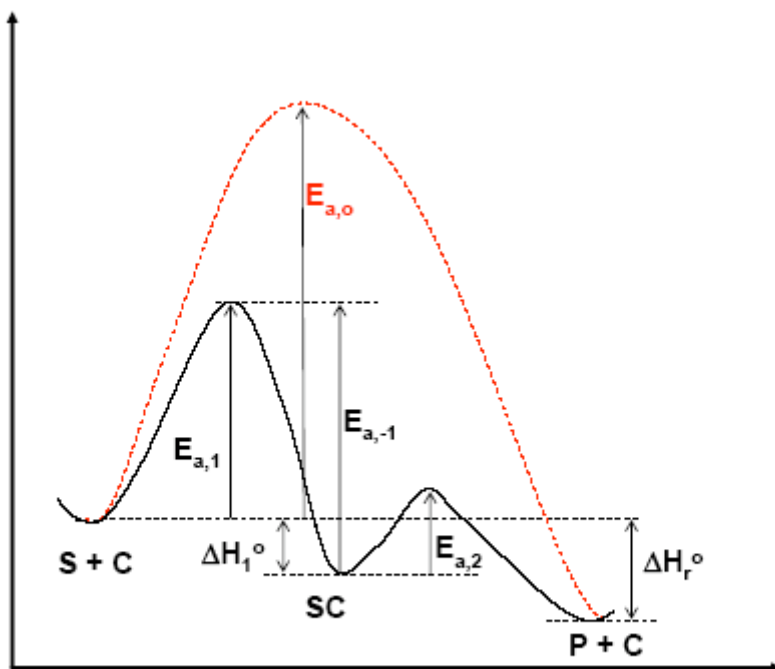
izquierda y el punto de partida es el reactivo y catalizador separados. Entonces la barrera a superar es $\Delta H_{r,1}^\circ + E_{a,2}$.

b) *complejo de Van't Hoff*. ($k_2 \approx k_{-1}$ o $k_2 \gg k_{-1}$)

$E_{a,1}$ y $E_{a,-1}$ serán parecidas o mayores que $E_{a,2}$. La velocidad es en este caso:

$$v_0 = \frac{k_1 k_2 [S]_0 [C]_0}{k_1 [S]_0 + k_{-1} + k_2} \quad (24)$$

Y un posible perfil energético será:

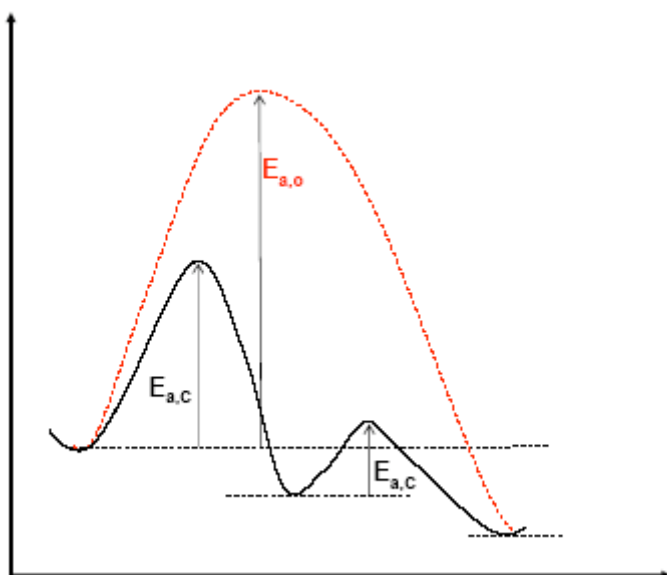


• Si $[S]_0$ y/o k_1 son grandes se llega a $v_0 = k_2 [C]_0$ por lo que $k_{cat} = k_2$ y $E_{a,c} = E_{a,2}$.

• Si $[S]_0$ y/o k_1 son pequeñas; $v_0 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [S]_0 [C]_0$

En este caso, debido a que k_{cat} no es un producto o cociente de constantes cinéticas elementales no podemos obtener una expresión sencilla de $E_{a,c}$ en función de las energías de activación de las distintas etapas, excepto si $k_2 \gg k_{-1}$. En este caso $v_0 = k_1 [C]_0 [S]_0$ y $E_{a,c} = E_{a,1}$

La $E_{a,c}$ depende del punto de partida de la reacción. Si $[S]_0$ y/o k_1 son grandes, entonces habrá mucho complejo SC formado. El ‘punto de partida’ de la reacción es el complejo y $E_{a,c} = E_{a,2}$. Si por el contrario, $[S]_0$ y/o k_1 disminuyen el ‘punto de partida’ son los reactivos y el catalizador por separado y si la etapa (2) es muy rápida entonces $E_{a,c} = E_{a,1}$.



En cualquier caso, se ha de cumplir que $E_{a,0} > E_{a,c}$ para que la velocidad de reacción sea mayor que en el proceso sin catalizar.

