

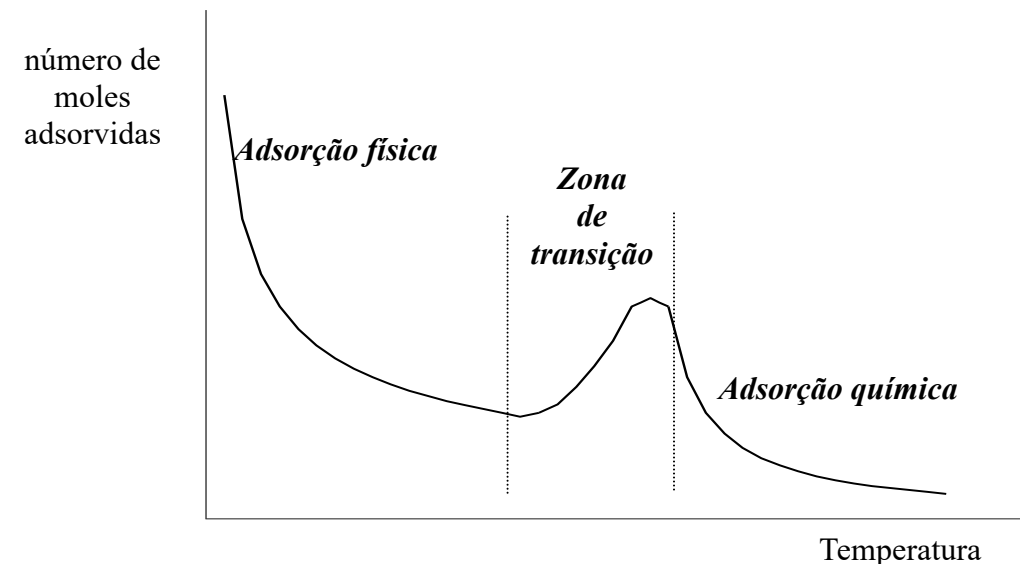
Aula 14 de abril

Superfícies Sólidas

- 1) Adsorção física: isotérmica de Langmuir
- 2) Adsorção química
- 3) Catálise heterogénea

Adsorção num sólido é a retenção à superfície desse sólido duma substância existente na fase líquida ou gasosa em contacto com o sólido.

Este fenómeno pode ser classificado como adsorção química ou física em função da intensidade das forças intermoleculares estabelecidas entre as moléculas da substância adsorvida e os átomos ou moléculas da superfície do sólido.



	Adsorção química	Adsorção física
ΔH_{ads} (kJ mol ⁻¹)	-100 a -400	<-50
Tempo de retenção no sólido (s)	10 ²	10 ⁻¹² - 10 ⁻¹⁰

Adsorção química

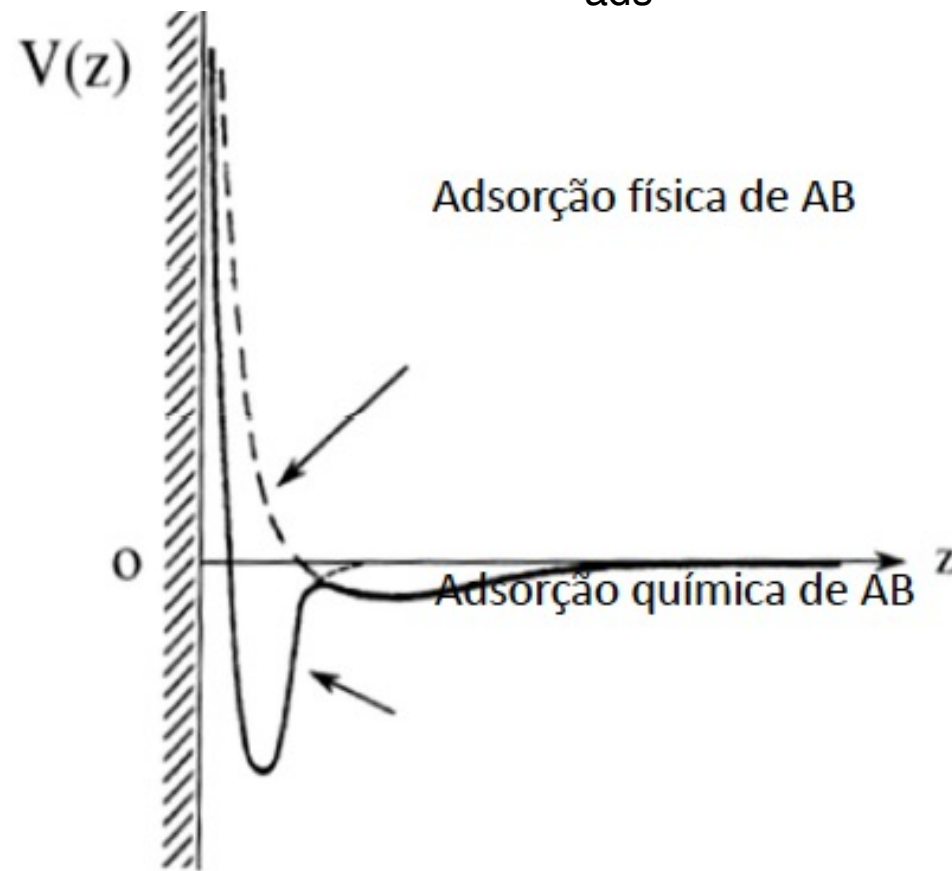
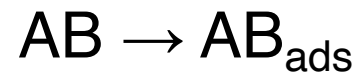
- Altera quimicamente a molécula adsorvida, porque se estabelecem novas ligações químicas com a superfície

