

# 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 II

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

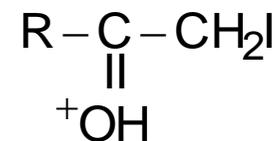
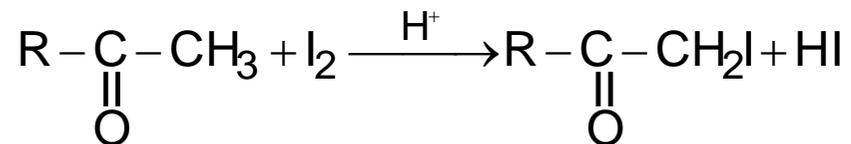
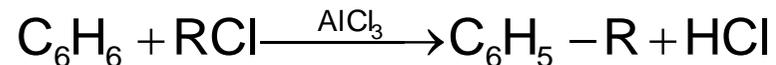
## 5. Características fenómenos catalíticos

### Tipos de Catálisis

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

### Características

1. El catalizador se recupera sin consumirse

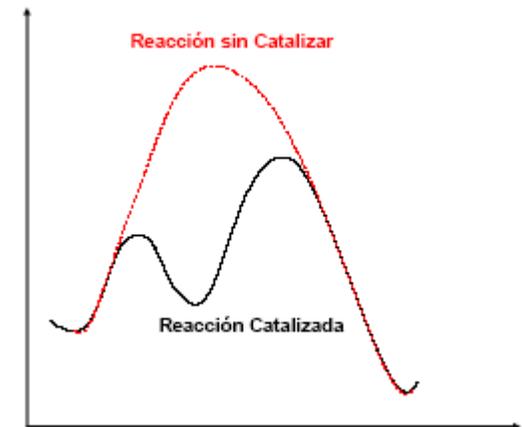


### Características

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

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

$$k_{\text{cat}} \gg k_0 \quad v \approx k_{\text{cat}}[A]^\alpha \dots [L]^\lambda [C]$$



3. El catalizador no cambia la constante de equilibrio

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

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

## 5. Características fenómenos catalíticos

### Características

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

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



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

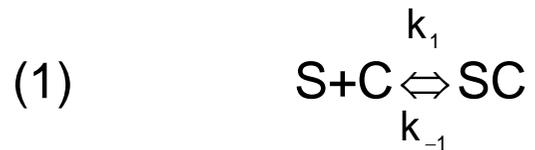


## 6. Mecanismos de Catálisis y Energías de Activación

Para reacciones de un único sustrato con orden uno

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

**Mecanismo cinético:**



S sustrato

C catalizador

SC complejo catalizador-sustrato

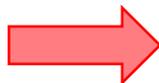
$$v = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2[\text{SC}]$$

Velocidad formación producto

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

Hipótesis Estado Estacionario

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



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

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

## 6. Mecanismos de Catálisis y Energías de Activación



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

Dos situaciones límite:

1. *Complejos tipo Arrhenius*: la etapa (2) es la lenta

$$k_{-1} \gg k_2 \quad \longrightarrow \quad v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [S][C] = k_2 K_1 [S][C]$$

2. *Complejos tipo van 't Hoff*: la etapa (2) no es la lenta

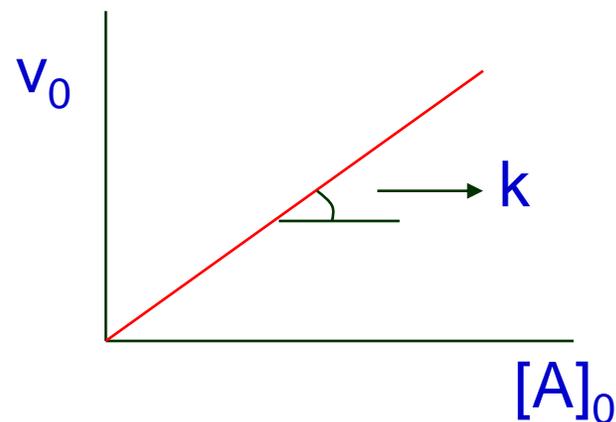
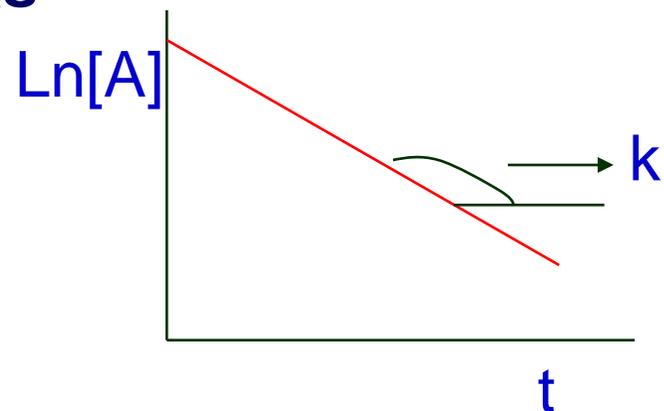
$$k_2 \approx k_{-1} \text{ o } k_2 > k_{-1}$$

