

**ESTUDIO DE LA SUPERFICIE Y DE LA TEXTURA  
DE LOS COMPUESTOS DE INTERCALACION  
GRAFITO-CLORURO DE CADMIO**

MARIA ISIDORA BAUTISTA TOLEDO

Tesis Doctoral



UNIVERSIDAD DE GRANADA

1983

R.55.224

~~Prov T 1-73~~

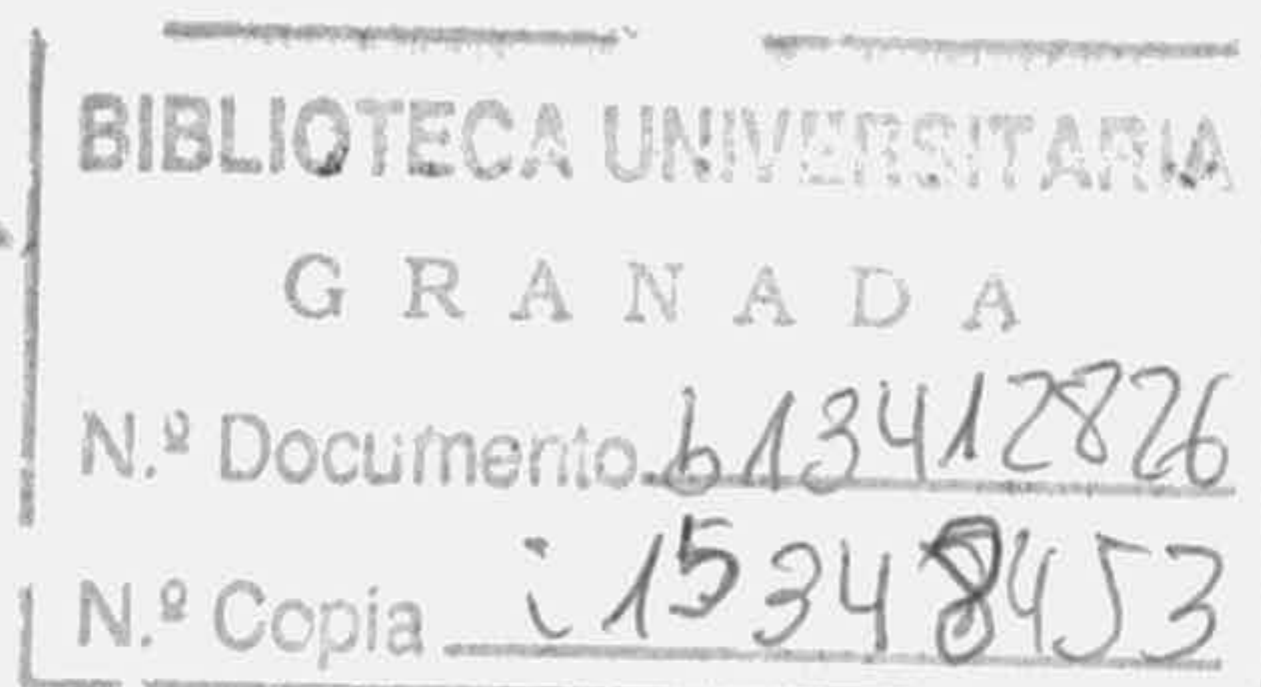
T 1-122

FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA

**ESTUDIO DE LA SUPERFICIE Y DE LA TEXTURA  
DE LOS COMPUESTOS DE INTERCALACION  
GRAFITO-CLORURO DE CADMIO**

MARIA ISIDORA BAUTISTA TOLEDO

Tesis Doctoral



UNIVERSIDAD DE GRANADA  
1983

UNIVERSIDAD DE GRANADA. Depósito legal Gr.299.  
1983. Imprime: Secretariado de Publicaciones. Hospital  
Real. Granada. *Printed in Spain*

*Tesis doctoral dirigida por los catedráticos de Química Inorgánica Dr. D. Juan de Dios López González y Dr. D. Francisco Rodríguez Reinoso de la Universidad de Granada. Fue leída el día 19 de Mayo de 1983 ante el tribunal formador por los profesores: López González, Madrid; Mata Arjona, Granada; Rodríguez Reinoso, Alicante; Navarrete Guijosa, Granada; del Rey Bueno, Granada. Obtuvo la calificación de Sobresaliente cum laude.*

a mis padres  
a Miguel Angel  
a mis hijos:  
Arantxa  
Cristina y  
Miguel Angel

Deseo expresar mi agradecimiento al Prof.Dr.D. Juan de Dios López González, y al Prof. Dr.D. Francisco Rodríguez Reinoso por su acertada dirección, continuos consejos y estímulos, así como por haber puesto a mi alcance los medios necesarios para la realización del presente trabajo.

Expreso también mi agradecimiento al Prof.Dr.D. Andrés Mata Arjona por la colaboración prestada en la presentación de esta Memoria.

He de expresar, asimismo, mi gratitud a todos mis compañeros del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, por su comprensión y ayuda en todo lo relativo a la realización de la parte experimental de este trabajo.

Mi agradecimiento también a la Srta. Gloria Liñán Cabrera por los trabajos de mecanografía relativos a la confección de este Trabajo y a D. Arturo Molina del Servicio de soplado de vidrio de esta Facultad.

Por último, muy especialmente deseo expresar mi agradecimiento a mi padre por su ayuda en trabajos de mecanografía.

INDICE

## INDICE

	<u>Págs.</u>
<b>I.- <u>INTRODUCCION</u>.....</b>	<b>1</b>
1.1.- COMPUESTOS DE INTERCALACION DE GRAFITO.....	1
1.1.1.- Grafito.....	1
1.1.2.- Haluros metálicos con estructura laminar. $\text{CdCl}_2$ .....	4
1.1.3.- Compuestos de intercalación grafito- $\text{CdCl}_2$ ....	6
1.2.- HOMOGENEIDAD SUPERFICIAL.....	13
1.3.- OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO.....	22
<b>II.- <u>MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES</u>.....</b>	<b>25</b>
2.1.- GRAFITOS.....	25
2.1.1.- Gráfico Pirolítico.....	25
2.1.2.- Grafito policristalino de origen mineral.....	28
2.1.3.- Grafito policristalino artificial Acheson.....	30
2.1.4.- Grafito policristalino de origen artificial - Siemens.....	32
2.2.- CLORURO DE CADMIO.....	33
2.3.- PREPARACION DE LOS COMPUESTOS DE INTERCALACION DEL GRAFITO - $\text{CdCl}_2$ .....	35
2.4.- ADSORCION FISICA DE GASES.....	37
2.4.1.- Sistema de adsorción.....	40
2.4.2.- Sistema de alto vacio.....	41
2.4.3.- Sistema de vacio previo.....	41
2.4.4.- Sistema de entrada de gases.....	41
2.4.5.- Calibrado de los aparatos de adsorción.....	42
2.5.- DESGASIFICACION DE LOS ADSORBENTES.....	46
2.6.- TEMPERATURAS DE ADSORCION Y SUSTANCIAS CRIOGE- NICAS.....	47
2.7.- CONTROL DE LA TEMPERATURA.....	47
2.8.- GASES UTILIZADOS.....	48



	<u>Págs.</u>
2.9.- OBTENCION DE LOS DATOS DE ADSORCION Y DESORCION.....	48
2.10.- DIFRACCION DE RAYOS X .....	50
<b>III.- <u>RESULTADOS EXPERIMENTALES</u>.....</b>	<b>51</b>
3.1.- ADSORCION FISICA DE GASES.....	51
3.1.1.- Criterios de corrección de los datos de adsorción.....	51
3.1.1.1.- Correcciones de presión.....	51
3.1.1.2.- Correcciones debidas a la desviación del comportamiento ideal de los gases utilizados.....	53
3.1.1.3.- Corrección por difusión termomolecular.....	54
3.1.2.- Isotermas de adsorción-desorción.....	54
3.1.2.1.- Isotermas de adsorción sobre el grafito pirolítico y su correspondiente compuesto de intercalación de 1ª etapa.....	55
A.- Adsorción de N <sub>2</sub> .....	55
B.- Adsorción de Ar.....	60
3.1.2.2.- Isotermas de adsorción sobre el grafito mineral M y sobre sus compuestos de intercalación M-I y M-II.....	60
A.- Adsorción de N <sub>2</sub> .....	60
B.- Adsorción de Ar.....	65
3.1.2.3.- Isotermas de adsorción sobre el grafito artificial Siemens y sobre sus compuestos de intercalación - S-1-2'4, S-1-1'88 y S-II.....	78
A.- Adsorción de N <sub>2</sub> .....	78
B.- Adsorción de Ar.....	78

	<u>Págs.</u>
3.1.2.4.- Isotermas de adsorción sobre el grafito de origen artificial Acheson y sobre sus compuestos de intercalación A-I y A-II.....	95
A.- Adsorción de N <sub>2</sub> .....	95
B.- Adsorción de Ar.....	95
3.2.- DIFRACCION DE RAYOS X.....	108
<b>IV.- <u>CALCULOS BASADOS EN LOS RESULTADOS</u></b> .....	<b>113</b>
4.1.- SUPERFICIE ESPECIFICA.....	113
A.- Método de B.E.T.....	115
B.- Método de Dubinin-Radushkevich.....	125
C.- Método del punto de cruce.....	126
D.- Método "t" de Lippens y de Boer.....	138
E.- Método "α" de Sing.....	146
4.2.- ECUACION DE FRENKEL-HALSEY-HILL.....	166
4.3.- FUNCIONES TERMODINAMICAS.....	173
4.4.- DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS.....	192
<b>V.- <u>DISCUSION DE RESULTADOS</u></b> .....	<b>199</b>
5.1.- COMPUESTOS DE INTERCALACION GRAFITO-CdCl <sub>2</sub> .....	199
5.1.1.- Preparación de los compuestos grafito-CdCl <sub>2</sub> .....	199
5.1.2.- Caracterización por difracción de rayos X..	202
5.2.- ADSORCION DE N <sub>2</sub> y Ar.....	205
5.2.1.- Isotermas de adsorción.....	205
5.2.1.1.- Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> y Ar sobre el grafito pirolítico y su compuesto de intercalación P-I.....	205
5.2.1.2.- Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> y Ar sobre el grafito de origen mineral (M) y sus compuestos de intercalación M-I y M-II.....	208

	<u>Págs.</u>
5.2.1.3.- Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> y Ar sobre el grafito artificial - Siemens (S) y sus compuestos de intercalación S-1-2'4, S-1-1'88 y S-11 .....	210
5.2.1.4.- Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> y Ar del grafito de origen artificial Acheson (A) y sus compuestos de intercalación A-1 y A-11..	212
5.2.2.- Superficie específica.....	213
5.2.3.- Porosidad.....	235
5.2.4.- Homogeneidad superficial.....	250
5.2.4.1.- Isotermas de adsorción.....	250
5.2.4.2.- Termodinámica del proceso de adsorción.....	264
 VI.- <u>CONCLUSIONES</u> ,.....	 269
VII.- <u>BIBLIOGRAFIA</u> ,.....	273
VIII.- <u>APENDICE</u> ,.....	284

## I.- INTRODUCCION

## I.- INTRODUCCION

### 1.1.- COMPUESTOS DE INTERCALACION DE GRAFITO

#### 1.1.1.- GRAFITO

El carbono se encuentra en la naturaleza (1) bajo dos formas alotrópicas: diamante (2) y grafito (3)(4)(5). Las otras formas "amorfas" del carbono están constituidas principalmente por partículas de grafito microcristalino con diferentes tipos de impurezas y con distinto grado de orientación. De todas las formas del carbono, es sin duda el grafito el que ha sido objeto de estudios más extensos y detallados, debido a su relativa abundancia, así como a su importancia tecnológica, además de ser la forma que da lugar a las reacciones más interesantes.

Tanto el diamante como el grafito constituyen ejemplos típicos de estructura macromoleculares (6)(7) con propiedades físicas y químicas muy diferentes como consecuencia de sus distintas estructuras cristalinas y tipo de enlace entre los átomos. Así, mientras que en el diamante cada átomo de carbono presenta hibridación  $sp^3$ , en el grafito la hibridación es  $sp^2$ . Debido a esta distinta hibridación, en el diamante cada átomo de carbono está unido a otros cuatro átomos de carbono de forma tetraédrica, formando una molécula gigante cuyo conjunto tiene simetría cúbica. En cambio, la estructura cristalina del grafito es en capas; cada átomo de carbono está unido a otros tres átomos de carbono y las láminas que van formando están constituidas por hexágonos enlazados, ocupando los átomos de carbono los vértices de los hexágonos resultantes. Estas capas se superponen unas a otras, pero de tal

forma que cada una se encuentra desplazada con relación a la superior y a la inferior (8)(9), de modo que cada átomo de carbono correspondiente a un hexágono, cae alternativamente en el centro de otro hexágono de la capa inmediata o sobre otro átomo de la capa considerada. Esto dá lugar a una estructura en capas, con una secuencia ABABAB... Además, el grafito presenta otra modificación, la forma romboédrica, en la que las láminas de carbono están desplazadas dando una secuencia ABCABCABC..., como puede apreciarse en la Figura 1.1.

El grafito, como se citara anteriormente, cristaliza en una estructura laminar en la que cada átomo de carbono en su estado  $sp^2$  está unido a otros tres átomos de carbono, existiendo un electrón en cada uno de los tres orbitales híbridos. El cuarto electrón se alberga en un orbital  $p_z$ , perpendicular a los otros tres. Debido a esto, en cada lámina un átomo de carbono se une a otros tres mediante enlaces  $\sigma$  y, por enlaces  $\pi$  debido al solapamiento lateral de los orbitales  $p_z$ ; esto da lugar a sistemas completamente deslocalizados de orbitales moleculares, permitiendo así el transporte de electrones a través del cristal y le da al grafito características de aromaticidad.

Como consecuencia de esta deslocalización electrónica, el grafito, a diferencia del diamante, sería un buen conductor aunque la conductividad, como ocurre con otras muchas propiedades, dependerá marcadamente del eje cristalográfico que se considere en la medida. El color negro del grafito también aparece como consecuencia de la excitación de estos electrones deslocalizados.

La distancia C-C dentro de cada lámina de grafito es de 1'41 Å, que es más próxima a la de 1'39Å que poseen los átomos de carbono en el benceno que a la de 1'54Å que poseen los átomos de carbono en el diamante o en los hidrocarburos saturados. -

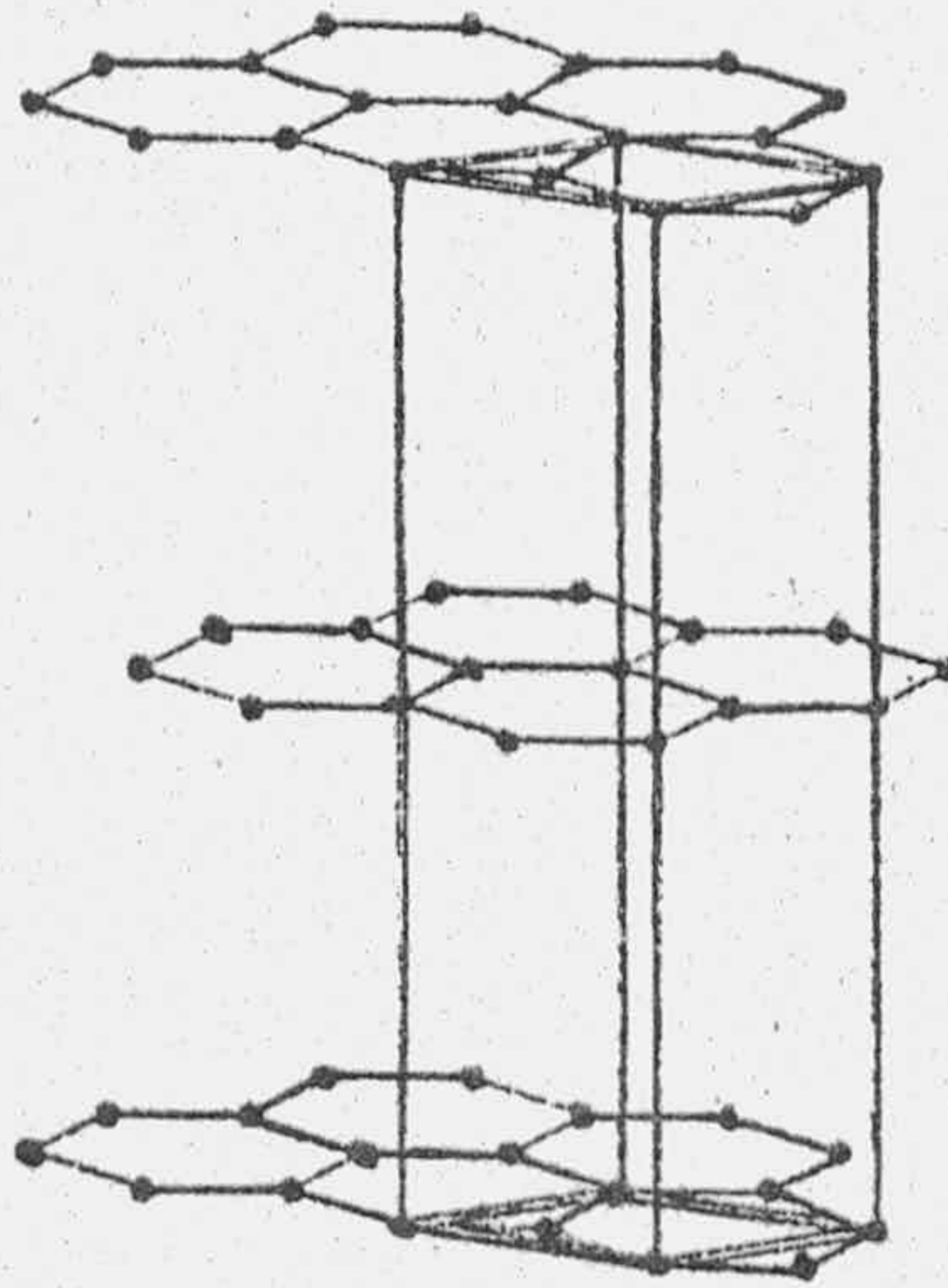


FIGURA - 1-a  
ESTRUCTURA EXAGONAL ( $\alpha$  - GRAFITO)

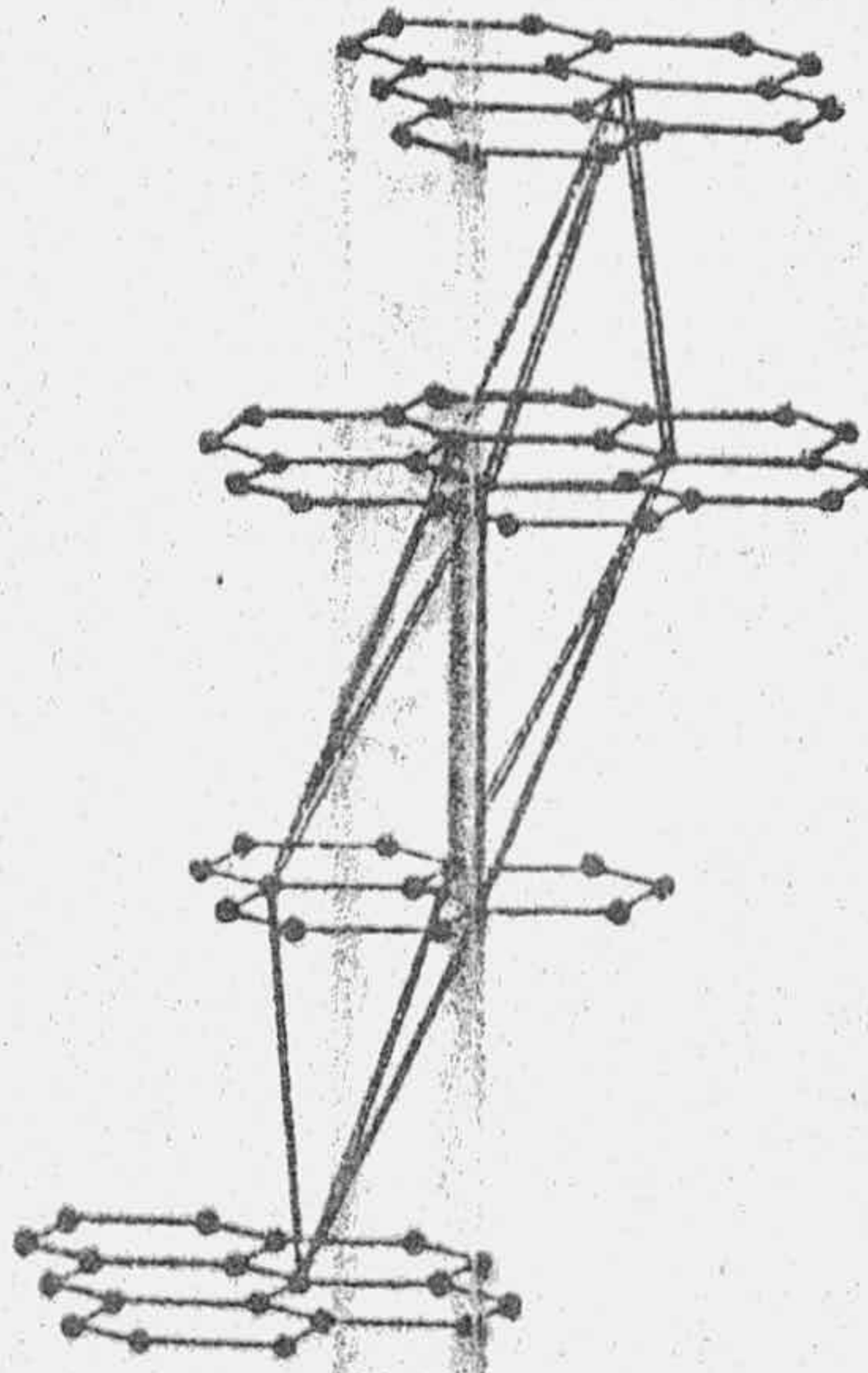


FIGURA - 1-b  
ESTRUCTURA ROMBOEDRICA ( $\beta$  - GRAFITO)

FIGURA 1.- Estructuras del grafito

Sin embargo, la distancia entre dichas láminas es de  $3'35 \text{ \AA}$ ; esta distancia es demasiado grande como para que puedan operar las fuerzas de valencia normales y, como consecuencia, las sucesivas capas están unidas por fuerzas de Van der Waals débiles. Debido a esto, el grafito presenta anisotropía, que se pone de manifiesto en algunas de sus propiedades como la conductividad térmica, la conductividad eléctrica, la dureza, etc.

### 1.1.2.- HALUROS METALICOS CON ESTRUCTURA LAMINAR. $\text{CdCl}_2$

Si designamos a estos haluros, con estructura en capa, por la fórmula  $\text{MX}_2$ , se ha podido comprobar experimentalmente (10) que una capa de metal (M) se encuentra entre dos capas de halógeno (X), dándose la secuencia representada en la Figura 1.2.

En estos cristales se encuentran presentes dos tipos de enlace; uno de ellos, el M-X, es de naturaleza semi-iónica (en el caso del  $\text{CdCl}_2$  el carácter iónico en el enlace Cd-Cl es del 27%). El otro tipo de enlace es el debido a fuerzas de Van der Waals, las cuales mantienen unidas entre sí cada dos capas consecutivas de halógeno (Figura 1.2).

En el haluro  $\text{CdCl}_2$  cada capa de átomos metálicos de Cd se encuentra situada entre dos láminas de átomos no metálicos (Cl) siendo esta secuencia indefinida. Así, la red del  $\text{CdCl}_2$  se considera que deriva de una red compacta cúbica centrada en las caras. Esta red cristalina del  $\text{CdCl}_2$  se obtiene al eliminar en la estructura del NaCl capas alternas de átomos metálicos paralelos al plano 1:1 y en dicha estructura sólo se llenan la mitad de los huecos octaédricos ocupados por átomos metálicos (Figura 1.3) y el número de coordinación que se obtiene es de 6:3.



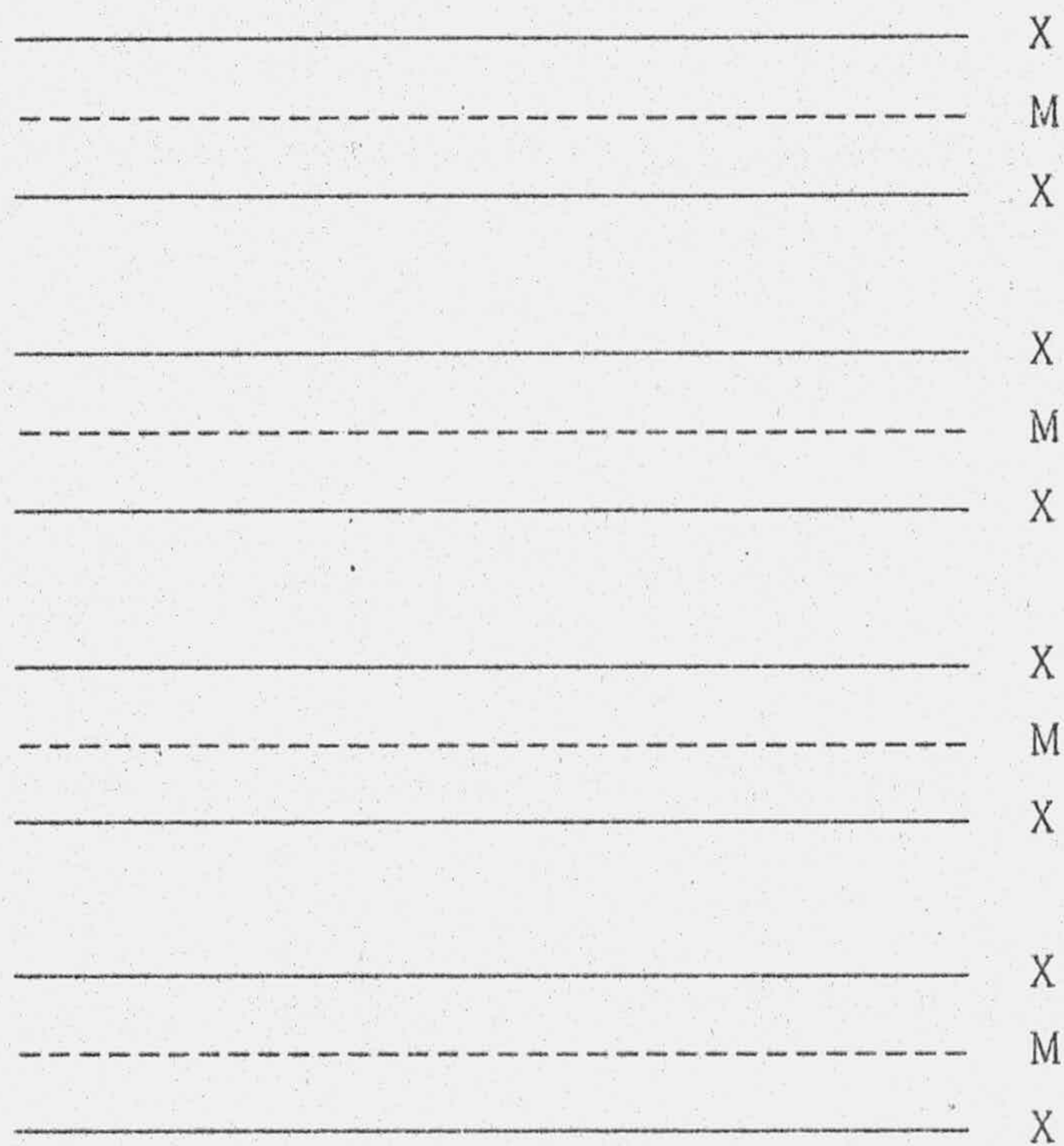


FIGURA 1.2.- Sucesión de planos de halógenos (X) y de átomos metálicos (M) en los haluros  $(MX)_2$  con estructura laminar.

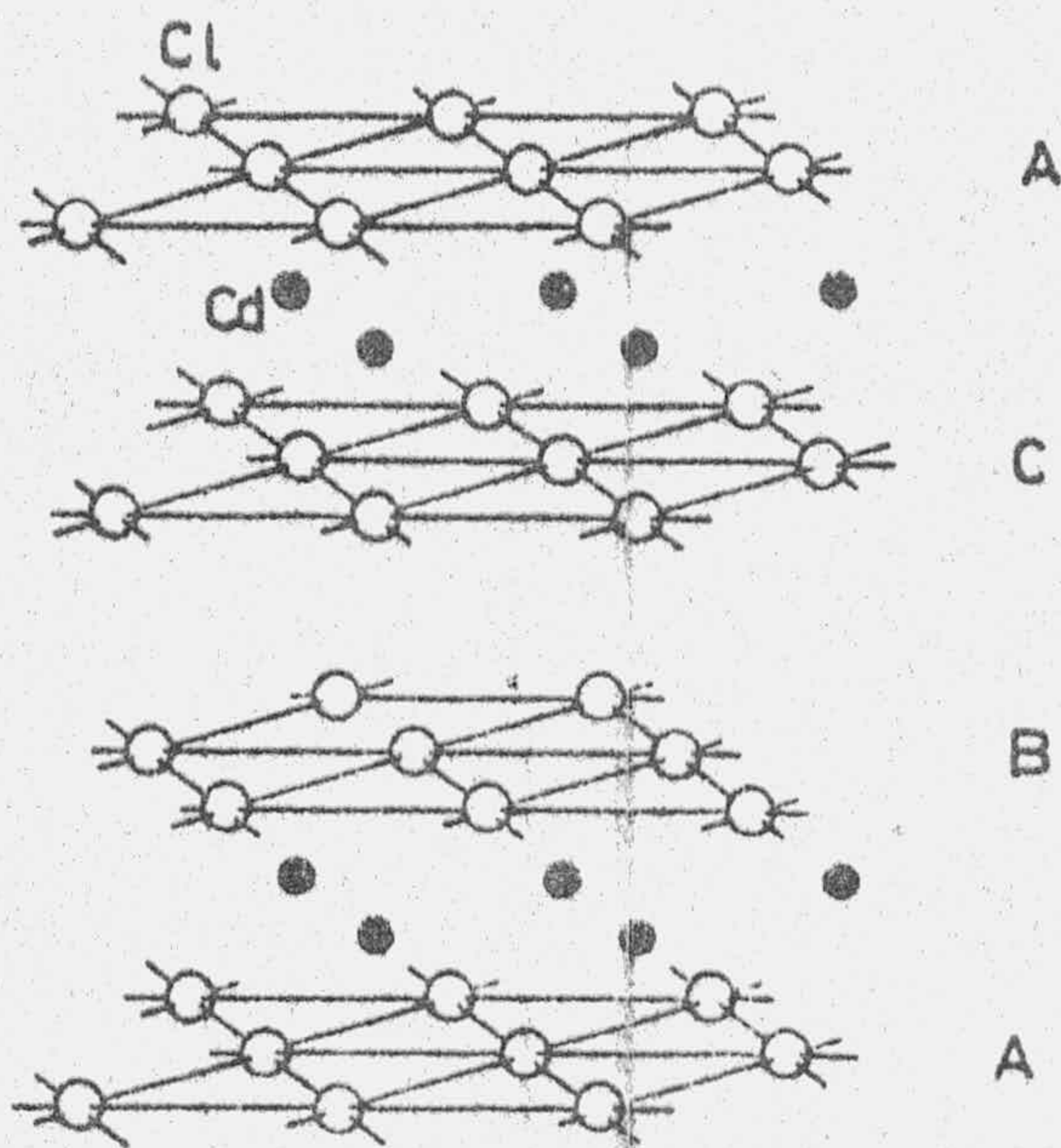


FIGURA 1.3.- Estructura del  $CdCl_2$

Si nos fijamos en las Figuras 1.1 y 1.2 vemos la analogía existente entre la estructura en capas del grafito y la de  $\text{CdCl}_2$ . Se puede apreciar como si fuera un conjunto de macromoléculas planas que se atraen por fuerzas de Van der Waals, pero la diferencia entre ellas es que el grafito está constituido solo por átomos de carbono y en el  $\text{CdCl}_2$  las capas forman como una especie de sandwich de los iones halógenos con los metálicos entre ellos. De acuerdo con esta estructura, es fácil separar unas láminas de otras, como ocurría en el grafito.

