

SECCION A : QUIMICA

UTILIZACION DEL MODELO DE VOLUMEN ESTRATIFICADO EN LA DESCRIPCION DEL FENOMENO DE ADSORCION FÍSICA DE MULTICAPAS

N. Tapia-Huanambal*, V.B. Magalinski**, H. Vera-Mendoza**.

(*) Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Facultad de Química e Ingeniería Química. Av. Venezuela S/N, Lima 1, Perú.

(**) Facultad de Ciencias Físicas Matemáticas de la Universidad Autónoma de Puebla, Apto. Postal 589, Puebla 72001, México

Abstract : We shall adopt a physical model in which the adsorbent surface and the properties of each of the layers are uniform. Full allowance is made for interactions within each layer. This interaction gives rise to the phase transition within the layer. Allowance for the interaction between layers is made through the dimensional defect of chemical potential.

Key Word: Adsorption, phase transition

Resumen : Nosotros asumimos un modelo físico, en el cual la superficie del adsorbente y las propiedades de cada una de las capas adsorbidas se consideran que son uniformes. Se toma en cuenta las interacciones dentro de cada capa. Esta interacción dan origen a la transición de fases dentro de cada capa. Las interacciones entre las capas se determina a través del defecto dimensional del potencial químico.

Palabras clave : Adsorción, transición de fases

INTRODUCCION

En las isothermas de adsorción correspondiente a la adsorción física a bajas temperaturas se han observado cambios de estado bidimensionales en las diferentes capas de adsorción¹⁻⁴. Estas isothermas con cambios de estado todavía no tienen una descripción teórica aceptable. Para la descripción de la adsorción polimolecular (multicapas) generalmente se utiliza el modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET), pero el citado modelo no toma en cuenta las interacciones entre las moléculas que se encuentran dentro de una capa adsorbida y por lo tanto no puede describir la transición de fases bidimensionales que ocurren dentro de ella a bajas temperaturas.

En la **figura 1** se muestra la isoterma de adsorción del kriptón en grafito especialmente preparado en el intervalo de temperaturas de 77.3 K a 90.9 K. En las gráficas se nota claramente que, cuando $\theta < 0.6$ se observa la transición de fases gas - líquido bidimensional y cuando $\theta > 0.6$ se observa la transición de fases líquido - cristal bidimensional.

En el presente trabajo a base del modelo de volumen estratificado y la ecuación de Van-der-

Waals para un sistema tridimensional y bidimensional se intenta describir las isothermas con cambios de estado bidimensionales⁵⁻⁷.

En este modelo el sistema heterogéneo de adsorción se examina como un sistema compuesto por sistemas bidimensionales o capas. Cada una de las capas se encuentra bajo la acción de los campos moleculares creados por las capas vecinas y el campo externo creado

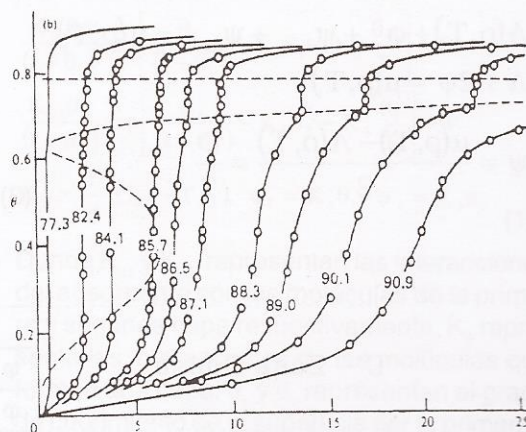


Figura 1: Isothermas de adsorción del Kriptón Kr en la superficie de grafito exfoliado² correspondiente a la primera capa del sistema de adsorción (obtenidos por A. Thomy and X. Duval, J. Chim. Phys., 67, 1101 (1970).

por los átomos que forman el adsorbente. De acuerdo a lo expuesto la condición del equilibrio termodinámico para una capa K (sistema bidimensional) se puede expresar a través de la siguiente ecuación (figura 1).

$$\Lambda_K(\rho_K, T) + \varphi_K + \psi(\rho_{K-1}, T) + \psi(\rho_{K+1}, T) = \mu(P, T) \quad (1)$$

donde μ representa al potencial químico tridimensional, Λ_K representa al potencial químico bidimensional correspondiente a la capa K; ρ_K, ρ_{K-1} y ρ_{K+1} representan a las densidades de la capa K, K-1 y K+1 respectivamente; φ_K es el valor del potencial de adsorción que actúa sobre la capa K; $\psi(\rho_{K-1}, T)$ y $\psi(\rho_{K+1}, T)$ representan las potencialidades moleculares creadas por las capas vecinas (K-1) y (K+1); $\tau = \lambda \rho$, es la densidad bidimensional; λ representa el grosor de la capa de adsorción (tabla 1).