$$\text{En el caso límite en el que } k_2 \gg k_{-1} \quad \longrightarrow \quad v = k_1 [C][S]$$

### Determinación constantes cinéticas

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

$$v_0 = k[A]_0$$



## 6. Mecanismos de Catálisis y Energías de Activación

### Determinación constantes cinéticas



$$v_0 = k_2[\text{SC}]_{t \ll \tau}$$

$$\begin{aligned} [\text{C}] &= [\text{C}]_0 - [\text{SC}] \\ [\text{S}] &= [\text{S}]_0 - [\text{SC}] - [\text{P}] \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} [\text{C}] &= [\text{C}]_0 - [\text{SC}] \\ [\text{S}] &= [\text{S}]_0 - [\text{SC}] \end{aligned}$$

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

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



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

## 6. Mecanismos de Catálisis y Energías de Activación

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

**Caso 1:  $[C]_0 \ll [S]_0$**

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

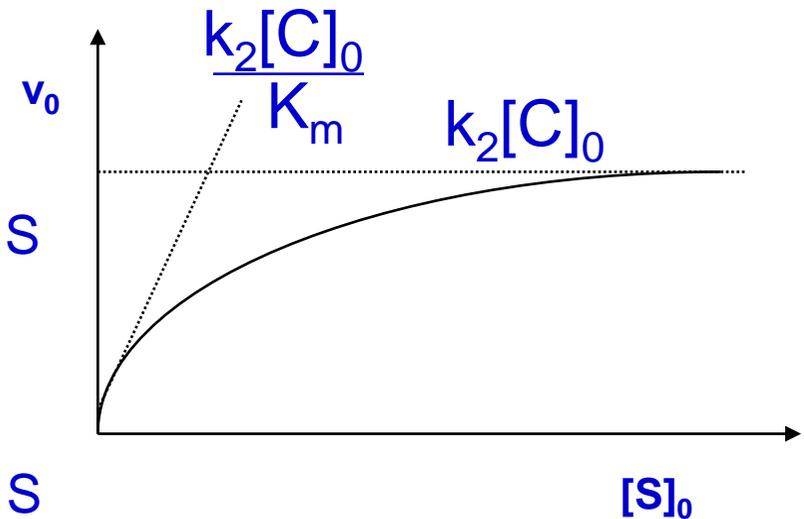
- Orden 1 respecto a C
- Orden respecto a S

$$[S]_0 \downarrow \quad v_0 \approx \frac{k_2 [C]_0 [S]_0}{[S]_0 + K_m} \approx \frac{k_2 [C]_0 [S]_0}{K_m}$$

Orden 1 respecto a S

$$[S]_0 \uparrow \quad v_0 \approx \frac{k_2 [C]_0 [S]_0}{[S]_0 + K_m} \approx k_2 [C]_0$$