Adsorção física

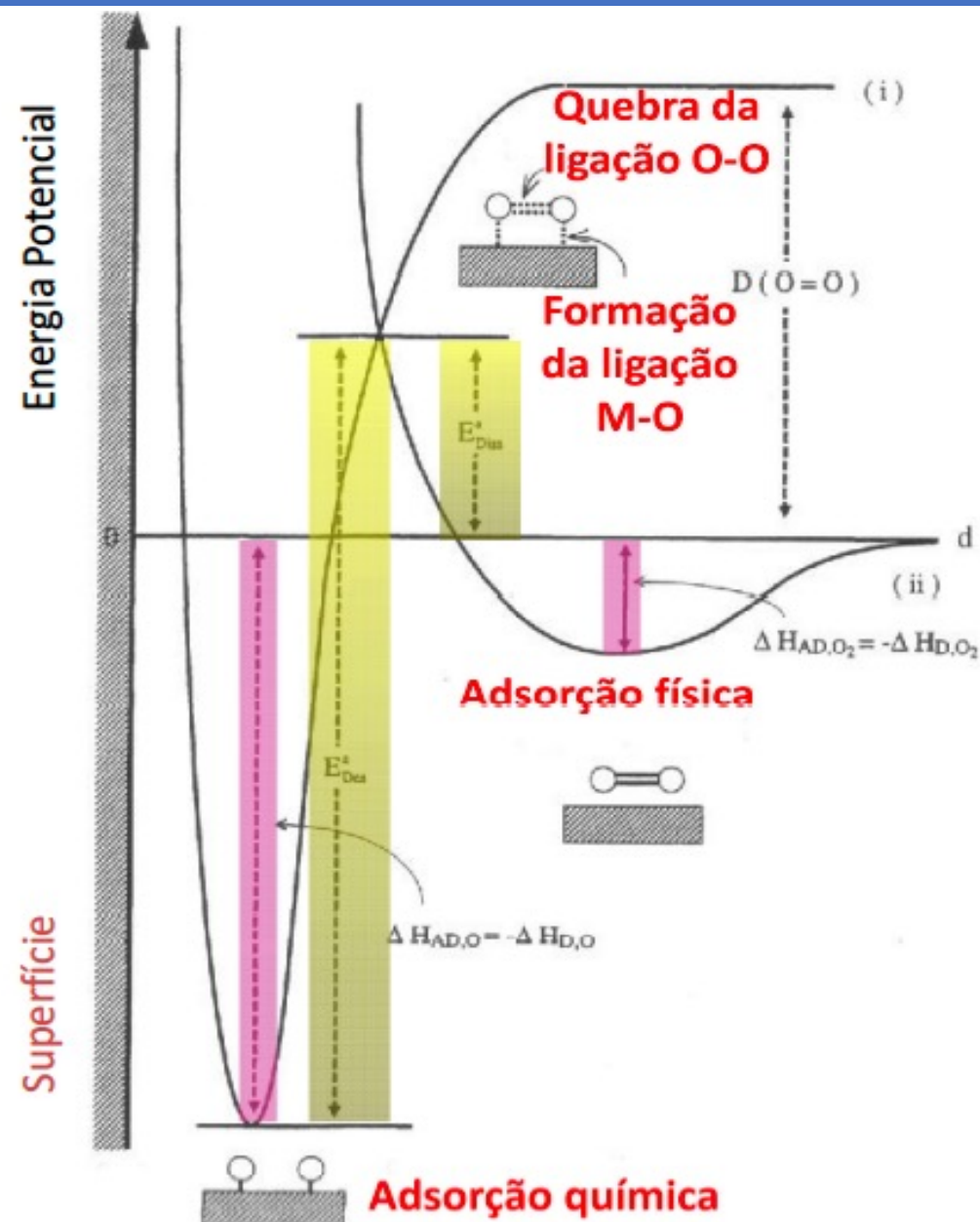
- A molécula adsorvida mantém a sua identidade, as ligações com a superfície sólida são do tipo van der Waals ou de hidrogénio

Adsorção física e Adsorção química

Energia potencial

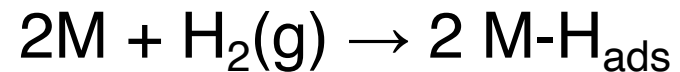


Exemplo de adsorção física da molécula de O_2 seguida de adsorção química com quebra da ligação entre os átomos de O