Veamos el caso de la descomposición del agua oxigenada:



Para esta reacción en distintas condiciones, con o sin catalizador, se obtienen los valores que se recogen en la siguiente tabla a 298 K. En ésta se observa que la energía de activación disminuye en presencia de catalizador, siendo el que más la reduce la enzima catalasa.

	E_a (KJ/mol)	k/k_0
no catalizada	75,5	1
I ⁻	56,5	$2,1 \times 10^3$
Pt coloidal	49,0	$4,4 \times 10^4$
Enz. Catalasa	23,0	$1,6 \times 10^9$

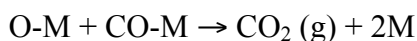
7. Características de la catálisis heterogénea

En la catálisis heterogénea el catalizador y los reactivos se encuentran en distintas fases y la reacción tiene lugar en la interfase. Vamos a considerar sólo sistemas reactivos gaseosos sobre catalizadores sólidos, que son los más usuales. Las reacciones en que los reactivos están en fase líquida son más complejos y están menos estudiados.

Algunos ejemplos de reacciones químicas de gases sobre catalizadores sólidos son:

- síntesis de NH_3 a partir de N_2 y H_2 catalizada por hierro u otros metales.
- cracking de hidrocarburos grandes catalizados por $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (zeolitas)
- oxidación de SO_2 a SO_3 (catalizada por platino) para obtener ácido sulfúrico.

Para que un catalizador sólido sea efectivo, uno o más de los reactivos debe *quimiadsorberse* sobre el mismo, dando lugar a un complejo superficial sustrato-catalizador que será el causante de la disminución de la energía de activación (normalmente la adsorción física se considera de poca o nula importancia en la catálisis heterogénea). Un ejemplo es la reacción del CO sobre Pt o Pd (reacción importante en los catalizadores de automóviles)



M representa una posición de adsorción sobre la superficie.

Las sustancias más a menudo utilizadas como catalizadores heterogéneos son:

- metales de transición: Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, W, Ag, Cu.... Disponen de orbitales d parcialmente ocupados que pueden participar en la formación de enlaces de la especie quimiadsorbida.
- óxidos metálicos semiconductores: NiO, ZnO, V_2O_5 , Fe_2O_3 , MgO.
- óxidos aislantes: Al_2O_3 , SiO_2 .

La *efectividad* de un catalizador puede medirse por la cantidad de producto formado por unidad de tiempo y unidad de área superficial de catalizador. En principio, el efecto de un catalizador es proporcional a su área superficial por lo que es deseable que sea lo mayor posible. Esto puede conseguirse disminuyendo el tamaño de las partículas del catalizador ya que la cantidad de materia (número de átomos) superficial aumenta al

disminuir al tamaño de las partículas. Para aumentar la superficie del catalizador se recurre a menudo a extenderlo sobre la superficie de un soporte poroso (propagador), siendo los más utilizados el gel de sílice (SiO_2), la alúmina (Al_2O_3) y carbón activo.

En la industria se necesita que los catalizadores mantengan su efectividad durante un tiempo de vida lo más largo posible. Uno de los problemas que puede sufrir el catalizador es que se sinterice (se aglutine) formando partículas de mayor tamaño, en las que se reduce el área superficial y con ello la actividad catalítica. Para evitar la sinterización se añade una pequeña cantidad de sustancia conocida como promotor. Por ejemplo, pequeñas cantidades de Al_2O_3 que evitan el agrupamiento de cristales de hierro.

