

Ejemplo 28.1 Utilización de la isoterma de Langmuir

Los datos siguientes corresponden a la adsorción de CO sobre carbón a 273 K. Confirmar que los datos se ajustan a una isoterma de Langmuir, calcular la constante K y el volumen correspondiente al recubrimiento máximo. En todos los casos V se ha corregido a 1 atm.

p/Torr	100	200	300	400	500	600	700
V/cm^3	10.2	18.6	25.5	31.5	36.9	41.6	46.1

Método A partir de la Ec. 5,

$$Kp\theta + \theta = Kp$$

Con $\theta = V/V_\infty$, siendo V_∞ el volumen correspondiente al recubrimiento completo; esta expresión se puede reordenar como:

$$\frac{p}{V} = \frac{p}{V_\infty} + \frac{1}{KV_\infty}$$

Por tanto, la representación de p/V frente a p debe ser una línea recta de pendiente $1/V_\infty$ y ordenada en el origen $1/KV_\infty$.

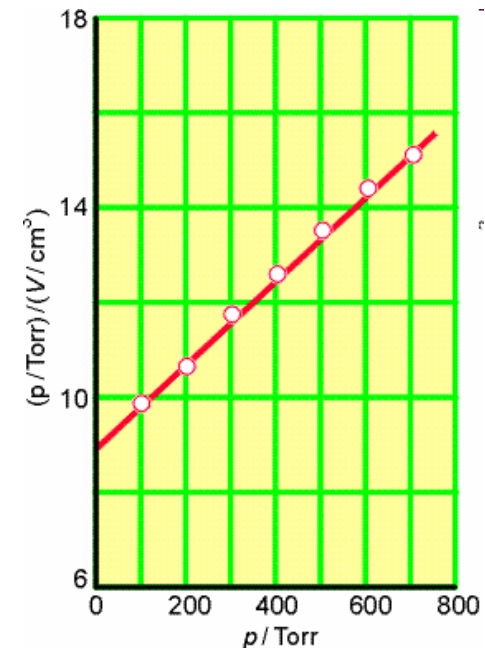
Respuesta Los datos para la representación són:

p/Torr	100	200	300	400	500	600	700
$(p/\text{Torr})/(V/\text{cm}^3)$	9.80	10.8	11.8	12.7	13.6	14.4	15.2

Los puntos están representados en la Fig. 28.23. La pendiente, por mínimos cuadrados, es 0.00904, de manera que $V_{\infty} = 111 \text{ cm}^3$. La ordenada en el origen es 8.99, de manera que

$$K = \frac{1}{(111 \text{ cm}^3) \times (8.99 \text{ Torr cm}^{-3})} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ Torr}^{-1}$$

Comentario A recubrimientos elevados, los datos podrían desviarse de la linealidad. Las unidades de K son 1/presión.



Autoevaluación 28.1 Repetir los cálculos para los siguientes datos:

p/Torr	100	200	300	400	500	600	700
V/cm^3	10.3	19.3	27.3	34.1	40.0	45.5	48.0

[128 cm³, 8.89 × 10⁻⁴ Torr⁻¹]

Ejemplo 28.2 Medida de una entalpía de adsorción isostérica

Los siguientes datos muestran las presiones de CO necesarias para que el volumen de adsorción (corregido a 1 atm y 273 K) sea de 10.0 cm^3 utilizando la misma muestra del Ejemplo 28.1. Calcular la entalpía de adsorción correspondiente a este recubrimiento.

