

# Aula 8

## FÍSICO-QUÍMICA DE SUPERFÍCIES

### **META**

Apresentar os principais conceitos relativos a extensão de adsorção, tais como adsorção física e adsorção química, isothermas de adsorção e velocidades dos processos nas superfícies.

### **OBJETIVOS**

Ao final desta aula, o aluno deverá:

- entender o importante conceito de tensão superficial e de energia de Gibbs de superfície;
- entender a definição de grau de recobrimento da superfície e como determina-lo;
- distinguir os processos de adsorção física e adsorção química;
- compreender os conceitos de velocidades de adsorção e de dessorção;
- compreender a derivação da isoterma de Langmuir e suas modificações quando o adsorvato se dissocia;

Os mecanismos de Langmuir-Hinshelwood e de Eley-Rideal da catálise heterogênea.

### **PRÉ-REQUISITOS**

- entendimento das grandezas termodinâmicas;
- entendimento dos princípios que regem a cinética química;
- entendimento básico dos fenômenos de adsorção física e química;
- conhecimentos básicos do cálculo diferencial e integral.

**Kleber Bergamaski**

### INTRODUÇÃO

Há vários modos em que podemos considerar as superfícies. Primeiro, podemos pensar numa superfície como um filme fino, de espessura de um átomo ou molécula. Segundo, podemos considerar uma superfície como uma interface entre dois materiais diferentes, como o limite entre dois líquidos imiscíveis; ou entre um líquido e um gás ou vácuo; ou como um sólido e um gás, um líquido ou vácuo. Terceiro, podemos considerar superfícies como terminações de cristais sólidos.



(Fonte: <http://www.gettyimages.com>)

Superfícies têm propriedades que são diferentes do corpo do material (também chamado de “volume do material”). Mas por quê? Em qualquer limite entre dois materiais, há um desequilíbrio de interações que por fim afetam as propriedades do limite, ou seja, da superfície. Há uma propriedade chamada tensão superficial que não tem uma equivalente no corpo do material, mas que pode ter grande influência no comportamento de líquidos. Nós experimentamos estas influências no dia-a-dia com a água. Interfaces, nas quais são limites entre fases, tem propriedades que são ditadas pelos efeitos de superfície. Superfícies curvadas, como aquelas de gotas de líquidos, também tem propriedades únicas. Isto será explorado adiante.

Superfícies de sólidos cristalinos podem ser definidas especificamente, graças ao fato de que planos de átomos nos cristais podem ser definidos especificamente. Finalmente, reconhecemos o fato que a presença de certas superfícies acelera, ou catalisa, algumas reações químicas. Novamente, por quê? Descobriu-se que pode haver uma interação entre os reagentes e a própria superfície que decresce a energia de ativação da reação, e portanto aumenta a velocidade. Catálise de reações químicas é um assunto industrial importante porque, na indústria, tempo

é dinheiro. A físico-química de superfícies fornece uma base para o entendimento do porque a catálise pela superfície ocorre.

Os fenômenos observados em superfícies vão adquirindo importância cada vez maior, para determinado sistema, a medida que aumenta a relação entre a extensão da superfície e a quantidade de matéria que ela encerra. Imaginemos uma substância de densidade igual a  $1 \text{ g/cm}^3$ , na forma de um cubo de arestas de  $1 \text{ cm}$ . Temos, então  $6 \times 1 \text{ cm}^2$  de superfície para  $1 \text{ g}$  de substância. Dividamos esse cubo em cubos menores iguais, seccionando cada uma das arestas pelo meio. Obteremos 8 cubos de massa  $1/8 \text{ g}$ , cujas faces tem a área de  $0,5 \times 0,5 = 0,25 \text{ cm}^2$ . A superfície total por  $1 \text{ g}$  de substância será  $8 \times 6 \times 0,25 = 12 \text{ cm}^2$ . Prosseguindo com essa divisão dos cubos, até que as dimensões das arestas sejam da ordem de  $10^{-5} \text{ cm}$ , dimensão de partículas coloidais, teremos que a área por  $1 \text{ g}$  de substância é igual a  $6 \times 10^5 \text{ cm}^2$ . Assim, em consequência das subdivisões do cubo, a área por unidade de massa cresceu de 105 vezes. É, pois, evidente que as propriedades de superfície vão adquirindo importância cada vez maior à medida que a substância em estudo aparece em dimensões mais reduzidas.

## LÍQUIDOS: TENSÃO SUPERFICIAL

Sob certas circunstâncias, um material pode espalhar-se em uma camada ou filme monoatômico ou monomolecular. Por exemplo, soluções de ácido esteárico ou ácido oleico (ambos ácidos graxos de cadeia longa) tendo um hidrocarboneto como solvente podem ser cuidadosamente gotejadas sobre água; quando o solvente evapora, o ácido graxo remanescente pode arranjar-se em um filme monomolecular na superfície da água. Tais filmes tem uma cobertura da superfície definida (isto é, área definida) dependendo do número de moléculas do ácido graxo presente.

Entretanto, a camada superficial de átomos/moléculas de um líquido também pode ser considerada como um filme, mostrada esquematicamente na Figura 1. Além disso, podemos sugerir que esta camada superficial tem propriedades diferentes daquela do volume do material. Isto porque a camada superficial não é de fato do “volume”.