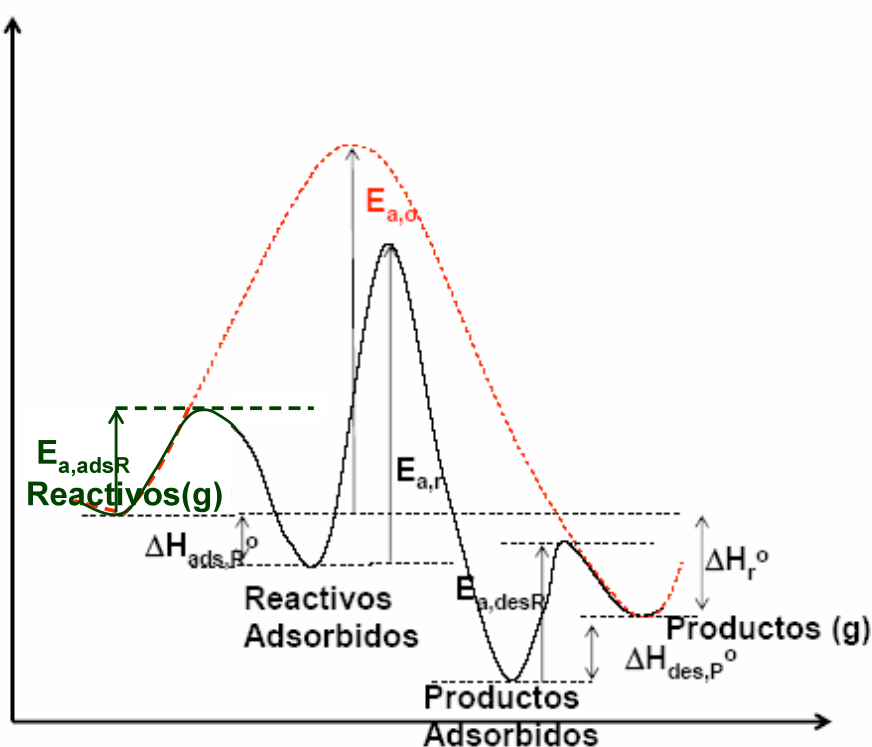
Otro peligro que corren los catalizadores sólidos es su *envenenamiento*, es decir, cuando una sustancia se enlaza fuertemente a las posiciones de adsorción, dejando de estar disponibles para la reacción catalítica. Estas sustancias o venenos pueden ser bien impurezas que acompañen a los reactivos o los mismos productos de la reacción (suelen ser compuestos con S, N o P que tienen pares de electrones solitarios o algunos metales como Hg, Ag, Pb...). El Pb, por ejemplo, es un veneno para el catalizador de los automóviles (la gasolina con plomo contiene alquilos de plomo para aumentar el octanaje). Si es posible regenerar el catalizador se habla de venenos reversibles. El SH_2 o PH_3 forman enlaces muy fuertes con Pt y lo inhabilitan permanentemente, mientras que en el caso del CO o CS_2 es posible recuperar el catalizador. En algunos casos, la acción de los venenos puede ser útil para favorecer una reacción e inhibir otra. Por ejemplo el ThO_2 (óxido de torio) que cataliza la deshidratación de alcoholes a olefina y su deshidrogenación a aldehído o cetona. Con vapor de agua pueden bloquearse los iones oxígeno de la superficie (por formación de puentes de hidrógeno) inhibiendo así la deshidratación; mientras que la deshidratación puede seguir produciéndose sobre los átomos de torio. La cantidad de veneno necesaria para inhabilitar un catalizador es menor que la requerida para cubrir toda su superficie lo que indica que la actividad catalítica se localiza en algunas posiciones específicas de la superficie que reciben el nombre de centros activos (normalmente defectos superficiales).

8. Etapas de la catálisis heterogénea

Para que la reacción entre el sistema gaseoso reactivo y el catalizador sólido tenga lugar es necesario que se den las siguientes etapas:

- 1) Difusión de las moléculas de reactivos hasta la superficie del sólido
- 2) Quimiadsorción de al menos una de las especies reactivas sobre la superficie
- 3) Reacción química sobre la superficie
- 4) Desorción de los productos de la superficie
- 5) Difusión de los productos hacia la fase fluida

El más lento de todos estos procesos determinará la velocidad de reacción. Las etapas 1 y 5 de difusión dependen de la temperatura, de la presión, de la viscosidad del gas y en general son rápidas. Pueden darse casos donde alguna de estas etapas sea la más lenta. Estas situaciones, bastante inusuales, se denominan procesos controlados por difusión y un ejemplo es la reacción entre iones hidronio e hidroxilo en agua. Las otras tres etapas quedan recogidas en la siguiente figura.



La etapa de adsorción suele ser rápida ya que la quimiadsorción es un proceso con energía de activación nula o pequeña. Esta adsorción va acompañada de una liberación de calor debido a la formación del complejo sustrato-catalizador.

La etapa de desorción suele implicar una cierta energía de activación $E_{a,des}=E_{a,adsP}-\Delta H_{adsP}=E_{a,adsP}+\Delta H_{desP}$ (donde ΔH_{desP} es la entalpía de desorción del producto P, una magnitud normalmente positiva). Aunque no suele ser la etapa más lenta, puede producir cierto retraso o inhibición si el catalizador queda bloqueado temporalmente por los productos no desorbidos.

La etapa 3 es propiamente la de reacción, porque en ella se produce la transformación de reactivos en productos y conlleva una energía de activación, $E_{a,r}$. Esta etapa puede ser realizada por:

- un solo reactivo quimiadsorbido. Por ejemplo en reacciones de descomposición o isomerización
- reacción sobre la superficie entre dos o más reactivos quimiadsorbidos
- reacción entre un reactivo quimiadsorbido y otros reactivos en fase gaseosa.

Esto es la causa de la existencia de diferentes mecanismos de reacción que analizaremos en el punto siguiente.

