



UNIVERSIDAD  
POLITECNICA  
DE VALENCIA

# La isoterma de Langmuir

<b>Apellidos, nombre</b>	Atarés Huerta, Lorena (loathue@tal.upv.es)
<b>Departamento</b>	Departamento de Tecnología de Alimentos
<b>Centro</b>	ETSIAMN (Universidad Politécnica de Valencia)



## 1 Resumen de las ideas clave

En este artículo vamos a describir la obtención de la isoterma de Langmuir a partir de un mecanismo básico de adsorción/desorción entre el reactivo (un gas) y el catalizador (normalmente un metal). Se analizará el efecto de la presión del gas reactivo (adsorbato) sobre la fracción de recubrimiento. Por último, se ampliará lo anterior a una situación más compleja con dos adsorbatos presentes.

## 2 Introducción

La catálisis es el fenómeno por el cual la velocidad de una reacción se ve marcadamente incrementada debido a la acción de un catalizador [1]. La catálisis homogénea tiene lugar cuando el catalizador y los reactivos se encuentran en una misma fase [2]. Por el contrario, la catálisis heterogénea tiene lugar en la interfase entre el catalizador (normalmente sólido) y la fase en la que se encuentran los reactivos (disolución o gas). La adsorción del reactivo (adsorbato) sobre la superficie del catalizador (adsorbente) es un proceso previo al fenómeno de catálisis heterogénea, que determina la eficacia de la misma.

## 3 Objetivos

Con la redacción del presente artículo docente, se pretende que el alumnado sea capaz de:

- Comprender el procedimiento de deducción de la isoterma de Langmuir
- Analizar la ecuación de la isoterma de Langmuir con un único adsorbato
- Analizar la ecuación de la isoterma de Langmuir con dos adsorbatos

## 4 Desarrollo

El fenómeno de catálisis heterogénea tiene lugar en la interfase entre el catalizador, que normalmente es un sólido, y la fase en la que se encuentran los reactivos, que en este caso será fase gas. Por ese motivo, estudiar la cinética de unión-desunión (adsorción-desorción) del reactivo sobre la superficie del catalizador es de gran importancia para comprender en qué medida la actuación del catalizador realmente afecta a la velocidad de reacción. Así pues, la adsorción del reactivo sobre el catalizador, siendo condición previa al fenómeno de catálisis, determina indirectamente la velocidad de reacción y requiere de un estudio detallado.

La cinética de adsorción y desorción se estudia a través de la denominada isoterma de Langmuir, una relación entre dos variables obtenida a temperatura constante [1]. Las dos variables relacionadas son la presión del reactivo presente ( $p_A$ ) y la fracción de recubrimiento ( $\theta$ ).

Como suposiciones previas a la deducción de la isoterma de Langmuir, se debe considerar que:



- Sobre la superficie del catalizador existe un número finito de posiciones (centros equivalentes) donde se puede incorporar una molécula de reactivo. Este número de posiciones total se designa como N
- Tendrá lugar el fenómeno de adsorción hasta ocuparse todas las posiciones (en otras palabras, hasta completarse una monocapa).
- El calor de adsorción es independiente del número de posiciones ocupadas
- La probabilidad de adsorción es independiente del hecho de que las posiciones contiguas estén ocupadas (se desprecia cualquier interacción entre moléculas de adsorbato).

Hechas ya las suposiciones previas, estamos en disposición de deducir la isoterma de Langmuir.

## 4.1 Dedución de la isoterma de Langmuir

Imagina un tanque de reacción en el que se encuentra un cierto gas que denominamos A, reactivo de la reacción, con una cierta presión  $p_A$ . Dentro del tanque también hay catalizador, con una cierta superficie expuesta a la fase gas y un cierto número de centros equivalentes que pueden unir una molécula de reactivo (N). Es bastante lógico deducir que cuanto mayor sea la presión del gas que haya en el tanque, más se forzará la unión entre A y el catalizador, y una mayor proporción de los centros equivalentes estarán ocupados. Nuestro objetivo es hallar la relación matemática entre la presión de reactivo presente en el tanque de reacción ( $p_A$ ) y la fracción de recubrimiento ( $\theta$ ), que se define como el cociente entre el número de centros equivalentes ocupados y N,

$$\theta = \frac{\text{número de centros ocupados}}{N}$$

Ecuación 1. Definición de la fracción de recubrimiento.

