

Modelo para describir la adsorción molecular en Zeolitas

J. de la Cruz, C.Rodríguez y R.Roque

RESUMEN

Para la descripción cuasimicroscópica de la adsorción molecular en Zeolitas se propone una variante del modelo del gas en la red. Se calculan los niveles de energía de las moléculas dentro de la Zeolita, el recubrimiento y el calor de adsorción como funciones de la temperatura y la presión.

ABSTRACT

For the quasimicroscopic description of the molecular adsorption in Zeolite a variant of the lattice gas is proposed. Energy levels of the molecule inside the zeolite, the cover and the adsorption heat as function of temperature and pressure are calculated.

I. INTRODUCCIÓN

El estudio de la adsorción y difusión molecular en Zeolitas presenta interés creciente debido a su amplia aplicación técnica [1-4].

En la Zeolita tenemos un arreglo tridimensional de microporos conectados entre sí, con tamaños de 10^{-9} a 10^{-10} m. (1 a 10Å°), donde puede ocurrir la adsorción física, en muchas capas, de moléculas suficientemente pequeñas, a partir de una fase gaseosa o líquida. Esos microporos son típicos de la estructura cristalina de algunos aluminosilicatos de elementos alcalinos, y en las Zeolitas sintéticas, forman un sistema periódico de cavidades idénticas, cada una con varios centros de adsorción.

II. MODELO

Para la descripción cuántico-estadística de la adsorción molecular en Zeolitas se propone un modelo basado en el siguiente hamiltoniano $\hat{H} = H_0 + H_I$

$$\hat{H}_0 = -\epsilon \sum_{i,\alpha} \hat{n}_{i\alpha} + t \sum_{\substack{i \\ \alpha \neq \beta}} \hat{a}_{i\alpha}^+ \hat{a}_{i\beta} + J \sum_{i,\alpha} \sum_{j=1}^z \hat{a}_{i\alpha}^+ \hat{a}_{j\beta}$$

$$\hat{H}_I = \frac{U}{2} \sum_i \hat{n}_{i\alpha} \hat{n}_{i\beta} ; \hat{n}_{i\alpha} = \hat{a}_{i\alpha}^+ \hat{a}_{i\alpha}$$

$$i = 1, \dots, N ; \alpha = 1, \dots, N_m$$

La Zeolita es considerada (ver Fig.1) como un arreglo periódico tridimensional de N cavidades idénticas "i" centradas en "Ri", conteniendo cada una Nm sitios idénticos "α" donde una molécula puede ser adsorbida con una energía de enlace "ε". El segundo y tercer término de \hat{H}_0 describen las transiciones de las moléculas entre sitios de la misma cavidad y entre cavidades vecinas inmediatas respectivamente, las interacciones laterales (Van der Waals) entre moléculas en la misma cavidad se incluyen en H_I .

Los símbolos $\hat{a}_{i\alpha}^+$, $\hat{a}_{i\alpha}$ representan respectivamente los operadores de creación y aniquilación de Pauli para la adsorción o desorción de una molécula en el sitio "α" en la cavidad "i", mientras $\hat{n}_{i\alpha} = \hat{a}_{i\alpha}^+ \hat{a}_{i\alpha}$ es el operador del número de partículas adsorbidas en (i,α), cuyos autovalores son "0" e "1".

III. FUNCIÓN DE GREEN Y CARACTERÍSTICA TERMODINÁMICA DEL SISTEMA

Las magnitudes termodinámicas de mayor interés para la descripción de la adsorción molecular son el recubrimiento θ (proporcional a la masa de sustancia adsorbida), el calor de adsorción isostérica Q y la capacidad calorífica C_θ .

$$\theta = \langle \hat{n}_{i\alpha} \rangle$$

$$Q = N_A \left(\frac{\partial \ln P}{\partial \beta} \right)_\theta$$

$$C_\theta = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_\theta$$

donde $\beta = \frac{1}{kT}$, $\mu = \mu(P, T)$ es el potencial químico, $E = \langle \hat{H} \rangle$, es la energía interna y $\langle \dots \rangle$ el promedio gran canónico

$$\langle \dots \rangle = \frac{\text{Tr} \left\{ e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \dots \right\}}{\text{Tr} \left\{ e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \right\}}$$

Para calcular estas cantidades es suficiente obtener la función de Green de una partícula [5]

$$\langle\langle \hat{a}_{i\alpha} ; \hat{a}_{j\beta}^+ \rangle\rangle_{\omega}$$

0 su transformada de Fourier

$$\langle\langle \hat{a}_{\alpha} ; \hat{a}_{\beta}^+ \rangle\rangle_{\vec{K}, \omega} = \sum_{i=1}^N \langle\langle \hat{a}_{i\alpha} ; \hat{a}_{j\beta}^+ \rangle\rangle_{\omega} e^{i\vec{K} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)}$$

donde \vec{K} toma N valores en la primera zona de Brillouin.