Si esta etapa es la más lenta se dice que la catálisis está controlada por reacción. En este caso, según lo visto anteriormente, nos encontramos en una situación correspondiente a complejos de tipo Arrhenius, ya que la etapa de reacción es más lenta que la formación del complejo catalizador-sustrato. En este caso, la velocidad inicial es:

$$v_0 = \frac{k_1 k_2 [C]_0 [S]_0}{k_1 [S]_0 + k_{-1}}$$

Y la energía de activación del proceso catalizado, $E_{a,c}$, variará entre dos límites:

- Quimiadsorción débil. La $[S]_0$ y/o k_1 son pequeñas:

$$v_0 = k_2 K_{ads} [C]_0 [S]_0$$

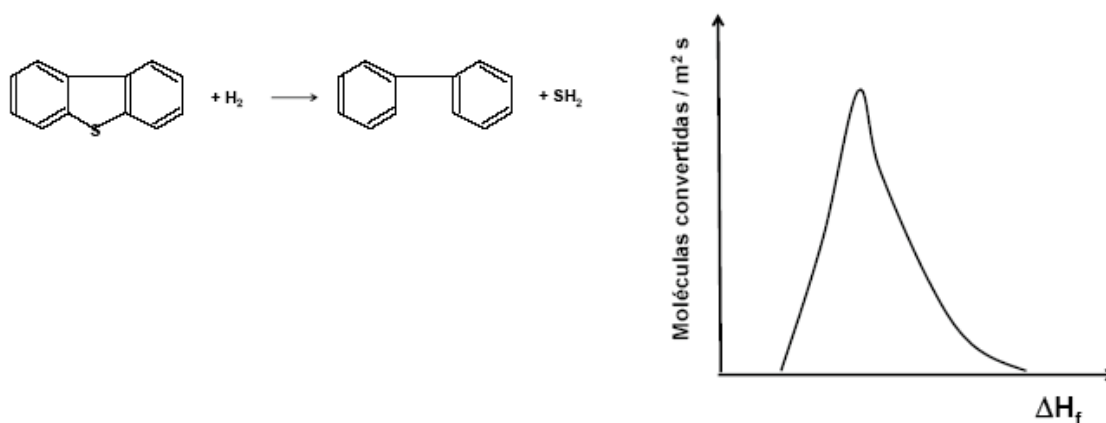
$$E_{a,c} = E_{a,r} + \Delta H_{ads}$$

- Quimiadsorción fuerte. La $[S]_0$ y/o k_1 son grandes:

$$v_0 = k_2 [C]_0$$

$$E_{a,c} = E_{a,r}$$

Analicemos estos resultados partiendo del límite de adsorción débil. Como $\Delta H_{\text{ads}} < 0$, como es habitual para la quimisorción, una quimisorción débil produce $E_{a,c} < E_{a,r}$. En principio, cuanto más negativa sea la entalpía de adsorción menor será la energía de activación del proceso catalizado. Si $|\Delta H_{\text{ads}}|$ es pequeño se producirá poca adsorción y por tanto la reacción será lenta. Si, por el contrario, $|\Delta H_{\text{ads}}|$ es muy grande entramos en el límite de quimiadsorción fuerte: los reactivos se mantienen firmemente unidos a los centros de adsorción y tendrán poca tendencia a reaccionar (límite de quimisorción fuerte, la energía de activación aumenta $E_{a,c} = E_{a,r}$). Este doble efecto viene recogido en las curvas volcán. La siguiente figura muestra este efecto para la reacción:



La reacción ocurre por quimisorción de reactivos formando un enlace M-S con la superficie. Representando la eficiencia del catalizador frente a la entalpía de formación de enlace S-catalizador se observa una mayor actividad catalítica para los valores intermedios. Si el enlace es débil hay poca quimiadsorción y la reacción es lenta. Por el contrario, si el enlace es demasiado fuerte, el reactivo quimiadsorbido forma un complejo muy estable con inercia a reaccionar, con lo que la velocidad es también pequeña.

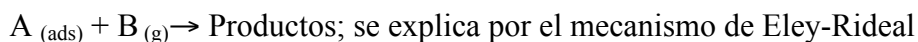
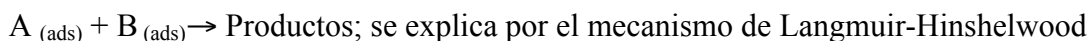
9. Mecanismos de catálisis heterogénea: procesos uni y bimoleculares

Vamos analizar el caso de procesos controlados por la etapa de reacción considerando, además, esta etapa como elemental e irreversible. Distinguiremos dos tipos de reacciones:

a) reacciones unimoleculares



b) Reacciones bimoleculares



Puesto que suponemos que la etapa lenta es la de reacción, las velocidades de adsorción y desorción serán mucho mayores y el equilibrio adsorción-desorción se mantendrá a lo largo de la reacción. Para describir esta adsorción (quimisorción) usaremos normalmente la isoterma de Langmuir. Esta suposición de que una de las etapas es significativamente más lenta que las demás, permite obtener con facilidad la ley de velocidad de cualquier mecanismo. Además, permite obtener expresiones sencillas sin que sea necesario recurrir al método de velocidades iniciales. Debemos señalar que existen ejemplos donde la velocidad de reacción está controlada por la adsorción, por ejemplo la síntesis de NH_3 catalizada por hierro está controlada por la adsorción de N_2 o por la desorción de productos, veremos el tratamiento de estos casos en los problemas. Para el caso de la catálisis heterogénea se define la velocidad de reacción como la velocidad de conversión por unidad de superficie del catalizador:

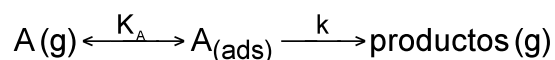
$$v_s = \frac{1}{A} \left[\frac{1}{v_A} \frac{dn_A}{dt} \right]$$

si no se conoce A , puede definirse por unidad de masa de catalizador o referimos siempre a una misma cantidad del catalizador. De esta forma podremos comparar resultados donde cambia la cantidad de catalizador. En este caso, para establecer comparaciones también será necesario que el catalizador se haya preparado de forma similar, para que la superficie que presente por unidad de masa sea la misma.