Coherentemente con su definición, el valor de la fracción de recubrimiento necesariamente estará comprendido entre 0 y 1. Si ningún centro equivalente está ocupado,  $\theta$  será 0. Si la mitad de los centros equivalentes están ocupados,  $\theta$  será 0.5. Si todos están ocupados,  $\theta$  será 1. El número de centros ocupados será entonces el producto  $N \cdot \theta$

En cuanto a las posiciones vacantes, en todo momento su fracción será  $1-\theta$ , y por lo tanto el número de centros libres será  $N \cdot (1-\theta)$ .

El equilibrio de adsorción y desorción que se establece en el sistema bajo estudio se ilustra en la figura 1, donde A es el gas reactivo, M es el catalizador (normalmente metálico),  $k_a$  es la constante cinética del fenómeno de adsorción y  $k_d$  es la constante cinética del fenómeno de desorción.

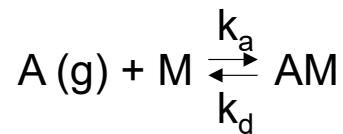


Figura 1. Equilibrio de adsorción-desorción entre el gas A y el catalizador (M)

Coherentemente con el mecanismo ilustrado en la figura 1, se puede establecer la constante de equilibrio del fenómeno de adsorción-desorción, que se designa como  $K_A$ , como el cociente  $k_a/k_d$ . Date cuenta de que estamos utilizando la letra  $k$  minúscula para las constantes cinéticas y la  $K$  mayúscula para la constante de equilibrio.

La velocidad a la que tiene lugar el fenómeno de adsorción se verá afectada por cuánto gas haya presente (cuanto mayor sea  $p_A$ , mayor será  $v_{ads}$ ) y por el número de centros vacantes (cuantos más centros vacantes haya, mayor será  $v_{ads}$ ). Este efecto se expresa matemáticamente con la ecuación 2, donde se ha utilizado la notación  $k_{aA}$  para la constante cinética  $k_a$  con el fin de enfatizar que tenemos un único reactivo A (entenderás mejor la importancia de esto cuando llegues al apartado 4.3.).

$$v_{ads} = k_{aA} p_A N(1 - \theta)$$

Ecuación 2. Efecto de la presión del reactivo y el número de centros vacantes sobre la velocidad de adsorción

La velocidad a la que tiene lugar el fenómeno de desorción se verá afectada por el número de centros ocupados (cuantos más centros ocupados haya, mayor será  $v_{des}$ ). Este efecto se expresa matemáticamente con la ecuación 3, donde se ha utilizado la notación  $k_{dA}$  para la constante cinética  $k_d$  para enfatizar que tenemos un único reactivo A (entenderás mejor la importancia de esto cuando llegues al apartado 4.3.).

$$v_{des} = k_{dA} N\theta$$

Ecuación 3. Efecto del número de centros ocupados sobre la velocidad de adsorción

Una vez se alcance el equilibrio en el proceso, se cumplirá que las velocidades de adsorción y desorción serán iguales entre sí, de modo que se cumplirá la ecuación 4.



$$k_{aA} p_A N(1-\theta) = k_{dA} N\theta$$

Ecuación 4. Igualdad entre las velocidades de adsorción y desorción una vez alcanzado el equilibrio en el proceso de adsorción-desorción

A partir de la ecuación 4, reordenando y sustituyendo el cociente  $k_{dA}/k_{aA}$  por  $K_A$ , se obtiene finalmente la expresión de la isoterma de Langmuir. Esta ecuación expresa cómo la fracción de recubrimiento  $\theta$  depende de la presión de gas presente, relación en la que interviene la constante de equilibrio  $K_A$ .

