

QUÍMICA FÍSICA III

Tema 5

CATÁLISIS HETEROGÉNEA Y CINÉTICA ELECTRÓDICA

Índice

5.1.- Introducción

5.2.- Características de los fenómenos catalíticos

5.2.1.- Mecanismo General de la Catálisis

5.2.2.- Características de la catálisis heterogénea

5.2.3.- Etapas de la catálisis heterogénea

5.2.4.- Ejemplos de catálisis

5.3.- Introducción a la Cinética Electrónica

5.3.1. Mecanismo general

5.3.2. Ley de velocidad de la transferencia electrónica

5.3.3. Relación entre corriente y velocidad de reacción. Ecuación de Butler-Volmer

5.3.4. Formas aproximadas de la relación entre corriente y velocidad de reacción.

5.4.- Ejercicios adicionales

5.1. Introducción

En las lecciones de Cinética Macroscópica estudiadas en cursos anteriores se ahondó en la influencia que sobre las velocidades de reacción ejercían los parámetros de cantidad y los parámetros energéticos (energía térmica, energía luminosa). El conocimiento de las dependencias de las velocidades de reacción con todos los parámetros permite diseñar experiencias para obtener productos a una velocidad determinada. Sin embargo, hay muchos procesos en los que aun extremando las condiciones experimentales: concentraciones y temperaturas altas, por ejemplo, transcurren a velocidades lentas. Si son productos de gran consumo, la pequeña velocidad de sus síntesis los hará prohibitivos. Afortunadamente, la Industria Química emplea en la mayor parte de procesos unas sustancias denominadas catalizadores, en cuya presencia aumentan significativamente las velocidades de reacción, pudiendo ahora sí sintetizar grandes cantidades de productos en tiempos razonables y económicos. Entre los procesos catalíticos más importantes por el volumen de las materias sintetizadas se encuentran: las síntesis de amoníaco, de ácido sulfúrico (producto que se tomaba como índice del grado de desarrollo de un país), la hidrogenación de aceites y grasas vegetales para consumo alimenticio, los procesos de la industria petroquímica como hidrotratamientos, craqueo, hidrocraqueo, alquilación, reformado catalítico, oxidación, ... Y no menos importantes, aunque fuera ya de la esfera de la síntesis química industrial, se tienen los convertidores catalíticos, presentes en los tubos de escape de los vehículos automóviles para reducir la emisión de gases contaminantes, las enzimas, los catalizadores biológicos, que regulan la velocidad de gran número de los procesos metabólicos de los seres vivos.

Tanto la catálisis heterogénea como los procesos electródicos tienen importantes aplicaciones tecnológicas en campos muy diversos: almacenamiento y producción de energía, síntesis de polímeros, síntesis de gases industriales, síntesis de fármacos, recubrimientos de superficies, inhibición de la corrosión metálica, descontaminación, etc. En este tema se aborda en primer lugar la catálisis heterogénea y, en una segunda parte, la cinética de procesos electródicos.

5.2.- 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. Berzelius escribía para describir los experimentos que había realizado sobre la descomposición del recién descubierto compuesto que era el agua oxigenada, $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$, muy estable a temperatura ambiente, pero cuya descomposición se aceleraba en presencia de diversas sustancias:

*“Las sustancias que causan la descomposición del H_2O_2 no lo consiguen por incorporarse a los nuevos compuestos (H_2O y O_2); en todos los casos permanecen sin cambio, actuando por medio de una fuerza inherente de naturaleza todavía desconocida... Mientras permanezca oculta la naturaleza de la nueva fuerza, será útil para nuestras investigaciones y discusiones sobre el asunto, si le ponemos un nombre. Yo la voy a llamar fuerza catalítica de las sustancias y a la descomposición que ejerce **catálisis**. La fuerza catalítica se refleja en la capacidad que tienen algunas sustancias para despertar actividades en moléculas que a una temperatura dada parecen dormidas”.*

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, la 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

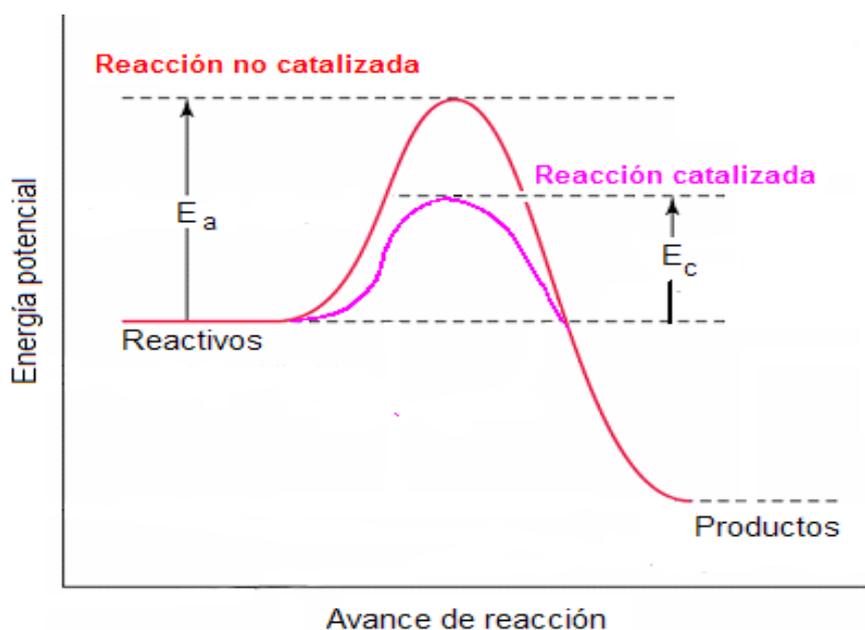


Figura 5.1- Diagrama energètic d'una reacció catalitzada i sense catalitzar.

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, ΔG°_{reac} , no varía: $\Delta G^\circ_{reac} = \sum_i \nu_i \bar{G}^\circ$, como $K = \exp(-\Delta G^\circ_{reac} / RT)$, la constante de equilibrio, K , será independiente del mecanismo de la reacción.

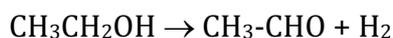
Aunque un catalizador no modifica la constante de equilibrio, lo que si puede realizar un catalizador homogéneo es cambiar la composición de equilibrio. La constante de equilibrio en función de las fracciones molares, x_i , se puede expresar como: $K = \prod_i (a_{i,eq})^{\nu_i}$, siendo la actividad: $a_i = \gamma_i x_i$.

Un catalizador que se encuentre en la misma fase puede modificar los coeficientes de actividad γ_i de reactivos y productos. A menos que los cambios en γ_i se compensen entre si, el catalizador variará las fracciones molares de los reactivos y productos en el equilibrio. Dado que el catalizador esta 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.

5.2.1.- Mecanismo general de la catálisis.

Para ser efectivo, un catalizador debe combinarse con uno o más reactantes o con una especie intermedia implicada en la reacción. Después de que la reacción tenga lugar, se libera el catalizador y se puede combinar con otro reactante o intermedio en una reacción subsecuente. El catalizador no se consume durante la reacción, de forma que una pequeña cantidad de catalizador puede participar en numerosas reacciones.

Supongamos una reacción con un solo reactivo (S). Un esquema simple para este mecanismo general de reacción catalítica es:



donde S representa al reactante o sustrato, C es el catalizador y P el producto. El **complejo sustrato-catalizador** se representa por SC y es una especie intermedia del mecanismo. La expresión de velocidad de reacción diferencial para la formación de producto es:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[SC] \quad (5.3)$$

Aplicando la aproximación de estado estacionario al intermedio SC:

$$\frac{d[SC]}{dt} = k_1[S][C] - k_{-1}[SC] - k_2[SC] = 0 \quad (5.4)$$

de donde se obtiene que:

$$[SC] = \frac{k_1[S][C]}{k_{-1} + k_2} \quad (5.5)$$

Como el catalizador no se consume lo habitual es expresar las ecuaciones cinéticas en función de la concentración inicial de catalizador $[C]_0$. La concentración que existe de complejo catalizador-sustrato la podemos determinar empleando la condición de estado estacionario y teniendo en cuenta que la concentración de catalizador libre $[C]$ es igual a la inicial menos la que está formando complejo ($[C] = [C]_0 - [SC]$):

La ecuación (5.4) quedará:

$$\frac{d[SC]}{dt} = 0 = k_1[S][C] - k_{-1}[SC] - k_2[SC] = k_1([C]_0 - [SC])[S] - k_{-1}[SC] - k_2[SC] \quad (5.6)$$

de donde:

$$[SC] = \frac{k_1[C]_0[S]}{k_1[S] + k_{-1} + k_2} \quad (5.7)$$

y sustituyendo en la expresión de la velocidad (5.3) queda:

$$v = \frac{k_1 k_2 [C]_0 [S]}{k_1 [S] + k_{-1} + k_2} \quad (5.8)$$

Esta ecuación puede describirse dividiendo numerador y denominador por k_1

$$v = \frac{k_2 [C]_0 [S]}{[S] + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}} = \frac{k_2 [C]_0 [S]}{[S] + K_m} \quad (5.9)$$

donde $K_m = (k_{-1} + k_2 / k_1)$. Se observa que v varía linealmente con $[C]_0$, siendo la dependencia con $[S]$ más complicada. La velocidad de la reacción (ecuación 5.9) es de orden uno respecto al catalizador, mientras que se pueden observar dos situaciones límite respecto al sustrato (ver figura 5.2.):

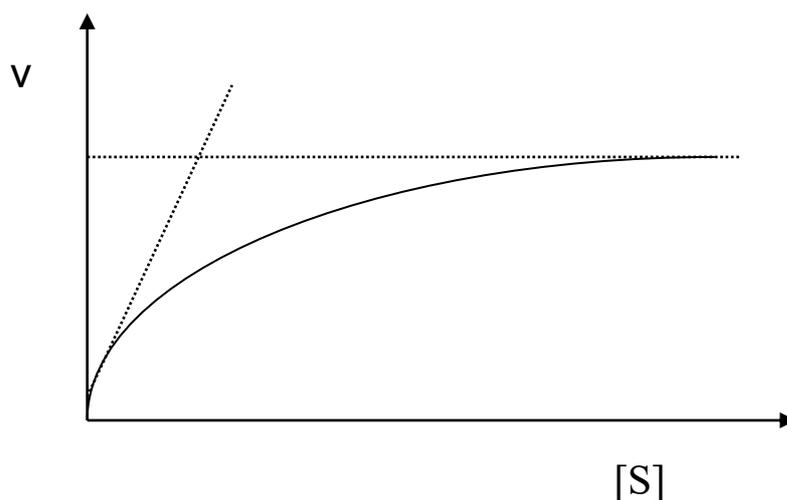


Figura 5.2.-Variación de la velocidad de reacción con la concentración de sustrato.

- si $[S] \ll K_m$ se obtiene que $v = \frac{k_2[C]_0}{K_m} [S]$ si se desprecia $[S]$ del denominador y por tanto determinaríamos en estas condiciones una cinética orden 1 respecto del sustrato.
- si $[S] \gg K_m$ se desprecia K_m llegando a $v = k_2[C]_0$ determinando por tanto una cinética de orden 0 respecto al sustrato.

El valor límite de la velocidad viene dado por la cantidad de catalizador presente. Cuando la $[S]$ 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 (5.9) se puede linealizar obteniendo:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_m}{k_2[C]_0} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{k_2[C]_0} \quad (5.10)$$

si representamos $1/v$ frente a $1/[S]$ 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.

Una vez determinadas 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. Al igual que el orden de reacción observado varía en función de las condiciones de la reacción, la energía de activación observada también puede cambiar. Esta 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:

$$k_1 = A_1 \exp(-E_{a,1} / RT) \quad (5.13)$$

$$k_{-1} = A_{-1} \exp(-E_{a,-1} / RT) \quad (5.14)$$

$$k_2 = A_2 \exp(-E_{a,2} / RT) \quad (5.15)$$

En cualquier caso la energía de activación será siempre menor que la del proceso no catalizado ($E_{a,0}$). Analicemos esta $E_{a,c}$ a partir de la ecuación de velocidad que hemos determinado (ecuación 5.8):

$$v = \frac{k_1 k_2 [C]_0 [S]}{k_1 [S] + k_{-1} + k_2} \quad (5.16)$$

Vamos a distinguir dos tipos de situaciones límite:

a) complejo tipo Arrhenius, la transformación del complejo SC en productos es la etapa determinante de la velocidad de reacción ($k_{-1} \gg k_2$). Puesto que la etapa (2) es más lenta que las etapas que componen el equilibrio (1), entonces $E_{a,1}$ y $E_{a,-1}$ serán menores que $E_{a,2}$, tal y como aparece en la figura 5.3.a. Simplificando la ecuación de velocidad inicial anterior queda:

$$v \approx \frac{k_1 k_2 [C]_0 [S]}{k_1 [S] + k_{-1}} \quad (5.17)$$

Dependiendo de los valores relativos de los dos sumandos del denominador podemos distinguir dos situaciones:

- Si $k_1 [S] \ll k_{-1}$, se obtiene simplificando:

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [S] [C]_0 \quad (5.18)$$

La constante de velocidad que se observaría para el proceso catalizado sería igual a:

$$k_c = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \quad (5.19)$$

y aplicando la ecuación de Arrhenius a cada una de las constantes de velocidad de la expresión anterior se obtiene:

$$A_c \exp(-E_{a,c} / RT) = A_1 \exp(-E_{a,1} / RT) A_2 \exp(-E_{a,2} / RT) / A_{-1} \exp(-E_{a,-1} / RT) \quad (5.20)$$

Si tenemos en cuenta que en el producto de exponenciales es igual a la exponencial de la suma de los exponentes, podemos llegar a :

$$E_{a,c} = E_{a,1} - E_{a,-1} + E_{a,2} \quad (5.21)$$

y puesto que la diferencia entre las energías de activación en sentido directo e inverso es igual a la entalpía de la reacción:

$$E_{a,c} = \Delta H^\circ_{r,1} + E_{a,2} \quad (5.22)$$

Esta situación es la que aparece en la figura 5.3.a indicando la energía de activación como una flecha verde.

- Si $k_1[S] \gg k_{-1}$, simplificando queda:

$$v = k_2[C]_0 \quad (5.24)$$

por lo que $k_c = k_2$ y por tanto

$$E_{a,c} = E_{a,2} \quad (5.25)$$

Esta situación es la que aparece en la figura 5.3.a indicando la energía de activación como una flecha azul.

