

Tema 5. Catálisis Heterogénea y Cinética Electrónica

- 1.- Introducción
- 2.- Características de los fenómenos catalíticos
 - 2.1.- Mecanismo General de la Catálisis
 - 2.2.- Características de la catálisis heterogénea
 - 2.3.- Etapas de la catálisis heterogénea
 - 2.4.- Ejemplos de catálisis
- 3.- Introducción a la Cinética Electrónica
 - 3.1. Mecanismo general
 - 3.2. Ley de velocidad de la transferencia electrónica
 - 3.3. Relación entre corriente y velocidad de reacción.
Ecuación de Butler-Volmer.
 - 3.4. Formas aproximadas de la relación entre corriente y velocidad de reacción.

Tema 6. Catálisis Heterogénea y Cinética Electrónica

Bibliografía

- J. Bertrán y J. Núñez (coords), “Química Física (Vol. 2)”, Ariel Ciencia. 1ª edición, 2002.
- J.K. Vemulapali, “Physical Chemistry”, Prentice-Hall Internacional Inc ,1993.
- E. Gileadi, “Electrode Kinetics”, V.C.H. Publishers Inc, 2008.

2. Características Catálisis

Catalizador

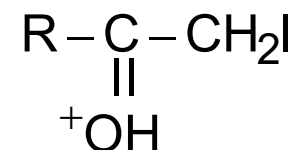
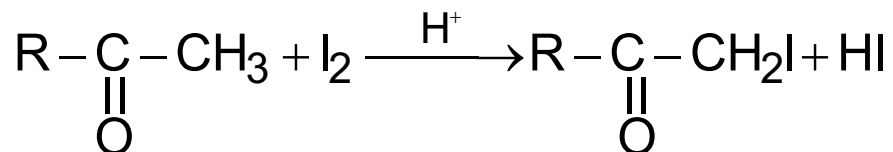
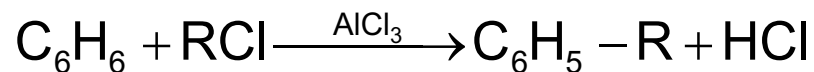
Sustancia que aumenta la velocidad de reacción, recuperándose sin alterar al final de la misma

Tipos de Catálisis

1. Catálisis Homogénea
2. Catálisis Heterogénea
3. Catálisis Enzimática

Características

1. El catalizador se recupera sin consumirse



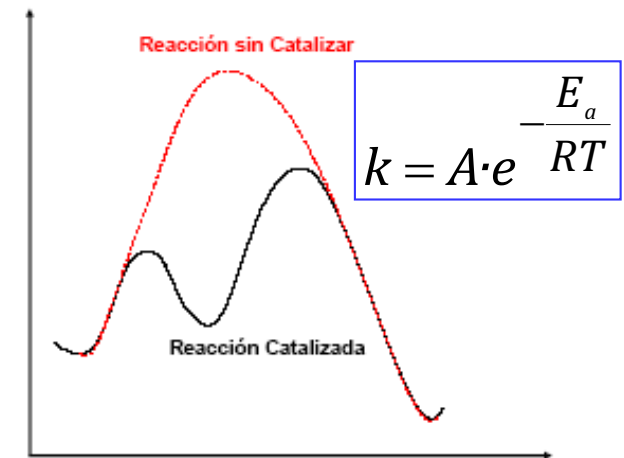
2. Características Catálisis

Características

2. El catalizador aparece con orden uno en la velocidad de reacción y pequeñas cantidades del mismo provocan aumentos importantes de la velocidad

$$v = F_0 + F[C] = k_0[A]^\alpha \dots [L]^\lambda + k_{\text{cat}}[A]^\alpha \dots [L]^\lambda [C]$$

$$k_{\text{cat}} \gg k_0$$



3. El catalizador no cambia la constante de equilibrio

$$K = \exp(-\Delta G^\circ_{\text{reac}} / RT)$$

$$K = \prod_i (a_{i,\text{eq}})^{\nu_i}$$

$$a_i = \gamma_i x_i$$

→ Pero puede alterar la composición en el equilibrio!

2. Características Catálisis

Características

3bis. El catalizador acelera tanto la reacción directa como la inversa

$$K = k_1/k_{-1}$$

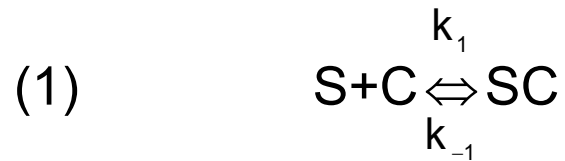


4. La acción de los catalizadores puede ser general o específica



2.1 Mecanismo General Catálisis

Mecanismo cinético: $S \xrightarrow{C} P$



S sustrato

C catalizador

SC complejo catalizador-sustrato

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[SC]$$

Velocidad formación producto

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

Hipótesis Estado Estacionario

Como el catalizador no se consume, lo habitual es expresar las ecuaciones cinéticas en función de su concentración inicial:

$$[C]_0 = [C] + [SC] \quad \longrightarrow \quad [C] = [C]_0 - [SC]$$

2.1 Mecanismo General Catálisis

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[SC]$$

Velocidad formación producto

$$\begin{aligned} \frac{d[SC]}{dt} = 0 &= k_1[S][C] - k_{-1}[SC] - k_2[SC] = \\ &= k_1([C]_0 - [SC])[S] - k_{-1}[SC] - k_2[SC] \end{aligned}$$

Hipótesis Estado Estacionario

De donde podemos obtener:

$$0 = k_1[C]_0[S] - k_1[S][SC] - k_{-1}[SC] - k_2[SC]$$

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

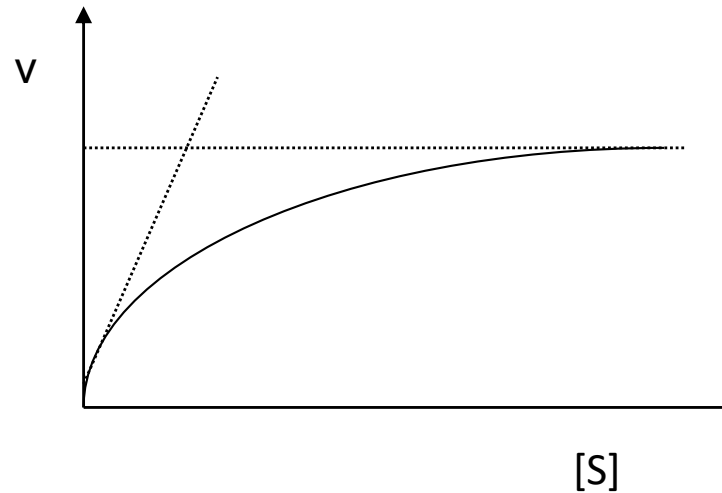
$$v = \frac{k_1 k_2 [C]_0 [S]}{k_1 [S] + k_{-1} + k_2}$$



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

2.1 Mecanismo General Catálisis

$$v = \frac{k_2 [C]_0 [S]}{[S] + K_m}$$

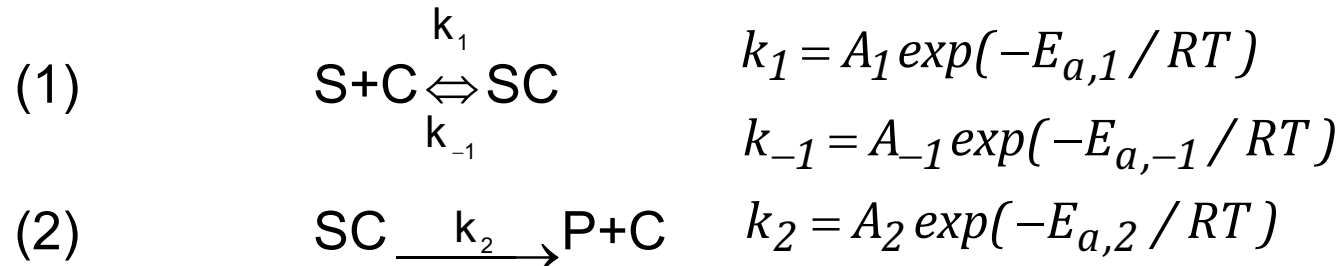


si $[S] \ll K_m$ $v = \frac{k_2 [C]_0}{K_m} [S]$

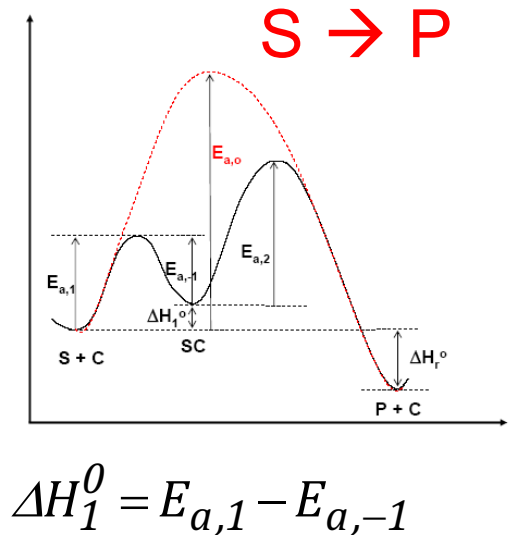
si $[S] \gg K_m$ $v = k_2 [C]_0$

orden cat.	Orden sust.	k_{cat}
1	1	k_2/K_m
1	0	k_2

2.1 Mecanismo General Catálisis



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



1. Complejos tipo Arrhenius: La transformación del complejo SC en productos es la etapa lenta, $E_{a,2}$ mayor que $E_{a,-1}$ y $E_{a,1}$

