

ADSORCIÓN SÓLIDO -GAS

La adsorción en la interfase sólido-gas puede dividirse en : adsorción física (fisisorción) y quimisorción.

Quimisorción: enlace químico entre sólido y adsorbato (gas), los efectos de calor comparables a reacciones químicas

Adsorción física: efectos de energía comparables a cambios físicos como liquefacción. Interacciones débiles tipo fuerzas de van der Waals.

Consideremos primero sistemas no-porosos en la adsorción física. . Tres categorías

- Submonocapa
- Monocapa
- Multicapa

Métodos para estudiar superficies:

- LEED low energy electron diffraction
- STM, scanning tunneling microscopy
- SPM, scanning probe microscopy,
- AFM, atomic force microscopy

Los experimentos de adsorción se conducen a temperatura constante, una isoterma de adsorción es una representación de la cantidad adsorbida en función de la presión del gas en equilibrio.

La heterogeneidad de una superficie puede influir en la adsorción, supondremos que se puede caracterizar por una sola energía de adsorción. En principio se mide desde cero hasta p_0 , la presión de saturación o la presión normal del gas.

Teníamos antes,

$$\theta = \frac{K a_2}{K a_2 + 1} \quad (57)$$

Escrita de esta manera, la ecuación de Langmuir nos dice que la fracción de sitios ocupados por el soluto aumenta a medida que aumenta la actividad del soluto en solución.

Experimentalmente no se mide directamente la fracción de sitios que contienen soluto adsorbido sino el número de moles de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente.

Si el adsorbato es un gas, la fracción de sitios ocupados en la superficie depende de la presión y en este caso la ecuación es :

$$\theta = \frac{K p}{K p + 1} \quad (58)$$

La cantidad de substancia absorbida m es obviamente proporcional a θ , es decir $m = b\theta$, donde b es una cte. Entonces de la ec. (58) obtenemos

$$m = \frac{b K p}{K p + 1}$$

De estas ecuaciones vemos que a presiones bajas (más exactamente, si $K p \ll 1$) entonces $\theta = K p$, el aumento de θ es lineal con p . Pero a presiones altas ($K p \gg 1$), entonces $\theta \approx 1$, y la superficie está casi completamente recubierta con una capa monomolecular.

Por último, definiendo la constante de equilibrio como $K=(k_a/k_d)$ se obtiene la **isoterma de Langmuir**:

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (4.64)$$

Alternativamente, esta expresión puede deducirse a partir del equilibrio entre productos (posiciones ocupadas) y reactivos (posiciones libres y moléculas en fase gas):

$$K = \frac{N\theta}{N(1-\theta)p} \quad (4.65)$$

que, reordenando, conduce a la expresión anterior (4.64).

Experimentalmente, el grado de recubrimiento puede obtenerse por la relación entre el volumen de gas adsorbido a la presión p y el volumen adsorbido cuando la monocapa está sobresaturada, es decir, cubre totalmente la superficie: $\theta = \frac{V}{V_{mon}}$. En función de la presión, se obtiene el siguiente comportamiento de θ . Cuando $p=0$, $\theta=0$; a valores pequeños de p , $\theta \approx Kp$ y a valores altos de p , $\theta \rightarrow 1$, adquiriendo la funcionalidad que se muestra en la Figura 4.21.

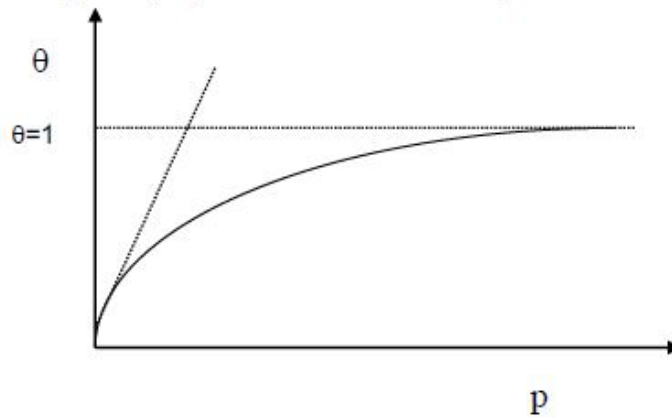


Figura 4.21.- Isoterma de Langmuir.