Una de las diferencias existentes entre la superficie del grafito y la del  $\text{CdCl}_2$  es debida a la diferencia de tamaño que existe entre los átomos de carbono y los iones halogenuro, por lo que la superficie del grafito será más compacta.

### 1.1.3.- COMPUESTOS DE INTERCALACION GRAFITO- $\text{CdCl}_2$

Como se ha visto anteriormente, las capas laminares del grafito están unidas por fuerzas de Van der Waals débiles, y ello hace que sea posible introducir otros grupos químicos en el cristal. Cuando esto ocurre, las distancias entre los planos aumentan y por lo tanto hay un hinchamiento en el grafito. Todo esto dá lugar a un aspecto muy importante de la química del grafito: el de los compuestos de intercalación.

Según lo expuesto anteriormente en el estudio del grafito, éste presenta dos formas cristalinas, la hexagonal y la romboédrica. Ambas formas presentan la misma capacidad para formar compuestos de intercalación, puesto que las distancias entre los átomos de carbono y el tipo de enlace entre las láminas son iguales en ambas formas estructurales.

Históricamente estos compuestos del grafito se han clasificado en tres grupos, dependiendo de la intensidad de la interacción entre el reactivo y el grafito.

a) "Compuestos covalentes". Se obtienen a partir del ataque de un oxidante fuerte sobre el grafito. Entre ellos se encuentra el óxido de grafito y los compuestos grafito-fluor (mono fluoruro de carbono y mono-fluoruro de tetra carbono). Estos compuestos se descubrieron mucho antes que otros de intercalación; en ellos la estructura del grafito ha sido muy alterada, pero todavía estos compuestos pueden considerarse como intersticiales. Las propiedades de estos compuestos difieren de las del grafito. En estos compuestos aparece el carácter alifático, pues el carbono tiende hacia la forma tetraédrica, por lo que las capas tienden a alabearse (11)(12).

Se le denominan "compuestos no conductores", puesto que se pierde el carácter conductor del grafito por existir una fijación de electrones móviles y desaparece la resonancia en el sistema de enlaces en las láminas.

b) "Compuestos laminares". Estos compuestos contienen entre las capas de grafito, monocapas del reactivo en una distribución característica. Se mantiene el carácter aromático del grafito. Resultan de un ataque débil de un reactivo reductor (como el potasio) u oxidante (como  $AsF_5$ ). A este grupo pertenecen las sales del grafito, los compuestos del grafito con los metales alcalinos y los compuestos moleculares del grafito (grafito- $CdCl_2$ ), grafito- $FeCl_3$ , grafito- $AlCl_3$ , etc). Por medidas eléctricas, Hennig (24)(25) ha deducido que los compuestos de este tipo solo se pueden formar si se verifica una transferencia electrónica entre el grafito y el reactivo. Dicha transferencia se puede llevar a cabo mediante cesión de electrones por parte del reactivo a las bandas de conducción semillenas del grafito, o bien cediendo éste al reactivo electrones correspondientes a los más altos niveles de energía de sus

bandas electrónicas. Según que los electrones sean transferidos "al" o "por" el grafito, se les suelen llamar de tipo "n" o tipo "p" de acuerdo con la terminología de semiconductores.

c) "Compuestos residuales". Se obtienen cuando se descomponen estos compuestos laminares por tratamiento térmico o en vacío. En estos tratamientos el grafito no queda libre de reactivo, sino que lo retiene en una cantidad muy pequeña, ocupando las imperfecciones y la periferia de los cristales del grafito. A pesar de que la cantidad de reactivo es muy pequeña, las propiedades de los compuestos residuales con respecto a las del grafito difieren apreciablemente.

En nuestro caso particular, el interés se centra en uno de los llamados "compuestos laminares" del grafito, aquel que forma con el  $\text{CdCl}_2$ . Este grupo de compuestos es el más numeroso y estudiado pero, pese a ello, no está todavía suficientemente sistematizado y conocido en términos del tipo de enlace químico.

Se han desarrollado varias técnicas para la preparación de este tipo de compuestos, pero todavía no se puede predecir si un compuesto se puede intercalar o no. Más bien se piensa que si un compuesto no se intercala, pueda ser debido a que no se ha encontrado todavía el método apropiado para que se pueda formar. La mayoría de la información que se tiene se ha obtenido empíricamente.

En 1932, Thiele (15) fué el primero que advirtió que el cloruro férrico reaccionaba con el grafito para dar un compuesto que se exfoliaba por calentamiento. Las propiedades y naturaleza de este compuesto fueron precisadas más tarde por Rüdorff y Shulz (16).

En 1952, Croft (17)(18)(19), daba detalles sobre estos compuestos; al mismo tiempo Rüdorff y col. (20)(21), independientemente, preparaban y estudiaban los compuestos del grafito con los halogenuros metálicos y llegaron a sintetizar el compuesto  $\text{CdCl}_2$ -grafito, por primera vez (22)(23).

Sin embargo, Croft (17) daba una lista de cloruros metálicos que no se intercalaban en el grafito y entre ellos se encontraba el cloruro de cadmio. Posteriormente, se demostró que la preparación resultaba negativa porque no se ponía una atmósfera de cloro mientras que reaccionaba el  $\text{CdCl}_2$  con el grafito(18).

La función del cloro durante el proceso de formación de estos compuestos ha sido objeto de controversias. Mientras que Croft (17) consideraba que la presencia de un exceso de cloro no era esencial en la formación de estos compuestos, se ha demostrado que es una condición indispensable para dicha formación (24). Sin embargo, hay casos en los que aparentemente no se requiere la presencia de cloro ( $\text{WCl}_6$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_3$ ); en estos casos, los mismos reactivos intercalantes proporcionan el cloro necesario (25), debido a que se descomponen bajo las condiciones de la reacción que se lleva a cabo en la formación del compuesto de intercalación.

Según Dzurus y Hennig (24), el cloro libre necesario para que ocurriera la reacción entre el grafito y el reactivo no actuaba como catalizador, como Rüdorff y Zeller habían afirmado, sino que ayuda a abrir las capas del grafito para que penetre el haluro metálico con estructura laminar y parte del cloro queda retenido en el grafito en mayor o menor cantidad.

La cantidad de cloro retenido para el compuesto grafito- $\text{CdCl}_2$  es tan pequeña que llega al límite de la detección analí-

tica, al contrario de lo que ocurre en los compuestos grafito- $\text{AlCl}_3$  y grafito- $\text{BaCl}_3$ , que retienen tal cantidad de cloro que son capaces de oxidar el yoduro de una solución de yoduro potásico, hasta separar yodo.

Croft (19), analiza estos compuestos sometiéndolos a un calentamiento rápido que provoca la exfoliación del grafito, lo que indica que el compuesto se había formado.

Los haluros insertados pertenecen en general a los grados de oxidación superiores; son compuestos covalentes y las moléculas son paramagnéticas en la mayoría de los casos (17)(18).

Las combinaciones grafito-halogenuros metálicos dan espectros de rayos X característicos. El primer estudio empleando rayos X fue realizado por Rüdorff y Schulz (26) y le siguieron Cowley e Ibers (27) y Boehm y Hofman (28), quienes afirmaron que desaparecía la forma rombédrica del grafito al tratarlo con  $\text{Cl}_3\text{Fe}$ .

En la actualidad se ha continuado el estudio sobre estos compuestos para tratar de clasificar el tipo de enlace existente. Estos estudios se han concentrado en el compuesto grafito- $\text{Fe}_3\text{Cl}$ , debido a que este compuesto de intercalación es especialmente apropiado como un compuesto modelo porque las propiedades magnéticas y el efecto Mössbauer (29) en el núcleo del hierro constituyen excelentes pruebas para la estructura electrónica.

Es característico de estos compuestos que la ocupación de la red del grafito se produzca en una serie de pasos o etapas (16). Así, el haluro penetra entre cada serie de planos, es decir, alternándose planos de carbono-grafito con planos de haluro sin sufrir éste modificación; también se puede producir la penetración

cada dos capas, es decir, un par si y otro no de capas de grafito llevan intercalados estos haluros, y así sucesivamente, llamándose etapa a cada una de estas situaciones, como se puede ver de una forma idealizada en la Figura 1.4.

En los últimos años se está ampliando el campo referente a la aplicación de estos compuestos de intercalación, los cuales se están utilizando como reactivos químicos en reacciones de cambio de halógeno en cloruros orgánicos (30). Este sistema tiene la ventaja de que modera la actividad del reactivo químico, pues lo va aportando lentamente al medio de reacción.

También se están utilizando como electrodos reversibles en células, en lo que respecta a sus aplicaciones electroquímicas. En este sentido, en 1973 se comercializó el cátodo CFX en un electrolito no acuoso de litio (31)(32).

Así mismo, se han obtenido compuestos de intercalación de grafito con una conductividad tan grande como la del cobre (33). Un ejemplo lo tenemos en el caso del compuesto grafito-AsF<sub>5</sub>, del cual se han obtenido medidas de conductividad comprendidas entre 1/2 a 2/3 de la del cobre (34) y más aún se han obtenido para el compuesto grafito-SbF<sub>5</sub> medidas de conductividad superiores a la del cobre (35). Los estudios recientes en estos compuestos de intercalación inducen a pensar sobre una especial utilidad tecnológica de los mismos en el campo de la electrónica.

Un aspecto de la aplicación de estos compuestos que ha sido y sigue siendo estudiado son sus propiedades catalíticas. Ya en un principio, Stampf y Rüdorff (22) compararon la actividad catalítica del grafito puro con la de sus compuestos laminares de halogenuros metálicos en la reacción  $H_2 + Br_2 \rightarrow 2 BrH$ . El cloruro de cadmio se ha elegido por su estabilidad térmica y química (los

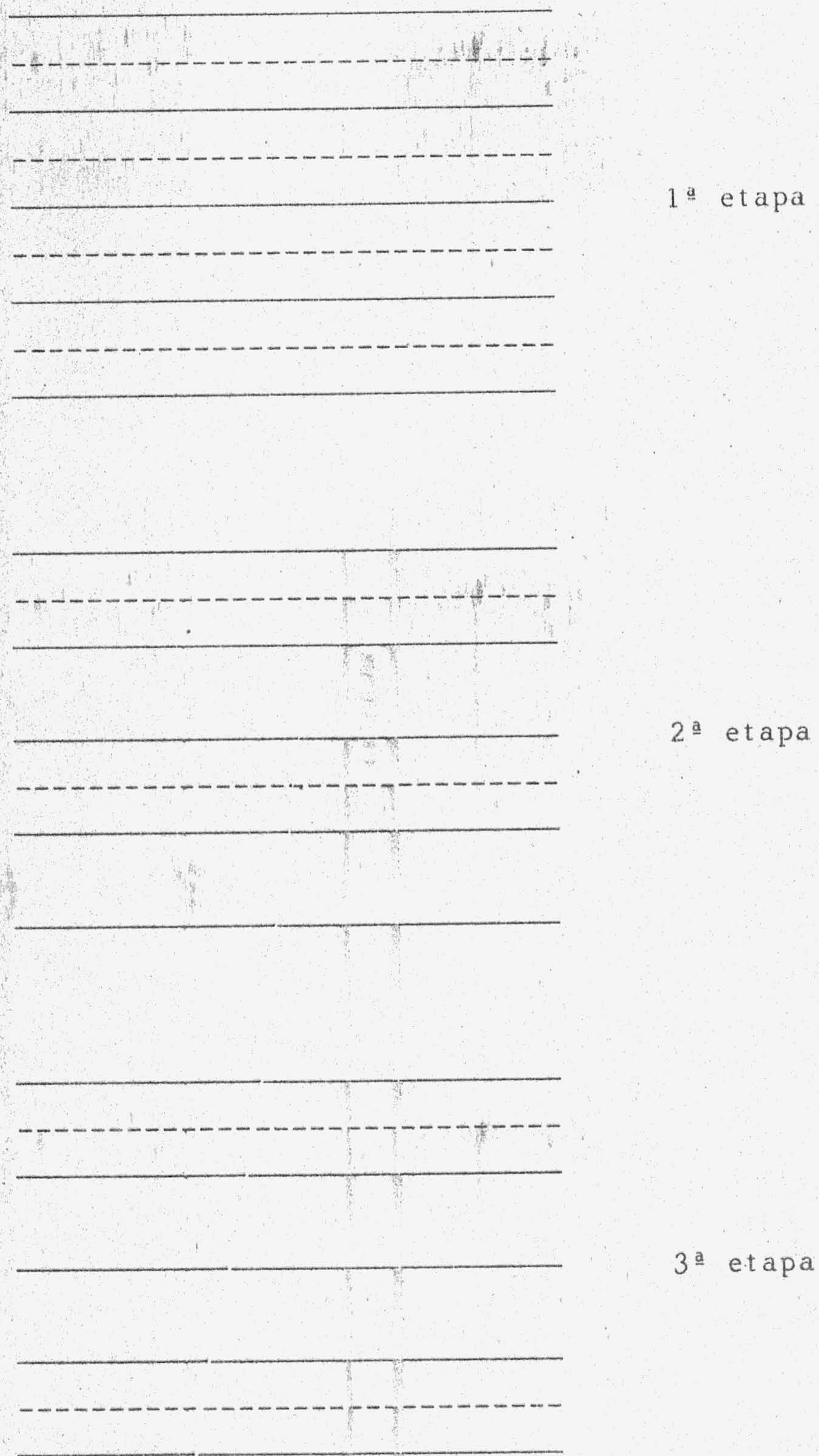


FIGURA 1.4.- Fases de intercalación (idealizadas)

—— Capa de grafito  
----- Capa de haluro



cloruros férricos y cúpricos se reducen rápidamente por BrH a cloruros ferrosos y cuprosos). La actividad catalítica del grafito se ve reducida en esta reacción por el haluro intercalado, como se puede comprobar por medidas de energías de activación. Estos investigadores explican este resultado, debido a una transferencia al halogenuro intercalado de una parte de los electrones de conducción del grafito, los cuales toman parte en la quimisorción del bromo sobre los planos grafiticos.

Si la presencia del halogenuro intercalado inhibe la actividad catalítica del grafito en una reacción donde él actúa como dador de electrones, en contraposición favorece una reacción como la deshidratación del ácido fórmico, donde el grafito actúa como aceptor de electrones (22).

## 1.2.- HOMOGENEIDAD SUPERFICIAL

Dentro del campo de la adsorción física, una superficie se considera homogénea cuando todos sus "centros" de adsorción son idénticos.

Cuando se realiza la adsorción física de un gas sobre una superficie homogénea, se obtienen unas isothermas escalonadas, que son una variante de la convencional tipo II (clasificación BDDT). Este hecho empezó a ponerse de manifiesto por los años cuarenta por Hill (36) y por Halsey (37) quienes lo aclararon indicando que era debido a la gran uniformidad existente en la superficie del adsorbente en cuestión.

Este fenómeno de la existencia de escalones en isothermas de adsorción, ha sido observado en los años sucesivos por diferentes investigadores y estudiando diversos sistemas.

Así en 1953, Pierce y Smith (38) estudiaron los escalones que se obtienen al adsorber cloruro de etilo sobre una superficie con alto grado de homogeneidad (Graphon) y la comparan con otra isoterma del mismo adsorbato sobre una superficie heterogénea (Spheron) la cual no presenta dichos escalones. Por este mismo tiempo, en 1953, Polley, Schaeffer y Smith (39) estudiaron la adsorción de Ar a 78K sobre varias muestras de negro de carbón, las cuales habían sido grafitizadas a varias temperaturas, y pudieron observar cómo al aumentar la temperatura de grafitización, los escalones que presentaban las isotermas se hacían más marcados; esto viene a indicar que, a medida que una superficie se va haciendo más homogénea, se puede observar con más claridad la formación de las sucesivas capas de gas adsorbido.

En 1955, Amberg, Spencer y Baebe (40) observaron la formación de tres peldaños correspondientes a las presiones relativas de adsorción 0'001, 0'45 y 0'82, cuando se adsorbe Kr a 90K sobre carbón grafitizado a 2.700°C. Estos tres escalones corresponden a la formación de tres capas adsorbidas y este hecho se pone de manifiesto en los cambios de calor de adsorción, siendo éste mayor cuando se cubre la primera monocapa.

Más adelante, en 1960, continuando con este estudio se llegaron a obtener isotermas con escalones al adsorber nitrógeno sobre unas muestras de negro de carbón grafitizado, obtenido al calentar éste a 3.000°C en ausencia de aire. Estas isotermas las obtuvieron Isirikyan y Kireley (41) cuando intentaban obtener muestras de elevada homogeneidad superficial en las cuales se podrían obtener datos reproducibles de adsorción en diferentes laboratorios.

Con posterioridad se han seguido obteniendo isotermas escalonadas en distintos adsorbentes y con distintos adsorbatos.

Así por ejemplo, se han observado escalones en las isothermas obtenidas al adsorber Kr sobre láminas metálicas (42), Ar en nitruro de boro hexagonal (43); también, cuando se han adsorbido  $N_2$ ,  $O_2$  y n-hexano en carbón grafitizado (44).

En estos últimos años se han venido estudiando haluros metálicos laminares en procesos de adsorción con diferentes adsorbatos (45,46,47,48). En todos estos haluros se obtenían isothermas con peldaños, lo que viene a confirmar su gran homogeneidad superficial.

En un trabajo reciente de este Departamento (49) se han seguido estudiando haluros metálicos laminares, obteniéndose resultados análogos a los encontrados en los trabajos anteriores.

De todo lo expuesto anteriormente en la revisión bibliográfica efectuada, se ha puesto de manifiesto que la homogeneidad superficial de un sólido puede quedar reflejada en una adecuada isoterma de adsorción. Al estudiar un sólido, la isoterma en escalones se puede apreciar o no, dependiendo del adsorbato que se utilice. Por lo general, el escalón se pone de manifiesto más claramente cuando el gas que se adsorbe es un gas noble y, dentro de éstos, se obtienen escalones más marcados al adsorber gases como el Kr ó el Xe.

En el año 1957, Prenzlów y Halsey (50) encontraron estos escalones, descritos anteriormente, en las isothermas obtenidas al adsorber Ar sobre grafito P-33 (2.700) en un intervalo de temperaturas comprendidas entre 78'47 y 71'11 K. Pero a su vez se pudo observar un hecho sorprendente al que no le encontraban explicación y era que estas isothermas presentaban unos puntos de cruce que correspondían a los diferentes peldaños que indicaban la sucesiva formación de capas adsorbidas. Este hecho fué confirmado pos-

teriormente por López-González y col. (51) al adsorber  $N_2$  y Ar (a 77 y 90 K) sobre diamante y grafito natural, como en el caso anterior, no se le encuentra una explicación satisfactoria.

En trabajos posteriores realizados en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, se ha seguido poniendo de manifiesto este hecho. Este "punto de cruce" aparece cuando las isothermas de algunos gases ( $N_2$ , Ar, Kr, etc) que se obtienen a temperaturas próximas se representan en función de la presión relativa de equilibrio. La cantidad de gas adsorbido correspondiente a dicho punto de cruce es bastante coincidente con el valor de  $V_m$  deducido al aplicarle la ecuación de BET, así como con el obtenido por el punto B.

Este punto de cruce se ha encontrado en distintos sistemas al adsorber  $N_2$ , Ar y n-butano en distintos grafitos, óxidos grafiticos, etc. (52,53,54,55,56,57,58).

En un trabajo realizado en este Departamento se puso de manifiesto un hecho que en principio resultaba extraño, que consistía en que las isothermas realizadas sobre un grafito de origen mineralógico (59) no presentaban puntos de cruce, mientras que las que se realizaban sobre el óxido grafitico obtenido a partir de aquél sí mostraban este punto de cruce (60). Se intentó explicar esta anomalía diciendo que el aglutinante empleado para obtener este grafito mineralógico era el que le introducía la heterogeneidad. En el proceso de oxidación de este grafito se destruye el aglutinante, lo que hace que su superficie se vuelva más homogénea.

En un principio, se llegó a pensar que solo las superficies carbonosas serían las que darían este punto de cruce, pero, entre otros trabajos, recientemente se ha desarrollado uno en este Departamento (49) en el que se estudiaron haluros metálicos

laminares mediante la adsorción física de  $N_2$  y Ar a 77 y 90K y se obtenían superficies muy homogéneas en sucesivos tratamientos térmicos de estos haluros, los cuales presentaban puntos de cruce.

Una revisión bibliográfica de los procesos de adsorción de gases en sólidos, ha permitido comprobar que el mencionado fenómeno se da en un número considerable de sistemas, aunque generalmente ha pasado desapercibido (61). La razón de ello puede encontrarse en el hecho que para que el punto de cruce de las isothermas de adsorción se ponga de manifiesto es necesario representar el volumen de gas adsorbido en función de la presión relativa del adsorbato (56) y no en función de la presión absoluta, como suele ser habitual.

Un trabajo más reciente realizado por López-González y Rodríguez Reinoso (62) trata el aspecto teórico del punto de cruce de las isothermas a la vez que recopila toda la información anterior referente a este hecho.

En dicho trabajo se comenta cómo este hecho es característico de las isothermas de adsorción en sólidos de elevada homogeneidad superficial y el citado punto de cruce se detecta indirectamente por los peldaños que presentan las isothermas. También se hace una clasificación de puntos de cruce de las isothermas en dos grupos, dependiendo de que la temperatura de adsorción esté por encima o por debajo del punto de fusión del adsorbato. Se ha puesto también de manifiesto en este trabajo, cómo el calor isostéricos de adsorción calculado para cada grupo de isothermas (que coinciden en el mismo punto de cruce) empleando la ecuación de Clausius-Clapeyron, debe ser igual al calor latente de sublimación (para temperaturas por debajo del punto de fusión del adsorbato) o al calor latente de condensación (temperaturas por encima del punto de fusión).

Es característico encontrar isoterma, como la representada en la Figura 1.5.a, en adsorción sobre superficies homogéneas a temperaturas por debajo del punto de fusión del adsorbato. Las isoterma de la citada figura corresponden a la adsorción de Kr sobre un Sterling FT (62).

Después de revisar la mayor parte de los casos en los que se dá el punto de cruce en las isoterma y recopilar los calores isostéricos, se ha visto que se ajustan a una curva hipotética, como la representada en la Figura 1.5.b, que sería también la que se obtendría al calcular los calores isostéricos de las isoterma representadas en la Figura 1.4.a.

Un ejemplo de la adsorción a temperaturas por encima del punto de fusión del adsorbato, serían las realizadas al adsorber  $N_2$  a 77 y 90 K sobre el haluro metálico laminar  $CdCl_2$  (49) que se encuentran representadas en las Figuras 1.6. En el estudio de este haluro, también se ha puesto de manifiesto cómo al aumentar el grado de homogeneidad de esta superficie por un tratamiento térmico, el punto de cruce se va desplazando hasta presiones relativas de equilibrio de gas adsorbido más bajas. Las gráficas que se obtienen al calcular el calor isostérico correspondiente a estas isoterma se encuentran representadas en la Figura 1.6. En esta figura se puede observar que existe relación entre el desplazamiento del punto B (que se encuentra en la gráfica del calor de adsorción), originado por la interacción de las moléculas de la primera capa con las moléculas de la segunda capa, y el desplazamiento del punto de cruce a presiones relativas inferiores en las mismas muestras.

Estas gráficas (Figura 1.7) son características en la adsorción sobre superficies homogéneas a temperaturas por encima del punto de fusión del adsorbato.

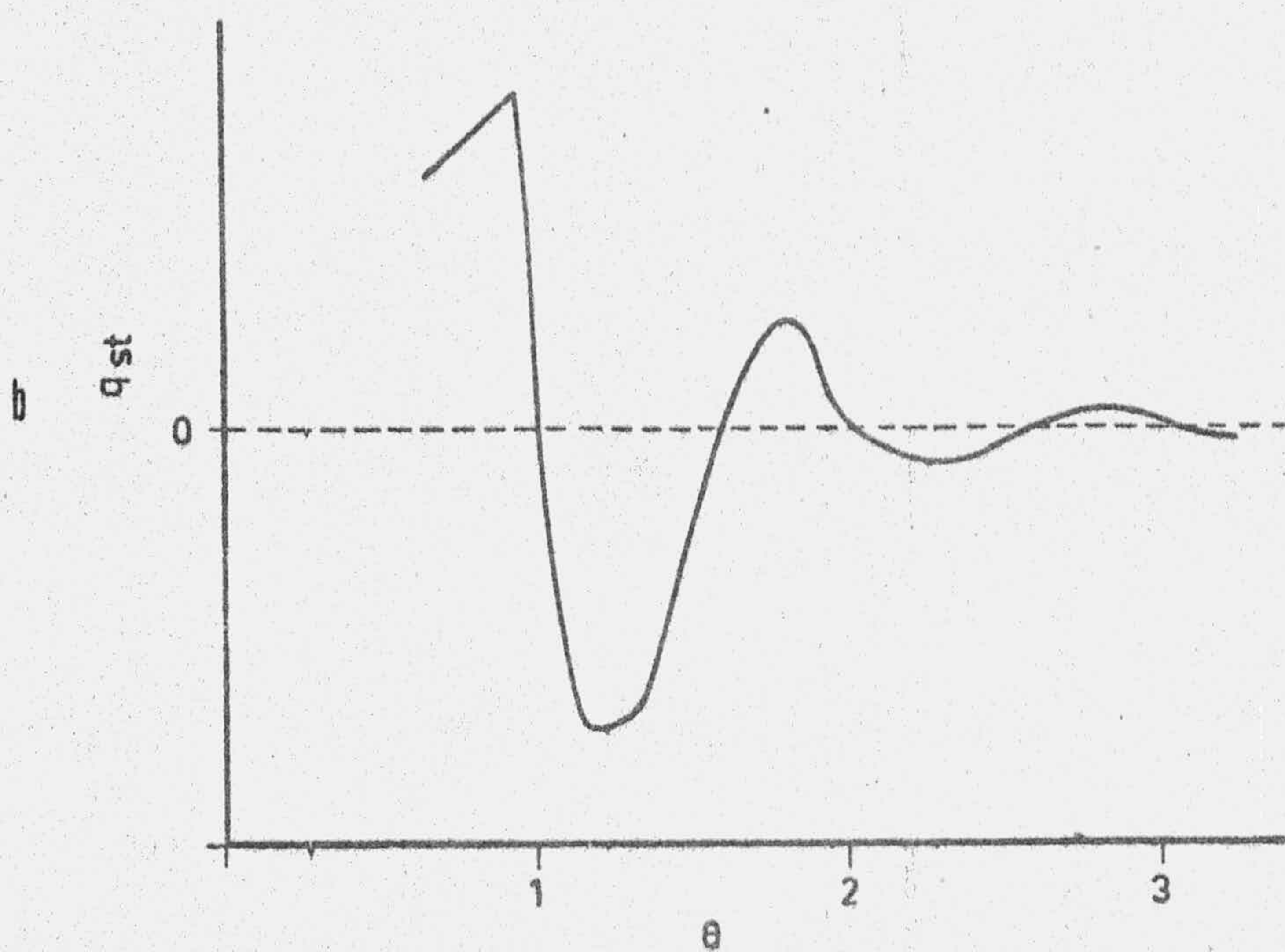
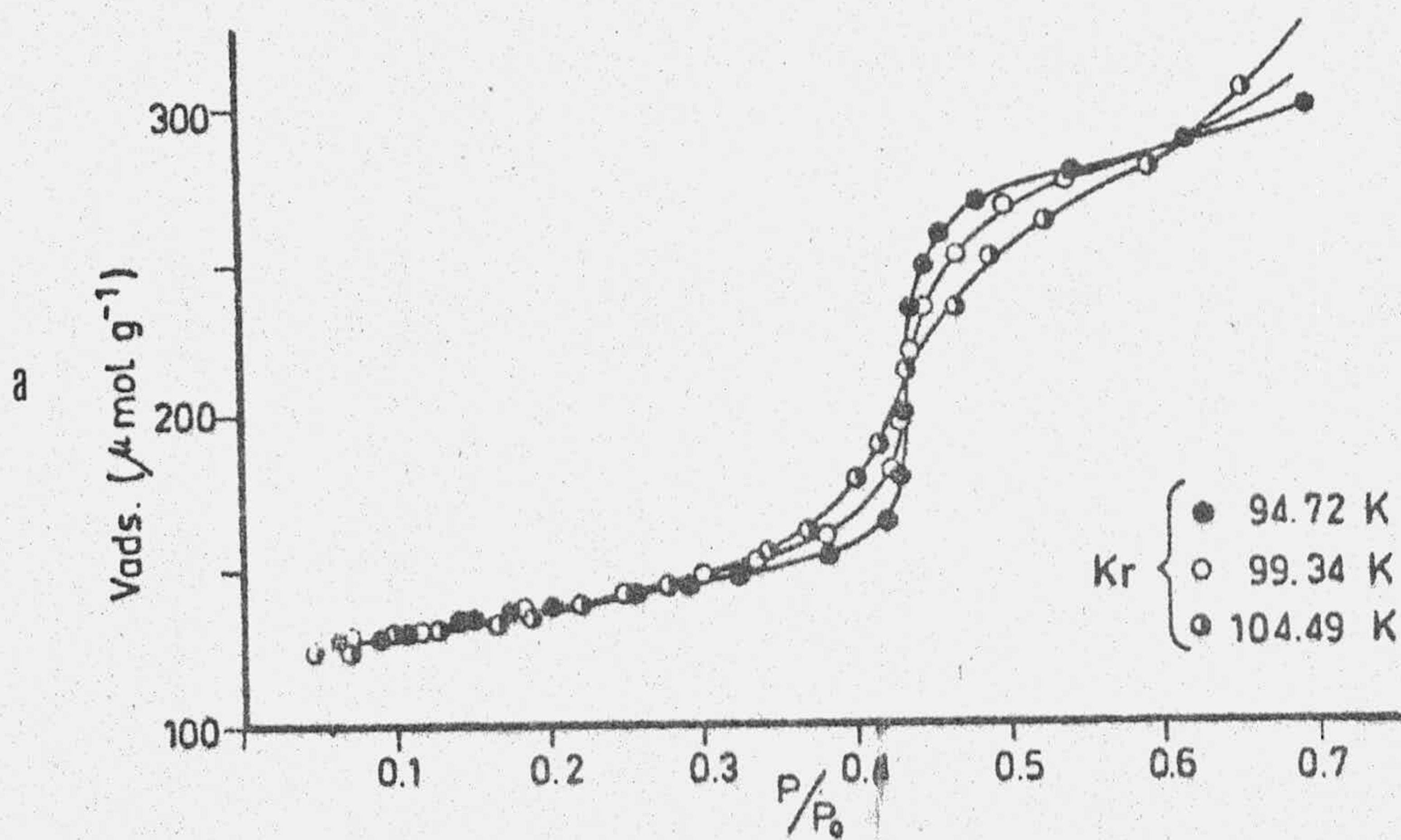


FIGURA 1.5.- a) Isotherma de adsorción de Kr sobre un Sterling FT.  
 b) Curva hipotética del calor isostérico para la adsorción de nitrógeno para la adsorción de nitrógeno y gases nobles sobre adsorbentes sólidos homogéneos.

