

# **Tema 7. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea**

**Apuntes de Química Física Avanzada  
Departamento de Química Física  
Universitat de València**

## **Parte I**

1. Estructura y composición de superficies sólidas
2. Adsorción de gases sobre sólidos
3. Isotermas de adsorción
4. Velocidad de los procesos superficiales

## **Parte II**

5. Características de los fenómenos catalíticos
6. Mecanismos de catálisis y energía de activación
7. Características de la catálisis heterogénea
8. Etapas de la catálisis heterogénea
9. Mecanismos de catálisis heterogénea
10. Ejemplos de interés industrial

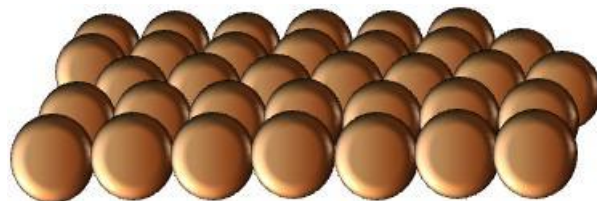
## **Bibliografía Básica**

1. J. Bertrán y J. Núñez (coords), "Química Física II", temas 55 y 56. Ariel Ciencia. 1ª edición.
2. M. Díaz Peña y A. Roig Muntaner, "Química Física", tema 30. Alambra, 1972.
3. P.W. Atkins "Química Física", tema 28. Ediciones Omega, 6ª edición.

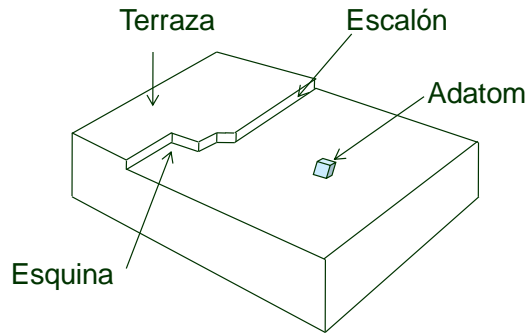
## 1. Introducción: Estructura y Composición de Superficies Sólidas

En el tema anterior nos hemos centrado en los fenómenos de superficie cuando la fase condensada es líquida y la otra fase es, normalmente, gaseosa. En este tema vamos a centrarnos en los fenómenos de superficie cuando la fase condensada es un sólido y la otra es, normalmente, una fase gaseosa.

Antes de comenzar el estudio de estos fenómenos, en concreto la adsorción y la reactividad (catálisis heterogénea) hemos de describir brevemente las superficies sólidas. Estas superficies presentan diferencias importantes respecto a su estructura. Normalmente podemos pensar en la superficie de un sólido como una estructura homogénea donde los átomos ocupan posiciones bien definidas y por tanto se repiten regularmente:



Sin embargo, esto corresponde a una situación ideal muy difícil de conseguir en la práctica. La superficie de un sólido puede estar llena de defectos debido al proceso de crecimiento del cristal o bien a procesos sufridos una vez formado. Estos defectos pueden clasificarse según su topología y la siguiente figura muestra algunos de ellos:



Estos defectos suelen ser importantes en el estudio de los procesos superficiales ya que los átomos implicados en ellos son más reactivos, al tener menos valencias cubiertas que el resto.

Además de sus defectos estructurales, a la hora de acercarnos al estudio de las superficies sólidas hemos de tener en cuenta cuál será la composición que vamos a encontrarnos. En condiciones normales, las partículas de gas bombardean continuamente la superficie del sólido cubriéndola rápidamente. La velocidad de este proceso puede calcularse usando la teoría cinética de gases. Así, el número de colisiones por unidad de área y unidad de tiempo es:

$$z_p = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle = \frac{P}{(2\pi m k_B T)^{1/2}},$$

tomando a 298,15 K el valor de:

$$z_p (\text{cm}^2 \text{s}^{-1}) = 2,034 \times 10^{21} \frac{P(\text{mmHg})}{\sqrt{M(\text{g mol}^{-1})}}$$

Para el aire a 1 atmósfera ( $M = 29 \text{ g mol}^{-1}$ )  $z_p = 3 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , lo que significa que, puesto que  $1 \text{ cm}^2 \approx 10^{15}$  átomos, cada átomo de la superficie es golpeado unas  $10^8$  veces por segundo.

Aun cuando sólo una pequeña fracción de las colisiones conduzca a adsorción, el tiempo que una superficie recién preparada permanece limpia es muy corto.

Una solución para mantener limpia la superficie es utilizar técnicas de vacío.

Mediante un vacío típico, se consiguen presiones de  $\approx 10^{-6}$  mm Hg, lo cual reduce la frecuencia de impacto sobre cada átomo a 1 cada 10 s. Mediante técnicas de ultravacío (UHV, ultra-high vacuum) se pueden alcanzar presiones de  $\approx 10^{-11}$  mm Hg, es decir, un impacto por átomo de superficie cada  $10^6$  s (1 vez cada 10 días). En los aparatos de UHV la muestra se calienta a 200-300 °C durante horas para limpiar la superficie. La muestra puede ser una lámina,

filamento o punta fina. La limpieza puede hacerse también por bombardeo con iones gaseosos acelerados.

## 2. Adsorción de gases sobre sólidos

Cuando una molécula de gas golpea una superficie sólida, puede rebotar o quedar fijada sobre la superficie, es decir, sufrir adsorción. En ese último caso a continuación, la molécula adsorbida puede difundirse (moverse) sobre la superficie, quedarse fija, sufrir una reacción química o disolverse en el interior del sólido (proceso conocido como absorción y del que es un conocido ejemplo el empleo de  $\text{CaCl}_2$  anhidro como desecador: el agua de la atmósfera es adsorbida y a continuación absorbida para formar un hidrato). En este tema vamos a centrar nuestro estudio en el proceso de adsorción y a continuación los procesos de reacción (catálisis heterogénea) que pueden derivarse. Podemos definir el primero de estos procesos como:

- adsorción: proceso de unión de una molécula procedente de otra fase sobre la superficie de un sólido.
- desorción: proceso inverso a la adsorción.

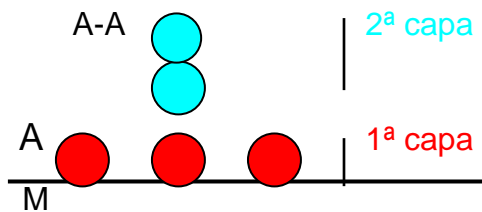
Podemos distinguir dos comportamientos límites de adsorción, fisisorción y quimisorción, aunque es frecuente observar comportamientos intermedios.

Adsorción física o fisisorción: las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals (interacciones dipolares, dispersión y/o inducción). Este hecho define todas las características propias de la fisisorción:

- i) es una interacción débil.
- ii) Es un proceso exotérmico (las fuerzas de van der Waals son atractivas) en el que los calores liberados,  $\Delta H_{\text{ads}}$  (aprox. 20-40 kJ/mol) son semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida.