$$\theta = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A}$$

Ecuación 5. Isotherma de Langmuir

## 4.2 Análisis de la dependencia de $\theta$ frente a $p_A$

Al observar la expresión matemática de la isoterma de Langmuir (ecuación 5) se puede hacer una serie de deducciones sencillas en cuanto a la forma que tendría su representación gráfica, sin necesidad de atribuir valores numéricos a  $K_A$  y  $p_A$ , y por tanto sin necesidad de calcular el valor numérico de  $\theta$ .

En el límite en el que la presión de gas en el tanque fuera muy reducida ( $p_A \rightarrow 0$ ) se podría afirmar que  $K_A p_A$  sería mucho menor que 1, y por lo tanto en la isoterma de Langmuir (ecuación 5) quedaría como denominador 1. Se habría deducido entonces que a presión de reactivo muy baja,  $\theta$  es proporcional a  $p_A$ , siendo  $K_A$  la constante de proporcionalidad.

Por otro lado, a medida que la presión de gas fuera aumentando y llegara a ser muy elevada ( $p_A \rightarrow \infty$ ) se podría afirmar que  $K_A p_A$  sería mucho mayor que 1, y por lo tanto en la isoterma de Langmuir (ecuación 5) quedaría como denominador  $K_A p_A$ . En consecuencia, observamos que la fracción de recubrimiento en esas condiciones tiende a 1. Este resultado es perfectamente coherente con el supuesto que estamos contemplando, dado que, si hay una gran presión de A en el tanque, el reactivo saturará la superficie del catalizador y se tenderá a la situación en que todas las posiciones están ocupadas. La figura 2 es una representación de la isoterma de Langmuir donde se han incluido los efectos de  $p_A$  sobre  $\theta$  cuando la variable  $p_A$  tiende a 0 y a infinito.

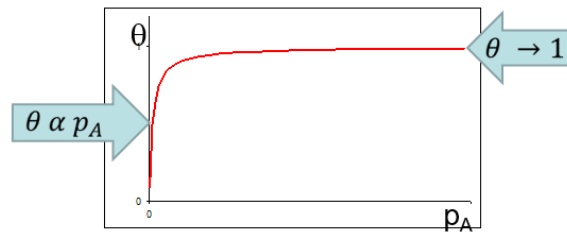


Figura 2. Representación de la isoterma de Langmuir. Efectos de  $p_A$  sobre  $\theta$  en el límite inferior y superior

### 4.3 Modificaciones en presencia de dos adsorbatos

En este apartado vamos a considerar una situación más compleja en la que no se tiene un único adsorbato A, sino dos (A y B), y vamos a ver cómo todo lo deducido anteriormente se ve modificado en cierta medida.

En este caso, no basta con la definición de  $\theta$  que hemos utilizado hasta ahora, puesto que se hace necesario especificar el adsorbato que está ocupando los centros equivalentes del catalizador. Así, tendremos una fracción de recubrimiento de A,  $\theta_A$  (número de posiciones ocupadas por A respecto al total de centros equivalentes en el catalizador) y una fracción de recubrimiento de B,  $\theta_B$  (número de posiciones ocupadas por B respecto al total de centros equivalentes en el catalizador). Coherentemente tendremos que  $N \cdot \theta_A$  es el número de posiciones ocupadas por A y que  $N \cdot \theta_B$  es el número de posiciones ocupadas por B. La fracción de posiciones libres será  $(1 - \theta_A - \theta_B)$ , y el número de posiciones libres será  $N \cdot (1 - \theta_A - \theta_B)$ .