Si la etapa de reacción es la etapa lenta, v_s será proporcional al número de moléculas adsorbidas por unidad de área y/o a la fracción de centros ocupados por molécula reactiva q_A : $v_s = k q_A$.

a) Reacciones unimoleculares

Supongamos una reacción elemental e irreversible de una especie A adsorbida y que ninguno de los productos queda adsorbido:



la velocidad de reacción por unidad de superficie será proporcional al número de moléculas adsorbidas o, lo que es equivalente, a la fracción de centros ocupados por moléculas de A:

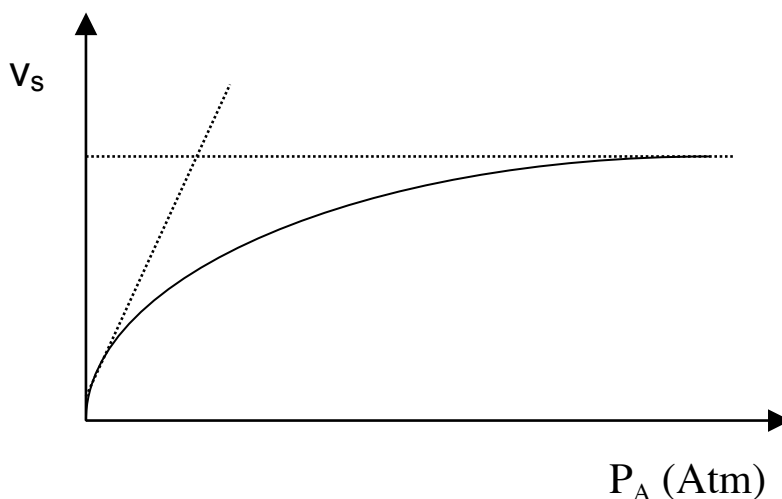
$$v_s = k\theta_A; \text{ k viene expresada en mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ (S.I.).}$$

$$\text{Según la isoterma de Langmuir: } \theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}$$

De donde se obtiene:

$$v_s = \frac{kK_A P_A}{1 + K_A P_A}$$

Para un caso de este tipo, al estudiar la dependencia de v_s con la presión del reactivo (P_A) obtendríamos una gráfica de la siguiente forma:



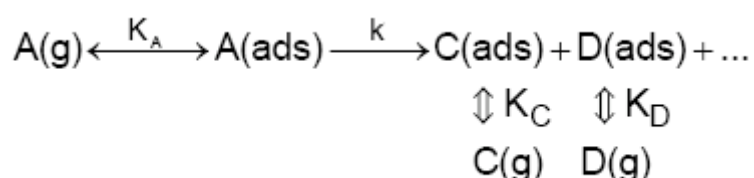
Para presiones bajas se cumple que $v_s \approx kK_A P_A$, ecuación de primer orden respecto A; mientras que para presiones altas se cumple que $v_s = k$, ecuación de orden cero.

Por ejemplo, la descomposición de la fosfina (PH_3) a 700°C sobre wolframio a presiones menores de 10^{-2} torr es de orden 1 respecto a P_{PH_3} y por encima de 1 torr es de orden cero.

Por supuesto el tipo de cinética depende también del valor de K_A , la constante del equilibrio de adsorción:

- Si tenemos adsorción débil, K_A será pequeña: se mantendrá un comportamiento de cinética de orden 1 hasta presiones más altas. La presión de reactivo necesaria para poder despreciar el uno en el denominador de la ley de velocidad será más grande. Un ejemplo de este tipo de cinéticas es la descomposición de HI sobre Pt.
- Si tenemos adsorción intensa, K_A será grande: el comportamiento de orden cero aparecerá desde presiones más bajas. Al ser K_A grande, podremos tomar el límite $1 \ll K_A P_A$ con presiones más pequeñas. Un ejemplo de este tipo de cinéticas es la descomposición de HI sobre Au.

La cinética se complica si alguno de los productos queda adsorbido sobre la superficie, reduciendo el área del catalizador disponible para A.



Teniendo en cuenta que $\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_C P_C + K_D P_D}$ (adsorción competitiva) y

sustituyendo en $v_s = k\theta_A$, se obtiene:

$$v_s = \frac{kK_A P_A}{1 + K_A P_A + K_C P_C + K_D P_D}$$

si los productos están débilmente adsorbidos, es decir, $K_C P_C + K_D P_D \ll 1 + K_A P_A$, se

obtiene que $v_s \approx \frac{kK_A P_A}{1 + K_A P_A}$.