2. Complejos tipo van't Hoff : La transformación del complejo SC en productos NO es la etapa lenta, $E_{a,-1}$ y/o $E_{a,1}$ son mayores o similares a $E_{a,2}$

2.1 Mecanismo General Catálisis

1. Complejos tipo Arrhenius

$$v = \frac{k_1 k_2 [C][S]}{k_1 [S] + k_{-1} + k_2} \quad \rightarrow \quad v \approx \frac{k_1 k_2 [C]_0 [S]}{k_1 [S] + k_{-1}}$$

Si $k_1 [S] \gg k_{-1}$ (k_1 y/o $[S] \uparrow \uparrow$)

$$v \approx \frac{k_1 k_2 [C]_0 [S]}{k_1 [S]} = k_2 [C]_0$$

$$k_{cat} = k_2 \quad E_{a,c} = E_{a,2}$$

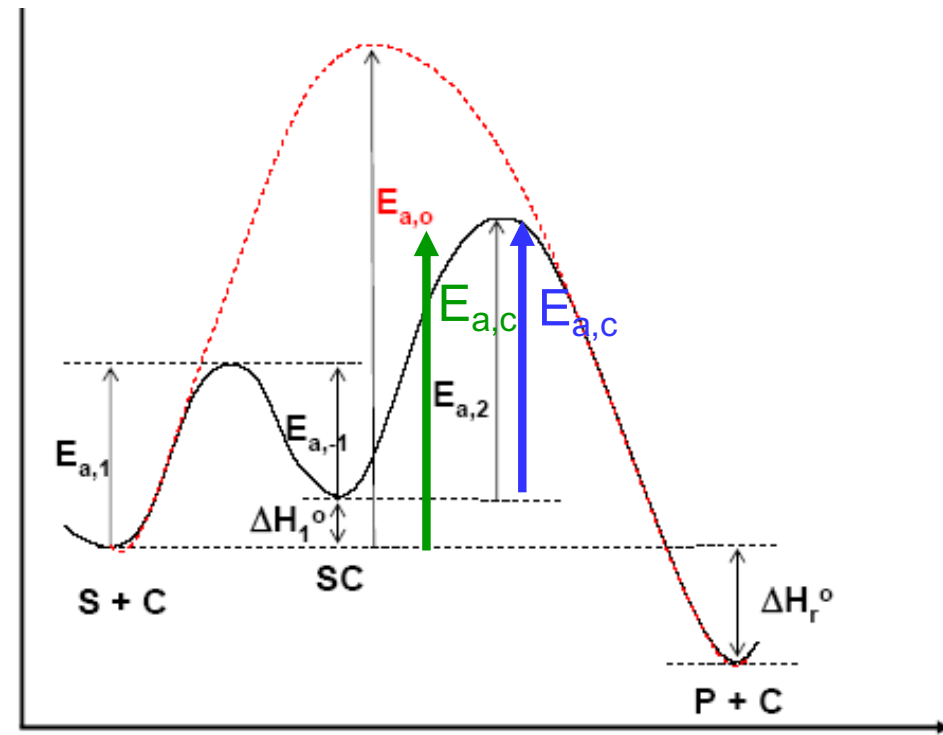
Si $k_1 [S] \ll k_{-1}$ (k_1 y/o $[S] \downarrow \downarrow$)

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

$$k_{cat} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = K_1 k_2$$

$$A_c e^{(-E_{a,c}/RT)} = \frac{A_1 e^{(-E_{a,1}/RT)} A_2 e^{(-E_{a,2}/RT)}}{A_{-1} e^{(-E_{a,-1}/RT)}}$$

$$E_{a,c} = E_{a,1} + E_{a,2} - E_{a,-1} = E_{a,2} + \Delta H_1^0$$



2.1 Mecanismo General Catálisis

2. Complejos tipo van't Hoff

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

Si $k_1 [S] \gg k_{-1} + k_2$ (k_1 y/o $[S] \uparrow \uparrow$)

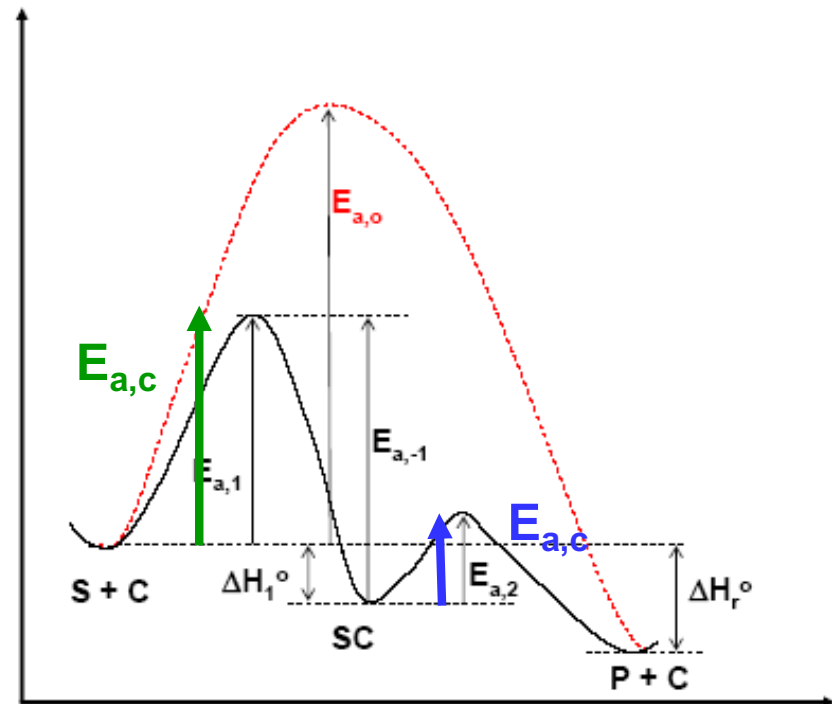
$$v \approx \frac{k_1 k_2 [C]_0 [S]}{k_1 [S]} = k_2 [C]_0$$

$$k_{cat} = k_2 \quad E_{a,c} = E_{a,2}$$

Si $k_1 [S] \ll k_{-1}$ (k_1 y/o $[S] \downarrow \downarrow$)

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

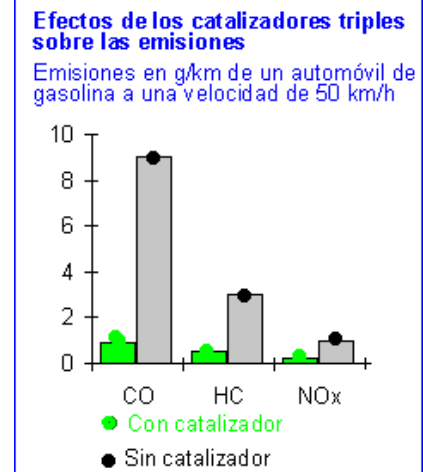
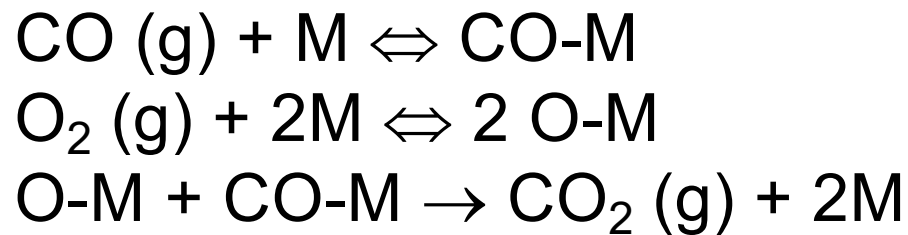
$$k_{cat} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \xrightarrow{\text{Si } k_2 \gg k_{-1}} k_{cat} \approx \frac{k_1 k_2}{k_2} = k_1 \quad E_{a,c} = E_{a,1}$$



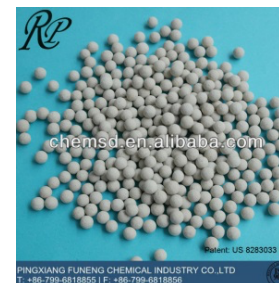
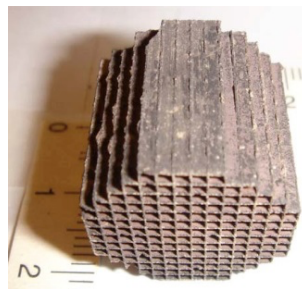
2.2. Características Catálisis Heterogénea

