



## ASPECTOS TEORICOS DE LA FORMACION DE ENLACE QUIMICO EN EL PROCESO DE ADSORCION DE GASES SOBRE SUPERFICIES METALICAS

J. Efraín Herrera P., Galina Shevtsova de Vargas  
*Pontificia Universidad Católica del Perú, Departamento de Ciencias,  
Sección Química  
Apartado 1761. Lima 100 - Perú.*

### RESUMEN

La presente comunicación resume los conceptos teóricos que existen a la fecha en materia de ciencia catalítica respecto al mecanismo de la formación del ligazón químico entre un gas y la superficie metálica, considerando los aspectos energéticos, geométricos y electrónicos de la quimisorción, así como los resultados logrados con el uso de nuevas técnicas del estudio de las superficies metálicas y de los cálculos teóricos.

*Revisión*

## INTRODUCCION

El proceso de adsorción de una molécula de un gas sobre una superficie metálica implica, en la mayoría de los casos, formación de nuevos enlaces químicos entre la superficie metálica y la especie adsorbida. El presente trabajo muestra algunas consideraciones teóricas necesarias para entender como se forman estos nuevos enlaces, tomando como ejemplo el caso particular de una superficie de níquel metálico.

## CONSIDERACIONES ENERGETICAS

Si tenemos en cuenta que un átomo en la superficie de un sólido es capaz de formar el mismo número de enlaces que un átomo interno, entonces este átomo exterior tiene uno o más sitios de coordinación libres, por lo que es razonable asumir que estos sitios de coordinación están disponibles para formar un enlace químico con moléculas adsorbidas sobre dicha superficie.

El criterio necesario para describir el fenómeno de adsorción y la ocasional formación de un enlace químico es mejor entendido en términos de un diagrama que muestre la variación de la energía potencial con la distancia entre la superficie metálica y una molécula gaseosa, denominado "Curva de Lenard-Jones" [1].

La Figura 1a muestra la curva de energía potencial de adsorción física (fisisorción) de una especie hipotética A. En la Figura 1b está representada la curva correspondiente a la fisisorción y a la adsorción química (quimisorción) de hidrógeno sobre la superficie S de un metal. Se destaca el hecho de que la interacción física (estado B) no es un proceso activado, mientras la quimisorción (estado C) requiere una energía de activación. La molécula se activa hasta el nivel M de energía

y después toma la posición de equilibrio C, en la cual la molécula se halla disociada en átomos que forman enlace químico con átomos de la superficie del sólido S [2].

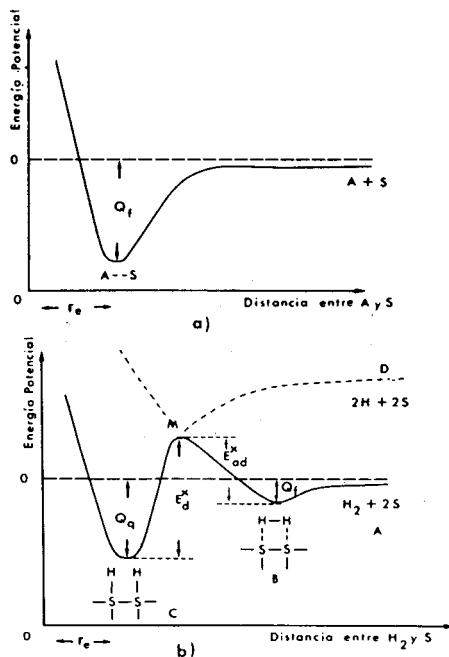


Figura 1. Variación de energía potencial al acercarse una partícula gaseosa a un sólido. a) Fisisorción de un gas. b) Quimisorción de hidrógeno sobre un metal.

## ASPECTOS GEOMETRICOS

Ha de suponerse que las superficies en un metal no están libres de defectos, como lo demuestran imágenes de superficies metálicas (Figura 2) obtenidas por STM (Scanning Tunneling Microscope) y otras técnicas similares como FIM (Field Ion Microscope) y LEED (Low Energy Electron Diffraction). A partir de estos resultados es posible construir un modelo a escala atómica de la estructura de la superficie de un sólido, como se muestra en la Figura 3.