Orden 0 respecto a S



## 6. Mecanismos de Catálisis y Energías de Activación

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

**Caso 2:  $[C]_0 \gg [S]_0$**

$$v_0 \approx \frac{k_2 [C]_0 [S]_0}{[C]_0 + K_m}$$

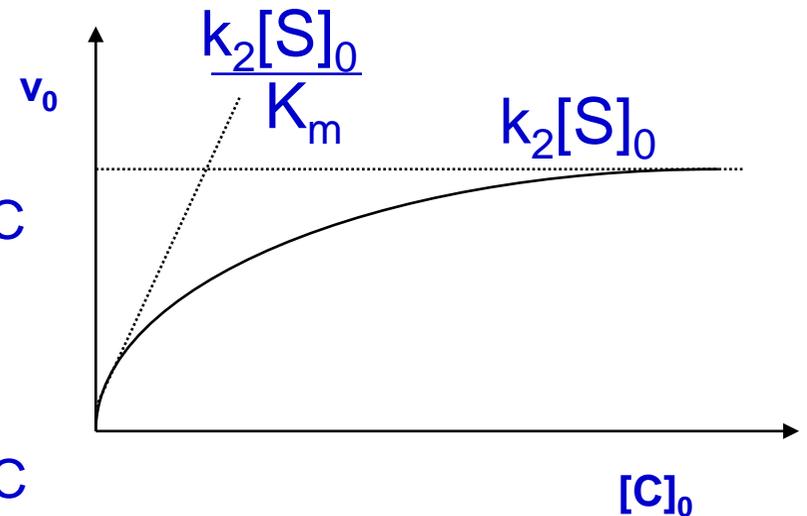
- Orden 1 respecto a S
- Orden respecto a C

$$[C]_0 \downarrow \quad v_0 \approx \frac{k_2 [C]_0 [S]_0}{[C]_0 + K_m} \approx \frac{k_2 [C]_0 [S]_0}{K_m}$$

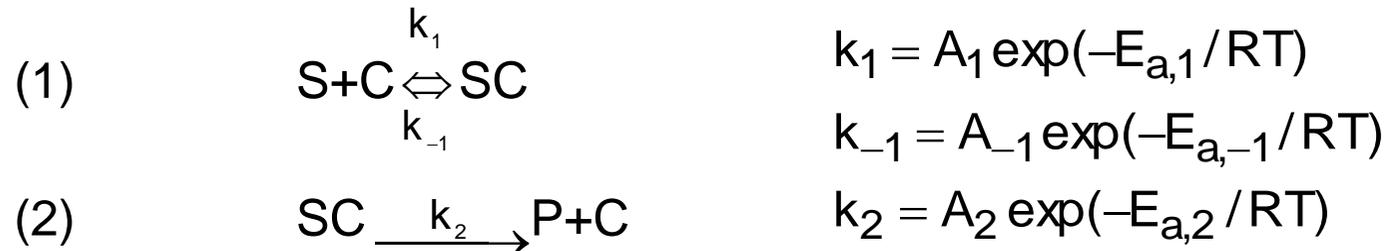
Orden 1 respecto a C

$$[C]_0 \uparrow \quad v_0 \approx \frac{k_2 [C]_0 [S]_0}{[C]_0 + K_m} \approx k_2 [S]_0$$

Orden 0 respecto a C



### Energías de Activación



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

- 1. Complejos tipo Arrhenius (Etapa 2 lenta,  $E_{a,2}$  mayor que  $E_{a,-1}$  y  $E_{a,1}$ )**
- 2. Complejos tipo van't Hoff (Etapa 2 no es lenta)**

## 6. Mecanismos de Catálisis y Energías de Activación

### 1. Complejos tipo Arrhenius (Etapa 2 lenta, $E_{a,2}$ mayor que $E_{a,-1}$ y $E_{a,1}$ )

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

Si  $k_1 [S]_0 \gg k_{-1}$  ( $k_1$  y/o  $[S]_0 \uparrow \uparrow$ )