Características

1. Uno o más reactivos deben *quimiadsorberse* (formando el complejo catalizador sustrato)



2. El efecto de un catalizador es proporcional a su *área superficial*



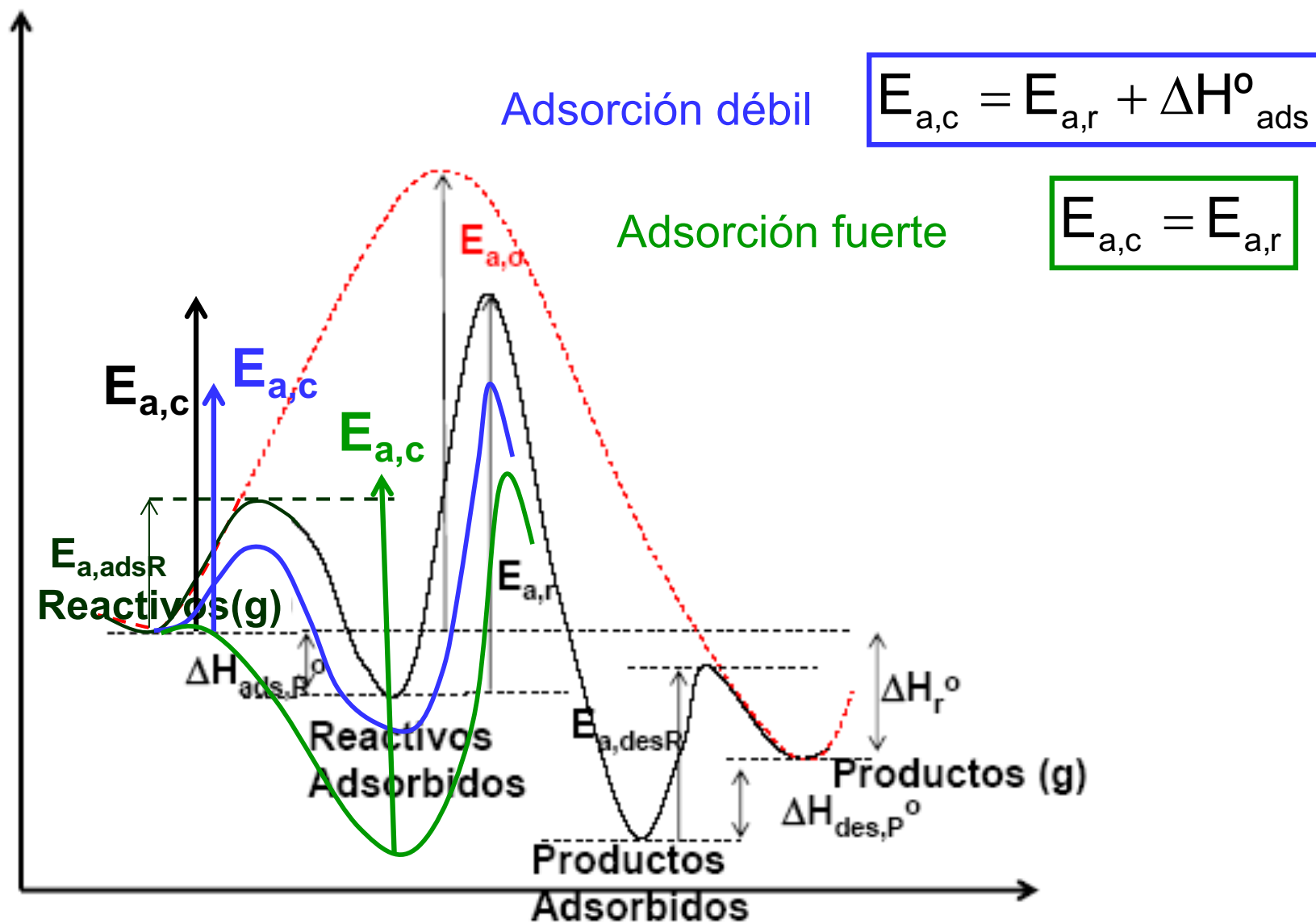
3. Algunas sustancias pueden provocar el *envenenamiento* del catalizador

2.3. Etapas Catálisis Heterogénea

1. Difusión del reactivo hasta la superficie
2. Quimiadsorción de al menos uno de los reactivos
3. Reacción química sobre la superficie
4. Desorción de los productos
5. Difusión de los productos hacia la fase fluida



2.3. Etapas Catálisis Heterogénea



2.3. Etapas Catálisis Heterogénea

Adsorción débil

$$E_{a,c} = E_{a,r} + \Delta H^{\circ}_{ads}$$

Adsorción fuerte

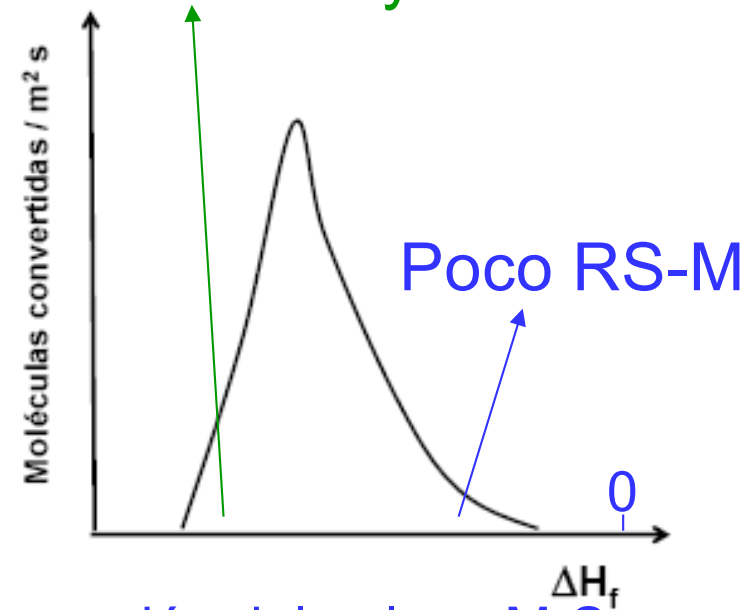
$$E_{a,c} = E_{a,r}$$



M



RS-M muy estable



Formación del enlace M-S

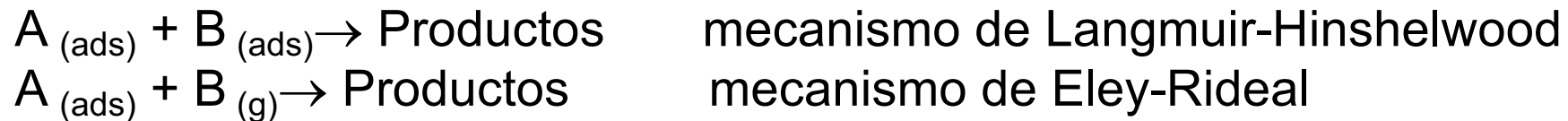
2.3. Etapas Catálisis Heterogénea

Procesos controlados por reacción, considerando esta etapa como elemental e irreversible

Reacciones unimoleculares

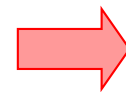


Reacciones bimoleculares



* Etapa de reacción es la etapa lenta

* Adsorción/Desorción en equilibrio

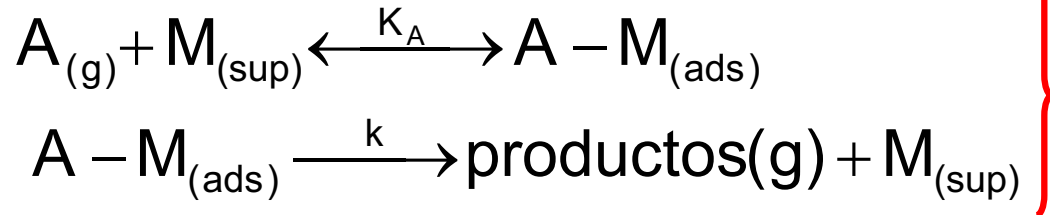


Isoterma Langmuir

$$* \quad v_s = \frac{1}{A} \left[\frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} \right]$$

2.3. Etapas Catálisis Heterogénea

i) Reacciones unimoleculares



$$v_s = k\theta_A$$

$$K_A = \frac{\theta_A}{(1-\theta_A) \cdot P_A} \Rightarrow \theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}$$

