



Tema 9

Superficies y Equilibrio de Adsorción



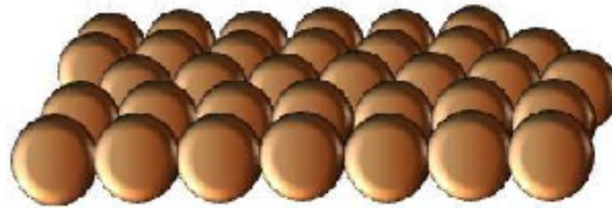


CONTENIDO

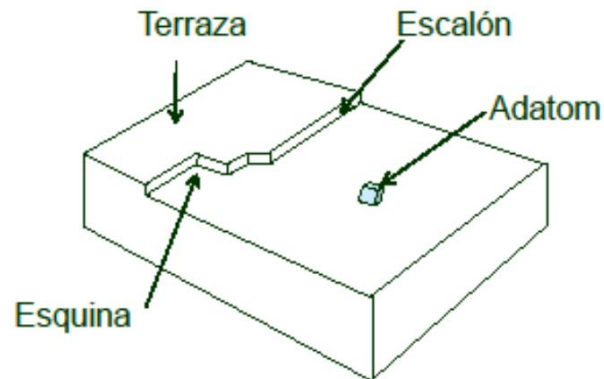
- 1.- Estructura de superficies
- 2.- Tipos de adsorción : fisisorción, quimisorción
- 3.- Isotermas



1. Estructura y composición de superficies sólidas



Superficie Ideal



Superficie Real

Macroporos $\phi > 200 \text{ \AA}$

Mesoporos

Microporos $\phi < 15 \text{ \AA}$

2. Adsorción de gases sobre sólidos



FISISORCIÓN o Adsorción física o Fisiadsorción

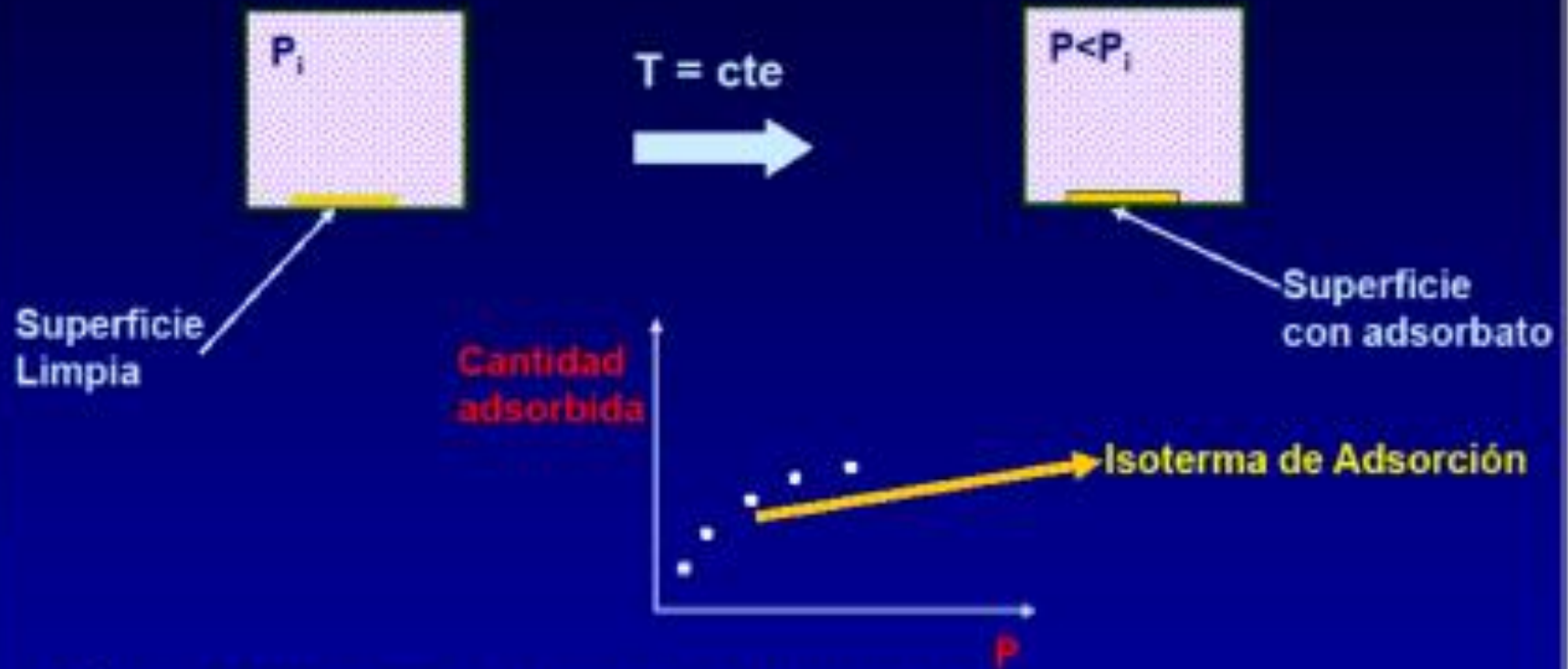
- Interacción débil
- Proceso exotérmico (ΔH°_{ads} -20 -40 kJ/mol)
- Identidad de la molécula fisisorbida
- No específico
- En multicapas