La energía liberada es adsorbida en forma de vibración por la red del sólido y  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$  se puede medir por el aumento de temperatura de la muestra.

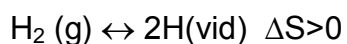
- iii) La molécula fisisorbida mantiene su identidad ya que la energía es insuficiente para romper el enlace aunque su geometría puede estar distorsionada.
- iv) La fisisorción es un proceso no específico ya que las fuerzas que intervienen no lo son y no existe una selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente. En general, los gases muy polarizables son adsorbidos más fácilmente.
- v) La fisisorción se produce en multicapas. Sobre una capa de gas fisisorbida puede adsorberse otra. La  $\Delta H_{\text{ads}}$  para la primera capa viene determinada por las fuerzas entre adsorbente (M) y adsorbato (A), mientras que la  $\Delta H_{\text{ads}}$  para las capas siguientes depende de las interacciones A-A y por tanto es similar a la entalpía de condensación.



Adsorción química o quimisorción: fue propuesta por Langmuir en 1916. En este caso las moléculas de gas se mantienen unidas a la superficie formando un enlace químico fuerte. Este hecho define las características propias de la quimisorción:

- i) se trata de una interacción más fuerte que la fisisorción.
- ii) las entalpías de quimisorción son mucho mayores que las de fisisorción y del orden de las que se liberan en la formación de enlaces químicos,  $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} = - (100-500) \text{ kJ/mol}$ . Si en la quimisorción se produce formación y rotura de enlaces podrían esperarse valores de  $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$  tanto positivos como negativos (al igual que en las reacciones químicas ordinarias). Sin embargo, la quimisorción es exotérmica normalmente. La razón es que un proceso espontáneo requiere  $\Delta G < 0$  y dado que la libertad de traslación del adsorbato se reduce,  $\Delta S$  es menor que cero y necesariamente  $\Delta H$  debe ser menor que cero. Puede haber excepciones si el adsorbato se disocia y/o

tiene una movilidad elevada sobre la superficie. Ejemplo: el H<sub>2</sub> se adsorbe endotérmicamente sobre vidrio ya que aumenta la entropía

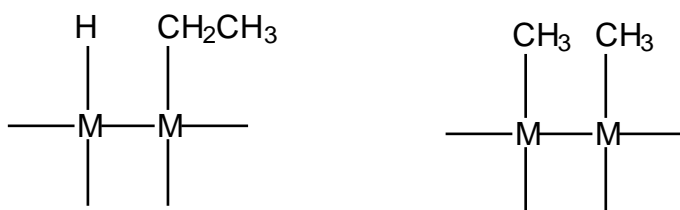


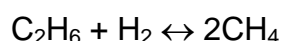
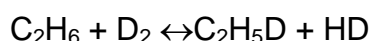
- iii) La quimisorción es específica. Por ejemplo el N<sub>2</sub> es quimiadsorbido a temperatura ambiente sobre Fe, W, Ca y Ti, pero no sobre Ni, Zn, Ag, Cu o Pb. El Au(s) quimisorbe O<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y CO pero no H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> o N<sub>2</sub>.
- iv) Dado que implica la formación de un enlace entre adsorbato y el adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque sólo una capa puede estar quimisorbida puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera.
- v) En general, la quimisorción implica la rotura y formación de enlaces, por lo que la molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura electrónica (enlaces) que en fase gaseosa.

Algunos ejemplos de quimisorción son:

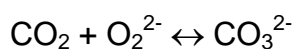
a) H<sub>2</sub> quimisorbido sobre metales: aparecen átomos de H enlazados a átomos metálicos que se pone en evidencia por el hecho de que los metales que quimisorben H<sub>2</sub> catalizan la reacción de intercambio  $\text{H}_2 + \text{D}_2 \leftrightarrow 2\text{HD}$ .

b) La quimisorción del C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> sobre metales se produce a través de la ruptura de un enlace C-H y, en menor extensión, por la rotura del enlace C-C, lo que se comprueba porque estos metales catalizan las reacciones de intercambio y de craqueo.

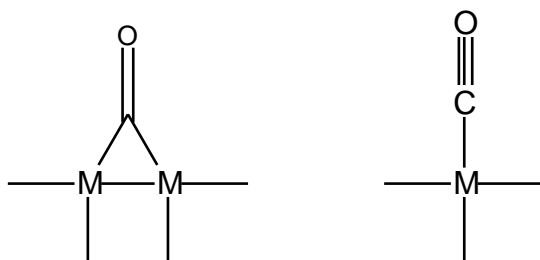




c) La quimisorción de  $\text{CO}_2$  sobre óxidos metálicos se produce por formación de iones carbonato



d) El CO sobre metales puede formar dos tipos de enlace en función de la presión y del metal



Las especies que tienen pares de electrones no compartidos o enlaces múltiples pueden ser quimisorbidas sin disociar, por ejemplo:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

### 3. Isotermas de adsorción

En el caso de los líquidos, la adsorción de una sustancia en la interfase se estudia a través de la variación de la tensión superficial con la concentración de tensioactivo:

$$d\gamma = -\Gamma_{2(1)} d\mu_2 \quad (1)$$

En el caso de los sólidos la tensión superficial no es una magnitud fácilmente determinable. Resulta mucho más sencillo medir directamente la cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada en función de la presión  $P$  del gas en equilibrio con el sólido.

¿Cómo se realiza esta medida experimentalmente?

Por lo dicho al principio del tema la superficie del sólido debe encontrarse inicialmente limpia, para lo que se calienta el sólido en alto vacío. Alternativamente puede evaporarse y recondensar el sólido en alto vacío, bombardear la superficie con iones o romper el cristal sólido en el vacío generando así una superficie limpia. El sólido se introduce entonces en un



recipiente con una cantidad conocida de gas (a través de la presión por ejemplo) y se deja que se alcance el equilibrio.

¿Cómo conocer la cantidad adsorbida?

- por la diferencia de presión del gas en ausencia o presencia de la superficie
- por gravimetría
- desorción en flash: se calienta rápidamente la superficie, desorbiendo el gas y midiendo el aumento de la presión
- mediante trazadores radiactivos
- métodos de flujo: se hace circular un gas y se determina la diferencia entre lo que entra y lo que sale.

