

# Tema 7. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea

## Parte I

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

## Parte II

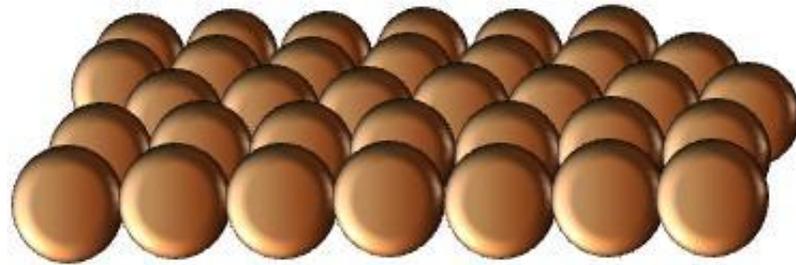
5. Características de los fenómenos catalíticos
6. Mecanismos de catálisis y energía de activación
7. Características de la catálisis heterogénea
8. Etapas de la catálisis heterogénea
9. Mecanismos de catálisis heterogénea
10. Ejemplos de interés industrial

## Tema 7. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea

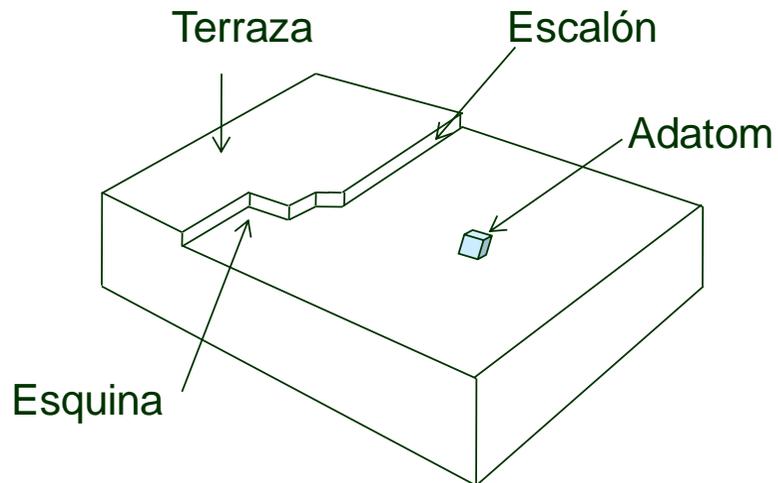
### Bibliografía Básica Parte I

1. J. Bertrán y J. Núñez , “Química Física II”, temas 55 y 56.
2. D. Peña y A. Roig Muntaner, “Química Física”, tema 30.
3. P.W. Atkins “Química Física”, tema 28, 6ª edición.

# 1. Estructura y composición de superficies sólidas



**Superficie Ideal**



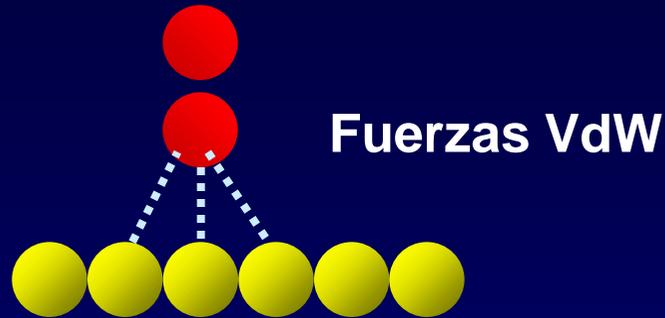
**Superficie Real**

# 1. Estructura y composición de superficies sólidas

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

Aire, 298 K, 1 atm	$Z_p = 3 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$\sim 10^8 \text{ colis/atomo} \cdot \text{s}$
Aire, 298 K, $10^{-6}$ mmHg		$\sim 10^{-1} \text{ colis/atomo} \cdot \text{s}$
Aire, 298 K, $10^{-11}$ mmHg		$\sim 10^{-6} \text{ colis/atomo} \cdot \text{s}$

## 2. Adsorción de gases sobre sólidos



**FISISORCIÓN**  
o Adsorción física  
o Fisiadsorción

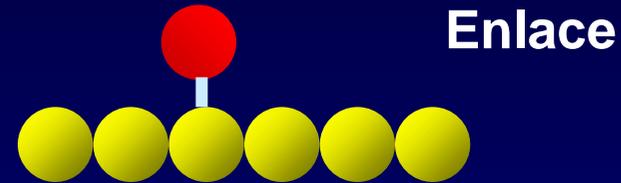
• Interacción débil

• Proceso exotérmico ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$  -20 -40 kJ/mol)

• Identidad de la molécula fisisorbida

• No específico

• En multicapas



**QUIMISORCIÓN**  
o Adsorción química  
o Quimiadsorción

• Interacción fuerte

• Proceso exotérmico ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$  -100 -500 kJ/mol)

• Ruptura y formación de enlaces

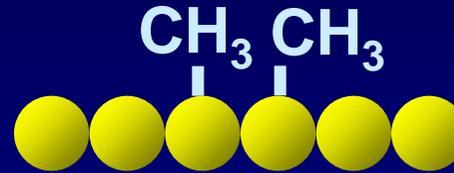
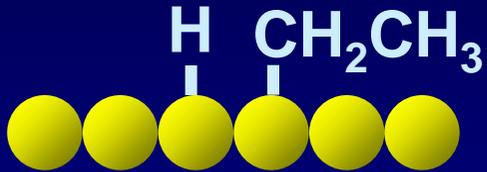
• Es específica