Si la etapa de reacción es la etapa lenta

Si la etapa de adsorción está en equilibrio

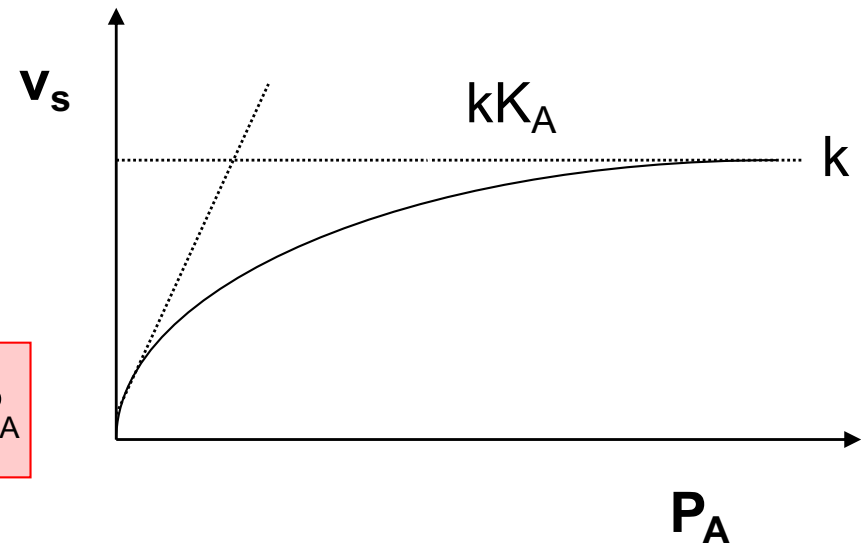
$$v_s = \frac{kK_A P_A}{1 + K_A P_A}$$

$$v_s \approx \frac{kK_A P_A}{K_A P_A} = k$$

$$v_s \approx \frac{kK_A P_A}{1} = kK_A P_A$$

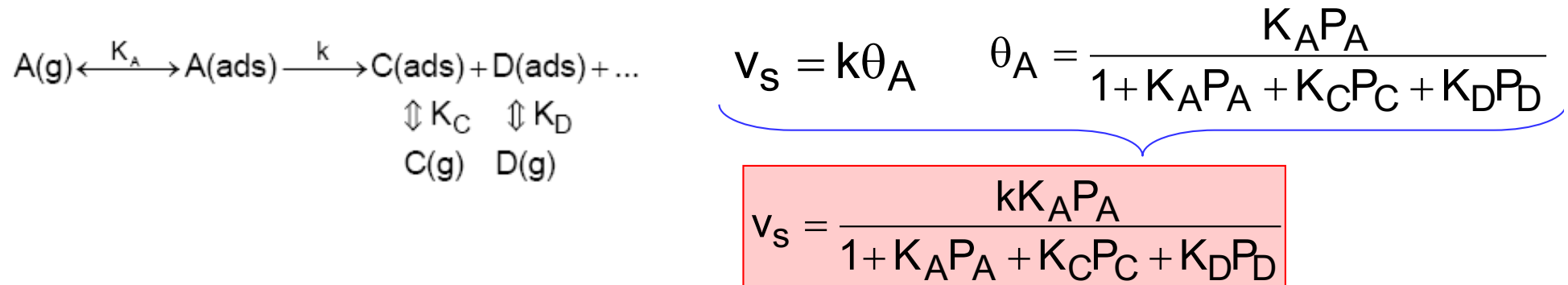
* Si $K_A P_A \gg 1$
(ads. fuerte)

* Si $K_A P_A \ll 1$
(ads. débil)



2.3. Etapas Catálisis Heterogénea

i) Reacciones unimoleculares



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

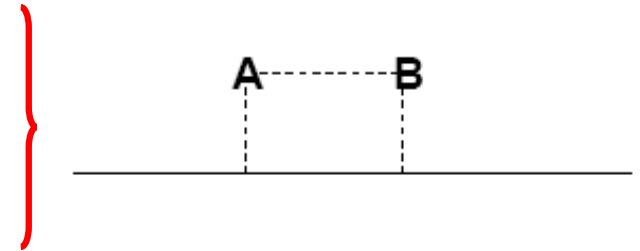
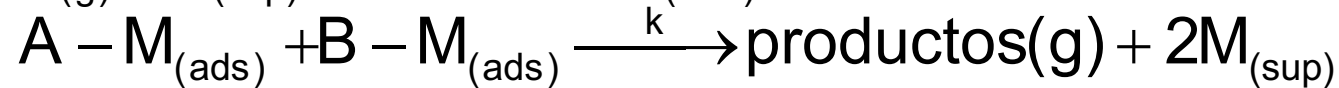
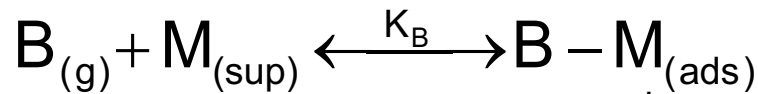
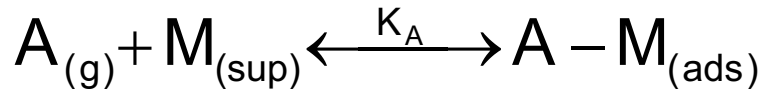
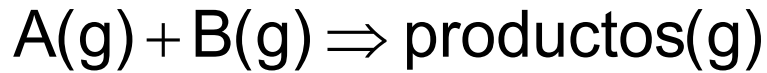
$$v_s \approx \frac{kK_A P_A}{1 + K_A P_A}$$

- si un producto se adsorbe muy fuertemente $K_C P_C \gg 1 + K_A P_A + K_D P_D + \dots$

$$v_s \approx \frac{kK_A P_A}{K_C P_C}$$

2.3. Etapas Catálisis Heterogénea

i) Reacciones bimoleculares. Mecanismo Langmuir-Hinshelwood



$$v_s = k\theta_A\theta_B$$

Si la etapa de reacción es la etapa lenta

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

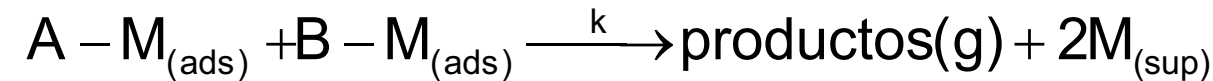
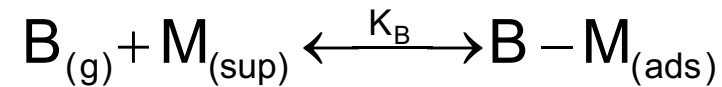
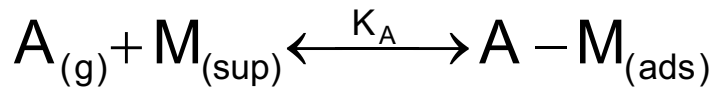
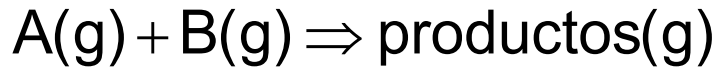
$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

Si la etapa de adsorción está en equilibrio

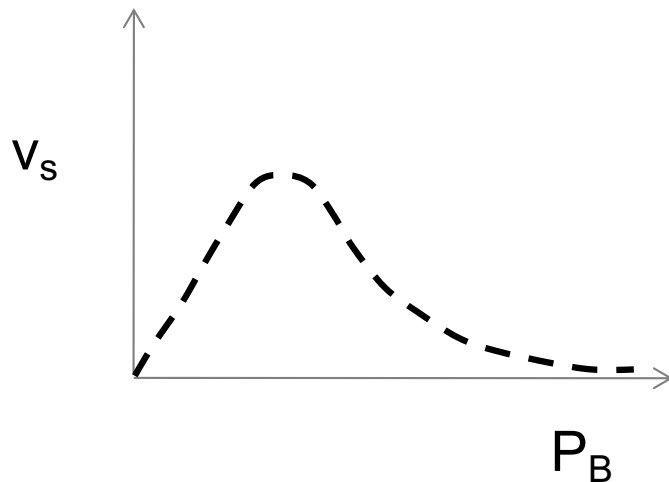
$$v_s = k\theta_A\theta_B = \frac{kK_A K_B P_A P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2}$$

2.3. Etapas Catálisis Heterogénea

i) Reacciones bimoleculares. Mecanismo Langmuir-Hinshelwood



$$v_s = k\theta_A\theta_B = \frac{kK_A K_B P_A P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2}$$



Límite de $P_B \downarrow \downarrow K_B P_B \ll 1 + K_A P_A$

$$v_s \approx \frac{kK_A K_B P_A}{(1 + K_A P_A)^2} P_B$$

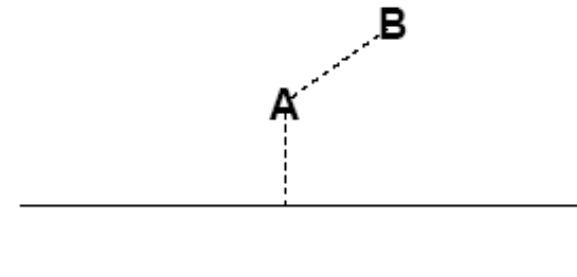
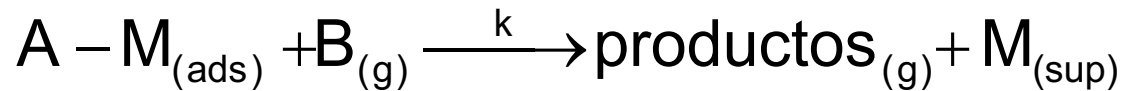
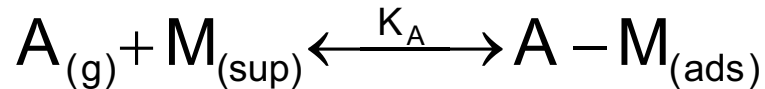
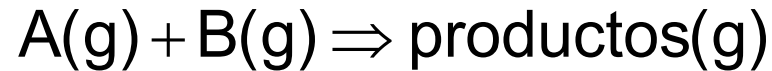
Límite de $P_B \uparrow \uparrow K_B P_B \gg 1 + K_A P_A$

$$v_s \approx \frac{kK_A K_B P_A P_B}{(K_B P_B)^2} = \frac{kK_A P_A}{K_B P_B}$$

El reactivo B inhibe la reacción !