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 la diferencia de energía con el estado de transición de a etapa 2, es decir $\Delta H^\circ_{r,1} + E_{a,2}$.

b) complejo de Van't Hoff. La transformación de complejo en productos no es la etapa limitante. ($k_2 \approx k_{-1}$ o $k_2 \gg k_{-1}$) En este caso $E_{a,1}$ y $E_{a,-1}$ serán parecidas o mayores que $E_{a,2}$. La velocidad en este caso no puede simplificarse a priori:

$$v = \frac{k_1 k_2 [C]_0 [S]}{k_1 [S] + k_{-1} + k_2} \quad (5.26)$$

y un posible perfil energético correspondiente a esta situación será el representado en la figura 5.3.b. En función del valor del primer sumando podemos simplificar la expresión de la velocidad.

- Si $k_1[S] \gg k_{-1} + k_2$ se llega a:

$$v = k_2 [C]_0 \quad (5.27)$$

por lo que:

$$k_c = k_2 \quad (5.28)$$

$$E_{a,c} = E_{a,2} \quad (5.29)$$

Esta situación es la que aparece en la figura 5.3.b. indicando la energía de activación como una flecha azul.

- Si $k_1[S] \ll k_{-1} + k_2$ son grandes se llega a:

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [S][C]_0 \quad (5.30)$$

En este caso, debido a que k_c 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:

$$v = k_1 [C]_0 [S] \quad (5.31)$$

$$E_{a,c} = E_{a,1} \quad (5.32)$$

Esta situación es la que aparece en la figura 5.3.a. indicando la energía de activación como una flecha verde. De nuevo podemos ver que cualitativamente la energía de activación corresponde con la diferencia de energía entre el punto de partida (SC ó S + C) y el estado de transición de la barrera mayor (etapa más lenta) que quede por sobrepasar.

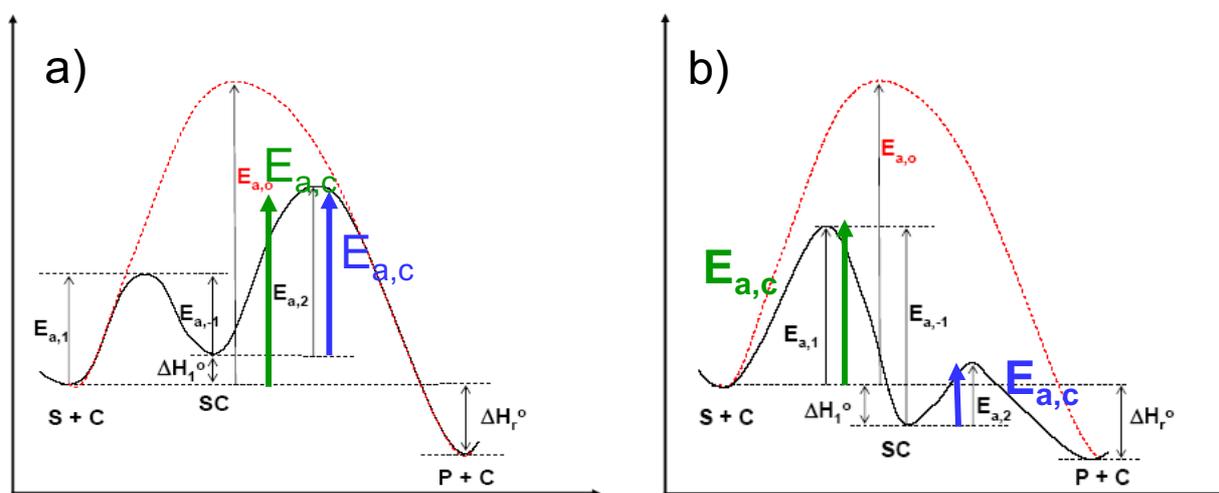


Figura 5.3.-Diagrama energético de una reacción tipo que transcurre mediante: a) un complejo de Arrhenius, b) un complejo Van't Hoff

5.2.2.- Características de la catálisis heterogénea.

La importancia económica de la catálisis heterogénea es tal que casi el 80% de los procesos industriales utilizan en alguna de sus etapas una reacción catalizada por un sólido. Los productos sintetizados mediante procesos catalíticos heterogéneos son muy variados, tanto en su naturaleza química como en la cantidad producida y su coste por unidad de peso.

Desde los combustibles líquidos o el ácido sulfúrico, que son sustancias de estructura química simple y se producen en cantidades enormes a un precio relativamente bajo, hasta diferentes tipos de fármacos, fragancias, productos agroquímicos y polímeros, algunos de los cuales presentan estructuras químicas extremadamente complejas y que, en general, se producen en cantidades relativamente pequeñas, pero cuyo precio por unidad de peso es, en algunos casos, muy elevado.

En la catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido. Para que un catalizador sólido sea efectivo, uno o más de los reactivos deben quimisorberse sobre el mismo, dando lugar a un complejo superficial sustrato-catalizador que será el causante de la disminución de la energía de activación. La adsorción física es solamente importante en la catálisis heterogénea en algunos casos muy particulares, como en la recombinación de radicales.

Quizás la reacción catalizada heterogénea mejor entendida es la oxidación del CO sobre catalizadores de Pt o Pd (reacción importante en los catalizadores empleados en los tubos de escape de los automóviles para eliminar las especies tóxicas formadas durante la combustión incompleta de la gasolina):



M representa una posición de adsorción sobre la superficie del catalizador.

Las sustancias más utilizadas como catalizadores heterogéneos son:

- Metales de transición: Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, W, Ag, Cu.... ya que disponen de orbitales d parcialmente ocupados que pueden participar en la formación de enlaces de la especie quimiadsorbida.
- Óxidos metálicos semiconductores: NiO, ZnO, V₂O₅, Fe₂O₃, MgO
- Óxidos aislantes: Al₂O₃, SiO₂
- Agentes biológicos (enzimas, anticuerpos, microorganismos, DNA, ...)

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 ello es deseable que sea lo mayor posible. Esto se puede conseguir disminuyendo el tamaño de las partículas del catalizador ya que la cantidad de materia (número de átomos) superficial aumenta al disminuir el tamaño de las partículas. Estas partículas se suelen extender sobre la superficie de un soporte poroso (propagador), siendo los más utilizados el gel de sílice (SiO₂), la alúmina (Al₂O₃) y el carbón activo.

Uno de los problemas que puede sufrir un catalizador particular 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, aumentando el costo de producción. Para evitar la sinterización, se añade una pequeña cantidad de una sustancia conocida como promotor que actúa como barrera, impidiendo que las partículas de catalizador se aglutinen. Por ejemplo, pequeñas cantidades de Al_2O_3 evitan el agrupamiento de los cristales de hierro utilizados como catalizadores en la síntesis industrial de NH_3 a partir de N_2 y H_2 .

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 pueden ser bien impurezas que acompañen a los reactivos o los mismos productos de la reacción y suelen tener compuestos de S, N y P, con pares de electrones solitarios, y algunos metales (Hg, Ag, Pb...). Debido a que el plomo es un veneno catalítico, debe usarse gasolina sin plomo en coches con catalizador (la gasolina con plomo contiene alquilos de plomo para aumentar su 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 olefinas y su deshidrogenación a aldehídos o cetonas es un buen ejemplo de su utilidad. 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 deshidrogenación 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.

5.2.3. 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. Transporte de las moléculas de reactivos hasta la superficie del sólido
2. Quimisorción de al menos una de las especies reactivas sobre la superficie
3. Reacción química entre los reactivos adsorbidos o entre un reactivo adsorbido y las moléculas no adsorbidas que chocan contra la superficie
4. Desorción de los productos de la superficie
5. Transporte de los productos desde la superficie del sólido

Un tratamiento general de este mecanismo implica el estudio de las velocidades de las cinco etapas, lo cual es complicado. Sin embargo, en muchos casos, una de estas etapas es mucho más lenta que todas las demás, y, a efectos cinéticos, solamente es necesario considerar la velocidad de esta etapa determinante.

Las etapas de transporte, en ausencia de gradientes mecánicos, suelen ser de difusión, aunque también pueden estar afectadas por gradientes de potencial eléctrico. Por ejemplo: en algunas reacciones que se dan entre dos moléculas adsorbidas se puede incluso dar la migración de las mismas sobre la superficie entre las etapas 2 y 3.

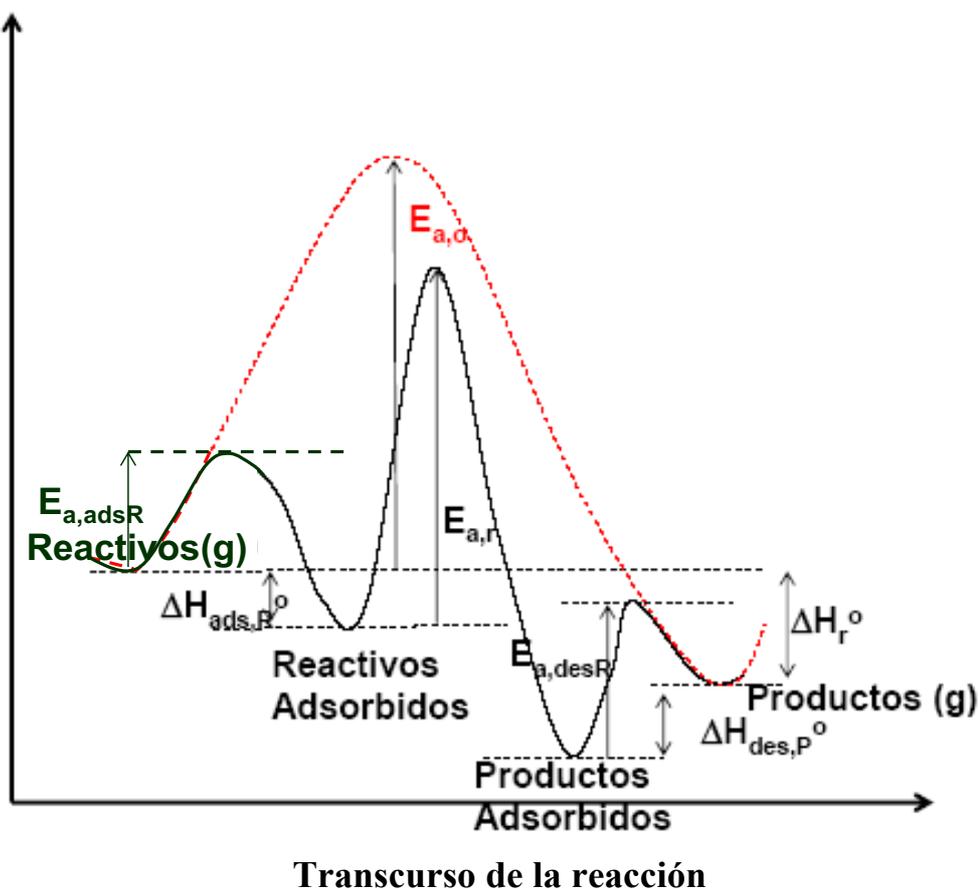


Figura 5.4.- Esquema energético del mecanismo general de la catálisis heterogénea

Las etapas 1 y 5 son generalmente etapas de difusión y dependen de la temperatura, de la presión, de la viscosidad del medio. Como se ve en la Figura 5.4, nos encontramos habitualmente con condiciones experimentales de catálisis en las que estas etapas son rápidas, aunque también podría darse los casos donde alguna de las etapas de difusión fuera la etapa determinante de la reacción. Estas situaciones, bastante inusuales, se denominan procesos controlados por difusión; un ejemplo es la reacción entre los iones hidronio e hidroxilo en agua. Las etapas 2 a 4 quedan recogidas en la figura que representa la variación de la energía en función de la coordenada de reacción.

La etapa de adsorción (etapa 2) suele ser rápida. El proceso de adsorción va acompañado de una liberación de calor a causa de la formación del complejo sustrato-catalizador.

En principio, cuanto más negativa sea la entalpía de adsorción más rápido se producirá el proceso de catálisis (Figura 5.4). Si ΔH_{ads} es pequeña se producirá poca adsorción y por tanto la reacción de la etapa 3 será lenta, habrá pocos reactivos. Si, por el contrario, ΔH_{ads} es muy grande entramos en el límite de quimisorción fuerte: los reactivos se mantienen firmemente unidos a los centros de adsorción y tienen poca tendencia a reaccionar (límite de quimisorción fuerte, la velocidad del proceso catalítico disminuye al aumentar ΔH_{ads}). Este doble efecto viene recogido en las curvas volcán (llamadas así por su forma) como se observa en la Figura 5.5. La reacción representada en las curvas volcán 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 quimisorción y la reacción es lenta. Por el contrario, si el enlace es demasiado fuerte, el reactivo quimisorbido forma un complejo muy estable con inercia a reaccionar, con lo que la velocidad es también pequeña.

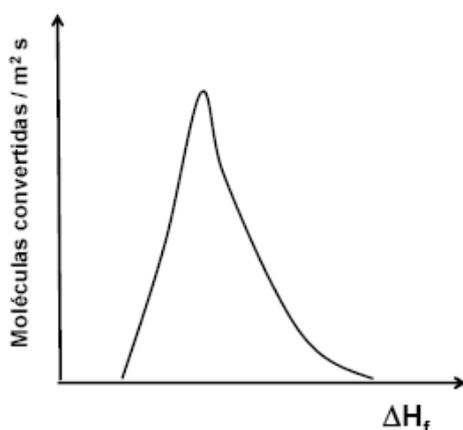


Figura 5.5.- Gráfica de la evolución de la velocidad de catálisis vs. ΔH_{ads}

Como se ha dicho anteriormente, las especies adsorbidas son estables en las condiciones experimentales de trabajo por lo que su desorción suele implicar una cierta energía de activación. 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.

Puesto que estamos suponiendo que las velocidades de adsorción y desorción son mucho mayores que la de la reacción química superficial, se considera que el equilibrio de adsorción-desorción se mantiene durante el tiempo que transcurre la reacción; y podemos, por tanto, suponer que la isoterma de Langmuir es válida para describir el equilibrio de adsorción previo a la etapa determinante.

La etapa 3 es propiamente la etapa de reacción, porque en ella se produce la transformación de reactivos en productos y suele conllevar una energía de activación mayor

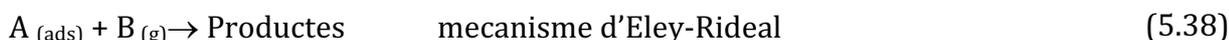
al tener una mayor energía de activación, suele ser la etapa determinante de la velocidad. Si esta etapa tiene lugar entre especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador, se dice que la reacción tiene lugar a través de un mecanismo tipo **Langmuir-Hishelwood**. En cambio, si la etapa 3 involucra una especie adsorbida que reacciona con otra especie no adsorbida, el mecanismo se denomina de **Eley-Rideal**. Los mecanismos de Langmuir-Hishelwood son más comunes que los de Rideal-Eley.