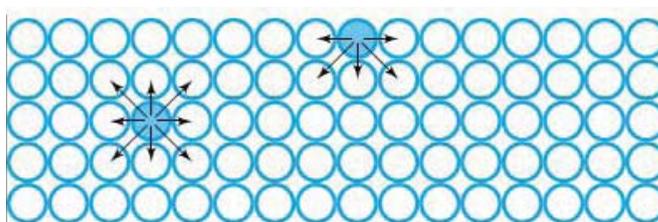


Figura 1: Os átomos ou moléculas na superfície de um líquido podem ser considerados como um filme. Primeiro, considere a partícula do líquido destacada à esquerda, abaixo da superfície. Ela interage com outras partículas do líquido ao redor dela, com balanço global de forças. Entretanto, uma partícula similar na superfície do líquido tem interações somente abaixo e nas laterais. Sem nenhuma partícula do líquido acima da camada da superfície, um desequilíbrio de forças ocorre que é a causa dos efeitos de superfície.

Átomos ou moléculas do volume são circundados de todos os lados por outras moléculas do mesmo material. Na superfície, átomos ou moléculas são circundados pelas mesmas moléculas por um lado, mas moléculas diferentes (ou nada) pelo outro. Forças entre materiais diferentes (ou entre um material de nada) são diferentes, implicando que as forças sobre a camada superficial apenas são diferentes daquelas no volume do material.

Suponha que nós queremos aumentar ou diminuir a superfície disponível, talvez mudando-se a forma do líquido tal que mais área superficial seja exposta. Devido às forças diferentes agindo na superfície, isso exigirá trabalho para mudar a área superficial. A Figura 2 mostra um diagrama do que estamos tentando realizar para um sistema idealizado.

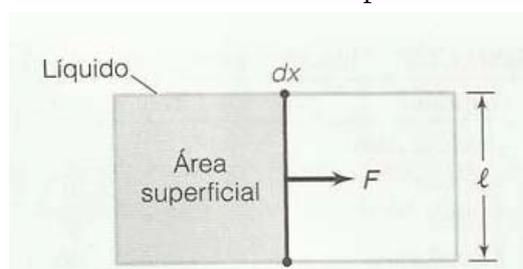


Figura 2:O arranjo experimental para definir a tensão superficial,  $\gamma$ .

Se quisermos aumentar o tamanho da área superficial do retângulo, então temos que realizar trabalho sobre o líquido e contra as forças não equilibradas que existem na superfície. (Novamente, aumentar a área superficial de um líquido requer que trabalho seja feito sobre o líquido. Contrariamente, se a área superficial é diminuída, trabalho é feito pelo líquido sobre as vizinhanças.) Se a magnitude da força não balanceada é representada por  $F$ , então a quantidade infinitesimal de trabalho necessário para aumentar a área retangular afastando se o limite por uma quantidade infinitesimal  $dx$  é

$$dw = +Fdx \quad 8.1$$

O sinal  $+$  é escrito explicitamente para enfatizar que este trabalho é feito sobre o líquido. Esta equação é a analogia exata da definição física de trabalho (isto é, trabalho igual força vezes distância). Se nos referimos à ilustração da Fig. 2, o retângulo tem uma largura definida como  $l$ . podemos definir a força (não balanceada) por unidade de distância, ou  $F/l$ , como a variável  $\gamma$ , assim a equação 8.1 se torna:

$$dw = +\gamma l dx$$

O produto da largura  $l$  e a distância infinitesimal  $dx$  iguala-se a mudança infinitesimal na área,  $dA$ , da superfície. A equação acima se torna:

$$dw = +\gamma dA \quad 8.2$$

A variável  $\gamma$  é chamada tensão superficial do líquido.

Se o sistema ilustrado na Fig. 2 fosse esticado (alongado) até tornar-se um filme do material mais propriamente que o corpo do líquido (volume), o trabalho então seria duas vezes a quantidade predita da eq. 8.2: agora há duas superfícies, e não uma. Neste caso, a tensão superficial seria definida como:

$$\gamma = \frac{F_{\text{filme}}}{2l} \quad 8.3$$

Onde o fator de 2 no denominador se aplica porque queremos considerar a tensão superficial como uma força por comprimento por superfície. Neste caso,  $F_{\text{filme}}$  – a força não balanceada experimentada pelas superfícies do filme – é duas vezes a força que para uma única superfície, assim em ambos os casos  $\gamma$  tem o mesmo valor. A Tabela 1 nos dá a tensão superficial de alguns líquidos comuns. Tensão superficial tem unidades de força por distância ou energia por área, e assim pode ser expressa em N/m, din/cm, erg/cm<sup>2</sup> ou J/m<sup>2</sup>.

Tabela 1: Tensão superficial de vários líquidos. [2]

Líquido	Temperatura (°C)	Tensão superficial, $\gamma$ (din/cm ou erg/cm <sup>2</sup> ) <sup>a</sup>
Ácido acético	20	27,8
Acetona	20	23,7
Bromo	20	41,5
Clorofórmio	20	27,1
Diétil Eter	20	17,0
Etanol	20	22,8
Etil eter	50	13,5
Glicerina	20	63,4
Hélio	-270	0,24
Mercúrio	25	485,5
Água	0	75,6
Água	10	74,22
Água	20	72,75
Água	60	66,18
Água	100	58,9

Fonte: D. R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd ed., CRC Press, Boca Raton, Fla.  
<sup>a</sup>Para converter para as unidades J/m<sup>2</sup>, multiplique por  $1 \times 10^{-7}$ .

