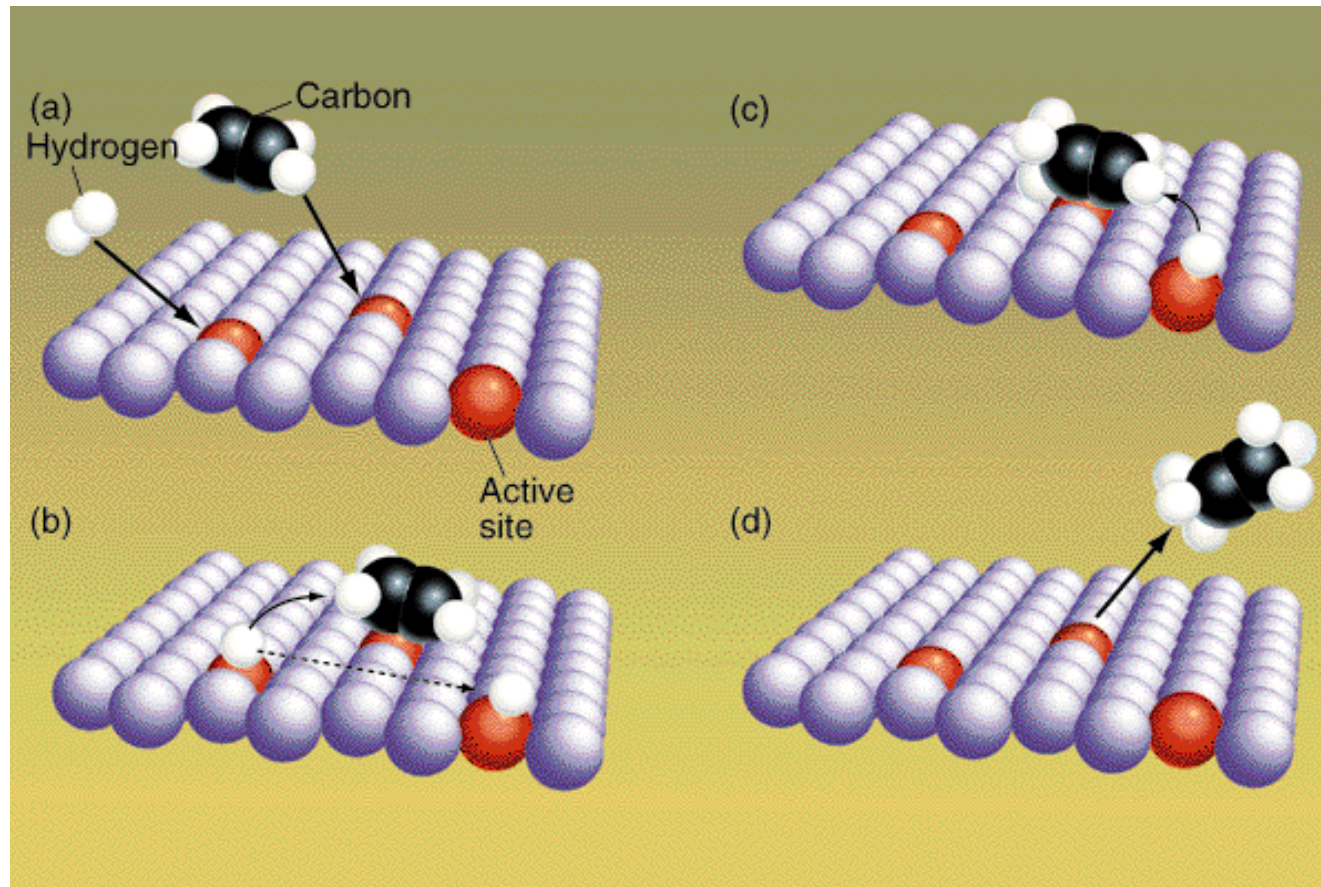


# Mecanismos de reacciones químicas superficiales

Una reacción química superficial involucra en general, cinco etapas:  
Difusión hacia la superficie → Adsorción → Reacción → Desorción de productos → Difusión hacia el medio



Eg. Hidrogenación de alquenos

# Tipos de mecanismos superficiales

## Consideraciones:

- Paso limitante: adsorción o desorción de reactivos/productos
- Frecuentemente se desconoce la velocidad de desorción: se consideran los pasos reacción/desorción como un paso único