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 bastantes 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:

$$v_s = \frac{1}{A} \left[\frac{1}{v_A} \frac{dn_A}{dt} \right] \quad (5.39)$$

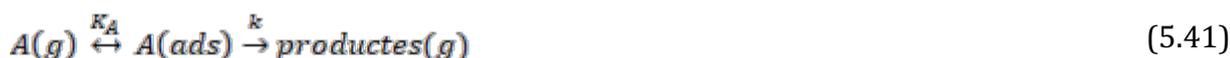
Si no se conoce A, puede definirse por unidad de masa de catalizador o referirnos siempre a una misma cantidad del catalizador. De esta forma podremos comparar resultados donde cambia la cantidad de catalizador. Para establecer comparaciones también será necesario que el catalizador se haya preparado 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 θ_A :

$$v_s = k \theta_A \quad (5.40)$$

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:

$$v_s = k \theta_A \quad (5.42)$$

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

Según la isoterma de Langmuir: $\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}$ y sustituyendo en la ecuación 5.42 se obtiene:

$$v_s = \frac{k K_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad (5.43)$$

Para un caso de este tipo, al estudiar la dependencia de v_s con la presión del reactivo (P_A) obtendríamos una gráfica como la Figura 5.6. Para presiones bajas se cumple que $v_s \approx k K_A P_A$, ecuación de primer orden respecto a 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 desprestigiar 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.

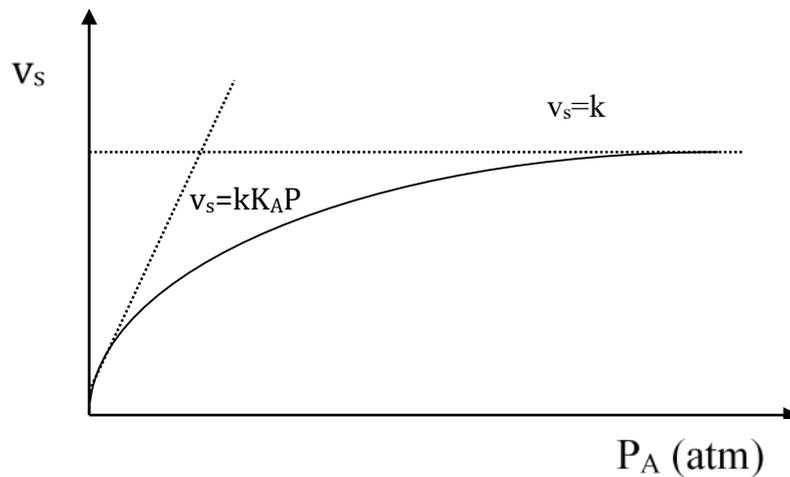
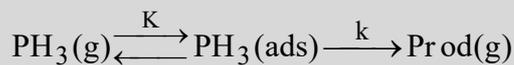


Figura 5.6.- Evolución de la velocidad de conversión por unidad de superficie del catalizador en función de la presión parcial de A para un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood.

Ejercicio 5.1.- La descomposición de la fosfina sobre wolframio es de primer orden a presiones bajas y de orden cero a presiones elevadas. Justifique este comportamiento.

Solución.-



La velocidad de reacción vendrá dada por: $-\frac{dP_{\text{PH}_3}}{dt} = k\theta_{\text{PH}_3}$, que,

considerando que se sigue la isoterma de Langmuir, se transforma en

$$-\frac{dP_{\text{PH}_3}}{dt} = k\theta_{\text{PH}_3} = k \frac{KP_{\text{PH}_3}}{1 + KP_{\text{PH}_3}}$$

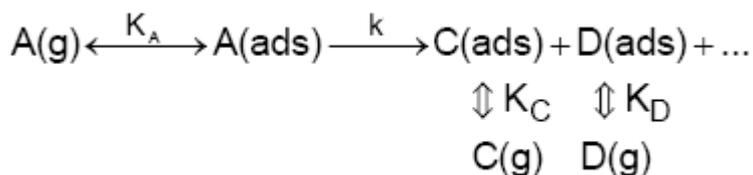
A presiones muy bajas, $1 + KP_{\text{PH}_3} \approx 1$ con lo que:

$$-\frac{dP_{\text{PH}_3}}{dt} = k \frac{KP_{\text{PH}_3}}{1 + KP_{\text{PH}_3}} \approx kKP_{\text{PH}_3} = k'P_{\text{PH}_3} \quad (\text{orden 1 en PH}_3)$$

A presiones altas, $1 + KP_{\text{PH}_3} \approx KP_{\text{PH}_3}$ con lo que:

$$-\frac{dP_{\text{PH}_3}}{dt} = k \quad (\text{orden 0 en PH}_3).$$

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:

$$v_s = \frac{kK_A P_A}{1 + K_A P_A + K_C P_C + K_D P_D} \quad (5.44)$$

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:

$$v_s \approx \frac{kK_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad (5.45)$$

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

$$v_s \approx \frac{kK_A P_A}{1 + K_C P_C} \quad \text{o} \quad v_s \approx \frac{kK_A P_A}{K_C P_C} \quad (5.46)$$

Por ejemplo, en la descomposición del NH_3 sobre Pt el H_2 queda muy fuertemente adsorbido y se obtiene que $v_s = \frac{k' P_{NH_3}}{P_{H_2}}$.

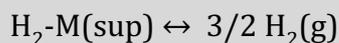
Ejercicio 5.2.- En algunas reacciones catalíticas, los productos se pueden adsorber más fuertemente que el gas reaccionante. Este es el caso de la descomposición catalítica del amoníaco sobre platino a 1000°C. Como primer paso del análisis cinético de este proceso, muestre que la velocidad de descomposición del amoníaco debe seguir la ecuación:

$$-\frac{dP_{NH_3}}{dt} = \frac{k_c P_{NH_3}}{P_{H_2}}$$

Solución.-

La reacción global que estamos estudiando es: $NH_3(g) \rightarrow 1/2N_2(g) + 3/2H_2(g)$

Si hay catálisis heterogénea, tendrá que haber adsorción de al menos un reactivo. En este caso, habiendo sólo uno, es claro que el amoníaco tiene que quimiadsorberse. El mecanismo más sencillo posible sería entonces:



En este caso, puesto que en la ley experimental aparece el hidrógeno tendremos que suponer que éste queda adsorbido y por lo tanto hemos de añadir la etapa de desorción del mismo. Igualmente, comenzamos suponiendo que la reacción química es una etapa elemental e irreversible y que es la etapa lenta. La adsorción/desorción es siempre reversible y al ser más rápida que la de reacción podremos asumir que estarán siempre en equilibrio.

Al haber una etapa lenta podemos escribir la velocidad de la reacción teniendo en cuenta únicamente esta etapa. A partir de (2): $v = k_2 \cdot \theta_{\text{NH}_3}$

Y como la adsorción de amoníaco e hidrógeno están en equilibrio, utilizando la isoterma de Langmuir de acuerdo con (1) y (3) la fracción de centros ocupados por amoníaco será igual a:

$$\theta_{\text{NH}_3} = \frac{K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3}}{1 + K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}$$

Sustituyendo nos queda la velocidad de reacción en función de la presión de amoníaco, una magnitud que podemos seguir durante el transcurso de la reacción:

$$v = \frac{k_2 K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3}}{1 + K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}$$

Si suponemos que la adsorción del hidrógeno es más fuerte que la de amoníaco, en el denominador podremos simplificar

$$1 + K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} \approx 1 + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}$$

Si además podemos suponer que la adsorción del hidrógeno es suficientemente intensa como para despreciar la unidad frente al término $K \cdot P$

$$1 + K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} \approx K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}$$

Con lo que la ley de velocidad quedaría:

$$v = \frac{k_2 K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3}}{1 + K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}} \approx \frac{k_2 K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3}}{K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}} = k_c \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}}$$

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,

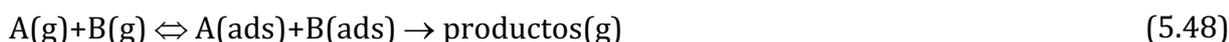
mientras que el N₂ no lo hace de forma significativa. La ley de velocidad que corresponde, asumiendo la etapa de reacción como etapa lenta, es: (ver ejercicio 6)

$$v_s = \frac{k' P_{N_2O}}{1 + b P_{N_2O} + c P_{O_2}^{1/2}} \quad (5.47)$$

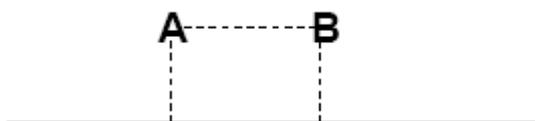
b) Reacciones bimoleculares

Son reacciones del tipo: A+B→productos y se pueden explicar por los dos mecanismos anteriormente indicados.

- *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:

$$v_s = k \theta_A \theta_B = \frac{k K_A K_B P_A P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2} \quad (5.49)$$

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:

$$v_s = k' P_A P_B \quad \text{considerando } k' = k K_A K_B \quad (5.50)$$

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

$$v_s = \frac{kK_A P_A}{K_B P_B} \quad (5.51)$$

es decir, el reactivo B inhibe la reacción. Esto ocurre porque a medida que aumenta P_B , la fracción de superficie ocupada por A ($\theta_A = K_A P_A / (1 + K_A P_A + K_B P_B)$) 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 (Figura 5.7).

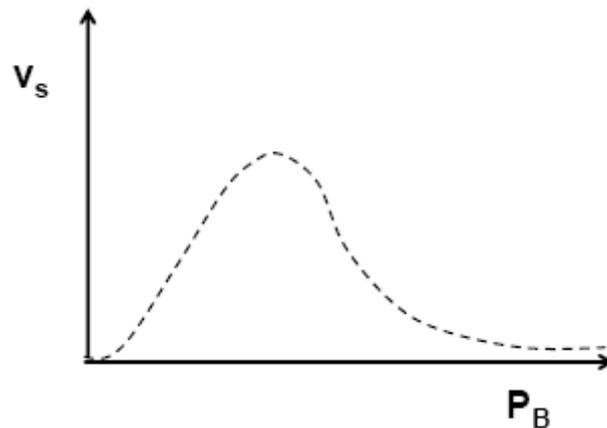


Figura 5.7.- Evolución de la velocidad de conversión por unidad de superficie del catalizador en función de la presión parcial de B para un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood.

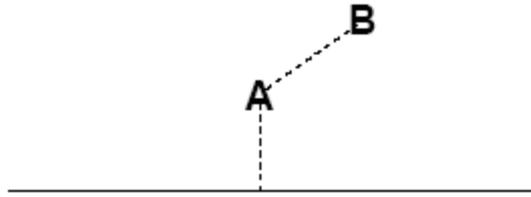
Un ejemplo de reacciones de este tipo es la reacción $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ catalizada por platino, donde el CO se adsorbe mucho más fuertemente que el O_2 . Un exceso de CO, en lugar de aumentar la velocidad de la reacción provocaría una caída de la misma. Esta competencia 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 .

- *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 $v_s = k\theta_A P_B$ de donde:

$$v_s = \frac{kK_A P_A P_B}{1 + K_A P_A} \quad (5.54)$$

Tal y como se aprecia en la Figura 5.8, 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.

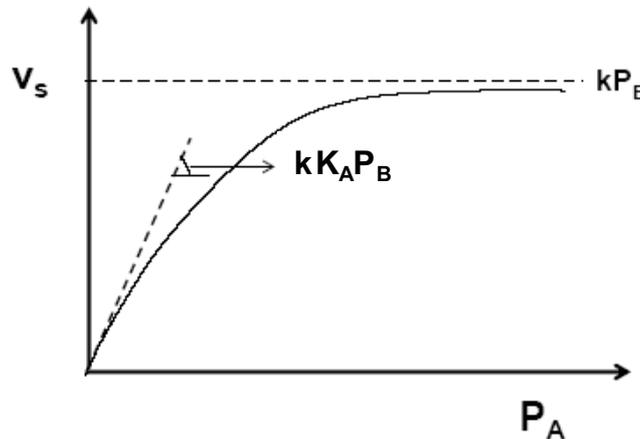


Figura 5.8.- Evolución de la velocidad de conversión por unidad de superficie del catalizador en función de la presión parcial de A para un mecanismo tipo Eley-Rideal.

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:



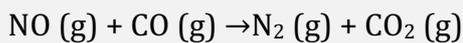
La ley de velocidad que corresponde a este mecanismo es:

$$v_s = \frac{kK_H P_H^2}{1 + K_H P_H} \quad (5.57)$$

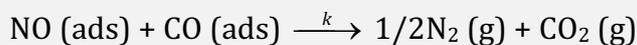
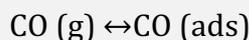
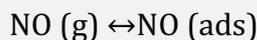
Como $\Delta H_{\text{ads}} < 0$, temperaturas bajas, K_H es grande y $v_s \approx kP_H$, (orden 1); mientras que a temperaturas altas $v_s \approx k'P_H^2$ (orden 2).

Ejercicio 5.3.- La reacción entre $\text{NO}(\text{g})$ y $\text{CO}(\text{g})$ para dar $\text{N}_2(\text{g})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$ está catalizada por una superficie sólida de Rodio. Sabiendo que la adsorción del NO es condición necesaria para que tenga lugar la reacción y que los productos no se adsorben significativamente: a) deducir si la reacción responde a un mecanismo del tipo Langmuir-Hinshelwood (dos moléculas adsorbidas) o de Eley-Rideal (una adsorbida otra en fase gaseosa) sabiendo que en el límite de presiones parciales de CO muy altas la ley de velocidad experimental es $v = k'P_{\text{NO}}/P_{\text{CO}}$; b) si se cambia el catalizador utilizando uno en el que no hay adsorción significativa de CO ¿Cuál será el orden cinético total en el límite de muy bajas temperaturas?