A tensão superficial é uma característica de um líquido que varia com a temperatura, como se pode esperar. Na temperatura crítica – a temperatura na qual a distinção entre as fases líquido e gás desaparecem – a tensão superficial vai a zero.

Como trabalho é realizado quando se muda a área da superfície, devemos ser capazes de relacionar este trabalho a uma função de estado termodinâmica. Lembre-se que nós encontramos em aulas anteriores que a energia de Gibbs é igual a quantidade máxima de trabalho não-pV que um processo pode fazer. Como a mudança de área da superfície não é um trabalho pressão-volume. (assim como trabalho elétrico também não é trabalho pV), então o trabalho “superfície-tensão-área” deve estar

relacionado a energia de Gibbs. Para uma mudança reversível na área superficial que ocorre a temperatura e pressão constantes, temos:

$$dw = dG = \gamma dA \quad 8.4$$

Esta equação implica em três coisas. Primeiro, podemos integrar a eq. 8.4 para obter:

$$dw = \Delta G = \gamma \Delta A \quad 8.5$$

Segundo, podemos rearranjar a eq. 8.4 para resolver a tensão superficial em termos de uma derivada parcial a temperatura e pressão constantes:

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p} \quad 8.6$$

Terceiro, se nós queremos considerar a equação da variável natural para  $dG$  para um sistema líquido do qual a área superficial esta mudando, devemos incluir a mudança na energia de Gibbs devido a mudança de área superficial:

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA \quad 8.7$$

A tensão superficial é algumas vezes também referida como energia de Gibbs de superfície de uma fase condensada. Ela é entendida como uma energia de Gibbs por área unitária, como é consistente com as unidades usadas para definir  $\gamma$ .

Os exemplos mostram que é necessária apenas uma pequena quantidade de trabalho, mas sugerem que trabalho é necessário para transformar grandes gotas de líquido em uma massa igual de pequenas gotas do líquido. O argumento inverso é que pequenas gotas de líquido se transformarão na mesma massa de um número menor de gotas grandes, e assim fazendo o sistema produzirá trabalho/energia. Uma vez que energia menor é (mas nem sempre) uma indicação de processo espontâneo, tais exemplos sugerem que o material irá preferir – de um ponto de vista de energia – estar na forma de um corpo maior do que múltiplos corpos menores. Este é o caso de fato.

A relação de tensão superficial a energia livre também explica outro fenômeno. De acordo com a eq. 8.5:

$$\Delta G = \gamma \Delta A$$

Em palavras, esta equação diz que a mudança na energia de Gibbs é diretamente proporcional a mudança na área do líquido. Se considerarmos um processo isobárico e isotérmico (isto é,  $dp = 0$  e  $dT = 0$ ; estas condições são necessárias quando se considera a expressão da variável natural na eq. 8.7), o processo é espontâneo se  $\Delta G$  é negativo. Como a tensão superficial

deve ser um número positivo, isto implica que  $\Delta A$  para um processo espontâneo deve ser negativo: um processo espontâneo deve ocorrer com um correspondente decréscimo na área superficial.

Sabe-se que a esfera é o objeto sólido mais compacto: ela tem área superficial mínima para qualquer dado volume. Portanto, os efeitos de tensão superficial requerem que líquidos assumam uma forma esférica se nenhuma força adicional está agindo sobre eles. Na ausência de gravidade, isto é o que de fato acontece (veja a Figura 3), e ela é causada, em última instância, pela tensão superficial do líquido.



Figura 3: Devido aos efeitos de tensão superficial, as gotículas de líquido que não experimentam outros efeitos adotam a forma esférica.

Em muitos exemplos, a quantidade de líquido é grande o suficiente que os efeitos devido a gravidade distorcem a forma esférica ideal de líquidos. Entretanto, para quantidades pequenas – com uma gota de água sobre uma superfície de um plástico – a tendência à forma esférica pode ser óbvia.

### A EXTENSÃO DA ADSORÇÃO

A extensão da cobertura da superfície é normalmente expressa como o grau de recobrimento,  $\theta$  (teta):

$$\theta = \frac{\text{número de sítios de adsorção ocupados}}{\text{número de sítios de adsorção livres}} \quad 8.8$$

O grau de cobertura pode ser inferido a partir do volume de adsorvato adsorvido por  $\theta = V/V^\infty$ , onde  $V^\infty$  é o volume do adsorvato correspondente à cobertura por uma monocamada completa. Em cada caso, os volumes na definição de  $\theta$  são aqueles do gás livre medido sob as mesmas condições de temperatura e pressão, não o volume que o gás adsorvido ocupa quando ligado à superfície. A velocidade de adsorção é a velocidade de mudança da cobertura da superfície e é medida observando-se a mudança do grau de cobertura em função do tempo.