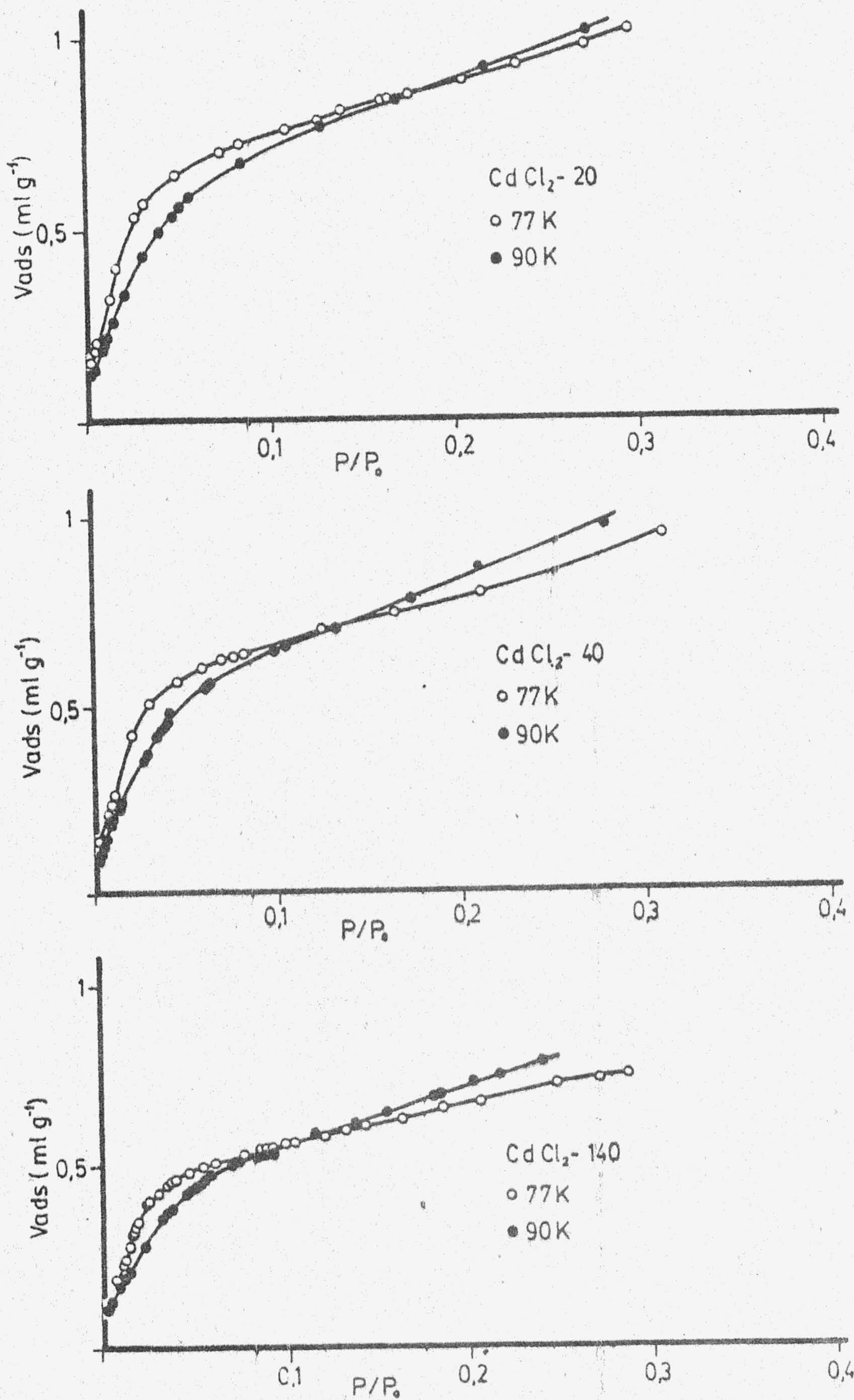


FIGURA 1.6,- Isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 y 90K sobre  $CdCl_2$



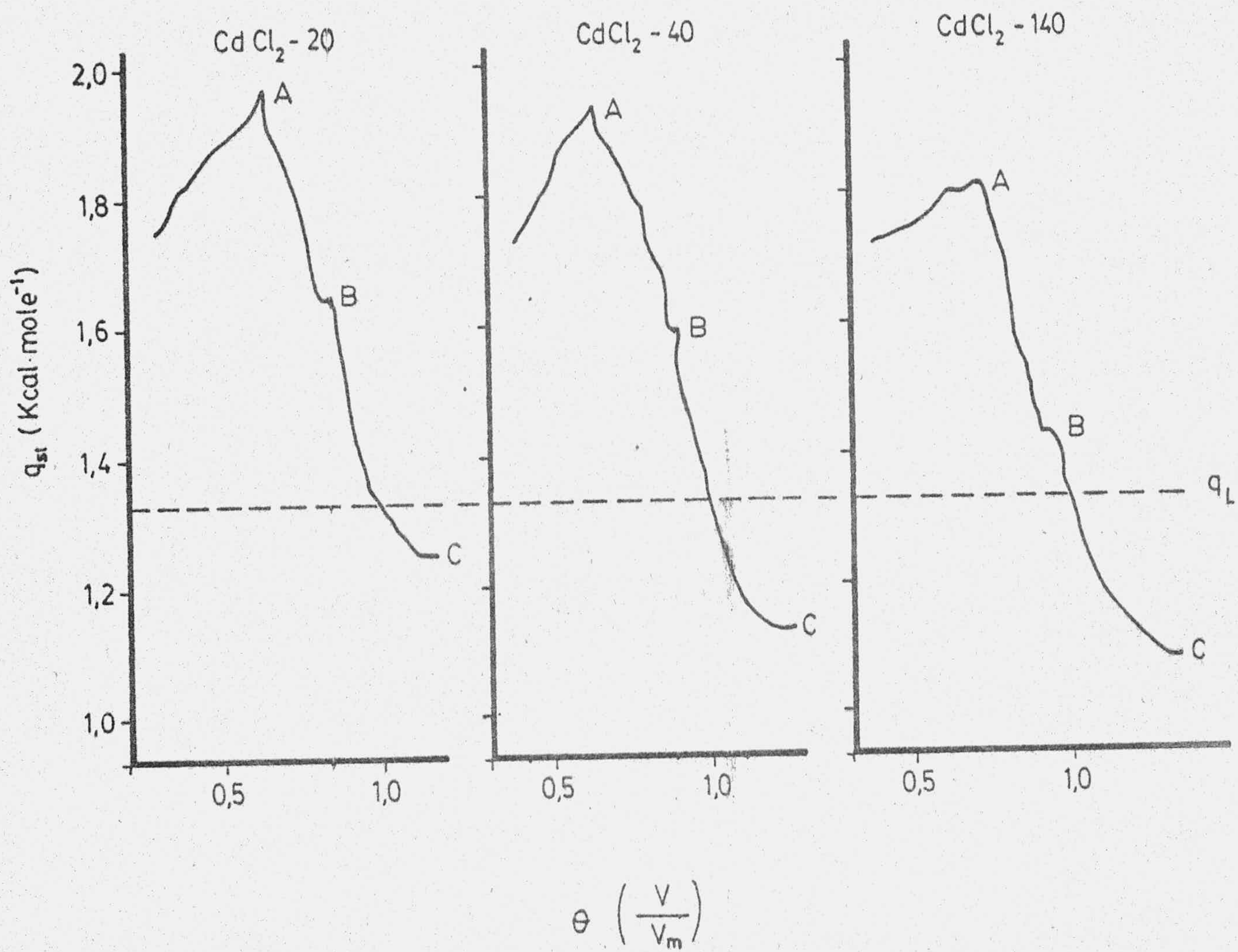


FIGURA 1.7.- Calor isostérico de adsorción de las muestras de CdCl<sub>2</sub>

En la actualidad se está empleando la técnica de microcalorimetría, que está dando resultados que vienen a confirmar esta teoría del punto de cruce expuesta anteriormente. Se han obtenido resultados preliminares, empleando esta técnica, que son satisfactorios; así se han estudiado por esta técnica en colaboración con Dr. J. Rouquerol (CNRS, Marseille, France) para el sistema Ar/grafito y Ar/nitruro de boro (63).

### 1.3.- OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO

En los apartados anteriores se ha visto cómo el fenómeno del punto de cruce de las isothermas de adsorción a temperaturas próximas, está generalmente relacionado con la adsorción en superficies muy homogéneas, que se pone de manifiesto en las isothermas por la formación de peldaños cuando los gases empleados como adsorbatos son los apropiados (generalmente gases nobles). Este cruce se ha puesto de manifiesto en grafitos, haluros laminares y otros sólidos de superficie homogénea. En el presente trabajo se ha intentado estudiar qué es lo que le sucede a la superficie de una serie de grafitos cuando se les intercala un haluro metálico con estructura laminar como es el  $\text{CdCl}_2$ .

Uno de los métodos más usados, dentro de la química-física de superficies, para determinar las superficies sólidas homogéneas de bajo contenido energético, es la adsorción física de gases y vapores por aquéllos. En nuestro caso se ha estudiado esta técnica para ver como varía la homogeneidad superficial del grafito con el intercalado y dentro de éstos se trata de comparar los obtenidos de 1ª y 2ª etapa.

Así mismo, se han elegido como adsorbatos  $\text{N}_2$  y Ar, realizándose las isothermas de adsorción a dos temperaturas próximas, como son la de 77 y 90K, para ver si aparecen puntos de cruce en las isothermas de dichas muestras.

Empleando la técnica de la adsorción física de gases también podemos obtener información de la porosidad de estas muestras, así como de los calores y entropías de la fase adsorbida, calculadas a partir de las isotermas de adsorción a dos temperaturas próximas, mediante la utilización de la ecuación de Classius-Clapeyron. Mediante este estudio se intentará buscar una justificación termodinámica del punto de cruce, así como de la posible validez de la utilización de dicho cruce para calcular la superficie específica de un sólido cuya superficie sea homogénea.

Los resultados obtenidos se intentarán comparar con algunas de las teorías propuestas en los últimos años sobre la adsorción de gases en superficies homogéneas.

Junto con esta técnica de adsorción se ha realizado un estudio de los diagramas de difracción de rayos X que nos van a dar una amplia información acerca de la estructura de estos compuestos de intercalación que hemos obtenido.

## II.- MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

## II.- MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

En este capítulo vamos a realizar una breve descripción de los materiales utilizados y de las características de los mismos que están más directamente relacionados con el presente trabajo, así como una completa descripción de los dispositivos y métodos utilizados para la obtención de los datos experimentales.

### 2.1.- GRAFITOS

Para llevar a cabo estas investigaciones, se han utilizado como materiales de partida dos tipos de grafitos ultra puros. Por una parte, un grafito pirolítico altamente orientado, y por otra, tres grafitos policristalinos de distinto origen. A continuación se procede a la descripción de las cuatro muestras de grafito.

#### 2.1.1.- GRAFITO PIROLITICO

Se ha utilizado un grafito pirolítico suministrado por el Dr. A. Moore, de "Union Carbide Co", Cleveland, Ohio (USA). Este material se ha obtenido por pirólisis de hidrocarburos, habiendo sido recristalizado a altas presiones y a temperaturas de alrededor de  $3.500^{\circ}\text{C}$ , lo que viene a significar que posee elevado grado de cristalinidad y orientación.

Aunque el análisis químico del grafito pirolítico no fué suministrado por Unión Carbide, nos confirmaron en origen que se trataba de un material de elevado grado de pureza.

Pese a ello, con motivo de investigaciones realizadas anteriormente (64), se efectuó un análisis espectrográfico cualitativo de este grafito pirolítico, análisis que mostró la presencia tan solo de trazas de Si y Mg como impurezas.

Para estudiar el grado de cristalinidad, e indirectamente, la pureza del grafito, se ha procedido al estudio del diagrama de difracción de Rayos X por el método de Debye-Scherrer. En la Tabla 2.1 se expresan los valores correspondientes a las líneas de difracción y a sus intensidades para el caso del grafito pirolítico.

TABLA 2.1

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X EN EL GRAFITO PIROLITICO P

d ( Å )	Intensidad relativa
4'33	m.d.
4'18	d.
3'36	m.f.
3'07	d.
2'98	d.
2'53	d.
2'43	d.
2'25	d.
2'19	d.
2'10	d.
2'06	d.
2'01	f.
1'79	d.
1'66	f.
1'61	m.d.
1'53	f.
1'49	m.d.
1'43	m.d.
1'36	d.
1'28	d.
1'24	d.
1'27	f.
1'19	d.
1'17	d.
1'15	f.
1'11	d.

### 2.1.2.- GRAFITO POLICRISTALINO DE ORIGEN MINERAL

El grafito de origen mineral utilizado en el presente trabajo procede de Degussa (Alemania) y fué suministrado por la J.E.N. (Madrid).

El contenido en impurezas de este grafito, determinado por dicho centro, viene expresado en la Tabla 2.2.

TABLA 2.2

#### CONTENIDO EN IMPUREZAS DEL GRAFITO MINERAL

Elementos	ppm
Si	0'8
Ca	<20
Fe	<100
Ti	10
V	10

Para comprobar la cristalinidad de este grafito, se realizó el correspondiente estudio de difracción de rayos X, empleando la técnica de Debye-Scherrer. En la Tabla 2.3, se expresan los valores de las reflexiones y la intensidad de las líneas correspondientes al diagrama del grafito de origen mineral.



TABLA 2.3

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X, EN EL GRAFITO POLICRISTALINO  
DE ORIGEN MINERAL DE DEGUSSA

d ( Å )	Intensidad relativa
3'36	m.f.
2'13	d.
2'05	m.d.
2'02	m.
1'79	m.d.
1'67	m.
1'54	m.d.
1'23	d.
1'15	d.

Este grafito de Degussa fué suministrado aglomerado en bloque, y para el presente estudio de adsorción se pulverizó y tamizó, seleccionando el tamaño de partícula comprendido entre 20 y 60  $\mu$  m.

Como consecuencia de los tratamientos mecánicos a que fué sometido el grafito, se realizó un análisis del grafito pulverizado para observar las posibles contaminaciones del mismo en dicho tratamiento.

El resultado de dichos análisis, realizado por el Dr. Rodriguez Reinoso en el Departamento de Material Sciences (The Pennsylvania State University, U.S.A.) viene expresado en la Tabla 2.4.

TABLA 2.4

ANALISIS DEL GRAFITO NATURAL DESPUES DE SU PULVERIZACION

Si	Fe	Mg	Ca	B	Cu	Ag	Mn	Al
250 ppm	60 ppm	5 ppm	8 ppm	210 ppm	1 ppm	21 ppm	28 ppm	220 ppm

Para disminuir el contenido de impurezas tales como Fe, Co, Mn y Al, se trató la muestra con ClH concentrado, repitiendo la operación hasta que dió negativo el ensayo con sulfocianuro potásico. Después se lavó con abundante agua destilada para eliminar los cloruros, comprobándose su total eliminación por el ensayo con nitrato de plata.

Las impurezas de silicio se eliminan tratando la muestra con ácido fluorhídrico hirviente. A continuación se lavó con abundante agua destilada para eliminar los fluoruros.

2.1.3.- GRAFITO POLICRISTALINO ARTIFICIAL ACHESON

Otro de los grafitos policristalinos utilizados en el presente trabajo es de origen artificial, procedente de Degussa (Alemania), obtenido mediante el proceso de fabricación Acheson; dicho grafito fué suministrado por la Junta de Energía Nuclear (Madrid).

Su límite de impureza , determiando por dicho centro, es el expresado en la Tabla 2.5.

TABLA 2.5

CONTENIDO EN IMPUREZAS DEL GRAFITO ACHESON

B .....	3'6 p p m
Fe.....	100 a 200 p p m
V .....	100 a 200 p p m
Ti.....	96 p p m
Ca.....	400 p p m

A este grafito se le realizó un diagrama de difracción de Rayos X, cuyas líneas de difracción, así como sus intensidades, se encuentran en la Tabla 2.6.

TABLA 2.6

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X EN EL GRAFITO ARTIFICIAL -  
ACHESON

d (Å)	Intensidad relativa
3'70	m.d.
3'35	m.f.
2'14	m.d.
2'05	f.
1'69	m.
1'22	m.
1'16	m.

La muestra pulverizada de grafito Acheson, de tamaño de partícula comprendido entre 20 y 60  $\mu\text{m}$ , hubo de ser también purificado como se describió en el apartado anterior para el grafito de origen mineral.

#### 2.1.4.- GRAFITO POLICRISTALINO DE ORIGEN ARTIFICIAL SIEMENS

El cuarto grafito utilizado es uno de origen artificial, de la Casa Siemens, fabricado por Sigrí Electro-graphit G m h (Alemania), siendo también policristalino.

Respecto a su pureza, los resultados del análisis espectrográfico que nos ha sido suministrado por esta casa, se exponen en la Tabla 2.7.

TABLA 2.7

CONTENIDO EN IMPUREZAS DEL GRAFITO ARTIFICIAL SIEMENS

Elementos	ppm
B	0'95
Ca	2'76
Fe	24
Ti	24
V	8

Los valores de las reflexiones obtenidas al realizarse a este grafito un diagrama de Rayos X, se muestran en la siguiente Tabla 2.8.

TABLA 2.8

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X, EN EL GRAFITO ARTIFICIAL  
SIEMENS

d ( Å )	Intensidad relativa
3'36	m.f.
2'12	d.
2'02	m.
1'68	m.
1'54	m.d.
1'23	m.
1'16	m.
1'12	m.

Este grafito también se ha sometido a una purificación con ácido clorhídrico y con ácido fluorhídrico, una vez que se le ha pulverizado, para eliminar las impurezas que se le han aportado en el tratamiento de raspado a que fué sometido el bloque de partida.

2.2.- CLORURO DE CADMIO

Junto con los grafitos descritos en los apartados anteriores, también se ha utilizado en el presente trabajo este haluro metálico, con estructura laminar, para la formación de los compuestos de intercalación, grafito- $\text{CdCl}_2$ , que se han utilizado como adsorbentes. Este cloruro de cadmio nos ha sido suministrado por Carlo Erba, y en la Tabla 2.9, se refleja el contenido de impurezas de este material.

TABLA 2.9

CONTENIDO DE IMPUREZAS DEL  $\text{CdCl}_2$

Impurezas	$\text{SO}_4$	$\text{NO}_3$	As	Fe	Ca	K	Na	Cu	Pb	Zn
ppm	30	20	1	5	50	500	50	5	50	20

Se ha realizado un estudio de difracción de rayos X en el Departamento de Cristalografía y Mineralogía de esta Facultad, por el método de Debye Scherrer, usando la radiación  $K_{\alpha}$  del Co y explorando una zona de 2 a 68 grados.

En la Tabla 2.10 se muestran los valores de las líneas de difracción.

TABLA 2.10

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X  $\text{CdCl}_2$

$d$ ( Å )	Intensidad relativa
7'19	f.
5'86	m.f.
4'67	d.
3'71	d.
3'46	d.
3'10	m.d.
3'05	m.d.
2'98	m.d.
2'76	d.
2'64	m.d.

TABLA 2.10 (Continuación)  
 DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X  $\text{CdCl}_2$

$d$ ( Å )	Intensidad relativa
2'59	d.
2'52	f.
2'29	m.d.
2'25	m.d.
2'20	m.d.
2'18	m.d.
2'12	m.d.

### 2.3.- PREPARACION DE LOS COMPUESTOS DE INTERCALACION DEL GRAFITO - $\text{CdCl}_2$

Se han preparado unos compuestos de intercalación tomando como materiales de partida los cuatro grafitos descritos en los apartados anteriores y el cloruro de cadmio, que es el haluro metálico con estructura laminar que se intercala en dichos grafitos.

Las muestras preparadas, objeto de estudio en el presente trabajo, han sido de dos tipos: unos llamados de 1ª etapa y otros los llamados de 2ª etapa. Los primeros corresponden al compuesto de intercalación en el que las láminas del  $\text{CdCl}_2$  ocupan todos los espacios interlaminares del grafito de partida, y las muestras de 2ª etapa son en las que el  $\text{CdCl}_2$  se intercala en capas alternadas del grafito.

En la Tabla 2.11 se incluyen los compuestos de intercalación preparados por nosotros y que hemos estudiado mediante adsorción física de gases en el presente trabajo.

TABLA 2.11

COMPUESTOS DE INTERCALACION

Grafitos	Etapas	$\Delta m/m_0$
Grafito Pirolítico	1ª (P-I)	2'32
Grafito de origen mineral de Degussa	1ª (M-I)	2'32
	2ª (M-II)	1'36
Grafito Artificial Acheson	1ª (A-I)	2'35
	2ª (A-II)	1'20
Grafito Artificial Siemens	1ª (S-I-2'4)	2'40
	1ª (S-I-1'88)	1'88
	2ª (S-II)	1'39

En esta tabla  $\Delta m/m_0$  viene a indicar el incremento de peso experimentado por el grafito con respecto al peso original de partida. Estos compuestos se han preparado siguiendo el método propuesto por G.Colin y E.Durizot (65). Las reacciones de preparación de estos compuestos se llevaron a cabo a 575°C, con una velocidad de subida de temperatura de 5°C/minuto. Durante todo el tiempo de reacción se hacía pasar una corriente de cloro por el reactor del horno circular.



Para la preparación de los compuestos de primera etapa se ponían 4 g de grafito y 14 g de  $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ . El tiempo de reacción era de 8 horas, al término del cual se procedía a pesar la muestra para ver su contenido en  $\text{CdCl}_2$  y el producto obtenido se volvía a calentar, en la misma navicilla de cuarzo, a una temperatura de reacción de  $540^\circ\text{C}$  y en corriente de cloro, con objeto de sublimar el  $\text{CdCl}_2$  no intercalado.

Esta operación se iba repitiendo hasta un contenido apropiado de  $\text{CdCl}_2$ .

En la obtención de los compuestos de segunda etapa, la temperatura de reacción también era de  $575^\circ\text{C}$ , y se le pasaba también una corriente de cloro. El tiempo de reacción fué de 40 h. y se partió de 7 g de grafito y 15 g de  $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ .

El producto de reacción se volvió a calentar a  $540^\circ\text{C}$  durante una hora y pasando una corriente de helio para sublimar el  $\text{CdCl}_2$  no intercalado.

#### 2.4.- ADSORCION FISICA DE GASES

El proceso de la adsorción física de gases se ha estudiado en dos aparatos volumétricos convencionales de adsorción; en ellos se determina el volumen de gas adsorbido por la muestra midiendo la presión de equilibrio en un recinto de volumen conocido, cuya temperatura está perfectamente controlada.

En uno de estos aparatos, denominados aparato I, se han realizado las isotermas de adsorción sobre el grafito pirolítico. Se trata de un aparato de precisión ampliamente descrito en dos trabajos anteriores (49)(59), un esquema del cual puede verse en la Figura 2.1.

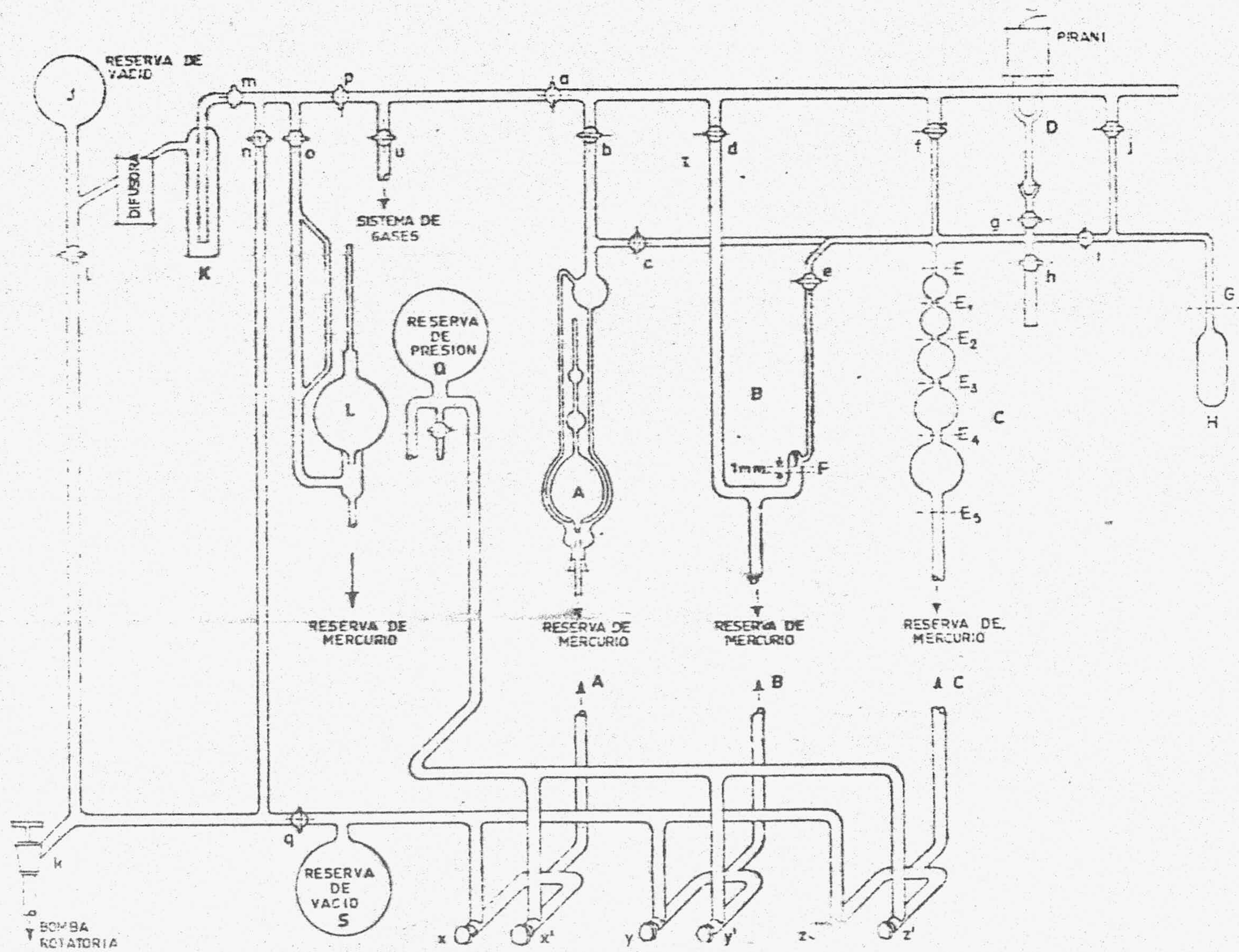


FIGURA 2.1.- Esquema del aparato de adsorción I

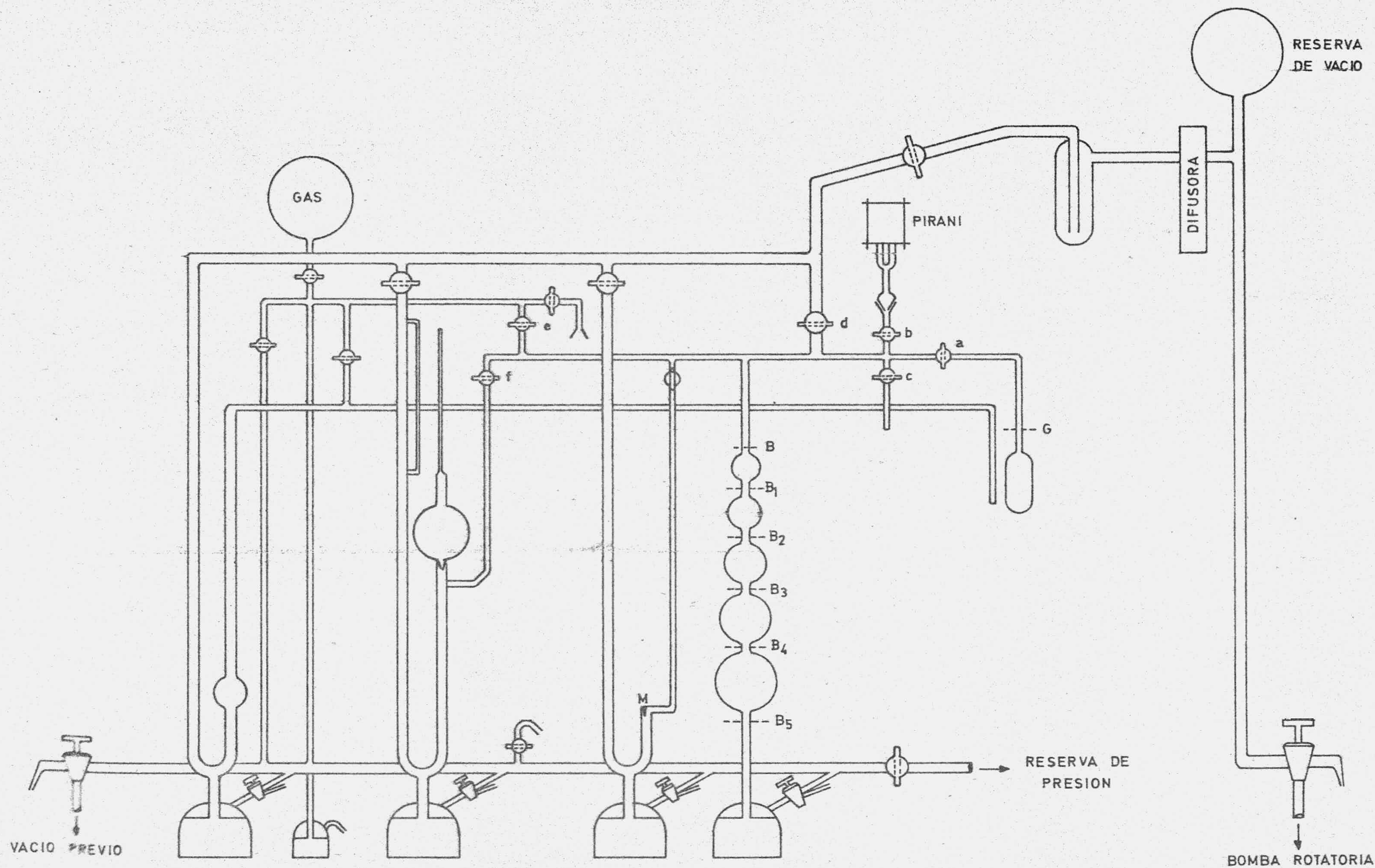


FIGURA 2.2.- Esquema del aparato de adsorción II

Las isothermas de adsorción sobre las restantes muestras las hemos realizado en otro aparato distinto, al que denominaremos aparato II. Dicho aparato ha sido descrito en anteriores trabajos (66)(67), pero posteriormente se le introdujeron algunas modificaciones, tales como una reserva de presión para poder subir el mercurio en la bureta, manómetro y McLeod y la incorporación de un vacuómetro Pirani al sistema de adsorción para hacer rápidamente medidas de bajas presiones. También se han descrito estas modificaciones en un trabajo anterior (55).