• Se forman monocapas

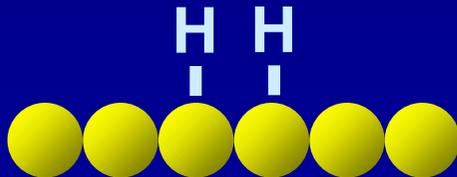
## 2. Adsorción de gases sobre sólidos

### Ejemplos de Adsorción Química

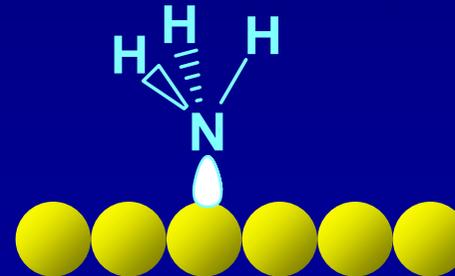
#### Adsorción de Etano sobre metales



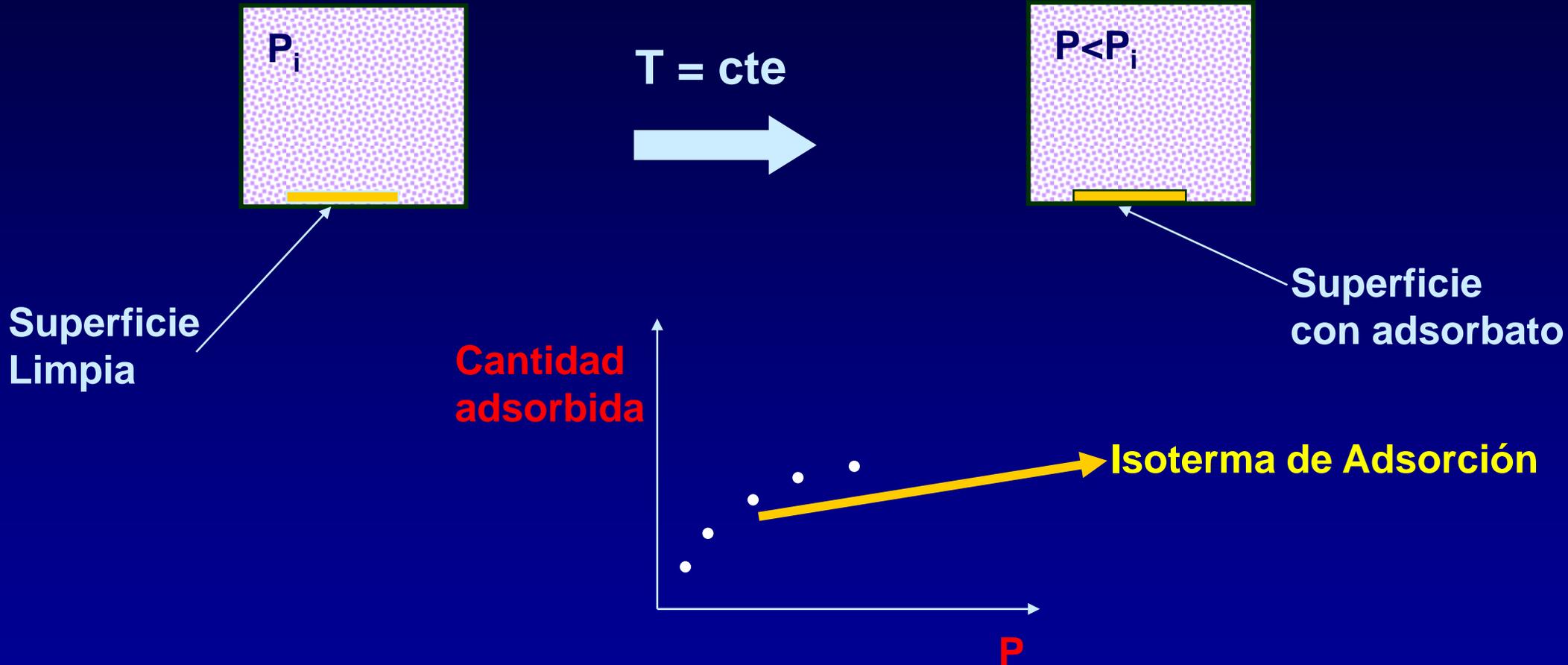
#### Adsorción de H<sub>2</sub> sobre metales



#### Adsorción de NH<sub>3</sub> sobre hierro



### 3. Isotermas de Adsorción

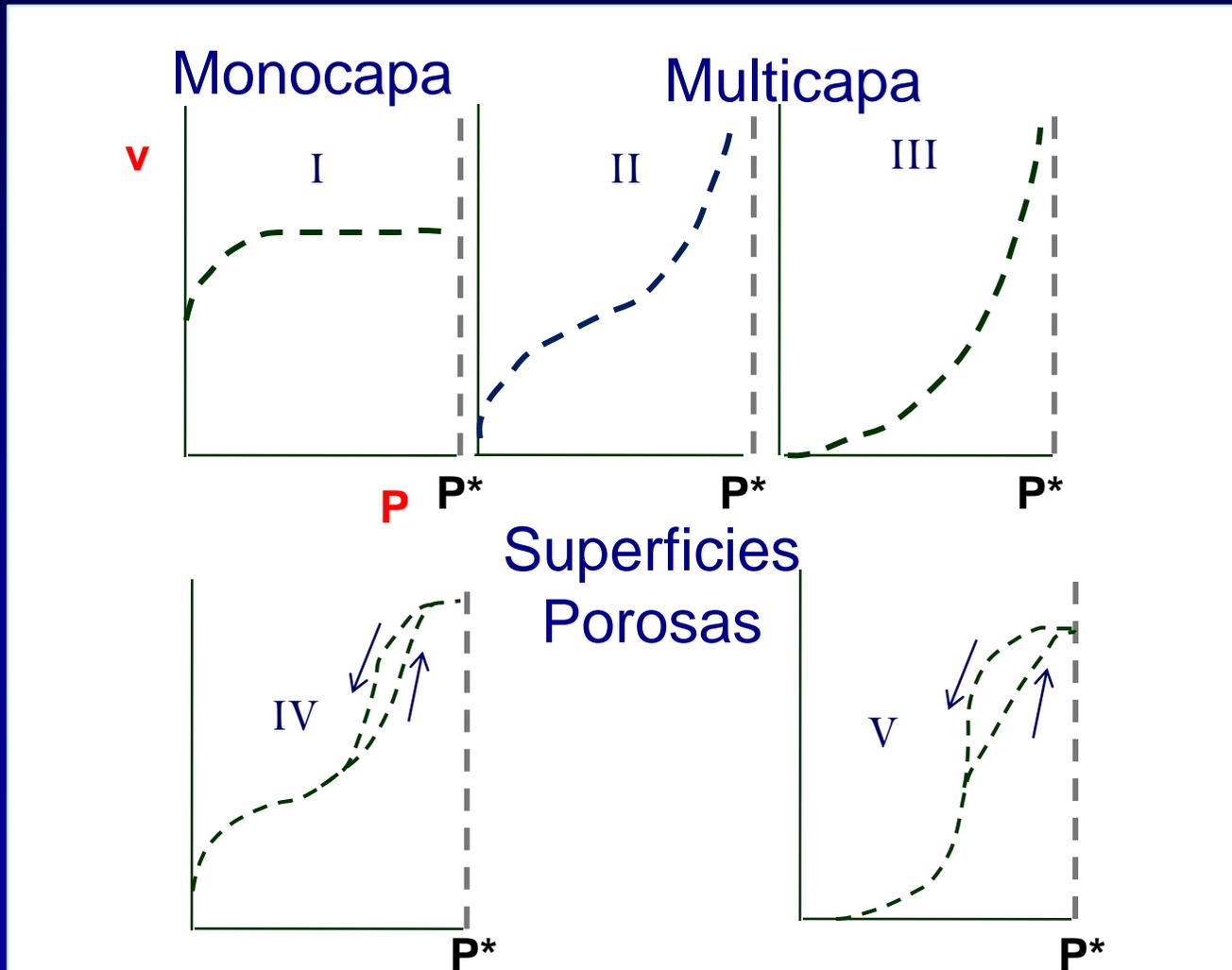


¿Cómo expresamos la cantidad adsorbida?

