

## ISOTERMA DE ADSORCIÓN POLIMOLECULAR

Rolando Roque Malherbe

Centro Nacional de Investigaciones Científicas

La Habana, Cuba

Se propone un método de cálculo de isotermas de adsorción polimolecular, para sólidos abiertos o de poros grandes, el cual es flexible en cuanto al tipo de interacción adsorbato-adsorbente.

Los presupuestos fundamentales en que se basa el método son los siguientes:

1. Sea la capa adsorbida considerada como en el modelo de Polanyi (1) y Frenkel-Halsey-Hill (2 - 4), como una capa fina de líquido en el campo de atracción del adsorbato.
2. En este caso, la tensión superficial del líquido tendrá dos componentes:
  - a)  $\sigma_0$  la tensión superficial del líquido fuera del campo del adsorbato
  - b)  $\sigma(Z)$  la tensión superficial adicional provocada por

el campo de la atracción del sólido, siendo  $z$  el ancho de la capa adsorbida.

Así, la tensión superficial total será:

(1)  $\sigma = \sigma_0 + \sigma(Z)$  ya que si se interpreta la tensión superficial como el trabajo que tiene que realizarse para crear la unidad de área de superficie, este trabajo es igual al trabajo que es necesario hacer contra las fuerzas de atracción para llevar a una molécula de la masa del líquido a la superficie de este; de esta forma aquí tendremos las fuerzas de atracción del líquido que dan lugar a  $\sigma_0$  y la fuerza de atracción del sólido que dan lugar a  $\sigma(Z)$ .

Para determinar  $\sigma(Z)$  se tomará el siguiente modelo: se supone que el potencial de adsorción en la superficie de la capa adsorbida viene dado por:

(2)  $V = F(Z)$  donde  $Z$  es la distancia de la superficie del sólido a la superficie del líquido. Entonces la fuerza de adsorción será:

$$(3) F(Z) = - \frac{dV}{dZ}$$

Definiendo  $\sigma(Z)$  como el trabajo necesario para formar la unidad de área de superficie contra las fuerzas de adsorción y suponiendo que estas fuerzas actúan sobre una molécula a una distancia  $\tau$  desde la masa del sólido a la superficie, formando un área "a" de superficie al salir a esta tendremos que:

$$(4) \sigma(Z) = \int_Z^{Z_2} F(Z) \frac{dZ}{a} = \frac{F(\bar{Z}) \tau}{a} \quad \bar{Z} = \frac{Z_1 + Z_2}{2}$$

$$\tau = Z_2 - Z_1$$

lo cual es un modelo aproximado del proceso de formación de superficie en un líquido, siendo válida la aproximación de tomar  $F(Z)$  constante pues  $\tau$  es aproximadamente un diámetro molecular.

Ahora, la presión superficial  $\Pi$  se define (5) como:

$\Pi = \sigma_s - \sigma$  donde  $\sigma_s$  es la tensión superficial del sólido y  $\sigma$  la tensión superficial del líquido.

$$(5) \Pi = \sigma_s - \sigma_0 - \frac{F(Z) \tau}{a}$$

y la ecuación de adsorción de Gibbs viene dada por:

$$(6) d\Pi = RT \Gamma d \ln P$$

donde  $\Gamma$  es la magnitud de adsorción de Gibbs,  $P$  la presión de equilibrio y  $T$  la temperatura absoluta.

De la ecuación (5) queda que:

$$d\Pi = - \frac{\tau}{a} d F(Z)$$

$$\text{de donde } - \frac{\tau}{a} = d F(Z) = RT \Gamma \int_P^{P_0} d \ln P$$

y donde  $P$  es la presión de equilibrio de adsorción,  $P_0$  la presión de vapor saturado.

$$\frac{\tau}{a} F(Z) = RT \Gamma \ln P_0/P$$

Ahora,

$$\Gamma = \frac{\text{Número de moles adsorbidos}}{\text{Área del sólido}}$$

$$Z = \frac{\text{Número de moles adsorbidos}}{\text{Número de moles que tiene una monocapa}} \cdot d$$

$$\text{Área del sólido} = \left( \frac{\text{Número de moles que tiene una monocapa}}{\text{Área de una mole}} \right) \left( \text{Área adsorbida} \right)$$

donde d es el diámetro de una molécula adsorbida. Así,

$$\Gamma = \frac{N_a}{N_s \cdot A} \quad Z = \frac{N_a}{N_s} \cdot d$$

Como:

$$F(Z) = \frac{K}{Z^n} \quad \text{en general} \quad \text{si } Z \gg d$$

$$\frac{K_0}{Z^n} = RT \ln(P_0/P) \quad \text{y} \quad K_0 = \frac{K \Gamma}{a}$$

$$\left( \frac{N_a}{N_s} \right)^n \frac{1}{A} = RT \frac{N_a}{N_s A} \ln(P_0/P)$$

quedando la ecuación de la isoterma como:

$$\frac{C}{N_a^{n+1}} = \ln(P_0/P)$$

con:

$$C = \frac{K_0 (N_s)^{n+1} A}{d^n R T}$$

BIBLIOGRAFÍA

1. Polanyi, M.  
Verb. Deustch. Phys. Ges. 15, 55 (1916)
2. Frenkel, J.  
Kinetic Theory of liquids, Clarendon Press Oxford (1946)
3. Halsey, G.D.  
J. Chem. Phys. 16, 931 (1948)
4. Hill, T.  
J. Chem. Phys. 17, 590 (1949)
5. Ross, S.; J.P. Olivier  
On Physical Adsorption, Interscience Pub. Co., N. York, (1964) pag 5

Recibido 29. 3.83