

# DEFINICION Y CALCULO DE LA CAPACIDAD Y DEL POTENCIAL DE LA MONOLAMINA EQUIVALENTE EN LA TEORIA DE LA ADSORCION MULTILAMINAR CON CONDENSACION

Valerii Borisovich Magalinskii y Honorio Vera Mendoza\*

Departamento de Física Teórica

Universidad Amistad de los Pueblos "Patricio Lumumba"

3, Ordzhonikidze Street. 117302, Moscow. U.S.S.R.

(recibido marzo 29, 1982; aceptado agosto 2, 1982)

## RESUMEN

Por medio de la composición de Hill de las isotermas elementales bidimensionales, la termodinámica de la adsorción multilaminar es reducida a la termodinámica de la monolamina equivalente. Son dadas las reglas para la renormalización de la capacidad y de los parámetros críticos de tal monolamina. En condiciones, cuando el potencial de adsorción se halla localizado en los límites de la primera monolamina, es obtenida la representación paramétrica de la isoterma de la adsorción multilaminar a través de la densidad superficial de la energía libre de la monolamina elemental. Es dado el modo de cálculo de la profundidad del pozo del potencial de adsorción y de la constante química según la posición de los primeros dos escalones de la isoterma de adsorción.

Para algunas de las más difundidas isotermas bidimensionales han sido examinadas las variantes concretas.

## ABSTRACT

By means of Hill's composition of elementary two dimensional isotherms the thermodynamics of multilayer adsorption is reduced to the thermodynamics of equivalent monolayer. The rules are given for the renormalization of the capacity and the critical parameters of such monolayer. In this approximation, when the adsorption potential is localized in the limits of the first monolayer, a parametric representation of the isotherm of multilayer adsorption is obtained through the surface density of the free energy of elementary monolayer. The calculation method of the adsorption potential of well depth, and the chemical constant is given by the situation of the first two steps of the adsorption isotherm.

Particular variants of some of the most well known two dimensional isotherms are analyzed.

\* Becario de la Universidad Autónoma de Puebla, México.

En la Ref. 1 T. Hill da la deducción mecánico estadística de la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller (BET) de la adsorción multilaminar por medio de la composición de la gran función de partición de elementos bidimensionales correspondientes a la isoterma de Langmuir de la monolámina elemental.

En la Ref. 2 este procedimiento composicional es generalizado en el caso de una isoterma arbitraria elemental de la monolámina, que permitió a su vez, generalizar la isoterma de BET tomando en cuenta las transiciones de fase en algunas láminas de adsorción y realizar el cálculo concreto<sup>(3)</sup> para interpretar la conocida isoterma de adsorción con algunos escalones, obtenida a partir de los experimentos de Thomy-Duval<sup>(4)</sup> del criptón en grafito.

El fin de este trabajo es formular el problema de la adsorción multilaminar en términos termodinámicos de la monolámina equivalente, la cual se obtiene de la monolámina elemental por medio de la renormalización tanto de su capacidad como de los parámetros críticos en dependencia de la presión y de la temperatura en el sistema de adsorción real.

De acuerdo con las Refs. 2 y 3, la ocupación general  $\theta$  es igual a

$$\theta = \sum_{n \geq 1} \theta_n, \quad \theta_n = \prod_{k=1}^n m_k, \quad (1)$$

donde  $m_k$  ( $0 < m_k \leq 1$ ) es el parámetro de ocupación de la  $k$ -ésima monolámina. Además

$$\chi(m_{k+1}, T) + \lambda = \Lambda(m_k, T) + \psi_k, \quad (2)$$

$$\chi \Pi \delta_0 / k_B T, \Lambda = \mu_2 / k_B T, \quad (3)$$

$$\psi_k = \phi_k / k_B T, \quad \lambda = (\mu - \mu_s) / k_B T, \quad (3)$$

donde  $\Pi$  es la presión bidimensional,  $\mu_2$  el potencial químico bidimensional,  $T$  la temperatura,  $k_B$  constante de Boltzmann,  $\phi_k$  potencial de adsorción para la  $k$ -ésima lámina,  $\mu$  potencial químico del adsorbato,  $\mu_s$  el valor de éste en la línea de saturación volumétrica,  $\delta_0$  magnitud del área

elemental (sección de la adsorción). En el caso de adsorción de la fase gaseosa  $\lambda = \ln(p/p_s)$ , donde  $p$  es la presión y  $p_s$  es la presión en la línea de saturación,  $p = p_s(T)$ . Hay que señalar que por su estructura límite diferencial de primer orden, el sistema (2,4) es análogo al sistema de ecuaciones de Hill de Boer<sup>(8)</sup>, pero a diferencia de este último, dicho sistema es cerrado por las identidades termodinámicas (4) (ver fórmula (7)).