QUIMISORCIÓN o Adsorción química o Quimiadsorción

- Interacción fuerte
- Proceso exotérmico (ΔH°_{ads} -100 -500 kJ/mol)
- Ruptura y formación de enlaces
- Es específica
- Se forman monocapas

3. Isotermas de Adsorción



¿Cómo expresamos la cantidad adsorbida?

- moles adsorbidos/masa adsorbente = n/m
- Volumen del gas adsorbido/masa adsorbente $\rightarrow v = V/m = (RT/P) n/m$
(por cuestiones históricas se expresa el Vol. en C.N.)

Entalpías de Adsorción

Synoptic table 25.1* Maximum observed enthalpies of physisorption

Adsorbate	$\Delta_{\text{ad}}H^\ominus/(\text{kJ mol}^{-1})$
CH ₄	-21
H ₂	-84
H ₂ O	-59
N ₂	-21

* More values are given in the *Data section*.

Synoptic table 25.2* Enthalpies of chemisorption, $\Delta_{\text{ad}}H^\ominus/(\text{kJ mol}^{-1})$

Adsorbate	Adsorbent (substrate)		
	Cr	Fe	Ni
CH ₄	-427	-285	-243
CO		-192	
H ₂	-188	-134	
NH ₃		-188	-155

* More values are given in the *Data section*.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

En general:

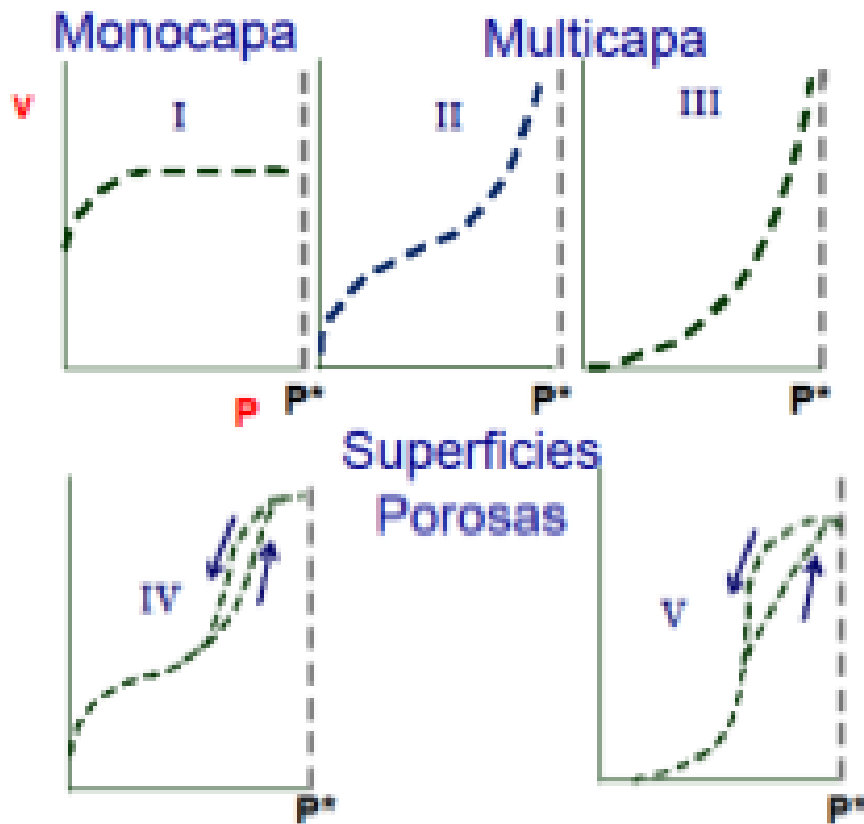
$$\Delta H < 0$$

$$\Delta S > 0$$

Adsorción $\equiv f(T)$

3. Isotermas de Adsorción

Cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada en función de la presión P del gas en equilibrio con el sólido



5 clases de
Isotermas
(S. Brumauer)

Quimisorción: Isoterma de Langmuir

Langmuir relacionó la variación de la fracción de superficie ocupada por el gas (θ) en función de la presión del gas (p)

SUPUESTOS

- La adsorción sólo puede formar una monocapa de gas en la superficie.
- Los centros activos de adsorción son equivalentes y la superficie es uniforme.
- La capacidad de adsorción de una molécula en un centro activo es independiente de la ocupación de otros sitios.

Isoterma de Langmuir

La extensión de la superficie cubierta se expresa como:

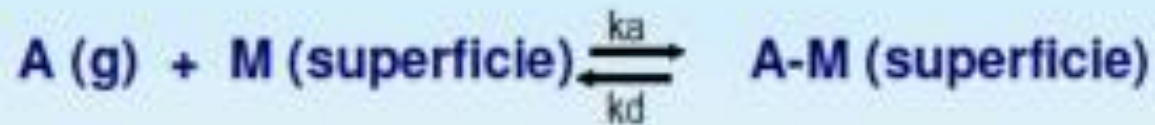
$$\text{Fracción de recubrimiento } (\theta) = \frac{\text{N}^{\circ} \text{ centros activos ocupados}}{\text{N}^{\circ} \text{ centros activos disponibles}}$$

Los valores varían entre 0 (no hay cobertura) y 1 (monocapa)

Los gases, libres o adsorbidos sobre la superficie catalítica, están en un equilibrio dinámico

Isoterma de Langmuir

El equilibrio dinámico está dado por:



La velocidad de adsorción es:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a P_A N(1-\theta)$$

P_A = presión de A, N = número de sitios/unidad de área, θ = fracción de sitios ocupada

La velocidad de desorción es:

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d N\theta$$

Isoterma de Langmuir

En el equilibrio:

V adsorción = V desorción

$$k_a P_A N(1 - \theta) = -k_d N\theta$$

$$\theta = \frac{K P_A}{1 + K P_A}$$

$$\theta = \frac{b \cdot c}{(1 + b \cdot c)}$$

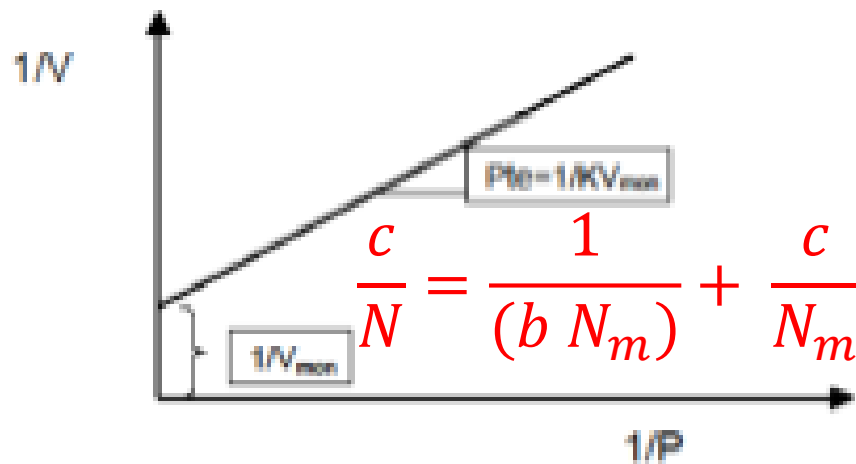
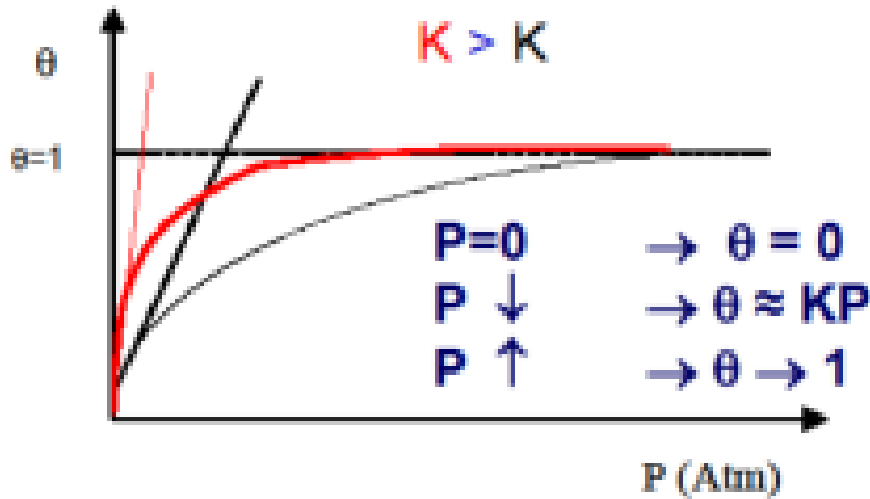
Isoterma de adsorción de Langmuir

Donde:

$$K = \frac{k_a}{k_d}$$

coeficiente de adsorción [presión⁻¹]: presión a la cual se ocupan la mitad de los sitios ($\theta = 0.5$) y son específicos para el gas y la superficie. Ej: CO sobre carbón