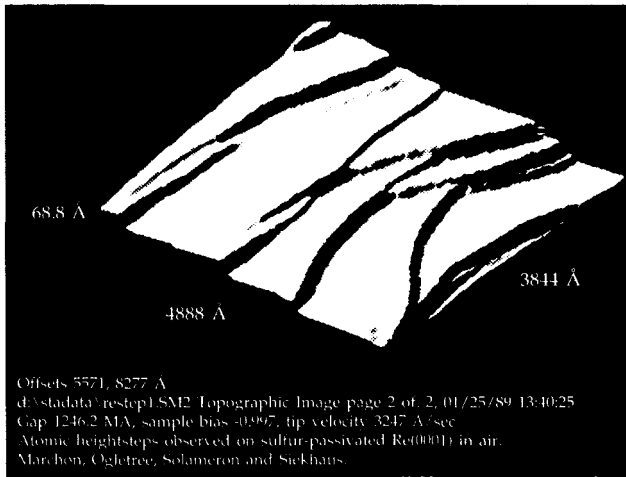


Figura 2. Fotografía obtenida por STM de una superficie de renio de 4 000 Å<sup>2</sup> de área, pasivada por azufre y expuesta al aire [3].

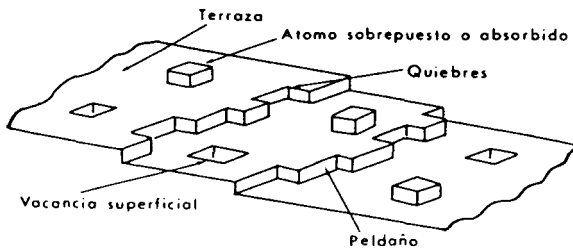


Figura 3. Representación de una superficie metálica cualquiera.

El análisis de los resultados obtenidos revela que del 10 al 20% de los átomos en la superficie están en peldaños, 5% están en quiebres y menos del 0.1% están vacantes o son átomos sobrepuestos.

## ASPECTOS ELECTRONICOS

La descripción de estados electrónicos para átomos de una superficie metálica debe ser diferente a la del "bulk" (átomos que constituyen la masa metálica interna) debido a que el medio ambiente de enlace de los átomos de la superficie es diferente, comparado con el de los átomos del "bulk", en el número de vecinos cercanos. Esto podría originar nuevos estados electrónicos llamados estados de superficie. Resultados logrados utilizando UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) muestran que la densidad de estados electrónicos de superficie es más angosta que la del "bulk"[4].

Considerando que los metales catalíticamente más activos presentan una estructura de tipo cúbica centrada en las caras (FCC), se ve que los átomos del "bulk" en estos metales están enlazados a los doce átomos vecinos más cercanos usando los lóbulos de los orbitales  $t_{2g}$ . Los orbitales  $e_g$  octaédricamente orientados no apuntan hacia los vecinos más cercanos y no se enlazan a ellos en la red cristalina, como se muestra en la Figura 4.

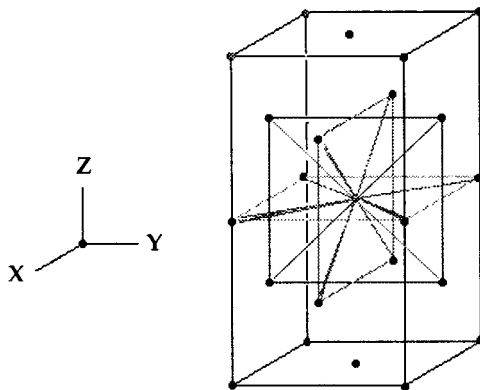


Figura 4. Representación esquemática de la orientación de los orbitales atómicos  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  y  $d_{xz}$  de un metal en una estructura cúbica centrada en las caras.

Teniendo en cuenta esta última consideración, y asumiendo orbitales atómicos localizados en la superficie del metal, se muestra en la Figura 5 la orientación de estos orbitales, extendiéndose desde átomos en un plano 111 y en un plano 100.

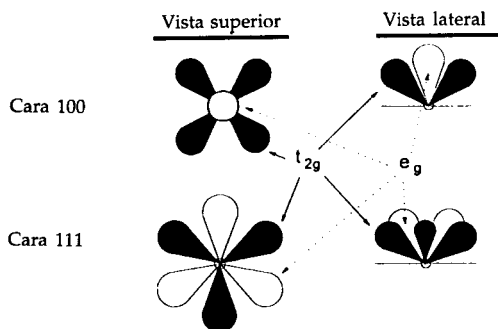


Figura 5. Orientación de orbitales atómicos localizados de un átomo en un plano 100 y 111 [5].

La adsorción de un único átomo puede tener lugar en los átomos del plano 100, en una red cúbica centrada en las caras, si el orbital perpendicular  $e_g$  estuviera vacío de modo tal que pudiera aceptar electrones del adsorbato, mientras que los orbitales  $t_{2g}$  están convenientemente orientados para la retrodonación, como se muestra en la Figura 6 para el caso de la molécula de hidrógeno.

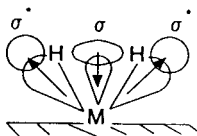


Figura 6. Modelo para la adsorción de hidrógeno en una superficie metálica.