Solución:



a) Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood:



Etapas lentas: $v = k\theta_{\text{NO}}\theta_{\text{CO}}$

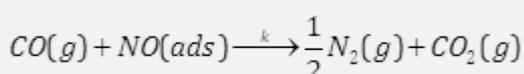
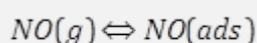
$$\text{Ads. NO en equilibrio} \quad \theta_{\text{NO}} = \frac{K_{\text{NO}}P_{\text{NO}}}{1 + K_{\text{NO}}P_{\text{NO}} + K_{\text{CO}}P_{\text{CO}}}$$

$$\text{Ads. CO en equilibrio} \quad \theta_{\text{CO}} = \frac{K_{\text{CO}}P_{\text{CO}}}{1 + K_{\text{NO}}P_{\text{NO}} + K_{\text{CO}}P_{\text{CO}}}$$

$$v = \frac{kK_{\text{CO}}K_{\text{NO}}P_{\text{NO}}P_{\text{CO}}}{(1 + K_{\text{NO}}P_{\text{NO}} + K_{\text{CO}}P_{\text{CO}})^2}$$

$$\text{P}_{\text{CO}} \text{ muy alta} \quad v \approx \frac{kK_{\text{CO}}K_{\text{NO}}P_{\text{NO}}P_{\text{CO}}}{(K_{\text{CO}}P_{\text{CO}})^2} = \frac{kK_{\text{NO}}}{K_{\text{CO}}} \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{CO}}} = k' \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{CO}}}$$

Mecanismo de Eley-Rideal



Etapla lenta

$$v = kP_{CO}\theta_{NO}$$

Ads. NO en equilibrio

$$\theta_{NO} = \frac{K_{NO}P_{NO}}{1 + K_{NO}P_{NO}}$$

$$v = \frac{kK_{NO}P_{NO}P_{CO}}{(1 + K_{NO}P_{NO})}$$

b) Si no hay adsorción de CO tendremos un mecanismo de Eley-Rideal:

$$v = \frac{kK_{NO}P_{NO}P_{CO}}{(1 + K_{NO}P_{NO})}$$

Si la T es muy baja $K_{NO} \gg 1$

$$v \approx \frac{kK_{NO}P_{NO}P_{CO}}{K_{NO}P_{NO}} = kP_{CO}$$

5.2.4.- Ejemplos de catálisis

Se estima que el 90% de todos los productos químicos producidos comercialmente involucran catalizadores en alguna etapa del proceso de su fabricación. Los procesos catalíticos generan más de 900.000 millones de dólares por año en productos de todo el mundo. Ahí radica uno de los principales motivos que hacen indispensable el estudio teórico de todos estos catalizadores.

Algunos de los sectores en los que la catálisis tiene especial interés son:

i) El petróleo.

Los petróleos crudos que se extraen de los diferentes campos petrolíferos de la Tierra son de naturaleza muy variada incluso en su apariencia externa. El petróleo bruto es una mezcla de diferentes hidrocarburos (la mayor parte saturados). El gas natural, por ejemplo, consiste en una mezcla de moléculas ligeras como metano, etano, propano y butano. Además, en su composición podemos encontrar ácido sulfhídrico que es corrosivo, por lo que es necesaria una purificación para eliminarlo. Tradicionalmente el gas natural es utilizado como combustible para uso doméstico e industrial. Sin embargo, en la última década su consumo para la producción de hidrógeno se ha elevado. El hidrógeno puede ser utilizado en procesos como la síntesis del amoníaco o como combustible no contaminante en motores de combustión interna.

El petróleo, una vez extraído, es enviado por oleoductos hacia las refinerías. Los crudos son separados inicialmente por destilación. En este proceso aproximadamente el 75% de los compuestos son volátiles, quedando un residuo llamado asfáltico en el fondo. La fracción volátil se separa como sigue en orden decreciente de punto de ebullición: 1) hidrocarburos gaseosos (metano o butano), 2) gasolina ligera, 3) gasolina pesada o nafta; 4) queroseno, 5)

gasóleo ligero, y 6) gasóleo pesado. Generalmente, los productos obtenidos en este proceso no son suficientes en calidad ni cantidad para los requerimientos actuales de consumo. Por lo tanto, se requiere transformar estos productos en otros de uso más conveniente mediante procesos químicos que habitualmente conllevan el empleo de catalizadores.

El objetivo de los procesos catalíticos del petróleo es el de modificar las fracciones del mismo para la obtención de productos en cantidad y calidad acordes con los requisitos del mercado. Podemos destacar los siguientes:

a) **Fragmentación.** 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 aluminosilicatos ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, zeolitas) para formar moléculas más ramificadas. Estos isómeros, más cortos, se queman de forma más suave y eficaz en los motores de combustión interna.

b) **Reforming.** Es la transformación de la estructura molecular de las naftas. Las naftas extraídas directamente de la destilación primaria suelen tener moléculas lineales por lo que tienden a detonar por presión. Así, el *reforming* se encarga de transformar dichas moléculas lineales en ramificadas y cíclicas, que, al ser más compactas, no detonan por efecto de la presión. El *reforming* utiliza un catalizador de doble función, mezcla de platino y alúmina. El platino proporciona la función metal, catalizando la hidrogenación y deshidrogenación y la alúmina aporta 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. El efecto general es que el producto contiene hidrocarburos con formas moleculares más compactas que dan valores más altos de octanaje que los hidrocarburos presentes en la nafta. Estos productos son parte de la gasolina de alto octanaje o gasolina comercial.

ii) Biocombustibles

Los biocombustibles son combustibles de origen biológico alternativos al petróleo, obtenidos a partir de restos orgánicos. Estos restos orgánicos proceden habitualmente del azúcar, trigo, maíz o semillas oleaginosas. El uso de biocombustibles tiene impactos ambientales negativos y positivos. Los impactos negativos hacen que, a pesar de ser una energía renovable, no sea considerada por muchos expertos como una energía no contaminante y, en consecuencia, tampoco una energía verde. Una de las causas negativas es que, a pesar de que inicialmente en su producción sólo se usan restos de actividades agrícolas, con su generalización en los países desarrollados, muchos países subdesarrollados, especialmente el sureste asiático, están destruyendo sus espacios naturales, incluyendo selvas y bosques, para crear plantaciones para biocombustibles. La consecuencia de esto es justo la contraria de lo que se desea conseguir con los biocombustibles: los bosques y selvas limpian más el aire de lo que lo hacen los cultivos que se ponen en su lugar.

Los biocombustibles líquidos proporcionan actualmente la energía equivalente a 20 millones de toneladas de petróleo. Los biocombustibles que más se utilizan son el biodiesel

(ésteres metílicos de ácidos grasos) y el bioetanol (etanol de origen biológico). El biodiesel es un biocombustible sintético líquido que se obtiene a partir de lípidos naturales como aceites vegetales o grasas animales, nuevas o usadas, mediante procesos industriales de esterificación y transesterificación y que se aplica en la preparación de sustitutos totales o parciales del petrodiesel o gasóleo obtenido del petróleo. Los vegetales más utilizados para la obtención del bioetanol suelen poseer elevadas cantidades de sacarosa (caña de azúcar, remolacha, ...), almidón (maíz, patata, ...) o celulosa (madera, residuos agrícolas, ...). El proceso de fabricación del bioetanol a partir del almidón es más complejo que a partir de la sacarosa, pues el almidón debe ser hidrolizado previamente para convertirlo en azúcares. Para ello se mezcla el vegetal triturado con agua y con una enzima (o catalizador), y se calienta la papilla obtenida a 120 - 150 °C. Posteriormente, se cuele la masa en un proceso llamado escarificación y se envía a los reactores de fermentación. La fermentación de los azúcares es llevada a cabo por microorganismos (levaduras o bacterias) y produce etanol, así como grandes cantidades de CO₂. Además, produce otros compuestos oxigenados indeseables como el metanol, alcoholes superiores, ácidos y aldehídos.

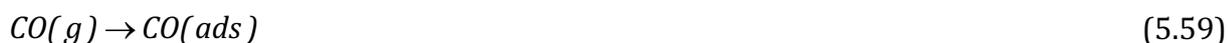
El proceso de fabricación a partir de celulosa es aún más complejo, ya que primero hay que pretratar la materia vegetal para que la celulosa pueda ser luego atacada por las enzimas hidrolizantes que la convierten en los azúcares precursores del bioetanol. El pretratamiento puede consistir en una combinación de trituración, pirólisis y ataque con ácidos y otras sustancias. Esto es uno de los factores que explican por qué los rendimientos en etanol son altos para la caña de azúcar, mediocres para el maíz y bajos para la madera.

iii) Productos químicos de síntesis

Algunos de los productos químicos obtenidos a gran escala se producen a través de la oxidación catalítica, a menudo usando oxígeno. Algunos ejemplos son el ácido nítrico (a partir de amoníaco), el ácido sulfúrico (a partir de dióxido de azufre a trióxido de azufre por el proceso de las cámaras de plomo) y el acrilonitrilo a partir de propano y amoníaco. No obstante, otros muchos productos químicos son generados por reducción a gran escala, a menudo a través de la hidrogenación. Un ejemplo de estos procesos de reducción es la fabricación industrial del metanol a partir de monóxido de carbono. La reacción global, catalizada mediante una mezcla de NiO/Cu, es:



Este proceso sigue formalmente un mecanismo de tipo **Langmuir-Hinshelwood**, donde tanto el CO como el H₂ sufren quimisorción (ésta última disociativa). Los reactivos quimisorbidos 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 genera carbono adsorbido. Éste puede reaccionar fácilmente con el hidrógeno monoatómico para dar una cadena de reacciones que conducen a la formación de hidrocarburos:



iv) Química fina

Muchos productos de química fina también se preparan a través de la catálisis. Son procesos especializados que serían prohibitivamente caros a gran escala, tales como la síntesis de algunos fármacos y reactivos biomédicos.

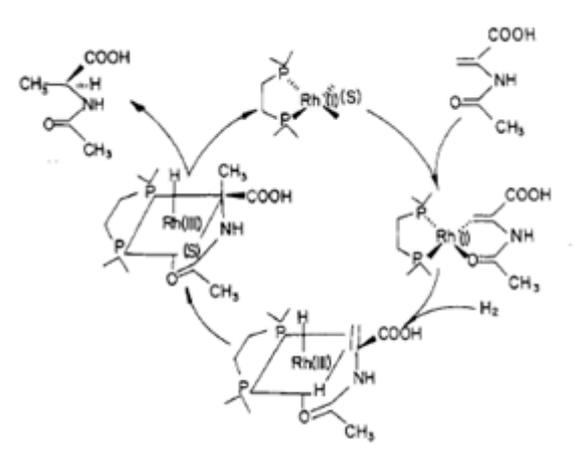


Figura 5.9.- Mecanismo de catálisis asimétrica empleado en la síntesis de la L-DOPA

Debido a que la mayoría de los compuestos bioactivos son quirales, muchos productos farmacéuticos son producidos mediante procesos catalíticos asimétricos. El primer proceso catalítico asimétrico comercializado fue la síntesis de la L-DOPA (L-3,4-dihidroxifenilalanina) por hidrogenación catalítica asimétrica. La L-DOPA es el aminoácido precursor inmediato de la dopamina y el fármaco disponible más eficaz en el tratamiento de la enfermedad de Parkinson. En el tratamiento del Parkinson se administra L-DOPA en lugar de dopamina porque la dopamina no puede atravesar la barrera hematoencefálica (la que forman las meninges entre los vasos sanguíneos y el líquido cefalorraquídeo), en cambio la L-DOPA sí que puede atravesarla. William S. Knowles y Ryoji Noyori recibieron el Premio Nobel de Química en 2001 por sus estudios sobre las reacciones de hidrogenación mediante catalizadores quirales, la conocida como hidrogenación catalítica asimétrica. El mecanismo de la reacción de

hidrogenación catalítica asimétrica empleada en la síntesis de la L-DOPA viene descrito en la Figura 5.8.

v) Procesamiento de alimentos

Un ejemplo de las aplicaciones de la catálisis en el sector alimentario es la hidrogenación de las grasas. Frecuentemente se usa níquel metálico como catalizador para producir la margarina. En este caso, la hidrogenación de los dobles enlaces se utiliza para obtener grasas comestibles a partir de aceites vegetales.

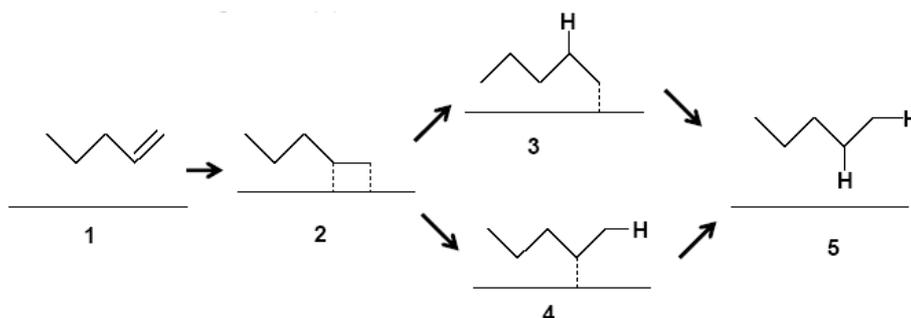


Figura 5.10.- Mecanismo general de hidrogenación

El mecanismo de este proceso está detallado en la Figura 5.10, donde el grupo químico alqueno (1) se adsorbe formando dos enlaces con la superficie (2), sobre la cual se ha producido también quimisorción disociativa de H_2 . Cuando se forma un enlace alqueno-H se rompe uno de los enlaces alqueno-superficie (3, 4). La formación de un nuevo enlace alqueno-H libera la grasa con los dobles enlaces saturados (5).

5.3. Introducción a la Cinética Electrónica

Si bien las etapas, por ejemplo, las de transporte, que se observan en la catálisis heterogénea, se pueden dar también en los procesos electrónicos, la casuística de éstos es mucho más grande, tanto como para no poder proponer un esquema reactivo general como se ha planteado anteriormente en la catálisis. La razón fundamental es que muchos procesos electrónicos afectan también al propio material del electrodo. Por ejemplo, en la corrosión electroquímica de los aceros es el propio electrodo el que se transforma químicamente a diferencia de los catalizadores sólidos que prácticamente permanecen inalterados. Este mismo tipo de fenómeno se plantea por ejemplo en el anodizado del aluminio, ya que en este caso el electrodo de aluminio se cubre con una capa pasiva de óxido de aluminio con fines decorativos y limitadores del avance de la propia corrosión del material.

Son múltiples los ejemplos en los que sobre el propio material del electrodo se pueden depositar capas modificando sus propiedades. Por ejemplo, en la formación superficial de capas de polímeros conductores, porque se han depositado en el proceso de su síntesis electroquímica. Después estos polímeros muestran otros procesos electrónicos, manifestando

electrocromismo o incluso electrocatálisis para reacciones de interés en biosensores y otras interesantes aplicaciones, en las que las etapas de inserción de iones y moléculas neutras son muy importantes para describir su cinética de actuación. Otro ejemplo de formación de multicapas, como consecuencia de procesos electródicos de interés tecnológico, es el recubrimiento electrolítico por metales, tal y como sucede en los circuitos impresos, en bisutería o en muchos bienes de consumo. Otros procesos que se dan en los seres vivos son aún más difíciles de modelizar que los precedentes, por ejemplo, el del transporte de información en el sistema nervioso o los impulsos eléctricos en órganos como el corazón, ya que funciona a través de procesos electródicos en el que intervienen sistemas celulares de gran complejidad químico-física. Pero por muy complicado que sea el proceso electródico para su interpretación, siempre se pretende descomponerlo en procesos más elementales para los que se puedan plantear mecanismos cinéticos a partir de las herramientas teóricas y experimentales que ofrece la Química Física.