- moles adsorbidos/masa adsorbente =  $n/m$
- Volumen del gas adsorbido/masa adsorbente  $\rightarrow v=V/m=(RT/P) n/m$   
(por cuestiones históricas se expresa el Vol. en C.N.)

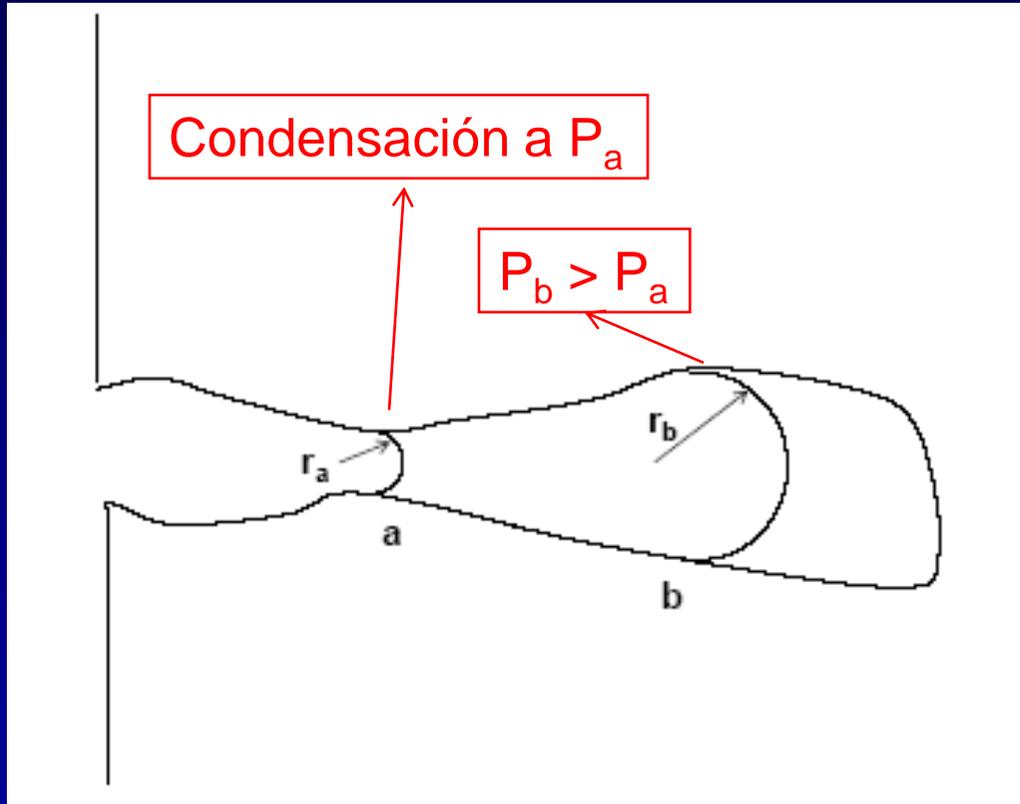
### 3. Isotermas de Adsorción

Cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada en función de la presión  $P$  del gas en equilibrio con el sólido



5 clases de  
Isotermas  
(S. Brunauer)

### 3. Isotermas de Adsorción

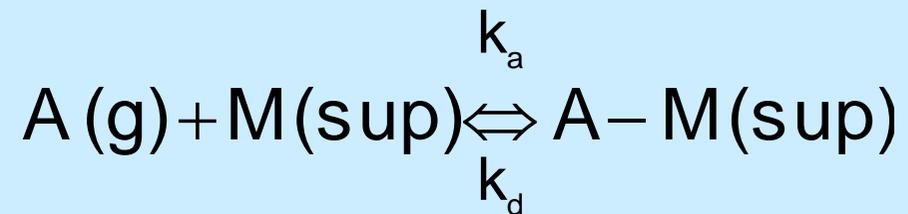


$$P/P^* = \exp(2\gamma V_m / rRT)$$

### 3. Isotermas de Adsorción

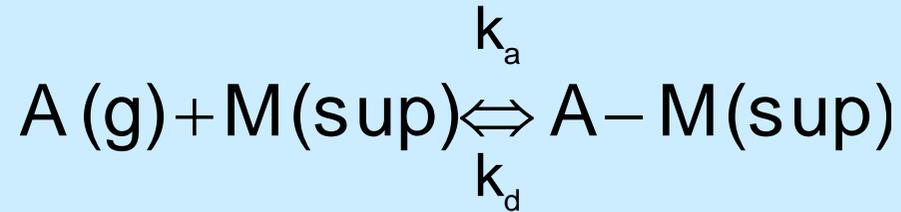
## ISOTERMA DE LANGMUIR

- \* Todas las posiciones de adsorción son equivalentes
- \* Sólo se adsorbe una molécula por posición
- \* Las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí



### 3. Isotermas de Adsorción

## ISOTERMA DE LANGMUIR



$$\begin{array}{l} A(g) \rightarrow P \\ \text{Sup.} \rightarrow \end{array} \theta = \frac{n^{\circ} \text{ moléculas adsorbidas}}{n^{\circ} \text{ posiciones adsorción}} = \frac{n^{\circ} \text{ posiciones ocupadas}}{n^{\circ} \text{ posiciones adsorción}} \propto \frac{v}{v_{\text{mon}}}$$