Un camino para calcular los niveles energéticos electrónicos en una superficie es el considerar cada sitio como un complejo de superficie formado por el átomo activo central rodeado por los átomos "ligandos" vecinos en una capa delgada de espesor finito.

El espesor de la capa debe ser tal que asegure una aproximación a la superficie real, además el grosor debe ser pequeño para facilitar los cálculos. Sailard y Hoffman [6] han realizado cálculos teóricos utilizando como modelo la cara 111 de una película delgada de níquel de cuatro monocapas; llegaron a la conclusión que, para su modelo, cada átomo en la superficie tiene una carga de  $-0,16$ , mientras que para los átomos internos la carga es  $+0,16$ . La idea de una superficie metálica negativada ya había sido propuesta antes por Shustorovich [7,8], quien demostró que este comportamiento, debido predominantemente a la contribución de la banda d del metal, originaba que la geometría de quimisorción favorecida no fuera la misma que la geometría de la reacción de ruptura de enlace X-Y, donde XY es una molécula de un adsorbato gaseoso diatómico [9].

Si suponemos una red metálica cúbica centrada en las caras donde un átomo metálico del "bulk" esta rodeado por doce átomos (o "ligandos") vecinos, como se muestra en la Figura 7, entonces cada uno de los complejos de superficie puede ser formado removiendo los "ligandos" apropiados del complejo presente en el "bulk".

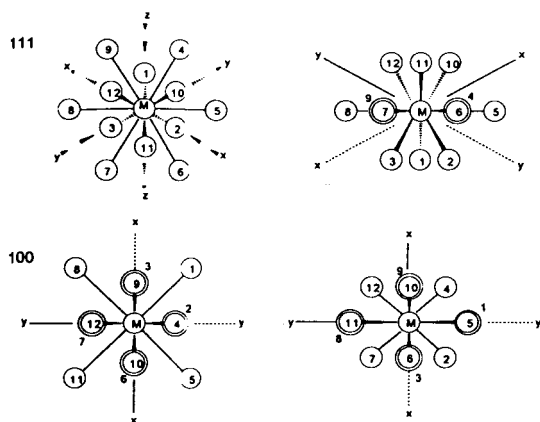


Figura 7. Vista superior y lateral de los planos 111 y 100 de un centro metálico rodeado de sus doce vecinos mas cercanos, en una red cúbica centrada en las caras.

De esta manera, para la cara 100 de una superficie de níquel podemos obtener los niveles de energía para los orbitales atómicos (Figura 8).

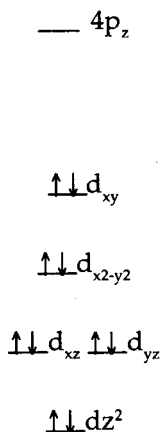


Figura 8. Ubicación energética de los orbitales atómicos de valencia de un átomo de níquel ubicado en la superficie 100 de una red FCC.

Este diagrama muestra que el orbital  $p_z$  es el LUMO mientras que el  $d_{xy}$  es el HOMO, que está enlazado directamente a los átomos vecinos más cercanos en el plano 100, y por lo tanto no está disponible para retrodonación; lo mismo ocurre con el orbital  $d_{x^2-y^2}$ , que también es paralelo al plano 100. Por lo tanto la retrodonación solo puede darse con los orbitales  $d_{xz}$  o  $d_{yz}$  que son perpendiculares a la superficie metálica.

Los cálculos de Hoffman y Saillard demuestran que, para la quimisorción, la superficie de un metal de transición actúa con el hidrógeno molecular mayormente a través del orbital molecular  $\sigma$  de antienlace de este último, y que la superficie metálica lo hace con sus orbitales de valencia  $s$  y  $dz^2$ . De esta manera la molécula de hidrógeno forma un ángulo de  $90^\circ$  con la superficie metálica (Figura 9). Además existen varias geometrías propicias para la reacción de ruptura del enlace  $\sigma$  en el  $H_2$  sobre la superficie 111 de níquel (Figura 10 ). Sin



embargo, de manera concordante con los trabajos de Shustorovich, la geometría que más se favorece es aquella con el enlace  $\sigma$  del  $H_2$  paralelo a la superficie metálica, que es diferente a la geometría de quimisorción (Figura 11).

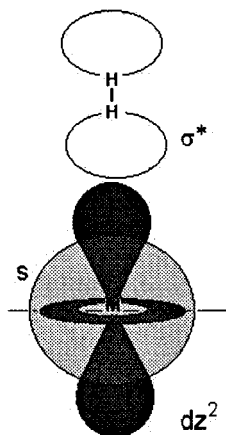


Figura 9. Geometría de quimisorción del  $H_2$  en una superficie de un metal de transición. Se muestra la interacción de los orbitales  $\sigma^*$  del  $H_2$  con los orbitales de valencia  $d_{z^2}$  y  $s$  del metal.