## Análisis cinético:

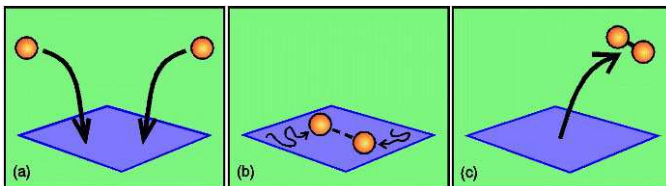
Se obtiene una expresión para la concentración superficial del reactivo ( $\theta = f(p)$ , la isoterma de adsorción) y se expresa la velocidad de reacción en función de  $\theta$

## Mecanismos típicos

Reacciones unimoleculares: sin inhibición, con inhibición)  
Reacciones bimoleculares: Langmuir-Hinshelwood, Eley-Rideal

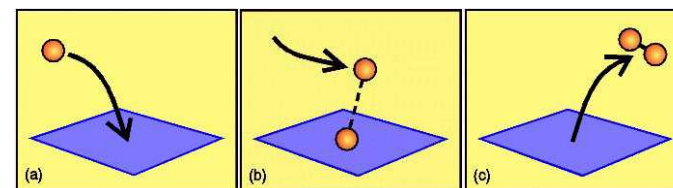
### Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood

- (A) Adsorción de dos moléculas
- (B) Difusión superficial y reacción
- (C) Formación de producto y desorción



### Mecanismo de Eley-Rideal

- (A) Adsorción
- (B) Interacción con molécula no adsorbida
- (C) Reacción y desorción de producto

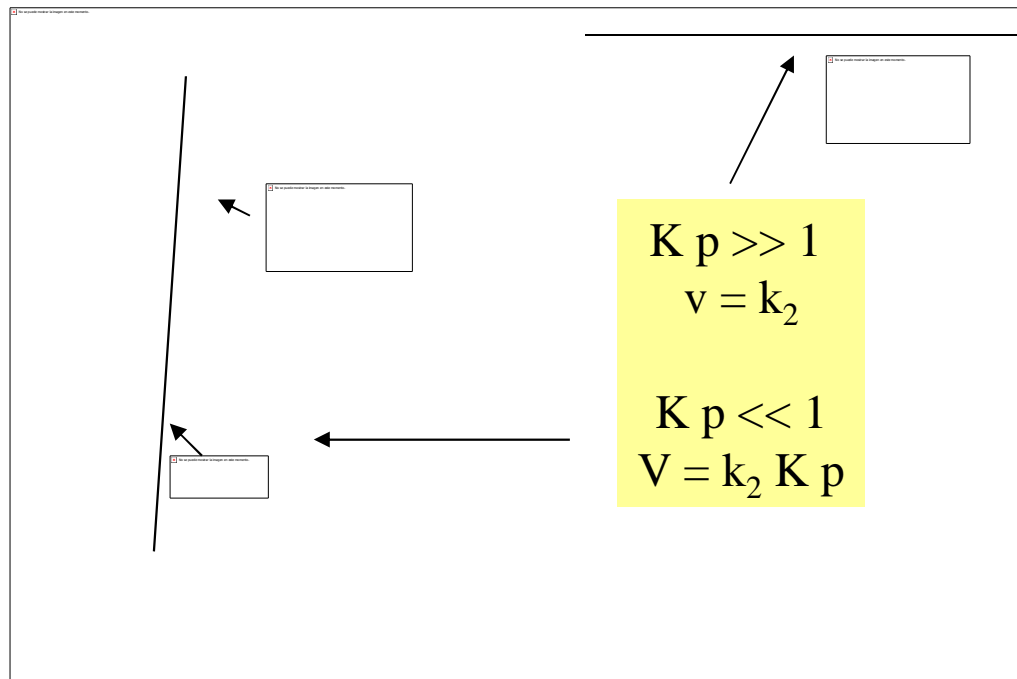


# Reacciones unimoleculares

Para la reacción de un único tipo de reactante, se considera la isoterma de Langmuir:



Nota: se supone que el equilibrio de adsorción no es perturbado por la ocurrencia de la reacción



