

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Analicemos el problema de adsorción sobre una superficie sólida, particularmente importante en el área de catálisis heterogénea.

Consideremos una solución diluida en contacto con una superficie adsorbente grande (por ejemplo un sólido finamente dividido). Observaremos un cambio en la concentración del soluto después de la adsorción.

A la relación del soluto en equilibrio (número de moles de soluto adsorbido por gramo de adsorbente) a temperatura constante se le llama *isoterma de adsorción*

$$n_2^s = N_2^s n^s = f(c_2, T)$$

n_2^s = moles de soluto adsorbido/g

N_2^s = fracción molar del soluto en la superficie

n^s = moles de sitio de adsorción/g

c_2 = concentración en equilibrio del soluto.

El proceso de adsorción:

N_2 (solute en solución) + N_1^s (solvente adsorbido) = N_2^s (solute adsorbido) + N_1 (solvente en solución)

Con constante de equilibrio:

$$K = \frac{N_2^s a_1}{N_1^s a_2}$$

a_1 = actividad del solvente en solución

a_2 = actividad del soluto en solución

las actividades en la capa adsorbida están dadas por las respectivas fracciones molares N_2^s y N_1^s

en solución diluída a_1 es constante, ponemos $b=K/a_1$ y $N_2^s + N_1^s = 1$ y obtenemos

$$N_2^s = \frac{n_2^s}{n^s} = \theta = \frac{ba_2}{1 + ba_2}$$

θ = fracción de sitios superficie ocupada por el soluto

Los moles de sitios de adsorción/ g de adsorbato se pueden relacionar al área por molécula:

$$n^s = \left(\frac{\Sigma}{N\sigma^0} \right)$$

Σ = área superficial por gramo. En soluciones muy diluidas $a_2 \cong c_2$

La constante de equilibrio se puede escribir como:

$$K = e^{\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right)} = e^{\left(\frac{-\Delta S}{R}\right)} e^{\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right)}$$

ΔG^0 = energía libre de adsorción

ΔH^0 = entalpía de adsorción (= - Q, calor de adsorción)

Entonces,

$$b = b' e^{(-Q/RT)}$$

Entonces, en términos de concentraciones:

$$n_2^s = \frac{bn^s c_2}{1 + bc_2}$$

A concentraciones muy bajas: $n_2^s = bn^s c_2$

a concentraciones altas: $n_2^s = n^s$

Finalmente, observemos que la ecuación se puede poner en la forma:

$$\frac{c_2}{n_2^s} = \frac{1}{n^s b} + \frac{c_2}{n^s}$$

y vemos que una gráfica de c_2/n_2^s vs c_2 da una línea recta con pendiente $1/n^s$ y ordenada al origen $1/n^s b$

Experimentalmente no se mide la fracción de sitios que contienen soluto adsorbido, sino el número de moles de soluto adsorbido por unidad de peso del adsorbente n_2^s/w

ó el número de moles por unidad de área de adsorbente, n_2^s/A ,
que están relacionadas por:

$$\frac{n_2^s}{A} A_{sp} = \frac{n_2^s}{w}$$

En donde A_{sp} es el área específica del adsorbente.

La fracción de sitios recubiertos se relaciona con las cantidades anteriores por:

$$\theta = \frac{n_2^s}{A} N_A \sigma^0 = \frac{n_2^s N_A \sigma^0}{w A_{sp}}$$

σ^0 es el área ocupada por molécula.

Por tanto los valores de saturación están dados por:

$$\left(\frac{n_2^s}{w} \right) = \frac{A_{sp}}{N_A \sigma^0}$$

ó

$$\left(\frac{n_2^s}{A} \right) = \frac{1}{N_A \sigma^0}$$

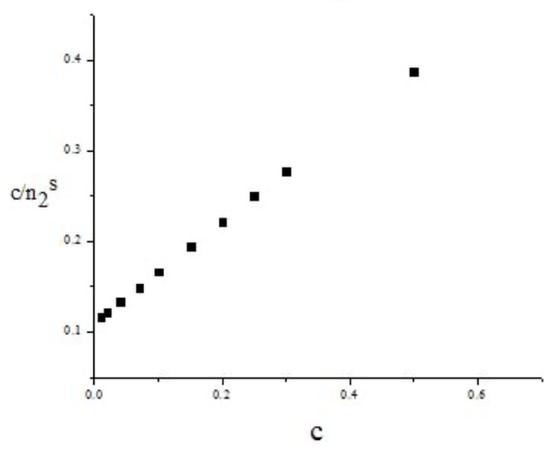
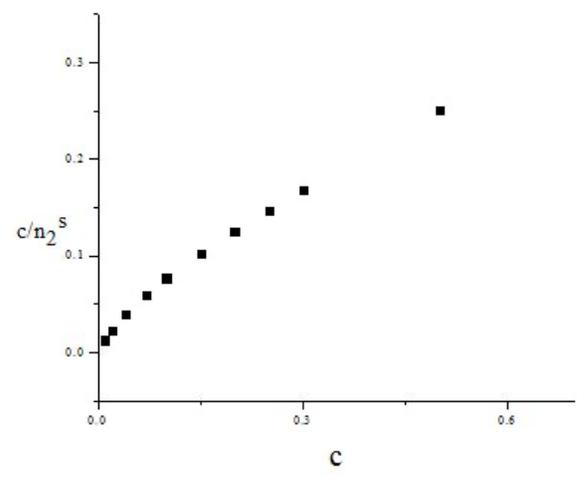
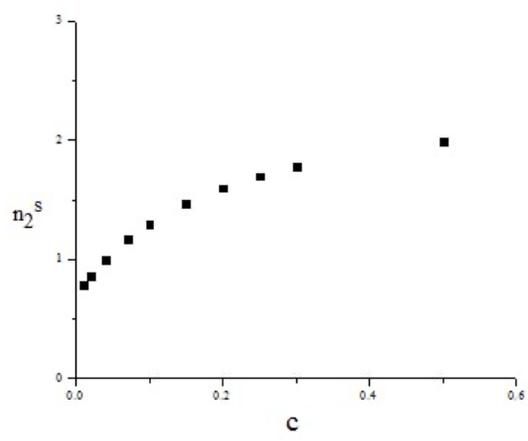
Ejercicio. La adsorción de ácido esteárico a partir de una solución de n-hexano en una muestra de polvo de acero dio los resultados siguientes:

Concentración(mN/L) c_2	Adsorción (mg/g) n_2^s	
0.01	0.786	
0.02	0.864	
0.04	1.00	
0.07	1.17	
0.10	1.30	
0.15	1,47	
0.20	1.60	
0.25	1.70	
0.30	1.78	
0.50	1.99	

Explicar el comportamiento y calcular el área específica del acero.

Suponer que para el ácido esteárico, $A = 20.5 \text{ \AA}^2$, $M = 284.47 \text{ g/mol}$

C(mN/L)	Adsorción(mg/g)	A/B	B-0.7	A/D
0.01	0.786	0.01272265	0.086	0.11627907
0.02	0.864	0.02314815	0.164	0.12195122
0.04	1	0.04	0.3	0.13333333
0.07	1.17	0.05982906	0.47	0.14893617
0.1	1.3	0.07692308	0.6	0.16666667
0.15	1.47	0.10204082	0.77	0.19480519
0.2	1.6	0.125	0.9	0.22222222
0.25	1.7	0.14705882	1	0.25
0.3	1.78	0.16853933	1.08	0.27777778
0.5	1.99	0.25125628	1.29	0.3875969



Usamos la ecuación :

$$\frac{c_2}{n_2^s} = \frac{1}{n^s b} + \frac{c_2}{n^s}$$

pendiente: $0.57 = 1/n^s \rightarrow n^s = 1.75 \text{ mg/g}$

unidades de la pendiente: $\frac{\left[\frac{c}{n_2^s}\right]}{[c]} = [n_2^s]^{-1} = \frac{g}{\text{mg}}$

ordenada al origen: $0.11 = 1/n^s b$

Entonces

$$\begin{aligned} \text{Área superficial} = \Sigma &= n^s N_A \sigma^0 = \\ 1.75 \times 10^{-3} \frac{g}{g} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 20.5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 &= 215.94 \times 10^4 \frac{\text{cm}^2}{\text{mol}} \end{aligned}$$

$$\frac{\Sigma}{M_W} = 0.759 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g} = 0.759 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$$

Otro ejemplo

Muchos sistemas que no se ajustan a las suposiciones de Langmuir (ej. polímeros) muestran isothermas que se le parecen. Entonces si reescribimos la ec. Langmuir como:

$$m \left(\frac{n_2^s}{w} \right) = \frac{\left(\frac{m}{b} \right) c}{\left(\frac{m}{b} \right) c + 1} \quad (1)$$

Donde m y m/b son constantes empíricas. Se puede reorganizar como:

$$\frac{c}{\frac{n_2^s}{w}} = mc + b \quad (2)$$

Si el sistema experimental concuerda con el modelo, tendremos comparando con

$$\theta_2 = \frac{K a_2^b}{K a_2^{b+1}} \quad (3)$$

$$\theta = \frac{n_2^s}{A} N_A \sigma^0 = \frac{n_2^s N_A \sigma^0}{w A_{sp}}$$

A_{sp} = área específica del adsorbente = A/w

N_A = número de Avogadro

σ^0 = área ocupada por molécula

Identificamos:
$$m = \frac{N_A \sigma^0}{A_{sp}}, \frac{m}{b} = K \quad (4)$$

Aplicación:

Se determinaron los moles de soluto B adsorbido por gramo de sólido C midiendo cambios de concentración en la solución. Los siguientes resultados reportan la adsorción versus la concentración de la solución de equilibrio.