Número Total Posiciones =  $N$

Posiciones Ocupadas =  $N\theta$

Posiciones vacías =  $N(1 - \theta)$

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

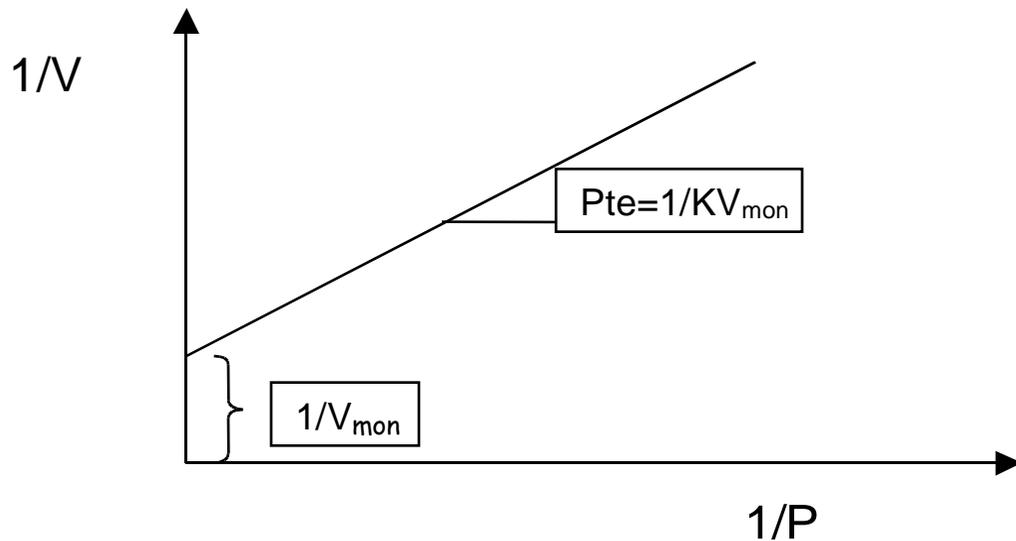
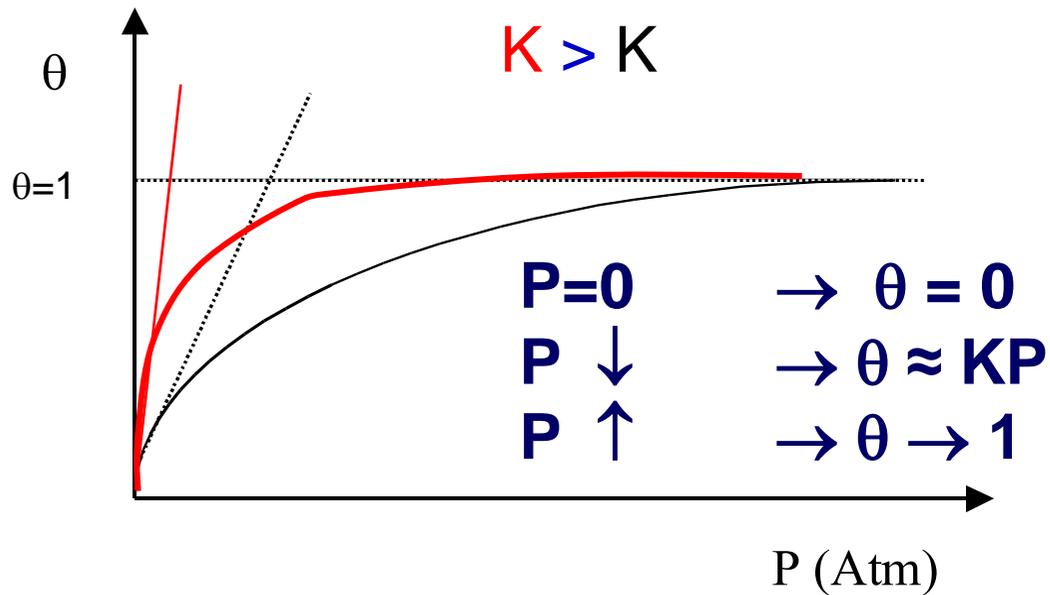
$$v_d = k_d N\theta$$

Eq.

$$\begin{array}{l} v_a = v_d \\ K = k_a/k_d \end{array}$$

$$K = \frac{\cancel{N}\theta}{\cancel{N}(1 - \theta)P} \rightarrow \theta = \frac{KP}{1 + KP}$$

### 3. Isotermas de Adsorción



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

Linealización

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

## Extensiones Isoterma de Langmuir

### i) Adsorción Competitiva



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

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

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

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

## Extensiones Isoterma de Langmuir

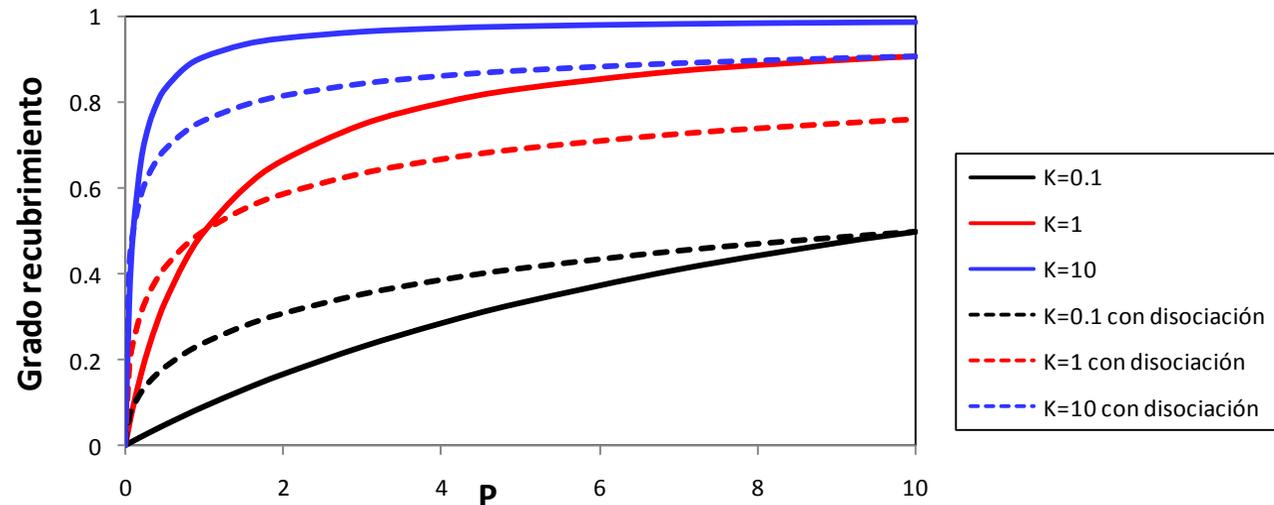
### ii) Adsorción disociativa



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

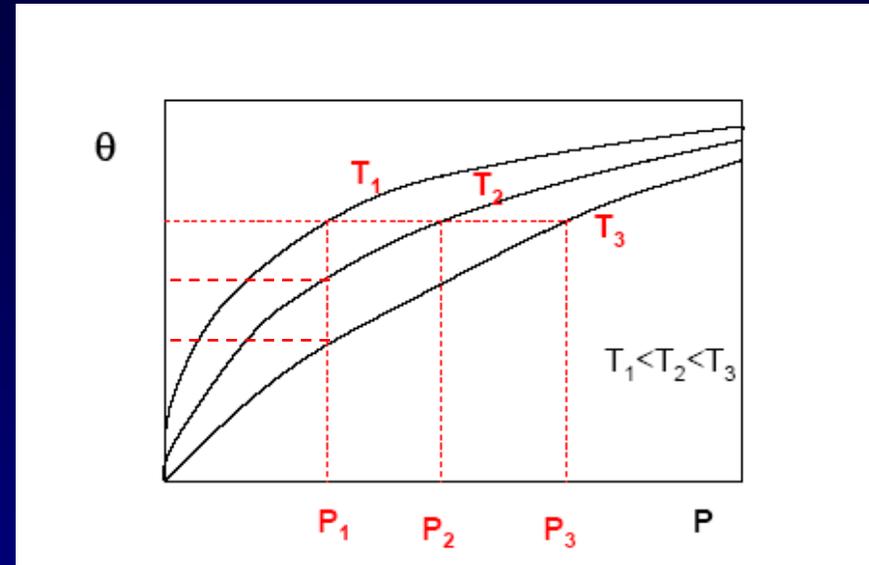
$$v_d = k_d (N\theta)^2$$

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



### 3. Isotermas de Adsorción

## Efecto Temperatura sobre Adsorción



i)  $A(g) + M(\text{sup}) \leftrightarrow A(\text{ads}) \quad \Delta H^\circ_{\text{ads}} < 0$ .