## Reaccion unimolecular con inhibición

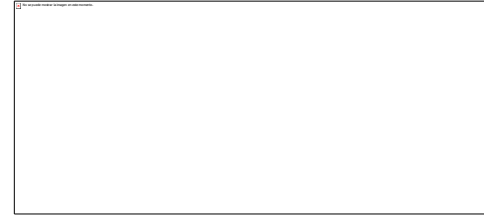
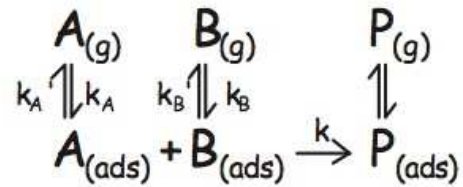
Si el producto o intermediario de reacción ( u otra sustancia) se adsorbe, disminuye el área activa efectiva y la velocidad de reacción.

Para una sustancia A que participa en una reacción unimolecular en presencia de un inhibidor o veneno co-adsorbido:

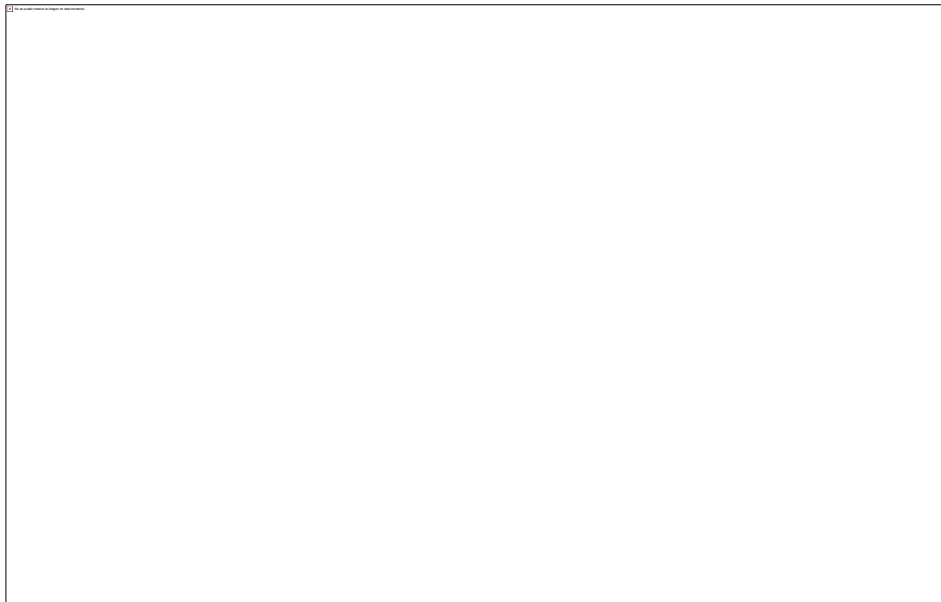


# Reacciones bimoleculares

Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood:



La máxima velocidad corresponde a la existencia de un máximo número de pares A-B adyacentes en la superficie



Variación de la velocidad de reacción en función de la presión de A de los reactantes, a presión de B constante

## Casos límite:

Especies poco adsorbidas:  
Reacción de segundo orden, global primer orden en ambos A y B



A muy débilmente adsorbido: Velocidad proporcional a  $p_A$  a bajas presiones  $p_B$ . Se inhibe al aumentar  $p_B$ .

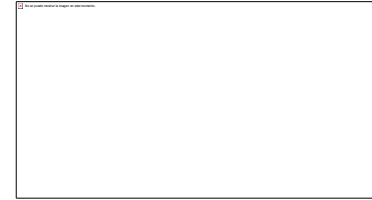
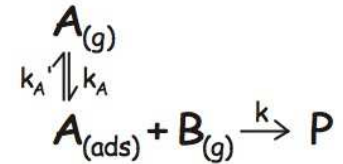


A débilmente adsorbido, B fuertemente adsorbido:  
Reacción de primer orden en A, orden -1 en B.