concentración (moles de B/L)	0.75	1.40	2.25	3.00	3.50	4.25	
$n/w \cdot 10^4$ (moles de B/ g de C)	6.00	8.00	9.57	10.0	10.4	10.8	

Solución. a) Graficar los datos en la forma de la ecuación (2) y evaluar la

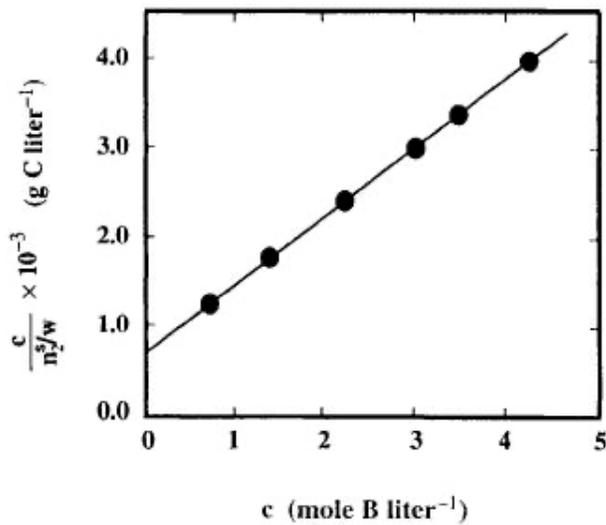
pendiente y la ordenada al origen. P.ej. $\frac{c}{(n/w)} = \frac{0.75 \text{ moles/L}}{6.0 \frac{\text{moles}}{\text{g}} \times 10^4} =$

$1.25 \times 10^{-3} \text{ gramos de C/L}$

Entonces

$c/(n/w) \cdot 10^{-3}$ (g de C/L)	1.25	1.75	2.35	3.00	3.35	3.95	
------------------------------------	------	------	------	------	------	------	--

La gráfica de estos valores vs la concentración de equilibrio:



Con pendiente = 769 g de C/ moles de B y ordenada al origen: 0.0700 g de C/L.

b) Si se conoce A_{SP} del sólido C y es 325 m²/g, cuál es el valor de σ^0 del adsorbato?

$$\sigma = \frac{mA_{sp}}{N_A} = 0.42 \text{ nm}^2$$

Alternativamente, si conociéramos σ^0 (0.25 nm²), ¿cuál sería el valor de A_{sp} consistente con los datos de adsorción?

$$A_{sp} = \frac{N_A \sigma^0}{m} = 196 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

SUPERFICIES HETEROGÉNEAS

Esto no se toma en cuenta en la derivación de la isoterma de Langmuir. Habría que suponer una función de distribución de sitios con diferente ΔG en los procesos de adsorción. La isoterma de Freundlich

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

A, n constantes con $n > 1$.

Es en realidad una ecuación empírica.

Si $n = 1$ ésta ecuación coincide con la de Langmuir en el límite de bajas concentraciones y con $n \rightarrow \infty$ con el límite de concentraciones altas.

Sistemas compuestos

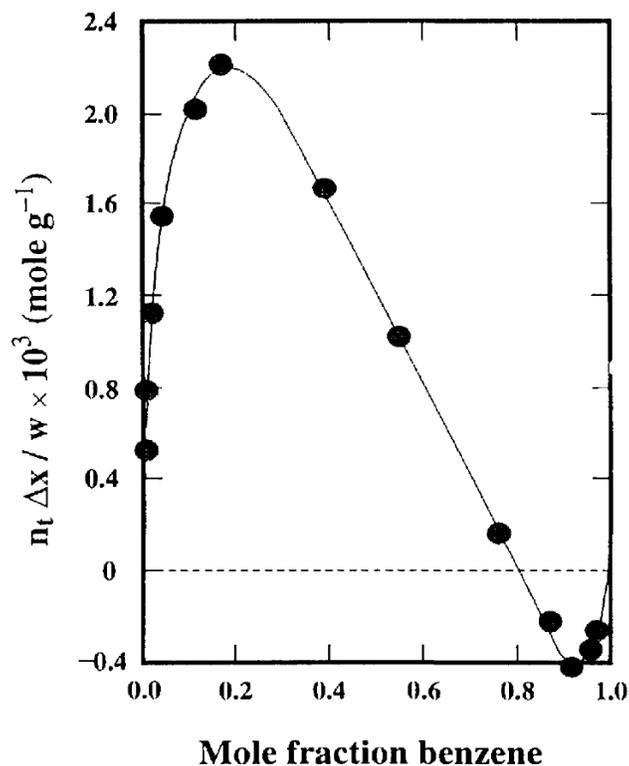


FIG. 7.18 Adsorption on carbon from the ethanol-benzene system. The ordinate equals the total number of moles of solution times the change in solution mole fraction per unit weight of carbon. (Data from F. E. Bartell and C. K. Sloan, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 1643 (1929).)