

Los sistemas reales suelen desviarse del modelo teórico:

El proceso de adsorción es complejo, implica interacciones solvente-soluto, solvente-adsorbente, soluto-adsorbente.

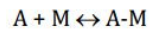
Las superficies sólidas no son homogéneas a nivel molecular

Pocas monocapas son ideales

Hay que considerar regiones de concentración no diluidas.

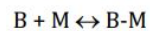
4.2.2.2.- Extensiones de la isoterma de Langmuir

i) Adsorción competitiva entre dos gases A y B:



QF III – TEMA 4

39



Cuando dos gases compiten por los mismos centros de adsorción, entonces se han de resolver los dos equilibrios simultáneamente para obtener las fracciones de recubrimiento del gas A (θ_A) y del gas B (θ_B) en función de las presiones de A y B (p_A y p_B). Teniendo en cuenta que la fracción de centros libres será ahora $1-\theta_A-\theta_B$, se pueden escribir los equilibrios como:

$$K_A = \frac{N\theta_A}{N(1-\theta_A-\theta_B)p_A} \quad (4.67)$$

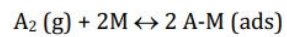
$$K_B = \frac{N\theta_B}{N(1-\theta_A-\theta_B)p_B} \quad (4.68)$$

Las soluciones para las fracciones de recubrimiento, despejando de las expresiones anteriores son:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (4.69)$$

$$\theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (4.70)$$

ii) Adsorción disociativa: cuando un gas se disocia al quimiadsorberse se necesitan entonces dos posiciones de adsorción para fijar los fragmentos producidos:



La velocidad de adsorción es proporcional a la presión y a la probabilidad de que ambos átomos encuentren posiciones de adsorción disponibles simultáneamente:

$$v_a = k_a p [N(1-\theta)]^2 \quad (4.71)$$

y la velocidad de desorción es proporcional a la frecuencia de encuentros de dos átomos sobre la superficie y, por tanto, del cuadrado de centros ocupados:

$$v_d = k_d (N\theta)^2 \quad (4.72)$$

En el equilibrio: $v_a = v_d$

$$\begin{aligned} k_a N^2 \theta^2 &= k_d N^2 (1-\theta)^2 \\ \frac{\theta}{1-\theta} &= (Kp)^{1/2} \\ \theta &= \frac{(Kp)^{1/2}}{1 + (Kp)^{1/2}} \end{aligned} \quad (4.73)$$

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

Las curvas correspondientes a las isothermas de Langmuir con y sin disociación son muy similares. El recubrimiento se acerca a 1 con la presión, como se observa en la Figura 4.23, en la que se representa la isoterma de Langmuir con disociación (línea discontinua) y sin disociación (línea continua) para distintos valores de K (con unidades de presión a la menos uno).

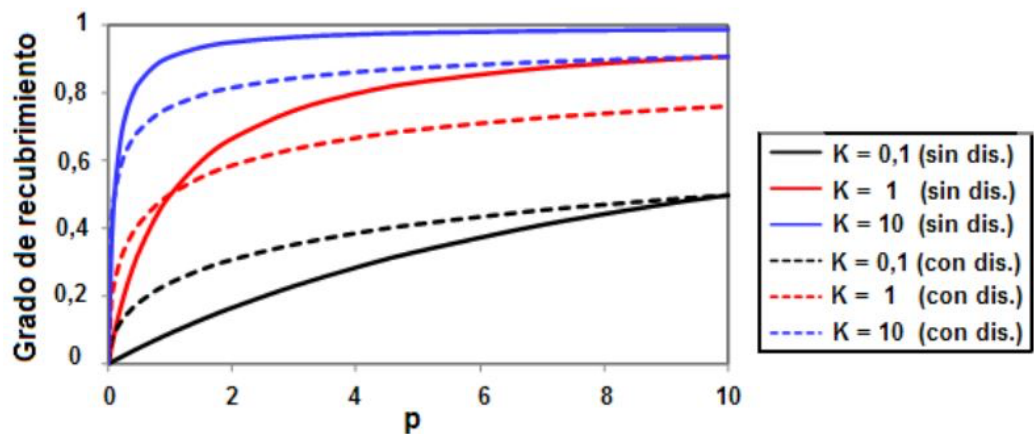


Figura 4.23.- Isothermas con disociación y sin disociación para diferentes valores de K

A presiones o valores de K pequeños, la fracción de recubrimiento es mayor para el caso con disociación, ya que se ocupan más posiciones con una misma cantidad de gas. Sin embargo, a medida que el equilibrio se desplaza a la derecha, a valores de p y/o K grandes, el grado de recubrimiento es menor en el caso con disociación, ya que es más difícil encontrar simultáneamente dos posiciones libres para producir la adsorción.

Ejercicio 4.7.- Los datos siguientes corresponden a la quimiadsorción de hidrógeno sobre polvo de cobre a 25 °C. Compruebe si se ajustan al comportamiento descrito por la isoterma de Langmuir y obtenga el valor de la constante de equilibrio para el proceso de adsorción y el volumen de adsorción correspondiente a un recubrimiento superficial completo. ¿El proceso es disociativo o no disociativo?