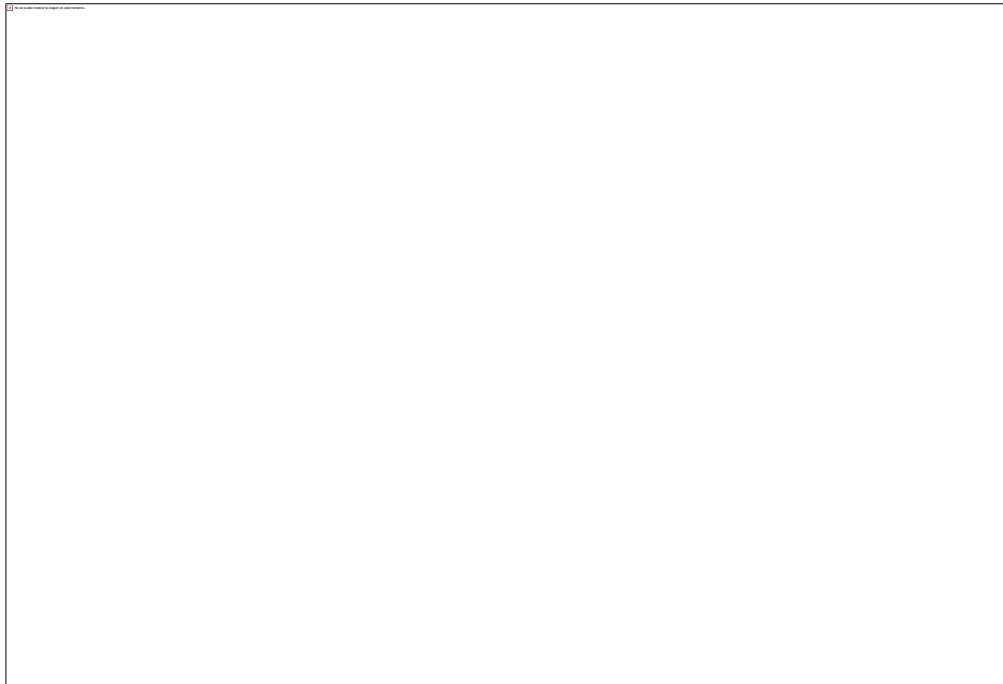


# Mecanismo de Eley-Rideal

Mecanismo de Eley-Rideal



Nota: B se adsorbe (termino  $K_B p_B$  denominador) pero la especie adsorbida no participa en la reacción

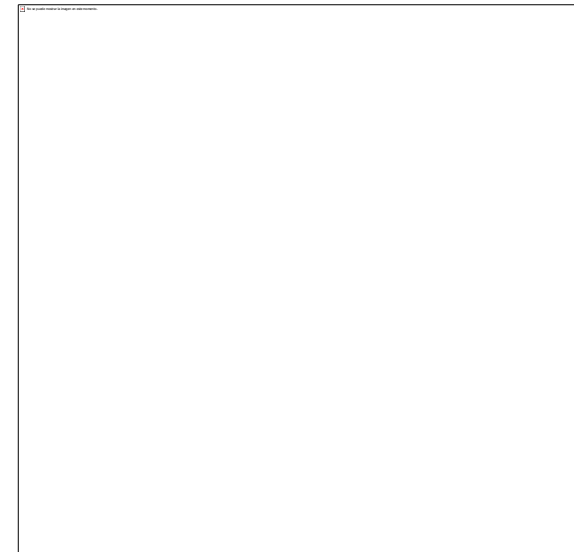


No se produce máximo en la velocidad de reacción para ningún valor de  $p_A$ . Permite discriminar entre mecanismo LH o ER.

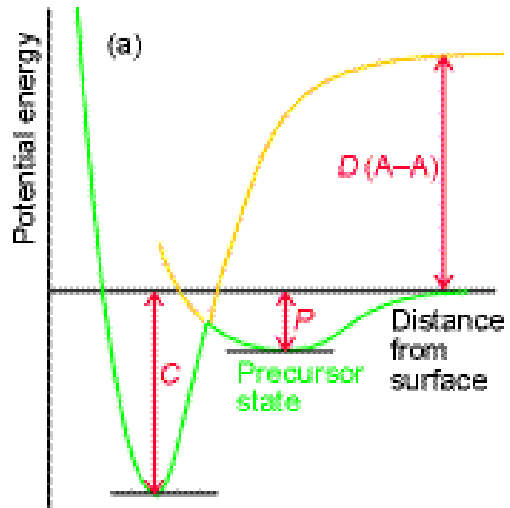
Comportamiento similar a mecanismo unimolecular.