Los procesos electródicos pueden implicar transferencia de electrones entre el electrodo y las especies presentes en el medio vecino que son capaces de reducirse o de oxidarse. Son los llamados **procesos faradaicos**. En estos casos, los electrones actúan como reactantes o productos de las reacciones electroquímicas que se producen. Son muy conocidas algunas de estas reacciones: síntesis de hidrógeno, de lejía, de amoníaco, de cisteína, etc., o, simplemente, la recuperación de metales o eliminación de contaminantes de aguas fluviales, sin mencionar las que se dan con objetivos electroanalíticos. Un ejemplo de proceso faradaico es el correspondiente a la oxidación o reducción de materiales electroactivos depositados sobre electrodos. Si al electrodo así modificado se le aplica un potencial $E(t)$, que varíe linealmente con el tiempo, la respuesta eléctrica $i(t)$ que se registre por el exterior de la celda dependerá directamente de la extensión y velocidad en la que se produce el cambio de estado de oxidación del film depositado.

También hay otros procesos electródicos que no implican reacciones electroquímicas, son los llamados **procesos no faradaicos**, que se dan por ejemplo en la electrodiálisis, en la electroósmosis, en las medidas conductimétricas, en las medidas tensimétricas, etc., en las que la presencia de electrodos causa efectos físicos por el hecho de introducir un gradiente de potencial eléctrico en los respectivos sistemas. En general, por el hecho de perturbar un sistema electrodo/disolución mediante una corriente eléctrica, no necesariamente se produce un proceso faradaico que implique transferencia de electrones entre el electrodo y las sustancias electroactivas. Siempre, haya o no reacción electroquímica, se producirá el paso de la propia perturbación a través del sistema, con la consiguiente reestructuración de las especies cargadas en la región interfacial, así como su transporte forzado por el interior de la celda electroquímica. En ese caso, se puede interpretar la respuesta eléctrica mediante un circuito eléctrico sencillo: un condensador eléctrico conectado en serie con una resistencia eléctrica

En los siguientes apartados consideraremos que mediante una fuente eléctrica se aplica una diferencia de potencial $E(t)$ entre los electrodos de una celda electroquímica, la cual causa una reacción electroquímica cuya velocidad se relaciona con la intensidad de corriente $i(t)$ que fluye por un circuito eléctrico externo. El proceso electródico se describe mediante

un conjunto de etapas químicas o físicas que ocurren en la celda debido a esta perturbación eléctrica. Resultando que la intensidad de corriente es una medida de la velocidad global del proceso, por lo que la expresión de ley cinética asociada a un determinado proceso electroquímico consistirá en una relación matemática entre la intensidad de corriente $i(t)$, las concentraciones de las especies, los coeficientes de velocidad de las etapas física o químicas postuladas, las constantes de equilibrio de las reacciones reversibles acopladas si las hubiera y, también, de la diferencia de potencial aplicada, $E(t)$.

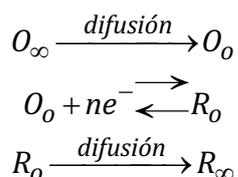
5.3.1.-Mecanismo General

El mecanismo general de un proceso faradaico es similar al mecanismo general de la catálisis heterogénea e incluye las siguientes etapas:

1. Movimiento de los reactivos desde el seno de la disolución al electrodo de trabajo. Este movimiento tiene lugar mediante un mecanismo de transporte que conlleva la difusión y migración de las especies. El proceso se describe normalmente mediante un coeficiente de transferencia de masa o de difusión, k_d
2. Reorganización del reactante, sus ligandos (si los hay) y su esfera de solvatación
3. Transferencia electrónica
4. Relajación en el sentido inverso

Los pasos del 2 al 3 son normalmente incluidos en las constantes de velocidad de transferencia de carga, k_a (constante anódica, oxidación) o k_c (constante catódica, reducción), e incluyen la adsorción de los reactivos sobre la superficie del electrodo, que se desorberán posteriormente si el producto es soluble. El paso 2 puede ser visto como un tipo de pre-equilibrio necesario antes de producirse la transferencia electrónica, etapa que consideraremos como la limitante de la velocidad de reacción. Durante esta transferencia, etapa 3, se cumple el principio de Franck-Condon, el cual establece que las transiciones electrónicas son procesos instantáneos si se comparan con la escala de tiempos en la que se producen los movimientos nucleares.

En su forma más simple, asumiendo que no hay ninguna etapa química, que la migración está anulada por la presencia de una gran cantidad de electrolito y que no hay agitación, el mecanismo de un proceso electroquímico será:



donde el subíndice o e ∞ indican respectivamente el plano de Helmholtz y el seno de la disolución.

5.3.2.-Ley de velocidad de la transferencia electrónica

Consideremos el caso sencillo de un equilibrio en que el control cinético en ambos sentidos sea la transferencia de electrones entre el electrodo y una especie oxidada presente en la disolución, en sentido de reducción y, en sentido inverso, en la oxidación de la especie reducida R y en la que por tanto la difusión pueda considerarse muy rápida de forma que las concentraciones $[O]_0=[O]_\infty$ y $[R]_0=[R]_\infty$. El proceso queda entonces simplificado de la siguiente forma:



De esta manera, la velocidad del proceso catódico o reducción, es directamente proporcional a la concentración de especie oxidada $[O]$. La expresión de la velocidad superficial de la reacción catódica se puede expresar como:

$$v_c = k_c [O] \quad (5.67)$$

Del mismo modo, la expresión para la reacción de oxidación es:

$$v_a = k_a [R] \quad (5.68)$$

por lo tanto, la velocidad de reacción total es:

$$v_{total} = v_c - v_a = k_c [O] - k_a [R] \quad (5.69)$$

La teoría del complejo activado (Tema 2) nos indica que las constantes cinéticas, k, se pueden escribir en función de los parámetros de activación (energía libre, entropía y entalpía) de la forma

$$k = A' e^{-\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)} = A' e^{\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)} e^{-\left(\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right)} \quad (5.70)$$

donde A' tiene en cuenta el factor de frecuencia y el término debido al estado estándar.

La peculiaridad de las reacciones redox es que podemos modificar la energía libre de activación cambiando el potencial aplicado ya que éste afecta a la energía libre de uno de los reactivos, los electrones. Efectivamente el trabajo eléctrico es carga por potencial, con lo que la energía libre de los n electrones vendrá afectada por un término igual a $-nF \cdot E$. Los electrones provienen o se ceden al electrodo cuyo potencial es E. Para analizar la cinética de las transferencias electrónicas vamos a suponer una forma simple para el perfil de energía libre a lo largo de la coordenada de reacción. Esta coordenada puede ser un movimiento complejo de la esfera de solvatación de las especies O y R, de forma que se estabilice o desestabilice la carga sobre ellas. El perfil de energía libre, correspondiente a un cierto valor

del potencial del electrodo ($E=E^0$), aparece representado en la figura 5.11 donde se han utilizado dos parábolas centradas en los valores de la coordenada correspondientes a las formas estables de O y R. Estas parábolas se cruzan en el estado de transición y la diferencia entre los mínimos y este cruce nos dan las energías de activación para la reacción catódica y anódica ($\Delta G_c^{0\ddagger}$ y $\Delta G_a^{0\ddagger}$). Si el potencial del electrodo se modifica hasta un valor E la curva correspondiente a los reactivos se desplazará respecto de la inicial en una cantidad igual a $-nF \cdot (E-E^0)$ mientras que la de los productos permanecerá inalterada.

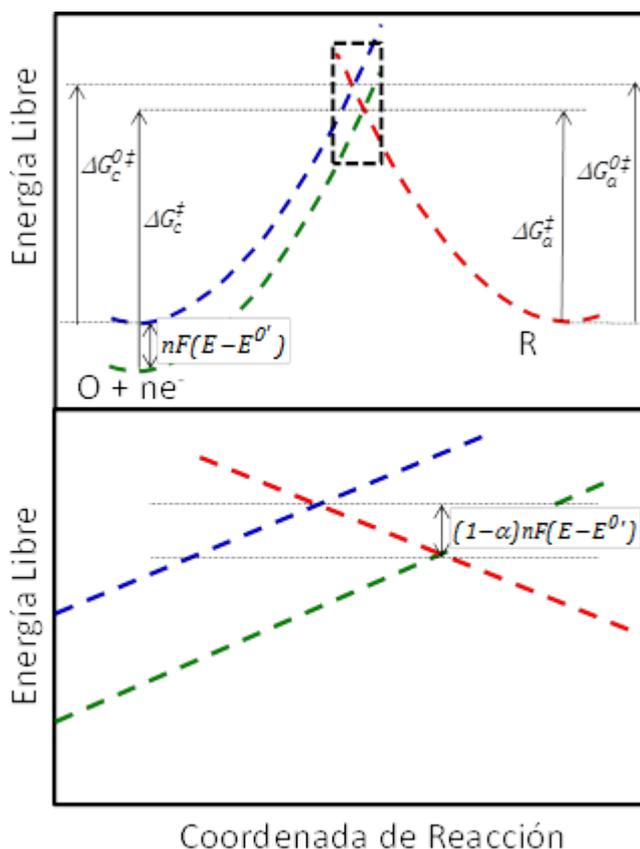


Figura 5.11.-Efecto de un cambio en el potencial aplicado sobre la energía libre de activación para los procesos de oxidación y de reducción. Las curvas a potencial E^0 aparecen en azul (O + e) y rojo (R). Al cambiar a potencial E la curva de los reactivos se desplaza y aparece representada en verde. El cuadro inferior es un aumento de la zona señalada en el cuadro superior.

En la figura 5.11 se ve claramente como al alterar el potencial aplicado y cambiar el nivel energético de los electrones se produce una modificación de las energías libres de activación para el proceso de oxidación y de reducción. En el caso representado, donde se produce una variación positiva del potencial, con la correspondiente estabilización de los reactivos, la energía libre de activación para el proceso de oxidación ΔG_a^\ddagger disminuye respecto al valor anterior $\Delta G_a^{0\ddagger}$. El valor concreto de la disminución depende de la forma concreta que tenga la región de intersección de las curvas que representan la variación de energía libre de reactivos y productos. En general esta disminución será una fracción o porcentaje de la

variación de la energía total de los reactantes. A esta fracción se la llama $1-\alpha$, donde α , el coeficiente de transferencia de carga, puede variar desde cero a uno, dependiendo de la forma de la región de intersección. Por lo que se puede escribir la siguiente ecuación para el proceso de oxidación:

$$\Delta G_a^\ddagger = \Delta G_a^{0\ddagger} - (1-\alpha)nF(E-E^{0'}) \quad (5.71)$$

Para el proceso de reducción hemos de considerar también que el estado de transición disminuye en $(1-\alpha)nF(E-E^{0'})$ pero además que los reactivos disminuyen en $nF(E-E^{0'})$ por lo que la nueva energía libre de activación será:

$$\Delta G_c^\ddagger = \Delta G_c^{0\ddagger} - (1-\alpha)nF(E-E^{0'}) + nF(E-E^{0'}) = \Delta G_c^{0\ddagger} + \alpha nF(E-E^{0'}) \quad (5.72)$$

En ambas expresiones se ha considerado que la energía libre de Gibbs varía linealmente con el potencial aplicado. Parte de la energía aplicada con una fuente eléctrica, se traduce en incrementar la energía de activación en sentido de reducción en una fracción α de la energía aplicada, mientras que, en el sentido oxidación, la energía de activación ha disminuido en $(1-\alpha)$. El valor de α depende de cada reacción, aunque normalmente se encuentran valores entre 0,3 y 0,7; por lo que puede ser aproximado a 0,5 si no se dispone de una medida experimental.

Al combinar las ecuaciones (5.70) y (5.71) con la (5.72) encontramos la relación existente entre las constantes cinéticas de una transferencia electródica y el potencial aplicado:

$$\begin{aligned} k_a &= A' e^{-\left(\frac{\Delta G_a^\ddagger}{R}\right)} = A' e^{-\left(\frac{\Delta G_a^{0\ddagger} + (1-\alpha)nF(E-E^{0'})}{RT}\right)} = A' e^{-\left(\frac{\Delta G_a^{0\ddagger}}{RT}\right)} e^{\frac{(1-\alpha)nF(E-E^{0'})}{RT}} = \\ &= k_a^0 e^{\frac{(1-\alpha)nF(E-E^{0'})}{RT}} \end{aligned} \quad (5.73)$$

$$\begin{aligned} k_c &= A' e^{-\left(\frac{\Delta G_c^\ddagger}{R}\right)} = A' e^{-\left(\frac{\Delta G_c^{0\ddagger} + \alpha nF(E-E^{0'})}{RT}\right)} = A' e^{-\left(\frac{\Delta G_c^{0\ddagger}}{RT}\right)} e^{-\frac{\alpha nF(E-E^{0'})}{RT}} = \\ &= k_c^0 e^{-\frac{\alpha nF(E-E^{0'})}{RT}} \end{aligned} \quad (5.74)$$

El potencial de referencia $E = E^{0'}$ se elige de forma que las constantes de velocidad anódica y catódica sean iguales, es decir $k_a^0 = k_c^0 = k^0$. De esta manera, $E^{0'}$ es el potencial donde las velocidades de reacción anódica y catódica tienen el mismo valor en una disolución con $[O]=[R]$ y por lo tanto la reacción se encuentra en equilibrio. Este valor de la constante de velocidad se denomina constante de velocidad estándar, k^0 y las constantes de velocidad a otros potenciales pueden ser expresadas simplemente en términos de k^0 :

$$k_a = k^0 e^{\frac{(1-\alpha)nF(E-E^0)}{RT}} \quad (5.75)$$

$$k_c = k^0 e^{-\left(\frac{\alpha nF(E-E^0)}{RT}\right)} \quad (5.76)$$

Así, la velocidad de reacción total puede pues expresarse como:

$$v_{total} = k^0 e^{-\left(\frac{\alpha nF(E-E^0)}{RT}\right)} [O] - k^0 e^{\frac{(1-\alpha)nF(E-E^0)}{RT}} [R] \quad (5.77)$$

5.3.3.-Relación entre corriente y velocidad de reacción. Ecuación de Butler-Volmer

Teniendo en cuenta que la velocidad total se define por unidad de superficie del electrodo y que cada mol que reacciona conduce al intercambio de n electrones (carga $-n \cdot F$), la intensidad de corriente (la carga que circula por unidad de tiempo) vendrá dada por la expresión:

$$i = -nFAv_{total} = i_a + i_c = nFAk^0 e^{\frac{(1-\alpha)nF(E-E^0)}{RT}} [R] - nFAk^0 e^{-\frac{\alpha nF(E-E^0)}{RT}} [O] \quad (5.78)$$

donde A es el área del electrodo, i_a e i_c son las intensidades de corriente de los procesos anódico y catódico. Este resultado es conocido comúnmente como la **ecuación de Butler-Volmer**, en honor a los pioneros en esta área, John Alfred Valentine Butler y Max Volmer. Nótese que el criterio de signos puede diferir y encontrarse la ecuación anterior con el signo cambiado. La inclusión del signo en la carga nos permite seguir las recomendaciones de la IUPAC, que define la corriente catódica (de reducción) como negativa y la anódica (de oxidación) como positiva (véase la Figura 5.12). También es posible encontrar la ecuación anterior en forma de densidad de corriente o carga que circula por unidad de tiempo y unidad de área ($j = i/A$).