2.3. Etapas Catálisis Heterogénea

i) Reacciones bimoleculares. Mecanismo Eley-Rideal



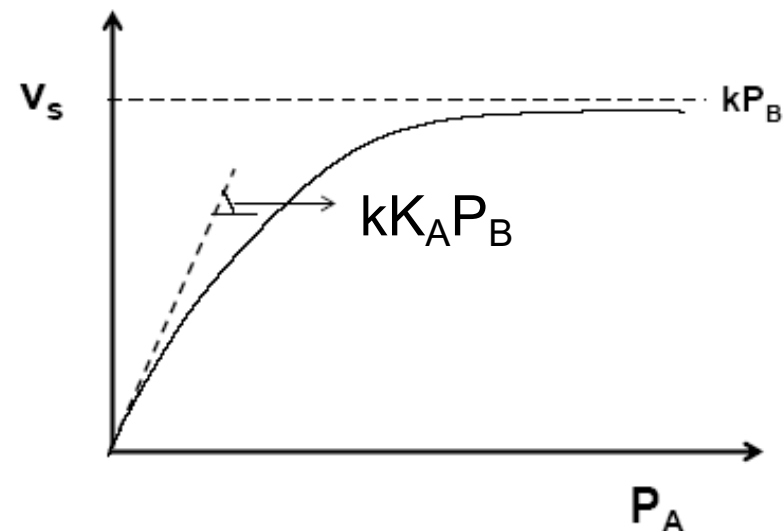
$$v_s = k\theta_A P_B$$

Si la etapa de reacción es la etapa lenta

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}$$

Si la etapa de adsorción está en equilibrio

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



* adsorción débil, $K_A P_A \ll 1$

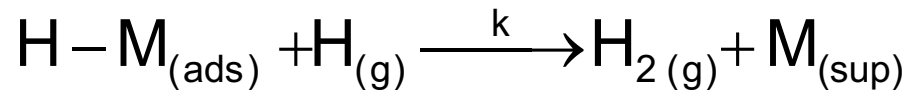
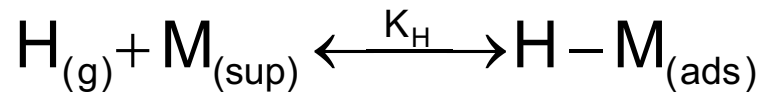
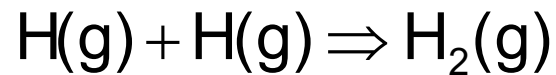
$$v_s \approx kK_A P_B P_A$$

* adsorción fuerte, $K_A P_A \gg 1$

$$v_s \approx kP_B$$

2.3. Etapas Catálisis Heterogénea

Ejemplo: Proponer un mecanismo para la recombinación de átomos de H para dar H₂, catalizada por sólidos, que explique la observación de orden 1 respecto al H a temperaturas bajas y orden 2 a temperaturas altas



$$\theta_H = \frac{K_H P_H}{1 + K_H P_H}$$

$$v_s = k \theta_H P_H$$

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

* Si T baja K_H será $\uparrow\uparrow$

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

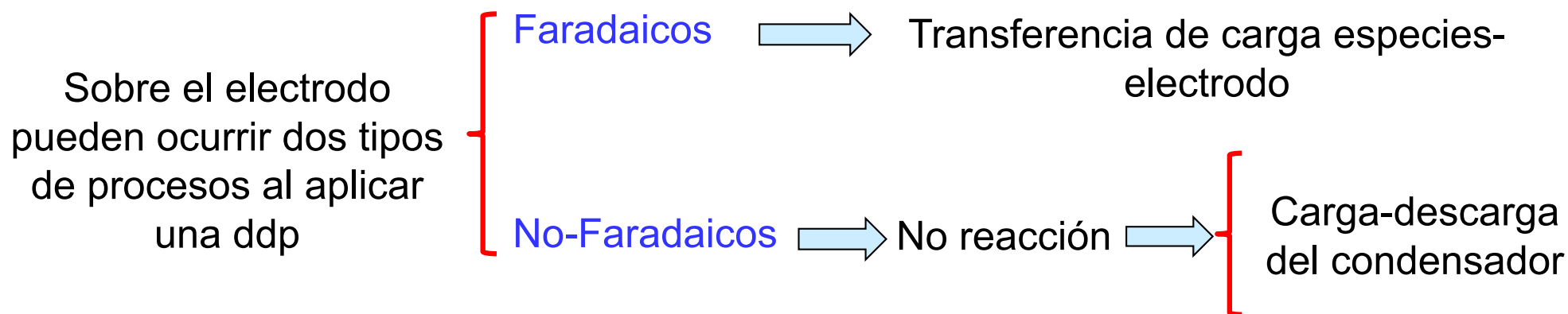
Orden 1

* Si T alta K_H será $\downarrow\downarrow$

$$v_s = \frac{k K_H P_H^2}{1 + K_H P_H} \approx \frac{k K_H P_H^2}{1} = k' P_H^2$$

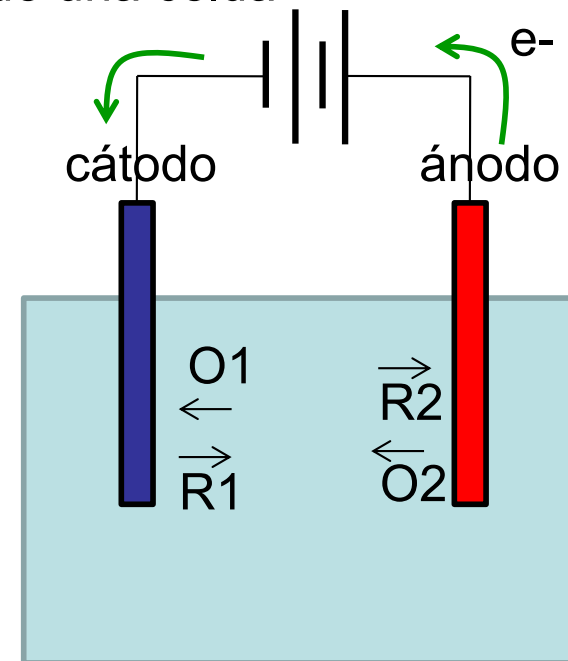
Orden 2

3. Cinética Electrónica

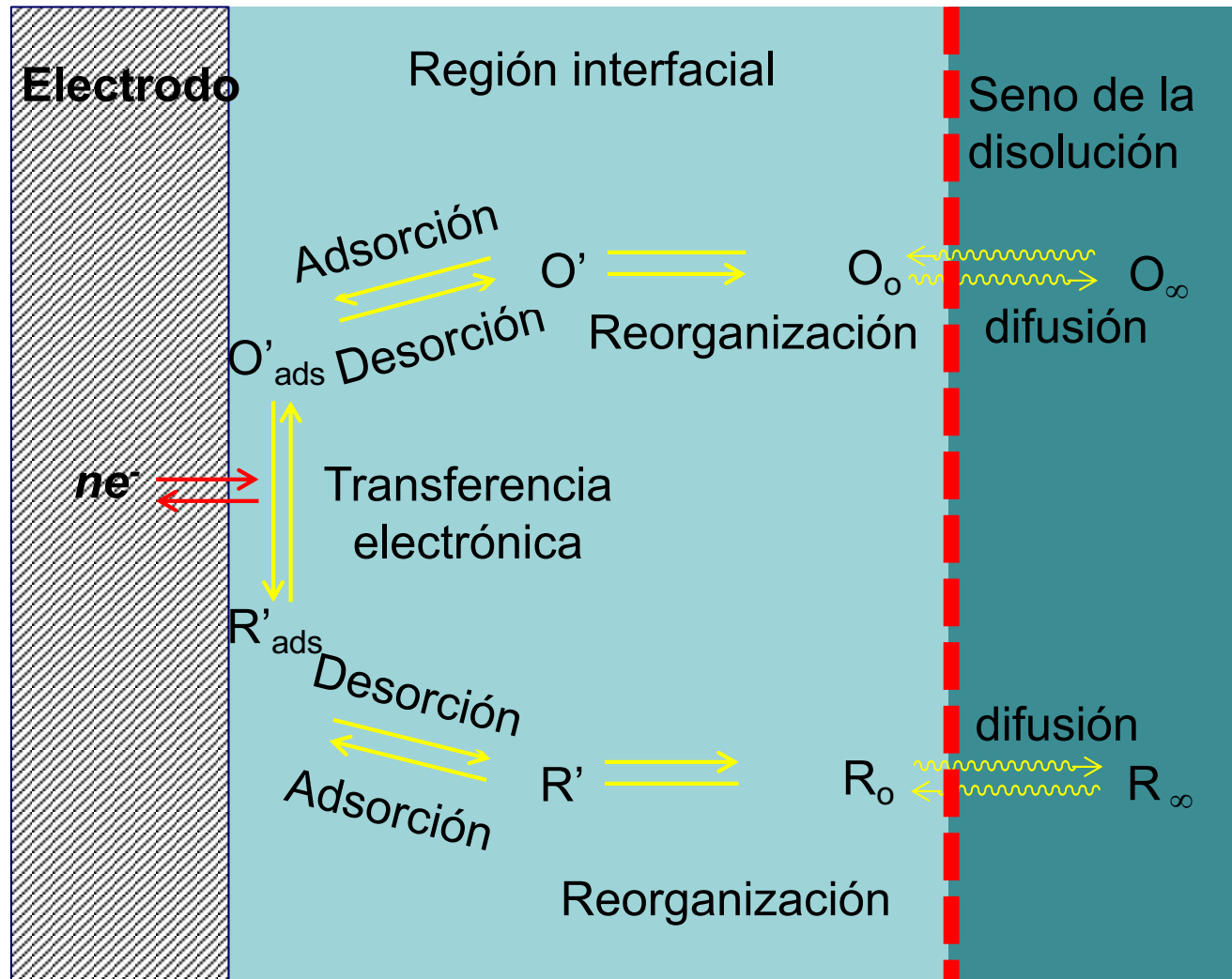


Consideraremos procesos faradaicos en los que:

- (1) Se aplica una fuerza electromotriz $E(t)$ entre los electrodos de una celda electroquímica
- (2) $E(t)$ modifica la velocidad de la **reacción** electroquímica
- (3) La **velocidad** se relaciona con la intensidad de corriente $i(t)$ que fluye por el circuito externo
- (4) El proceso electródico se describe mediante un conjunto **de etapas** (químicas o físicas) causadas por **la perturbación eléctrica**