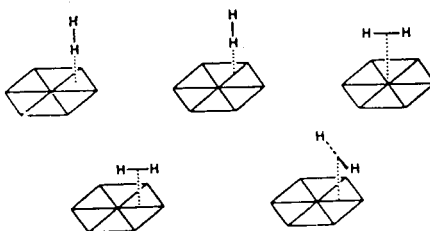


Figura 10. Geometrías para la reacción de ruptura del enlace  $\sigma$  del  $H_2$  sobre la superficie metálica 111.

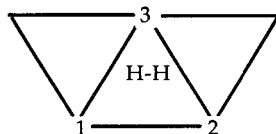


Figura 11. Geometría más favorecida para la reacción de ruptura del enlace  $\sigma$  del  $H_2$  sobre la superficie metálica 111; los números indican la posición de los átomos metálicos en la superficie.

Esta geometría de ruptura de enlace sugiere la necesidad de 3 sitios atómicos para esta interacción. La Figura 12 muestra la orientación del orbital  $p_x$  del átomo  $Ni_3$ , a un ángulo de  $30^\circ$  sobre el plano, apropiada para traslaparse con el orbital molecular  $\sigma$  enlazante de la molécula de hidrógeno. Los orbitales  $d_{xz}$  ó  $d_{xy}$  en el  $Ni_1$  y en el  $Ni_2$  se proyectan en  $60^\circ$  sobre el plano y pueden traslaparse con los orbitales  $\sigma$  de antienlace de la molécula de hidrógeno vía retrodonación. Es necesario resaltar que la construcción de un diagrama de orbital molecular se complica para este caso, ya que son cuatro los átomos que están interaccionando.

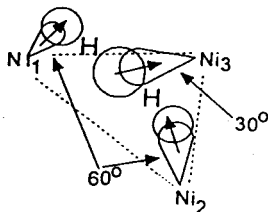


Figura 12. Traslape de nubes electrónicas necesario para la ruptura del enlace en el  $H_2$  y la formación del enlace H-metal.

Para el caso de la quimisorción de la molécula de CO el tratamiento es similar[10], los orbitales HOMO y LUMO de la superficie 100 del níquel pueden interaccionar con los orbitales moleculares  $5\sigma$  (lleno, con carácter ligeramente antienlazante) y  $2\pi$  (vacío, antienlazante) del CO,

dando origen al diagrama de orbital molecular que se muestra en la Figura 13.

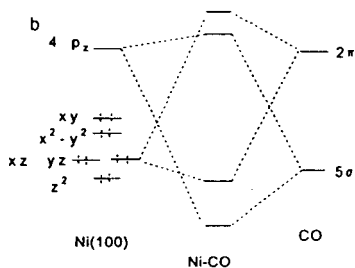
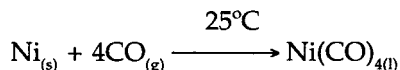


Figura 13. Diagrama de orbital molecular para la formación de enlace entre el CO y un átomo de níquel en una superficie 100.

Que es precisamente el primer paso en la reacción espontánea:



Aunque sólo hemos presentado el caso más sencillo, adsorción en la cara 111 de un cristal con empaquetamiento cúbico centrado en las caras, se han realizado cálculos para la adsorción en esquinas, quiebres y peldaños [11]; ya que es en estos sitios donde mayormente se da la actividad catalítica.

## AGRADECIMIENTOS

*Los autores agradecen al Dr. Richard Korswagen, del Departamento de Química de la PUCP, por las sugerencias y comentarios recibidos durante la elaboración del presente trabajo.*

## BIBLIOGRAFIA

1. Bond, G. 1962. **Catalysis by metals**. Academic Press, London, p. 10.
2. Droguett, S. 1983. **Elementos de catálisis heterogenea**. OEA, Washington, p. 5.
3. Somorjai, G. 1994 . **Introduction to the surface chemistry and catalysis**. J.Wiley & Sons, New York, p. 40.
4. Somorjai, G. (1994 ). **Introduction to the surface chemistry and catalysis**. J.Wiley & Sons, New York, pp. 378.
5. Augustine, R. (1996). **Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist**. M. Dekker, New York, p. 52.
6. Hoffman, R ; Saillard, J-Y. (1984). *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 2015.
7. Shustorovich, E; Baetzold, R. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5989-5983.
8. Shustorovich, E. (1983). *J. Phys. Chem.* **87**, 14-17.
9. Shustorovich, E. (1982). *J. Phys. Chem.* **86**, 3114.
10. Sung, S; Hoffmann, R. (1985). *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 578.
11. Augustine, R; et. al. (1984). *J. Org. Chem.* **49**, 1865.