Las funciones de estado  $\chi, \Lambda$  de la  $m$ -ésima monolámina elemental aislada se determinan por la termodinámica estadística de un sistema bidimensional y se relacionan por las identidades termodinámicas

$$\Lambda = (\partial f / \partial m)_T \equiv f'(m) \quad , \quad \chi = mf'(m) - f \quad , \quad (4)$$

donde  $f$  es la densidad (superficial) de la energía libre del sistema bidimensional. Para sistemas simples del tipo de los gases nobles<sup>(5)</sup>, la función  $f(m, T)$  en la actualidad, gracias a los experimentos numéricos, están a nuestro alcance en la forma de aproximaciones analíticas en un amplio intervalo de estados, que incluye las fases gaseosa y líquida, así como el dominio de la condensación. Para sistemas más complejos, por ahora nos conformamos con isotermas de modelos<sup>(6,7)</sup>.

Examinemos el caso en el que el campo del adsorbente está localizado en la primera monolámina:

$$\psi_k = \psi \delta_{k,1} \quad (k \geq 1) \quad , \quad (5)$$

donde  $\delta$  es el símbolo de Kronecker. Entonces la Ec. (2) degenera en un sistema de dos ecuaciones:

$$\left. \begin{aligned} \chi(m) + \lambda &= \Lambda(m_1) + \psi \\ \chi(m) + \lambda &= \Lambda(m) \end{aligned} \right\} \quad , \quad (2')$$

ya que  $m_2 = m_3 = \dots = m$ .

De la Ec. (1) encontramos la ocupación general

$$\theta = m_1 / (1 - m) \quad . \quad (6)$$

Finalmente, combinando las Ecs. (2'), (4) y (6), encontramos

$$\begin{aligned} f' [(1-m)\theta] + \psi &= f'(m) \quad , \\ f(m) + (1-m)f'(m) &= \lambda' \quad , \end{aligned} \quad (7)$$

donde el apóstrofo representa la derivada con respecto al argumento.

El sistema (7) determina en forma paramétrica (a través de  $m$ ) el grado  $\theta$  de ocupación multilaminar en dependencia de la temperatura  $T$  y de la presión  $p$  a través de  $\lambda(p,T)$ , así como en dependencia de la profundidad efectiva del pozo de adsorción  $\psi$ , y, asimismo, en dependencia de la naturaleza estadístico-termodinámica del adsorbato a través de la forma  $f(m,T)$  que es función de su estado. Obviamente,  $f(0,T) = 0$ .

La constante química  $\lambda_0$  en la expresión  $f' = \Lambda(m,T)$  se puede determinar por el paso límite cuando  $m \rightarrow 0$  ( $\theta \rightarrow 0$ ,  $\lambda \rightarrow \ln(p/p_s)$ ):

$$\Lambda = \ln m + \lambda_0 + o(m) \quad . \quad (8)$$

Entonces de las Ecs. (7) y (8) se obtiene la ley de Henry:

$$\theta = k_a(T)P/p_s(T) \quad , \quad \psi + \lambda_0 = -\ln k_a(T) \quad . \quad (9)$$

que determina  $\psi + \lambda_0$  a través de la constante de adsorción  $k_a$ . Si denotamos que  $\bar{m} = \bar{m}(p,T)$  es una de las raíces de la Ec. (7), entonces la isoterma de la adsorción se representa por la ecuación

$$\Lambda [(1-m)\theta] + \psi = \Lambda(\bar{m}) \quad . \quad (10)$$

Para la temperatura  $T < T_{c_2}$ , donde  $T_{c_2}$  es la temperatura crítica bidimensional, cada una de las Ecs. (7) tiene tres raíces, dos de las cuales determinan las densidades  $m' > m''$  del líquido y del gas bidimensionales coexistentes, respectivamente. Tomando en cuenta esto, de la condición de equilibrio de estas fases,