Para un determinado valor del potencial E_{eq} la velocidad de reacción electródica y por tanto la intensidad de corriente total se anula, lo que quiere decir que las velocidades de los procesos catódicos y anódicos se igualan. A este valor de i_a (o de $-i_c$) se le denomina corriente de intercambio i_0 :

$$i_0 = nFAk^0 e^{\frac{(1-\alpha)nF(E_{eq}-E^0)}{RT}} [R] = nFAk^0 e^{-\frac{\alpha nF(E_{eq}-E^0)}{RT}} [O] \quad (5.79)$$

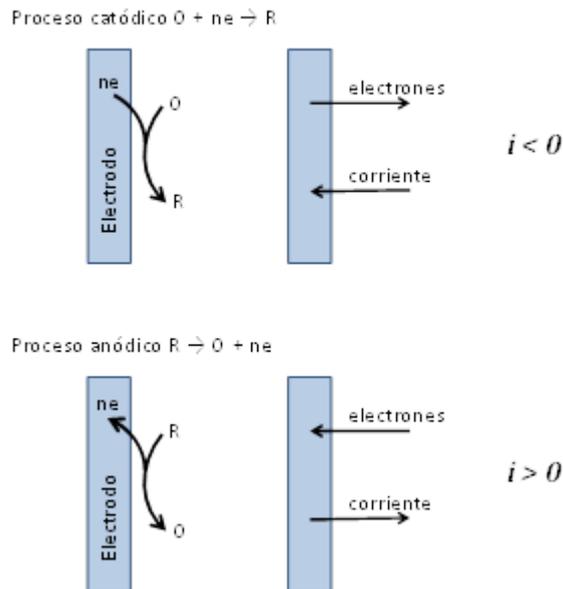


Figura 5.12.- Criterio de signos para la intensidad de corriente.

Ejercicio 5.4. Demostrar, a partir de la igualdad (5.79) que la ecuación de Butler-Volmer es compatible con la ecuación de Nernst.

Solución: A partir de la ecuación (5.79) podemos despejar el potencial en el equilibrio:

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

Despejando el cociente de concentraciones:

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

Operando con los exponentes:

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

Tomando logaritmos neperianos en ambos lados:

$$\ln \frac{[R]_{eq}}{[O]_{eq}} = \frac{nF(E_{eq}-E^{0'})}{RT}$$

Finalmente, despejando el potencial en el equilibrio llegamos a la ecuación de Nernst:

$$E_{eq} = E^{0'} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]_{eq}}{[O]_{eq}}$$

La ecuación de Butler-Volmer suele expresarse en función de esta corriente de intercambio y del sobrepotencial η ($\eta = E - E_{eq}$). Si sustituimos en la ecuación (5.78) el valor de $E = \eta + E_{eq}$, queda:

$$\begin{aligned}
 i &= nFAk^0 e^{\frac{(1-\alpha)nF(\eta+E_{eq}-E^{o'})}{RT}} [R] - nFAk^0 e^{-\frac{\alpha nF(\eta+E_{eq}-E^{o'})}{RT}} [O] = \\
 &= nFAk^0 e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} \frac{(1-\alpha)nF(E_{eq}-E^{o'})}{RT} [R] - nFAk^0 e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \frac{\alpha nF(E_{eq}-E^{o'})}{RT} [O] = \\
 &= i_0 \cdot e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - i_0 \cdot e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}}
 \end{aligned} \tag{5.80}$$

o de forma equivalente:

$$i = i_0 \cdot \left(e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \right); \quad j = j_0 \cdot \left(e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \right) \tag{5.81}$$

que es la forma más habitual de la ecuación de Butler-Volmer expresada como intensidad de corriente (i) o densidad de corriente (j).

El comportamiento predicho por la ecuación anterior se muestra en la Figura 5.13. La línea negra muestra la corriente total, que es la suma de las componentes i_c e i_a , dibujadas como líneas de color azul y rojo, respectivamente. Para sobrepotenciales muy negativos, la componente anódica es despreciable y, por lo tanto, la corriente total depende casi exclusivamente de la corriente catódica. Por otra parte, a sobrepotenciales positivos, se da el caso contrario y la corriente depende casi exclusivamente de la corriente anódica. En ambos casos las respectivas corrientes o sus densidades de corriente varían exponencialmente con el sobrepotencial. A temperatura constante, las corrientes superpuestas de reducción y oxidación dependen del número de moles de electrones transferidos n y de los coeficientes de transferencia α .

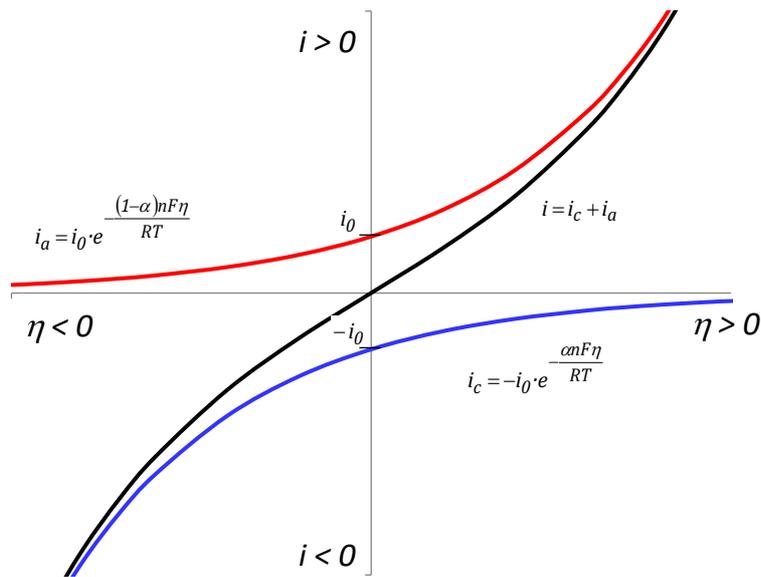


Figura 5.13.- Dependencia de la corriente electródica con el sobrepotencial predicha por la ecuación de Butler-Volmer. La intensidad total se representa en negro, la catódica en azul y la anódica en rojo.

Alex y Hickling propusieron un método para extraer los parámetros de la cinética electródica i_0 y α linealizando la ecuación de Butler-Volmer. La ecuación (5.81) puede ser reescrita como:

$$\frac{i}{i_0} = e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \cdot \left(e^{\frac{nF\eta}{RT}} - 1 \right) \quad (5.82)$$

Despejando la corriente de intercambio podemos escribir:

$$\frac{i}{\left(e^{\frac{nF\eta}{RT}} - 1 \right)} = i_0 \cdot e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \quad (5.83)$$

y tomando logaritmos neperianos nos queda:

$$\ln \left(\frac{i}{e^{\frac{nF\eta}{RT}} - 1} \right) = \ln i_0 - \frac{\alpha nF}{RT} \eta \quad (5.84)$$

Es decir que una representación de logaritmo neperiano que aparece a la izquierda de la ecuación anterior frente al sobrepotencial nos proporciona una línea recta de cuya pendiente podemos conocer α y de la ordenada en el origen i_0 .

5.3.4.-Formas aproximadas de la relación entre corriente y velocidad de reacción.

Si el sobrepotencial tiende a cero, es decir, si el sistema se desplaza muy poco de la situación de equilibrio, se puede encontrar una forma aproximada de la relación $i=i(\eta)$. Para ello basta con desarrollar la ecuación de Butler-Volmer en series de Taylor:

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots \quad (5.85)$$

Si utilizamos sólo los dos primeros términos (válido cuando $\frac{nF\eta}{RT} \ll 1$, es decir para sobrepotenciales pequeños) la ecuación (5.82) queda:

$$\frac{i}{i_0} = \left(1 + \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right) - \left(1 - \frac{\alpha nF\eta}{RT} \right) = \frac{nF\eta}{RT} \quad (5.86)$$

Esta ecuación muestra como la corriente neta está relacionada linealmente con el sobrepotencial en un intervalo cercano al E_{eq} . La relación η/i tiene unidades de resistencia y, a menudo, es denominada como la resistencia de transferencia de carga, R_{ct} .

$$\frac{\eta}{i} = R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0} \quad (5.87)$$

R_{ct} se puede evaluar directamente a partir de la pendiente de la representación $i-\eta$, como se representa en la figura 5.14 y se utiliza como un parámetro para medir la facilidad con la que tiene lugar la reacción electroquímica. Este parámetro es importante por ejemplo para seleccionar un buen electrodo de referencia y depende de la corriente de intercambio. Si el valor de i_0 es elevado entonces la resistencia tiende a cero y por tanto las cargas atravesarán la interfase del electrodo sin aumentar la separación de cargas y por tanto el potencial. La interfase no se polariza (no cambia el potencial) y por eso se califica como idealmente no polarizable. Este tipo de interfaces son las que caracterizan un buen electrodo de referencia, aquel en el que el potencial permanece constante (el sobrepotencial es cercano a cero). Si el

valor de i_0 es pequeño, entonces la interfase presenta una elevada resistencia al paso de la corriente y por tanto la carga se acumula a los lados de la interfase aumentando el potencial. A través de estas interfaces por tanto no circula corriente y se denominan idealmente polarizables y. Evidentemente las interfaces reales se sitúan entre ambos extremos.

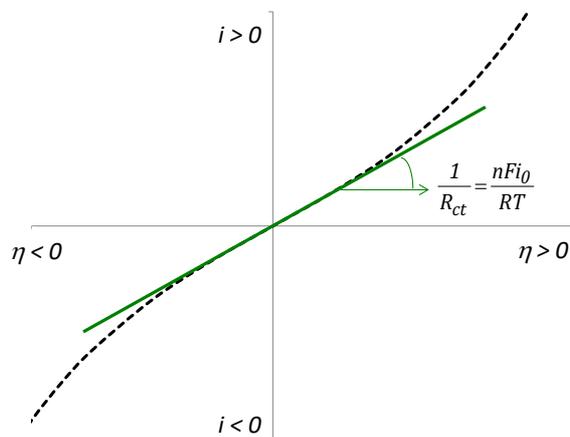


Figura 514.- Forma lineal de la ecuación de Butler-Volmer a sobrepotenciales pequeños. De la pendiente de la representación se obtiene la resistencia de transferencia de carga.

Para grandes valores de η (positivos o negativos), uno de los términos de la ecuación (5.80) deviene despreciable. Por ejemplo, a grandes sobrepotenciales negativos:

$$e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} \ll e^{-\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right)} \quad (5.88)$$

y, por tanto, únicamente se registraría corriente catódica. En ese caso la ecuación (5.81) se puede escribir como:

$$\frac{i}{i_0} = -e^{-\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right)} \quad (5.89)$$

Si tomamos logaritmos del módulo de la intensidad en esta expresión:

$$\ln \frac{|i|}{i_0} = -\frac{\alpha nF}{RT} \eta \quad (5.90)$$

y despejando el sobrepotencial:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha nF} \ln(i_0) - \frac{RT}{\alpha nF} \ln|i| \quad (5.91)$$

A grandes sobrepotenciales positivos solo se registraría corriente anódica y se obtendría unas relaciones equivalentes a la (5.89) y (5.91):

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

$$\eta = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln|i| - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln(i_0) \quad (5.92)$$

Mediante las ecuaciones (5.91) y (5.92), el modelo planteado de cinética electródica justifica la dependencia de la corriente eléctrica con el sobrepotencial que fue deducida experimentalmente por Julius Tafel en 1905. Esta ecuación es conocida como **ecuación de Tafel** ($\eta = a + b \ln i$). La dependencia descrita por Tafel tiene lugar cuando la reacción inversa contribuye en menos del 1% a la corriente total. Este punto pone de relieve el hecho de que el comportamiento de Tafel es un indicador de un proceso irreversible. A altos sobrepotenciales, el proceso electródico es unidireccional y, por tanto, químicamente irreversible.

El diagrama de $\ln|i|$ vs. η , conocido como diagrama de Tafel, es utilizado para evaluar los parámetros cinéticos. En general, hay una rama anódica cuya pendiente es $\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}$ y una rama catódica cuya pendiente es $-\frac{\alpha nF\eta}{RT}$. Como muestra la Figura 5.15, la extrapolación de ambos segmentos lineales proporciona el valor de $\ln i_0$. Los segmentos se apartan de la linealidad a potenciales cercanos al E_{eq} , ya que las reacciones inversas dejan de ser despreciables. Cuando se pueda aplicar, el coeficiente de transferencia de carga y la corriente de intercambio pueden ser calculados fácilmente a partir de este tipo de representación.

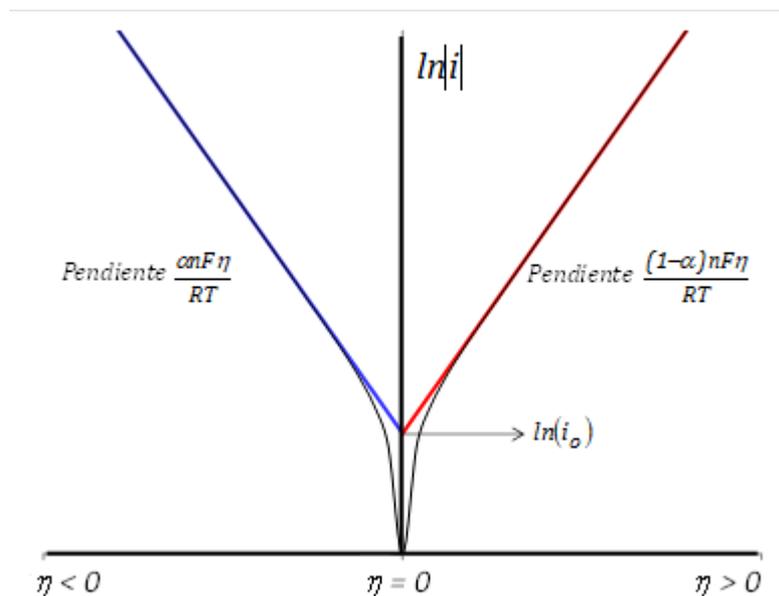


Figura 5.15.- Diagrama de Tafel $\ln|i|$ vs. η . La línea azul representa la corriente catódica y la roja a anódica. La negra es la corriente total.

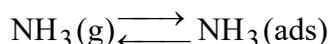
5.4.- Ejercicios adicionales

Ejercicio 5.5.- En algunas reacciones catalíticas los productos se adsorben más fuertemente que el gas reaccionante. Este es el caso de la descomposición catalítica del amoniaco sobre platino a 1000 °C ya que el hidrógeno producido se adsorbe más fuertemente que los otros gases presentes en el reactor. a) Deduzca una posible ley de velocidad. b) A partir de los datos de la tabla en la que figura la presión del amoniaco P en distintos tiempos de la reacción, calcule un valor aproximado de la constante de velocidad de la etapa de descomposición del amoniaco adsorbido.