- Hidrogénio a adsorver em níquel

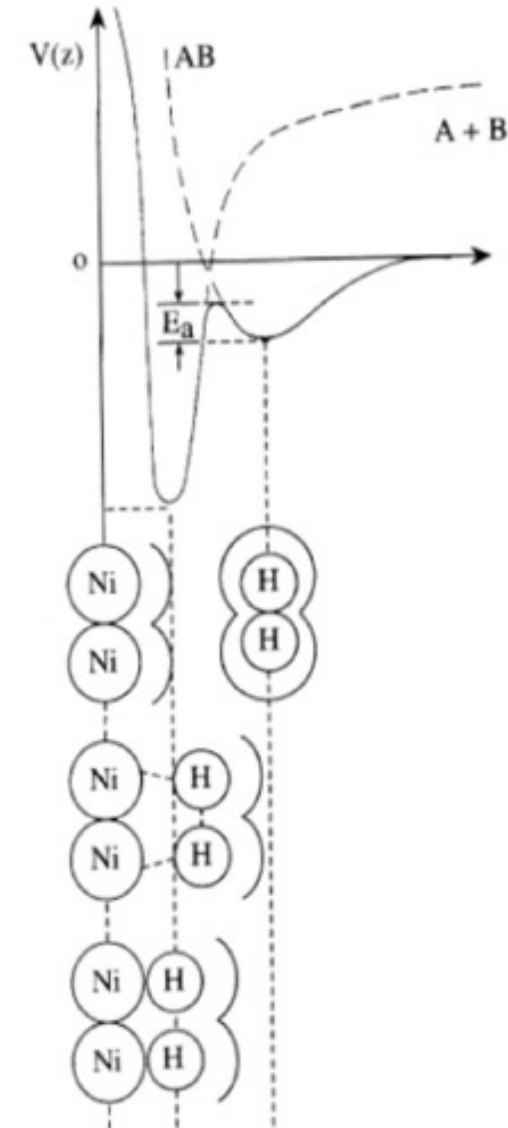
Adsorção física
+
Adsorção química

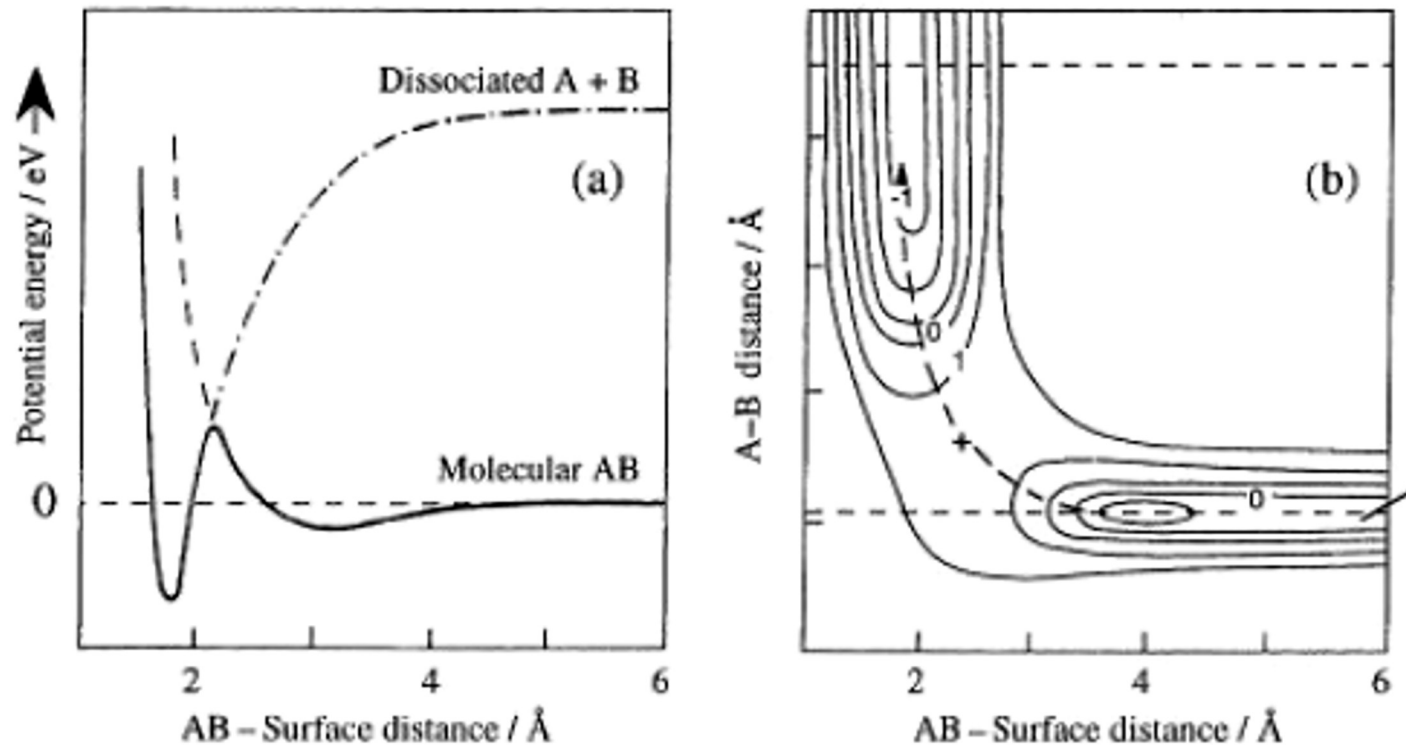


H_2 adsorvido
fisicamente

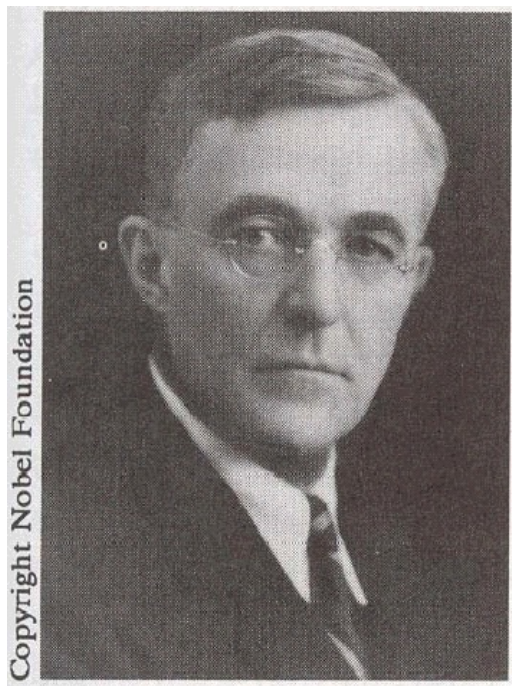
Estado de
transição

H adsorvido
quimicamente





Representação a 2 dimensões (em função da distância entre átomos A-B vs. representação a 3 dimensões, em função das distâncias A-B e da molécula AB à superfície



**Irving
Langmuir
(1881-1957)**

- i. o substrato sólido possui centros de adsorção e cada centro adsorve somente uma molécula, ou seja, forma-se uma monocamada adsorvida;
- ii. cada centro é equiprovável para adsorção e o calor de adsorção é igual para todos os centros;
- iii. não há interação entre centros de adsorção, nem entre as moléculas adsorvidas em centros adjacentes;
- iv. a adsorção é vista como um equilíbrio dinâmico entre a velocidade de adsorção e a velocidade de dessorção, a uma dada temperatura e pressão;
- v. deduzida para a adsorção de gases em sólidos, é aplicável igualmente a líquidos e soluções adsorvidos em sólidos.

representa adsorção química – N_{\max} de moléculas

Admite igualdade das velocidades de adsorção e dedessorção,
quando se atinge o equilíbrio entre a substância adsorvida à
superfície do sólido e na fase fluida (gás ou líquido)

Para: (1) gás à pressão p ; (2) fração ocupada $\theta = N_{\text{ads}} / N_{\max}$

$$v_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} \cdot p \cdot (1 - \theta)$$