Con este aparato se puede abarcar una zona muy amplia de presiones, por lo cual podemos hacer un estudio bastante completo de las zonas de bajas, medias y altas presiones de las isothermas de adsorción. Está especialmente preparado para el estudio de adsorbentes de pequeña superficie específica, tales como el grafito.

Todo el aparato fué construido en vidrio pyrex por el servicio de soplado de vidrio de la Comisión de Servicios Técnicos de esta Universidad y consta, como puede apreciarse en la Figura 2.2, de las partes siguientes:

- 1.- Sistema de adsorción
- 2.- Sistema de alto vacío
- 3.- Sistema de vacío previo
- 4.- Sistema de entrada de gases

#### 2.4.1.- SISTEMA DE ADSORCION

Este sistema es la base fundamental del aparato y en él podemos distinguir las partes siguientes:

a) Sistema de medida de presiones. - Consta de un McLeod, capaz de apreciar hasta  $10^{-6}$  Torr, situado cerca de la bureta de gases y de la cámara de adsorción.

b) Bureta de gases. - Tiene por objeto modificar el volumen del sistema de adsorción, de acuerdo con la capacidad adsorbente de los sólidos a estudiar. Consta de cinco bolas calibradas, pudiéndose elevar más o menos el mercurio en dichas bolas. Esta bureta va conectada al manómetro y al sistema de alto vacío.

c) Cámara de adsorción. - Consta de un bulbo, que la une al resto del aparato, mediante un capilar de 2 mm de diámetro y una llave de alto vacío.

#### 2.4.2.- SISTEMA DE ALTO VACIO

Consta de una bomba rotatoria de aceite conectada a una trompa de difusión de mercurio, que a su vez lleva una trampa que se mantiene refrigerada y que evita el paso de vapor de mercurio al aparato.

#### 2.4.3.- SISTEMA DE VACIO PREVIO

Este vacío previo se logra mediante la bomba rotatoria de aceite sin difusora.

#### 2.4.4.- SISTEMA DE ENTRADA DE GASES

Consta de dos ampollas de vidrio pyrex que se comunican con la cámara de adsorción, con el vacío previo y a una columna de mercurio que, a su vez, se conecta al aire para observar la presión de gas introducido. En estas ampollas se almacenan los gases que se utilizan como adsorbentes.

#### 2.4.5.- CALIBRADO DE LOS APARATOS DE ADSORCION

Para la determinación de las isothermas de adsorción hay que conocer en todo momento la cantidad de gas con la que se opera, para lo cual es necesario realizar el calibrado del volumen en el que está contenido el gas.

Los calibrados que se han realizado son los siguientes:

- 1.- Calibrado de la bureta de gases.
- 2.- Calibrado del volumen " $V_{\alpha}$ ".
- 3.- Calibrado del volumen " $V_{\beta}$ ".
- 4.- Calibrado del volumen " $V_c$ ".
- 5.- Calibrado del volumen muerto.

En primer lugar, se calibran las cinco bolas de que consta la bureta de gases por pesada de mercurio destilado. El conocimiento de estos volúmenes es la base para poder calcular después los distintos volúmenes del sistema de adsorción y también para los cálculos basados en los datos experimentales de adsorción. Las buretas de gases de los aparatos fueron calibradas para efectuar algunos trabajos anteriores al nuestro (49)(55), obteniéndose los valores que figuran en las Tablas 2.12 y 2.13, para el aparato I y el II, respectivamente.

TABLA 2.12

CALIBRADO DE LA BURETA DE GASES (Aparato I)

Bola nº	Vol. (en ml )
1	68'76
2	45'27
3	20'04
4	9'71
5	4'89

TABLA 2.13

CALIBRADO DE LA BURETA DE GASES (Aparato II)

Bola nº	Vol. (en ml.)
1	66'77
2	41'47
3	30'28
4	23'84
5	19'99

Por volumen " $V_{\alpha}$ " del aparato I, se entiende aquel que está delimitado por las llaves i, g, h, f, y c, así como por los niveles de mercurio E y F, indicados en la Figura 2.1. El valor medio de este volumen, también calibrado con anterioridad a nuestro trabajo, es de 28'46 ml.

El volumen " $V_{\alpha}$ " en el aparato II es aquel que está comprendido entre las llaves a, b, c, d, e, y f, y para los niveles de mercurio, como se indica en la Figura 2.2. Para este volumen se obtuvo un valor medio de 28'18 ml.

Denominamos volumen " $V_{\beta}$ ", al volumen " $V_{\alpha}$ ", aumentado al abrir la llave a con el volumen de la cámara de adsorción sin muestra. En el caso del aparato I, este volumen se ha definido como el " $V_{\alpha}$ " aumentado, al abrir la llave i con el volumen de la cámara sin muestra, como puede verse en la Figura 2.1. En nuestro caso, al utilizar dos bulbos diferentes, se obtienen dos valores de " $V_{\beta}$ ", dependiendo del bulbo con el que se esté operando.

Los valores medios obtenidos del volumen " $V_{\beta}$ ", para cada uno de los bulbos, se indican en la Tabla 2.14. Estos resultados se han conseguido utilizando He.

TABLA 2.14

VALORES EXPERIMENTALES DE " $V_{\beta}$ " (OBTENIDOS CON He)

Bulbo nº	$\bar{V}_{\beta}$ (ml)
1	40'71
2	37'88

El volumen " $V_c$ " es el correspondiente a la cámara de adsorción introducida en el baño criogénico y, por lo tanto, delimitado por el enrase G, como se ve en las Figuras 2.1 y 2.2, correspondientes a los respectivos aparatos.

El valor del volumen " $V_c$ " se calcula para cada uno de los bulbos que se utilizan. Para obtenerlo se efectuaron sucesivas pesadas del mercurio que ocupaba el mencionado volumen. Conociendo la densidad del mercurio a la temperatura de trabajo, fácilmente se obtienen los volúmenes " $V_c$ " de los tres bulbos utilizados a lo largo de este trabajo, cuyos valores medios se exponen en la Tabla 2.15.

TABLA 2.15

VALORES MEDIOS DE " $V_c$ "

Bulbo nº	Volúmenes (ml)
1	8'42
2	5'45



Hemos denominado "volumen muerto" al volumen no ocupado por la muestra, o sea, el volumen " $V_{\beta}$ " menos el volumen ocupado por la muestra en el interior de la cámara de adsorción.

El calibrado del volumen muerto se ha tenido que hacer en cada una de las muestras utilizadas en adsorción.

Este cálculo se hace de igual forma que para la obtención de " $V_{\alpha}$ " y " $V_{\beta}$ ", pero hay que utilizar un gas que no se adsorba sobre la muestra pero que penetre bien en todos los poros. El gas adecuado para este estudio es el He, el cual tiene un punto de ebullición bajo y sus átomos pequeño tamaño ( $1.2 \text{ \AA}$  de radio atómico) (68). Pero cuando se trata de una sustancia microporosa, es posible que haya cierta adsorción de este gas, como se ha comprobado en el caso de algunas sustancias carbonosas (69)(70)(71)(72) y (73). En estos casos se realiza el calibrado a temperaturas relativamente elevadas (por encima de  $0^{\circ}\text{C}$ ).

Las muestras de grafito se tamizaban antes de introducirlos en el bulbo, el tamaño de partícula obtenido estaba comprendido entre 20 y 60  $\mu\text{m}$ . Los compuestos de intercalación se obtenían partiendo de grafito con ese tamaño de partícula y una vez obtenidos se introducían las muestras directamente, tal como se habían obtenido, en el bulbo. Una vez introducidas en el bulbo, se procede a pesar la cantidad puesta.

Antes de empezar el calibrado, las muestras se desgasi-  
ficaban a  $50^{\circ}\text{C}$ , en el caso de los compuestos de intercalación, y a  $200^{\circ}\text{C}$  para los dos grafitos estudiados. Esta desgasificación se realizó a la presión de  $10^{-6}$  Torr, durante un tiempo de 14 horas. En nuestro caso el calibrado se realizó utilizando He a la temperatura ambiente.

Después de varios lavados con He, como se describe anteriormente, se comienza el proceso de adsorción del correspondiente gas, del modo que se indicará en un apartado posterior.

## 2.5.- DESGASIFICACION DE LOS ADSORBENTES

Para realizar el estudio de las superficies de los sólidos mediante adsorción física de gases es necesario que dichas superficies estén lo más limpias posible para que se pueda adsorber bien el gas elegido como adsorbato. Para ello es necesario someter a la muestra a alto vacío y a un calentamiento adecuado, evitando en cada caso que este último pueda ocasionar modificación en la superficie del adsorbente.

En el caso de los grafitos, estos se han desgasificado a una temperatura de 200°C y a una presión de  $10^{-6}$  Torr durante un periodo de tiempo de 14 horas. Aunque en la bibliografía (74) se admite que son necesarias menos horas de desgasificación, hemos preferido realizar ésta durante el tiempo anteriormente citado para estar más seguros de una adecuada limpieza de la superficie del grafito.

En las muestras con  $\text{CdCl}_2$  intercalado, la desgasificación la hemos realizado a una temperatura de 50°C, a una presión de  $10^{-6}$  Torr y durante un periodo de tiempo de 14 horas.

Se comprueba que la muestra está suficientemente desgasificada cuando al final de esos periodos de tiempo, la presión no aumenta por encima de  $10^{-5}$  Torr, durante un tiempo de 3 horas, cuando se aísla la muestra del alto vacío manteniendo el calentamiento. Estas desgasificaciones se han realizado antes de comenzar cada serie de medidas de adsorción.

## 2.6.- TEMPERATURAS DE ADSORCION Y SUSTANCIAS CRIOGENICAS

Las isotermas de adsorción realizadas en el presente trabajo se han obtenido a las temperaturas de 77 y 90K. Dichas temperaturas se han conseguido de la siguiente forma: la de 77K, con nitrógeno líquido, aprovechando el cambio de estado (ebullición), y la de 90K, con oxígeno líquido puro.

El nitrógeno líquido ha sido suministrado por el Servicio de Criogenia de esta Universidad y el oxígeno líquido por la S.E.O.

Se utiliza como recipiente para las sustancias criogénicas, un vaso Dewar y para minimizar el contacto con el aire atmosférico, y para que la evaporación sea mínima, se protege el vaso Dewar con amianto y algodón.

Siempre hay que procurar que el nivel líquido se mantenga constante durante toda la experiencia de adsorción; dicho nivel viene marcado por el enrase G del bulbo de adsorción, para lo cual se va añadiendo, a intervalos regulares, la cantidad necesaria de la sustancia criogénica como para mantener este nivel.

## 2.7.- CONTROL DE LA TEMPERATURA

El control de la temperatura del baño frío se realizó con un termómetro de presión de vapor para las temperaturas de 77 y 90K.

Para medir la temperatura de 77K, se introduce en el termómetro de presión de vapor, gas oxígeno. Hecha la lectura de la presión de gas introducido, se lleva a la ecuación siguiente (75), válida para un intervalo de temperatura comprendido entre 54 y 149K.

$$\log_{10} P(\text{Torr}) = - \frac{0'2185 \cdot A}{T} + B$$

donde :

$$A = 1726'1 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$B = 7'039904$$

$$T = \text{Temperatura del ba\~no (en grados Kelvin)}$$

La temperatura de 90K se ha medido usando una dosis de oxígeno por encima de la presión atmosférica y utilizando la misma ecuación anterior.

## 2.8.- GASES UTILIZADOS

Se han utilizado los siguientes gases:

- Helio N 55, suministrado por la S.E.O. en botella cilíndrica de 50 litros de capacidad.

- Argon N 55, también suministrado por la S.E.O., en botella cilíndrica de 1 litro de capacidad.

- Nitrógeno N 52, suministrado por la S.E.O., en botella cilíndrica de 50 litros de capacidad.

Todos los datos de pureza son garantizados por las casas suministradoras.

## 2.9.- OBTENCION DE LOS DATOS DE ADSORCION Y DESORCION

Una vez que la muestra se ha desgasificado, se aísla el bulbo que la contiene del resto del aparato (mediante el cierre de la llave i en el caso del aparato I y a para el aparato II)

y se deja enfriar dicho bulbo durante el tiempo necesario hasta que se consiga la temperatura ambiente. Después se introduce el bulbo en el baño criogénico hasta el enrase G, dejando transcurrir una hora para que se homogeneice la temperatura de la muestra.

Una vez realizadas estas operaciones, se introduce el gas que se va a adsorber en el volumen que hemos llamado - " $V_a$ ", a través de la llave g en el caso del aparato I y a través de la llave e en el aparato II (véanse las Figuras 2.1 y 2.2).

Se cierran dichas llaves aislando la cámara de adsorción y se observa que, al introducir el gas, se ha producido un desnivel del mercurio en el manómetro.

Se enrasan los niveles de mercurio en la bureta  $B_5$  y en el manómetro M. Una vez enrasados se mide la diferencia de presión y se toma la temperatura existente. Así, con estos datos, podemos calcular el número de moles de gas que hemos introducido y que vamos a adsorber. Esto mismo se repite en el enrase  $B_4$  y  $B_3$  para obtener una media con los valores, ya que es muy importante conocer el número exacto de moles de gas introducido.

Una vez realizada esta operación, se abre la llave de la cámara de adsorción y se pone en contacto el gas con la muestra fría; subimos el mercurio hasta el primer enrase de la bureta, y en el manómetro siempre quedará enrasado, en el aparato I en F y en el aparato II en M. Esperamos el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, medimos la presión correspondiente y teniendo en cuenta las temperaturas a las cuales se encuentra el gas y con las adecuadas correcciones, se puede calcular el número de moles no adsorbidos, los cuales, al restarles de los iniciales, nos darán los adsorbidos por la muestra. Se va subiendo sucesivamente el mercurio a los distintos enrases de la bureta y se va repitiendo la operación anterior hasta llegar al enrase B.

Los datos de desorción se obtienen cuando se alcanza la presión de saturación del gas objeto de estudio, siempre a la temperatura a la cual se realiza la experiencia. Al llegar a la presión de saturación, vamos bajando el mercurio de la bureta, pasando por cada uno de los enrases, con lo cual vamos disminuyendo la presión en el sistema, y así vamos obteniendo los datos de desorción de igual forma que los de adsorción.

La lectura de las presiones se hizo empleando un catetómetro suministrado por "The Precision Tool Instrument Co. Ltd". Surrey (England), el cual aprecia 1/100 mm.

#### 2.10.- DIFRACCION DE RAYOS X

Con objeto de obtener información sobre los distintos compuestos de intercalación que hemos obtenido, se obtuvieron los correspondientes diagramas de difracción de Rayos X.

Se han realizado estos diagramas en el Departamento de Cristalografía y Mineralogía de esta Facultad, utilizando un difractómetro modelo Philips PW 1060/00. El método empleado ha sido el del polvo cristalino, usando la radiación  $K_{\alpha}$  del Cu y explorando una zona de 2 a 68 grados.

### III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

### III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se exponen los resultados experimentales obtenidos al aplicar a las muestras los diferentes métodos expuestos en el capítulo anterior.

#### 3.1.- ADSORCION FISICA DE GASES

Según el método experimental expuesto en el apartado anterior, se ha procedido a la determinación de los datos de adsorción y desorción necesarios para poder obtener las diferentes isotermas correspondientes a los gases y temperaturas ya indicadas.

A los datos de adsorción obtenidos para la realización de las diferentes isotermas se les han aplicado los criterios de corrección que a continuación se expresan:

##### 3.1.1.- CRITERIOS DE CORRECCION DE LOS DATOS DE ADSORCION

###### 3.1.1.1.- Correcciones de presión

Las medidas de presión se han realizado con un catetómetro, midiendo la diferencia de altura alcanzada por el mercurio en el manómetro en U construido con un tubo uniforme pyrex de 16 mm. de diámetro interno. A dichas medidas se les han aplicado las siguientes correcciones:

- Dilatación lineal de la escala del catetómetro.



- Correcciones debidas a la aceleración de la gravedad.
- Dilatación térmica del mercurio.
- Depresión capilar.

La dilatación lineal de la escala del catetómetro se corrige empleando la ecuación:

$$P' = P \left[ 1 + \alpha_s (T_R - 20) \right]$$

donde :

$P'$  = presión corregida.

$P$  = presión leída en el catetómetro.

$\alpha_s$  = coeficiente de dilatación de la escala de latón a 20°C, con un valor de  $18.16 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (76)

$T_R$  = temperatura ambiente.

Las correcciones a los efectos de dilatación del mercurio, depresión capilar y aceleración de la gravedad, se consiguen simultaneamente por aplicación de la ecuación:

$$P'' = (P' + \delta_1 - \delta_2) \left[ \frac{1}{1 + \alpha_{\text{Hg}} \cdot T_{\text{Hg}}} \right] \cdot \frac{gl}{gn}$$

donde:

$P''$  = presión después de todas las correcciones.

$P'$  = presión corregida en la ecuación primera.

$\delta_1$  = depresión capilar del menisco de la rama de alto vacío.

$\delta_2$  = depresión capilar del menisco de la rama conectada al sistema de adsorción.

$\alpha_{\text{Hg}}$  = coeficiente de dilatación del mercurio desde 0°C hasta la temperatura ambiente, igual a  $181.46 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

$T_{\text{Hg}}$  = temperatura del mercurio, en nuestro caso igual a  $T_R$ .

$gl$  = aceleración de la gravedad de la localidad, igual a  $979.70 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-2}$  (77).

$gn$  = aceleración de la gravedad standard, tomada como  $980.665 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-2}$  (78).

Se ha comprobado que el término de corrección ( $\delta_1 - \delta_2$ ) nunca ha sobrepasado el valor de 0'002 cm y esto solo a presiones elevadas. Por esta razón este término solo lo hemos tenido en cuenta a presiones relativamente altas.

En los valores de depresión capilar influyen el diámetro interno del tubo y la altura del menisco de mercurio.

### 3.1.1.2.- Correcciones debidas a la desviación del comportamiento ideal de los gases utilizados

Los gases que se utilizan como adsorbentes no se pueden considerar como perfectos cuando se someten a presiones relativamente altas y a temperaturas bajas (79). Por ello hay que introducir un término de corrección ( $1 + \alpha P$ ), para el volumen de gas no adsorbido que se encuentra a la temperatura del baño criogénico.

El término  $\alpha$  es el factor de corrección y tiene distintos valores según el gas que se adsorbe y la temperatura a la cual lo hace.

Emmet y Brunauer (80) y Loebenstein y Deitz (81) han calculado los valores del coeficiente  $\alpha$  para varios gases a distintas temperaturas. Los valores de  $\alpha$  que se han empleado en el presente trabajo se encuentran en la Tabla 3.1.

TABLA 3.1

VALORES DE  $\alpha$  PARA LOS GASES Y TEMPERATURAS EMPLEADAS

Gas	Temperatura K	$\alpha$
$N_2$	77	$6'60 \cdot 10^{-5}$
	90	$3'78 \cdot 10^{-5}$
Ar	77	$11'40 \cdot 10^{-5}$
	90	$3'90 \cdot 10^{-5}$

### 3.1.1.3.- Corrección por difusión termomolecular

Un fenómeno que se presenta cuando se emplean bajas presiones es el de difusión termomolecular. Dicho fenómeno tiene lugar (82) (83) cuando dos recipientes están sometidos a temperaturas diferentes y unidas por un tubo cuyo diámetro es pequeño, comparado con el recorrido libre medio de las moléculas de gas a la presión considerada; el gas tiende a pasar de la parte fría a la de mayor temperatura.

Debido a que en el presente trabajo no se han estudiado las zonas de muy bajas presiones, se ha podido comprobar que no era necesario emplear este factor de corrección.

### 3.1.2.- ISOTERMAS DE ADSORCION-DESORCION

Las isotermas de adsorción y desorción obtenidas en el presente trabajo, como se hizo constar anteriormente, han sido realizadas empleando como adsorbentes los gases  $N_2$  y Ar a las temperaturas de 77 y 90K . Los adsorbentes estudiados han sido dos

grafitos: el pirolítico y el artificial Siemens, (puesto que los otros fueron estudiados anteriormente) y los compuestos de intercalación preparados, partiendo de los cuatro grafitos descritos en el capítulo anterior y el cloruro de cadmio.

A los datos experimentales obtenidos se les han aplicado los criterios de corrección descritos en el apartado anterior. Una vez corregidos, se han representado como volumen de gas adsorbido en condiciones normales de presión y temperatura (CNPT) por gramo de muestra, en función de la presión de equilibrio,  $P$ , o de la presión relativa,  $P/P_0$ , de cada uno de los puntos experimentales, siendo  $P_0$  la presión de saturación del gas a la temperatura a la que se ha realizado el proceso de adsorción.

### 3.1.2.1.- Isotermas de adsorción sobre el grafito pirolítico y su correspondiente compuesto de intercalación de 1ª etapa

#### A.- Adsorción de $N_2$

Como se ha mencionado anteriormente, la adsorción de  $N_2$  se ha realizado a 77 y 90K. Los resultados experimentales para la adsorción y la desorción de  $N_2$  a 77 en el grafito pirolítico (P) y en su correspondiente compuesto de intercalación (P-1), se exponen en las Tablas I y II del apéndice y sus correspondientes isotermas se representan en las Figuras 3.1 y 3.2. Los datos de adsorción y desorción de  $N_2$  a 90K en las mismas muestras, se encuentran en las Tablas III y IV del apéndice y en las Figuras 3.3 y 3.4 las isotermas de adsorción a 90K, junto con las correspondientes obtenidas a 77K. Dadas las diferentes temperaturas de adsorción y, por lo tanto, las distintas presiones normales de saturación del adsorbato, las isotermas representadas en estas figuras,

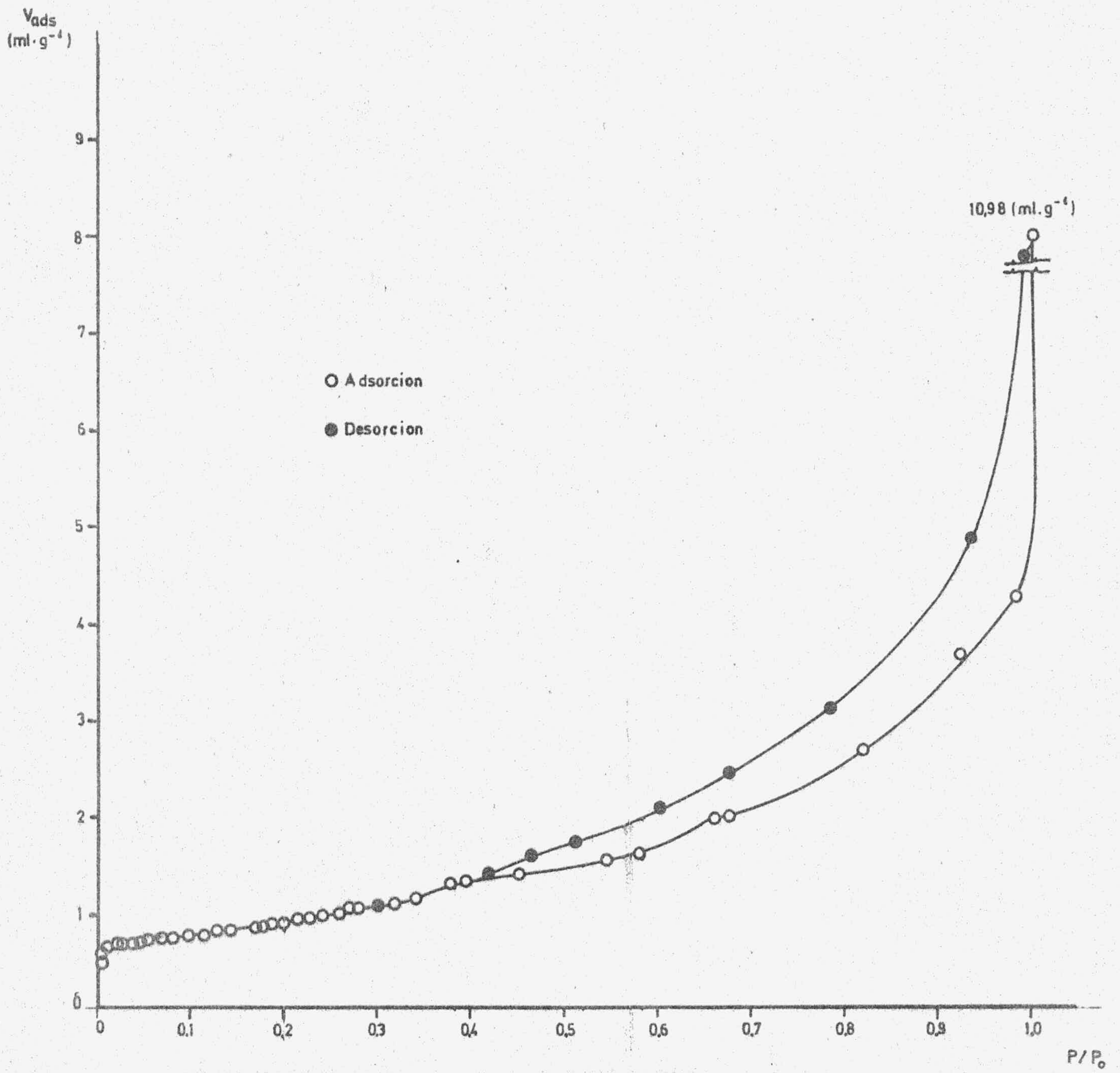


FIGURA 3.1.- Isotherma de adsorción y desorción de  $N_2$  a 77K (Grafito P)

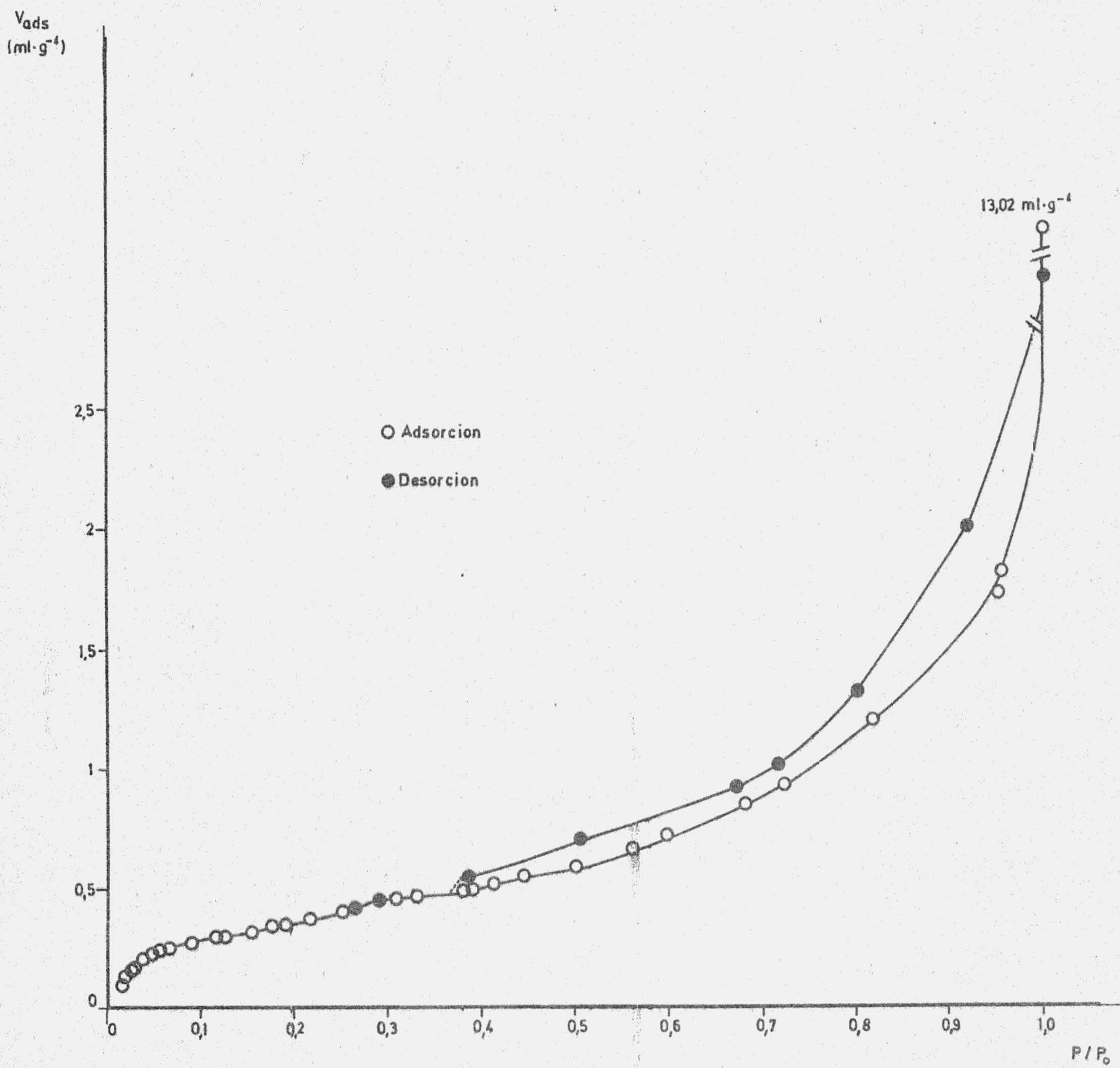


FIGURA 3.2.- Isotherma de adsorción y desorción de  $N_2$  a 77 K (P-I)