T/K	200	210	220	230	240	250
p/Torr	30.0	37.1	45.2	54.0	63.5	73.9

Método La isoterma de Langmuir se puede reescribir como

$$Kp = \frac{\theta}{1 - \theta}$$

Por tanto, cuando θ es constante,

$$\ln K + \ln p = \text{constante}$$

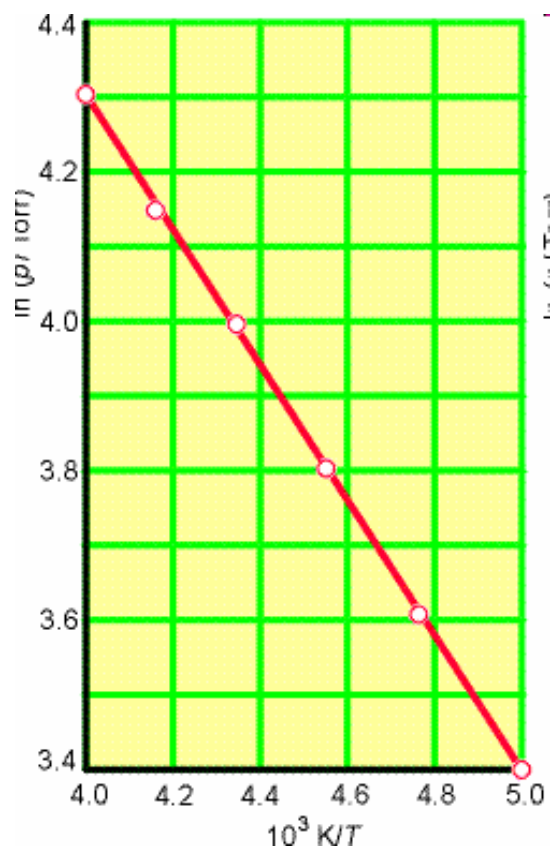
A partir de la Ec. 9 se deduce que

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\theta = - \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_\theta = - \frac{\Delta_{\text{ad}}H^\ominus}{RT^2}$$

Con $d(1/T)/dT = -1/T^2$, esta expresión resulta

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial(1/T)}\right)_\theta = \frac{\Delta_{\text{ad}}H^\ominus}{R}$$

Por lo tanto, la representación de $\ln p$ respecto a $1/T$ debe ser una línea recta de pendiente $\Delta_{\text{ad}}H^\ominus/R$.



Respuesta Se construye la siguiente tabla:

T/K	200	210	220	230	240	250
$10^3 T/K$	5.00	4.76	4.55	4.35	4.17	4.00
$\ln(p/\text{Torr})$	3.40	3.61	3.81	3.99	4.15	4.30

Los puntos están representados en la Fig. 28.26. La pendiente (por mínimos cuadrados) es -0.904 , luego $\Delta_{\text{ad}}H^\ominus = -(0.904 \times 10^3 \text{ K}) \times R = -7.50 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Comentario Se puede utilizar el valor de K para calcular $\Delta_{\text{ad}}G^\ominus$ y combinando este valor con el de $\Delta_{\text{ad}}H^\ominus$, obtener la entropía de adsorción estándar.

Autoevaluación 28.2 Repetir los cálculos para los siguientes datos:

T/K	200	210	220	230	240	250
p/Torr	32.4	41.9	53.0	66.0	80.0	96.0

$[-9.0 \text{ kJ mol}^{-1}]$

Ejemplo 28.3 Utilización de la isoterma de BET

Los siguientes datos corresponden a la adsorción de N_2 sobre rutilo (TiO_2) a 75 K. Confirmar que en este intervalo de presiones los datos se ajustan a una isoterma de BET y determinar V_{mon} y c .

p/Torr	1.20	14.0	45.8	87.5	127.7	164.4	204.7
V/mm^3	601	720	822	935	1046	1146	1254

A 75 K, $p^* = 570$ Torr. Los volúmenes se han corregido a 1.00 atm y 273 K y están referidos a 1.00 g de sustrato.

Método La Ec. 10 se puede reorganizar según

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

Se puede obtener $(c-1)/cV_{mon}$ a partir de la pendiente de la representación de la expresión de la izquierda frente a z y cV_{mon} se puede obtener a partir de la ordenada en el origen. Combinando los resultados se obtienen c y V_{mon} .

Respuesta Se construye la siguiente tabla:

p/Torr	1.20	14.0	45.8	87.5	127.7	164.4	204.7
$10^3 z$	2.11	24.6	80.4	154	224	288	359
$10^4 z/(1 - z) (V/\text{mm}^3)$	0.035	0.350	1.06	1.95	2.76	3.53	4.47

Los puntos están representados en la Figura 28.28. El ajuste por mínimos cuadrados proporciona una ordenada en el origen de 0.0406. Así pues,