$$v_0 \approx \frac{k_1 k_2 [C]_0 [S]_0}{k_1 [S]_0} = k_2 [C]_0$$

$$k_{\text{cat}} = k_2$$

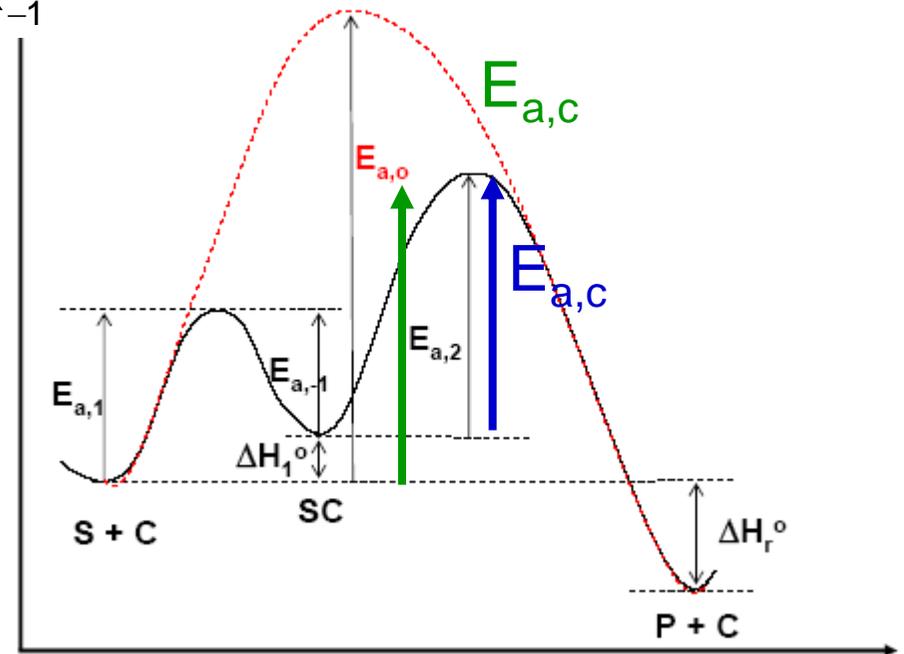
$$E_{a,c} = E_{a,2}$$

Si  $k_1 [S]_0 \ll k_{-1}$  ( $k_1$  y/o  $[S]_0 \downarrow \downarrow$ )

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

$$k_{\text{cat}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \rightarrow A_c e^{(-E_{a,c}/RT)} = \frac{A_1 e^{(-E_{a,1}/RT)} A_2 e^{(-E_{a,2}/RT)}}{A_{-1} e^{(-E_{a,-1}/RT)}}$$

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



## 2. Complejos tipo van't Hoff (Etapa 2 no es lenta)

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

Si  $k_1 [S]_0 \gg k_{-1} + k_2$  ( $k_1$  y/o  $[S]_0 \uparrow \uparrow$ )

$$v_0 \approx \frac{k_1 k_2 [C]_0 [S]_0}{k_1 [S]_0} = k_2 [C]_0$$

$$k_{\text{cat}} = k_2$$

$$E_{a,c} = E_{a,2}$$

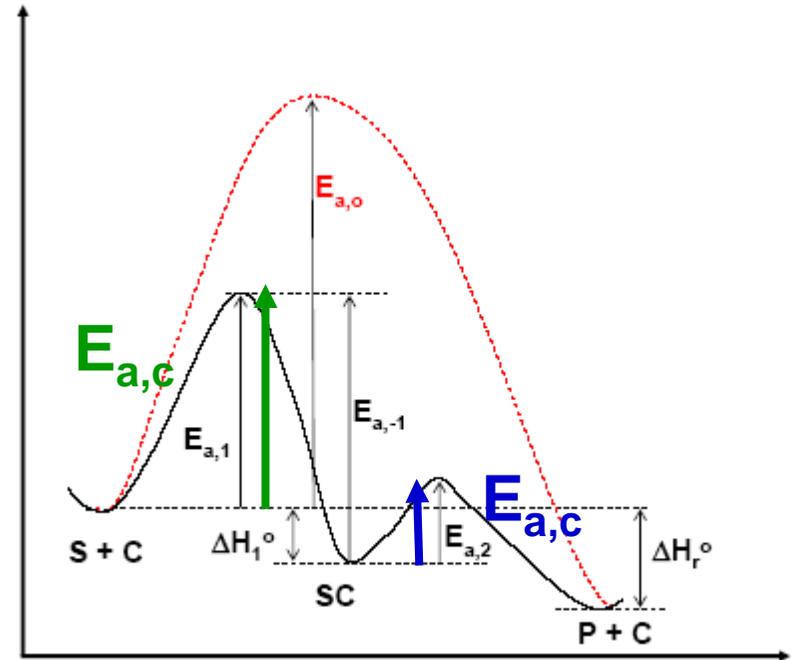
Si  $k_1 [S]_0 \ll k_{-1}$  ( $k_1$  y/o  $[S]_0 \downarrow \downarrow$ )

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

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

Si  $k_2 \gg k_{-1} \rightarrow k_{\text{cat}} \approx \frac{k_1 k_2}{k_2} = k_1$

$$E_{a,c} = E_{a,1}$$



### Características

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



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

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

## 8. Etapas de la catálisis heterogénea

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

## 8. Etapas de la catálisis heterogénea

Si la reacción es la etapa lenta (C. Arrhenius)

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

Adsorción débil

( $k_1 [S]_0 \ll k_{-1}$ )