Si uno o varios de los productos está fuertemente adsorbido se obtiene que:

$$v_s \approx \frac{kK_A P_A}{1 + K_C P_C} \text{ o } v_s \approx \frac{kK_A P_A}{K_C P_C}$$

Por ejemplo en la descomposición del NH_3 sobre Pt el H_2 queda muy fuertemente

adsorbido y se obtiene que $v_s = \frac{k' P_{NH_3}}{P_{H_2}}$.

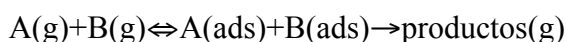
Si los productos quedan adsorbidos, entonces a medida que transcurre la reacción, la velocidad es menor ya que la porción de área del catalizador bloqueada por el producto es mayor. Otro ejemplo de este tipo de comportamiento es la descomposición de N_2O sobre Mn_3O_4 para dar O_2 y N_2 . En este caso el O_2 puede quedar quimiadsorbido disociativamente, mientras que el N_2 no lo hace de forma significativa. La ley de velocidad que corresponde, asumiendo la etapa de reacción como etapa lenta, es:

$$v_s = \frac{k'P_{N_2O}}{1 + bP_{N_2O} + cP_{O_2}^{1/2}}$$

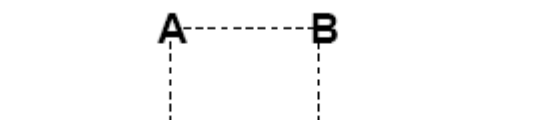
b) Reacciones bimoleculares

son del tipo: $A+B \rightarrow \text{productos}$ y se pueden explicar por los dos mecanismos anteriormente indicados.

- i) *Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood*: A y B reaccionan cuando están adsorbidos sobre la superficie:



Esquemáticamente la reacción se daría a través de un estado de transición de este tipo:



Las moléculas adsorbidas sobre la superficie pueden difundirse de un centro activo a otro hasta que se encuentren en posiciones vecinas y reaccionen. Asumiendo como etapa lenta la reacción y que la adsorción se encuentra en equilibrio, la velocidad de reacción será proporcional al producto de las concentraciones superficiales o de forma equivalente, al producto de las fracciones de centros ocupados, de la forma:

$$v_s = k\theta_A\theta_B = \frac{kK_AK_BP_AP_B}{(1 + K_AP_A + K_BP_B)^2}$$

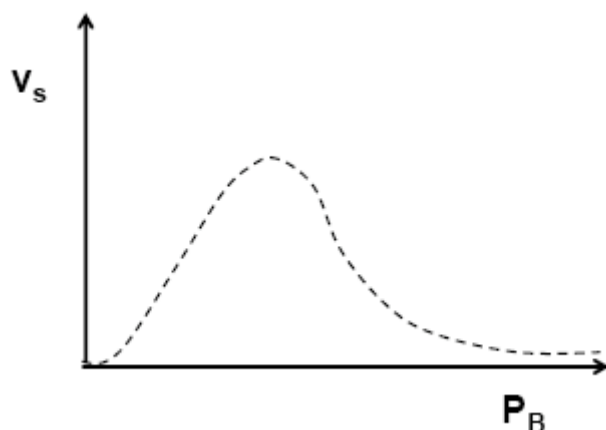
si ambas especies están débilmente adsorbidas, K_A y K_B pequeñas, y/o nos encontramos a presiones suficientemente bajas, P_A y P_B pequeñas, la ecuación de velocidad se reduce a una cinética de segundo orden:

$$v_s = k'P_AP_B \text{ considerando que } k' = kK_AK_B$$

Si uno de los dos reactivos se adsorbe muy fuertemente $K_BP_B \gg 1 + K_AP_A$, quedando:

$$v_s = \frac{kK_A P_A}{K_B P_B}$$

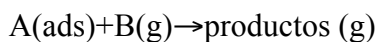
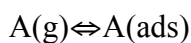
es decir, el reactivo B inhibe la reacción. Esto ocurre porque a medida que aumenta P_B , la fracción de superficie ocupada por A ($q_A = K_A P_A / (1 + K_A P_A + K_B P_B)$) tiende a cero. Si representamos la ecuación de velocidad completa frente a P_B , siendo P_A constante, la velocidad primero aumenta y después tiende a cero, pasando por un máximo.