Isoterma de Langmuir



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

Linealización

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

3. Isotermas de Adsorción

Extensiones Isoterma de Langmuir

i) Adsorción Competitiva



$$K_A = \frac{\theta_A}{P_A(1 - \theta_A - \theta_B)}$$

$$K_B = \frac{\theta_B}{P_B(1 - \theta_A - \theta_B)}$$

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

3. Isotermas de Adsorción

Extensiones Isotherma de Langmuir

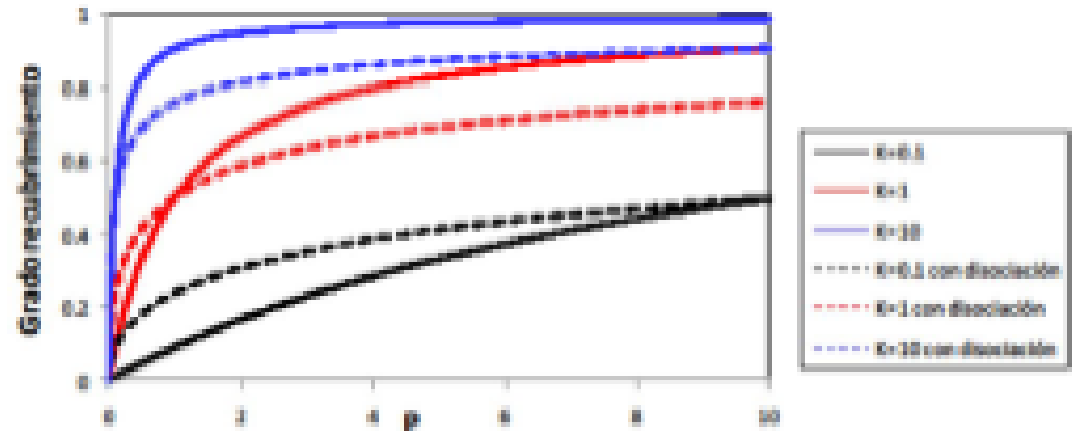
II) Adsorción disociativa



$$v_a = k_a P [N(1-\theta)]^2$$

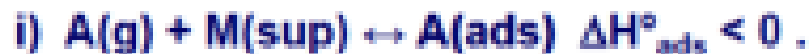
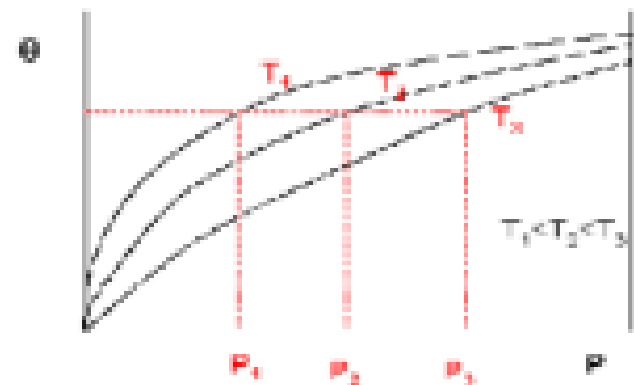
$$v_d = k_d (N\theta)^2$$

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



3. Isotermas de Adsorción

Efecto Temperatura sobre Adsorción



Principio Le Chatelier: A mayor T menor adsorción.

ii) **Visión Microscópica:** A mayor T aumenta E_{cin} de las moléculas y pueden escapar del pozo de potencial.

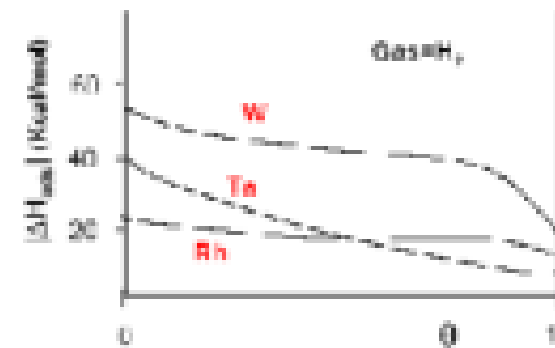
iii) **Ec. Van't Hoff**
$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_{\theta} = \frac{\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}}{RT^2}$$

Al aumentar T disminuye K.

3. Isotermas de Adsorción

Limitaciones Isotherma Langmuir

- i) No todas las posiciones son equivalentes
- ii) Existen interacciones entre moléculas adsorbidas
- iii) Pueden formarse capas de fisisorción



3. Isotermas de Adsorción

Isoterma Langmuir

- Posiciones Equivalentes
- No interacción entre adsorbatos
- Sólo una molécula por posición

$$\theta = \frac{n^{\circ} \text{ posiciones ocupadas}}{n^{\circ} \text{ posiciones adsorción}} \quad 0 \leq \theta \leq 1$$

Posiciones Ocupadas = $N\theta$

Posiciones vacías = $N(1 - \theta)$

Isoterma BET

- Posiciones Equivalentes
- No interacción entre adsorbatos

$$\theta = \frac{n^{\circ} \text{ moléculas adsorbidas}}{n^{\circ} \text{ posiciones adsorción}} \quad 0 \leq \theta \leq \infty$$

Posiciones Ocupadas por j moléculas = s_j

3. Isotermas de Adsorción

Isoterma BET



s_0 : nº posiciones adsorción con 0 moléculas adsorbidas = 4

s_1 : nº posiciones adsorción con 1 molécula adsorbida = 3

s_2 : nº posiciones adsorción con 2 moléculas adsorbidas = 2

s_3 : nº posiciones adsorción con 3 moléculas adsorbidas = 2

s_4 : nº posiciones adsorción con 4 moléculas adsorbidas = 1

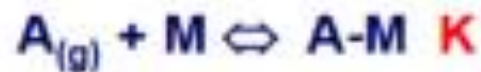
$$\text{nº moléculas adsorbidas} = \sum_{j=0}^{\infty} j s_j$$