$$v_{\text{des}} = k_{\text{des}} \cdot \theta$$



Igualando velocidades

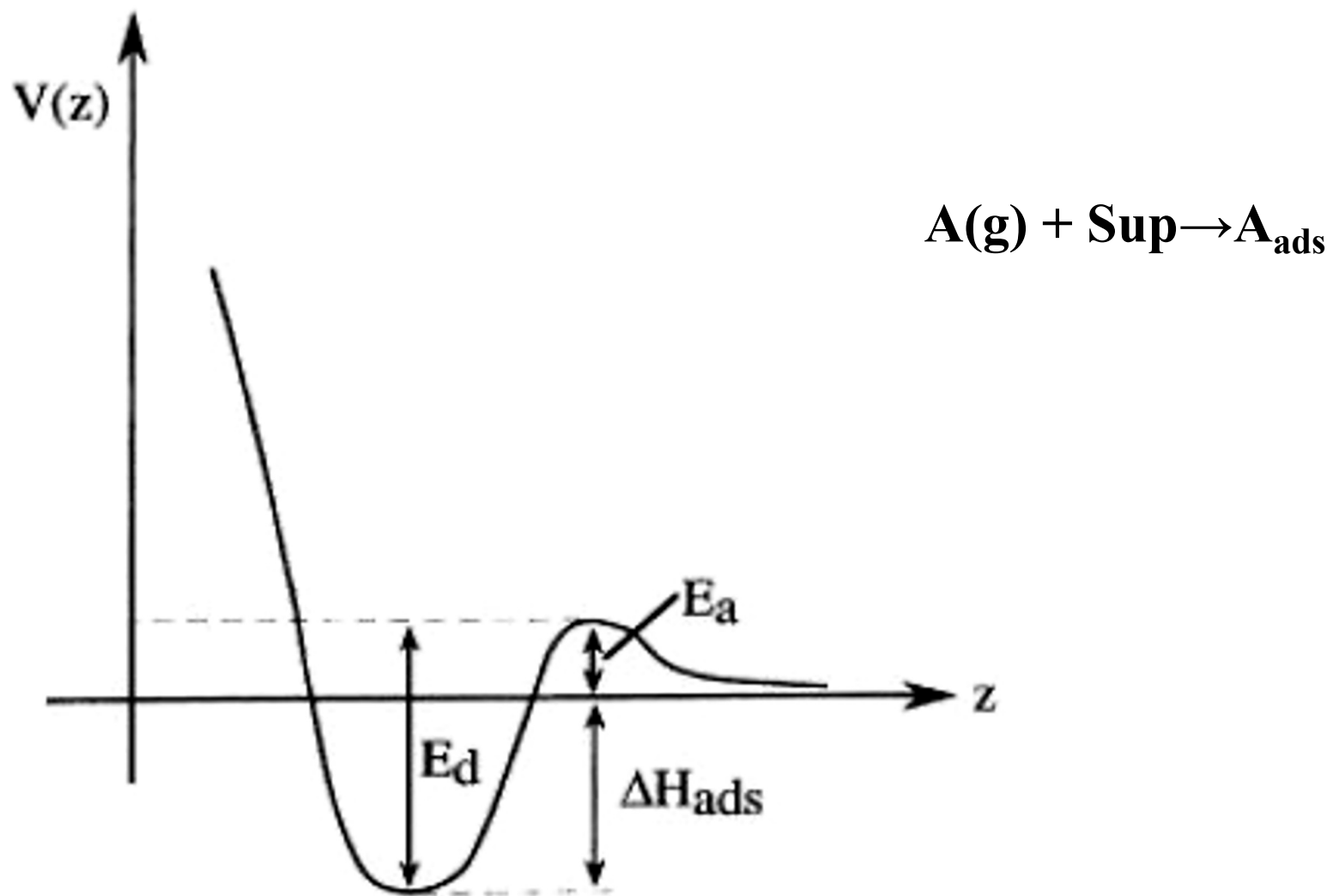
$$V_{\text{ads}} = V_{\text{des}}$$

$$k_{\text{ads}} \cdot p \cdot (1 - \theta) = k_{\text{des}} \cdot \theta \Leftrightarrow \theta = \frac{k_{\text{ads}} \cdot p}{k_{\text{ads}} \cdot p + k_{\text{des}}}$$

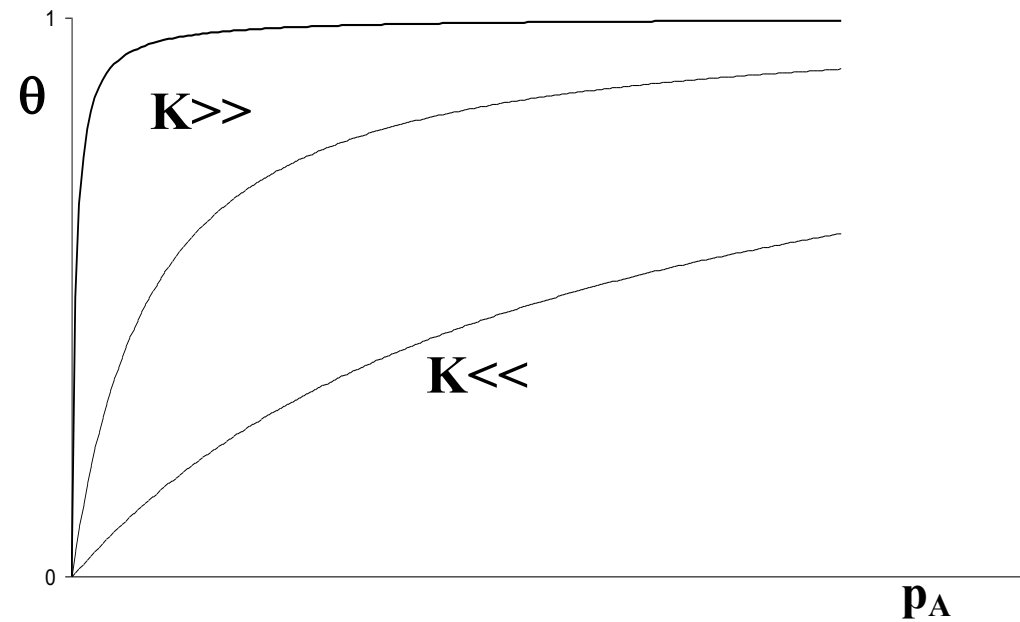
$$\theta = \frac{k_{\text{ads}} \cdot p / k_{\text{des}}}{(k_{\text{ads}} \cdot p + k_{\text{des}}) / k_{\text{des}}} = \frac{K p}{1 + K p}$$