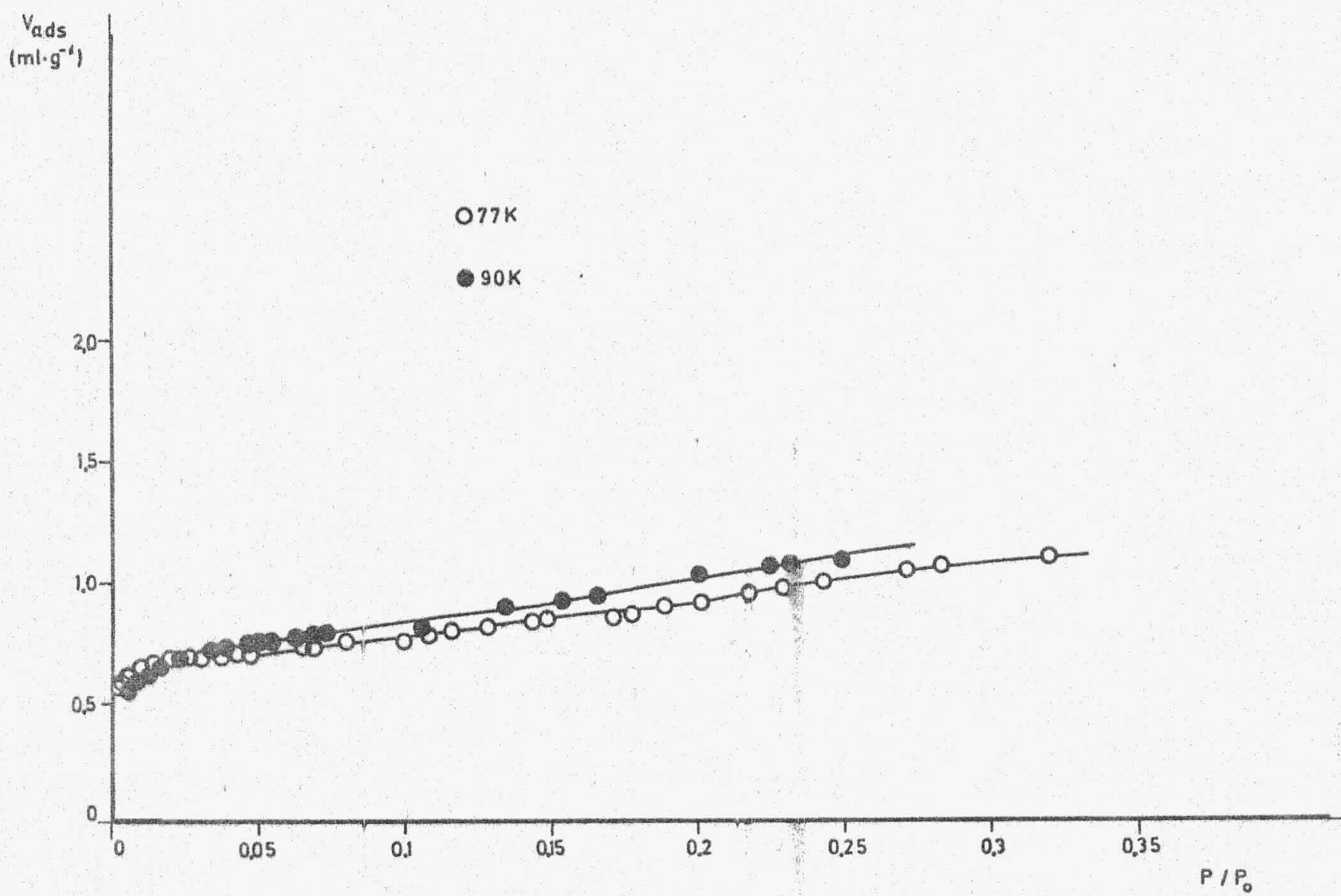


FIGURA 3.3.- Isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77 y 90 K -  
(Grafito P)

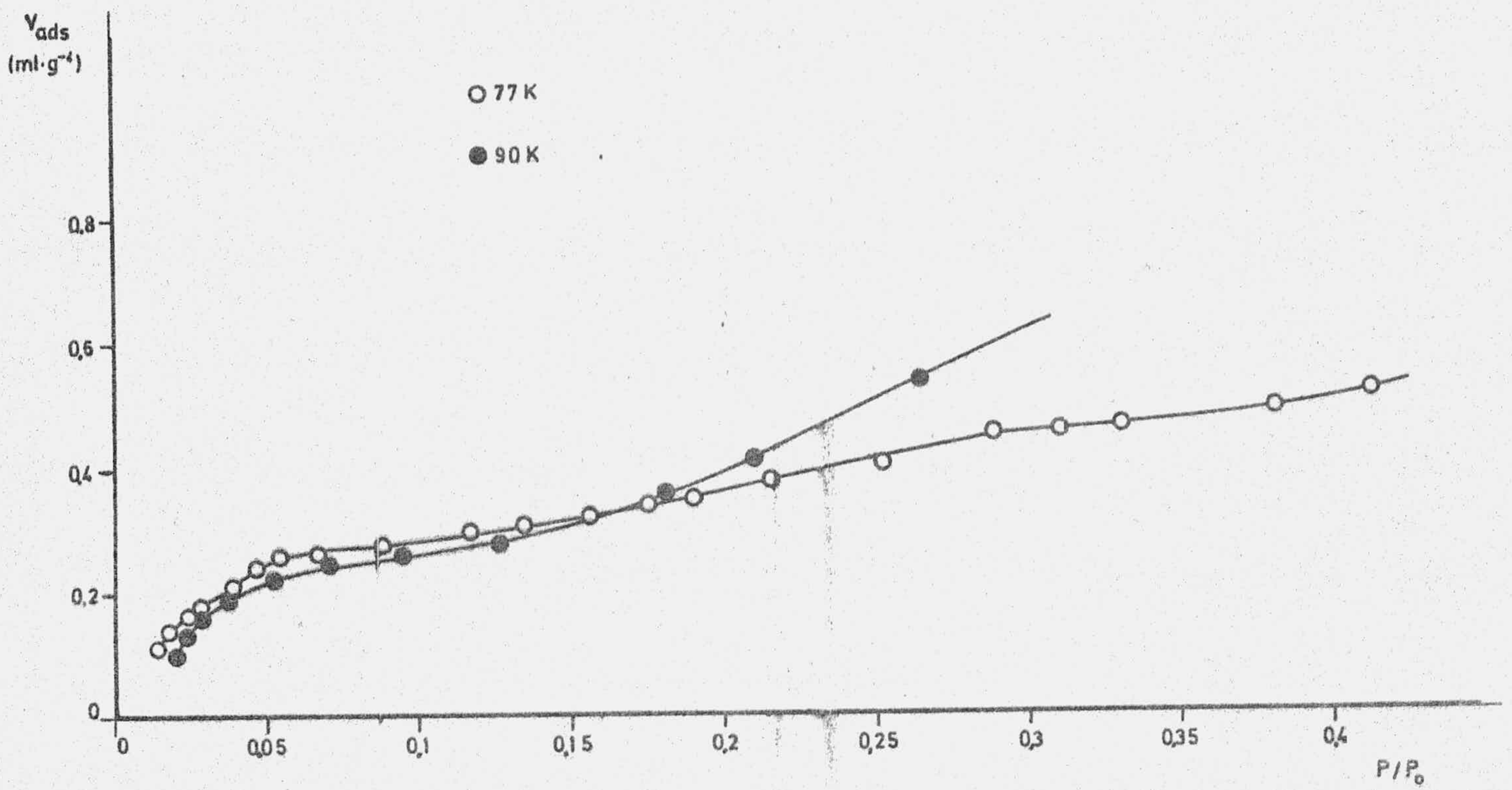


FIGURA 3.4.- Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 y 90K (P-I)



se refieren solamente a presiones relativas hasta aproximadamente de 0'3, ya que es éste el límite marcado por la temperatura más elevada (90K).

#### B.- Adsorción de Ar

La adsorción de Ar ha sido también realizada a las temperaturas de 77 y 90K. Los datos experimentales de adsorción-desorción de Ar a 77K, para las muestras de grafito P y de P-I se incluyen en las Tablas V y VI, respectivamente, en el apéndice. Las correspondientes isothermas a 77K pueden encontrarse en las Figuras 3.5 y 3.6.

Los datos de adsorción de Ar a 90K se exponen, para estas dos muestras en las Tablas VII y VIII del apéndice. Estos resultados han sido representados gráficamente en las Figuras 3.7 y 3.8 conjuntamente con las correspondientes a 77K, hasta presiones relativas de aproximadamente 0'3.

### 3.1.2.2.- Isothermas de adsorción sobre el grafito mineral M y sobre sus compuestos de intercalación M-I y M-II

#### A.- Adsorción de N<sub>2</sub>

Las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 y 90K sobre el grafito de origen mineral M, se obtuvieron en un trabajo anterior en este Departamento (59) y se han representado en la Figura 3.9 la de 77K y en la Figura 3.10 la de 90K conjuntamente con la obtenida a 77 K .

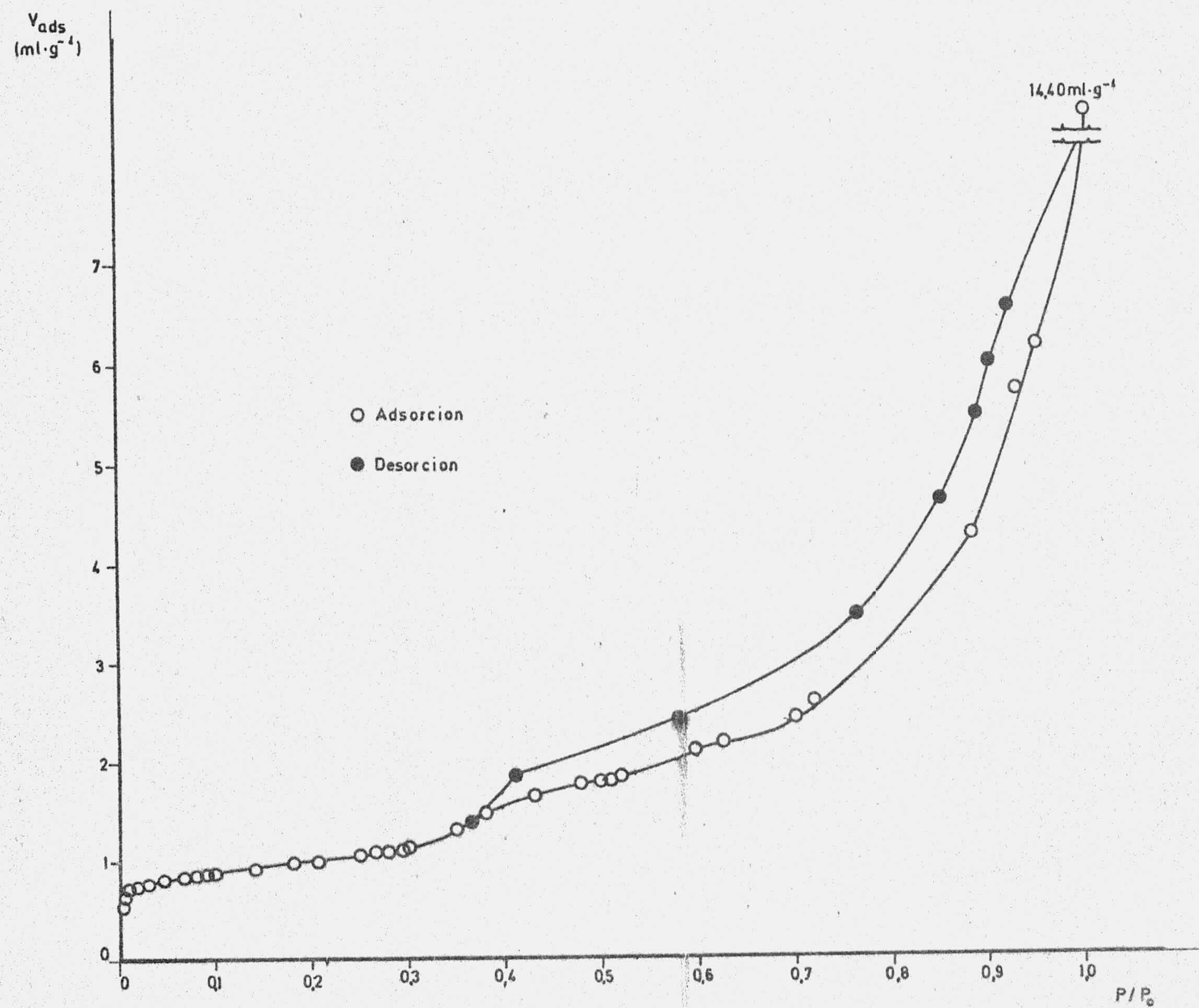


FIGURA 3.5.- Isotherma de adsorción y desorción de Ar a 77 K (Grafito P)

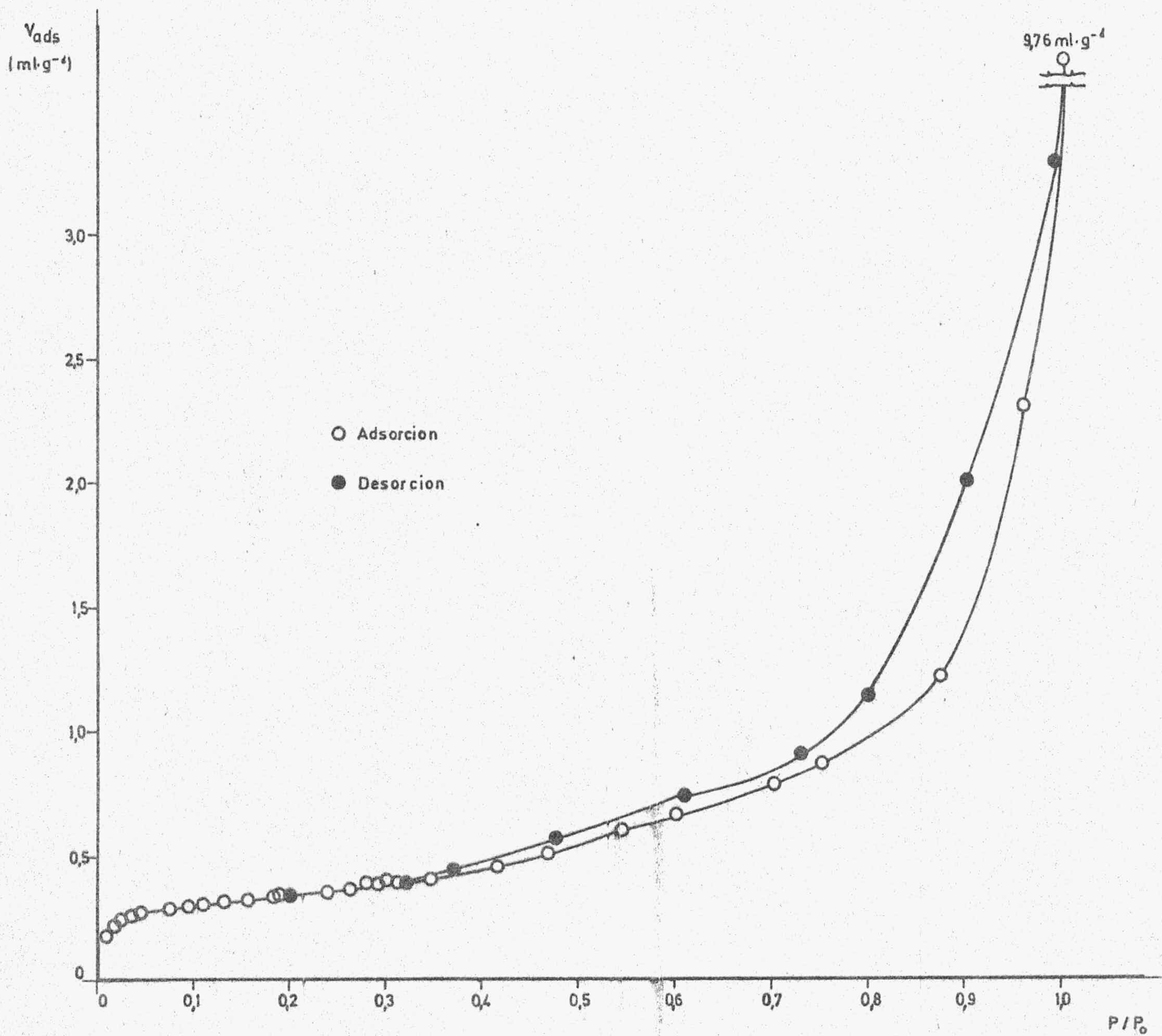


FIGURA 3.6.- Isotherma de adsorción y desorción de Ar a 77K(P-I)

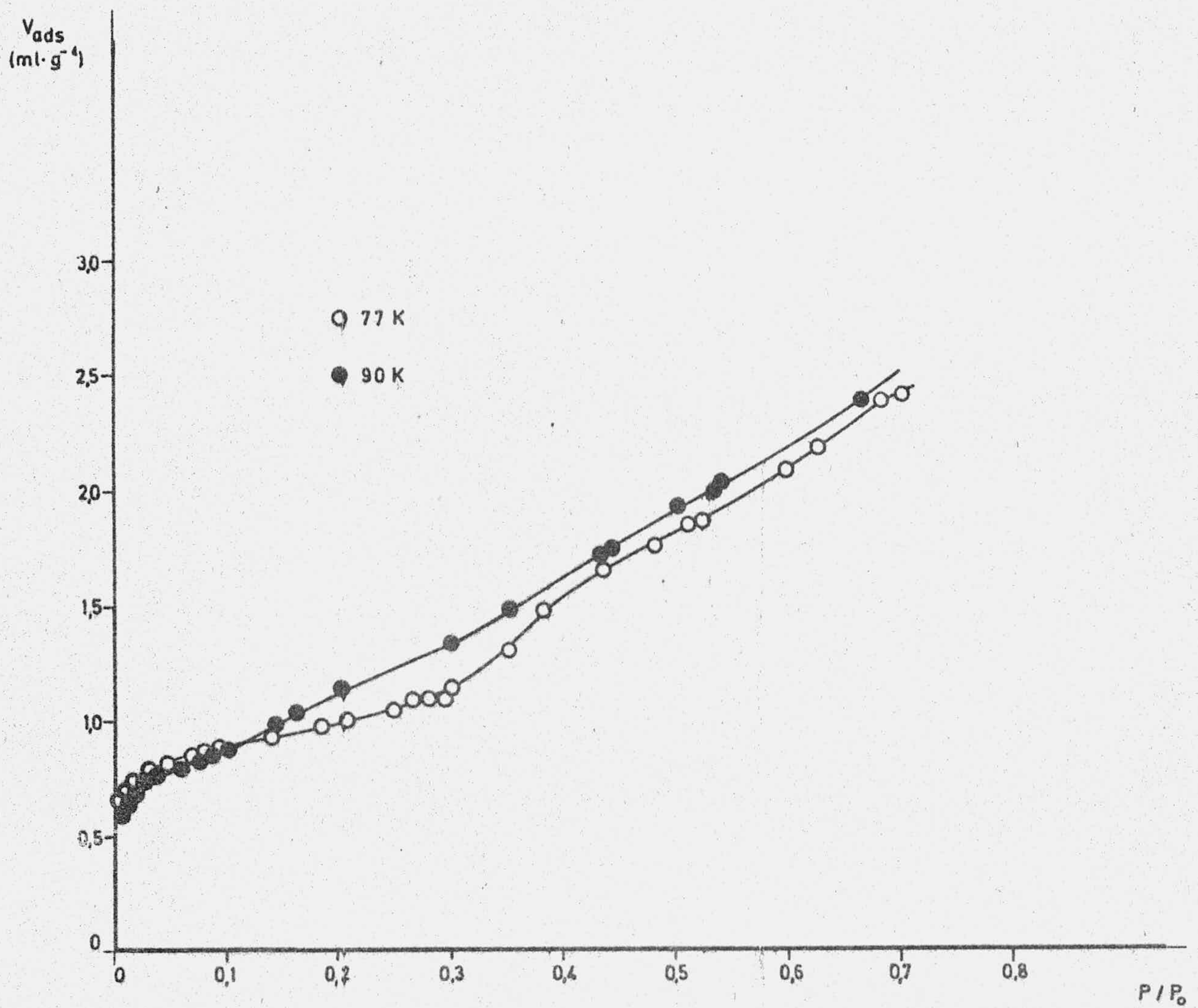


FIGURA 3.7.- Isothermas de adsorción de Ar a 77 y 90K(Grafito P)

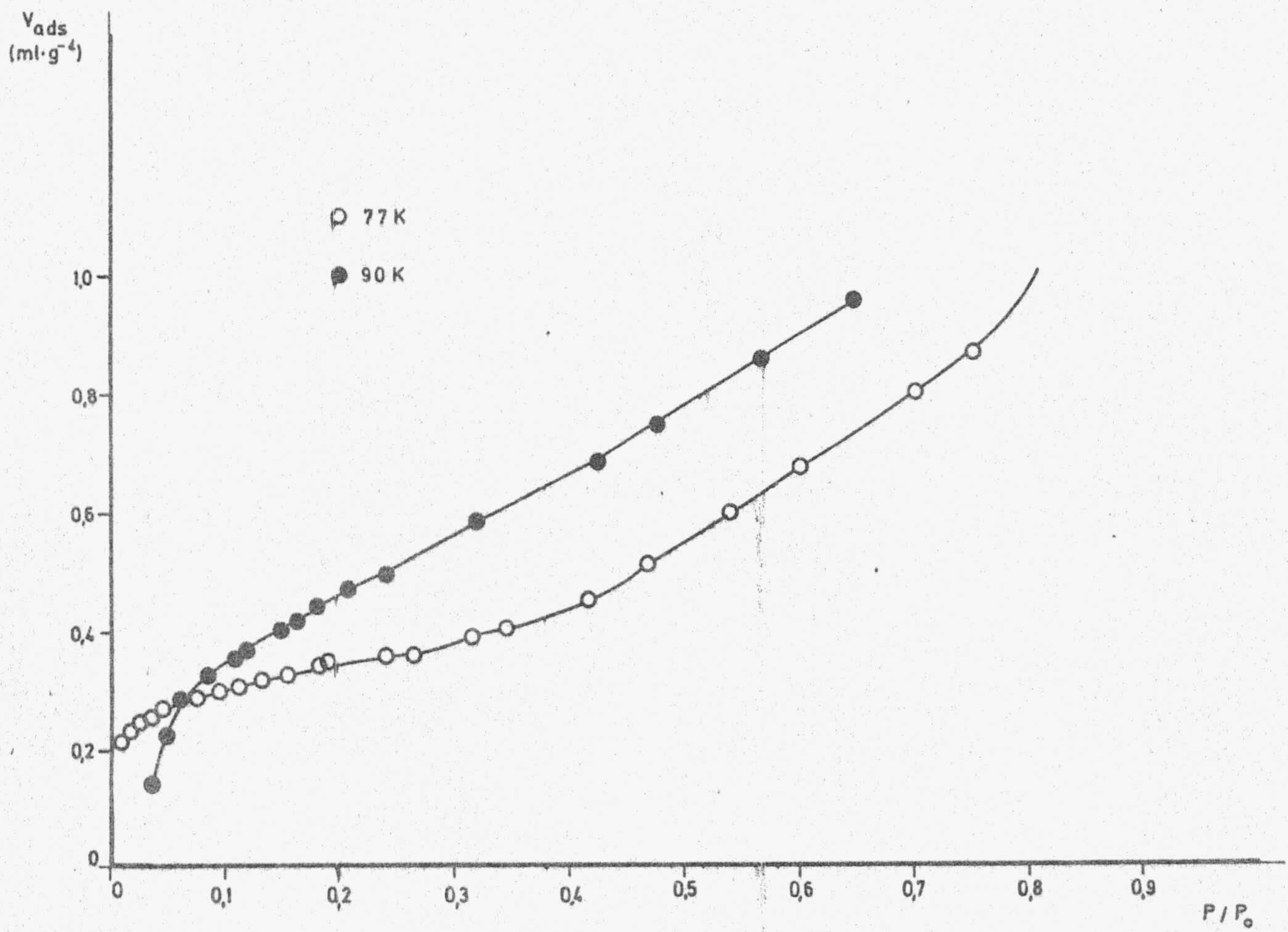


FIGURA 3.8.- Isothermas de adsorción de Ar a 77 y 90K (P-I)

Se ha realizado la adsorción de  $N_2$  sobre las muestras M-I y M-II. Los resultados experimentales de las isotermas adsorción y desorción a 77K sobre las muestras anteriores, se exponen en las Tablas IX y X del apéndice y estos datos experimentales se encuentran representados en las Figuras 3.11 y 3.12.

Los datos de adsorción de  $N_2$  a 90K sobre estas muestras, quedan reflejados en las Tablas XI y XII del apéndice; y en las Figuras 3.13 y 3.14 se encuentran las correspondientes isotermas a 90K de ambas muestras representadas conjuntamente con las de 77K.

#### B.- Adsorción de Ar

Las isotermas de adsorción a 77 y 90K sobre el grafito M, obtenidas en un trabajo anterior, se encuentran representadas en las Figuras 3.15 y 3.16.

Se ha seguido el proceso de adsorción de Ar sobre M-I y M-II, a las temperaturas de 77 y 90K. En las Tablas XIII y XIV del apéndice, se exponen los datos correspondientes a la adsorción y desorción de Ar a 77K y la representación de estos datos en las Figuras 3.17 y 3.18.

En las Tablas XV y XVI (apéndice) se encuentran los datos para las isotermas a 90K y en las Figuras 3.19 y 3.20 la representación de las isotermas a las dos temperaturas, para ambas muestras.

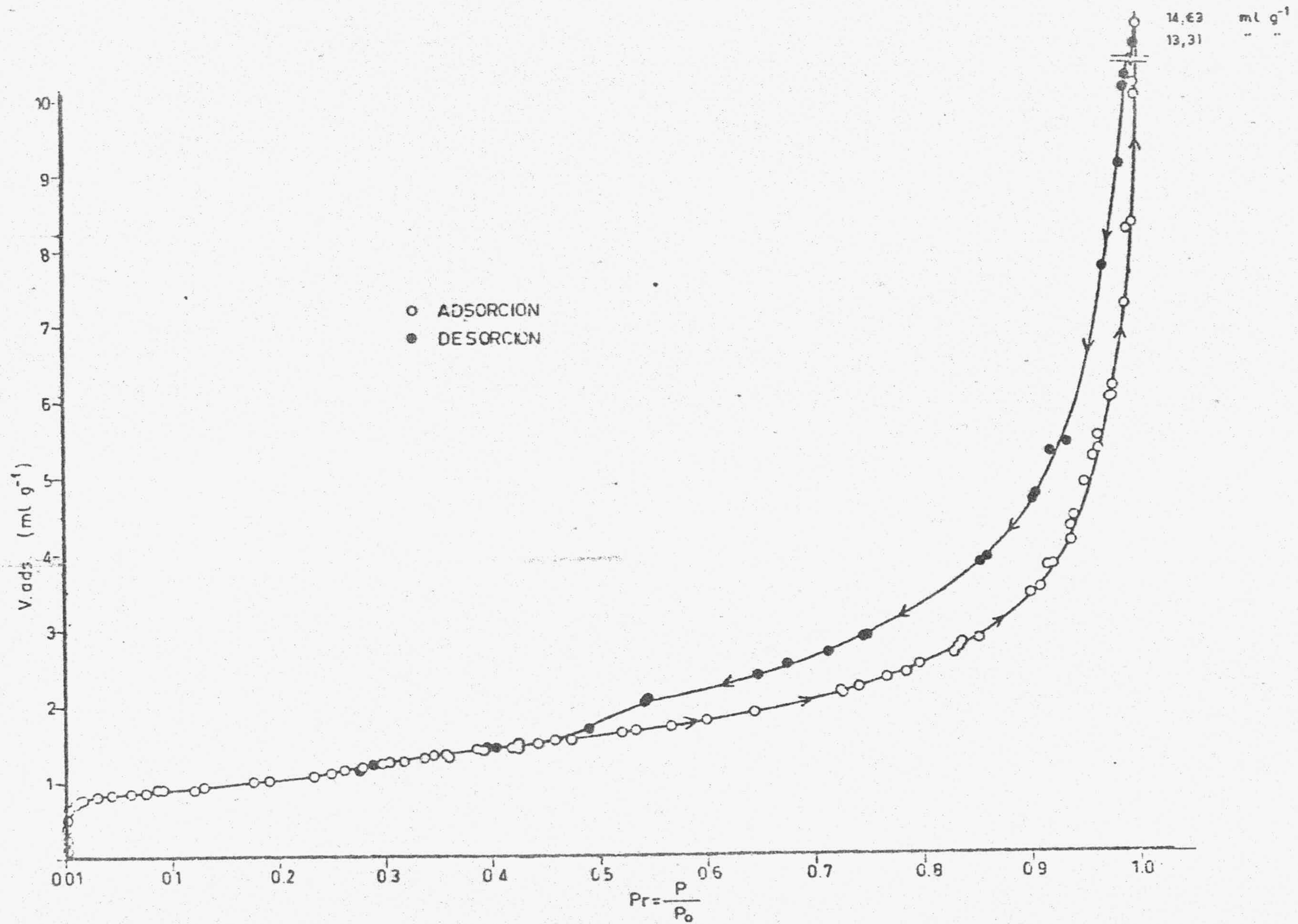


FIGURA 3.9.- Isotherma de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> a 77K (Grafito M) (59)