**Principio Le Chatelier:** A mayor  $T$  menor adsorción.

ii) **Visión Microscópica:** A mayor  $T$  aumenta  $E_{\text{cin}}$  de las moléculas y pueden escapar del pozo de potencial.

iii) **Ec. Van't Hoff**  $\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_\theta = \frac{\Delta H^\circ_{\text{ads}}}{RT^2}$

Al aumentar  $T$  disminuye  $K$ .

### 3. Isotermas de Adsorción

## Efecto Temperatura sobre Adsorción

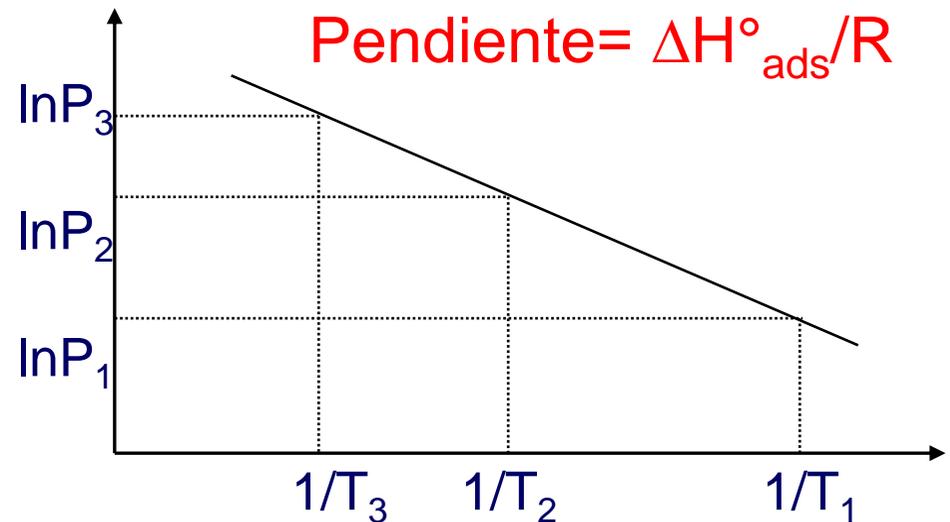
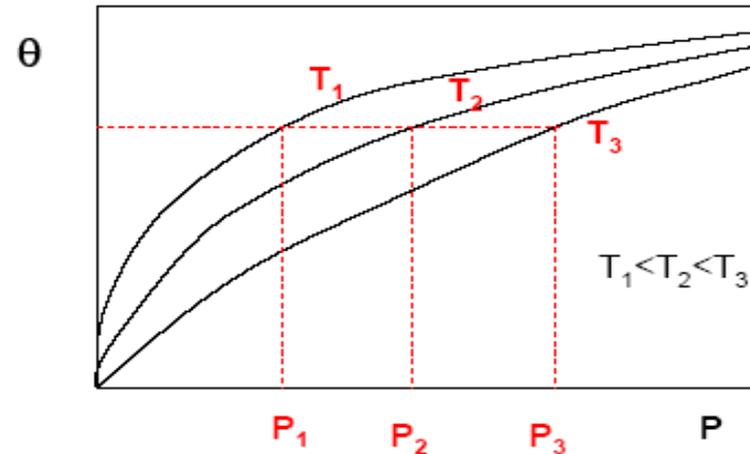
$$KP = \frac{\theta}{1-\theta}$$

$$\ln K + \ln P = \ln \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right)$$

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

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

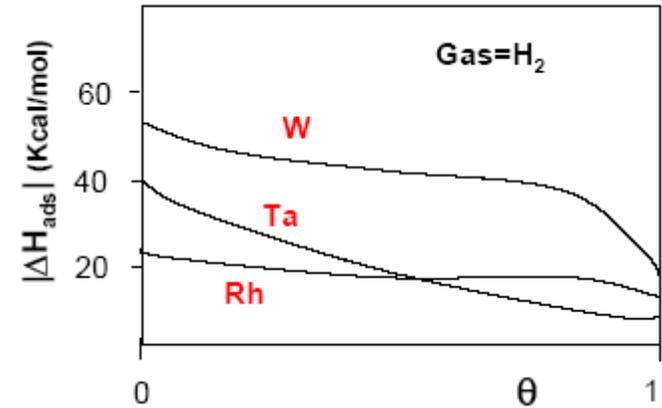
$$\left( \frac{\partial \ln P}{\partial 1/T} \right)_{\theta} = -T^2 \left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{\theta} = \frac{\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}}{R}$$



### 3. Isotermas de Adsorción

## Limitaciones Isoterma Langmuir

- i) No todas las posiciones son equivalentes
- ii) Existen interacciones entre moléculas adsorbidas
- iii) Pueden formarse capas de fisisorción



### 3. Isotermas de Adsorción

#### Isoterma Langmuir

- Posiciones Equivalentes
- No interacción entre adsorbatos
- Sólo una molécula por posición

$$\theta = \frac{n^{\circ} \text{ posiciones ocupadas}}{n^{\circ} \text{ posiciones adsorción}} \quad 0 \leq \theta \leq 1$$

Posiciones Ocupadas =  $N\theta$

Posiciones vacías =  $N(1 - \theta)$

#### Isoterma BET

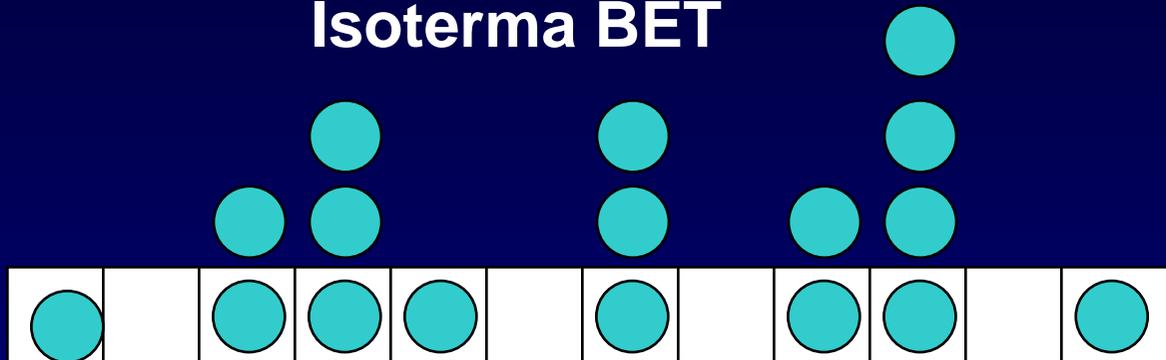
- Posiciones Equivalentes
- No interacción entre adsorbatos

$$\theta = \frac{n^{\circ} \text{ moléculas adsorbidas}}{n^{\circ} \text{ posiciones adsorción}} \quad 0 \leq \theta \leq \infty$$