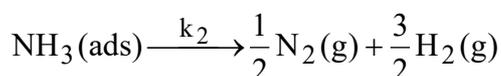
t/s	0	30	60	100	160	200	250
P/Torr	100	88	84	80	77	74	72

Nota: Para resolverlo puede emplear una representación lineal de $F(t)=(P_0/t) \cdot \ln(P/P_0)$ en función de $G(t)=(P-P_0)/t$.

Solución.-a) Inicialmente tan sólo hay gas amoniaco y ejerce una presión $P_0=1000$ torr. Se puede suponer que la primera etapa corresponde a su adsorción reversible sobre el catalizador:



y que la etapa irreversible posterior:



es la determinante de la velocidad del proceso, por lo que se puede proponer que:

$$v = -\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} = k_2 \theta_{\text{NH}_3} = k_2 \frac{K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3}}{1 + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3}} \approx k_2 \frac{K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3}}{K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}} = k_C \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}}$$

Esta expresión incluye la drástica aproximación de que en el denominador la contribución del hidrógeno es tal que $K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} \gg 1 + K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3}$.

Por la estequiometría de la reacción es fácil deducir que la presión del hidrógeno producido a cada tiempo t es $P_{\text{H}_2} = \frac{3}{2}(P_0 - P)$, considerando $P = P_{\text{NH}_3}$, por lo que la ley de velocidad se puede expresar como una función de P:

$$-\frac{dP_{NH_3}}{dt} = k_c \frac{P}{\frac{3}{2}(P_0 - P)} = k'_c \frac{P}{(P_0 - P)}$$

Integrando, entre los límites $t = 0$ y t , se obtiene que:

$$k'_c t = f(P) = \left\{ P_0 \left(\ln \frac{P}{P_0} + 1 \right) - P \right\}$$

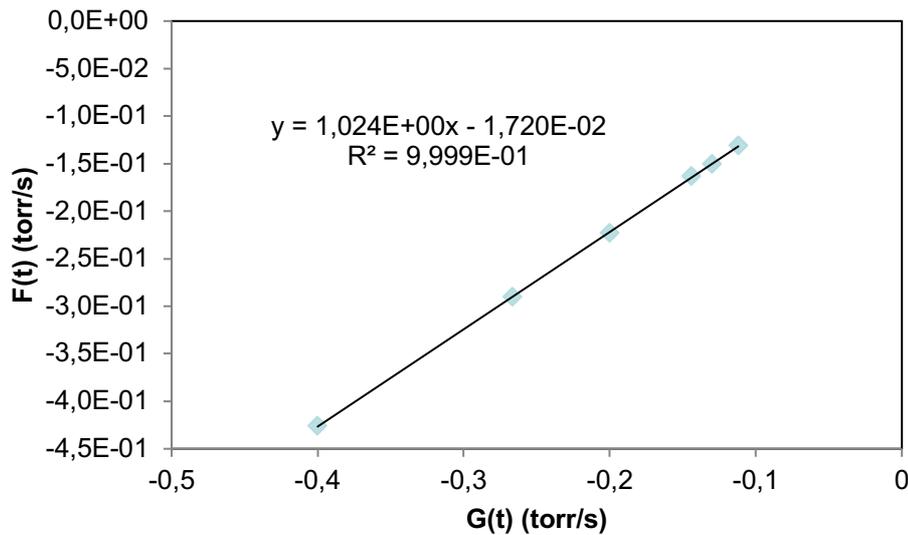
Para ajustar los datos experimentales a esta ecuación conviene buscar una forma de linealizarla. Para ello podemos seguir la recomendación del enunciado e introducir las funciones $F(t)$ y $G(t)$. Reagrupando la ecuación anterior:

$$-\left(P_0 \cdot \ln \frac{P}{P_0} \right) = -(P - P_0) + k'_c \cdot t$$

$$\frac{P_0 \cdot \ln \frac{P}{P_0}}{t} = \frac{P - P_0}{t} - k'_c$$

Por lo tanto, si el mecanismo propuesto explica las observaciones experimentales, la representación de $F(t)$ frente a $G(t)$ debería dar una línea recta de pendiente unidad y de cuya ordenada en el origen podemos obtener k'_c . Con los datos experimentales podemos obtener la siguiente tabla

t(s)	P (torr)	F(t) (torr/s)	G(t) (torr/s)
0	100	0/0	0/0
30	88	-0.426	-0.400
60	84	-0.291	-0.267
100	80	-0.223	-0.200
160	77	-0.163	-0.148
200	74	-0.151	-0.130
250	72	-0.131	-0.112



Efectivamente el ajuste es bueno y la pendiente es la unidad, por lo que daremos por bueno el mecanismo. Respecto a la constante:

$$k_c = \frac{3}{2} 0.0172 \text{ torr}\cdot\text{s}^{-1} = 0.0258 \text{ torr}\cdot\text{s}^{-1}$$

Ejercicio 5.6.- a) Deducir, indicando las hipótesis asumidas, la ley de velocidad de una reacción catalizada que sigue el siguiente mecanismo:

- 1) $A \leftrightarrow A_{ad}$ $B \leftrightarrow B_{ad}$ Adsorción rápida
- 2) $A_{ad} + B_{ad} \rightarrow D_{ad}$ Reacción lenta
- 3) $D_{ad} \leftrightarrow D$ Desorción rápida

donde A y B son gases reactantes, C es un catalizador sólido y D es el gas producido.

b) En el caso de que ni B ni D se adsorban, ¿Cuál es la ley de velocidad esperada? ¿Podría darse el caso de que la reacción fuera de pseudo-primer orden?

c) Si un gas inerte H se adsorbe con disociación sobre el catalizador ¿Cómo quedarían afectadas las leyes de velocidad en los casos de los apartados a) y b)?

d) Si A y B fueran especies disueltas en un líquido y la reacción sigue el mismo mecanismo (a la misma presión y temperatura) que en el caso a), ¿Cuál será la ley de velocidad? ¿Las constantes de adsorción y coeficientes de velocidad tendrán el mismo valor que en el caso anterior? ¿Es cierto que la velocidad de reacción catalizada en este caso no depende del disolvente que se utilice?

Ejercicio 5.7.- Una reacción entre gases A(g) y B(g), que sigue el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, supone una etapa controlante en la que ambas especies están adsorbidas sin disociarse, por lo que la velocidad del proceso es $v = k \theta_A \theta_B$, en las que θ_A y θ_B son las fracciones de recubrimiento superficiales respectivas. Ambas sustancias se adsorben competitivamente con sendas constantes de adsorción K_A y K_B (siguiendo la isoterma de Langmuir) sobre un catalizador de gran superficie específica que no se envenena con el producto de la reacción. ¿Cuál es las siguientes leyes cinéticas se ajusta a las premisas enunciadas? ¿A qué corresponden las otras dos expresiones?

Justifique las respuestas

$$a) v = \frac{kK_A K_B p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2}$$

$$b) v = \frac{kK_A p_A p_B}{1 + K_A p_A}$$

$$c) v = \frac{k\sqrt{K_A K_B p_A p_B}}{(1 + \sqrt{K_A p_A} + \sqrt{K_B p_B})^2}$$

Solución.- La ecuación a) es la correcta, la b) corresponde al mecanismo de Eley-Rideal y la c) corresponde al caso con adsorción disociativa de las especies A y B.

Ejercicio 5.8.- La descomposición del óxido de nitrógeno N_2O , sobre Pt a $750^\circ C$, se produce con una adsorción fuerte del oxígeno.

t/s	0	315	750	1400	2250	3450	5150
P/Torr	95	85	75	65	55	45	35

Calcular la constante cinética aparente

Solución.- Estrictamente no se puede calcular la constante cinética aparente pues el oxígeno se adsorbe fuertemente. Deduciendo la ley cinética integrada y linealizándola como en el ejercicio 5, se pueden calcular las pendientes y ordenadas del origen. Con esas dos magnitudes, se pueden calcular estos los valores:

$$K_{O_2} = 6,52 \times 10^{-2} \text{ Torr} \text{ y } K_{N_2O} k_2 = 4,41 \times 10^{-4} \text{ Torr s}^{-1}$$

Ejercicio 5.9.- Se sabe que el CO y el O₂ se adsorben sobre una superficie de Pt a 370 °C según la isoterma de Langmuir, si bien el O₂ lo hace con disociación: La constante de adsorción del CO es 1.359x10⁻³ Pa⁻¹. En la siguiente tabla se indican los resultados obtenidos al hacer pasar O₂ sobre una malla de Pt a la temperatura de 370 °C:

P/Pa	100	200	400	700	1000	1300	1800
θ _{O₂}	0.605	0.685	0.755	0.800	0.830	0.850	0.865

Calcular la constante de velocidad de la etapa de reacción, k a 370 °C para la reacción de oxidación: 2CO (g) + O₂ (g) ⇌ 2 CO₂ (g) llevada a cabo sobre una superficie de Pt sabiendo que cuando las presiones parciales de CO y de O₂ son de 500 y 200 Pa, respectivamente, la velocidad de formación de CO₂ es de 0.0025 Ms⁻¹.

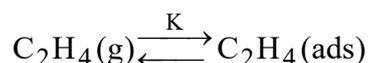
Solución.- k₂=0,0252 M s⁻¹.

Ejemplo 5.10.- Se estudió experimentalmente la reacción C₂H₄ + H₂ → C₂H₆ sobre un catalizador de níquel, proponiéndose como etapa controlante la reacción del etileno adsorbido con el hidrógeno en fase gas. Los resultados cinéticos obtenidos se relacionaron según la siguiente expresión (con T en Kelvin):

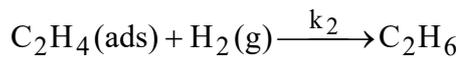
$$v = \frac{6050 \cdot e^{-\frac{T}{11100}} \cdot P_{H_2} \cdot P_{C_2H_4}}{1 + B \cdot e^{-\frac{T}{11100}} \cdot P_{C_2H_4}}$$

- ¿Esta ecuación es consistente con el mecanismo propuesto?
- ¿Cómo explicaría que los exponentes de las exponenciales sean positivos? Calcular la energía de activación de la etapa de reacción y la entalpía de adsorción.
- Se observó una energía de activación de 41.9 kJ/mol a 100°C y de 26.8 kJ/mol a 150°C. ¿Estos valores son consistentes con la ley de velocidad?
- Cuando la reacción se realiza en presencia de algunos catalizadores se observa un máximo, mientras que en presencia de otros catalizadores la velocidad siempre aumenta con la temperatura. ¿A qué se debe este comportamiento?

Solución.- La primera etapa es un equilibrio de adsorción reversible con constante K:



La segunda etapa es la reacción controlante de la velocidad:



Admitiendo que el etileno se adsorbe según la isoterma de Langmuir:

$$v = k\theta_{\text{C}_2\text{H}_4} P_{\text{H}_2} = k_2 \frac{K P_{\text{H}_2} P_{\text{C}_2\text{H}_4}}{1 + K P_{\text{H}_2} P_{\text{C}_2\text{H}_4}}$$

Comparando esta ecuación con la del enunciado, se concluye que:

$$k_2 K = D e^{\frac{6050}{T}} \quad ; \quad K = B e^{\frac{11100}{T}}$$

Y dividiendo la primera entre la segunda:

$$k_2 = \frac{D}{B} e^{\frac{-5050}{T}}$$

Teniendo en cuenta que K es una constante de equilibrio:

$$K = e^{-\frac{\Delta G_{\text{ads}}}{RT}} = e^{\frac{\Delta S_{\text{ads}}}{R}} e^{-\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT}}$$

de donde se deduce que:

$$B = e^{\frac{\Delta S_{\text{ads}}}{R}} \quad \text{y} \quad e^{\frac{11100}{T}} = e^{-\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT}}$$

Por otra parte, como la segunda reacción se supone que es una reacción elemental se debe cumplir la ecuación de Arrhenius y:

$$k_2 = A_2 \cdot e^{-\frac{E_{a,2}}{RT}} = \frac{D}{B} e^{\frac{-5050}{T}}$$

De la igualdad $e^{\frac{11000}{T}} = e^{-\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT}}$ se deduce que $\frac{11000}{T} = -\frac{\Delta H^0}{RT}$ y teniendo en cuenta que $R=8,314 \text{ kJ K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, se obtiene $\Delta H^0 = -92 \text{ kJ mol}^{-1}$.

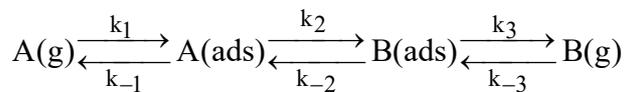
Análogamente, por comparación de los exponentes de la ecuación:

$$e^{-\frac{E_{a,2}}{RT}} = e^{-\frac{5050}{T}}$$

se deduce:

$$E_{a,2} = -R \cdot 5050, \text{ de donde se calcula } E_{a,2} = 42 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Ejercicio 5.11.- En la tabla siguiente se ha tabulado la velocidad inicial de una reacción $A(g) \rightarrow B(g)$ (con $K \rightarrow \infty$) para la cual se sospecha que puede transcurrir a través de tres etapas de equilibrio sucesivas:



- a) Para esta reacción, esboce las curvas teóricas de $v_0 = f(P)$, siendo P la presión inicial de A, considerando cada uno de los pasos (adsorción de A, reacción superficial y desorción de R) que controlan la reacción.
- b) ¿Cuál es la etapa controlante a temperaturas bajas? Determine las constantes de la función $v_0 = f(P)$, así como la energía de activación de la etapa limitante y la entalpía de adsorción.

T/°C	P/atm	$v_0/\text{mol/h g(cat)}$	T/°C	P/atm	$v_0/\text{mol/h g(cat)}$
380	0,5	$1,70 \times 10^{-3}$	800	0,5	3,83
	1,0	$2,60 \times 10^{-3}$		2,0	3,85
	2,0	$3,55 \times 10^{-3}$		5,0	3,75
	5,0	$4,50 \times 10^{-3}$		10,0	3,79
400	0,5	$3,31 \times 10^{-3}$	825	0,5	4,20
	1,0	$5,18 \times 10^{-3}$		2,0	4,18
	2,0	$7,25 \times 10^{-3}$		5,0	4,15
	5,0	$9,50 \times 10^{-3}$		10,0	4,25

- c) Repita el apartado b) a temperaturas altas y calcule la energía de activación.
- d) Explique por qué hay alteraciones de la etapa controlante al variar las temperaturas.
- e) ¿Qué ocurriría a una temperatura de 540 °C?