$$\Lambda(m') = \Lambda(m'') = \Lambda_s(T) \quad , \quad \chi(m') = \chi(m'') = \chi_s(T) \quad , \quad (11)$$

se puede encontrar la binodal bidimensional  $m' = m_\ell(T)$ ,  $m'' = m_g(T)$ . De esta manera, la isoterma sumaria de la adsorción  $\theta(p)$ , para  $T < T_{c_2}$  tiene,

en la aproximación (5) del campo localizado de adsorción, dos nudos de Van der Waals. Tales nudos, en las condiciones de experimento (sin entrar en el dominio metaestable) de adsorción estable, están representados por dos escalones de ocupación distribuidos en la abscisa de las presiones, en los puntos  $p_1 < p_2$ . Ya que estas particularidades de la isoterma se fijan exactamente en el experimento, es oportuno utilizarlas para la evaluación de los parámetros moleculares de la adsorción  $\psi$ ,  $\lambda_0$  y con ellos también  $k_a$ .

Con este fin representemos el sistema (7) en la forma

$$\left. \begin{aligned} \Lambda [(1-m)\theta] + \psi &= \Lambda(m) \\ \Lambda(m) - \chi(m) &= \lambda \end{aligned} \right\} , \quad (12)$$

y separemos de la Ec. (8) la constante química  $\lambda_0$ :

$$\Lambda = L + \lambda_0, \quad m \rightarrow 0 : \quad L(m) = \lambda n m + o(m) , \quad (15)$$

entonces obtenemos

$$\left. \begin{aligned} L [(1-m)\theta] + \psi &= L(m) \\ L(m) - \chi(m) &= \lambda - \lambda_0 \end{aligned} \right\} . \quad (14)$$

De acuerdo con la Ec. (11),

$$\lambda_0 = \lambda(p_2) + \chi_s - L_s , \quad (15)$$

$$\psi = L[\bar{m}(p_1)] - L_s . \quad (16)$$

Por lo tanto,  $\lambda_0$  y  $\psi$  resultan expresadas a través de  $p_1$ ,  $p_2$  y de la termodinámica bidimensional del adsorbato. La ecuación de la adsorción (10) escrita en la forma

$$L[(1-m)\theta, T] + \psi = L(m, T) \quad \text{con } m = \bar{m}(p, T) , \quad (17)$$

coincide, por la forma, con la ecuación de la adsorción monolaminar

$$L(\theta, T) + \psi = \lambda - \lambda_0 . \quad (18)$$

Esta circunstancia permite introducir el concepto de monolámina equivalente para el estudio de la adsorción multilaminar. Por definición:

$$\theta = \Gamma / \Gamma_{\ell_{\max}} \quad , \quad (19)$$

donde  $\Gamma$  representa la adsorción completa de Gibbs y  $\Gamma_{\ell_{\max}}$  es el valor máximo de la adsorción de la monolámina o capacidad de la monolámina. Por eso la capacidad efectiva de la monolámina  $\Gamma_e$  es la capacidad de la monolámina equivalente. De acuerdo con la Ec. (17),

$$\Gamma_e(p, T) = r(p, T) \Gamma_{\ell_{\max}} \quad , \quad r = [1 - m(p, T)]^{-1} > 1 \quad . \quad (20)$$

Si desde el principio suponemos que la capacidad del sistema de adsorción es de  $N$  láminas, es decir, si colocamos en la Ec. (1)  $1 \leq n \leq N$ , entonces resulta

$$\Gamma_e = \Gamma_{\ell_{\max}} (1 - m^N) / (1 - m) \quad . \quad (20')$$

Quando  $p \rightarrow p_s$  ( $\lambda \rightarrow 0$ ) aparece la condensación volumétrica y crece bruscamente la capacidad  $\Gamma_e$  del sistema de adsorción. En el modelo asumido, de acuerdo con las Ecs. (14) y (20), resulta que

$$m|_{\lambda=0} = 1 \quad , \quad (21)$$

$$\lambda_0 = \lim_{m \rightarrow 1} [\chi(m) - L(m)] \quad .$$

Las condiciones de las Ecs. (21) son, obviamente, una idealización, ya que el empaquetamiento compacto límite prácticamente es inalcanzable.