Posiciones Ocupadas por j moléculas =  $s_j$

### 3. Isotermas de Adsorción

#### Isoterma BET



$s_0$ : nº posiciones adsorción con 0 moléculas adsorbidas = 4

$s_1$ : nº posiciones adsorción con 1 molécula adsorbida = 3

$s_2$ : nº posiciones adsorción con 2 moléculas adsorbidas = 2

$s_3$ : nº posiciones adsorción con 3 moléculas adsorbidas = 2

$s_4$ : nº posiciones adsorción con 4 moléculas adsorbidas = 1

$$n^{\circ} \text{ moléculas adsorbidas} = \sum_{j=0}^{\infty} j s_j$$

$$n^{\circ} \text{ posiciones adsorción} = \sum_{j=0}^{\infty} s_j$$

$$\theta = \frac{\sum_j j s_j}{\sum_j s_j}$$

### 3. Isotermas de Adsorción

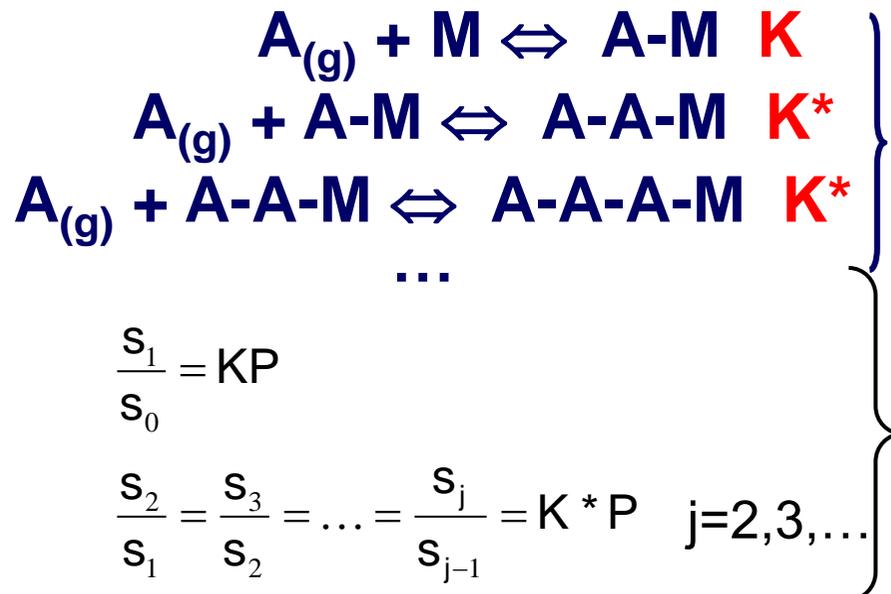
#### Isoterma Langmuir



$$\frac{N\theta}{N(1-\theta)} = KP$$

$$\theta = \frac{KP}{1+KP}$$

#### Isoterma BET



$$\frac{s_1}{s_0} = KP$$

$$\frac{s_2}{s_1} = \frac{s_3}{s_2} = \dots = \frac{s_j}{s_{j-1}} = K^* P \quad j=2,3,\dots$$

$$\theta = \frac{\sum_j j s_j}{\sum_j s_j} = \frac{KP}{(1-K^*P)(1-K^*P+KP)}$$

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

$$\begin{array}{l} c=K/K^* \\ x=K^*P \end{array}$$

### 3. Isotermas de Adsorción

## Isoterma BET

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

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

$$c = K/K^*$$

$$x = K^*P$$

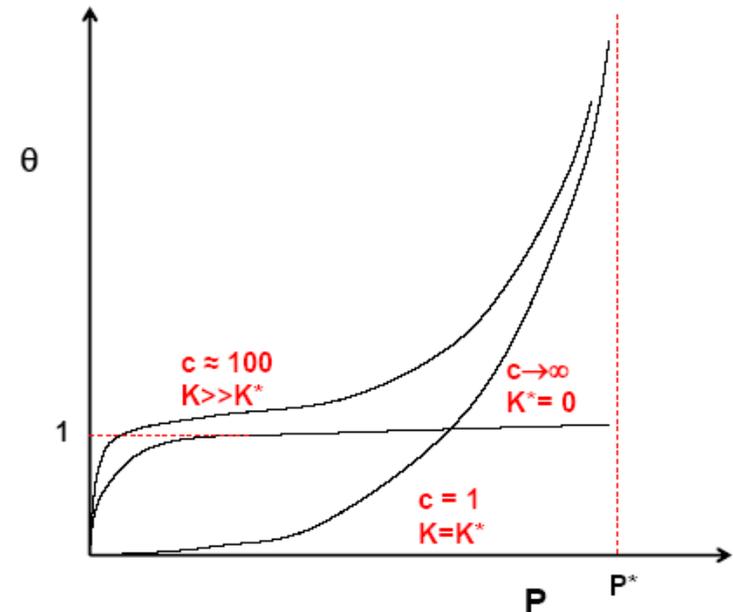
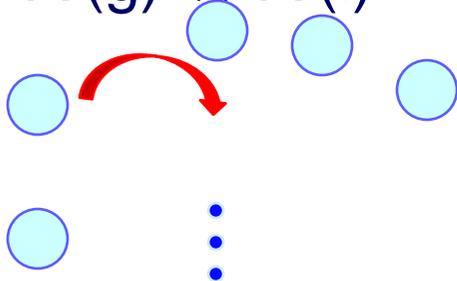
$$K^* = \frac{1}{P^*}$$