La ecuación (4.64) puede linealizarse para comprobar más fácilmente si el comportamiento experimental cumple la isoterma de Langmuir. Así, dando la vuelta a la ecuación de Langmuir, $\theta = \frac{V}{V_{mon}} = \frac{Kp}{1 + Kp}$ y multiplicando por V_{mon} se obtiene:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{KV_{mon}p} + \frac{1}{V_{mon}} \quad (4.66)$$

Es decir, al representar $1/V$ frente a $1/p$ la ordenada en el origen vale $1/V_{\text{mon}}$ y la pendiente $1/(KV_{\text{mon}})$, tal como se muestra en la Figura 4.22.

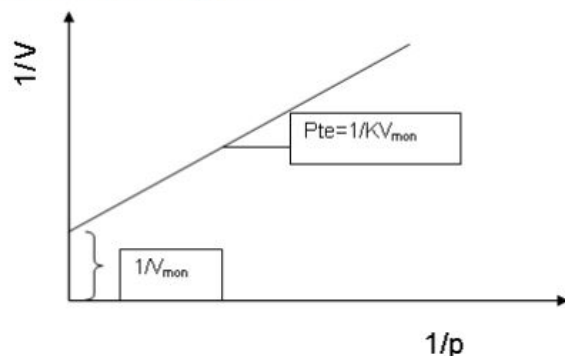


Figura 4.22.- Representación de la ecuación linearizada de la isoterma de Langmuir.

Ejercicio 4.6.- Los siguientes datos corresponden a la adsorción de kriptón sobre 1.00 g de carbón vegetal a 193.5 K. Compruebe si el modelo de adsorción de Langmuir es válido para describir este sistema y determine la constante de equilibrio y el número de posiciones de adsorción

P(Kr)/Torr	2.45	3.5	5.2	7.2
V(Kr)/(mL a 0 °C y 1 atm)	5.98	7.76	10.10	12.35

Solución.- La isoterma de Langmuir (4.54) relaciona el grado de recubrimiento de la superficie con la presión de adsorbato en equilibrio:

$$\theta = \frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{KP}{1 + KP}$$

Esta expresión puede linearizarse fácilmente:

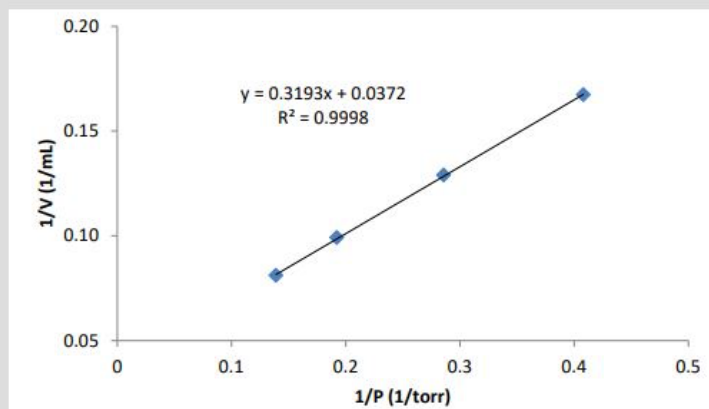
$$\frac{V_{\text{mon}}}{V} = \frac{1 + KP}{KP}$$

Pasando V_{mon} al otro lado de la ecuación:

$$\frac{1}{V} = \frac{1 + KP}{V_{\text{mon}}KP} = \frac{1}{V_{\text{mon}}KP} + \frac{KP}{V_{\text{mon}}KP} = \frac{1}{V_{\text{mon}}K} \frac{1}{P} + \frac{1}{V_{\text{mon}}}$$

Por tanto una representación de $1/V$ frente a $1/P$ debe dar una línea recta de donde obtener K y V_{mon} :