## ADSORÇÃO FÍSICA E ADSORÇÃO QUÍMICA

Moléculas e átomos podem se ligar a superfície de duas maneiras, embora não há uma fronteira clara entre os dois tipos de adsorção. Na adsorção física (também conhecida como fisissorção), há uma interação de van der Waals entre o adsorvato e o substrato (por exemplo, uma interação tipo dispersão ou dipolar responsável pela condensação de vapores a líquidos). A energia liberada quando uma molécula está adsorvida fisicamente é da ordem de magnitude daquela da entalpia de condensação. Energias pequenas assim podem ser absorvidas como vibrações da estrutura da rede do substrato (superfície) e dissipada como movimento térmico, e uma molécula vibrando na superfície gradualmente perderá sua energia e finalmente se adsorve num processo chamado acomodação. A entalpia de adsorção física pode ser medida monitorando-se o aumento da temperatura de uma amostra de capacidade calorífica conhecida, e valores típicos são da ordem de  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Tabela 2). Esta pequena variação de entalpia é insuficiente para resultar em quebra de ligação, assim uma molécula que sofre adsorção física retém sua identidade, embora possa ser distorcida. As entalpias de adsorção física podem ser medidas observando-se a dependência da temperatura dos parâmetros que ocorrem na isoterma de adsorção (próxima seção).

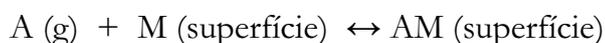
Na adsorção química (também conhecida como quimissorção), as moléculas ou átomos se adsorvem na superfície formando uma ligação química (geralmente covalente) e tendem a encontrar sítios de adsorção que maximizem seu número de coordenação com o substrato. A entalpia de adsorção química é muito mais negativa que aquela para adsorção física, e valores típicos estão na região de  $-200 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Tabela 2). A distância entre a superfície e o átomo adsorvido mais próximo é também tipicamente mais curta para adsorção química do que na adsorção física.

Tabela 2: Entalpias de adsorção física e de adsorção química. [3]

Entalpias máximas observadas de adsorção física, $\Delta_{\text{ads}} H_{\text{ads}}^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$		Entalpias de adsorção química, $\Delta_{\text{ads}} H_{\text{ads}}^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$			
Adsorvato		Adsorvente (substrato)			
		Cr	Fe	Ni	Pt
CH <sub>4</sub>	-21				
CO	-25				
H <sub>2</sub>	-84				
H <sub>2</sub> O	-59				
N <sub>2</sub>	-21				
NH <sub>3</sub>	-38				
O <sub>2</sub>	-21				
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		-427	-285	-243	
CO			-192		
H <sub>2</sub>		-188	-134		
NH <sub>3</sub>			-188	-155	
O <sub>2</sub>					-293

## ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O gás livre A e o gás adsorvido estão em um equilíbrio dinâmico na forma:



E o grau de cobertura da superfície depende da pressão do gás. A variação de entalpia associada com a reação direta (por mol de espécie adsorvida) é a entalpia de adsorção,  $\Delta_{\text{ads}} H$ . a variação de  $\theta$  com a pressão a uma dada temperatura é chamada de isoterma de adsorção.

A mais simples isoterma de adsorção fisicamente plausível é baseada em três suposições:

1. A adsorção não pode proceder além de uma monocamada de cobertura.
2. Todos os sítios de adsorção são equivalentes e a superfície é uniforme (isto é, a superfície é perfeitamente plana na escala microscópica).
3. Não há interações entre moléculas adsorvidas, tanto que a habilidade de uma molécula se adsorver em um dado sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos.

As suposições 2 e 3 implicam, respectivamente, que a entalpia de adsorção é a mesma para todos os sítios e é independente do grau de cobertura da superfície. A relação entre o grau de cobertura  $\theta$  e a pressão parcial de A,  $p$ , que resulta dessas três suposições é a isoterma de Langmuir:

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad K = \frac{k_a}{k_d} \quad 8.9$$

Onde  $k_a$  e  $k_d$  são, respectivamente, as velocidades de adsorção e dessorção. Esta expressão é plotada para vários valores de  $K$  (o qual tem dimensão de 1/pressão) na Figura 4.

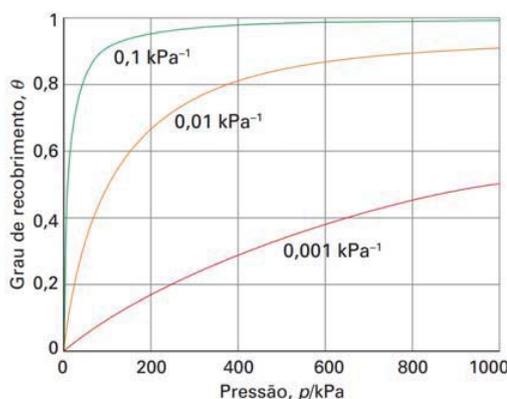


Figura 4: A isoterma de Langmuir de adsorção não dissociativa para diferentes valores de  $K$ .

Observa-se que quando a pressão parcial de A aumenta, o grau de cobertura aumenta em direção a 1. Metade da superfície está coberta quando  $p = 1/K$ . sob baixas pressões (no sentido que  $Kp \ll 1$ ), o denominador pode

ser trocado por 1, e  $\theta = Kp$ . Sob estas condições, o grau de cobertura da superfície aumenta linearmente com a pressão. A altas pressões (no sentido que  $Kp \gg 1$ ), o 1 no denominador pode ser negligenciado, então  $Kp$  se cancela, e  $\theta = 1$ . Agora a superfície esta saturada.