$$c = KP^*$$

$$x = P/P^*$$

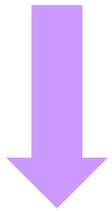


si j es muy alto es prácticamente lo mismo que



## Isoterma BET

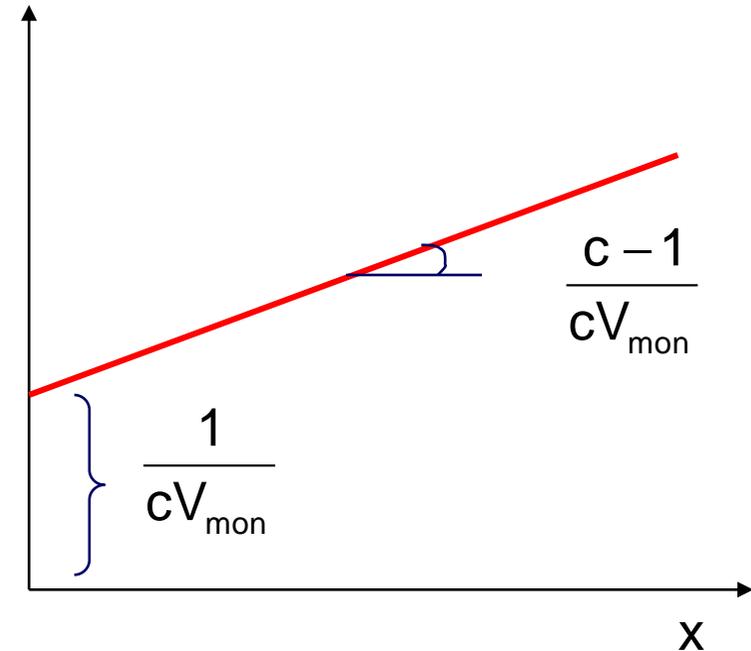
$$\frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{cX}{(1-x)(1-x+cX)}$$



**Linealización**

$$\frac{x}{(1-x)V} = \frac{1}{cV_{\text{mon}}} + \frac{c-1}{cV_{\text{mon}}}x$$

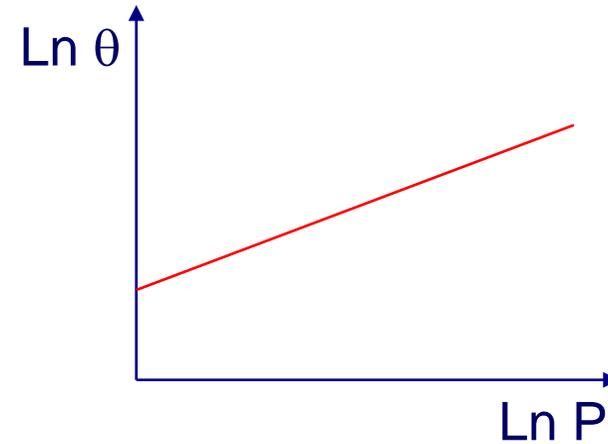
$$\frac{x}{(1-x)V}$$



## Otras Isotermas

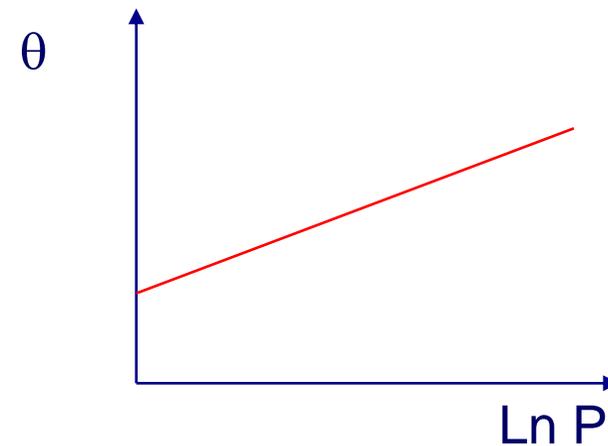
### i) Isoterma de Freundlich

$$\theta = KP^{1/n}$$

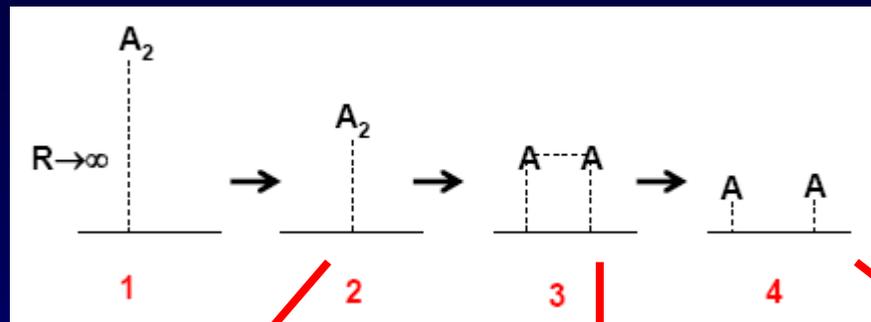


### ii) Isoterma de Temkin

$$\theta = A \ln(B \cdot P)$$



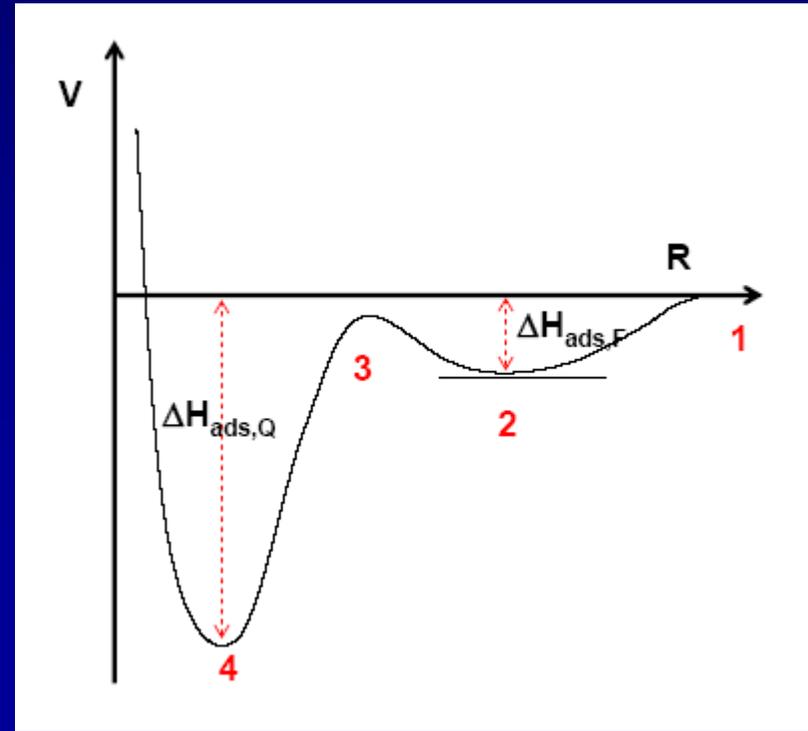
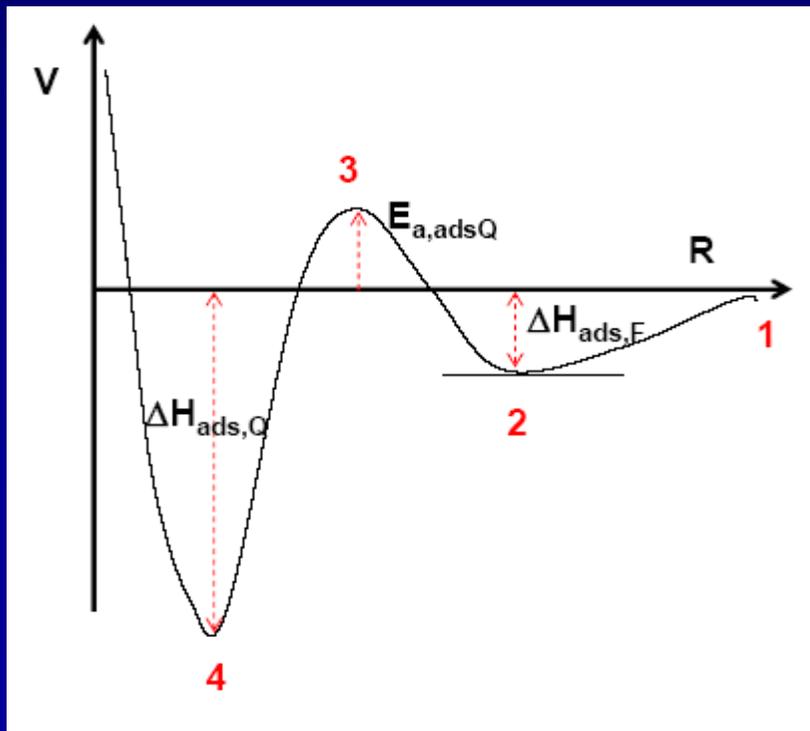
## 4. Velocidad Procesos Superficiales