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

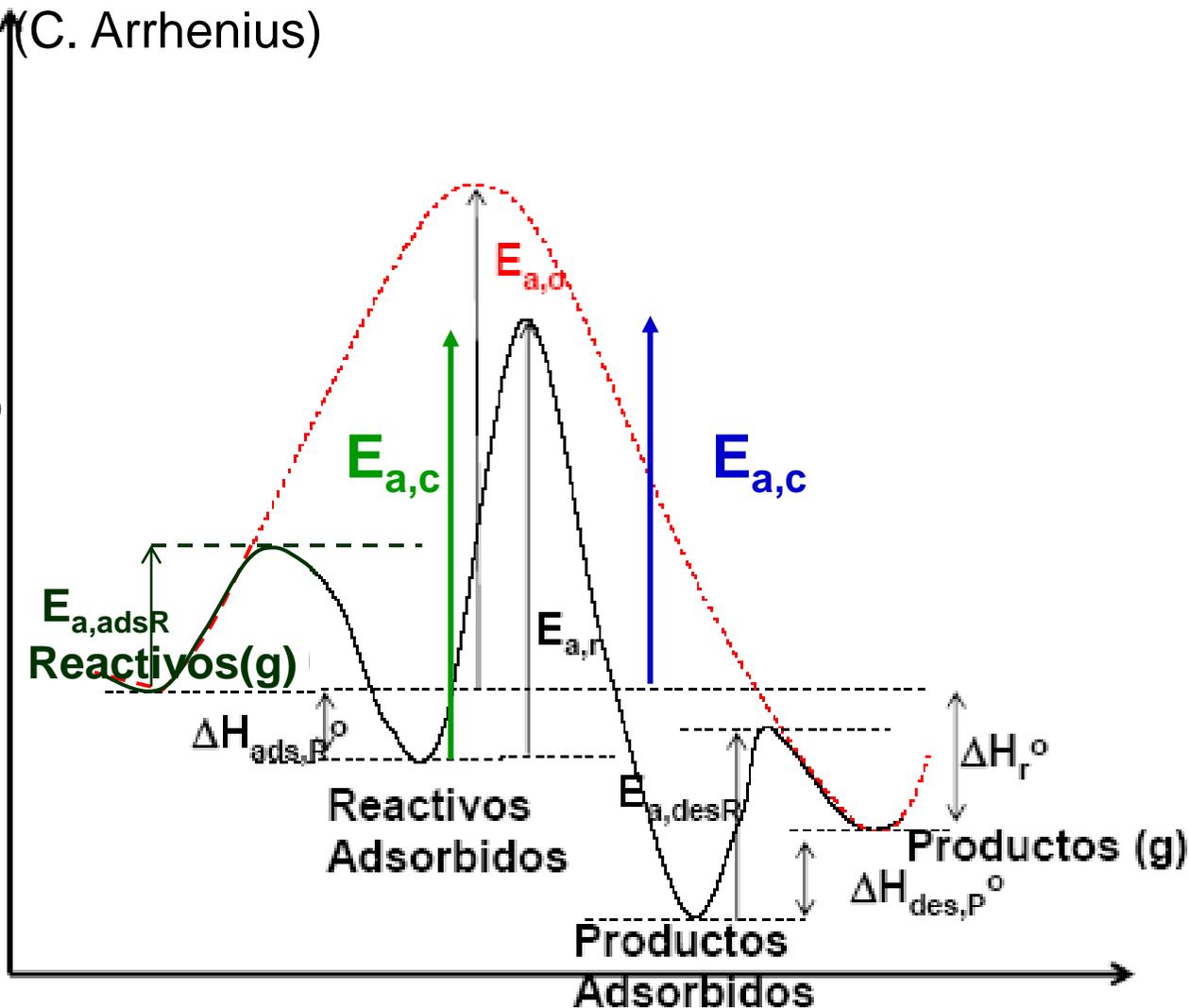
$$E_{a,c} = E_{a,r} + \Delta H_{ads}^{\circ}$$

Adsorción fuerte

( $k_1 [S]_0 \gg k_{-1}$ )