Repetiendo el experimento a distintas presiones se obtienen datos de cantidad de gas adsorbido frente a la presión en equilibrio a una temperatura dada. Estos datos de cantidad de gas adsorbido frente a la presión de gas que queda en equilibrio tomados a una misma temperatura constituyen la **Isoterma de adsorción**. En las isotermas de adsorción de sólido se representa la presión de gas en equilibrio (P) en el eje X, mientras que en el eje Y se representa la cantidad adsorbida. Esta magnitud puede darse de diferentes formas:

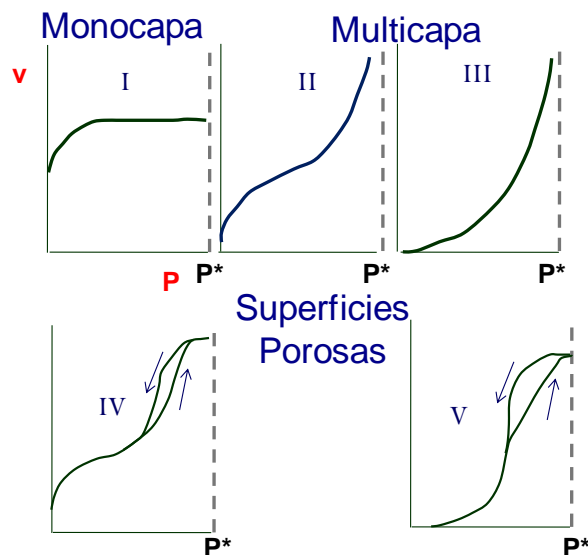
- moles adsorbidos/gramos de adsorbente (n/m).
- Volumen de gas adsorbido/gramos de adsorbente (v), que es proporcional a la cantidad anterior

$$v = \frac{V}{m} = \frac{nRT}{mP} = \frac{RT}{P} \frac{n}{m};$$

(por cuestiones históricas el volumen suele expresarse

como el volumen que ocuparía el gas adsorbido si estuviese en condiciones normales T=273,15 K, P= 1 atm).

Con muy pocas excepciones las isotermas experimentales pueden clasificarse en cinco tipos de acuerdo con S. Brunauer



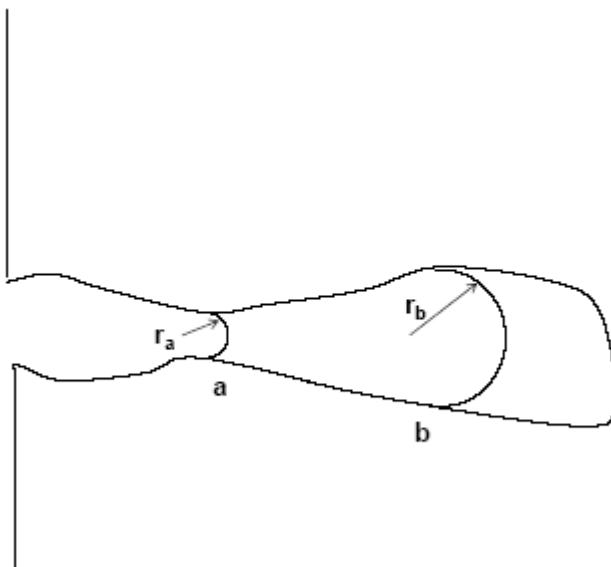
Antes de entrar en la descripción de cada una de ellas, hemos de darnos cuenta que las isothermas se detienen cuando se llega a la presión de vapor ( $P^*$  o  $P^\circ$  en la figura). A esta presión, cualquier pequeño aumento en la cantidad de gas produciría su condensación, aumentando entonces verticalmente la cantidad de gas “adsorbida” sobre el sólido (la presión en equilibrio sería siempre igual).

**Tipo I:** denominado 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.

**Tipo II:** es indicativo 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 de capas). Al seguir aumentando la presión se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de otras más.

**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).

**Tipos IV y V:** corresponde a adsorción en multicapas sobre materiales porosos. Difieren del Tipo 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. Supongamos un capilar según la figura siguiente con un diámetro variable. El sitio donde primeramente aparece la condensación capilar será donde, de acuerdo a la ecuación de Kelvin, el radio sea menor, es decir en **a**. El poro queda taponado, pero al aumentar la presión, este tapón es empujado hacia dentro, se igualan las presiones en todo el capilar y vuelve a aparecer condensación en **a** y en aquellos otros puntos que les corresponda según la ecuación de Kelvin. Este proceso de equilibrio tendrá lugar hasta que el capilar este lleno. En cambio para la desorción el proceso es completamente diferente. Supongamos que el capilar se ha vaciado hasta **a** y tenemos una  $P$  de equilibrio según la ecuación de Kelvin. A esta presión debería haberse ya evaporado el líquido situado en el punto **b**, ya que el radio es mayor. Sin embargo, el sitio por donde puede evaporarse el líquido es por **a**. Pero en **a** la presión de vapor es menor ( $r_a < r_b$ ) y, por consiguiente, no habrá evaporación. Así, hasta que la presión exterior disminuya al valor apropiado no se producirá el vaciado de golpe de todo el capilar. El proceso de desorción no es de equilibrio mientras que el de adsorción si, de ahí la histéresis.

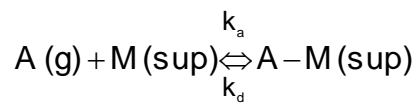


### 3.1. Isotherma de Langmuir

En 1918 I. Langmuir dedujo la isoterma Tipo I empleando un modelo simplificado de la superficie de un sólido:

- La superficie proporciona un cierto número de posiciones para la adsorción y todas son equivalentes
- sólo se adsorbe una molécula sobre cada posición
- su adsorción es independiente de la ocupación de las posiciones vecinas (las moléculas adsorbidas no interaccionan entre si).

El proceso dinámico de adsorción se puede plantear como:



$k_a$ : constante de velocidad para la adsorción

$k_d$ : constante de velocidad para la desorción.

Para expresar el grado de extensión de la adsorción se introduce la fracción de recubrimiento  $\theta$ . Teniendo en cuenta que sobre cada posición sólo puede adsorberse una molécula:

$$\theta = \frac{\text{n}^\circ \text{ moléculas adsorbidas}}{\text{n}^\circ \text{ posiciones adsorción}} = \frac{\text{n}^\circ \text{ posiciones ocupadas}}{\text{n}^\circ \text{ posiciones adsorción (N)}} \quad (2)$$

donde N es el número total de posiciones de adsorción en la superficie.