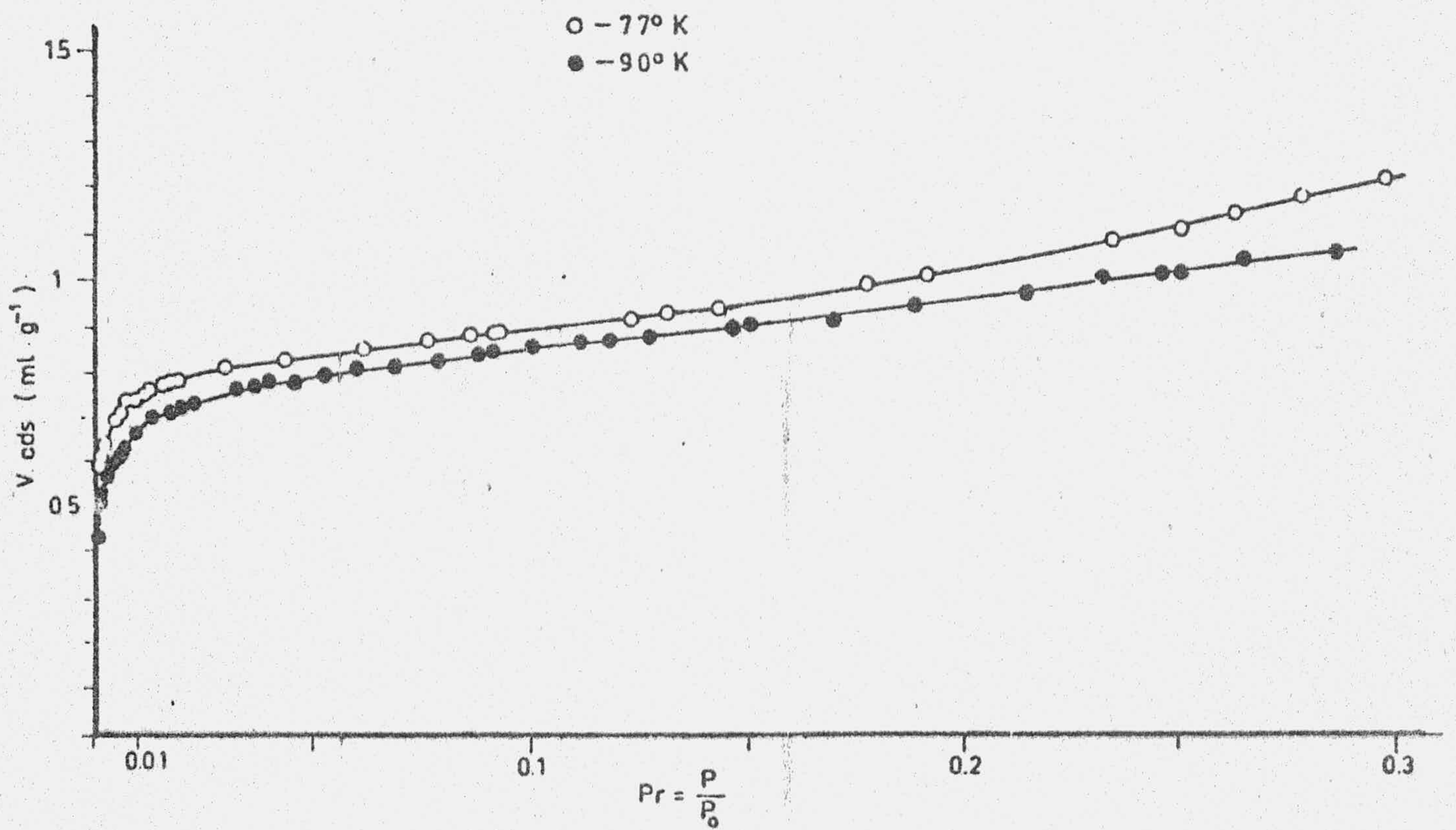


FIGURA 3.10. → Isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77 y 90K (Grafito M) (59)



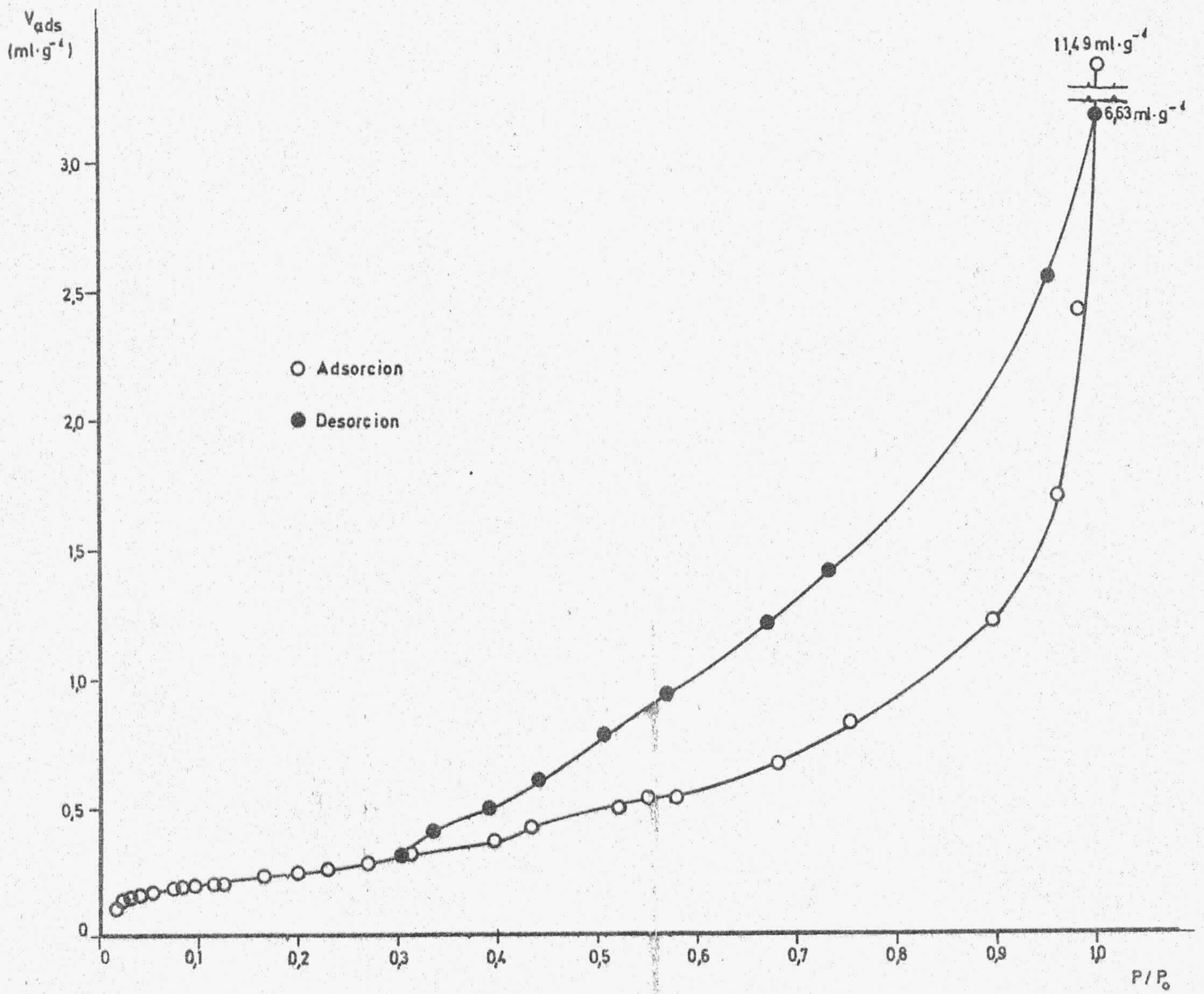


FIGURA 3.11.- Isotherma de adsorción y desorción de  $N_2$  a 77 K  
 (M-I)

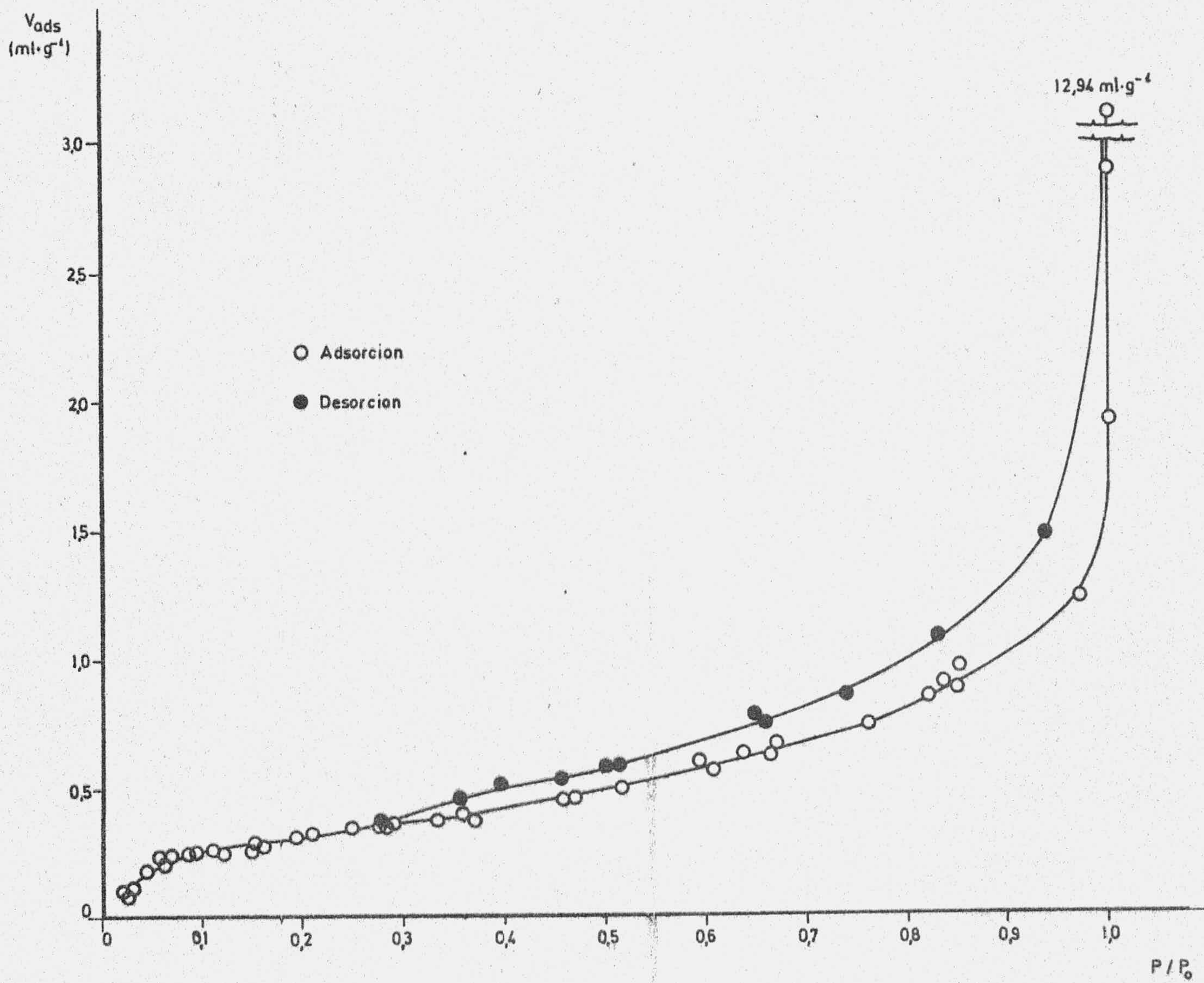


FIGURA 3.12.- Isotherma de adsorción y desorción de  $N_2$  a 77 K (M-II)

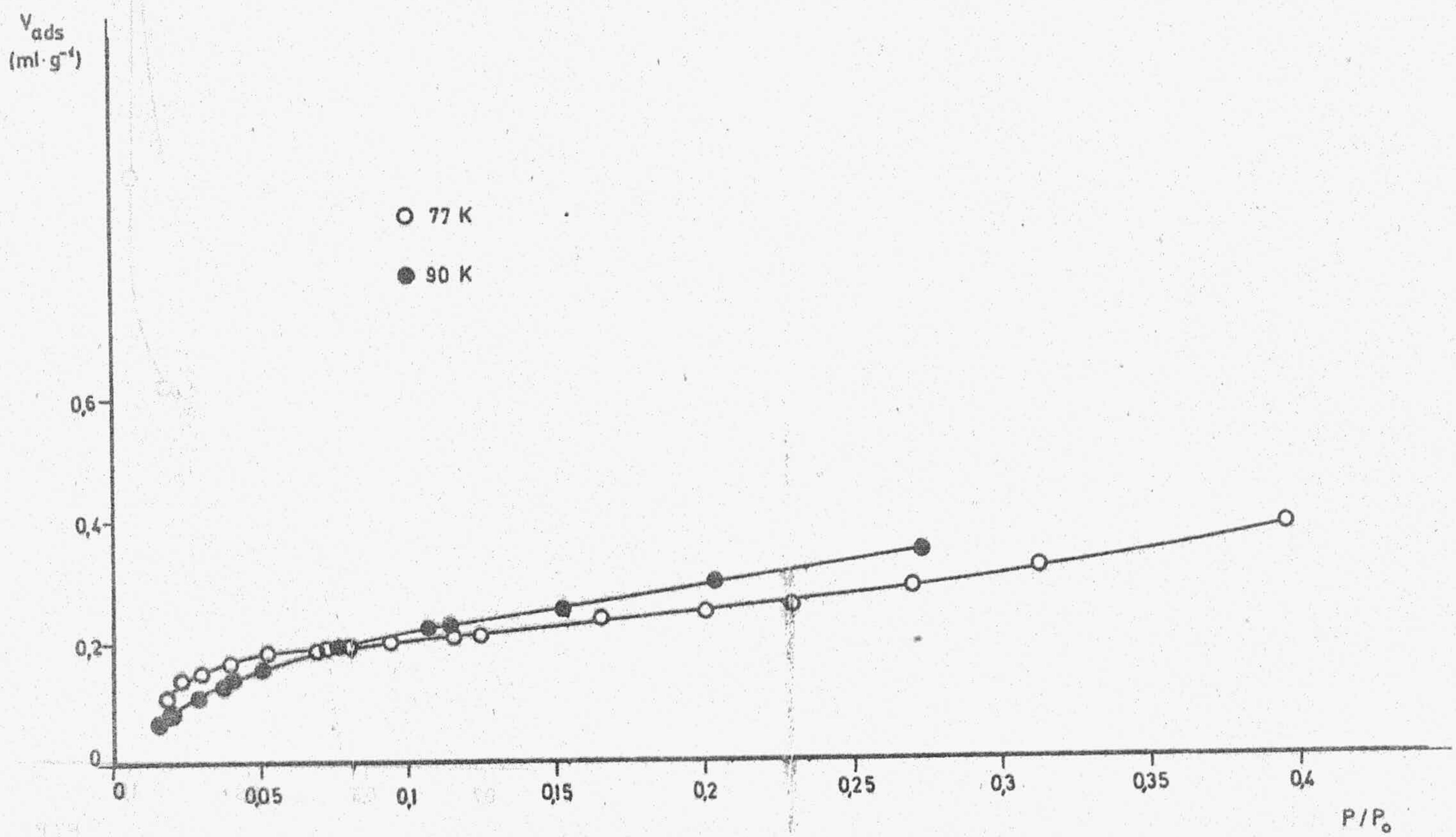


FIGURA 3.13. → Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 y 90K (M-I)

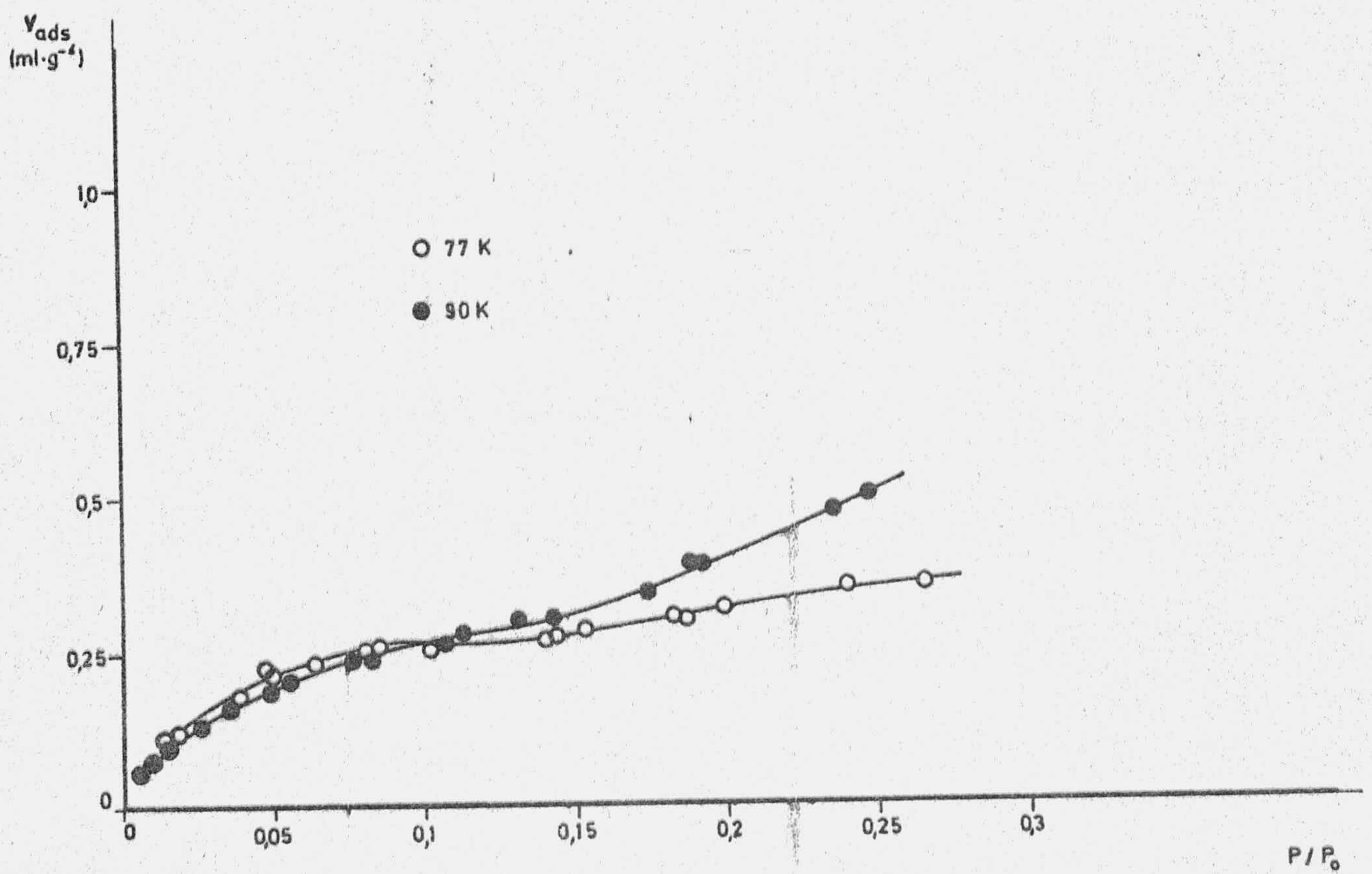


FIGURA 3.14,- Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 y 90K (M-II)

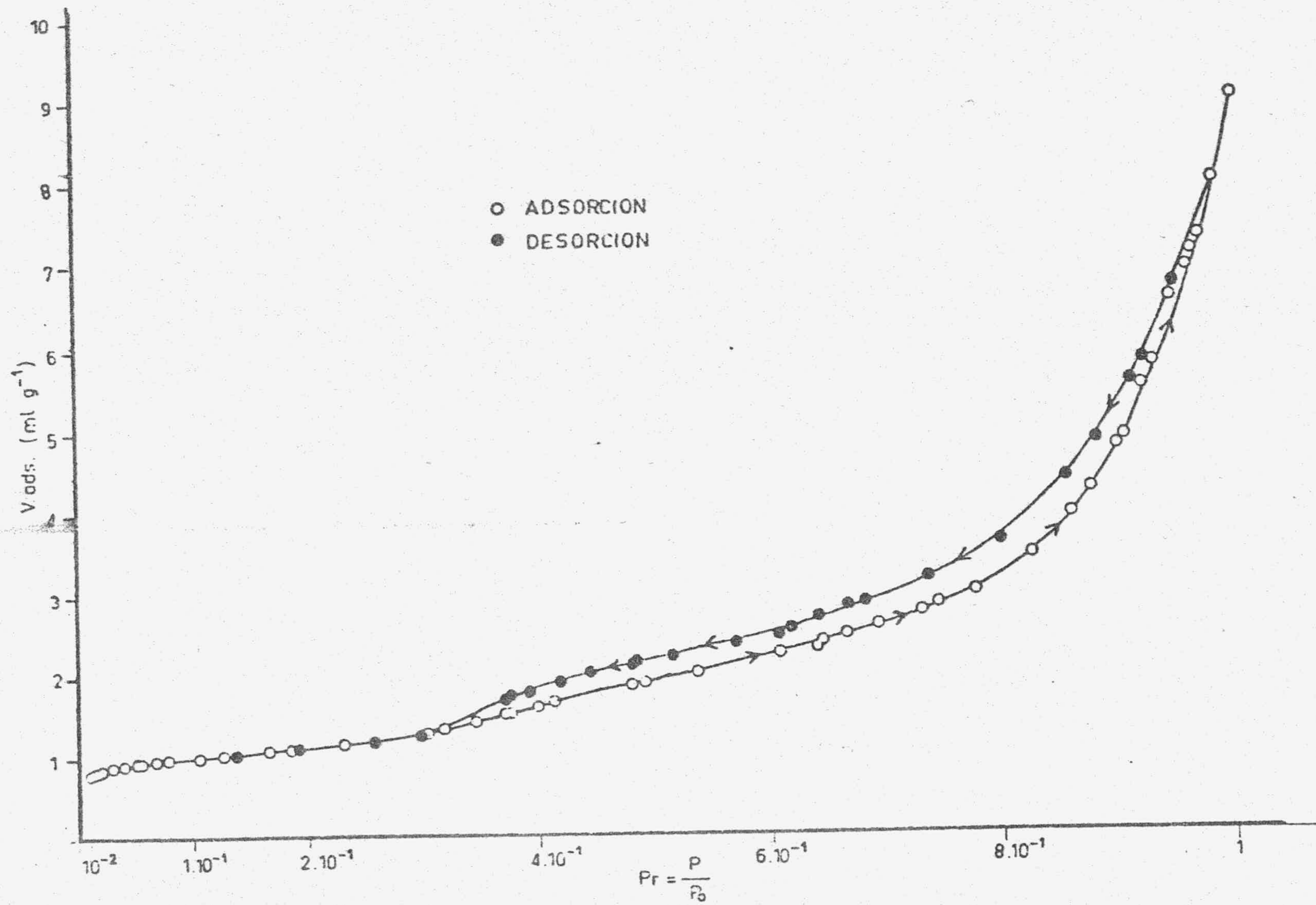


FIGURA 3.15.- Isotherma de adsorción y desorción de Ar a 77 y 90K (Grafito M) .(59)

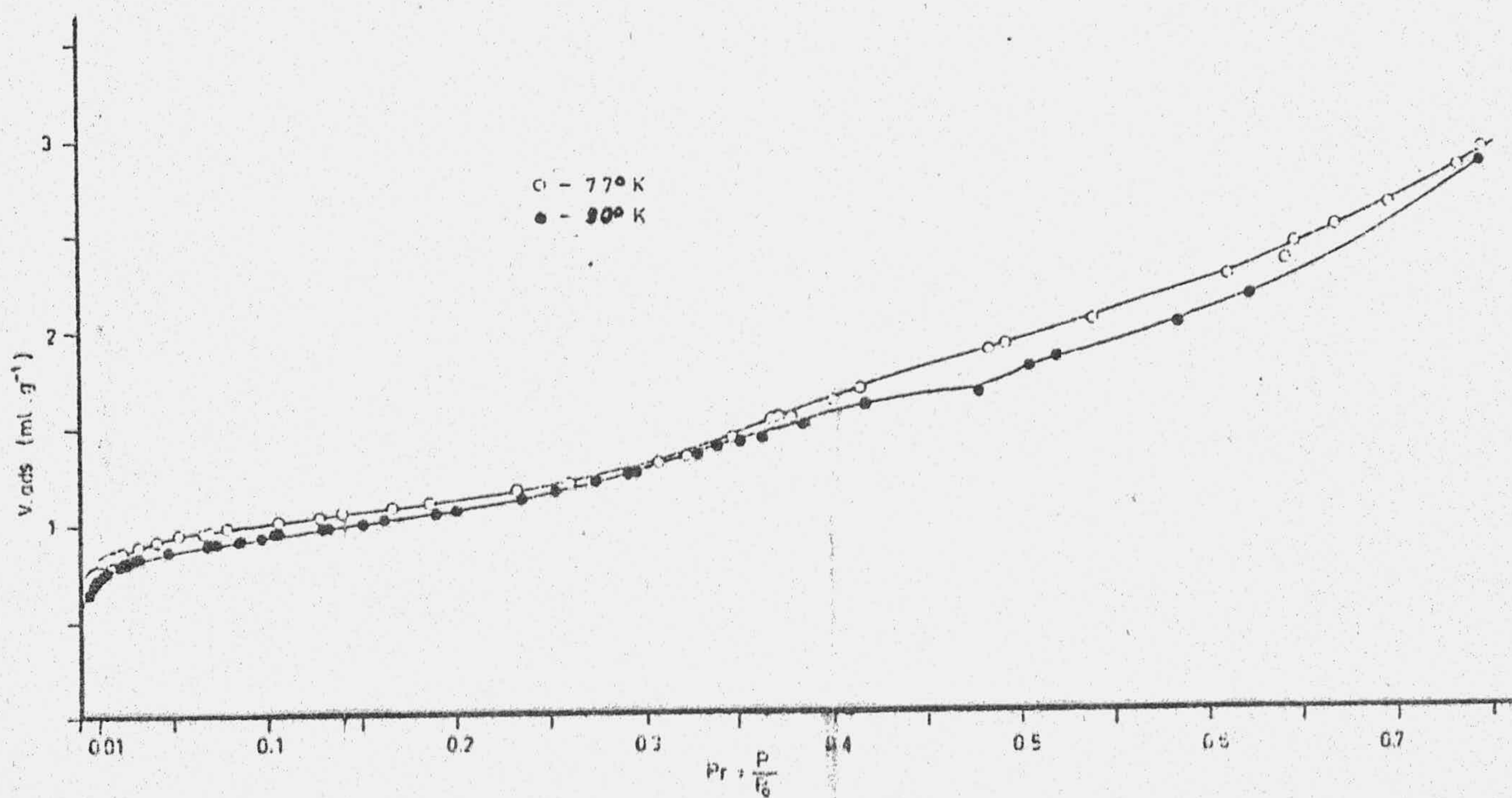


FIGURA 3.16.  $\tau$  Isothermas de adsorción de Ar a 77 y 90K (Grafito M) (59)

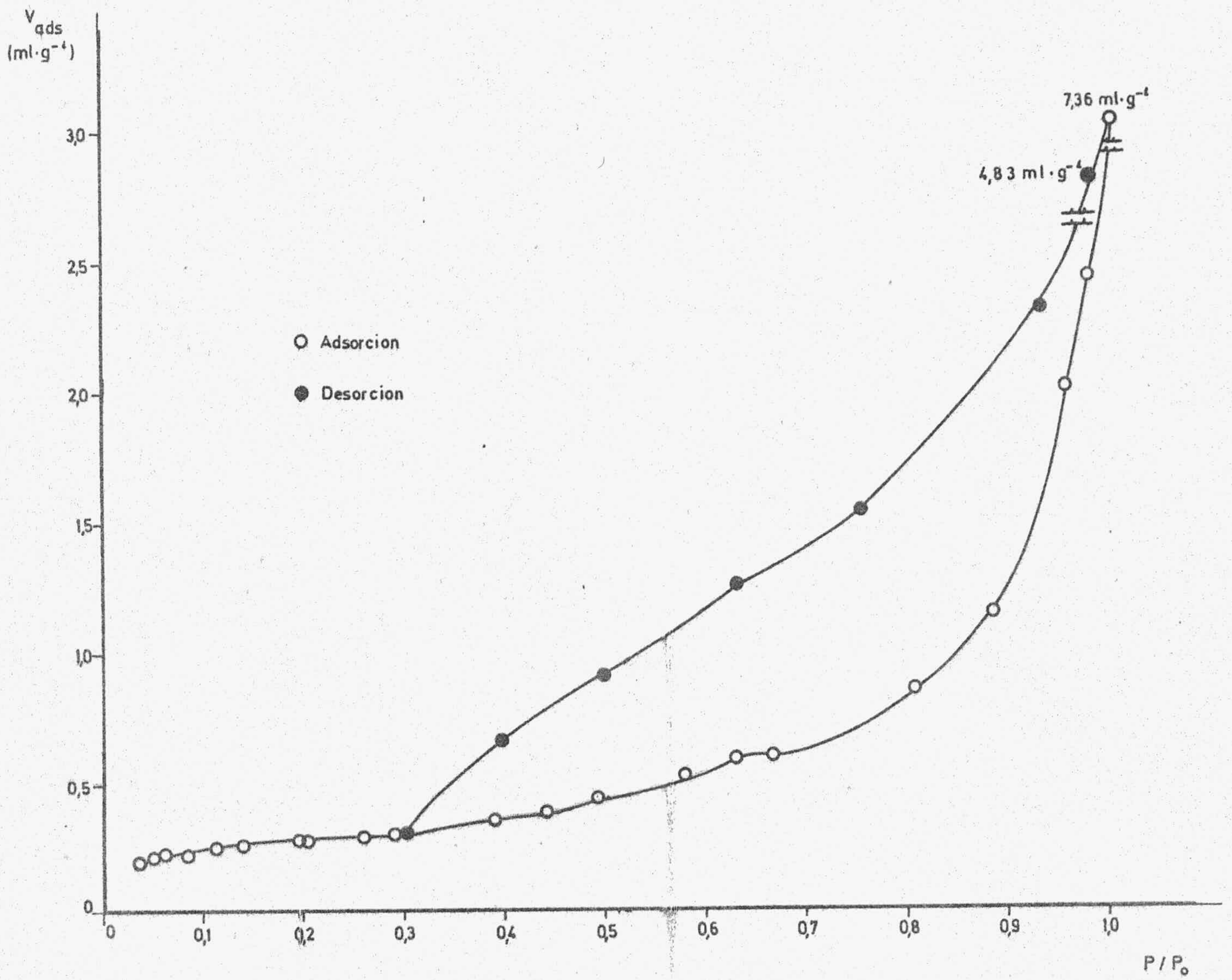


FIGURA 3.17.- Isotherma de adsorción y desorción de Ar a 77K (M-I)