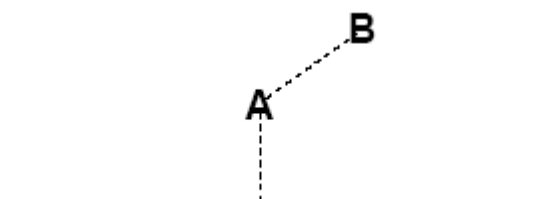
Un ejemplo de reacciones de este tipo es la reacción $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ catalizada por platino, donde el CO se adsorbe mucho más fuertemente que el O_2 . Un exceso de CO, en lugar de aumentar la velocidad de la reacción provocaría una caída de la misma. Esta competencia entre el CO y el O_2 por los centros de adsorción se da también en la hemoglobina, enlazándose el CO más fuertemente al átomo de hierro e impidiendo el transporte de O_2 .

ii) *Mecanismo de Eley-Rideal*

Supongamos las reacciones:



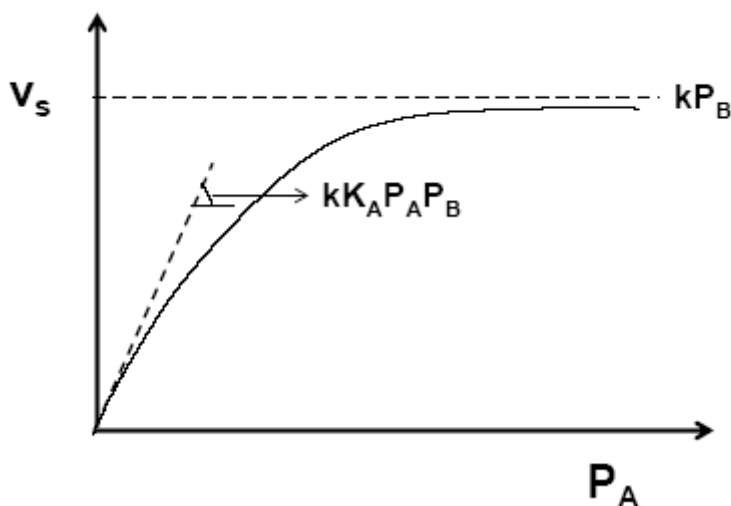
Esquemáticamente, la reacción tendría lugar a través de un estado de transición de la forma:



De acuerdo con el mecanismo, y asumiendo la etapa de reacción como etapa lenta,

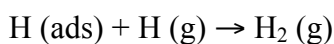
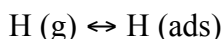
podemos escribir $v_s = kq_A P_B$ de donde $v_s = \frac{kK_A P_A P_B}{1 + K_A P_A}$

Tal y como se aprecia en la figura, en el límite de adsorción débil, $K_A P_A \ll 1$, se obtiene: $v_s \approx kK_A P_A P_B$, ecuación de orden dos global y en el límite de adsorción fuerte, $K_A P_A \gg 1$, $v_s \approx kP_B$, ecuación de orden uno.



Por ejemplo la combinación de dos átomos de H para dar hidrógeno molecular, $2H \rightarrow H_2$. Experimentalmente se observa que es de orden 1 respecto a la presión de hidrógeno atómico a temperaturas bajas y de orden 2 a temperaturas altas.

Esta observación se puede explicar con un mecanismo:



La ley de velocidad que corresponde a este mecanismo es:

$$v_s = \frac{kK_H P_H^2}{1 + K_H P_H}$$

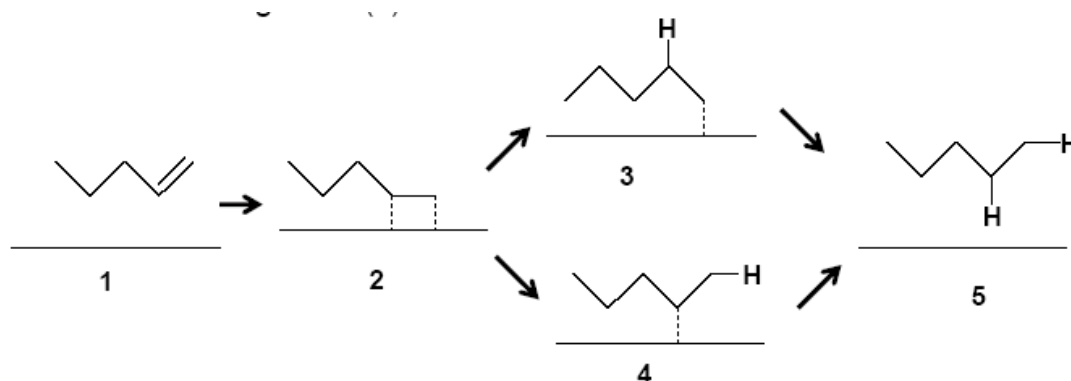
Como $\Delta H_{\text{ads}} < 0$, temperaturas bajas, K_H es grande y $v_s \approx kP_H$, (orden 1); mientras que a temperaturas altas la constante de adsorción disminuye, cumpliéndose que $K_H P_H \ll 1$ y, por tanto, $v_s \approx k' P_H^2$ (orden 2).

10. Ejemplos de interés industrial

a) Hidrogenación de alquenos

La hidrogenación de alquenos se utiliza para obtener grasas comestibles a partir de aceites vegetales o animales. Los aceites como el de soja tienen la estructura $\text{CH}_2(\text{O}_2\text{CR})\text{CH}(\text{O}_2\text{CR}')\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CR}''$, donde R, R' y R'' son cadenas hidrocarbonadas con varios dobles enlaces. Si hay muchos dobles enlaces el aceite es susceptible de oxidación atmosférica y se enrancia. Normalmente se realiza una hidrogenación parcial controlada en la que el aceite líquido se transforma en sólido.