K é a constante de equilíbrio da reação de adsorção $K = k_{\text{ads}} / k_{\text{des}}$

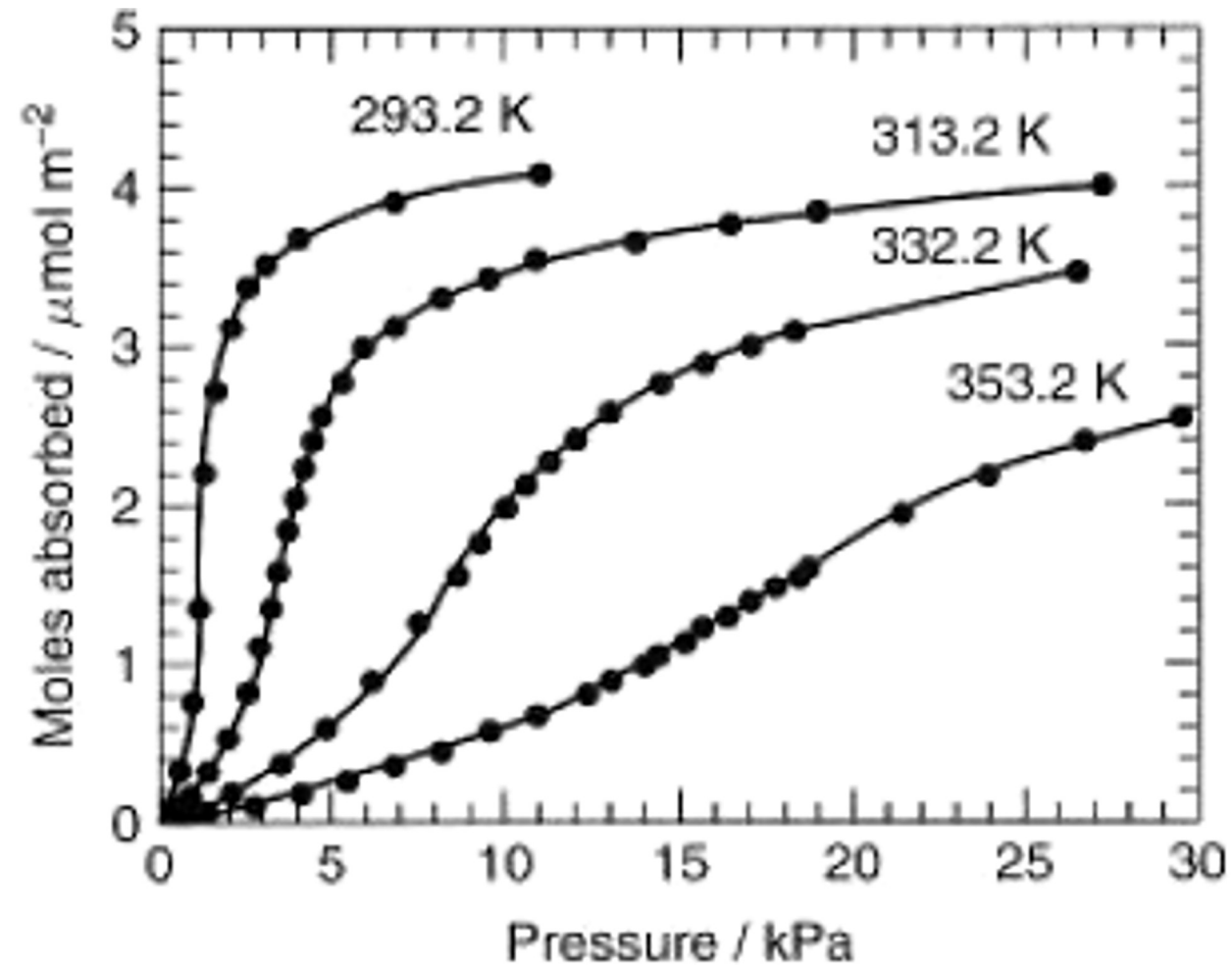
No limite $p \rightarrow \infty$, $N_{\text{ads}} = N_{\text{max}}$, $\theta = 1$



$$\theta = \frac{Kp_A}{1 + Kp_A}$$



Isotérmica de adsorção de Langmuir depende da temperatura



Reação exotérmica - K diminui quando T aumenta

Linearização para cálculo dos parâmetros K e n_{\max}

$$\theta = n / n_{\max} = K p / (1 + K p)$$

Invertendo:

$$1/n = 1/n_{\max} + 1/(K n_{\max} p)$$

A representação gráfica de $1/n$ vs $1/p$ deve ser uma reta com:

- ordenada na origem = $1/n_{\max}$
- e
- declive = $1/(K n_{\max})$

Experiências de adsorção de um gás sobre carvão ativado, a 0 °C, conduziram aos seguintes valores:

P (kPa)	2	5	10	20	30
Massa ads. (mg/ g de carvão)	3	3,8	4,5	4,7	4,8

- Verificar se a isotérmica de adsorção de Langmuir é aplicável. Calcular a fração de superfície de carvão coberta para $P=10$ kPa.
- Se a área ocupada por cada molécula for de 16 \AA^2 , e a massa molar do gás 28 g mol^{-1} , qual a área disponível no carvão para adsorção de moléculas deste tipo e tamanho?

$$\theta = m/m_{\max} = K p / (1 + K p)$$

Invertendo:

$$\underbrace{1/m}_{y} = \underbrace{1/m_{\max}}_b + \underbrace{1/(K m_{\max})}_{\text{declive}} \underbrace{(1/p)}_x$$

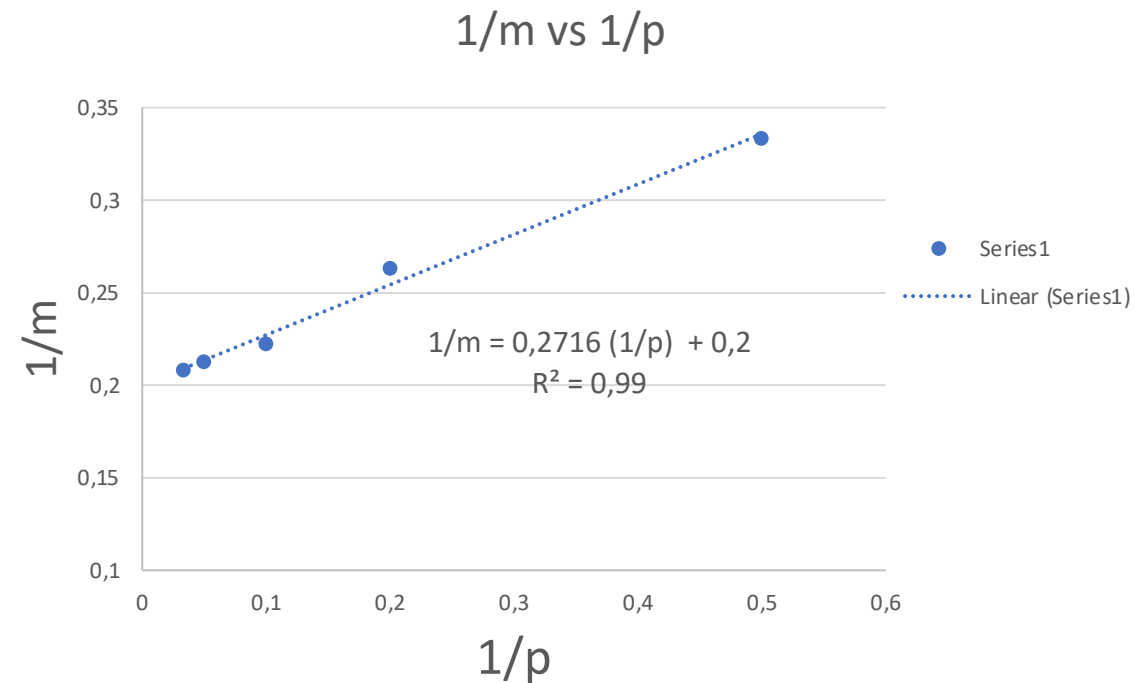
A representação gráfica de $1/m$ vs. $1/p$ deve ser uma reta com ordenada na origem = $1/m_{\max}$

e

$$\text{declive} = 1/(K m_{\max})$$

Resolução:

$1/m$ vs. $1/p$ - representação linear



adsorção segue a isotérmica de Langmuir

Resolução:

Ordenada na origem = 0,2

$$m_{\max} = 5 \text{ mg/g} = 5 \times 10^{-3} \text{ g/g}$$

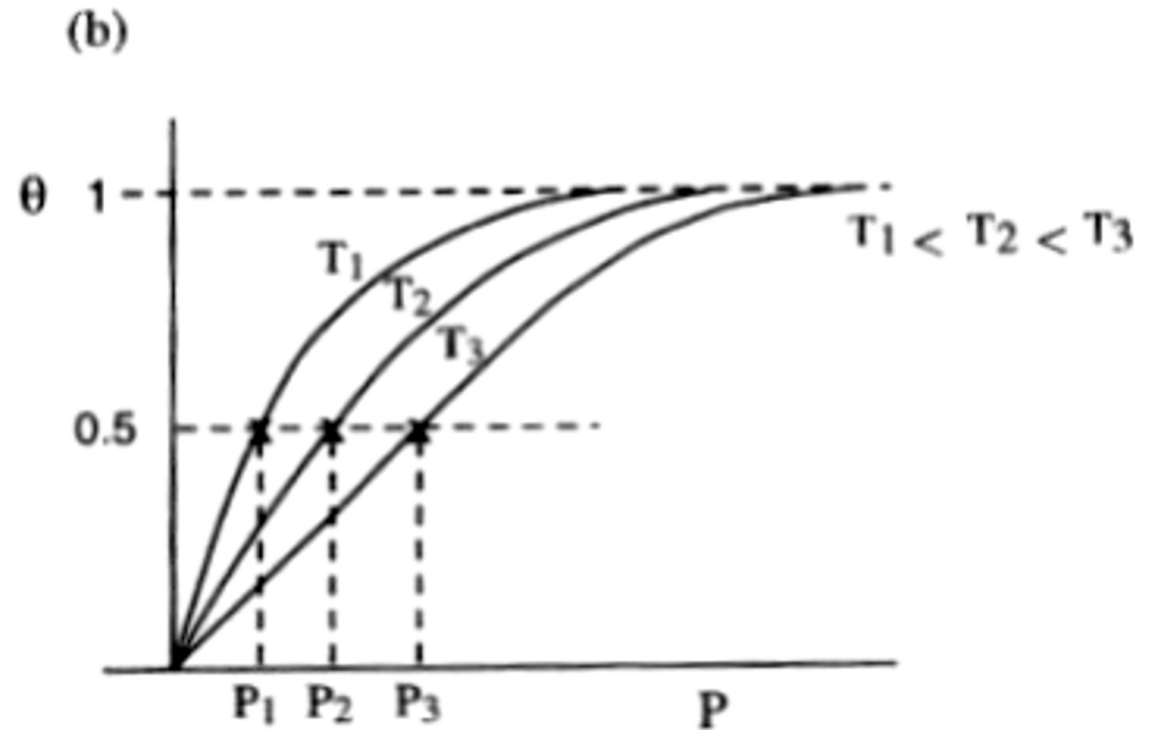
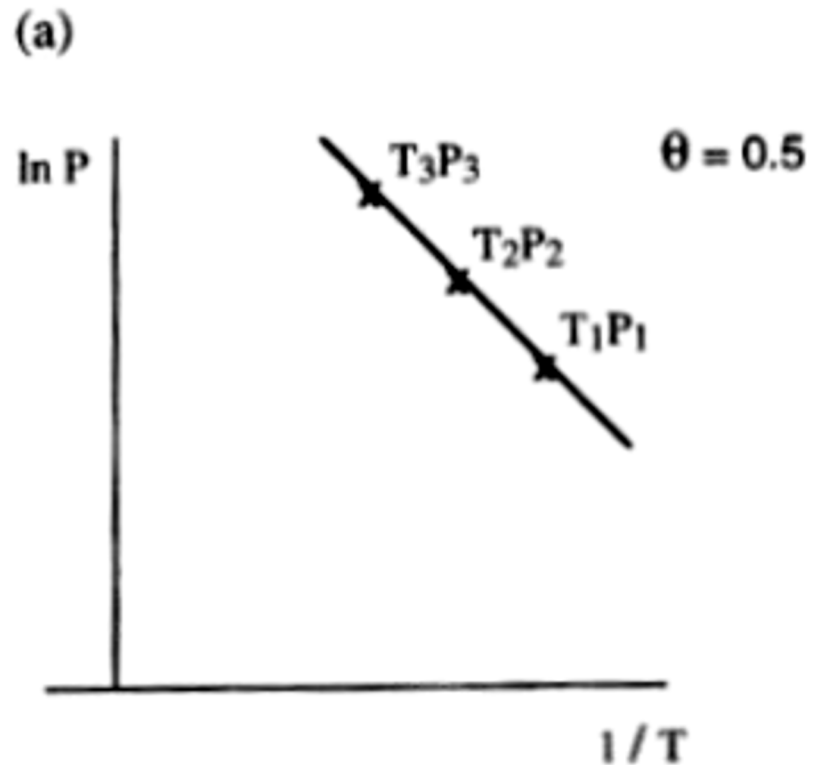
Para $p = 10 \text{ kPa}$ tem-se $m = 4,4$

$$\theta = m/m_{\max} = 4,4/5 = 0,88$$

$$\begin{aligned} \text{Área} &= 16 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \times (5 \times 10^{-3} \text{ g/g}_{\text{carvão}} / 28 \text{ (g mol}^{-1})) N_{\text{avog}} \text{ mol}^{-1} \\ &= 17,14 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{carvão}} \end{aligned}$$

Cálculo da entalpia de adsorção

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



Cálculo da entalpia de adsorção a uma fração de superfície ocupada constante

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

Como $Kp = \theta / (1 - \theta)$, quando θ é constante $\ln K + \ln p = \text{constante}$ e vem:

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

Considerando que $d(1/T) dT = -1/T^2$ a expressão anterior pode rearranjar-se dando:

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

Logo, uma representação linear de $\ln p$ vs $1/T$ deverá dar uma recta de declive $\Delta_{ad}H^{\circ}/R$

Problema

Experiências de adsorção de um gás sobre carvão ativado, a 0 °C, conduziram aos seguintes valores para uma mesma fração adsorvida:

T/K	200	210	220	230	240	250
p/Torr	30,0	37,1	45,2	54,0	63,5	73,9

Calcule a entalpia de adsorção.

Sol. $-7,5 \text{ kJ mol}^{-1}$