La intensidad espectral $I_{\alpha\beta}(\vec{K}, \omega)$ se relaciona con $\langle\langle \hat{a}_{\alpha} ; \hat{a}_{\beta}^+ \rangle\rangle_{\vec{K}, \omega}$ por la fórmula [5]

$$I_{\alpha\beta}(\vec{K}, \omega) = \frac{\langle\langle \hat{a}_{\alpha} ; \hat{a}_{\beta}^+ \rangle\rangle_{\vec{K}, \omega + i\eta} - \langle\langle \hat{a}_{\alpha} ; \hat{a}_{\beta}^+ \rangle\rangle_{\vec{K}, \omega - i\eta}}{e^{\beta\omega} - 1} \quad (2)$$

El recubrimiento θ y la energía interna E se expresan por [5]

$$\theta = \frac{1}{N} \sum_{\vec{K}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega I_{\alpha\alpha}(\omega) \quad (3)$$

$$E = \frac{1}{2} NN_m \mu \theta + \frac{1}{2} \sum_{\vec{K}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left\{ (\omega - \epsilon - t) \Delta(\alpha - \beta) + t + J(\vec{K}) \right\} \cdot I_{\alpha\beta}(\vec{K}, \omega)$$

donde

$$J(\vec{K}) = J \sum_{j=1}^Z e^{i\vec{K} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \quad (4)$$

y Z es el número de vecinos inmediatos a cada cavidad.

IV. ESPECTRO DE ENERGÍA

En la aproximación del campo medio

$$\langle\langle \hat{n}_{i\alpha} \hat{a}_{k\gamma} ; \hat{a}_{j\beta}^+ \rangle\rangle \longrightarrow \theta \langle\langle \hat{a}_{k\gamma} ; \hat{a}_{j\beta}^+ \rangle\rangle_{\omega}$$

la ecuación para la función de Green puede resolverse por medio de la transformación ortogonal.

$$\langle\langle \hat{a}_{\alpha} ; \hat{a}_{\beta}^+ \rangle\rangle_{\vec{K}, \omega} = \sum_{n=1}^{Nm} A_{\alpha n} G_n(\vec{K}, \omega) A_{\beta n} \quad (5)$$

donde

$$A_{\alpha 1} = \frac{1}{\sqrt{N_m}} ; \sum_{\alpha=1}^{Nm} A_{\alpha n} = 0 \quad n \neq 1$$

Como resultado se obtiene:

$$G_n(\vec{K}, \omega) = \frac{i}{2\pi} \frac{1 - 2\theta}{\omega + \mu - E_n(\vec{K})}$$

$$E_n(\vec{K}) = -\epsilon + U\theta(N_m - 1) - t(1 - 2\theta) + N_m(1 - 2\theta)[t + J(\vec{K})] \Delta(n-1) \quad (6)$$

En la aproximación del campo medio las $E_n(\vec{K})$ son las energías de los posibles estados de una molécula en el campo de la Zeolita.

La energía $-\epsilon + U\theta(N_m - 1) - t(1 - 2\theta)$ corresponde a $N(N_m - 1)$ estados degenerados en el cual la molécula está localizada en alguna cavidad. Las energías $E_1(\vec{K})$ corresponden a n estados delocalizados en los que la molécula se mueve de una a otra cavidad con cuasimomentum \vec{K} . Si no se consideran las transiciones de una cavidad a otra asistidas por fonones, sólo las moléculas en el estado $E_1(\vec{K})$ toman parte en la difusión. Los niveles de energía dependen de θ y para $\theta = 1/2$ todos los niveles coinciden. Si $t + J(\vec{K}) > 0$ hay un gap energético entre los estados localizados y no localizados.

$$E_g = \min E_1(\vec{K}) - E_2 = N_m(1 - 2\theta)[t + \min J(\vec{K})]$$

La figura 2 muestra esquemáticamente los niveles de energía en el caso de una red cúbica simple.