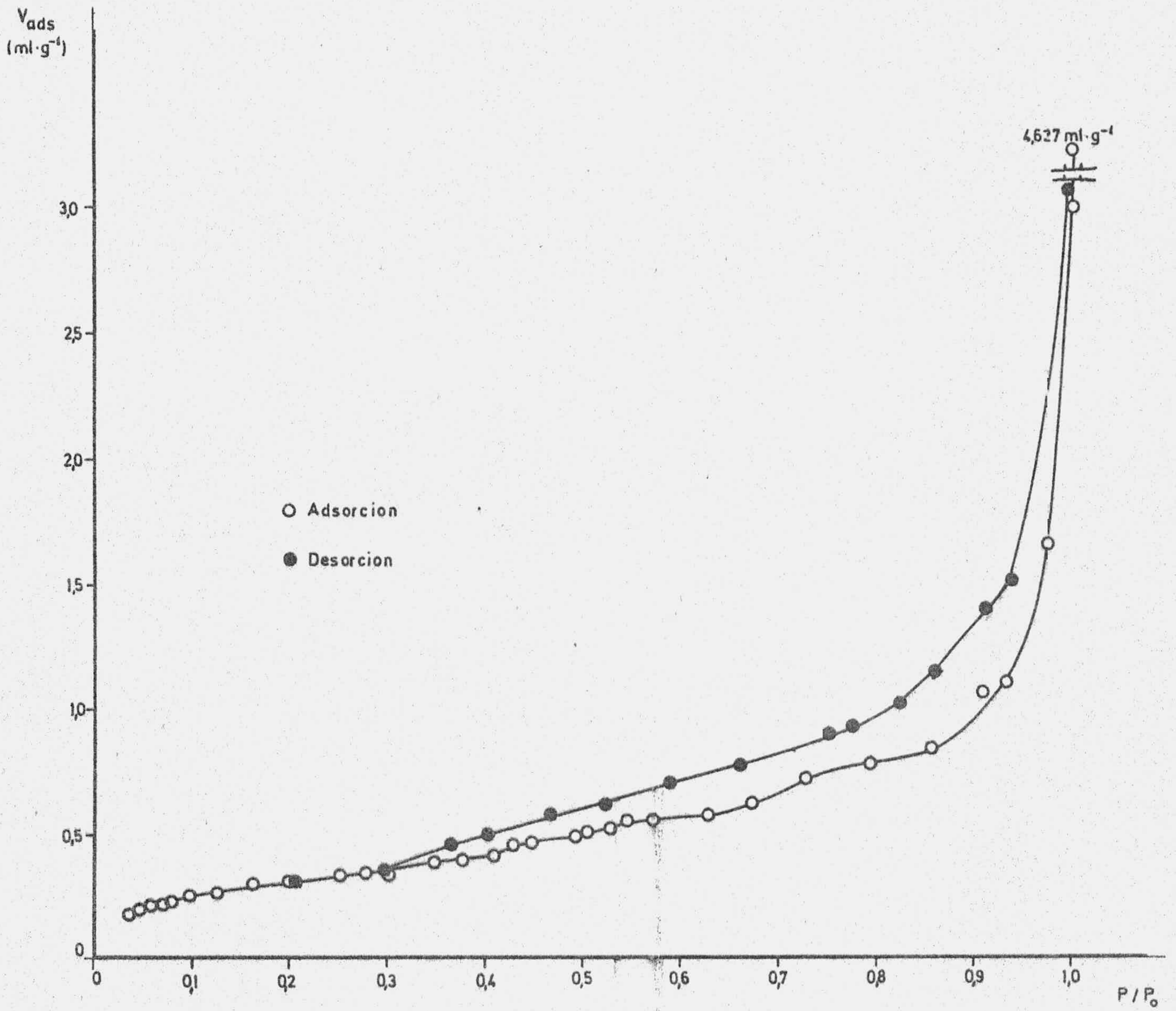


FIGURA 3.18.- Isotherma de adsorción y desorción de Ar a 77K (M-II)



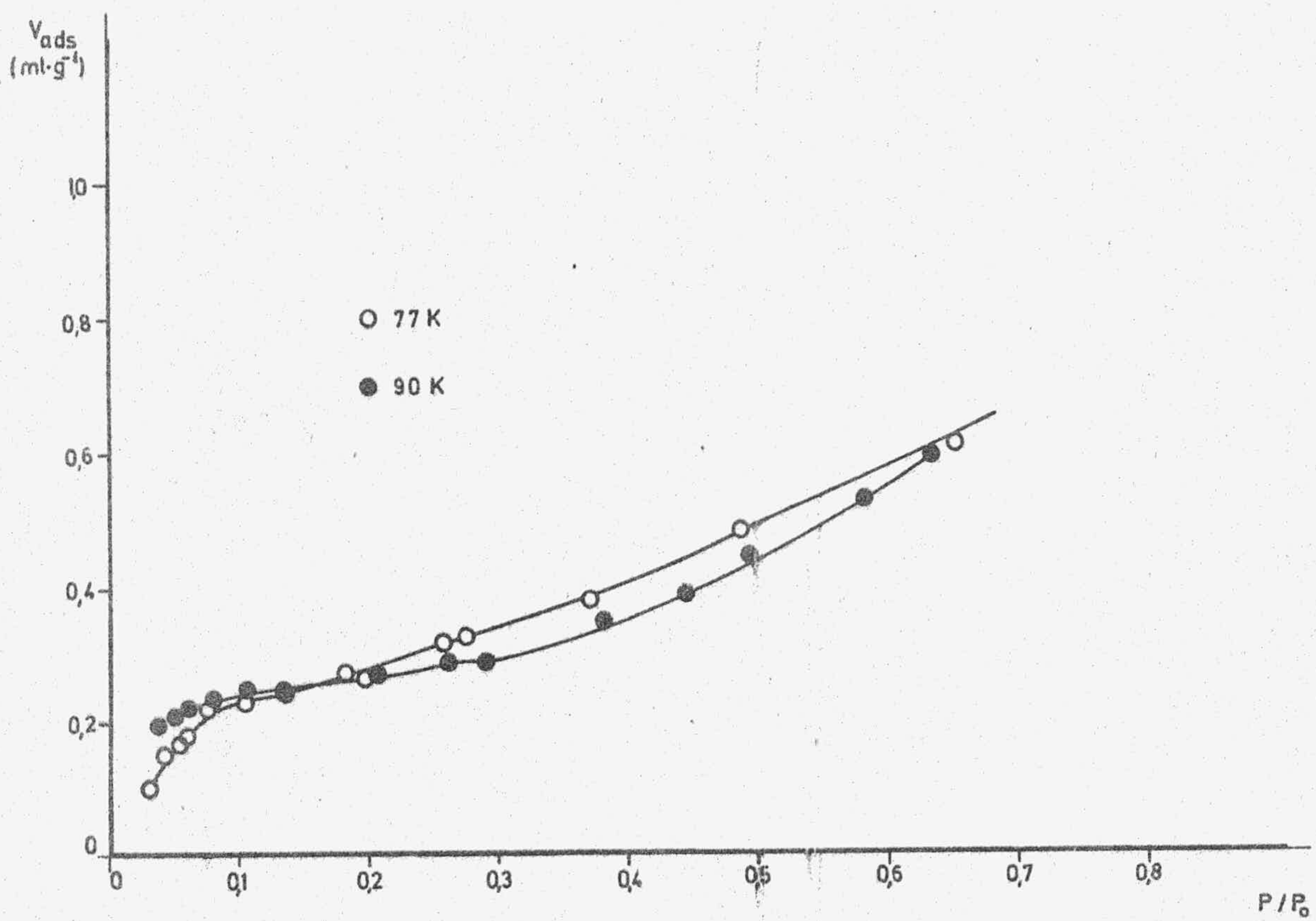


FIGURA 3.19.- Isotermas de adsorción de Ar a 77 y 90K (M-1)

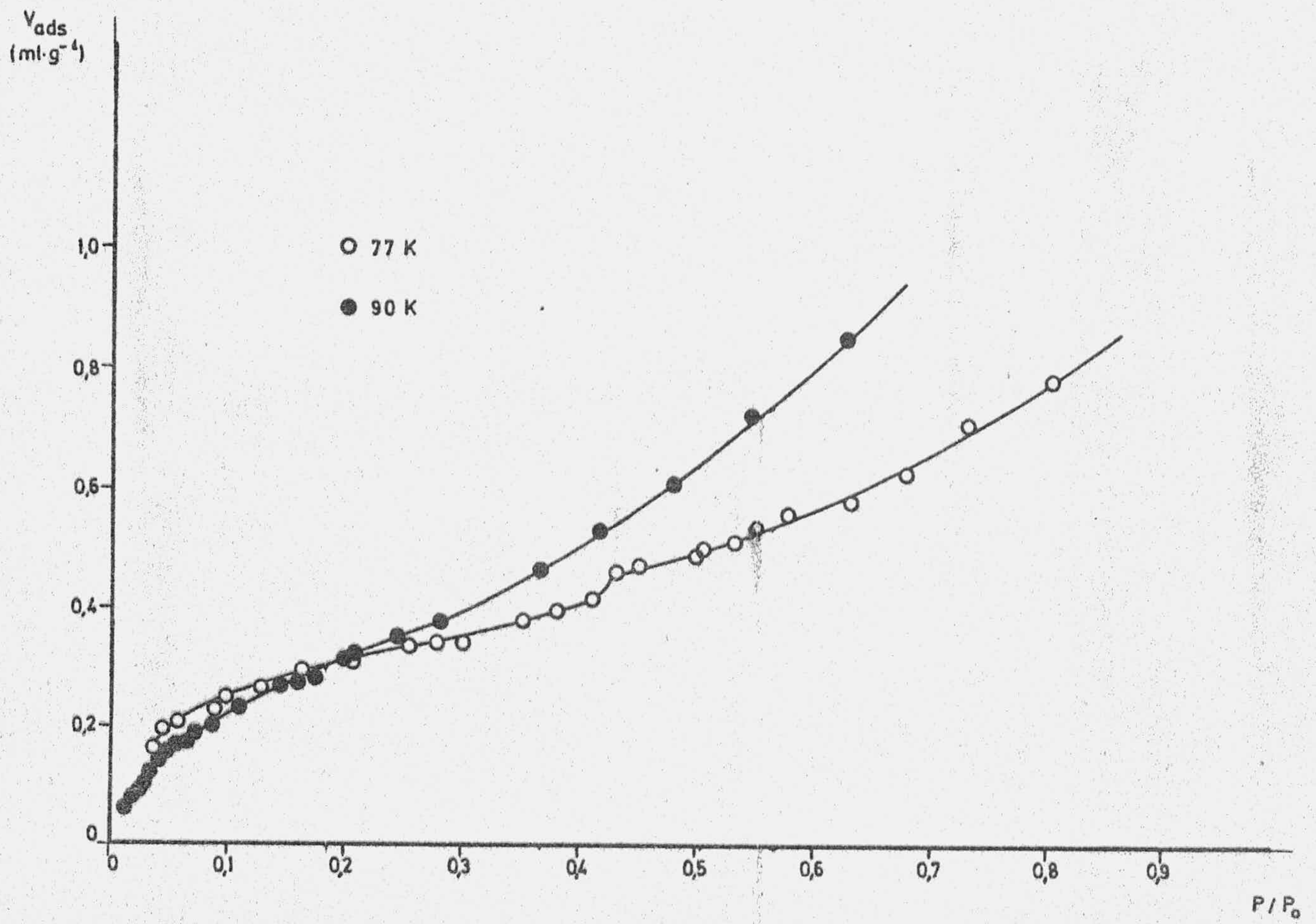


FIGURA 3.20.→ Isotermas de adsorción de Ar a 77 y 90K (M-II)

3.1.2.3.- Isotermas de adsorción sobre el grafito artificial Siemens y sobre sus compuestos de intercalación S-I-2,4,S-I-1,88 y S-II

A.- Adsorción de N<sub>2</sub>

En las muestras de grafito Siemens y en sus compuestos de intercalación (S-I-2,4,S-I-1,88 y S-II) se ha estudiado el proceso de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 y 90K.

Los resultados experimentales para la adsorción y desorción de N<sub>2</sub> a 77K sobre las muestras citadas, vienen expresadas en las Tablas XVII, XVIII, XIX y XX del apéndice. Estos resultados han sido representados en las Figuras 3.21,3.22,3,23 y 3.24.

Los datos de adsorción de N<sub>2</sub> a 90K, en las mismas muestras, se encuentran en las Tablas XXI,XXII,XXIII y XXIV del apéndice. En las Figuras 3.25,3.26,3.27 y 3.28 se encuentran representadas las correspondientes isotermas de adsorción, junto con sus respectivas a 77K para cada una de las muestras.

B.- Adsorción de Ar

Se ha efectuado también la adsorción de Ar a 77 y 90K sobre este grafito Siemens y sobre sus compuestos de intercalación de 1ª y 2ª etapa. Los resultados experimentales se pueden encontrar, para la adsorción y desorción a 77K, en las Tablas XXV,XXVI, XXVII y XXVIII del apéndice. Sus respectivas representaciones se muestran en las Figuras 3.29, 3.30,3.31 y 3.32.

Se ha estudiado también la adsorción de Ar a 90K en esta serie de muestras, cuyos datos experimentales los exponemos

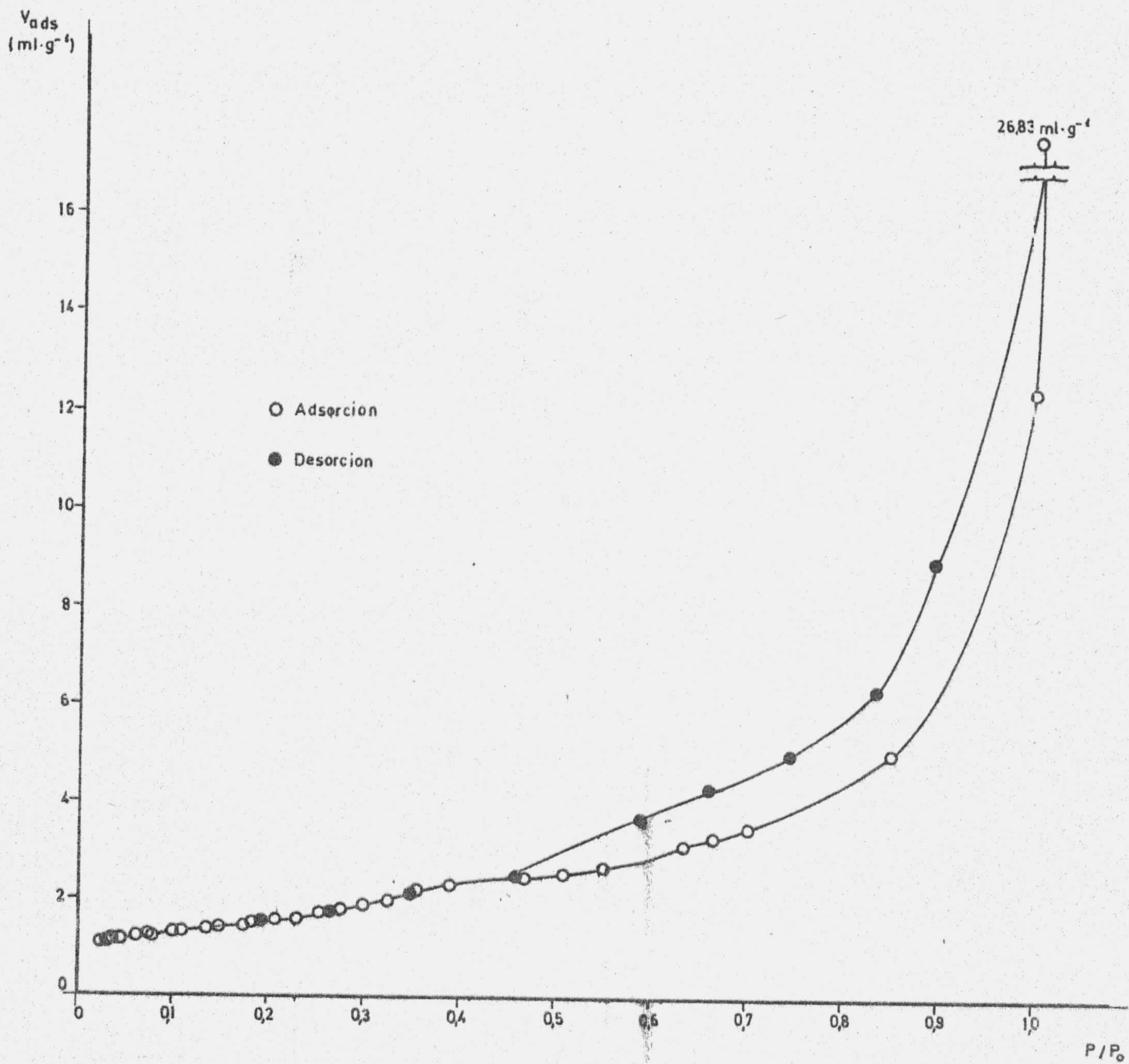


FIGURA 3.21.- Isotherma de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$  a 77 K (Grafito S)

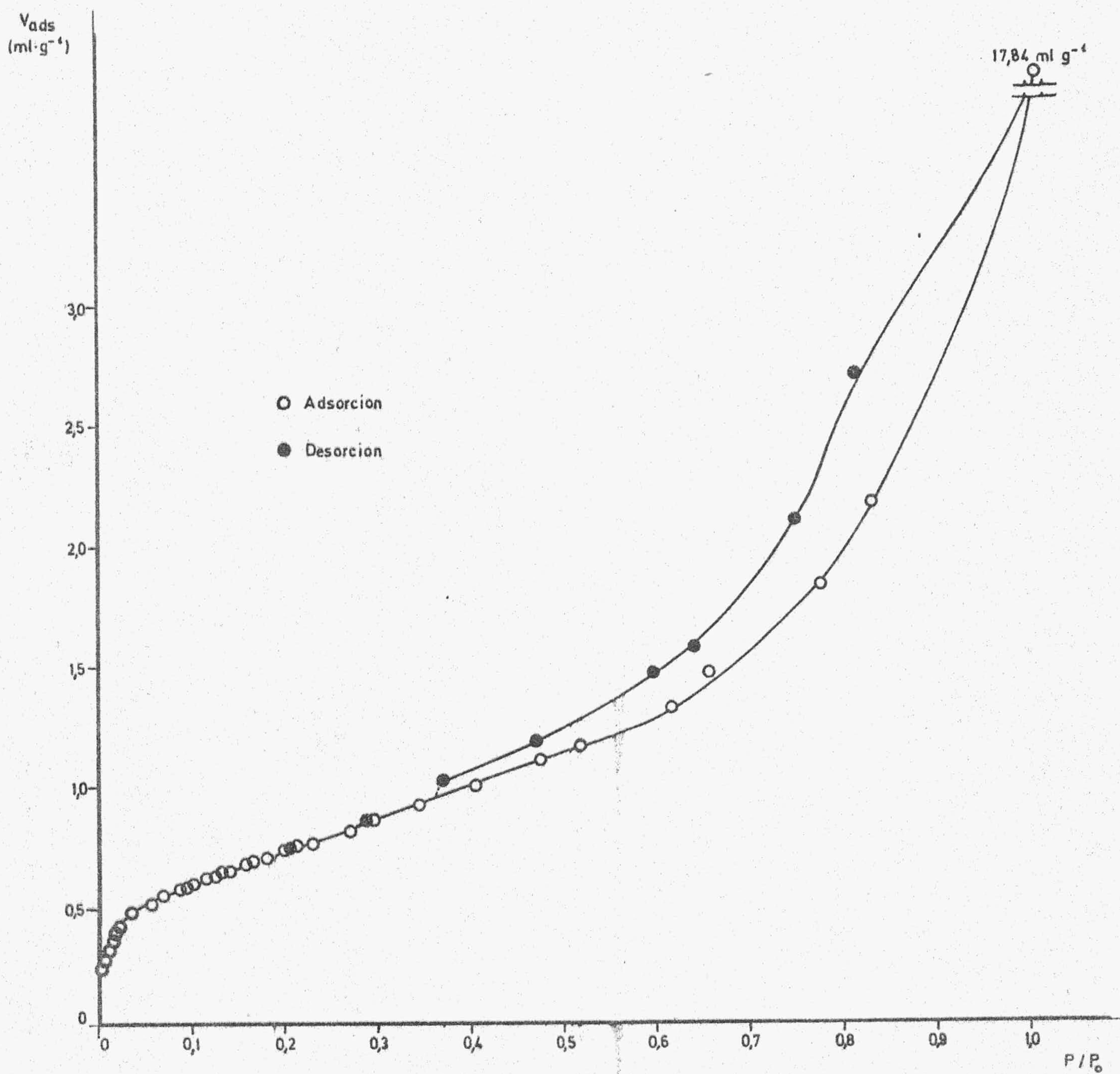


FIGURA 3.22.- Isotherma de adsorción y desorción de  $N_2$  a 77K  
S-I-2,4)

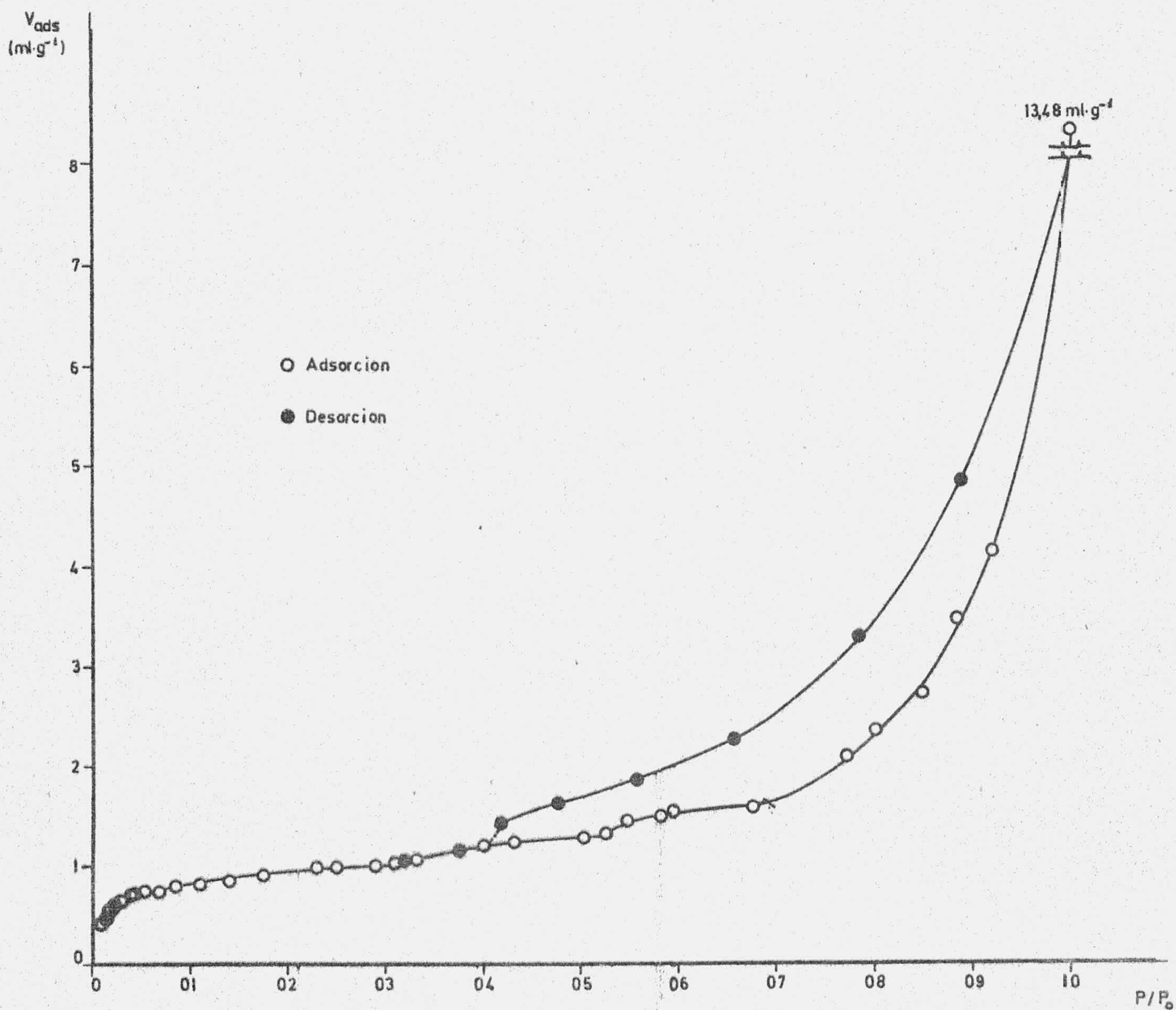


FIGURA 3.23.- Isotherma de adsorción y desorción de  $N_2$  a 77 K (S-I-1,88)

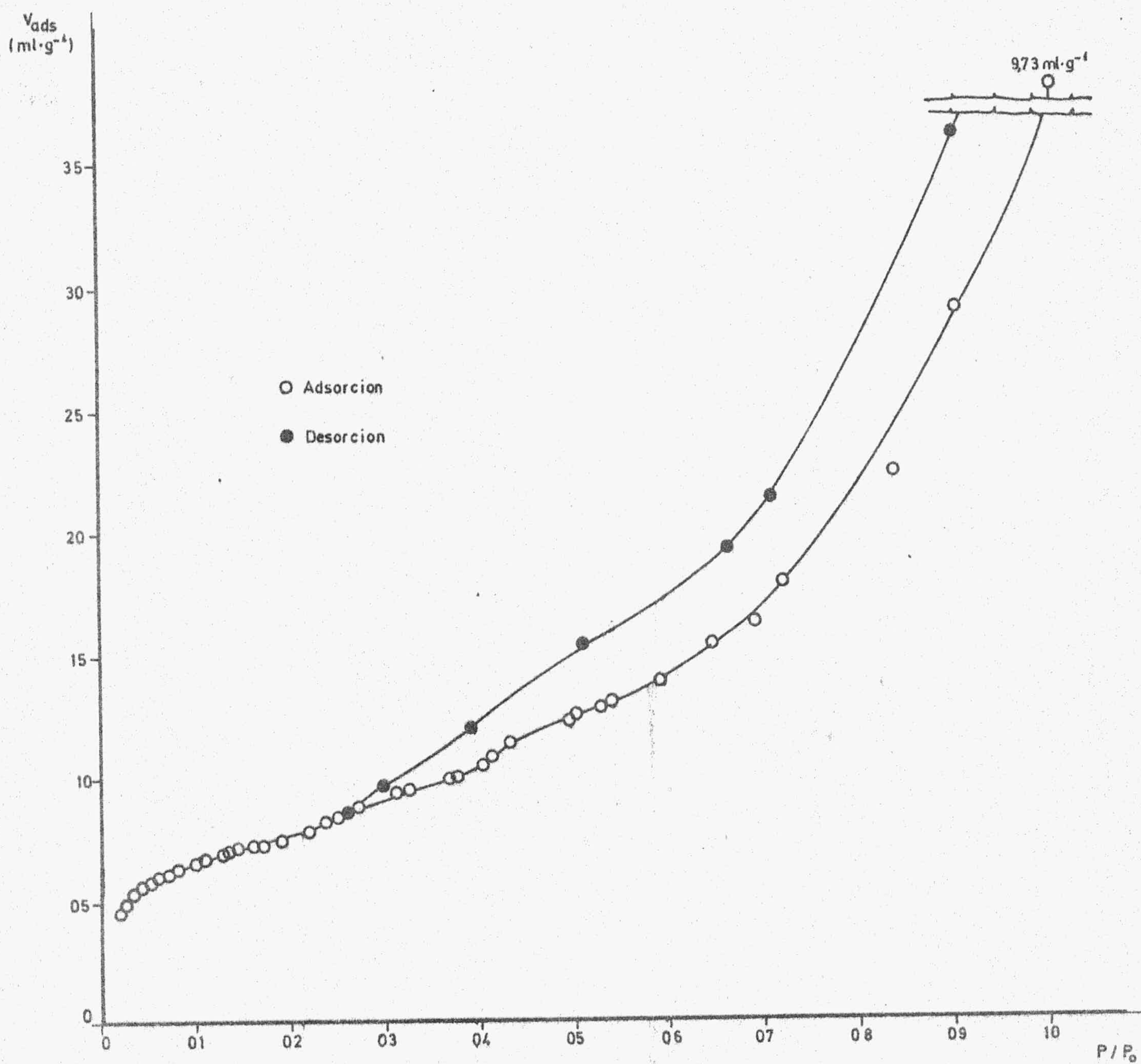


FIGURA 3.24.- Isotherma de adsorción y desorción de  $N_2$  a 77 K (S-II)

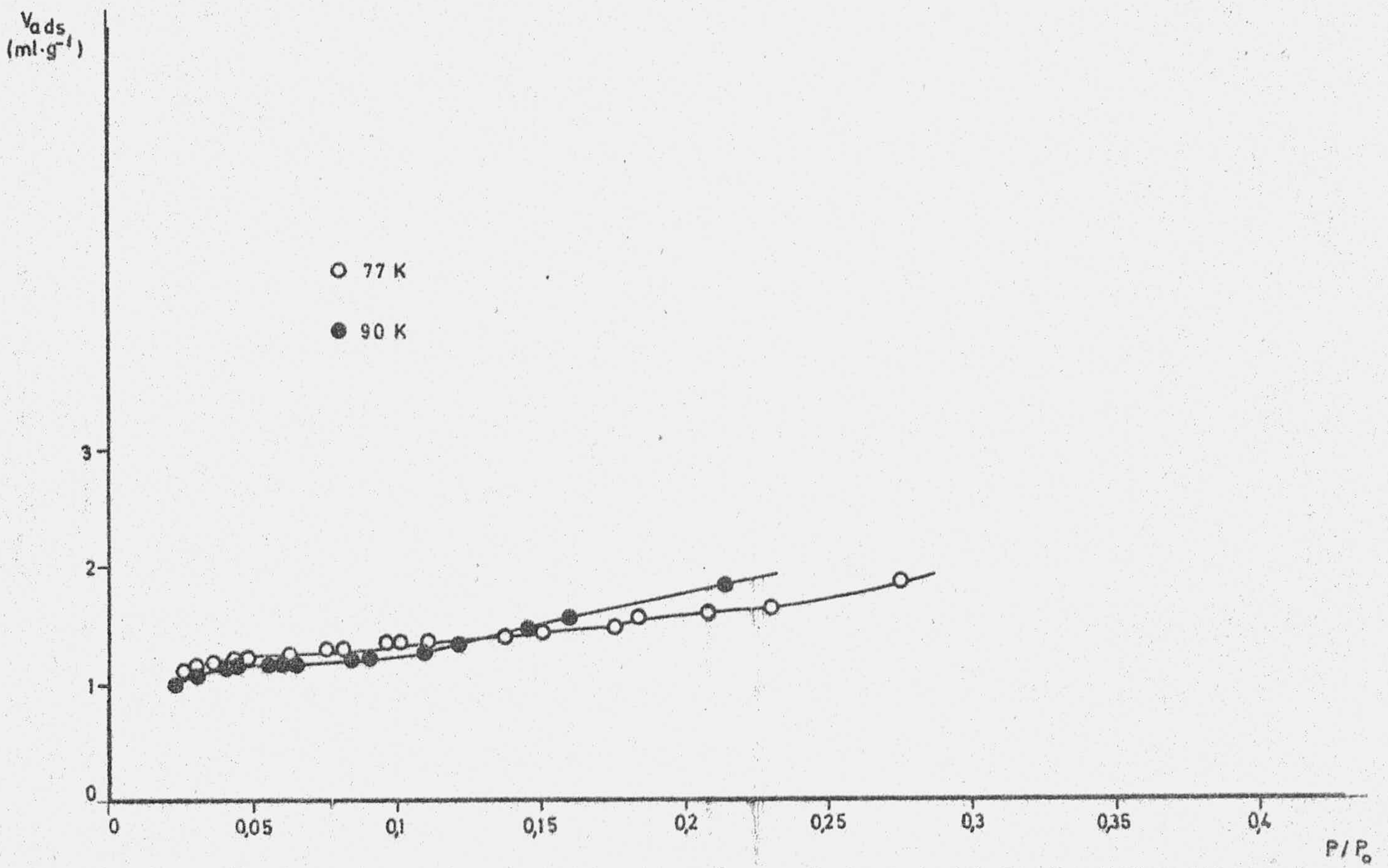


FIGURA 3.25.- Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 y 90 K (Grafito S)