El potencial químico bidimensional, Λ_K se puede expresar a través de su relación con alguna ecuación de estado, que contenga en su estructura cambios de estado, por ejemplo, la ecuación bidimensional de Van-der-Waals. Para determinar las expresiones de los campos creados por las moléculas de las capas vecinas ψ_{K+1} y ψ_{K-1} , es necesario examinar la condición límite $K \rightarrow \infty$, o sea cuando nos alejamos hacia una distancia infinita de la superficie del adsorbente, en donde la diferencia entre las capas desaparece.

$$K \rightarrow \infty, \varphi_K \rightarrow 0, \rho_K \rightarrow \rho, \psi_{K-1} = \psi_{K+1} = \psi \quad (2)$$

Utilizando (2) en la ecuación (1) obtenemos:

$$\Lambda(\rho, T) + \varphi_\infty + \psi_{K-1} + \psi_{K+1} = \mu(\rho, T)$$

$$\Lambda + 2\psi = \mu(\rho, T)$$

$$\psi = \frac{\mu(\rho, T) - \Lambda(\rho, T)}{2} = \frac{D}{2} \quad (3)$$

Donde D representa el defecto dimensional del potencial químico, este defecto se debe a la existencia de un sistema tridimensional formado por sistemas bidimensionales con diferentes propiedades.

En una primera aproximación, desde el punto de vista clásico, con la finalidad de describir la transición de fases podemos utilizar la ecuación de estado de Van-der-Waals para un sistema tridimensional y bidimensional. El enlace de potencial químico con la ecuación de estado de Van-der-waals da la siguiente ecuación:

$$\frac{\mu(\rho, T)}{kT} = \frac{b_d \rho}{1 - b_d \rho} - \frac{2a_d \rho}{kT} + \ln(1 - b_d \rho) + \ln \rho + \text{const} \quad (4)$$

Las constantes a_d y b_d se expresan a través de los valores críticos de la densidad ρ_d y temperatura T_d :

$$b_d = (3\rho_d)^{-1}; a_d = \frac{9T_d}{8\rho_d} \quad (5)$$

Utilizando las ecuaciones (4) y (5) en (3) para el defecto dimensional del potencial químico obtenemos:

$$D(\rho_K) = 2\psi(\rho_K) = \mu(\rho_K, T) - \Lambda(\tau_K, T)$$

$$D = \frac{9}{4} \left(\frac{\rho_K}{\rho_{C3}} \right) (T_{C3} - T_{C2}) \quad (6)$$

La ecuación (6) demuestra que el defecto dimensional del potencial químico D, que representa también la energía de interacción entre las capas adsorbidas, depende en forma lineal de la diferencia entre las temperaturas críticas de tres y dos dimensiones, y de la relación entre la densidad de cada capa K con la densidad crítica.

Tabla 1

		$\mu = \mu(P, T)$	
		ρ_K	
D - Zona Difusa	$\varphi = 0$	ρ_{n+2}	
	$\varphi = 0$	ρ_{n+1}	
	φ_n	ρ_n	$D = \mu - \Lambda$
A - Zona de Adsorción	φ_2	ρ_2	$\lambda = \frac{\tau}{\rho}$
	φ_1	ρ_1	$\tau b_2 = b_3 \rho = \theta$

Adsorbente

MODELO DE HILL DE BOER

El modelo de Hill de Boer se utiliza para el caso de la adsorción deslocalizada, o sea cuando el gas que se encuentra en la superficie se puede desplazar dentro de la monocapa que se forma en la superficial del adsorbente. Si en la ecuación (1) consideramos que el sistema de adsorción está formado por una sola capa $K=1$, entonces obtenemos:

$$\Lambda_1(\tau_1, T) + \varphi_1 = \mu(P, T), \quad (7)$$

donde φ_1 es el potencial de adsorción que actúa sobre la primera capa, μ es el potencial químico correspondiente a la fase gaseosa; Λ_1 es el potencial químico bidimensional correspondiente a la capa $K=1$. Introduciendo el grado de cobertura de la superficie θ , definido por $\theta = b_2 \tau$ y considerando en la ecuación (4) $d=2$, obtenemos:

$$\frac{\Lambda(\theta, T)}{kT} = \frac{\theta}{1-\theta} - \left(\frac{2a_2}{kTb_2} \right) \theta - \ln(1-\theta) + \ln\theta - \ln b_2 + \text{const} \quad (8)$$