V. RECUBRIMIENTO CALOR DE ADSORCIÓN Y ENERGÍA INTERNA

Sustituyendo (6), (5) y (2) en (3) obtenemos para θ .

$$\frac{\theta}{1 - 2\theta} = \left(1 - \frac{1}{N_m}\right) \frac{1}{e^{\beta[E_2 - \mu]} - 1} + \frac{1}{N N_m} \sum_{\vec{K}} \frac{1}{e^{\beta[E_1(\vec{K}) - \mu]} - 1}$$

Supongamos que las moléculas adsorbidas se encuentran en equilibrio con cierto gas considerado ideal. Entonces

$$\mu(P, T) = \frac{1}{\beta} \ln P + \mu_0(T)$$

donde $\beta\mu_0(T)$ depende débilmente (logarítmicamente) de T

Introduzcamos la notación

$$\ln P_0 = -\beta\mu_0 - \beta\epsilon_0$$

$$\epsilon_0 = \epsilon - \frac{U(N_m - 1)}{2}$$

$$\epsilon_0 = t - \frac{U(N_m - 1)}{2}$$

$$\epsilon_{2,3} = \epsilon_1 + N_m[t + \sqrt{2}J]$$

y tomando el límite termodinámico

$$\frac{1}{N} \int_{\vec{k}} \dots = \frac{1}{V} \int d^3 \vec{k} \dots$$

donde se integra en el volumen v de la primera zona de Brillouin hasta el segundo orden en J obtenemos

$$\frac{\theta}{1-2\theta} = \left(1 - \frac{1}{N_m}\right) \frac{1}{\frac{P_0}{P} e^{\beta \epsilon_1 (1-2\theta)} - 1} + \frac{1}{2N_m} \left[\frac{1}{\frac{P_0}{P} e^{\beta \epsilon_2 (1-2\theta)} - 1} + \frac{1}{\frac{P_0}{P} e^{\beta \epsilon_3 (1-2\theta)} - 1} \right] \quad (7)$$

Si $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3 = 0$ en (7) se obtienen las isothermas de Langmiür

La ecuación (7) tiene en el caso general tres soluciones. El equilibrio termodinámico (mínimo del potencial termodinámico para P y T dados) corresponde a la solución para la cual

$$\begin{array}{lll} \theta \longrightarrow 0 & \text{cuando} & P \longrightarrow 0 \\ \theta \longrightarrow 1 & \text{cuando} & P \longrightarrow \infty \end{array}$$

Otro rasgo universal de las isothermas (7) es que $\theta \rightarrow 1/2$ cuando $P \rightarrow P_0(T)$ (ver fig. 3). El calor isostérico de adsorción Q puede escribirse como

$$\begin{aligned} Q &= N_A \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta \mu_0) + N_A q \\ q &= \epsilon_0 + \Delta q \\ \Delta q &= - \left(\frac{\partial \ln P/p_0}{\partial \beta} \right)_\theta \end{aligned} \quad (9)$$

Obtenemos para Δq , considerando (7)

$$\Delta q = \frac{\epsilon_1 S_1 + \epsilon_2 S_2 + \epsilon_3 S_3}{S_1 + S_2 + S_3} (1-2\theta) \quad (10)$$

donde

$$S_1 = \left(1 - \frac{1}{N_m}\right) \frac{e^{\beta \epsilon_1 (1-2\theta)}}{\left[\frac{P_0}{P} e^{\beta \epsilon_1 (1-2\theta)} - 1\right]^2}$$

$$S_{2,3} = \frac{1}{2N_m} \frac{e^{\beta \epsilon_{2,3} (1-2\theta)}}{\left[\frac{P_0}{P} e^{\beta \epsilon_{2,3} (1-2\theta)} - 1\right]^2}$$

A partir de (3) obtenemos para la energía interna:

$$\frac{E}{N} = -N_m \epsilon \theta - N_m t \theta (1-\theta) + \frac{U}{2} (N_m - 1) \theta^2 - N_m (1-2\theta) (1-\theta) \cdot \left. \frac{1}{2} \cdot \left\{ \frac{t + J\sqrt{z}}{P_0} e^{\frac{\beta \epsilon_3 (1-2\theta)}{P}} + \frac{t - J\sqrt{z}}{P_0} e^{-\frac{\beta \epsilon_2 (1-2\theta)}{P}} \right\} \right\} \quad (11)$$