El potencial efectivo de adsorción  $\psi_e$  de la monolámina equivalente lo encontramos al comparar la Ec. (17) con la Ec. (14):

$$\psi_e(p, T) = \psi - \chi [m(p, T), T] \quad . \quad (22)$$

De la definición (3) se ve que la desviación efectiva del potencial de adsorción  $\phi$  es

$$\Phi_e - \Phi = -\delta_0 \Pi [m(p,T), T] \quad , \quad (23)$$

que es igual al trabajo de las fuerzas de la presión bidimensional que forma el área elemental para la adsorción.

La ecuación de estado de la monolamina elemental da, en la conocida aproximación del campo autoconsistente para el modelo de red, una ilustración sencilla de la metodología expuesta. Tomando en cuenta la normalización (8,13) resulta que

$$f = m \ln m + (1-m) \ln (1-m) - am^2 \quad , \quad (24)$$

$$L = \ln m - \ln (1-m) - 2am \quad , \quad (25)$$

$$\chi = -\ln (1-m) - am^2 \quad , \quad a = 2T_{c_2}/T \quad , \quad (26)$$

donde  $T_{c_2}$  es la temperatura crítica bidimensional.

Los parámetros críticos restantes son iguales a

$$a_c = 2, m_c = 1/2, L_c = -2, \chi_c = \ln 2 - (1/2) \quad . \quad (27)$$

De acuerdo con las Ecs. (14), (25) y (26), el parámetro  $m$  de la capacidad  $\Gamma_e$  del sistema de adsorción obedece a la ecuación

$$\ln m + am^2 - 2am = \lambda - \lambda_0 \quad . \quad (28)$$

La particularidad del modelo de red (Ec. (24)) es que, para él, existe el límite formal dado en la Ec. (21), que como se ve en las Ecs. (26) y (28), da la posibilidad de determinar la constante química  $\lambda_0$ :

$$\lambda_0(T) = -2 T_{c_2}/T \quad . \quad (29)$$

La posición del último escalón de adsorción (aproximación (2)) en el diagrama  $\theta - p$  para  $T = T_{c_2}$  (cuando este escalón desaparece) se determina de la Ec. (15):

$$x_2 = p_2/p_s(T_{c_2}) = \sqrt{e}/2 \approx 0.8 \quad . \quad (30)$$

La dependencia barimétrica de la capacidad de adsorción  $\Gamma_e$  se logra establecer en forma explícita, para todas las presiones, solamente en el caso en que  $a=0$  (con esto, de las Ecs. (26) y (29) resulta que  $\lambda=0$ ), lo cual corresponde a la isoterma elemental de Langmuir y da

$$m = x, \quad \Gamma_e(p) = \Gamma_{\ell_{\max}} / (1 - x), \quad x = p/p_s \quad (31)$$

Semejante relación fue propuesta anteriormente en la Ref. 6.

La sustitución de la Ec. (31) en las Ecs. (14) y (25) da inmediatamente la isoterma de BET:

$$cx / \theta = (1 - x) (1 - x + cx), \quad c = \exp(\psi) \quad (32)$$

En conclusión, se debe recalcar el carácter termodinámicamente consistente del sistema (2,4), gracias al cual la estructura del dominio de la adsorción se determina por la distribución del potencial de adsorción y por la energía libre  $f(m,T)$  del líquido bidimensional. En los últimos tiempos, gracias a la elaboración efectiva de datos del experimento numérico, la energía libre ha llegado a ser accesible en forma de aproximaciones analíticas<sup>(5)</sup>. Esta circunstancia permite realizar el cálculo de la estructura de adsorción para sistemas reales.

#### REFERENCIAS

1. T.L. Hill, Statistical Mechanics, McGraw-Hill, New York - Toronto - London (1956).
2. V.B. Magalinskii, Zhurnal fizicheskoi khimii, 53 (1979) 1271.
3. V.B. Magalinskii, Nelson Tapia, Zhurnal fizicheskoi khimii, 55 (1981) 414.
4. A. Thomy, X. Duval, J. Chim. Phys., 66 (1969) 1966; 67 (1970) 286.
5. D. Henderson, Mol. Phys., 30 (1975) 971; 34 (1977) 301.
6. A.V. Kiselev, D.P. Poshkus, Izd. Acad. Sci. URSS, otdelienie khimicheskikh nauk (1958) 520.
7. A.A. Lopatkin, Metodicheskie razrabotki po teoreticheskim voprosam fizicheskoi khimii, Moskva (1978).
8. J.H. de Boer, The Dynamical Character of Adsorption, Oxford at the Clarendon Press (1953).