Um ponto a se considerar ainda é que, como  $K$  é essencialmente uma constante de equilíbrio, então sua dependência com a temperatura é dada pela equação de van'tHoff (eq. 6.14):

$$\ln K = \ln K' - \frac{\Delta_{ads} H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \quad 8.10$$

Segue que se fizermos um gráfico de  $\ln K$  contra  $1/T$ , então a inclinação do gráfico é igual a  $-\Delta_{ads} H/R$ , onde  $\Delta_{ads} H$  é a entalpia padrão de adsorção. Entretanto, como esta quantidade pode variar com o grau de recobrimento da superfície tanto porque moléculas adsorvidas interagem umas com as outras, ou porque a adsorção ocorre a uma sequencia de sítios diferentes, cuidado deve ser tomado para medir  $K$  no mesmo valor de cobertura da superfície. O valor resultante do  $\Delta_{ads} H$  é chamado de entalpia de adsorção isostérica. A variação de  $\Delta_{ads} H$  com  $\Delta$  nos permite explorar a validade das suposições sobre a qual se baseia a isoterma de Langmuir.

Há duas modificações da isoterma de Langmuir que valem a pena discutir. Supor que o substrato se dissocie na adsorção, como em:



A isoterma resultante é:

$$\theta = \frac{(Kp)^{1/2}}{1+(Kp)^{1/2}} \quad 8.11$$

A cobertura da superfície agora depende sobre a raiz quadrada da pressão ao invés da própria pressão, como se observa na Figura 5.

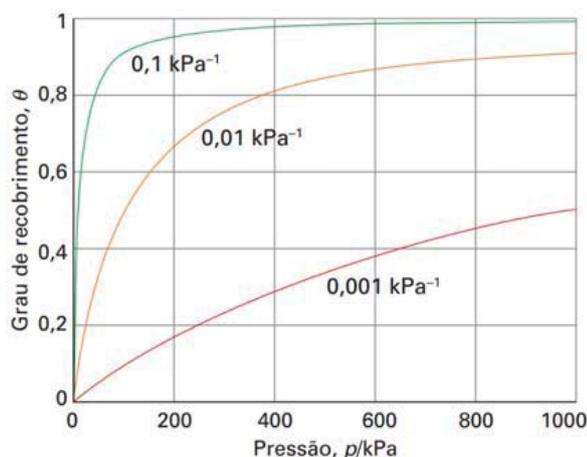


Figura 5:A isoterma de Langmuir de adsorção dissociativa  $X_2(g) \rightarrow 2 X(\text{superfície})$ , para diferentes valores de  $K$ .

Na segunda modificação consideraremos a mistura de dois gases A e B que competem pelos mesmos sítios na superfície. Se A e B ambos seguem isotermas de Langmuir, e se adsorvem sem dissociação, então:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad \theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

Onde  $K_J$  (com  $J = A$  ou  $B$ ) é a razão das constantes de velocidade de adsorção e dessorção para as espécies  $J$ ,  $p_J$  é sua pressão parcial na fase gasosa, e  $\theta_J$  é a fração do total de sítios ocupados por  $J$ . Co-adsorção desse tipo é importante em catálise e veremos isotermas desse tipo mais adiante.

## AS VELOCIDADES DOS PROCESSOS NAS SUPERFÍCIES

A Figura 6 mostra como a energia potencial de uma molécula varia com sua distância da superfície do substrato.

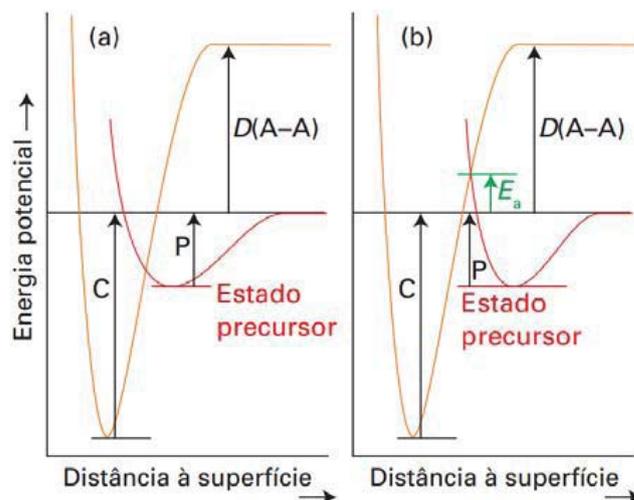


Figura 6: Perfis de energia potencial da adsorção química dissociativa de uma molécula  $A_2$ . Em cada caso,  $P$  é a entalpia de adsorção física (não dissociativa) e  $C$  a da adsorção química (em  $T = 0$ ). As posições relativas das curvas determinam se a adsorção é (a) não ativada ou (b) ativada.

Quando a partícula se aproxima da superfície sua energia cai e ela se adsorve por adsorção física em um estado precursor para a adsorção química. A dissociação em fragmentos frequentemente ocorre quando a molécula se move em direção a seu estado de adsorção química, e após um aumento inicial de energia quando as ligações são estiradas há um acentuado decréscimo quando as ligações adsorvato-substrato alcançam sua força completa. Mesmo se a molécula não se fragmenta, é provável que haja um aumento inicial na energia potencial quando o átomo do substrato ajusta suas ligações em resposta a partícula chegando, ou seja, se aproximando para adsorção.