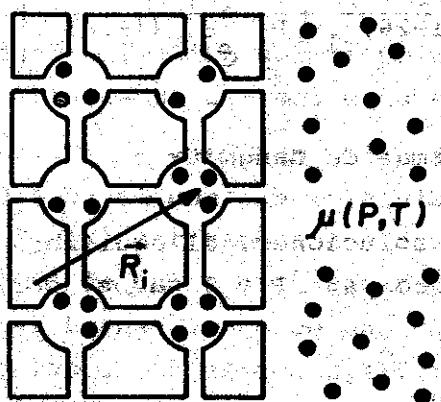


FIG. 1

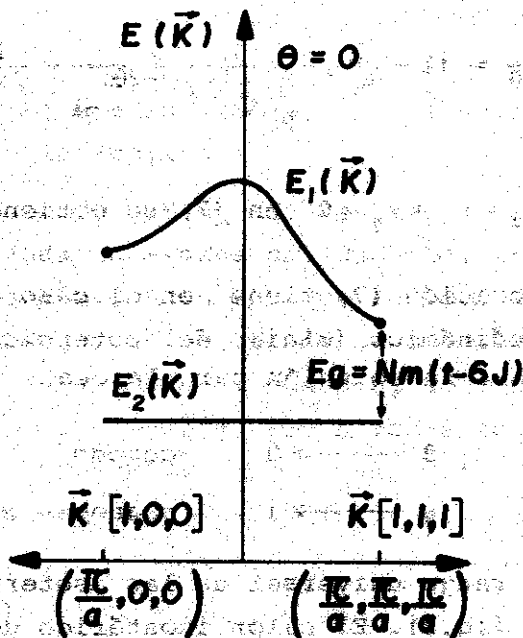


FIG. 2

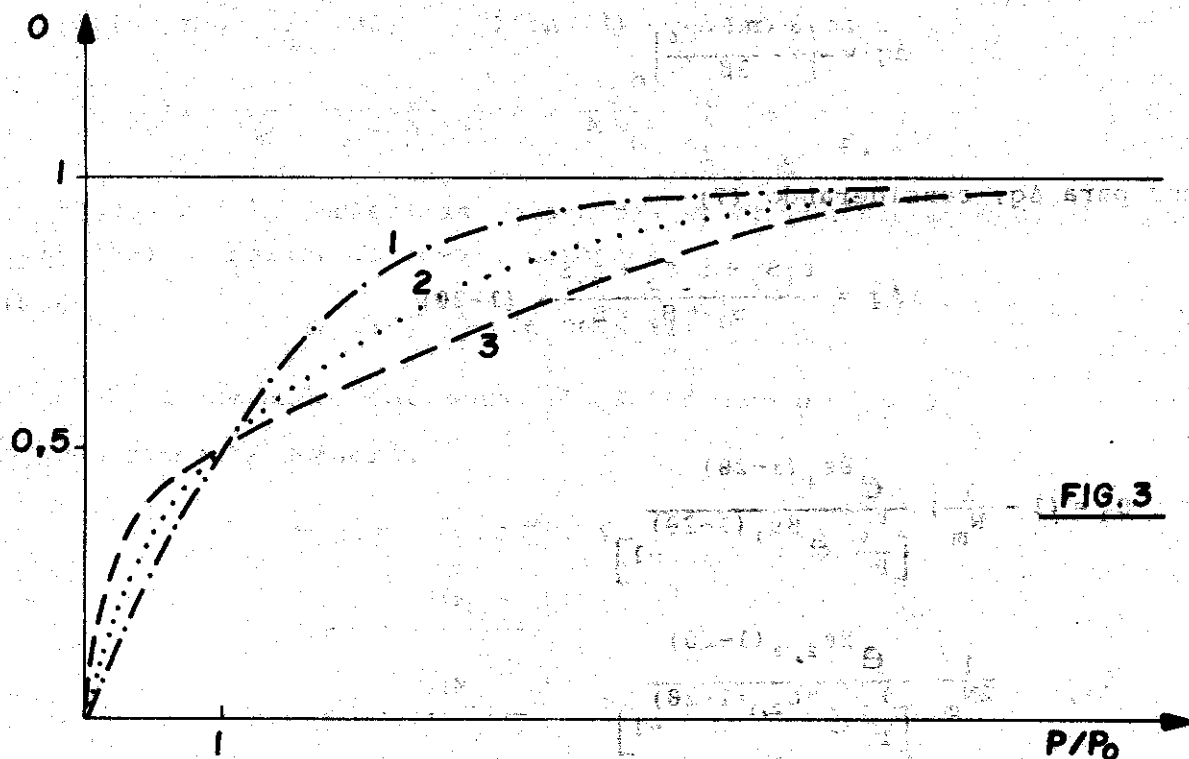


FIG. 3

BIBLIOGRAFIA

1. Danner, R.P. y L.A.Wenzel
Aiche Journal, 1969, V. 15, P. 515.
2. Daunt, J.G. y G.Z.J.Rosen
Low Temperature Phys. 1970. V. 4, p 89.
3. Flapper, G.L.B.F. y H.M.Gysman
Cryogenics. 1974, V. 14, p. 150.
4. Lang L.C. V.T.D. y H.H. Hurris
Cryogenics, 1982, V. 22, P 625.
5. Tyablikov, S.V.
Metody Kvantovoi Teorü Magnetisma Ed. "Nauka" Moscú 1975,
Capítulos VII y VIII.

Recibido: 23 de junio de 1985