## Adsorción sin desplazamiento mutuo

Si las moléculas A y B están adsorbidas en sitios de distintos tipos, no hay competencia y no se desplazan mutuamente. La cobertura correspondiente a cada tipo de molécula sigue la isoterma de Langmuir. La velocidad de reacción  $A + B \rightarrow$  producto es proporcional a las concentraciones superficiales,  $v \propto \theta_A \theta_B$

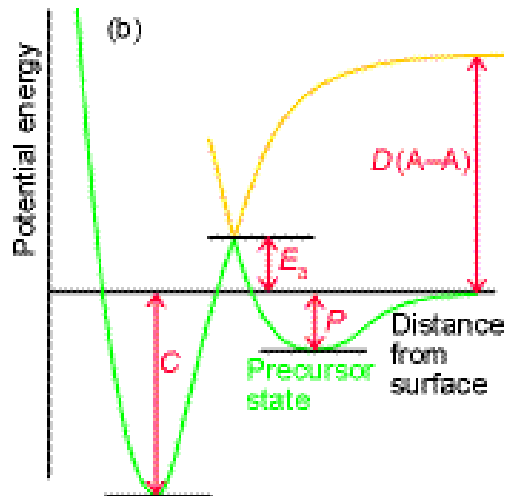


# Quimisorción



## Quimisorción no activada:

La barrera de energía que separa el estado fisisorbido y quimisorbido está a valores de menor energía respecto a la molecula distante y la quimisorción es un proceso sin energía de activación → proceso rápido



## Quimisorción activada:

La barrera de energía que separa el estado fisisorbido y quimisorbido está a valores de mayor energía respecto a la molecula distante, la quimisorción es un proceso con cierta energía de activación → proceso mas lento

(eg. H<sub>2</sub> en Cu, E<sub>a</sub> ≈ 20 - 40 kJ mol<sup>-1</sup>)



# Tiempos de residencia

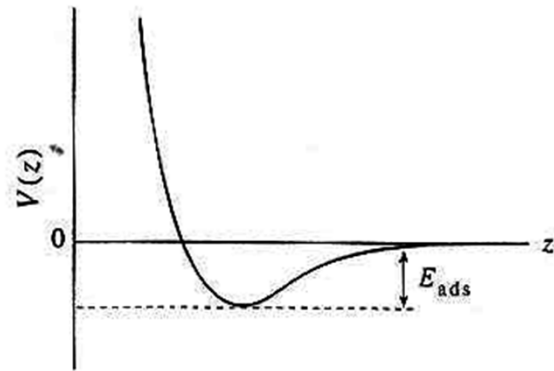
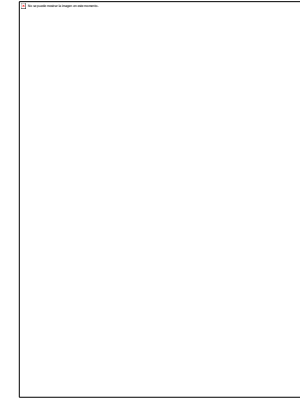


FIGURE 31.23

A one-dimensional potential-energy curve for molecular adsorption. The well depth,  $E_{\text{ads}}$ , is the negative of the heat of adsorption,  $\Delta_{\text{ads}}H$ .



## EXAMPLE 31-12

The enthalpy of adsorption of CO on palladium is  $-146 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Estimate the residence time of a CO molecule on a palladium surface at 300 K and 500 K. (Assume that  $\tau_0 = 1.0 \times 10^{-12} \text{ s}$ .)

SOLUTION: The residence time is given by Equation 31.38

$$\tau = \tau_0 e^{E_{\text{ads}}/RT}$$

At  $T = 300 \text{ K}$

$$\begin{aligned}\tau &= (1.0 \times 10^{-12} \text{ s}) \exp \left\{ \frac{146 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(300 \text{ K})} \right\} \\ &= 2.6 \times 10^{13} \text{ s}\end{aligned}$$

and at  $T = 500 \text{ K}$

$$\begin{aligned}\tau &= (1.0 \times 10^{-12} \text{ s}) \exp \left\{ \frac{146 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(500 \text{ K})} \right\} \\ &= 1800 \text{ s}\end{aligned}$$

Notice that the residence time is very temperature sensitive.