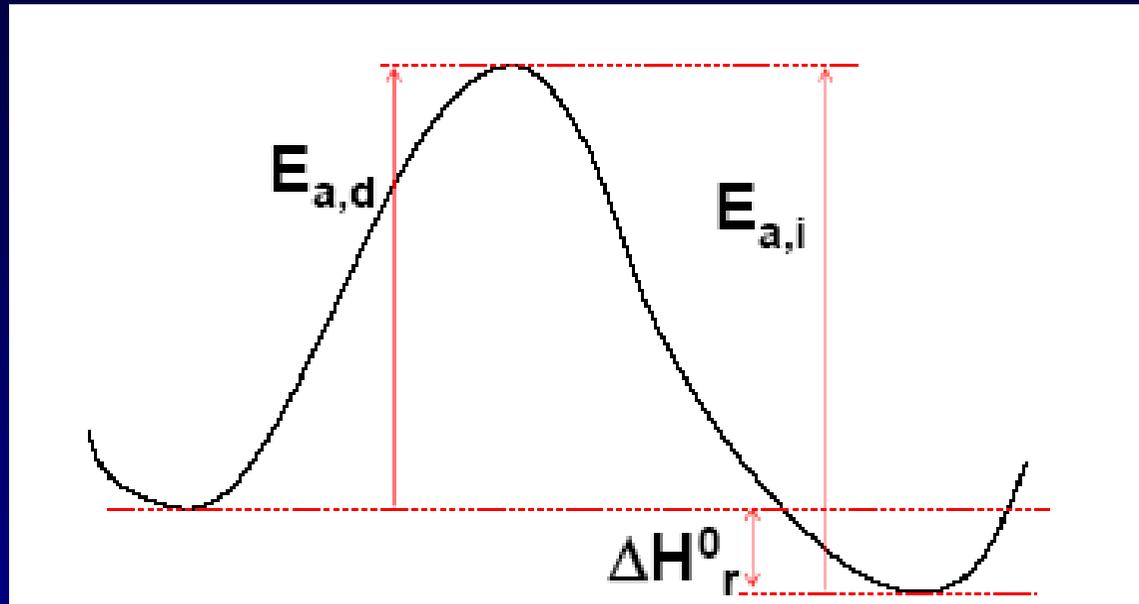
Fisorción

Estructura  
Transición

Quimisorción Disociativa



## 4. Velocidad Procesos Superficiales

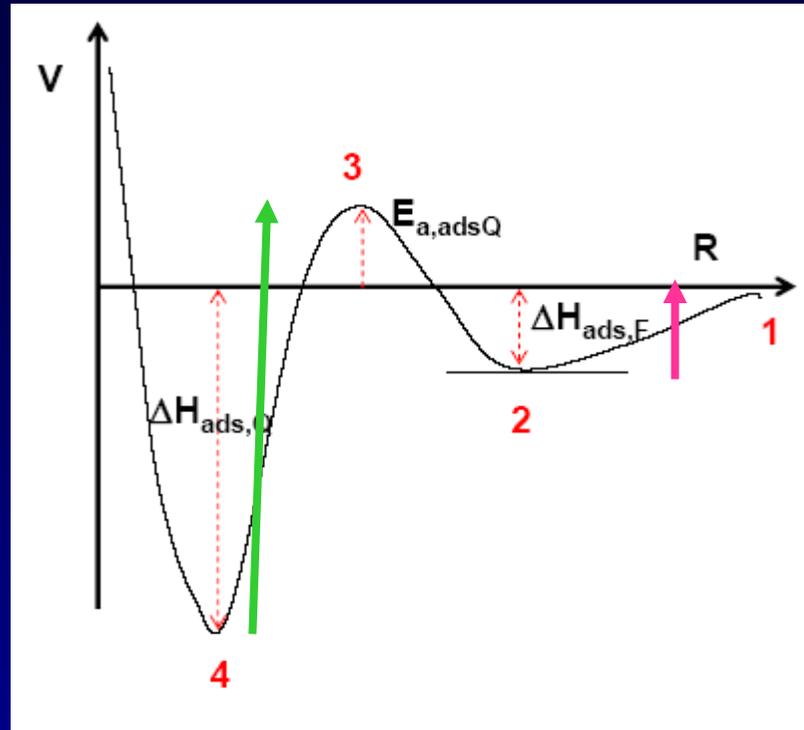


$$\Delta H_r^0 = E_{a,d} - E_{a,i}$$

$$\Delta H_{ads}^0 = E_{a,ads} - E_{a,des}$$

$$E_{a,des} = -\Delta H_{ads}^0 + E_{a,ads} \quad \longrightarrow \quad E_{a,des} > E_{a,ads}$$

## 4. Velocidad Procesos Superficiales



$$E_{a,des} = -\Delta H^0_{ads} + E_{a,ads}$$

$$E_{a,desF} = -\Delta H^0_{adsF}$$

$$E_{a,desQ} = -\Delta H^0_{adsQ} + E_{a,adsQ}$$

## 4. Velocidad Procesos Superficiales