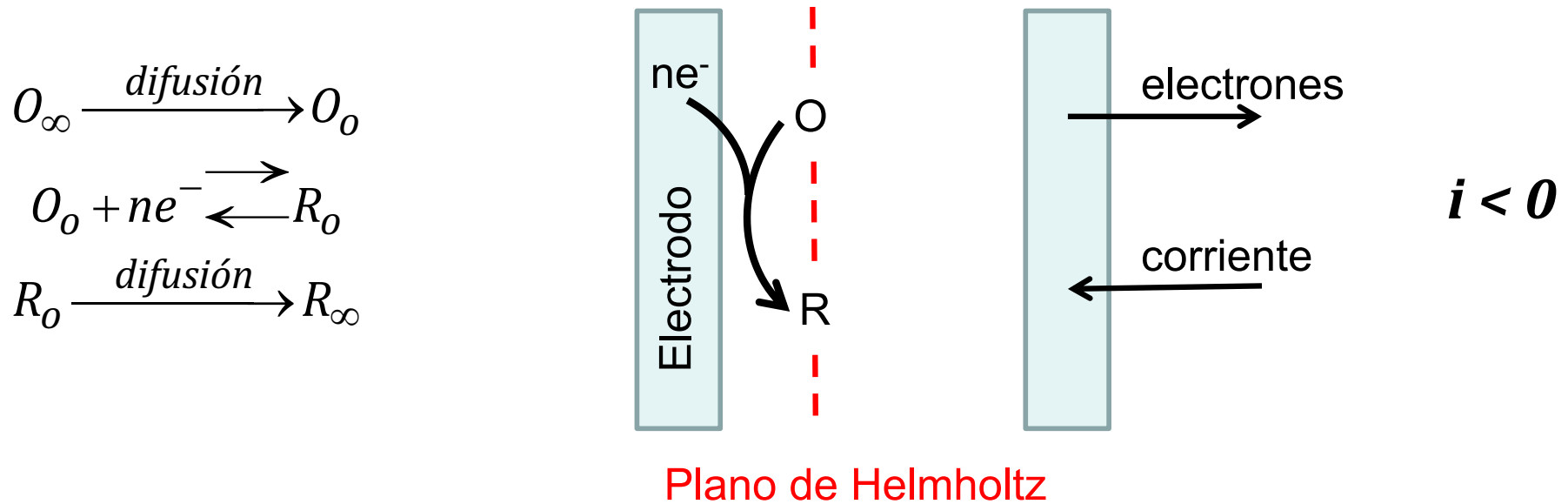
3. Cinética Electrónica



Plano de Helmholtz

3. Cinética Electrónica

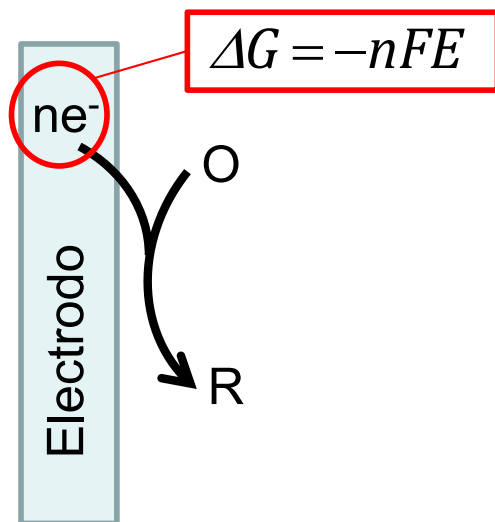
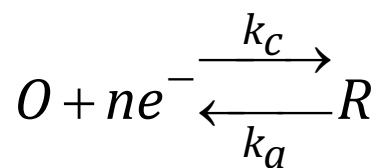
Consideraremos un proceso faradaico simple que se produce en el cátodo



Asumiremos que la concentración de reactivos en el plano de Helmholtz es igual que en el seno de la disolución

$$[O]_0 = [O]_{\infty}$$

3. Cinética Electrónica

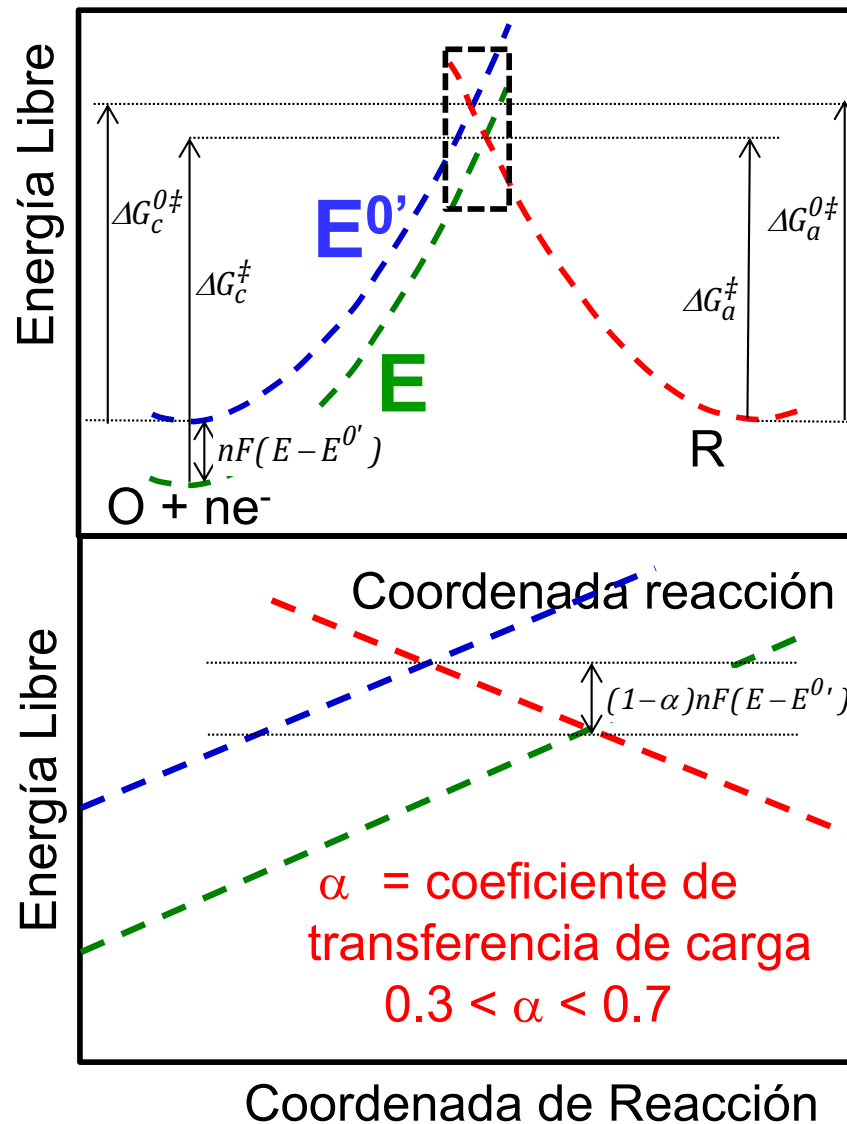


Moles reaccionan por unidad de tiempo y por unidad de área del electrodo

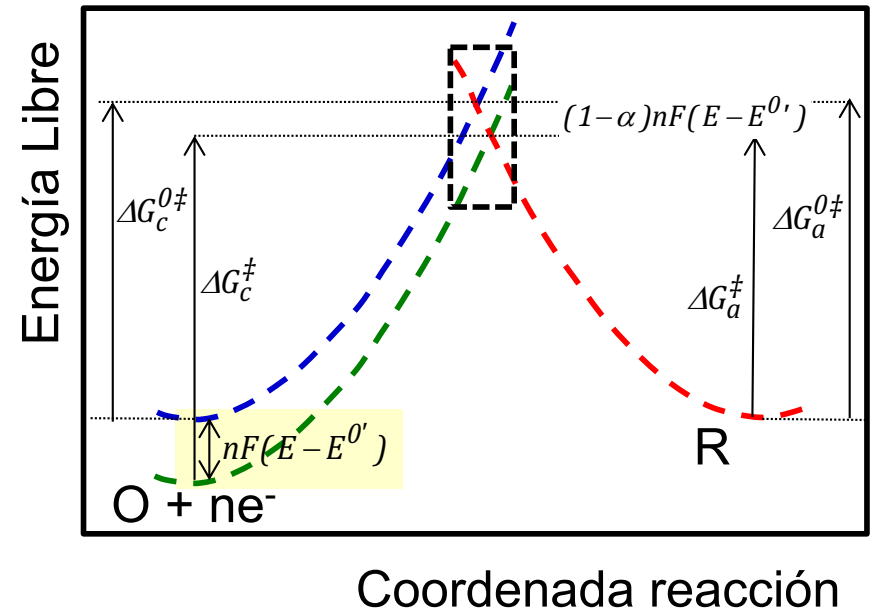
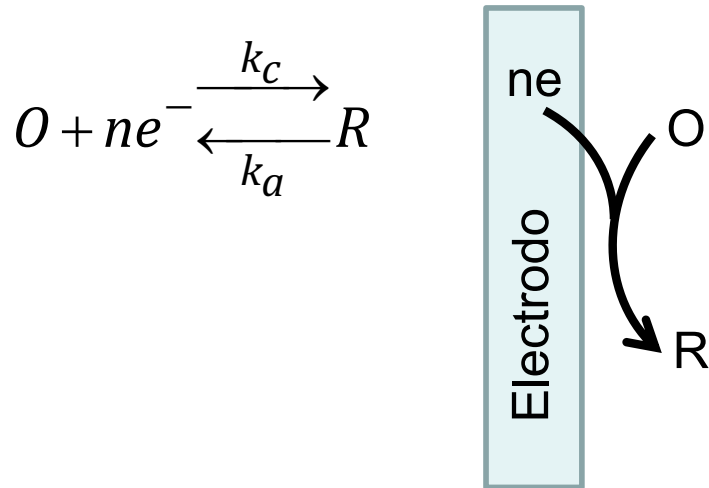
$$v_{total} = v_c - v_a = k_c [O] - k_a [R]$$