En un instante t se cumple:

-número de posiciones de adsorción ocupadas =  $\theta N$

-número de posiciones de adsorción libres =  $N - \theta N = N(1 - \theta)$

Si consideramos una cinética de primer orden respecto a cada miembro, se obtiene que la velocidad de adsorción es proporcional al número de colisiones entre las moléculas de la fase gaseosa y las posiciones de adsorción vacías, ya que sólo se forma una monocapa:

$$v_a = k_a P(1 - \theta)N \quad (3)$$

La velocidad de desorción será proporcional al número de moléculas adsorbidas

$$v_d = k_d N\theta \quad (4)$$

Las dos velocidades se igualan al llegar al equilibrio, de donde se obtiene:

$$k_a P N(1 - \theta) = k_d N\theta \quad (5)$$

$$k_a P - k_a P \theta = k_d \theta \quad (6)$$

Si despejamos la fracción de recubrimiento:

$$\theta = \frac{k_a P}{k_d + k_a P} \quad (7)$$

Definiendo la constante de equilibrio como  $K = k_a/k_d$  se obtiene la **isoterma de Langmuir**:

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \quad (8)$$

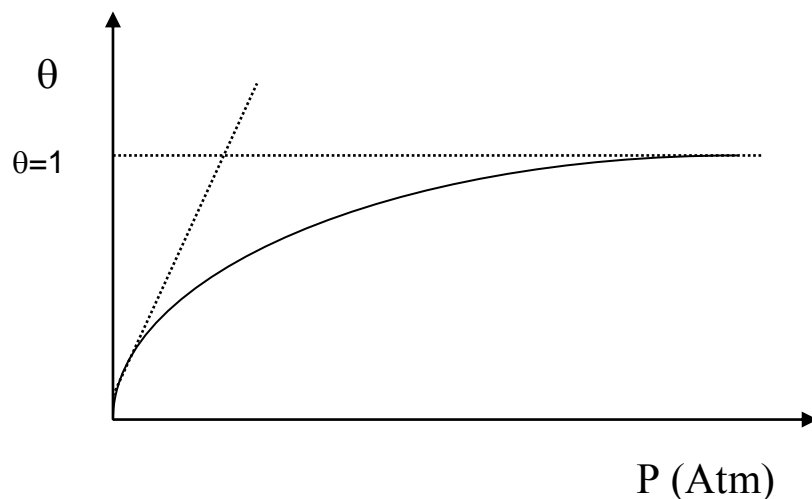
Alternativamente, esta expresión puede deducirse a partir del equilibrio entre productos (posiciones ocupadas) y reactivos (posiciones libres y moléculas en fase gas):

$$K = \frac{N\theta}{N(1-\theta)P} \quad (9)$$

que, reordenando, conduce a la expresión anterior (8).

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 esta sobresaturada, es decir, cubre totalmente la superficie:

$$\theta = \frac{V}{V_{\text{mon}}}$$



En función de la presión se obtiene:

- P=0       $\longrightarrow$        $\theta = 0$
- P ↓       $\longrightarrow$        $\theta \approx KP$
- P ↑       $\longrightarrow$        $\theta \rightarrow 1$

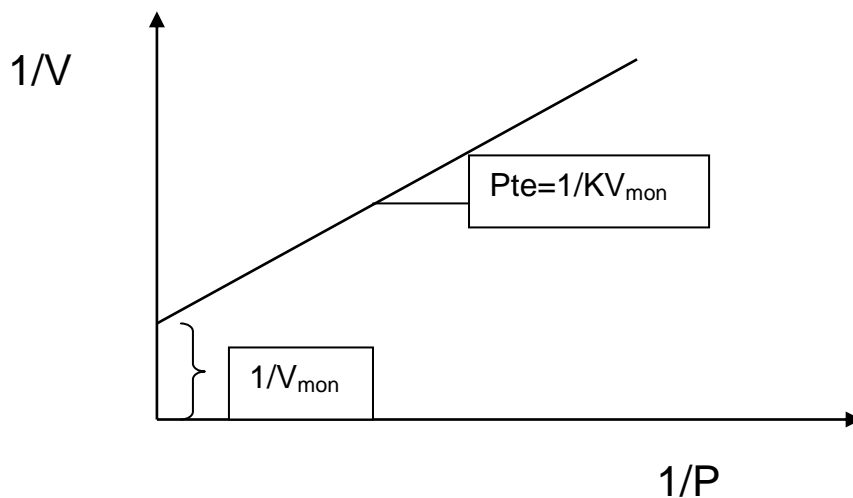
La isoterma de Langmuir puede linealizarse para comprobar más fácilmente si el comportamiento experimental se ajusta a esta expresión:

$$\theta = \frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{KP}{1 + KP} \quad (10)$$

Dando la vuelta a la ecuación y multiplicando por  $V_{\text{mon}}$  se obtiene:

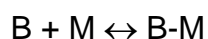
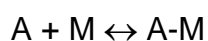
$$\frac{1}{V} = \frac{1}{KV_{\text{mon}}P} + \frac{1}{V_{\text{mon}}} \quad (11)$$

Es decir, al representar  $1/V$  frente a  $1/P$  la ordenada en el origen nos da  $1/V_{\text{mon}}$  y la pendiente  $1/(KV_{\text{mon}})$  tal como se muestra en la siguiente figura.



### Extensiones de la Isoterma de Langmuir

i) Adsorción competitiva entre dos gases A y B:



Cuando dos gases compiten por los mismos centros de adsorción, entonces hemos de resolver los dos equilibrios simultáneamente para obtener las

fracciones de recubrimiento del gas A ( $\theta_A$ ) y del gas B ( $\theta_B$ ) 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  $1-\theta_A-\theta_B$ , podemos escribir los equilibrios como:

$$K_A = \frac{N\theta_A}{N(1-\theta_A-\theta_B)P_A} \quad (12)$$

$$K_B = \frac{N\theta_B}{N(1-\theta_A-\theta_B)P_B} \quad (13)$$

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

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (14)$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (15)$$

- ii) Adsorción disociativa: cuando un gas se disocia al quimiadsorberse entonces necesitamos 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.

$$v_a = k_a P [N(1-\theta)]^2 \quad (16)$$

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:

$$v_d = k_d (N\theta)^2 \quad (17)$$

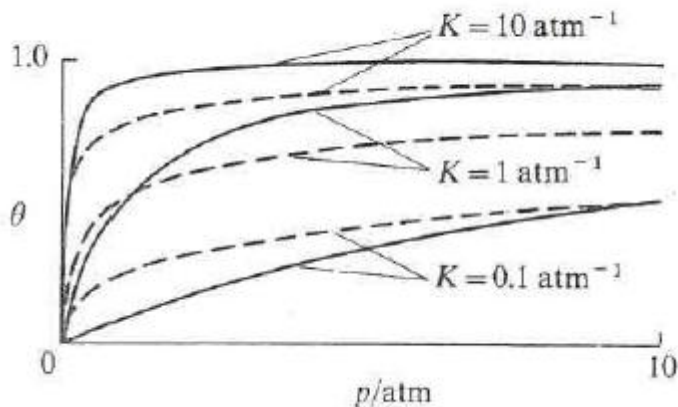
en el equilibrio:  $v_a = v_d$

$$k_d N^2 \theta^2 = k_a N^2 (1-\theta)^2$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} = (KP)^{1/2} \quad (18)$$

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

Las curvas correspondientes a las isothermas de Langmuir con y sin disociación son muy similares. El recubrimiento se acerca a 1 con la presión, más lentamente en el caso de adsorción disociativa, como se observa en la siguiente figura donde se representa la isoterma de Langmuir con disociación (línea discontinua) y sin disociación (línea continua) para distintas temperaturas y por tanto valores de K.



### Efecto de la temperatura sobre el equilibrio de adsorción

Una vez deducido el modelo de la isoterma de Langmuir para la adsorción en monocapa, podemos discutir, desde diferentes puntos de vista, cuál es el efecto de la temperatura sobre dicho equilibrio.