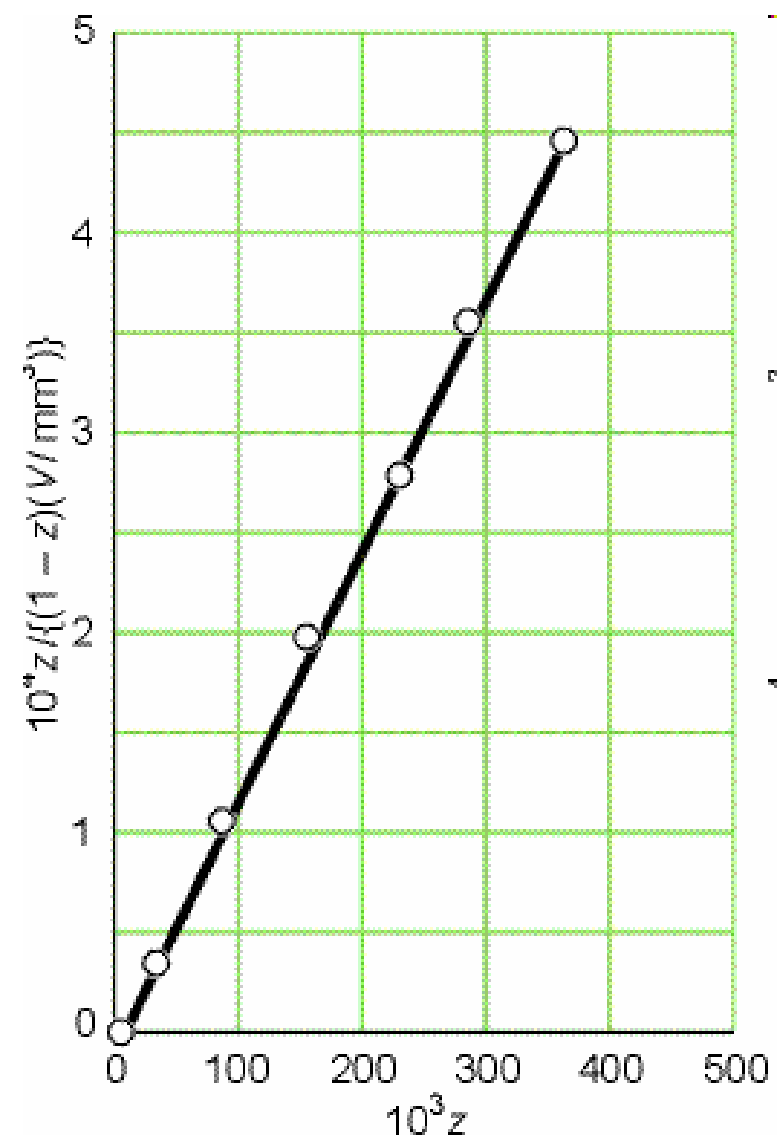
$$\frac{1}{cV_{\text{mon}}} = 4.06 \times 10^{-6} \text{ mm}^{-3}$$

La pendiente de la recta es 1.23×10^{-2} , por tanto

$$\frac{c - 1}{cV_{\text{mon}}} = (1.23 \times 10^{-2}) \times 10^3 \times 10^{-4} \text{ mm}^{-3} = 1.23 \times 10^{-3} \text{ mm}^{-3}$$

Las soluciones a estas ecuaciones son $c = 303$ y $V_{\text{mon}} = 814 \text{ mm}^3$.

Comentario A 1.00 atm y 273 K, 810 mm^3 corresponden a $3.6 \times 10^{-5} \text{ mol}$ o 2.2×10^{19} átomos. Dado que cada átomo ocupa un área de 0.16 nm^2 , el área superficial de la muestra es de unos 3.5 m^2 .



Ejemplo 28.4 Interpretación de una reacción catalizada

La descomposición de la fosfina (PH_3) sobre tungsteno es de primer orden a bajas presiones y de orden cero a presiones elevadas. Justificar estas observaciones.

Método Escribir una ecuación de velocidad posible en función de una isoterma de adsorción y analizar su forma en los límites de alta y baja presión.

Respuesta Si se supone que la velocidad es proporcional al recubrimiento de la superficie, se puede escribir

$$v = k\theta = \frac{kKp}{1 + Kp}$$

siendo p la presión de fosfina. Cuando la presión es lo suficientemente baja para que $Kp \ll 1$,

$$v = kKp$$

y la descomposición es de primer orden. Cuando $Kp \gg 1$,

$$v = k$$

y la descomposición es de orden cero.

Comentario Muchas reacciones heterogéneas son de primer orden, lo que indica que la etapa determinante es el proceso de adsorción.

Autoevaluación 28.4 Sugerir la forma de la ecuación de velocidad para la deuteración del NH_3 si el D_2 se adsorbe de forma importante y con disociación (esto es, $Kp \gg 1$, siendo p la presión parcial del D_2) y el NH_3 (con presión parcial p') se adsorbe en diferentes centros activos.

$$[v = k(Kp)^{1/2}K'p' / (1 + K'p')]$$