Solución.- Si la etapa $A(\text{ads}) \rightarrow B(\text{ads})$ fuera la más lenta porque los equilibrios de adsorción de $A(g)$ y de desorción de $B(\text{ads})$ son relativamente rápidos, la velocidad del proceso sería:

$$v = k_2 \theta_A = k_2 \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

En condiciones iniciales $P_B \rightarrow 0$, pudiéndose escribir:

$$v_0 = k_2 \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}$$

o lo que es lo mismo:

$$v_0 + v_0 K_A P_A = k_2 K_A P_A$$

y reordenando términos:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{k_2 K_A P_A} + \frac{1}{k_2}$$

que es la ecuación de una recta a la que se ajustan los datos de la tabla a 380°C (653 K) y 400 °C (673 K). A partir de los datos de la tabla, como inicialmente $P_A = P$, representando $\frac{1}{v_0}$ frente a

$\frac{1}{P}$, se obtienen los valores a las dos temperaturas más bajas:

$$k_2^{380} = 5,52 \times 10^{-3} \text{ mol/h g(cat)} \quad \text{y} \quad K_A^{380} = 0,887 \text{ atm}^{-1}$$

$$k_2^{400} = 1,199 \times 10^{-2} \text{ mol/h g(cat)} \quad \text{y} \quad K_A^{400} = 0,765 \text{ atm}^{-1}$$

Suponiendo que k_2 depende de la temperatura conforme a la ecuación de Arrhenius, se cumplirá que:

$$\ln \frac{k_2^{T_1}}{k_2^{T_2}} = \frac{E_{a,2}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

y sustituyendo los valores calculados:

$$E_{a,2} = \frac{R \ln \frac{k_2^{T_2}}{k_2^{T_1}}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = \frac{R \ln \frac{1,199 \times 10^{-2}}{5,52 \times 10^{-3}}}{\left(\frac{1}{653} - \frac{1}{673}\right)} = 142 \text{ kJ mol}^{-1}$$

También, como la adsorción de A se produce según un equilibrio cuya $K_1 = K_A$, se supone que su variación con la temperatura sigue la ecuación de van't Hoff:

$$\frac{d \ln K_A}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT^2}$$

Integrando entre ambas temperaturas y reordenando la expresión, se calcula la entalpía de adsorción en este intervalo de temperaturas:

$$\Delta H_{\text{ads}} = \frac{R \ln \frac{K_A^{T_2}}{K_A^{T_1}}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = \frac{8,314 \ln \frac{0,765}{0,887}}{\left(\frac{1}{653} - \frac{1}{673}\right)} = -27 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A temperaturas altas, la reacción global es de pseudo-orden cero respecto a las especies en fase gaseosa, ya que no depende de la presión, y deben haberse alcanzado rápidamente los equilibrios precedentes al de desorción de la especie B, por lo que la velocidad podría expresarse como:

$$v = k_3 \theta_B - k_{-3} P_B (1 - \theta_A - \theta_B)$$

Como inicialmente $P_B \rightarrow 0$, la ley de velocidad se simplifica, de manera que $v = k_3 \theta_B$ y

$$\text{como } K_2 = \frac{\theta_B}{\theta_A}, \quad v_o = k_3 \frac{K_2 K_A P_{A,0}}{1 + K_A P_{A,0} + K_2 K_A P_{A,0}}$$

$$v_o = k_3 \frac{K_2 \cdot K_A \cdot \frac{1}{K_R} P_{A,0}}{\frac{1}{K_R} + K_A \cdot \frac{1}{K_R} P_{A,0} + K_2 K_A \cdot \frac{1}{K_R} P_{A,0}} \approx k_3 \frac{K_2 \cdot K_A \cdot \frac{1}{K_R} P_{A,0}}{K_2 K_A \cdot \frac{1}{K_R} P_{A,0}} = k_3$$

Esta ecuación corresponde con el comportamiento observado a temperatura altas. Por lo tanto, promediando los valores experimentales obtenidos a cada una de las dos T se obtienen los siguientes valores

$$T = 1073.15K \quad \langle v_0 \rangle = k_3 = 3.805 \text{ mol } / (h \cdot g_{cat})$$

$$T = 1098.15K \quad \langle v_0 \rangle = k_3 = 4.195 \text{ mol } / (h \cdot g_{cat})$$

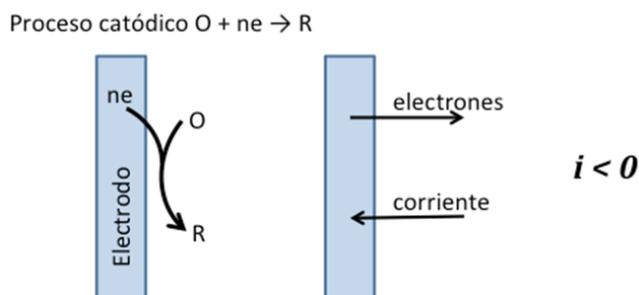
Y de acuerdo con la ec. de Arrhenius: $E_{a,3} = 38.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Se producen cambios en la etapa controlante porque las energías de activación son muy diferentes y por lo tanto el efecto de la T sobre cada etapa es distinto. A T altas la k_2 se hace mayor que k_3 y la etapa (3) controla la velocidad. A T bajas, k_3 sería mayor y la etapa (2) controla.

A T intermedias las constantes de velocidad serían similares y no habría una única etapa controlante de la velocidad

Ejercicio 5.12.- Se desea calcular el sobrevalor del potencial respecto del valor de equilibrio en un proceso catódico que transcurre a una cierta velocidad, para lo cual se aplica una densidad de corriente global de $0,1 \text{ A cm}^{-2}$. Para este proceso, j_0 vale en un caso $0,1 \text{ A cm}^{-2}$, y en otro caso vale $10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$. La temperatura se mantuvo constante a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y el valor de $\alpha = 0,5$.

Solución: En un proceso catódico se tiene



La densidad de corriente total será la suma algebraica de las densidades de corrientes anódica y catódica: $j = j_a + j_c$.

En el potencial del equilibrio, E_{eq} , la corriente que circula es nula por lo que $j = 0$. Esto significa que: $j = j_a + j_c = 0$ por lo que $j_a = -j_c$.

A este valor de j_a (o de $-j_c$) se les conoce como densidad de corriente de intercambio, j_0 .

Así pues, la ecuación de Butler-Volmer se suele expresar en función de esta densidad de corriente de intercambio, j_0 , y del sobrepotencial, $\eta = E - E_{eq}$, o sea ecuación 5.78:

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

Si realizamos la simplificación: $x = \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} = \frac{\alpha nF\eta}{RT}$ pues $\alpha = 0,5$.

Teniendo en cuenta que: $\sinh(x) = \frac{\exp(x) - \exp(-x)}{2} = \sinh\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right)$

Quedando la ecuación de Butler-Volmer como:

$$j = 2j_0 \sinh\left(\frac{0,5F\eta}{RT}\right); \text{ en el que se ha tomado } n=1.$$

Despejando el valor de la sobretensión para los casos que nos dice el problema se tiene:

$$\eta = \frac{RT}{0,5F} \operatorname{arcsenh}\left(\frac{j}{2j_0}\right) = 2 \frac{8,314(\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})298\text{K}}{96485\text{Cmol}^{-1}} \operatorname{arcsenh}\left(\frac{-0,1}{2 \times 0,1}\right) = -0,025\text{V}$$

Si $j_0 = 10^{-3} \text{ Acm}^{-2}$, el valor obtenido para $\eta = -0,230 \text{ V}$.

El potencial del sistema se desplaza 25 mV o 230 mV en sentido catódico ($i < 0$) según sea i_0 .

Ejercicio 5.13.- Si se aplica un sobrevoltaje de $-0,020\text{V}$ a la reacción catódica: $\text{Ox} + e \rightarrow \text{R}$ que transcurre a 25°C con un valor de $j_0 = 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ y $\alpha = 0,4$, calcule la densidad de corriente haciendo uso de la ecuación de Butler-Volmer.

Solución: El proceso que se nos indica es un proceso catódico.

La corriente que circula es: $j = j_0 \left(e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \right)$ con $\alpha = 0,4$, por lo que podemos

sustituir directamente:

$$j = 10^{-3} (\text{Acm}^{-2}) \left(e^{\frac{(1-0,4)96485\text{Cmol}^{-1}(-0,02\text{V})}{8,314\text{JK}^{-1}298\text{K}}} - e^{-\frac{0,496485\text{Cmol}^{-1}(-0,02\text{V})}{8,314\text{JK}^{-1}298\text{K}}} \right)$$

$J = -7,39 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$.

La aproximación de campo bajo proporciona un valor de: $7,78 \text{ A cm}^{-2}$.

Ejercicio 5.14.- Considere la reacción electroquímica en la que se intercambia un electrón que ocurre en un electrodo de 1 cm^2 , a 25° C y en las condiciones siguientes: a) las concentraciones de especie reducida, C_R^* y oxidada, C_O^* , correspondientes al seno de la disolución sean iguales a 10^{-3} M ; b) la constante de velocidad estándar, k^0 sea igual a $10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$ y c) el coeficiente de transferencia de carga, $\alpha = 0,3$.

Calcule:

- (1) la densidad de corriente de intercambio, j_0 .
- (2) Represente gráficamente la curva densidad de corriente frente al sobrepotencial ($\eta = E - E^0$) por debajo de los $600 \mu\text{A m}^{-2}$ sin considerar los posibles efectos de transporte.
- (3) Represente las curvas de Tafel catódica y anódica para este rango de intensidad.

Solución: (1) Cálculo de la densidad de corriente de intercambio, j_0 :

En nuestro caso (proceso catódico) $i < 0$, los valores $C_R^* = C_O^* = C = 10^{-3} \text{ M}$.

$j_a = nFk_a C_R^*$ y $j_c = -nFk_c C_O^*$, por lo tanto: $j = j_a + j_c = 0$, en el potencial de equilibrio, Eeq: $j_a = -j_c = j_0$

Con lo que el valor de la densidad de corriente de intercambio se obtiene de:

$$j_0 = nFk^0 C = 96485 \times 10^{-9} \times 1 = 9,6485 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$j_0 = (C \cdot \text{mol}^{-1}) (\text{m} \cdot \text{s}^{-1}) (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}) = \text{A} \cdot \text{m}^{-2}$$

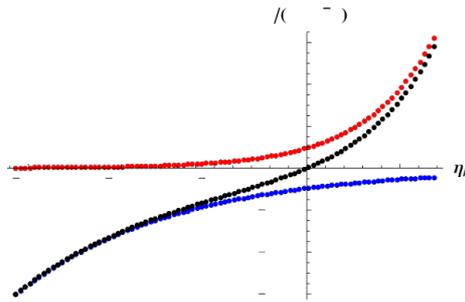
(2) Si el límite de la densidad de corriente es de $600 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$ significa que las intensidades de corrientes catódica ($j < 0$) y anódica ($j > 0$) no deberán sobrepasar dicha cantidad, por lo que los sobrepotenciales, η , tendrán unos determinados límites. Dichos límites de η se calculan a partir de la ecuación Butler-Volmer haciendo:

$$j = j_0 \left(e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \right) = -600 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^2 \text{ por lo que } \eta = -0,15663 \text{ V}$$

$$j = j_0 \left(e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \right) = 600 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^2 \text{ por lo que } \eta = 0,06957 \text{ V.}$$

Si sustituimos los datos que nos da el problema:

$A = 0,30$; $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$; $R = 8,31451 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $T = 298 \text{ K}$ y $j_0 = 9,6485 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ obtenido anteriormente en (1)



Observar la asimetría de la curva, j frente a η dado el valor de $\alpha = 0,30$ y también que se extiende entre los valores límite de η para los cuales la densidad de corriente sea 600 mA m^{-2} .

En la figura se observa que un sobrepotencial (por ejemplo el positivo) no elimina totalmente la componente catódica (curva azul cuya $j < 0$) hasta alcanzar un cierto valor. Asimismo sucede con la componente anódica (curva roja con $j > 0$).

Es interesante calcular cuando la componente anódica (o la catódica) no participa significativamente en la densidad de corriente global, j , o sea cuando $j_a \gg j_c$ por lo que $j \sim j_a$.

De la ecuación Butler-Volmer:

$$\text{Si } \eta \rightarrow \infty \text{ observamos que } j_c = j_0 \left(e^{-\frac{\alpha n F \eta}{RT}} \right) \rightarrow 0$$

$$\text{Si } \eta \rightarrow -\infty \text{ observamos que } j_a = j_0 \left(e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} \right) \rightarrow 0$$

Se acepta que un término puede despreciarse frente a otro cuando sea unas 100 veces menor.

$$\text{(i) Para que } j_a \gg j_c \rightarrow j_0 \left(e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} \right) = 100 j_0 \left(e^{-\frac{\alpha n F \eta}{RT}} \right) \rightarrow \eta = \frac{RT \ln(100)}{nF} = 0,118V$$

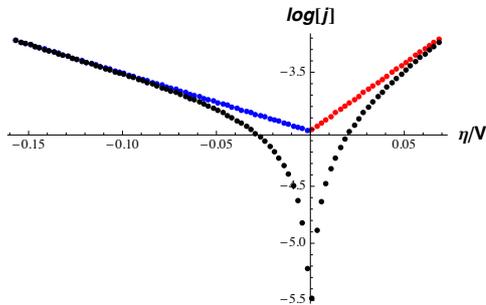
$$\text{(ii) Para que } j_c \gg j_a \rightarrow 100 j_0 \left(e^{-\frac{\alpha n F \eta}{RT}} \right) = j_0 \left(e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} \right) \rightarrow \eta = -\frac{RT \ln(100)}{nF} = -0,118V$$

Conclusión: cuando el sobrepotencial η del proceso sea mayor que $0,118 \text{ V}$, el término catódico de la ecuación Butler-Volmer puede ser despreciado. Cuando $\eta < -0,118 \text{ V}$ puede despreciarse la componente anódica de la densidad de corriente.

$$\text{(3) Proceso anódico: } j = j_0 \left(e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} \right)$$

$$\text{Proceso catódico: } j = -j_0 \left(e^{-\frac{\alpha n F \eta}{RT}} \right)$$

Tomando logaritmos decimales en ambos procesos y reordenando adecuadamente tendremos:



Obsérvese que al ser $\alpha=0,30$ se tiene un valor para $(1-\alpha) =0,70$ en consonancia con las pendientes de la figura adjunta.

5.5.- Bibliografía

- Bertrán, J.; Núñez, J. Química Física (Vol. 2); Ariel Ciencia; Ariel: Barcelona, 2002.
- Vemulapalli, J.K. Physical Chemistry; Pearson Education Limited; Prentice-Hall: Harlow, 1993.
- Gileadi, E. Electrode kinetics: for chemists, chemical engineers, and materials scientists; John Wiley & Sons Inc: New York, 1993.