- Dado que  $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} < 0$ , según el principio de Le Chatelier, al aumentar la temperatura el equilibrio se desplaza hacia los reactivos disminuyendo  $\theta$ .
- A nivel molecular significa que a medida que aumenta la temperatura, aumenta la movilidad de las moléculas adsorbidas sobre la superficie del sólido, con lo cual aumenta la probabilidad de que escapen de esta superficie.
- También se puede razonar con la ecuación de Van't Hoff que nos da la variación de la constante de equilibrio con la temperatura como:



$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2}$ . En el caso en el que la reacción es una adsorción, la

ecuación de Van't Hoff se particulariza como:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_\theta = \frac{\Delta H_{\text{ads}}^0}{RT^2} \quad (19)$$

Si, como es habitual,  $\Delta H_{\text{ads}}^0 < 0$  al aumentar la temperatura la constante de equilibrio disminuye.

¿Cómo se puede determinar  $\Delta H_{\text{ads}}^0$  utilizando la isoterma de Langmuir?

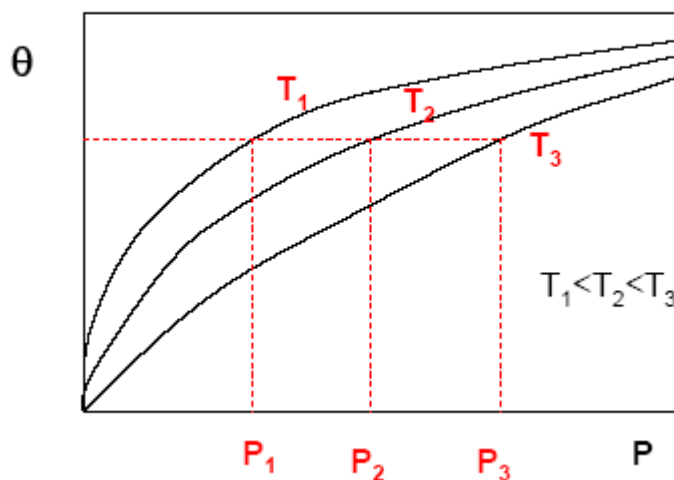
$KP = \frac{\theta}{1-\theta}$  y tomando logaritmos,  $\ln K + \ln P = \ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)$ . Si mantenemos  $\theta$

constante y variamos la temperatura, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_\theta + \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_\theta = 0 \quad (20)$$

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_\theta = -\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_\theta = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}^0}{RT^2} \quad (21)$$

De acuerdo con esta última expresión, podemos determinar la entalpía de adsorción isostérica (con grado de recubrimiento constante) midiendo la presión necesaria para alcanzar un cierto grado de recubrimiento a distintas temperaturas, tal y como se indica esquemáticamente en la siguiente figura.



A medida que aumenta la temperatura, si la adsorción es exotérmica, hará falta una presión mayor para conseguir un mismo grado de recubrimiento. De esta gráfica podemos ir tomando parejas de valores  $(P, T)_\theta$ . Como:

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial 1/T}\right)_\theta = -T^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_\theta = \frac{\Delta H_{\text{ads}}^\circ}{R} \quad (22)$$

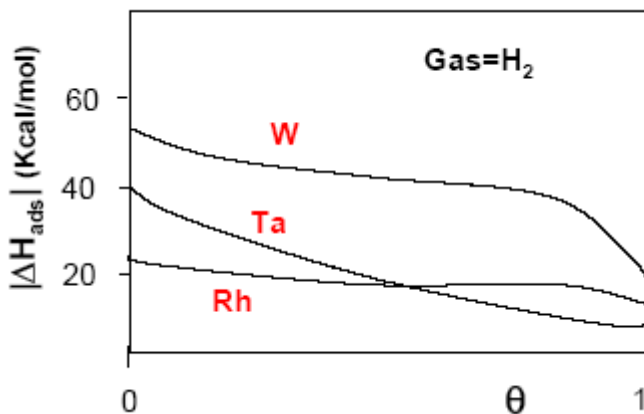
Si  $\Delta H_{\text{ads}}^\circ$  es constante la representación de  $\ln P$  frente a  $1/T$  debe dar una línea recta cuya pendiente es  $\Delta H_{\text{ads}}^\circ / R$ .

### Limitaciones en la isoterma de Langmuir

Las suposiciones usadas en la deducción de Langmuir no son completamente verdaderas:

- las posiciones de adsorción no son totalmente equivalentes, en la superficie aparecen bordes, esquinas,... Se ocuparán primero aquellas posiciones que den lugar a la formación de un enlace más estable.
- Las interacciones entre las moléculas adsorbidas pueden ser significativas, influyendo el grado de ocupación sobre la afinidad entre adsorbato y adsorbente.

Como consecuencia de los dos puntos anteriores la entalpía de adsorción disminuirá a medida que  $\theta$  aumenta ya que primero se ocupan las posiciones de mayor energía de enlace y también a que a medida que la superficie se llena aumentan las repulsiones entre especies adsorbidas. Por lo tanto, la entalpía de adsorción no será constante, tal y como muestran las mediciones experimentales que aparecen en la siguiente figura:



- puede existir movilidad de las moléculas adsorbidas a lo largo de la superficie, dando lugar a la ocupación de posiciones distintas.
- Sobre la monocapa quimisorbida pueden formarse otras capas de fisisorción.

### 3.2. Isoterma BET

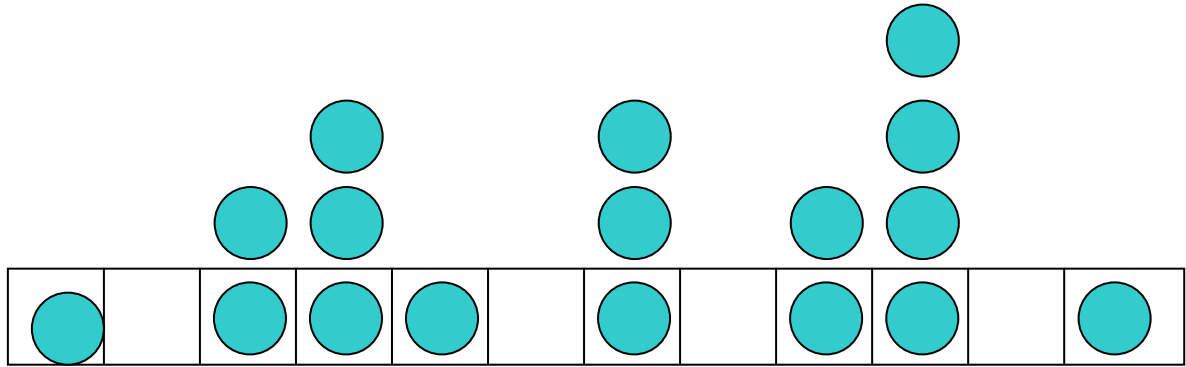
La isoterma de Langmuir ignora la posibilidad de formación de capas de fisisorción sobre la inicial, motivo por el que se llega a una saturación de la superficie a presiones altas. Si se admite la posibilidad de formación de multicapas, el crecimiento sería indefinido hasta producirse la condensación del gas.