Mecanismo: el alqueno (1) se adsorbe formando dos enlaces con la superficie (2), sobre el cual se ha producido también quimiadsorción disociativa de H_2 . Cuando se forma un enlace alqueno-H se rompe una de los enlaces alqueno-superficie (3,4). La formación de un nuevo enlace alqueno-H libera el hidrocarburo hidrogenado (5).



El mecanismo en etapas se evidencia por el hecho de que aparezcan isómeros del alqueno de partida. El alqueno parcialmente hidrogenado (4) puede deshidrogenarse de nuevo (6) y desorberse como (7). Si los dos hidrógenos actúan simultáneamente esto no podría producirse.

b) Oxidación parcial de productos orgánicos

La oxidación completa de productos orgánicos, como los alquenos, conduce a CO_2 y H_2O . Más interesante en la oxidación parcial a compuestos de interés. Por ejemplo la oxidación de propeno a acroleína ($\text{CH}_2=\text{CHCHO}$) que es el punto de partida para varios procesos industriales. Igualmente, la oxidación de eteno a etanal, etanol, acetato de vinilo ($\text{CH}_3\text{COOH}=\text{CH}_2$) en presencia de acético o cloruro de vinilo

($\text{CH}_2=\text{CH}_2$, en presencia de Cl_2) son etapas iniciales de muchas industrias químicas.

Las reacciones transcurren sobre catalizadores metálicos o sobre óxidos mixtos y son procesos muy complejos. Por ejemplo, la oxidación de $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ a $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ sobre molibdato de bismuto: i) adsorción de propeno perdiendo un hidrógeno y dando lugar al radical alilo, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\cdot$; ii) un oxígeno de la superficie reacciona con el radical para formar acroleína que se desorbe. El átomo de hidrógeno reacciona con un oxígeno de la superficie para formar H_2O ; iii) la superficie se regenera a partir de oxígeno molecular del gas. Esta secuencia supone un gran esfuerzo para la superficie y algunos materiales se rompen por fatiga.

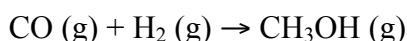
c) Cracking y reforming.

Muchas de las moléculas orgánicas de pequeño tamaño utilizadas en la industria química se obtienen cortando hidrocarburos de cadena larga procedentes del petróleo. La fragmentación de estos hidrocarburos inducida catalíticamente se denomina ‘cracking’ y se realiza sobre alúmino-silicatos ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, zeolitas). Estos catalizadores actúan formando moléculas más ramificadas. Estos isómeros, más cortos, se queman de forma más suave y eficaz en motores de combustión interna.

El ‘reforming’ o reconstrucción catalítica utiliza un catalizador de doble función, mezcla de platino u alúmina. El platino proporciona la función metal, catalizando la hidrogenación y deshidrogenación y la alúmina la función ácida. Primero el hidrocarburo se quimisorbe sobre el platino. El hidrocarburo pierde dos átomos de hidrógeno formando un alqueno. El alqueno migra a una posición ácida donde acepta un protón y se une a la superficie como ion carbonio. Este ion se puede romper, isomerizarse a formas más ramificadas o formar anillos. Al final se obtiene una mezcla de pequeñas moléculas que pueden separarse y utilizarse como materias primas.

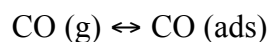
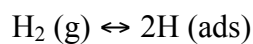
d) Hidrogenación de monóxido de carbono

La reacción global es:

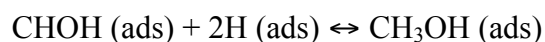
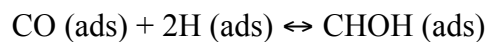


Y se cataliza mediante una mezcla de NiO/Cu .

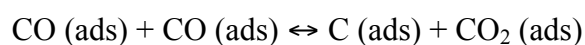
Este proceso sigue formalmente un mecanismo de tipo Langmuir-Hinshelwood, donde tanto el CO como el H_2 sufren quimiadsorción (éste último disociativa)



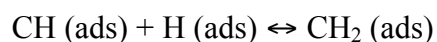
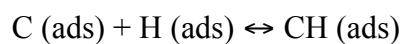
Los reactivos quimiadsorbidos reaccionan en un proceso que contiene varias etapas:



Este mismo proceso puede conducir a la formación de hidrocarburos, dependiendo de las condiciones experimentales. Si el CO adsorbido reacciona con otras moléculas de CO adsorbido:



El carbono adsorbido puede reaccionar ahora fácilmente con el hidrógeno monoatómico para dar una cadena de reacciones que conducen a la formación de hidrocarburos. Los pasos iniciales serían:



...

Bibliografía

- J. Bertrán y J. Núñez (coords), “Química Física II”, temas 55 y 56. Ariel Ciencia. 1ª edición.
- M. Díaz Peña y A. Roig Muntaner, “Química Física”, tema 30. Alambra, 1972.
- P.W. Atkins “Química Física”, tema 28. Ediciones Omega, 6ª edición.