$$k_i = A' \cdot e^{-\left(\frac{\Delta G_i^\ddagger}{RT}\right)}$$

Teoría del Estado de Transición



3. Cinética Electroódica



$$\Delta G_a^\ddagger = \Delta G_a^{0\ddagger} - (1-\alpha)nF(E - E^{0'})$$

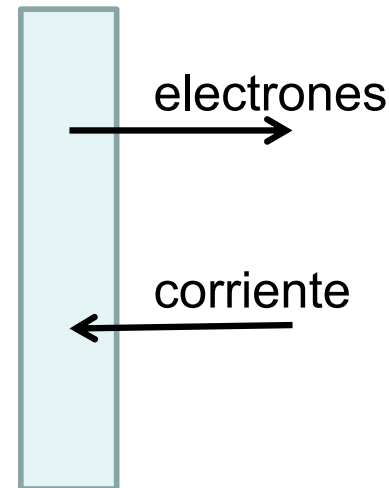
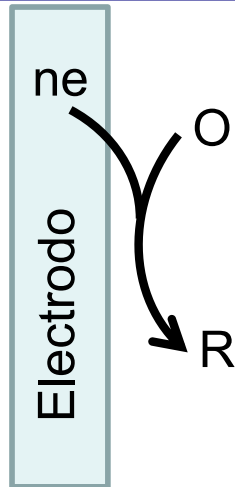
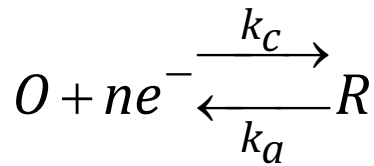
$$\Delta G_c^\ddagger = \Delta G_c^{0\ddagger} - (1-\alpha)nF(E - E^{0'}) + nF(E - E^{0'}) = \Delta G_c^{0\ddagger} + \alpha nF(E - E^{0'})$$

$$k_a = A' \cdot e^{-\left(\frac{\Delta G_a^\ddagger}{RT}\right)} = A' \cdot e^{-\left(\frac{\Delta G_a^{0\ddagger}}{RT}\right)} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)nF(E - E^{0'})}{RT}} = k^0 \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)nF(E - E^{0'})}{RT}}$$

$$k_c = A' \cdot e^{-\left(\frac{\Delta G_c^\ddagger}{RT}\right)} = A' \cdot e^{-\left(\frac{\Delta G_c^{0\ddagger}}{RT}\right)} \cdot e^{-\frac{\alpha nF(E - E^{0'})}{RT}} = k^0 \cdot e^{-\frac{\alpha nF(E - E^{0'})}{RT}}$$

$E^{0'}$ se elige de forma que $k_a = k_c = k^0$

3. Cinética Electrónica



$$i < 0$$

Carga por unidad de tiempo

$$v_{total} = k^0 e^{-\left(\frac{\alpha n F (E - E^{0'})}{RT}\right)} [O] - k^0 e^{\frac{(1-\alpha) n F (E - E^{0'})}{RT}} [R]$$

$$i = -nFAv_{total} = i_a + i_c = \underbrace{nFAk^0 e^{\frac{(1-\alpha) n F (E - E^{0'})}{RT}} [R]}_{\text{Intensidad de corriente anódica, debida a la oxidación}} - \underbrace{nFAk^0 e^{-\frac{\alpha n F (E - E^{0'})}{RT}} [O]}_{\text{Intensidad de corriente catódica, debida a la reducción}}$$

En el equilibrio ($E = E_{eq}$) la intensidad se anula porque se igualan las intensidades anódicas y catódicas

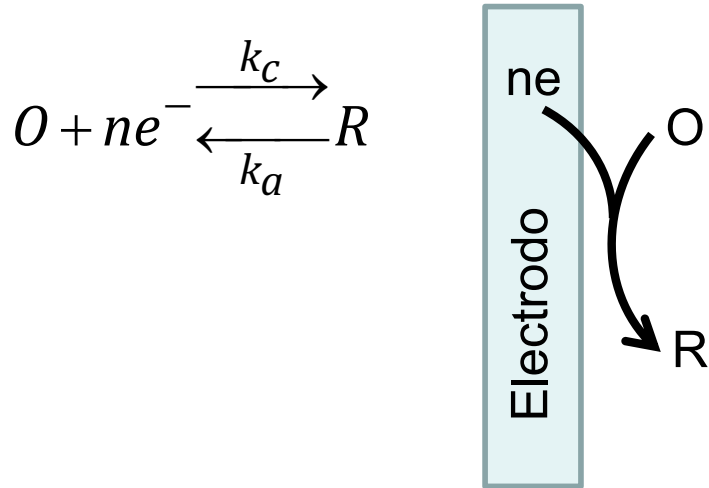
$$i_{eq} = i_{a,eq} + i_{c,eq} = nFAk^0 \cdot e^{\frac{(1-\alpha) n F (E_{eq} - E^{0'})}{RT}} [R] - nFAk^0 \cdot e^{-\frac{\alpha n F (E_{eq} - E^{0'})}{RT}} [O] = 0$$

$$i_0 = i_{a,eq} = nFAk^0 \cdot e^{\frac{(1-\alpha) n F (E_{eq} - E^{0'})}{RT}} [R]$$

$$i_0 = -i_{c,eq} = nFAk^0 \cdot e^{-\frac{\alpha n F (E_{eq} - E^{0'})}{RT}} [O]$$

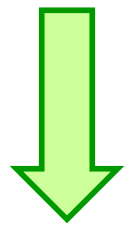
Corriente de intercambio

3. Cinética Electrónica



Podemos escribir la intensidad de corriente en función de la desviación del potencial con respecto del equilibrio:

$$i = nFAk^0 \cdot e^{\frac{(1-\alpha)nF(E-E^{0'})}{RT}} [R] - nFAk^0 \cdot e^{-\frac{\alpha nF(E-E^{0'})}{RT}} [O]$$



$$\eta = E - E_{eq}$$

sobrepotencial

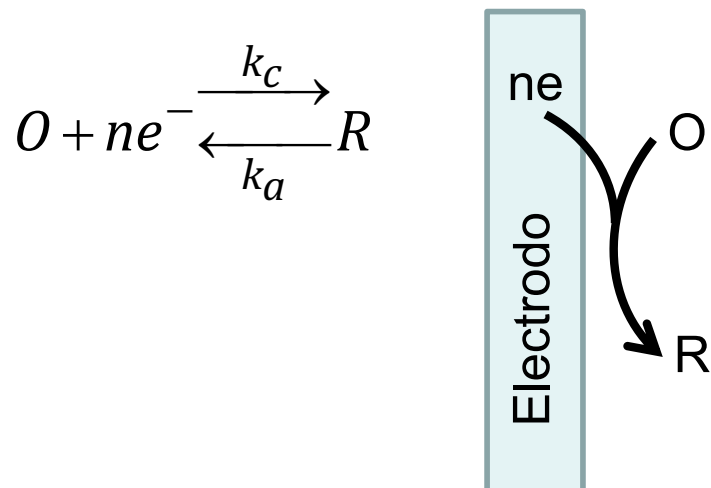
$$i_0 = nFAk^0 \cdot e^{\frac{(1-\alpha)nF(E_{eq}-E^{0'})}{RT}} [R]$$

$$i_0 = nFAk^0 \cdot e^{-\frac{\alpha nF(E_{eq}-E^{0'})}{RT}} [O]$$

$$i = nFAk^0 \cdot e^{\frac{(1-\alpha)nF(\eta+E_{eq}-E^{0'})}{RT}} [R] - nFAk^0 \cdot e^{-\frac{\alpha nF(\eta+E_{eq}-E^{0'})}{RT}} [O]$$

$$i = nFAk^0 \cdot e^{\frac{(1-\alpha)nF(E_{eq}-E^{0'})}{RT}} \cdot e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} [R] - nFAk^0 \cdot e^{-\frac{\alpha nF(E_{eq}-E^{0'})}{RT}} \cdot e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} [O]$$

3. Cinética Electrónica



Es decir, la intensidad de corriente generada se puede escribir en función del sobrepotencial y de la corriente de intercambio como:

$$i = i_0 \cdot e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - i_0 \cdot e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}}$$

Ec. Butler-Volmer

$$i = i_0 \cdot \left(e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \right)$$