P (torr)	V (mL)	1/P (torr ⁻¹)	1/V (mL ⁻¹)
2.45	5.98	0.4082	0.1672
3.5	7.76	0.2857	0.1289
5.2	10.1	0.1923	0.0990
7.2	12.35	0.1389	0.0810



Comparando la ordenada en el origen y la pendiente con la ecuación de Langmuir linealizada:

$$\left. \begin{aligned} 0.0371 \text{ mL}^{-1} &= \frac{1}{V_{\text{mon}}} \\ 0.3195 \text{ torr} \cdot \text{mL}^{-1} &= \frac{1}{K V_{\text{mon}}} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} V_{\text{mon}} &= 26.95 \text{ mL} \\ K &= 0.116 \text{ torr}^{-1} \end{aligned}$$

El número de posiciones de adsorción lo podemos determinar a partir del número de moléculas de adsorbato necesarias para cubrir la monocapa. Teniendo en cuenta que el volumen adsorbido se ha medido en condiciones normales:

$$N_{\text{mon}} = N_A \frac{P V_{\text{mon}}}{RT} = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \frac{1 \text{ atm} \times 26.95 \times 10^{-3} \text{ L}}{0.082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 273.15 \text{ K}} = 7.25 \times 10^{20}$$

Si consideramos la ecuación de Langmuir

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP}$$

La fracción de sitios recubiertos puede reemplazarse por n/n_m , donde n_m denota los moles por gramo adsorbido de la monocapa

Y tendremos:

$$n = \frac{n_m KP}{1 + KP}$$

Que también se puede escribir como:

$$\frac{P}{n} = \frac{1}{Kn_m} + \frac{P}{n_m}$$

Y una gráfica de P/n vs P debe dar una línea recta.

n_m está relacionado con el área del sólido:

$$n_m = \frac{\Sigma}{N_A \sigma^0}$$

Σ = área superficial específica del sólido,

σ^0 área de un sitio.

Si hay diferentes gases (adsorbatos) compitiendo:

$$n_i = \frac{n_{mi} K_i P_i}{1 + \sum_j K_j P_j}$$

Además se puede mostrar (teoría cinética) la relación con el calor de adsorción:

$$b = b_0 e^{Q/RT}$$

Con

$$b_0 = \frac{N_0 \sigma^0 \tau_0}{(2\pi MRT)^{1/2}}$$

Donde b_0 es un factor de frecuencia (choques), p. ej. para N en su punto normal de ebullición de 77 K, $b_0 = 9.2 \times 10^{-4}$, $\sigma^0 = 16.2 \text{ \AA}^2$ por sitio, $\tau_0 = 10^{-12}$ sec.

Figure 9.3 is a sketch of an apparatus that can be used to determine the equilibrium extent of gas adsorption as a function of pressure. We outline how such an experiment is conducted at ambient temperature, even though adsorption studies are frequently conducted at low temperatures, particularly when determination of A_{sp} is the objective of the experiment. A known mass of adsorbent is introduced into the sample tube and degassed as described above. Then the following set of pressure-volume readings are made, described here in terms of Figure 9.3.

1. The sample tube and gas burette are evacuated and then a nonadsorbing gas—frequently helium—is introduced into the gas burette. The burette is graduated with respect to volume and also serves as one leg of a manometer so that both the volume and pressure of gas in the burette can be measured. Ambient temperature is assumed to apply throughout.
2. The three-way stopcock is opened to connect the gas burette with the sample tube. The new pressure and volume are read. From this, the volume of the dead space—the volume beyond the three-way stopcock that is not occupied by sample—can be determined (see Example 9.1).
3. The nonadsorbed gas is pumped out and replaced by the adsorbate. Its volume, pressure, and temperature are measured, and from these the number of moles of gas introduced (initially) into the apparatus can be determined.
4. The three-way stopcock is opened to connect the burette and sample tube, and volume and pressure are measured again. Since the dead space is known, the (final) number of moles of gas can be calculated. The difference between the initial and final number of moles gives the number of moles adsorbed.
5. This amount of adsorbed gas is in equilibrium with bulk gas at the pressure read in Step 4.