Em todos os casos, se espera haver uma barreira de energia potencial separando o precursor do estado adsorvido. Esta barreira, no entanto, pode ser baixa e pode não estar acima da energia de uma partícula distante e estacionária (como na Fig. 6a). Neste caso, a adsorção química não é um processo ativado e espera-se que seja rápida. Muitos processos de adsorção de gases sobre uma superfície limpa de metal parece ser não-ativado. Em alguns casos, a barreira está acima do eixo zero de energia (como na Fig. 6b), e tais adsorções químicas são ativadas e mais lentas do que aquelas não-ativadas. Um exemplo é H<sub>2</sub> sobre Cu, na qual tem uma energia de ativação na faixa de 20 – 40 kJ mol<sup>-1</sup>.

Um ponto que surge dessa discussão é que velocidade de adsorção não é um bom critério para distinguir entre adsorção física ou química. A adsorção química pode ser rápida se a energia de ativação é pequena; mas ela pode ser lenta se a energia de ativação é grande. A adsorção física geralmente é rápida, mas ela pode parecer ser lenta se a adsorção esta ocorrendo sobre um meio poroso.

### AS VELOCIDADES DE ADSORÇÃO E DE DESSORÇÃO

A velocidade na qual uma superfície é coberta pelo adsorvato depende da habilidade do substrato em dissipar a energia da partícula “chegando” a superfície como movimento térmico quando ela colide sobre a superfície. Se a energia não é dissipada rapidamente, a partícula migra sobre a superfície até que uma vibração provoque a sua expulsão de volta para a camada gasosa sobre a superfície, ou que ela alcance uma extremidade. A proporção de colisões com a superfície, que com sucesso, conduz a adsorção é chamada de probabilidade de adsorção,  $s$ :

$$s = \frac{\text{velocidade de adsorção de partículas pela superfície}}{\text{velocidade de colisão das partículas com a superfície}}$$

O denominador pode ser calculado a partir da teoria cinética, e o numerador pode ser medido observando-se a velocidade de mudança da pressão.

Os valores de  $s$  variam consideravelmente e depende de um modo complicado do comportamento da energia potencial próximo a superfície. Por exemplo, a temperatura ambiente o CO apresenta  $s$  na faixa de 0,1 – 1,0 para varias superfícies de metal-d, mas para o N<sub>2</sub> sobre rênio  $s < 10^{-2}$ , indicando que mais de uma centena de colisões são necessárias antes de uma molécula aderir (adsorver) na superfície com êxito. Probabilidades de adsorção são geralmente baixas sobre superfície de não-metais, mas elas podem ser baixas sobre metais também (O<sub>2</sub> sobre prata tem  $s < 10^{-4}$ ).

A dessorção é sempre um processo ativado porque as moléculas têm que sair de um poço de potencial. Uma molécula adsorvida fisicamente vibra num poço de potencial raso e pode sair, por ela mesma, da superfície após um curto intervalo de tempo. Podemos esperar que a dependência da velocidade de primeira ordem de saída em relação à temperatura seja semelhante à forma funcional de Arrhenius, com uma energia de ativação comparável a entalpia de adsorção física:

$$k_d = A e^{-E_d/RT}$$

$E_d$  é a energia de ativação de dessorção. Portanto, a meia-vida para as espécies remanescentes na superfície tem uma dependência de temperatura:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d} = \tau_0 e^{E_d/RT} \quad \tau_0 = \frac{\ln 2}{A} \quad 8.13$$

(observe o sinal positivo do expoente; a meia-vida diminui quando a temperatura aumenta). Se admitirmos que  $1/\tau_0$  é aproximadamente o mesmo que a frequência vibracional de uma molécula fracamente ligada à superfície (aprox. 1012 Hz) e  $E_d \approx 25 \text{ kJ mol}^{-1}$ , meia-vida de residência ao redor de  $10^{-8} \text{ s}$  são preditas a temperatura ambiente. Tempos de vida próximos a 1 s são obtidos somente abaixando-se a temperatura perto de 100 K. Para a adsorção química, com  $E_d = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$  e estimando  $\tau_0 = 10^{-14} \text{ s}$  (porque a ligação adsorvato-substrato é muito forte), nós esperamos uma meia-vida de residência de aprox.  $3 \times 10^3 \text{ s}$  (próximo de 1 h) a temperatura ambiente, decrescendo a 1 s a próximo de 350 K.

Um modo de medir a energia de ativação de dessorção é monitorar a velocidade de aumento da pressão quando a amostra é mantida a uma série de temperaturas e então fazer um gráfico de Arrhenius. Uma técnica mais sofisticada é a dessorção com temperatura programada (sigla em inglês TPD) ou a espectroscopia de dessorção térmica (sigla em inglês TDS). A observação básica é um surto na velocidade de dessorção (monitorada por um espectrômetro de massas) quando a temperatura é aumentada linearmente até a temperatura na qual a dessorção ocorre muito rapidamente; mas, uma vez que a dessorção tenha ocorrido, não há mais adsorvato para escapar da superfície, assim o fluxo de dessorção cai novamente enquanto a temperatura continua aumentando. O espectro TPD, um gráfico do fluxo de dessorção contra temperatura, portanto mostra um pico, sendo sua localização dependente da energia de ativação de dessorção. Há três máximos no exemplo mostrado na Figura 7, indicando a presença de três sítios de adsorção com diferentes energias de ativação.