Para el potencial químico de la fase gaseosa (fase homogénea) tenemos:

$$\mu = \mu^0(T) + kT \ln P \quad (9)$$

Colocando (8) y (9) en (7) se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{\theta}{1-\theta} - \left(\frac{2a_2}{kTb_2} \right) \theta - \ln(1-\theta) + \ln\theta - \ln b_2 + \text{Const} + \frac{\varphi_1}{kT} = \frac{\mu^0(T)}{kT} + \ln P \quad (10)$$

introduciendo:

$$k_2 = \frac{2a_2}{kTb_2} = \frac{6.15}{T},$$

$$k_b = \left(\frac{1}{b_2} \right) \exp \left[\frac{\varphi_1 - \mu^0}{kT} + \text{cont} \right]$$

y haciendo las respectivas transformaciones se obtiene:

$$P = \frac{K_b \theta}{1-\theta} \exp \left[\frac{\theta}{1-\theta} - K_2 \theta \right] \quad (11)$$

La ecuación (11) es la ecuación de Hill de Boer, la cual se utiliza para el tratamiento de los datos experimentales cuando se observa el fenómeno de la adsorción física deslocalizada. En

esta ecuación K_b representa las interacciones entre las moléculas del adsorbato con el adsorbente (interacciones que están relacionadas con el calor de adsorción o entalpia de adsorción) y K_2 representa las interacciones entre las moléculas del adsorbato, interacciones que son responsables de la transición de fases bidimensionales.

MODELO DEL VOLUMEN ESTRATIFICADO

Como ya se ha examinado, el presente modelo no solamente sirve para examinar el caso de la adsorción de una monocapa (modelo de Hill de Boer) sino también para el caso de la adsorción de multicapas. Si examinamos el caso de dos capas, obtendremos el siguiente sistema de ecuaciones algebraicas no lineales.

$$\begin{aligned} \Lambda(\theta, T) + \varphi_1 + \psi_0 + \psi_2 &= \mu(P, T) \\ \Lambda(\theta_2, T) + \varphi_1 + \psi_1 + \psi_3 &= \mu(P, T) \end{aligned} \quad (12)$$

Donde φ_1 y φ_2 representan a los potenciales de adsorción que actúan sobre las capas 1 y 2 respectivamente; $\psi_0 = 0$ por cuanto se considera que las moléculas de adsorbato no pueden atravesar la superficie del adsorbente; ψ_1 , ψ_2 y ψ_3 representan a los campos moleculares creados por las moléculas que forman la primera, segunda y tercera capa respectivamente; $\psi_3 = 0$ (se considera solamente dos capas).

Utilizando las ecuaciones (4), (5), (6), (8) y (9) en (12) obtenemos el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} \frac{K_{b1} \theta_1}{(1-\theta_1)} \exp \left[\frac{\theta_1}{(1-\theta_1)} - K_2 \theta_1 - K_3 \frac{\theta_2}{T} \right] &= P \\ \frac{K_{b2} \theta_2}{(1-\theta_2)} \exp \left[\frac{\theta_2}{(1-\theta_2)} - K_2 \theta_2 - K_3 \frac{\theta_1}{T} \right] &= P \\ K_3 &= \frac{27}{8} (T_{C3} - T_{C2}), \quad \psi_1 = K_3 \theta_1, \quad \psi_2 = K_3 \theta_2 \end{aligned} \quad (13)$$

Donde K_{b1} y K_{b2} representan las interacciones del adsorbente con las moléculas de la primera y segunda capa respectivamente, K_2 representa las interacciones de las moléculas que forman una capa; θ_1 y θ_2 representan el grado de cubrimiento de la superficie por la primera y la segunda capa.