La isoterma mas usada para analizar la adsorción en multicapas se debe a S. Brunauer, P. Emmett y E. Teller (1938) denominada isoterma BET.

Para su deducción se parte de tres supuestos:

- i) todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes
- ii) la capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.
- iii) Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera.

El objetivo es calcular la relación entre el número total de moléculas adsorbidas ( $n$ ) y el número total de centros de adsorción ( $n_0$ ). A diferencia de la isoterma de Langmuir, ahora el número de moléculas adsorbidas no coincide con el de posiciones ocupadas, ya que puede haber posiciones con más de una molécula. El grado de recubrimiento ya no valdrá entre 0 y 1 sino entre 0 e infinito. Para su cálculo, de forma equivalente a la deducción de la isoterma de Langmuir, se establece la condición de equilibrio para cada una de las capas formadas, definiendo el número de posiciones de adsorción con  $j$  moléculas adsorbidas ( $s_j$ ). Veamos el siguiente ejemplo:



En este caso tenemos:

$s_0$ =número de posiciones de adsorción con 0 moléculas adsorbidas=4

$s_1$ =número de posiciones de adsorción con 1 moléculas adsorbidas=3

$s_2$ =número de posiciones de adsorción con 2 moléculas adsorbidas=2

$s_3$ =número de posiciones de adsorción con 3 moléculas adsorbidas=2

$s_4$ =número de posiciones de adsorción con 4 moléculas adsorbidas=1

En base a los valores de  $s_j$  podemos calcular  $n$  y  $n_0$ :

$$n = \sum_{j=0}^{\infty} j s_j = 0 \times 4 + 1 \times 3 + 2 \times 2 + 3 \times 2 + 4 \times 1 = 17 \quad (23)$$

$$n_0 = \sum_{j=0}^{\infty} s_j = 4 + 3 + 2 + 2 + 1 = 12 \quad (24)$$

Los valores de las  $s_j$  pueden relacionarse entre sí estableciendo la condición de equilibrio entre posiciones de adsorción con un número diferente de moléculas adsorbidas. Para el caso de posiciones vacantes ( $s_0$ ) y posiciones con una única molécula ( $s_1$ ) esta condición de equilibrio viene dada por la isoterma de Langmuir:

$$\frac{s_1}{s_0} = \frac{N\theta}{N(1-\theta)} = KP \quad (25)$$

La teoría de BET extiende esta relación postulando entre posiciones con  $j-1$  y  $j$  moléculas adsorbidas, siendo la constante de equilibrio  $K^*$  para todo valor de  $j > 1$ :

$$\frac{s_j}{s_{j-1}} = K^* P \quad \text{para } j = 2, 3, \dots \quad (26)$$

Mediante el uso de esta ecuación y la anterior podemos relacionar cualquier  $s_j$  con el número de posiciones vacantes  $s_0$ :

$$s_j = K * P s_{j-1} = (K * P)^2 s_{j-2} = (K * P)^{j-1} s_1 = KP(K * P)^{j-1} s_0 \quad (27)$$

Si llamamos  $c=K/K^*$  (valor que dependerá únicamente de la temperatura) y  $x=K*P$ , la relación anterior queda como:

$$s_j = c s_0 x^j \quad (28)$$

De esta manera ya estamos en disposición de evaluar el número total de moléculas adsorbidas y el número de posiciones de adsorción:

$$n = \sum_{j=0}^{\infty} j s_j = c s_0 \sum_{j=0}^{\infty} j x^j \quad (29)$$

$$n_0 = \sum_{j=0}^{\infty} s_j = s_0 + \sum_{j=1}^{\infty} s_j = s_0 + c s_0 \sum_{j=1}^{\infty} x^j \quad (30)$$

En estas expresiones aparecen dos series matemáticas convergentes cuyo valor es:

$$\sum_{j=0}^{\infty} j x^j = \frac{x}{(1-x)^2}; \quad \sum_{j=1}^{\infty} x^j = \frac{x}{1-x} \quad (31)$$

quedando entonces:

$$n = \frac{c s_0 x}{(1-x)^2}; \quad n_0 = s_0 + \frac{c s_0 x}{(1-x)} \quad (32)$$

La relación entre moléculas adsorbidas y posiciones de adsorción será por lo tanto el grado de recubrimiento  $\theta$ :

$$\frac{n}{n_0} = \frac{c s_0 x / (1-x)^2}{(s_0(1-x) + c s_0 x) / (1-x)} = \frac{c x}{(1-x)(1-x + c x)} \quad (33)$$

En esta expresión, el número total de moléculas adsorbidas ( $n$ ) es proporcional al volumen de gas adsorbido ( $V$ ) y el número de posiciones de adsorción ( $n_0$ ) es proporcional al volumen de gas necesario para completar la primera monocapa ( $V_{\text{mon}}$ ), por lo que la isoterma BET normalmente se expresa de la forma:

$$\frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{c x}{(1-x)(1-x + c x)} \quad (33a)$$

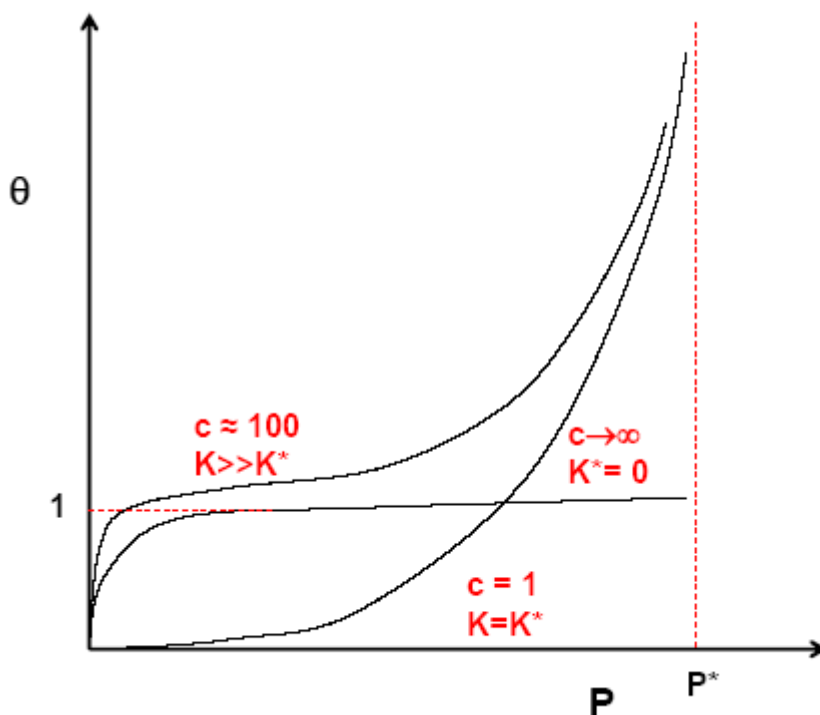
Esta fórmula puede expresarse también en función de  $P$ ,  $K$  y  $K^*$ , quedando:

$$\frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{KP}{(1-K^*P)(1-K^*P+KP)} \quad (33b)$$