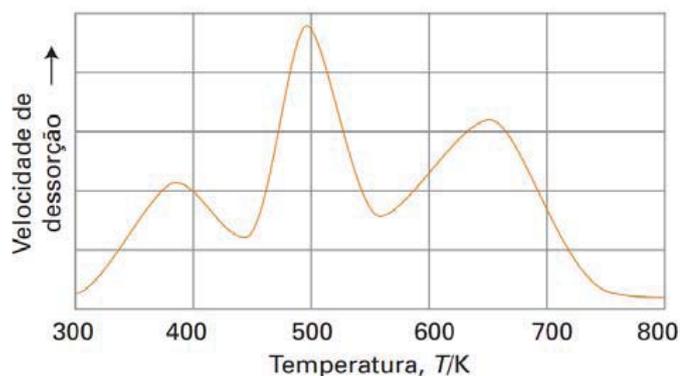


Figura 6: Espectro de dessorção por flash do  $H_2$  da face (100) do tungstênio. Os três picos assinalam a presença de três sítios com entalpias de adsorção diferentes e, portanto, de três energias de dessorção diferentes. [3]

Em muitos casos se observa somente uma única energia de ativação de dessorção (e um único pico no espectro de TPD). Quando vários picos são observados, eles podem corresponder à adsorção a diferentes planos do cristal ou a adsorção em multicamadas. Por exemplo, átomos de Cd sobre tungstênio mostram duas energias de ativação de dessorção, uma de  $18 \text{ kJ mol}^{-1}$  e a outra de  $90 \text{ kJ mol}^{-1}$ . A explicação é que os átomos de Cd mais firmemente ligados estão ligados diretamente ao substrato, e aqueles menos fortemente ligados estão em uma camada (ou camadas) acima da camada primária.

## ATIVIDADE CATALÍTICA NAS SUPERFÍCIES

Vimos no capítulo de cinética química (Fundamentos de Físico-química) que um catalisador age fornecendo um caminho de reação alternativo com uma energia de ativação menor. Um catalisador não modifica a composição de equilíbrio final do sistema, mas somente a velocidade na qual o equilíbrio é alcançado. Nesta seção consideraremos a catálise heterogênea, na qual o catalisador e os reagentes estão em fases diferentes. Um exemplo comum é um sólido introduzido como um catalisador heterogêneo em uma reação em fase gasosa. Muitos processos industriais fazem uso de catalisadores heterogêneos, os quais incluem platina, ródio, zeólitas e vários óxidos metálicos, mas cada vez mais a atenção voltada a catalisadores homogêneos, em parte porque são mais fáceis de serem resfriados. Entretanto, seu uso tipicamente requer etapas de separação adicionais, e tais catalisadores geralmente são imobilizados sobre um suporte, no caso, se tornando heterogêneos. Em geral, catalisadores heterogêneos são altamente seletivos e para encontrar um catalisador apropriado cada reação deve ser investigada individualmente.

Um metal age com um catalisador heterogêneo para certas reações em fase gasosa fornecendo uma superfície no qual o reagente pode se ligar por adsorção química. Por exemplo, moléculas de hidrogênio podem se

ligar como átomos sobre uma superfície de níquel e estes átomos reagem muito mais rapidamente com outras espécies (tal como um alceno) do que as moléculas originais. A etapa de adsorção química, portanto, resulta em um caminho de reação com uma energia de ativação menor que aquela na ausência do catalisador. Note que a adsorção química normalmente é requerida para a atividade catalítica: a adsorção física pode preceder a adsorção química, mas somente ela não é suficiente.

A catálise heterogênea normalmente depende de ao menos um dos reagentes estar adsorvido (usualmente adsorção química) e modificado a uma forma na qual prontamente sofre reação. Frequentemente esta modificação ocorre na forma de fragmentação das moléculas do reagente. O *ensemble do catalisador* é a configuração mínima dos átomos no sítio ativo da superfície que pode ser usado para modelar a ação de um catalisador. Ele pode ser determinado, por exemplo, diluindo-se o metal ativo com um metal quimicamente inerte e observando a atividade catalítica da liga resultante. Deste modo foi encontrado, por exemplo, que 12 átomos de Ni vizinhos são necessários para a clivagem da ligação C-C na conversão de etano em metano.

A decomposição da fosfina ( $\text{PH}_3$ ) sobre tungstênio é de primeira ordem em pressões baixas e de ordem zero a pressões altas. Para responder por essas observações, nós escrevemos uma lei de velocidade plausível em termos de isoterma de adsorção e exploramos sua forma nos limites de pressão alta e baixa. Se supusermos que a velocidade é proporcional ao grau de cobertura da superfície e supomos também que  $\theta$  é dado pela isoterma de Langmuir:

$$\text{velocidade} = kr\theta = \frac{k_r K_p p}{1 + K_p} \quad 8.14$$

Onde  $p$  é a pressão da fosfina e  $k_r$  é a constante de velocidade. Quando a pressão é tão baixa que  $K_p \ll 1$ , podemos negligenciar  $K_p$  no denominador e obter:

$$\text{velocidade} = k_r K_p p \quad 8.15a$$

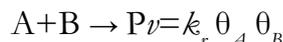
E a decomposição é de primeira ordem. Quando  $K_p \gg 1$ , podemos negligenciar o 1 no denominador, ao que o termo  $K_p$  se cancela e a equação se simplifica a:

$$\text{velocidade} = k_r \quad 8.15b$$

E a decomposição é de ordem zero. Muitas reações heterogêneas são de primeira ordem, nas quais indicam que o estágio determinante é o processo de adsorção.

No mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (mecanismo LH) de reações catalisadas na superfície, a reação ocorre através de colisões entre fragmentos moleculares e átomos adsorvidos sobre a superfície. Portanto, podemos

esperar que a lei de velocidade seja de segunda ordem em função do grau de cobertura da superfície:

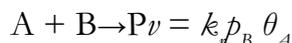


A inserção da isoterma apropriada para A e B então dá a velocidade da reação em termos das pressões parciais dos reagentes. Por exemplo, se A e B seguem isotermas de adsorção dadas na eq. 8. 11, então a lei de velocidade pode ser expressa como:

$$v = \frac{k_r K_A K_B p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2} \quad 8.16$$

Os parâmetros K nas isotermas e a constante de velocidade  $k_r$  são todos dependentes da temperatura, assim a dependência global da velocidade pode ser fortemente não-Arrhenius, no sentido que a velocidade da reação é improvável de ser proporcional a  $e^{-E_a/RT}$ . O mecanismo LH é dominante para a oxidação catalítica de CO a  $CO_2$  sobre a face (111) da platina.

No mecanismo Eley-Rideal (mecanismo ER) de uma reação catalisada pela superfície, uma molécula na fase gasosa colide com outra molécula já adsorvida sobre a superfície. Portanto, podemos esperar que a velocidade de formação do produto seja proporcional a pressão parcial,  $p_B$ , do gás B não adsorvido e do grau de recobrimento da superfície,  $\theta_A$ , do gás A adsorvido. Segue que a lei de velocidade seria:



A constante de velocidade,  $k_r$ , pode ser muito maior do que para a reação em fase gasosa não catalisada porque a reação sobre a superfície tem uma energia de ativação baixa e a própria adsorção é frequentemente não ativada. Se conhecermos a isoterma de adsorção para A, podemos expressar a lei de velocidade em termos de sua pressão parcial,  $p_A$ . Por exemplo, se a adsorção de A segue a isoterma de Langmuir na faixa de pressão de interesse, então a lei de velocidade seria:

$$v = \frac{k_r K p_A p_B}{1 + K p_A} \quad 8.17$$

Se A fosse uma molécula diatômica que se adsorve com dissociação da ligação, gerando átomos adsorvidos, então deveríamos substituir a isoterma dada na Eq. 8.11.

De acordo com a Eq. 8.17, quando a pressão parcial de A é alta (tanto que  $K p_A \gg 1$ ) o recobrimento da superfície é quase completo, e a lei de velocidade é:

$$v = \frac{k_r K p_A p_B}{K p_A} = k_r p_B \quad 8.18a$$

Agora a etapa determinante da velocidade é a colisão de B com os fragmentos adsorvidos. Quando a pressão de A é baixa ( $Kp_A \ll 1$ ), talvez devido a sua reação, a lei de velocidade torna-se:

$$v = \frac{k_r K p_A p_B}{1} = k_r K p_A p_B \quad 8.18b$$

Agora o grau de recobrimento da superfície é determinante da velocidade. Quase todas as reações catalisadas termicamente em superfícies ocorrem pelo mecanismo LH, mas várias reações com mecanismo ER também têm sido identificadas a partir de experimentos com feixes moleculares. Por exemplo, se acredita que a reação entre H(g) e D(ad) para formar HD(g) parece seguir o mecanismo ER e envolve a colisão direta do átomo de H incidente com o de D adsorvido, que é arrancado da superfície. Entretanto, os dois mecanismos deveriam ser vistos como limites ideais, e todas as reações se encontrariam de alguma forma entre esses dois limites e apresentariam aspectos de ambos.

## CONCLUSÃO

Nesta aula você viu que a maior parte do material diz respeito à extensão na qual uma superfície é recoberta e a variação da extensão da cobertura em função da pressão e temperatura. Discutimos como as superfícies afetam a velocidade e o curso da reação química agindo como catalisadores heterogêneos.



## RESUMO

Nesta aula você aprendeu conceitos novos, como aquele de tensão superficial. Vimos ainda como a energia de Gibbs se relaciona com a tensão superficial, através da eq.8.5. Estes conceitos nos ajudam a entender porque uma gota de líquido assume a forma esférica. Em seguida, você viu também como é modelado o comportamento de um adsorvato numa superfície, a isoterma de Langmuir, e como uma superfície é capaz de aumentar a velocidade de uma reação (ação catalítica).



### PRÓXIMA AULA

Na próxima aula seguiremos estudando superfícies, voltando nossa atenção aos processos nos eletrodos, como a interface eletrodo-solução, velocidade de transferência de elétrons e voltametria.

### REFERÊNCIAS

- ATKINS, P. W.; Físico-Química - Fundamentos, 3 ed., Editora LTC, São Paulo, 2003.
- BALL, D. W.; Físico-Química, Vol. 1, Editora Cengage Learning, São Paulo, 2011.
- CASTELLAN, G.; Fundamentos de físico-química, Editora LTC, São Paulo, 1972.
- MCQUARRIE, D. A., SIMON, J. D., Molecular Thermodynamics, University Science Books, California, 1999.