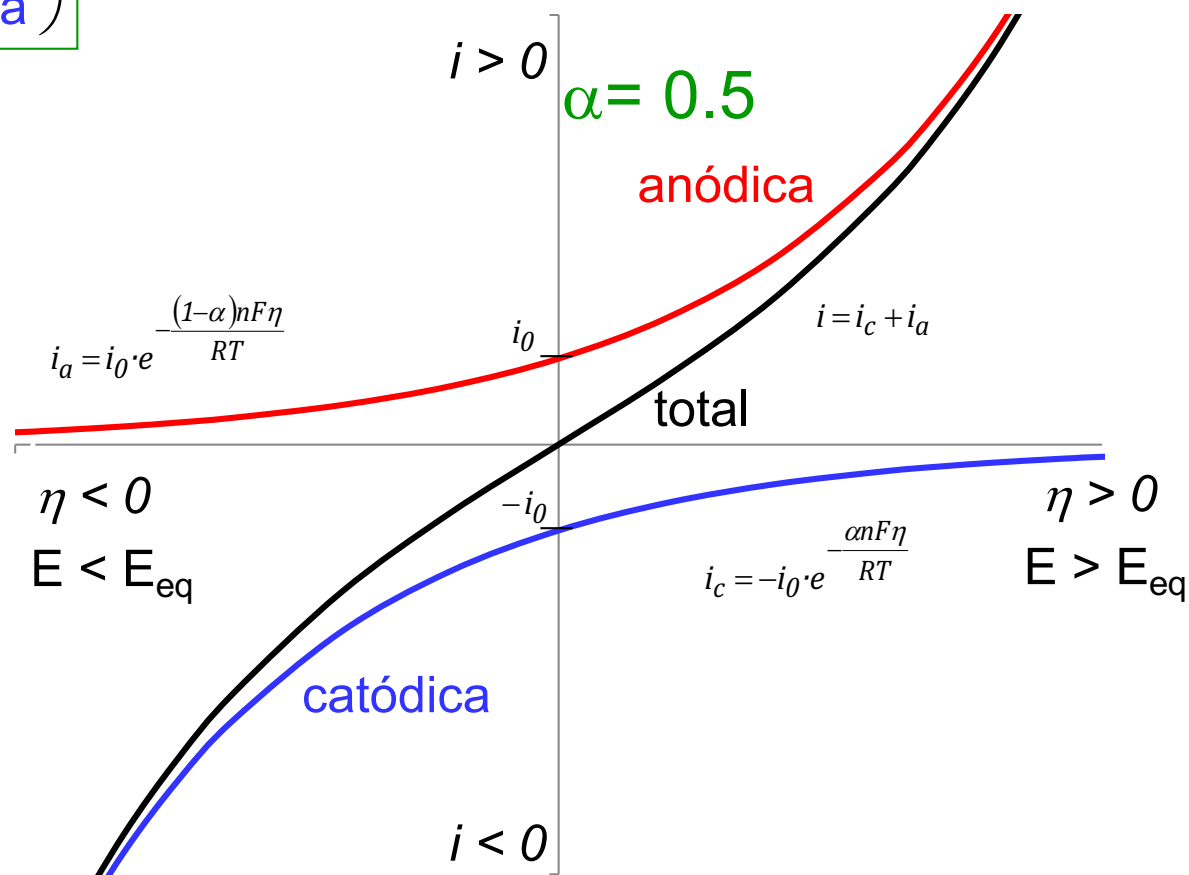
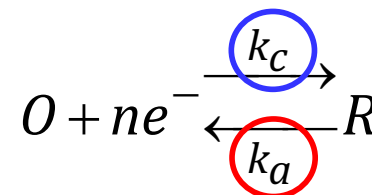
Ec. Butler-Volmer para la densidad de corriente

$$\mathbf{j = i / A}$$

$$j = j_0 \cdot \left(e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \right)$$

2.3. Etapas Catálisis Heterogénea

$$i = i_0 \cdot \begin{pmatrix} e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} & -e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \\ \text{anódica} & \text{catódica} \end{pmatrix}$$



3. Cinética Electrónica

Formas aproximadas ec. Butler-Volmer

A sobrepotenciales bajos

$$i = i_0 \cdot \left(e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \right)$$

$$e^x \approx 1 + x + \dots$$

$$i = i_0 \cdot \left(1 + \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \dots - \left(1 - \frac{\alpha nF\eta}{RT} \dots \right) \right) = i_0 \cdot \left(1 + \frac{nF\eta}{RT} - \frac{\alpha nF\eta}{RT} + \dots - 1 + \frac{\alpha nF\eta}{RT} \dots \right)$$

$$i = i_0 \cdot \left(\frac{nF\eta}{RT} \right) \longrightarrow i = \frac{i_0 nF}{RT} \eta$$

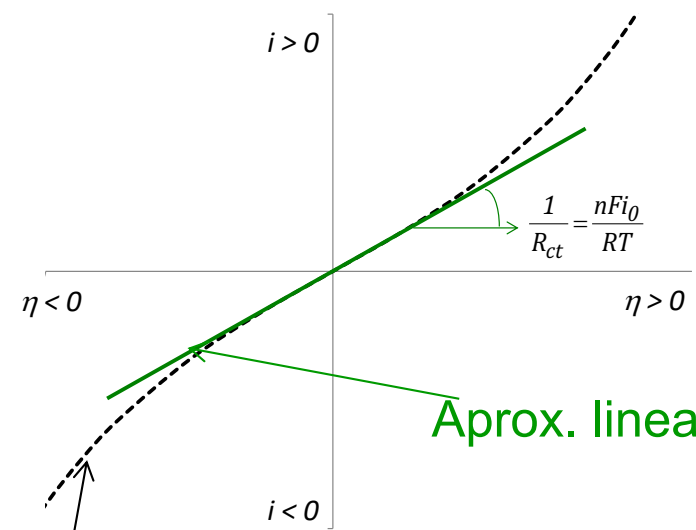
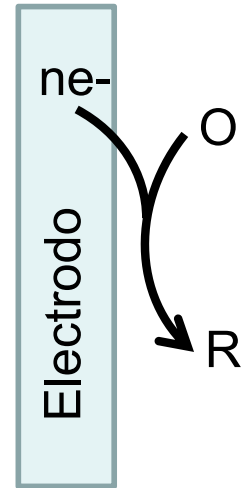
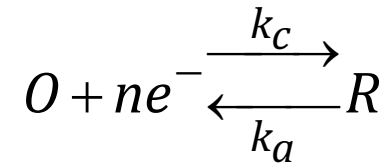
$$R_{ct} = \frac{RT}{i_0 nF}$$

$$\eta = i \cdot R_{ct}$$

$$i = \eta / R_{ct}$$

R_{ct} baja \rightarrow electrodo no polarizable

R_{ct} alta \rightarrow electrodo polarizable



Curva completa

Aprox. lineal

3. Cinética Electrónica

Formas aproximadas ec. Butler-Volmer

A sobrepotenciales altos

Caso (2):

$$\eta \lll 0$$

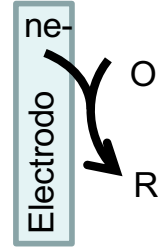
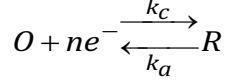
$$\frac{i}{i_0} = -e^{-\left(\frac{\alpha n F}{RT}\right)\eta}$$

Sólo se registra corriente **catódica**

$$\ln \frac{|i|}{i_0} = -\frac{\alpha n F}{RT}\eta$$

$$\eta = \frac{RT}{\alpha n F} \ln(i_0) - \frac{RT}{\alpha n F} \ln|i|$$

$$i = i_0 \cdot \left(e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha n F \eta}{RT}} \right)$$



Caso (1):

$$\eta \ggg 0$$

$$\frac{i}{i_0} = e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta}$$

Sólo se registra corriente **anódica**

$$\ln \frac{|i|}{i_0} = \frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta$$

$$\eta = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln|i| - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln(i_0)$$

$$\eta = a + b \ln|i|$$

Ecuación de Tafel

3. Cinética Electrónica

Ecuación de Tafel

$$\eta = a + b \ln|i|$$

$$\ln|i| = \ln i_0 - \frac{\alpha n F \eta}{RT}$$

$$\ln|i| = \ln i_0 + \frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}$$

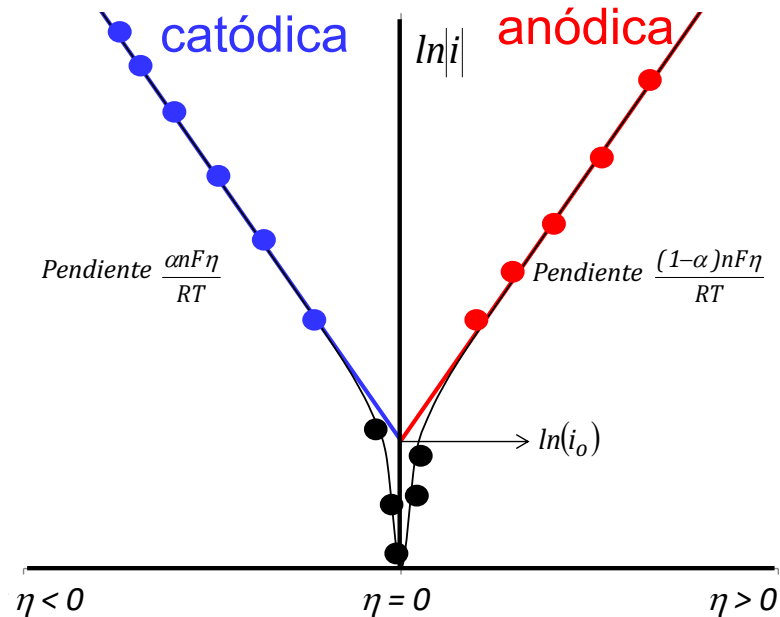


Diagrama de Tafel