Teniendo en cuenta todas estas premisas, y de manera paralela a la deducción descrita en el apartado 4.1., se podría llegar a las ecuaciones de la figura 3

$$\begin{array}{cc}
 k_{aA} p_A N (1 - \theta_A - \theta_B) = k_{dA} N \theta_A & k_{aB} p_B N (1 - \theta_A - \theta_B) = k_{dB} N \theta_B \\
 \downarrow & \downarrow \\
 \theta_A = \frac{K_A p_A}{(1 + K_A p_A)(1 + K_B p_B)} & \theta_B = \frac{K_B p_B}{(1 + K_A p_A)(1 + K_B p_B)}
 \end{array}$$

Figura 3. Ecuaciones que describen la adsorción-desorción al tener dos adsorbatos (A y B) presentes.

En la figura 3, las dos ecuaciones superiores son comparables a la ecuación 4, descrita para un único adsorbato, y se deducen del establecimiento del equilibrio (velocidad de adsorción es igual a velocidad de desorción). Las ecuaciones inferiores de la figura 3 describen la dependencia de las fracciones de recubrimiento de A y B frente a las presiones de ambos gases (isotermas de Langmuir para A y B), y son comparables a la ecuación 5 obtenida para un único gas.



La figura 4 resume el análisis de las isothermas de Langmuir obtenidas para A y B. Consideremos los dos casos que se describen.

1. En el supuesto de que la presión de ambos gases fueran muy bajas (fila 1 de la figura 4) en el denominador de ambas fracciones de recubrimiento quedaría 1, y se deduce que en esas condiciones la fracción de recubrimiento de cada gas es proporcional a su presión
2. En el supuesto de que la presión de uno de los gas fuera muy elevada y por tanto muy superior a la del otro (filas 2 y 3 de la figura 4), la fracción de recubrimiento del gas más abundante tenderá a 1. Esto es perfectamente coherente, puesto que el gas abundante saturará los centros equivalentes de catalizador.

	$\theta_A$	$\theta_B$	
$p_A, p_B$ bajas	$\theta_A = \frac{K_A p_A}{(1 + K_A p_A)(1 + K_B p_B)}$	$\theta_B = \frac{K_B p_B}{(1 + K_A p_A)(1 + K_B p_B)}$	$\theta_A \propto p_A$ $\theta_B \propto p_B$
$p_A \uparrow \uparrow \uparrow \gg p_B$	$\theta_A = \frac{K_A p_A}{(1 + K_A p_A)(1 + K_B p_B)}$	$\theta_B = \frac{K_B p_B}{(1 + K_A p_A)(1 + K_B p_B)}$	$\theta_A \sim 1$ , A inhibe la adsorción de B $\theta_B \propto p_B/p_A$
$p_A \ll p_B \uparrow \uparrow \uparrow$	$\theta_A = \frac{K_A p_A}{(1 + K_A p_A)(1 + K_B p_B)}$	$\theta_B = \frac{K_B p_B}{(1 + K_A p_A)(1 + K_B p_B)}$	$\theta_B \sim 1$ , B inhibe la adsorción de A $\theta_A \propto p_A/p_B$

Figura 4. Análisis de las isothermas de A y B. Efectos de las presiones sobre la fracción de recubrimiento de los adsorbatos.

## 5 Cierre

En este objeto de aprendizaje hemos descrito la deducción de la isoterma de Langmuir. A partir de las suposiciones iniciales, se ha deducido la ecuación de la isoterma, que describe cómo la presión del adsorbato afecta a la fracción de recubrimiento. Seguidamente se ha analizado la ecuación para concluir que, mientras que en el límite inferior existe una relación lineal entre las variables, a medida que la presión tiende a infinito la fracción de recubrimiento tiende a 1. Por último se ha analizado una situación de mayor complejidad con dos adsorbatos y se han descrito los cambios en las ecuaciones que se obtienen con respecto a todo lo anterior.

## 6 Bibliografía

### 6.1 Libros:

[1] FISICOQUÍMICA. Levine, I. N. McGraw-Hill. 1991

[2] FISICOQUÍMICA. Metz, C.R. Ed. McGraw-Hill. Interamericana. 1991