$$v_0 \approx \frac{k_1 k_2 [C]_0 [S]_0}{k_1 [S]_0} = k_2 [C]_0$$

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



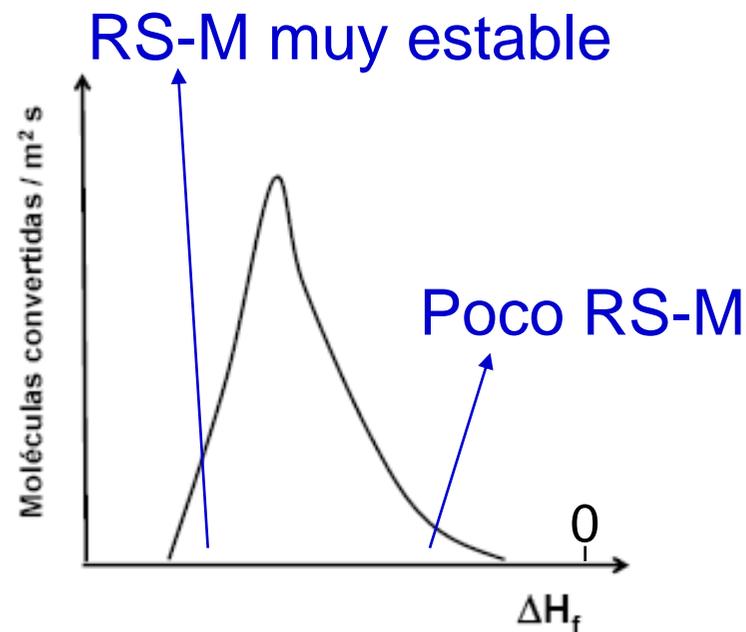
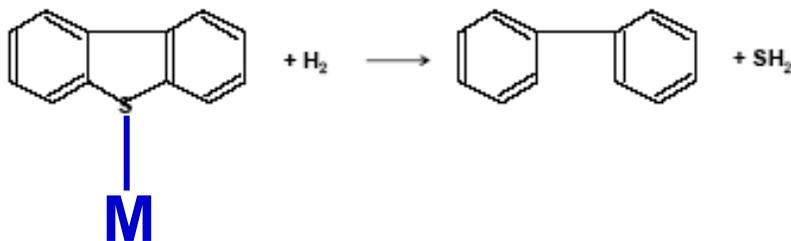
## 8. Etapas de la catálisis heterogénea

Adsorción débil

$$E_{a,c} = E_{a,r} + \Delta H^0_{ads}$$

Adsorción fuerte

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



Formación del enlace M-S

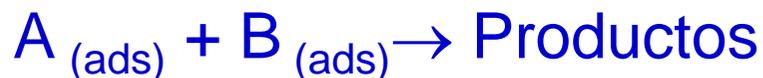
## 9. Mecanismos de catálisis heterogénea

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

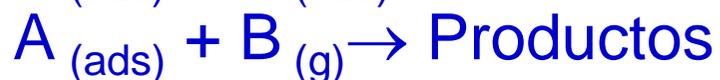
Reacciones unimoleculares



Reacciones bimoleculares



mecanismo de Langmuir-Hinshelwood



mecanismo de Eley-Rideal

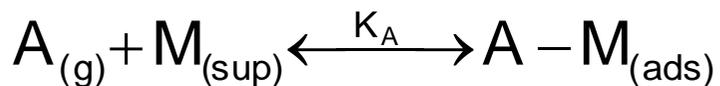
\* Etapa de reacción es la etapa lenta

\* Adsorción/Desorción en equilibrio  Isoterma Langmuir

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

## 9. Mecanismos de catálisis heterogénea

### i) Reacciones unimoleculares



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

Si la etapa de reacción es la etapa lenta  
Si la etapa de adsorción está en equilibrio