Para completar la deducción de la isoterma BET nos queda encontrar una expresión para  $x=K^*P$ . Para ello debemos recordar que en el límite de una adsorción en una capa de  $j$  muy elevado, el proceso de adsorción es totalmente asimilable a la condensación del gas. Es decir, para las capas muy alejadas de la superficie del sólido podemos considerar el equilibrio de adsorción como un equilibrio vapor  $\leftrightarrow$  líquido:

$A(g) + (A_{j-1})_{(ads)} \leftrightarrow (A_j)_{(ads)}$  si  $j$  es muy alto es prácticamente lo mismo que  $A(g) \leftrightarrow A(l)$  cuya constante de equilibrio sería simplemente  $1/P^*$ , siendo  $P^*$  la presión de vapor del líquido puro. Así pues podemos considerar que  $K^*$  (puesto que hemos supuesto que después de la primera monocapa todas son equivalentes) es igual a la inversa de la presión de vapor:

$$x = K^*P = \frac{P}{P^*} \quad (34)$$



En la figura puede observarse como depende la forma de la isoterma con el valor de la concentración para distintos valores de  $c$ . Si la constante de formación de las capas por encima de la primera es cero, entonces la isoterma

BET se reduce a una isoterma de Langmuir, tal y como aparece en la figura para  $c \rightarrow \infty$ . esta curva es la *isoterma de tipo I*. Un valor grande de  $c$  indica que la constante de formación de la primera monocapa es mucho mayor que la constante del resto y por lo tanto el proceso viene dominado por este proceso. Una vez formada la primera capa empieza a notarse la formación del resto (curva con  $c \approx 100$ ). Esta curva corresponde a la *isoterma de tipo II*. Si  $c = 1$  todas las capas tienen una misma constante de formación. En este caso, la formación de todas las capas avanza gradualmente y la curva corresponde a las *isotermas de tipo III*. Hay que señalar que el caso  $c < 1$  ( $K^* > K$ ) no tiene sentido pues en este caso las moléculas de adsorbato tendrían mayor afinidad entre sí que con la superficie y no se producirá la adsorción.

### 3.3. Otras isotermas

Las isotermas de Langmuir y BET obtenidas anteriormente se derivan a partir de modelos teóricos. Alternativamente, es posible encontrar funciones matemáticas que ajusten a los datos experimentales para después investigar la base física de este ajuste.

- i) una de las isotermas empíricas más utilizadas es la propuesta por Freundlich a finales del siglo XIX:

$$\theta = kP^{1/n} \quad (35)$$

Se puede derivar teóricamente una expresión de este tipo suponiendo que la superficie contiene diferentes tipos de centros de adsorción. Los parámetros de ajuste  $k$  y  $n$  (normalmente entre 1 y 10) son constantes. Se pueden obtener del ajuste lineal de la expresión en forma logarítmica  $\ln\theta = \ln k + (1/n)\ln P$ . La representación de  $\ln\theta$  frente a  $\ln P$  permite obtener  $n$  de la pendiente y  $k$  de la ordenada en el origen.

Esta isoterma no es válida para presiones altas pero es más precisa que la de Langmuir a presiones intermedias. Se utiliza para describir la adsorción de solutos sobre sólidos.

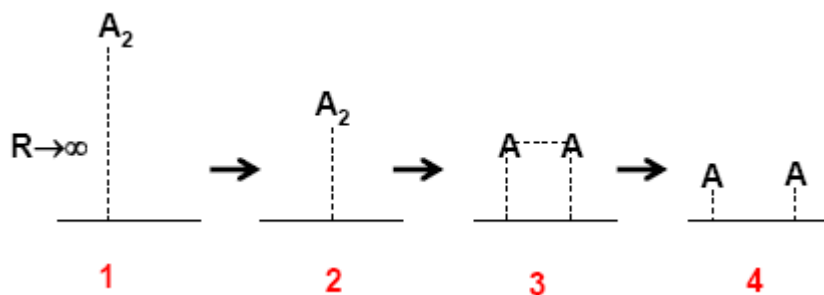
ii) La isoterma de Temkin

$$\theta = A \ln(BP) \quad (36)$$

donde A y B son dos constantes empíricas. Se utiliza para sistemas cuya entalpía de adsorción decrece linealmente con  $\theta$ , factor que no se tiene en cuenta en las isotermas de Langmuir. La representación lineal,  $\theta$  frente  $\ln P$  ( $\theta = A \ln B + A \ln P$ ) permite obtener A de la pendiente y B de la ordenada en el origen.

## 4. Velocidad de procesos superficiales

Para estudiar la velocidad a la que ocurren los procesos de adsorción y desorción podemos utilizar el concepto de superficie de energía potencial. La energía del estado de transición es una magnitud clave para conocer la energía de activación de un proceso y por lo tanto su velocidad. En este caso, la coordenada de reacción puede ser la distancia a la superficie de la molécula que va a adsorberse. Vamos a suponer un proceso de adsorción lo más completo posible: una molécula  $A_2$  que puede sufrir fisisorción y también quimisorción disociativa sobre la superficie,  $A_2(g) \rightleftharpoons 2A(ads)$ , y estudiemos como puede variar la energía potencial de la molécula a medida que se aproxima a la superficie.

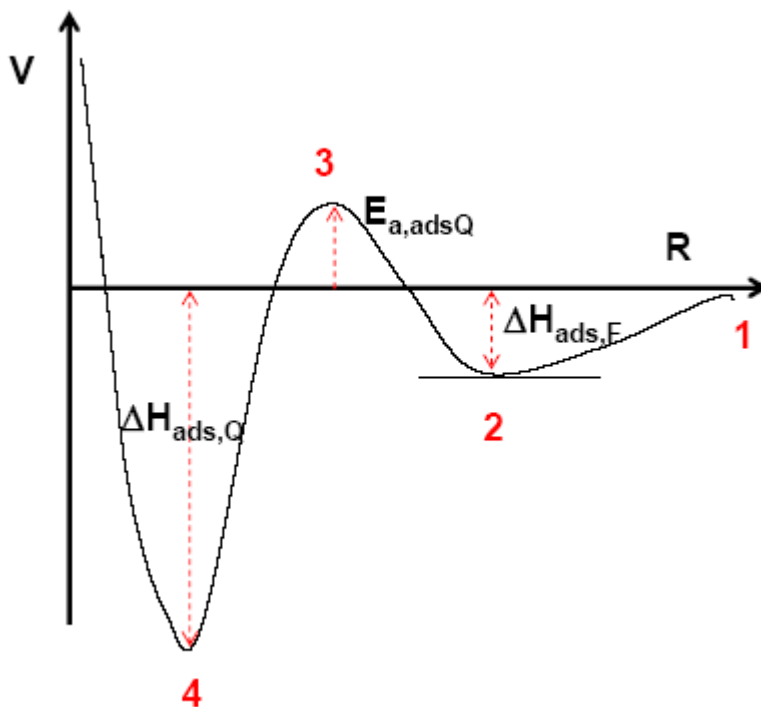


Nuestro punto de partida es la molécula en estado gaseoso, es decir, a una distancia infinita de la superficie. Esta situación (estructura 1) será nuestro origen de energías. A medida que la molécula  $A_2$  se aproxima a la superficie