P/Torr	0.97	1.90	4.05	7.50	11.95
V/cm ³	0.163	0.221	0.321	0.411	0.471

Solución.- El hidrógeno puede quimiadsorberse sobre algunos metales con o sin disociación. A continuación comprobaremos si los datos experimentales se ajustan mejor a una

isoterma de adsorción de Langmuir con o sin disociación. En el caso sin disociación, la forma linealizada es:

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

Si hay disociación la isoterma tiene la forma

$$\theta = \frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{(KP)^{1/2}}{1 + (KP)^{1/2}}$$

Si la linearizamos, dándole la vuelta y pasando V_{mon} al otro lado queda como:

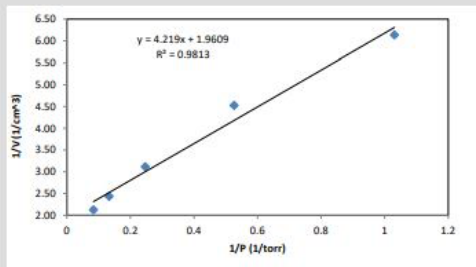
$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{\text{mon}} K^{1/2}} \frac{1}{P^{1/2}} + \frac{1}{V_{\text{mon}}}$$

Es decir, en el primer caso obtendríamos un mejor ajuste de $1/V$ frente a $1/P$ y en el segundo el mejor ajuste resultaría de $1/V$ frente a $1/P^{1/2}$. Realizaremos ambos ajustes y comprobaremos su calidad por el coeficiente de regresión:

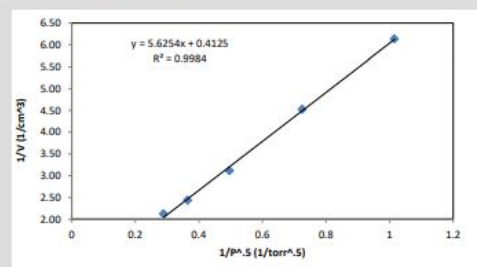
Es decir, en el primer caso obtendríamos un mejor ajuste de $1/V$ frente a $1/P$ y en el segundo el mejor ajuste resultaría de $1/V$ frente a $1/P^{1/2}$. Realizaremos ambos ajustes y comprobaremos su calidad por el coeficiente de regresión:

P(torr)	V(cm ³)	1/P (torr ⁻¹)	1/P ^{1/2} (torr ^{-1/2})	1/V (cm ⁻³)
0.97	0.163	1.0309	1.0153	6.1350
1.9	0.221	0.5263	0.7255	4.5249
4.05	0.321	0.2469	0.4969	3.1153
7.5	0.411	0.1333	0.3651	2.4331
11.95	0.471	0.0837	0.2893	2.1231

Sin disociación



Con disociación



Los datos experimentales se ajustan mejor a una adsorción disociativa. Comparando el ajuste con la ecuación correspondiente podemos obtener los parámetros de la isoterma:

$$0.41225 \text{ cm}^{-3} = \frac{1}{V_{\text{mon}}} \quad V_{\text{mon}} = 2.4239 \text{ cm}^3$$

$$5.6251 \text{ torr}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{1}{K^{1/2} V_{\text{mon}}} \quad K = 5.379 \cdot 10^{-3} \text{ torr}^{-1}$$

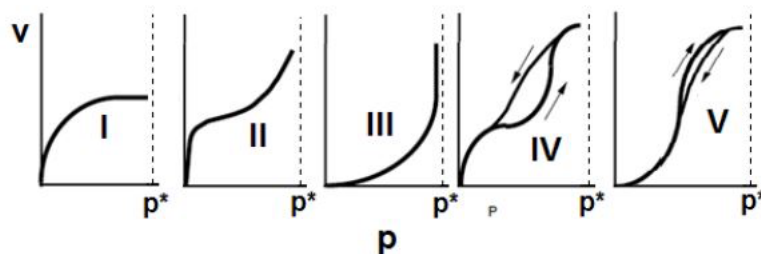


Figura 4.19.- Tipos de isothermas.

La **isoterma Tipo I**, denominada isoterma de Langmuir, corresponde a una **adsorción en monocapa**. La cantidad adsorbida aumenta con p hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa. Es la isoterma característica de un proceso únicamente de **quimisorción**.

La del **Tipo II** es indicativa de una adsorción **física en multicapa**. El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa, que tiene en este caso una constante de formación mayor que para el resto de capas (la entalpía de formación de la primera capa es más negativa que para el resto). Al seguir aumentando la presión se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de otras más.

La del **Tipo III** corresponde también a una adsorción **física en multicapas** pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes (no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa y del resto).

Las de los **Tipos IV y V** corresponden a adsorción en **multicapas sobre materiales porosos**. Difieren de los Tipos II y III por la presencia de una rama horizontal (saturación) y un ciclo de histéresis (las curvas de adsorción y desorción difieren). El ciclo de histéresis es debido a la condensación por la forma irregular de los capilares. En este contexto, supóngase un capilar