$$\text{nº posiciones adsorción} = \sum_{j=0}^{\infty} s_j$$

$$\theta = \frac{\sum_j j s_j}{\sum_j s_j}$$

3. Isotermas de Adsorción

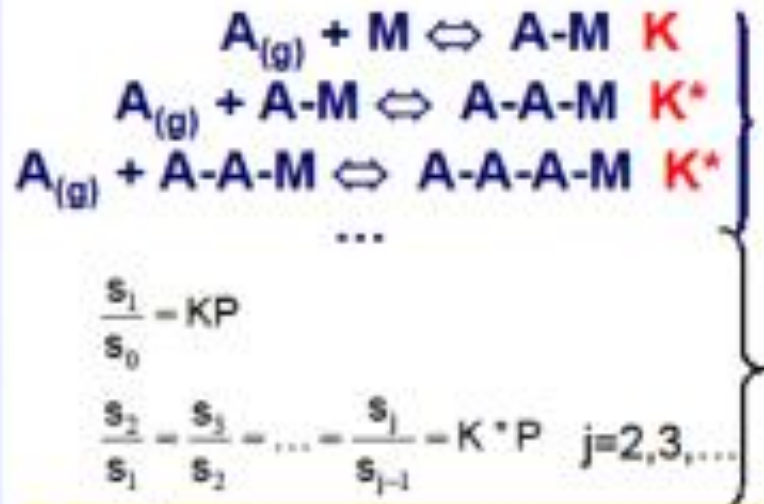
Isoterma Langmuir



$$\frac{N\theta}{N(1-\theta)} = KP$$

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

Isoterma BET



$$\frac{s_1}{s_0} = KP$$

$$\frac{s_2}{s_1} = \frac{s_3}{s_2} = \dots = \frac{s_j}{s_{j-1}} = K^*P \quad j=2,3,\dots$$

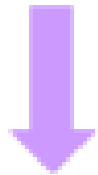
$$\theta = \frac{\sum_j j s_j}{\sum_j s_j} = \frac{KP}{(1-K^*P)(1-K^*P+KP)}$$

$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad \begin{array}{l} c=K/K^* \\ x=K^*P \end{array}$$

3. Isotermas de Adsorción

Isoterma BET

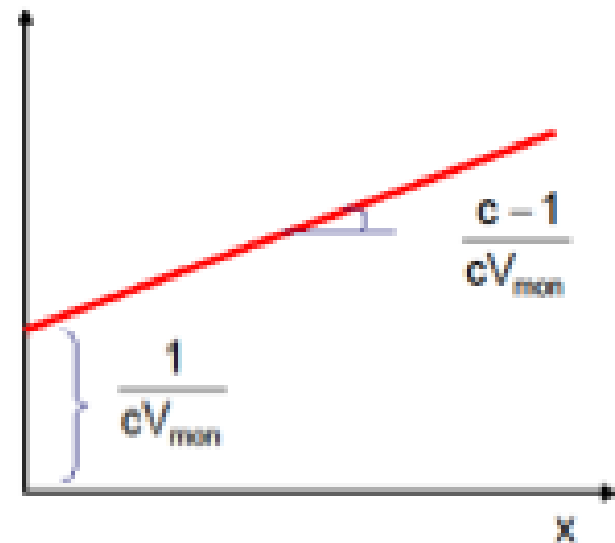
$$\frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)}$$



Linealización

$$\frac{x}{(1-x)V}$$

$$\frac{x}{(1-x)V} = \frac{1}{cV_{\text{mon}}} + \frac{c-1}{cV_{\text{mon}}}x$$

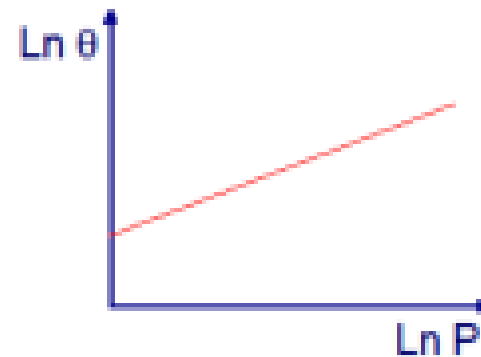


3. Isotermas de Adsorción

Otras Isotermas

i) Isoterma de Freundlich

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



ii) Isoterma de Temkin

$$\theta = A \ln(B \cdot P)$$