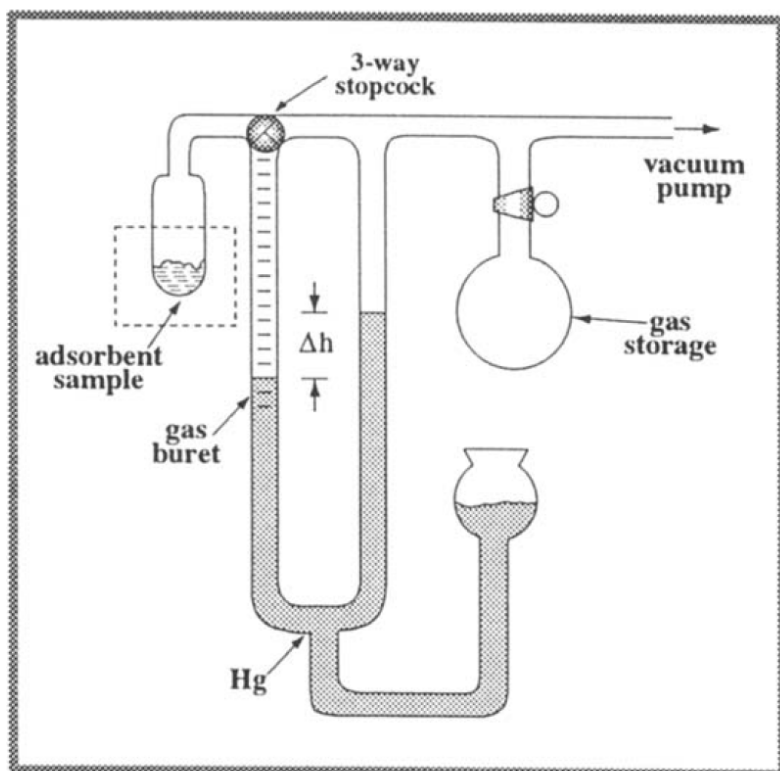


FIG. 9.3 Schematic illustration of a gas adsorption apparatus.

These steps describe the determination of a single point on an adsorption isotherm. By adjusting the mercury level, we can increase the pressure of the equilibrium gas with more adsorption occurring. Steps 3 and 4 are thus repeated until the full isotherm is mapped. Example 9.1 illustrates numerically how a point on the isotherm is established.

* * *

EXAMPLE 9.1 Construction of Adsorption Isotherms: The following pressure-volume (p - V) data were collected at a temperature of 22°C. The V 's are volumes in the gas burette, and the numerical subscripts refer to the steps itemized above.

With helium, $p_1 = 21.71$ torr, $V_1 = 12.90$ cm³, $p_2 = 16.50$ torr, $V_2 = 10.90$ cm³. With adsorbate, $p_3 = 12.85$ torr, $V_3 = 13.70$ cm³, $p_4 = 3.24$ torr, $V_4 = 5.00$ cm³. What is the volume of the dead space? How many moles are adsorbed at the final equilibrium pressure, 3.24 torr?

Solution: Successive applications of the ideal gas law allow us to calculate the desired quantities.

The total volume to which the gas has access after the stopcock is opened is the sum of the burette volume and the dead space V_d . Therefore $V_d + V_2 = p_1 V_1 / p_2 = (21.71)(12.90)/(16.50) = 16.97$, or $V_d = 6.07$ cm³. It is convenient to use $R = 62,360$ cm³ torr K⁻¹ mole⁻¹ as the value of the gas constant in these calculations. The initial moles of adsorbate are given by $n_i = p_3 V_3 / RT = (12.85)(13.70)/(62360)(295) = 9.57 \cdot 10^{-6}$. After adsorption equilibrium is established, $n_f = (3.24)(5.00 + 6.07)/(62360)(295) = 1.95 \cdot 10^{-6}$. The difference $n_i - n_f = (9.57 - 1.95) \cdot 10^{-6} = 7.62 \cdot 10^{-6}$ mole gives the amount adsorbed at an equilibrium pressure of 3.24 torr. ■

* * *