Para la solución numérica del sistema de ecuaciones no lineales (13) se ha escrito un programa de cálculo en VISUAL BASIC mediante la utilización del método interactivo. Los

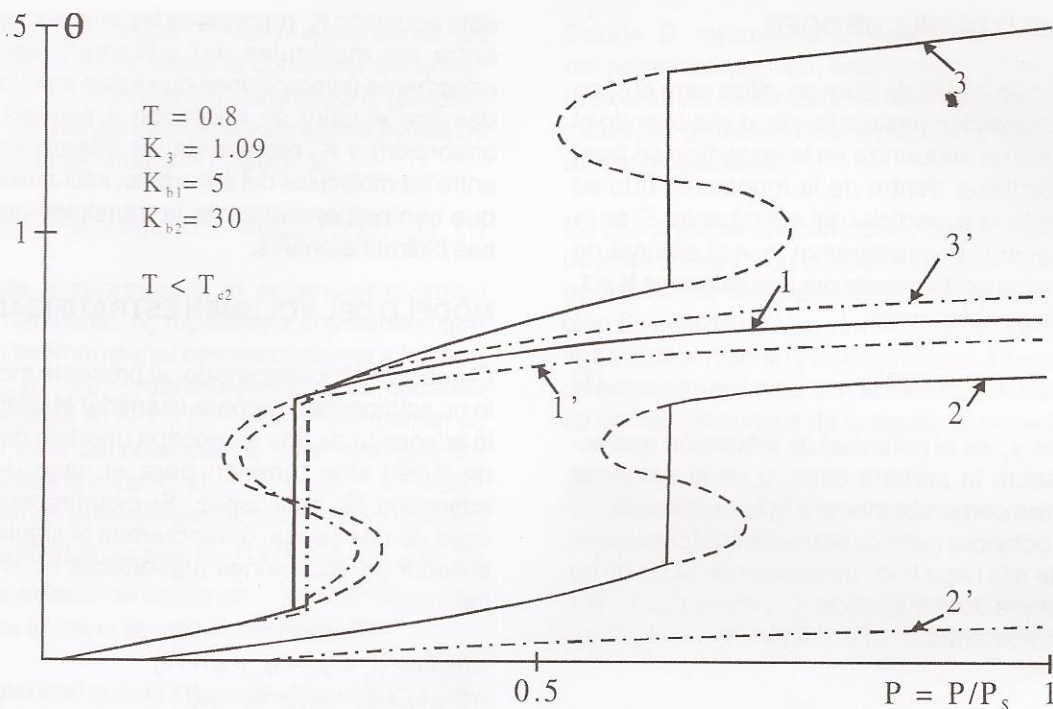


Figura 2. Isotherma de Adsorción para dos capas. 1', 2' – ecuación de Hill de Boer. 3' – Suma de las isothermas anteriores. 1, 2, 3, modelo del volumen estratificado. P_s es la presión de condensación.

resultados del cálculo se presentan en la **figura. 2** para el caso de $T < T_{c2}$. Las curvas 1' y 2' representan a las isothermas de adsorción de la primera y segunda capa del modelo de capas aisladas de Hill de Boer y 3' es la suma de las anteriores ($1' + 2'$). Las curvas 1 y 2 representan a las isothermas de adsorción de la primera y segunda capa cálculos de acuerdo al presente modelo (13), 3 es la isoterma resultante de la suma de 1 y 2 respectivamente.

A partir de los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- 1) Se ha propuesto un modelo, que permite describir el sistema heterogéneo tridimensional de adsorción, como un sistema formado por sistemas bidimensionales (capas).
- 2) En una primera aproximación mediante la utilización del potencial químico bidimensional obtenido en base a la ecuación de Van – der – Waals, se ha obtenido una isoterma de adsorción con transición de fases en las diferentes capas del sistema de adsorción.
- 3) El presente modelo contiene en su estructura como caso límite a la ecuación de Hill De Boer.

- 4) El modelo permite utilizar otras ecuaciones de estado, que se pueden ajustar mejor en la descripción de los datos experimentales.

Agradecimiento: La presente investigación ha sido financiada en parte por el proyecto de investigación N° 8070111 (1988) "Métodos Computacionales en Físico Química". Por lo cual, los autores agradecen al Consejo Superior de Investigación Científica de las UNMSM.

BIBLIOGRAFÍA

1. A. THOMY, X. DUVAL, J. Chim. Phys. (French), V. 66, (1969).
2. A. THOMY, X. DUVAL, J. Chim. Phys. (French), V. 67, (1970).
3. J. SUZANNE, J.L. SEGUIN, M. Bienfait, E. Lerner, Phys.Rev.Lett., **52**, 637(1984).
4. E. LERNER, J. G. DAUNT, J. Low Temp. Phys., **10**, 299 (1973).
5. B. WIDON, J. Stat. Phys., **3**, 563 (1979).
6. V.B. MAGALINSKI, N. TAPIA., J. Phys. Chem. (Russian), **2**, 230 (1981).
7. V.B. MAGALINSKI, V.M., HONORIO, Revista Mexicana de Física, **24**(1), 61 (1982).