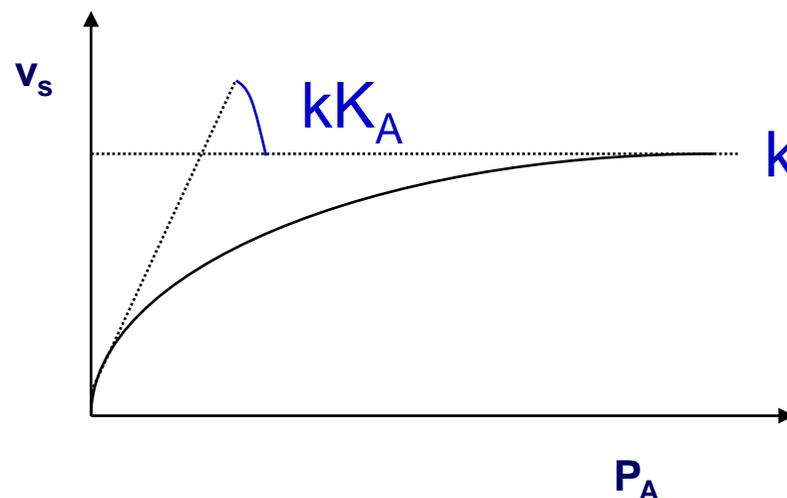
$$v_s = \frac{kK_A P_A}{1 + K_A P_A}$$

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

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

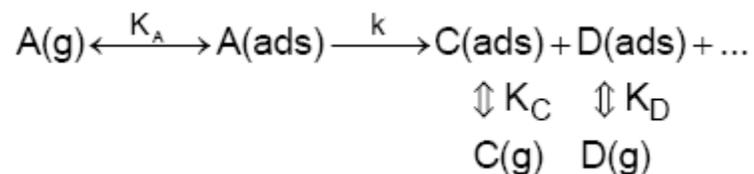
\* Si  $K_A P_A \ll 1$   
(ads. débil)

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



## 9. Mecanismos de catálisis heterogénea

### i) Reacciones unimoleculares



$$v_s = k\theta_A \quad \theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_C P_C + K_D P_D}$$

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

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

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

- si un producto se adsorbe más fuerte que el resto  $K_C P_C \gg K_A P_A + K_D P_D + \dots$

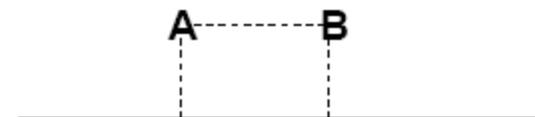
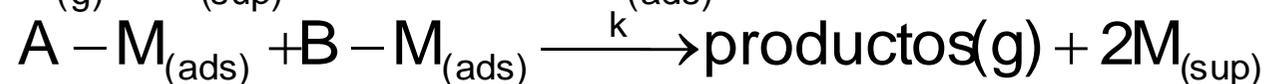
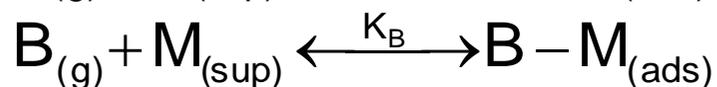
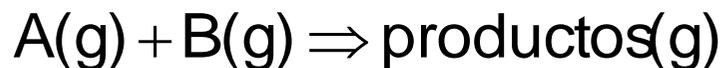
$$v_s \approx \frac{kK_A P_A}{1 + K_C P_C}$$

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

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

## 9. Mecanismos de catálisis heterogénea

### i) Reacciones bimoleculares. Mecanismo Langmuir-Hinshelwood



$$v_s = k\theta_A\theta_B$$

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

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

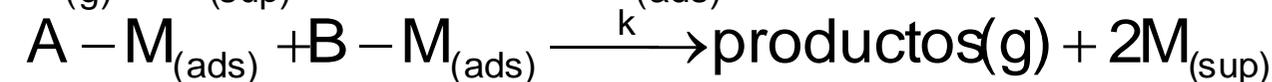
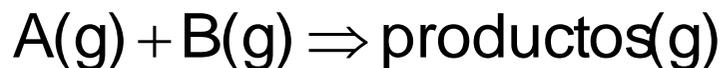
Si la etapa de reacción es la etapa lenta

Si la etapa de adsorción está en equilibrio

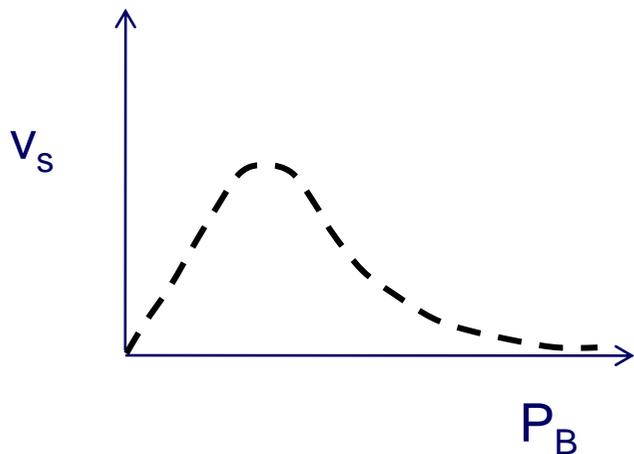
$$v_s = k\theta_A\theta_B = \frac{kK_A K_B P_A P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2}$$