disminuye la energía potencial debido a las fuerzas de Van der Waals (siempre atractivas) hasta que se alcanza un mínimo de energía correspondiente a la fisisorción (estructura 2). Este mínimo de energía tendrá una energía menor que el punto de partida pero el pozo será poco profundo. A partir de esta estructura, si queremos alcanzar la estructura correspondiente a la quimisorción (estructura 4) debemos pasar por una estructura de transición donde comience a romperse el enlace A-A y a formarse los enlaces con la superficie. Esta es la estructura 3. A partir de ella la energía comenzaría a bajar a medida que nos acercamos a la superficie hasta llegar al mínimo de quimisorción (estructura 4), mínimo significativamente más profundo que el anterior.

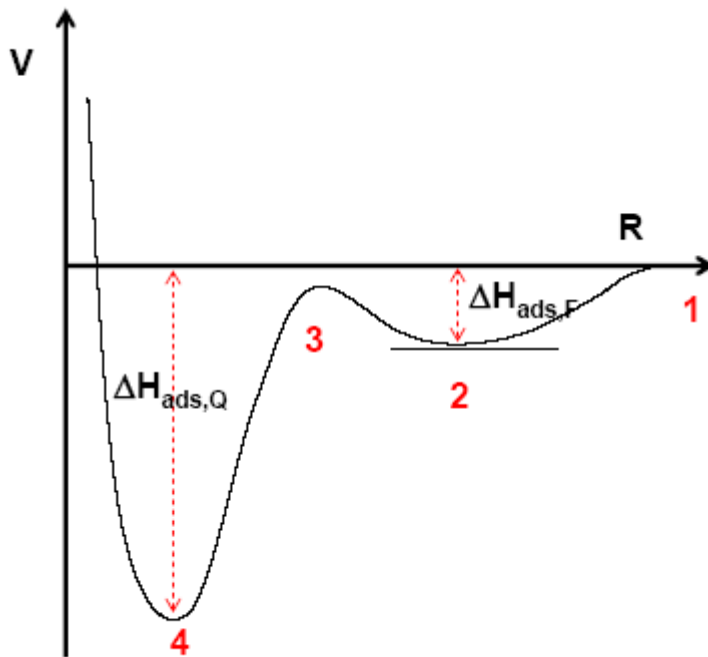
Una representación esquemática de la energía potencial en función de la distancia a la superficie para el proceso que acabamos de describir aparece en la siguiente figura:



En esta figura aparecen representadas las entalpías de adsorción física (ads, F) y química (ads, Q) junto a la energía de activación del proceso de quimiadsorción. El proceso de fisisorción es no activado (no tiene energía de activación) pues en él sólo se ponen en juego fuerzas atractivas. Entre el

mínimo de fisisorción y el de quimisorción existe, por tanto, una barrera de energía. Entre dos mínimos debe de haber un máximo. En el caso representado, el máximo de esta barrera queda por encima de la energía de la molécula situada a distancia infinito de la superficie y por lo tanto tenemos una cierta energía de activación para la quimisorción.

Alternativamente, este máximo (estructura 3) puede quedar por debajo de la energía de la molécula situada a distancia infinito de la superficie. En este segundo caso tendríamos un proceso no activado (sin energía de activación) y por lo tanto muy rápido. En la siguiente figura se da una representación esquemática de la superficie de energía potencial para una quimisorción sin energía de activación.

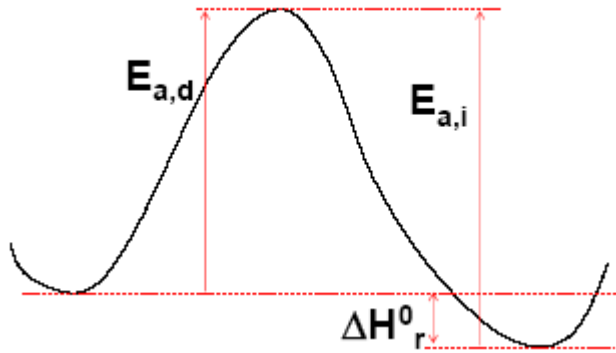


Resumiendo, podemos decir que:

- la fisisorción es un proceso rápido, normalmente sin energía de activación.
- La quimisorción puede ser: a) rápida si  $E_a$  es pequeña o cero (en ese caso la velocidad no depende significativamente de la temperatura); b) lenta si  $E_a$  es grande, la velocidad aumenta con la temperatura.

En general, para cualquier reacción existe una relación entre las energías de activación del proceso directo e inverso:

$$\Delta H_r^\circ = E_{a,d} - E_{a,i}$$



Así pues, para la adsorción podríamos escribir:  $\Delta H_{ads}^\circ = E_{a,ads} - E_{a,des}$ , siendo  $E_{a,des}$  la energía de activación de l proceso de desorción. Por lo tanto:

$$E_{a,des} = E_{a,ads} - \Delta H_{ads}^\circ \quad (37)$$

Como la adsorción (física y química) es normalmente exotérmica,  $E_{a,des} \geq E_{a,ads}$ ; es decir, la constate de velocidad de desorción de una partícula será menor que la de adsorción. Para una adsorción con energía de activación nula:

$$E_{a,des} = -\Delta H_{ads}^\circ$$

La desorción será por tanto, un proceso con una cierta energía de activación. Para una partícula fisisorbida, la energía de activación de la desorción será pequeña ya que el pozo de energía potencial no es muy profundo.

La cinética de desorción puede estudiarse por experimentos de desorción térmica. A medida que T aumenta, aumenta la velocidad de desorción, apareciendo bruscos aumentos de velocidad cuando la energía térmica de las moléculas adsorbidas es mayor que la energía de activación de la desorción. Si aparecen varios picos indica la presencia de diferentes posiciones de adsorción, con diferentes entalpías de adsorción. La siguiente figura, donde se representa la velocidad de desorción de H<sub>2</sub> en una superficie 100 de W frente a

la temperatura, es un claro ejemplo de este tipo de comportamiento. El análisis de los datos permite diferenciar hasta tres posiciones de adsorción distintas.