## 9. Mecanismos de catálisis heterogénea

### i) Reacciones bimoleculares. Mecanismo Langmuir-Hinshelwood



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



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

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

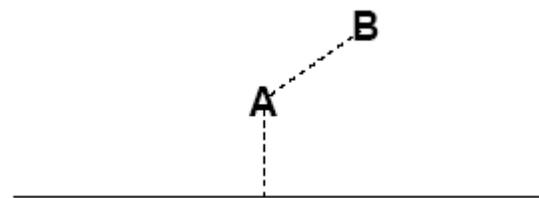
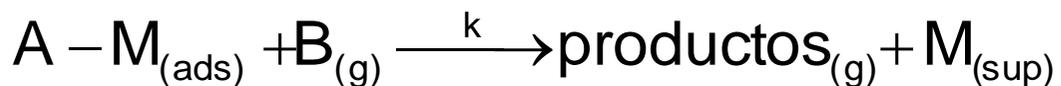
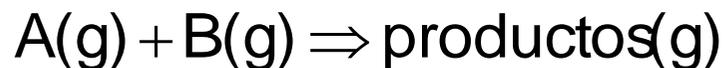
Límite de  $P_B \uparrow \uparrow K_B P_B \gg 1 + K_A P_A$

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

*El reactivo B inhibe la reacción !*

## 9. Mecanismos de catálisis heterogénea

### i) Reacciones bimoleculares. Mecanismo Eley-Rideal



$$v_s = k\theta_A P_B$$

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

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

Si la etapa de reacción es la etapa lenta

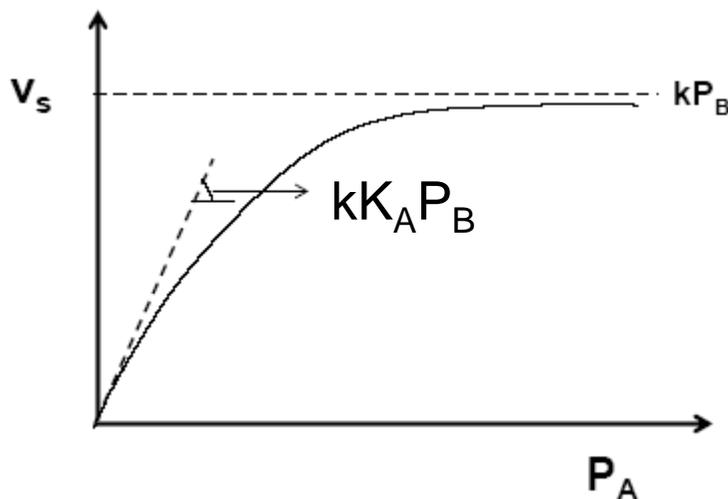
Si la etapa de adsorción está en equilibrio

\* adsorción débil,  $K_A P_A \ll 1$

$$v_s \approx kK_A P_A P_B$$

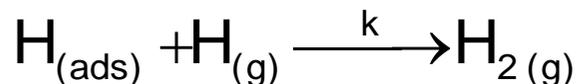
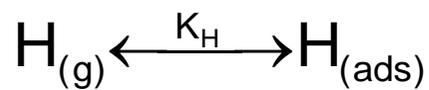
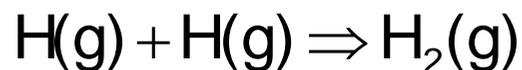
\* adsorción fuerte,  $K_A P_A \gg 1$

$$v_s \approx kP_B$$



## 9. Mecanismos de catálisis heterogénea

Ejemplo: Proponer un mecanismo para la recombinación de átomos de H para dar H<sub>2</sub> que explique la observación de orden 1 respecto al H a temperaturas bajas y orden 2 a temperaturas altas



$$v_s = k\theta_{\text{H}}P_{\text{H}}$$

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

$$v_s = \frac{kK_{\text{H}}P_{\text{H}}^2}{1 + K_{\text{H}}P_{\text{H}}}$$

\* Si T baja  $K_{\text{H}}$  será  $\uparrow\uparrow$

$$v_s = \frac{kK_{\text{H}}P_{\text{H}}^2}{1 + K_{\text{H}}P_{\text{H}}} \approx \frac{kK_{\text{H}}P_{\text{H}}^2}{K_{\text{H}}P_{\text{H}}} = kP_{\text{H}}$$

Orden 1

\* Si T alta  $K_{\text{H}}$  será  $\downarrow\downarrow$

$$v_s = \frac{kK_{\text{H}}P_{\text{H}}^2}{1 + K_{\text{H}}P_{\text{H}}} \approx \frac{kK_{\text{H}}P_{\text{H}}^2}{1} = k'P_{\text{H}}^2$$

Orden 2