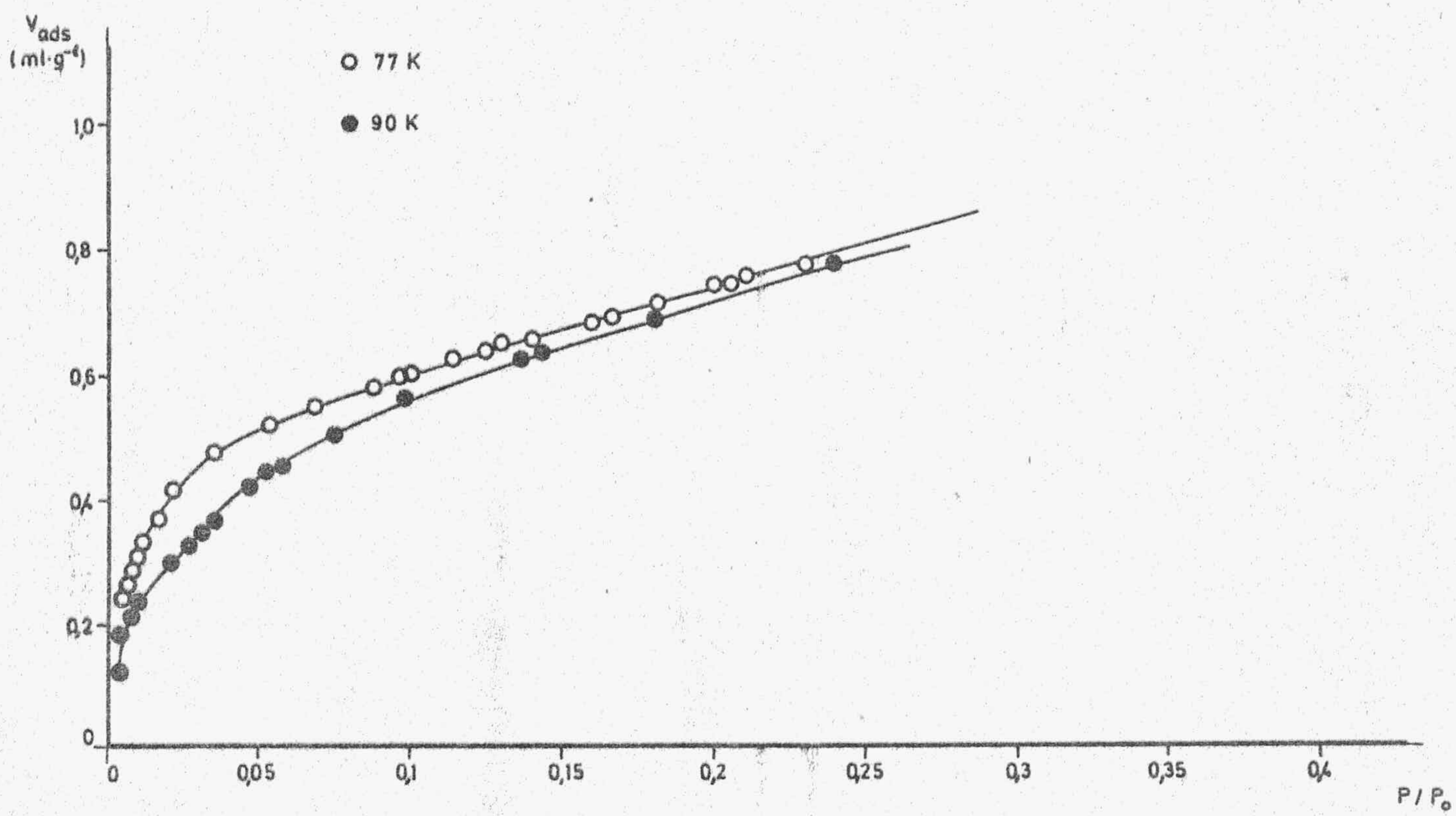


FIGURA 3.26.- Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 y 90 K ( S-1.2,4 )

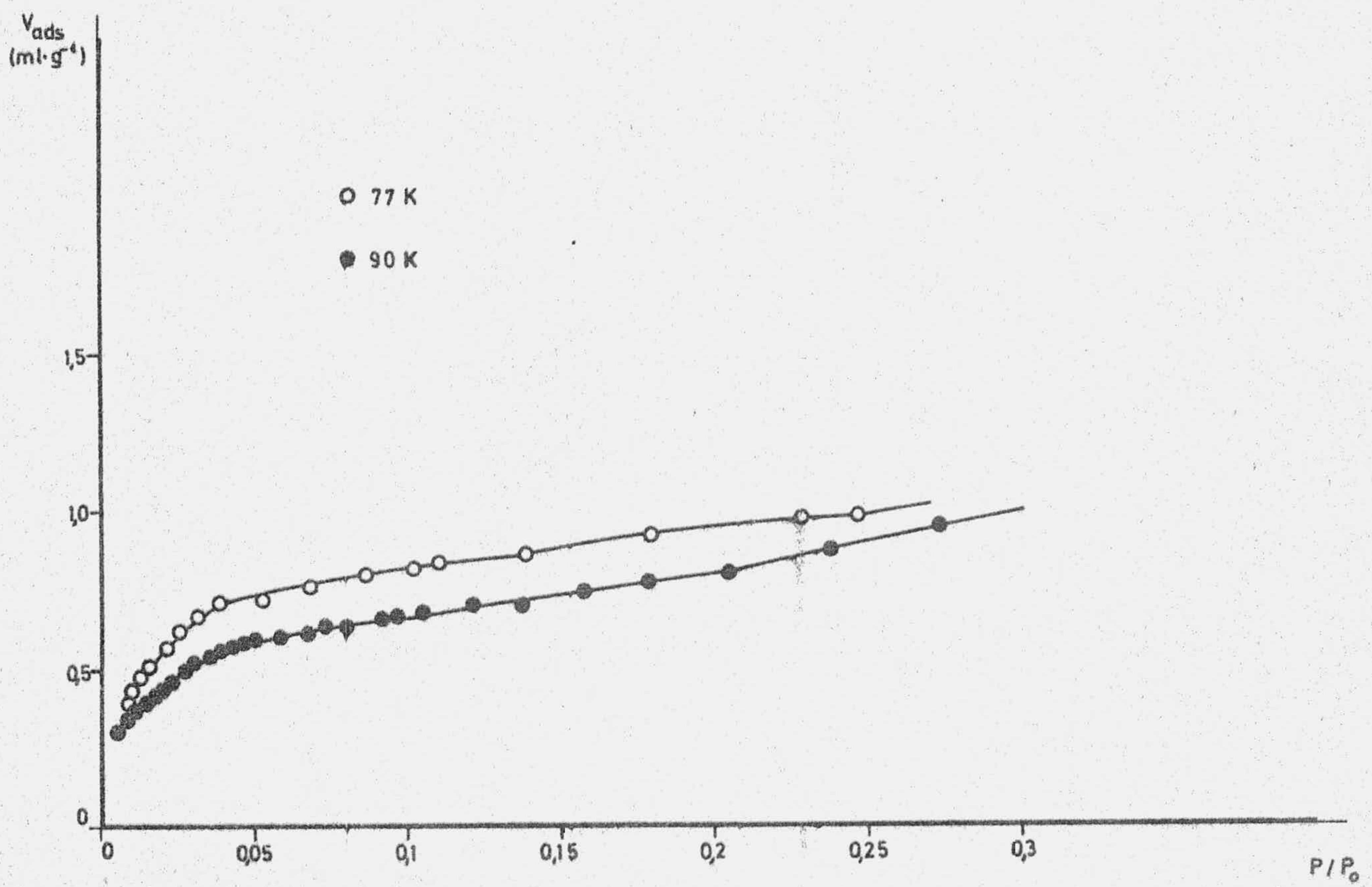


FIGURA 3.27. - Isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77 y 90K (S-1.1,88)

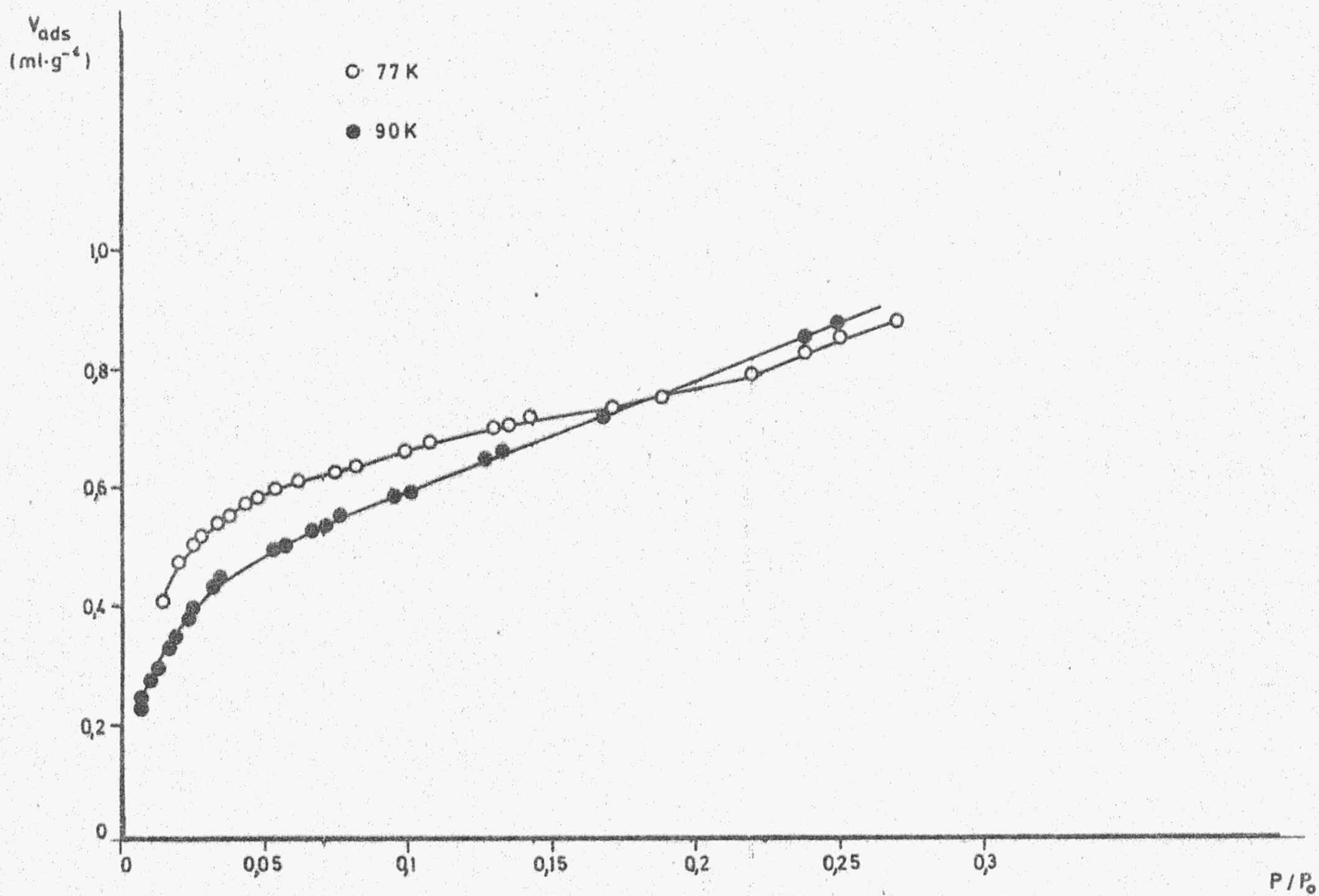


FIGURA 3.28,- Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 y 90K (S-II)

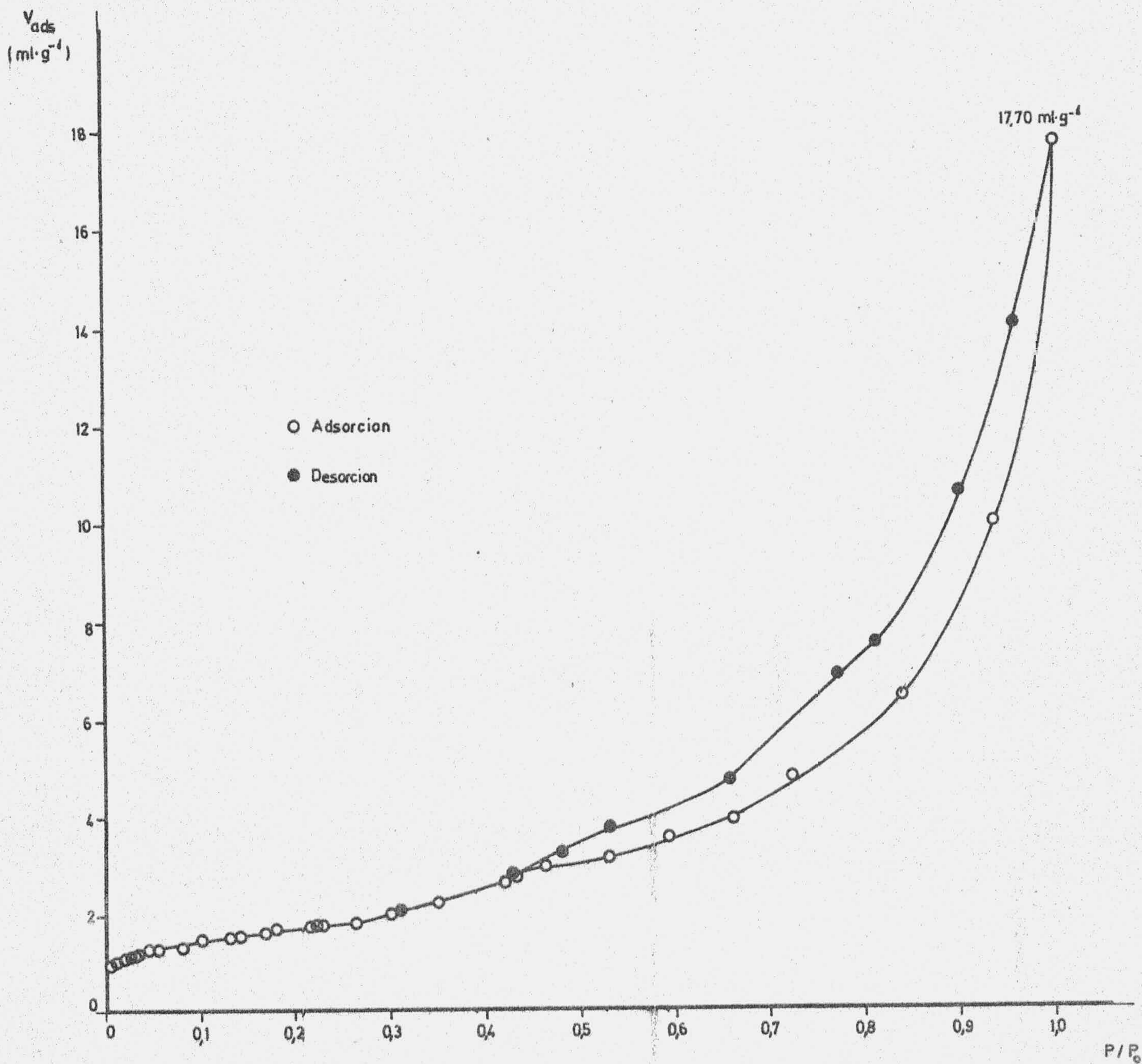


FIGURA 3.29.- Isotherma de adsorción y desorción de Ar a 77 K (Grafito S)

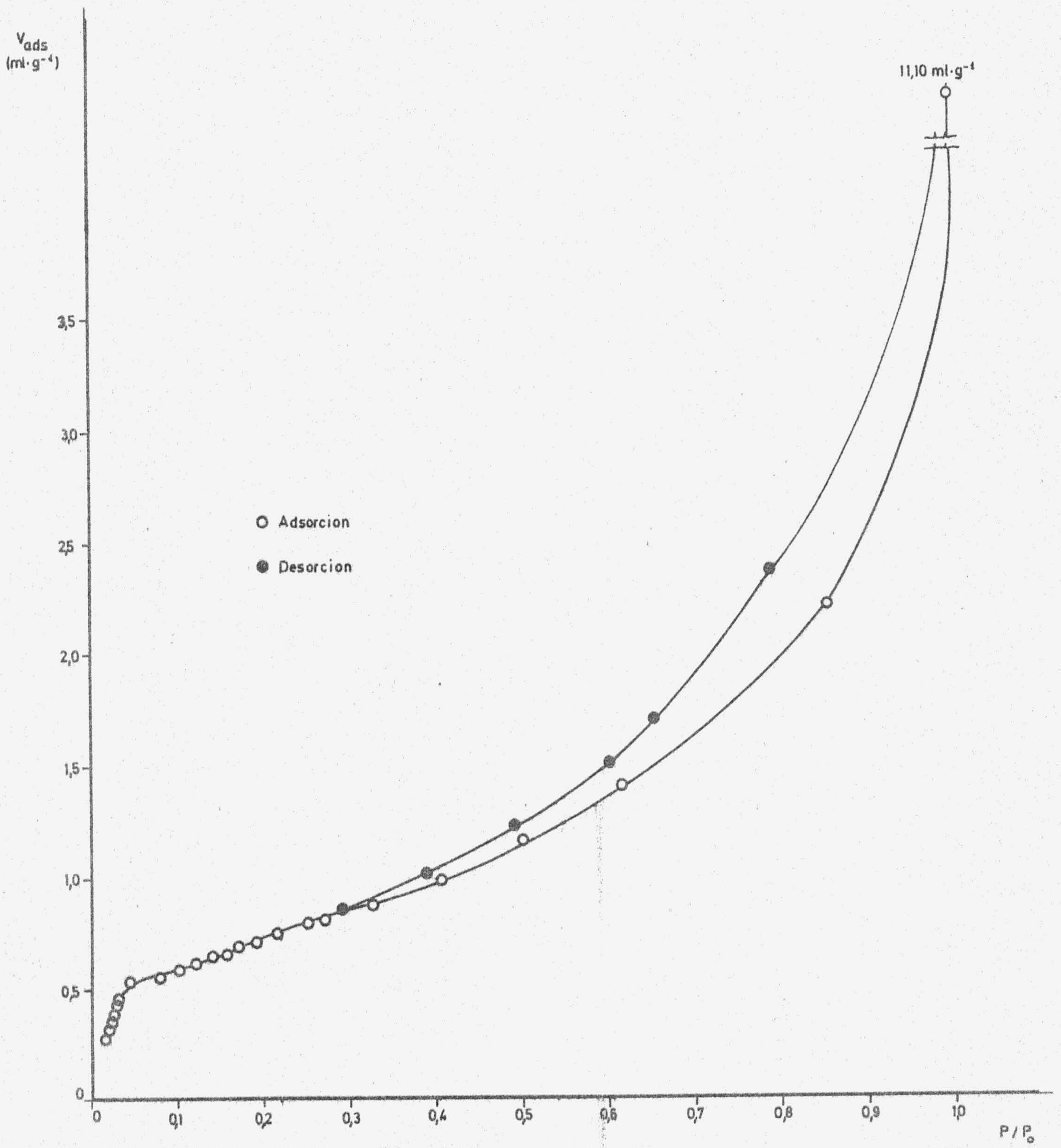


FIGURA 3.30.- Isotherma de adsorción y desorción de Ar a 77 K (S-I-2,4)

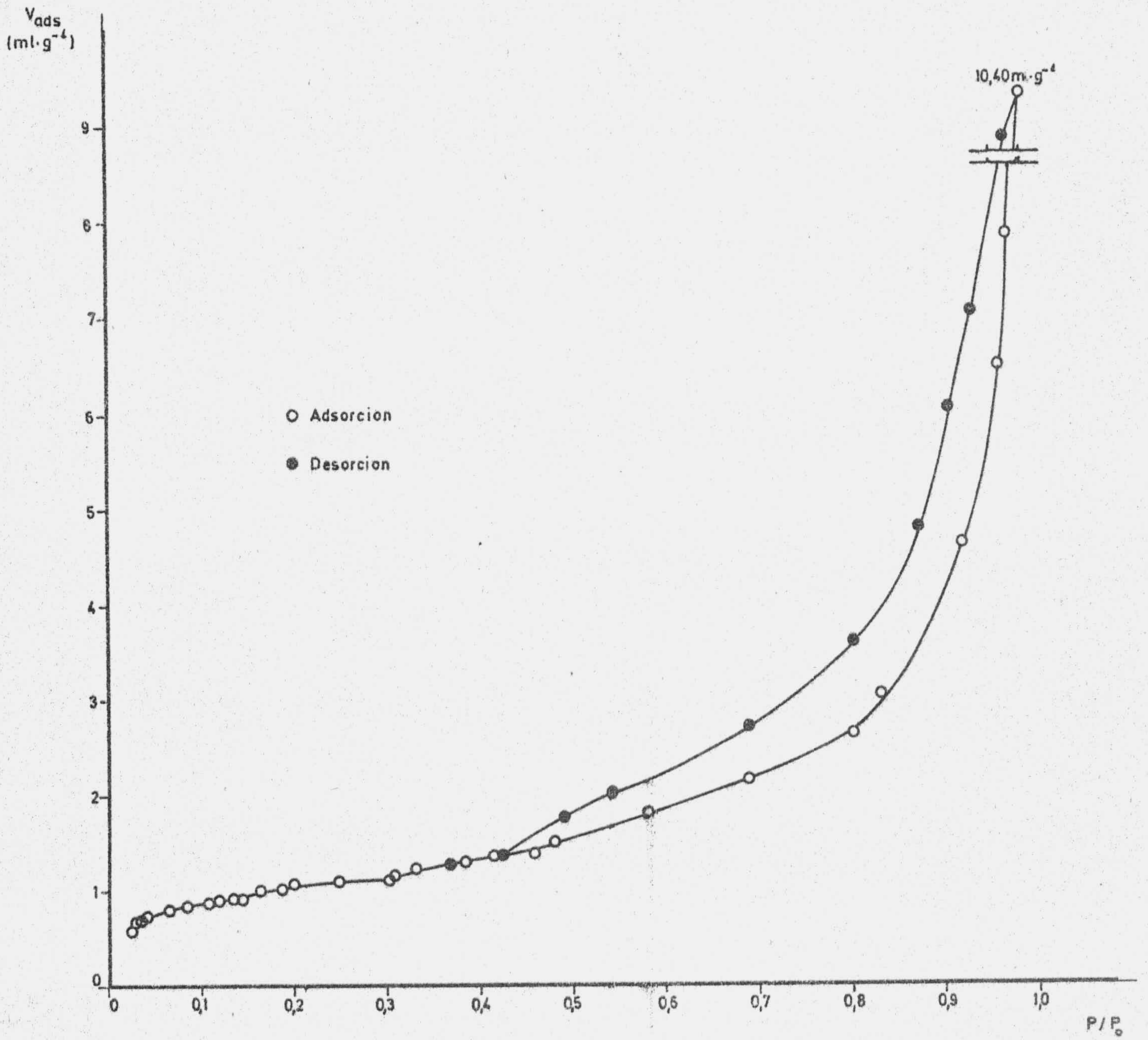


FIGURA 3.31.- Isotherma de adsorción y desorción de Ar a 77 K  
 (S-I-1,88)

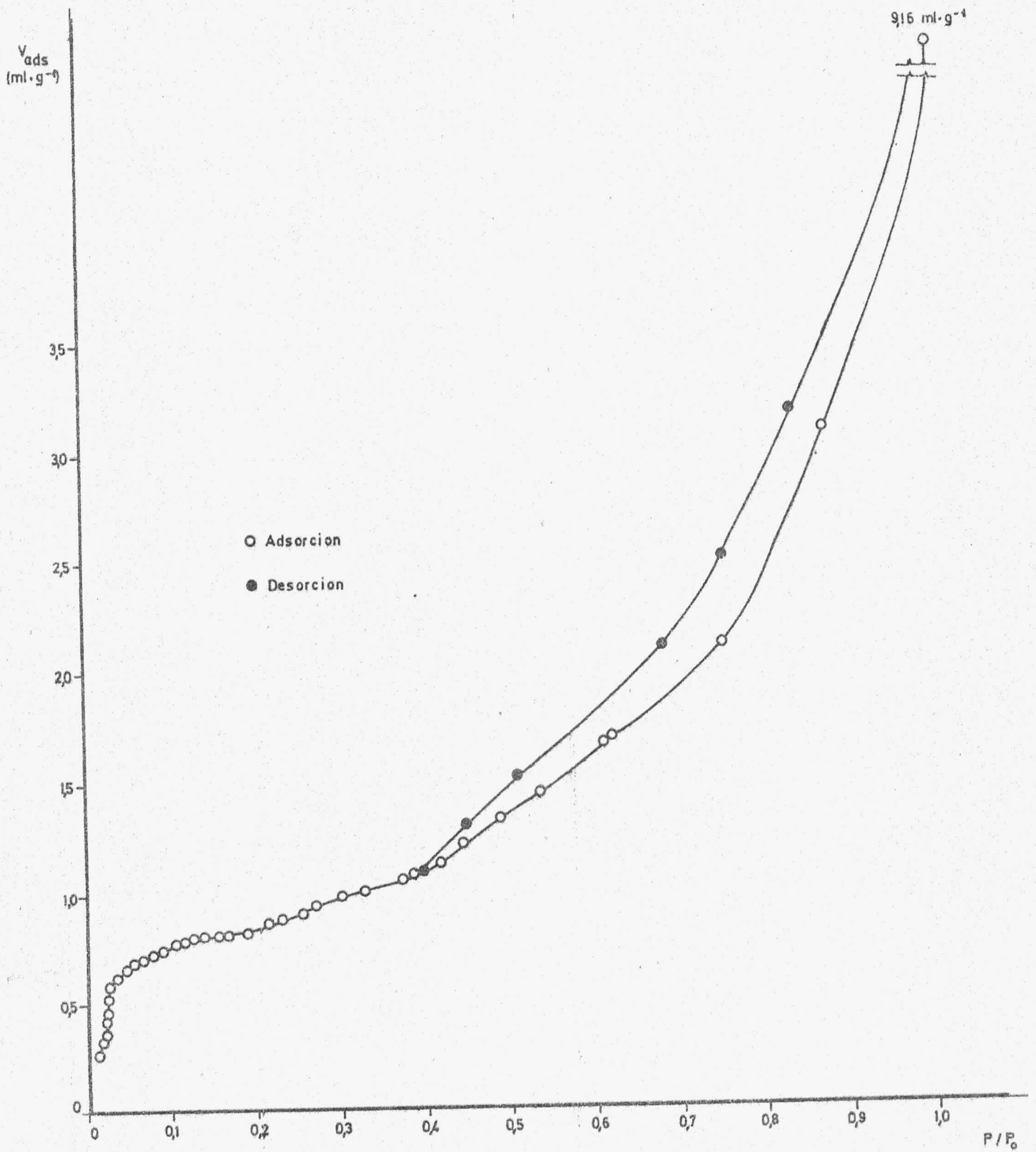


FIGURA 3.32.- Isotherma de adsorción y desorción de Ar a 77 K (S-II)

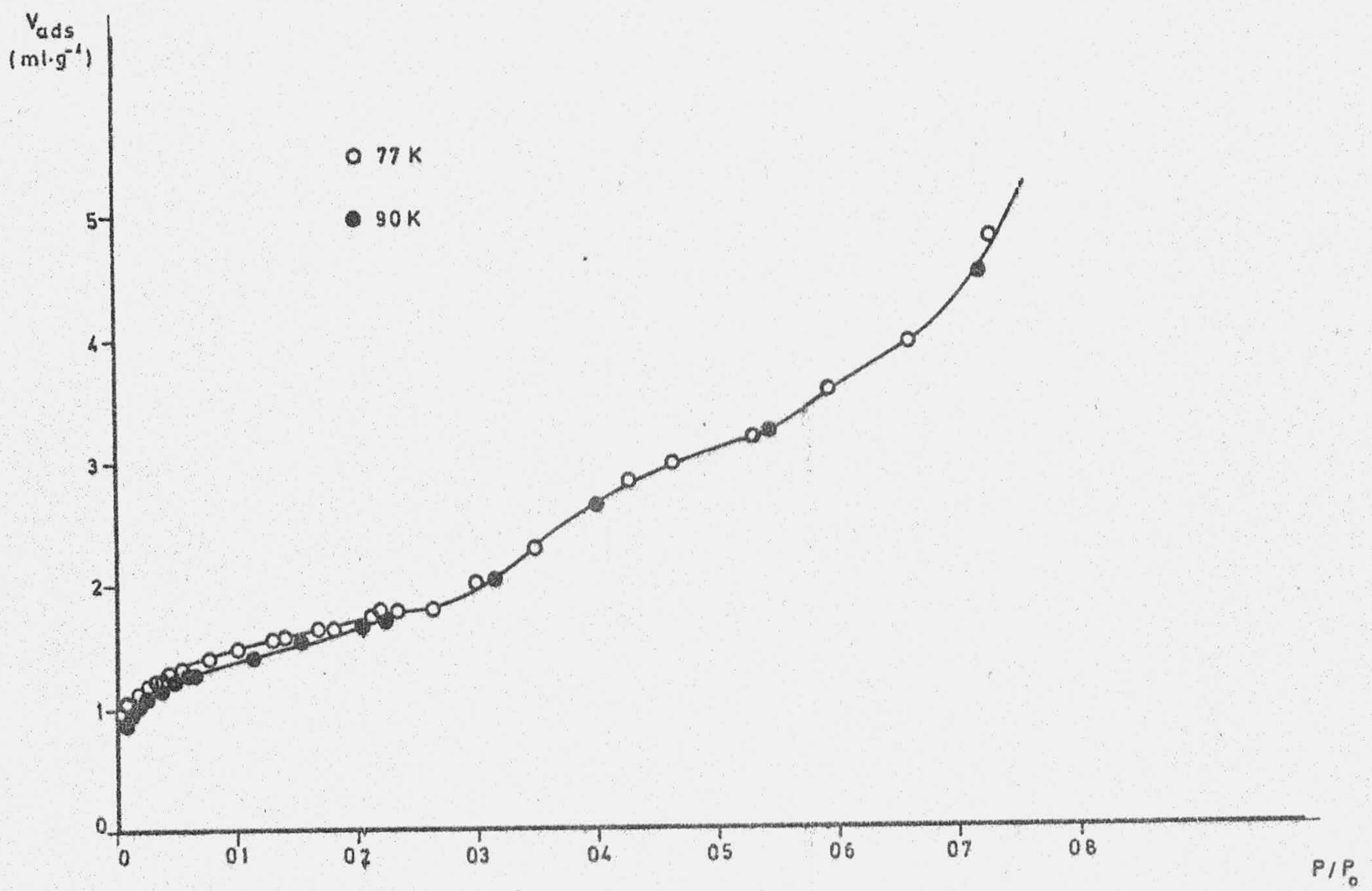


FIGURA 3.33.- Isothermas de adsorción de Ar a 77 y 90 K (Grafito S)



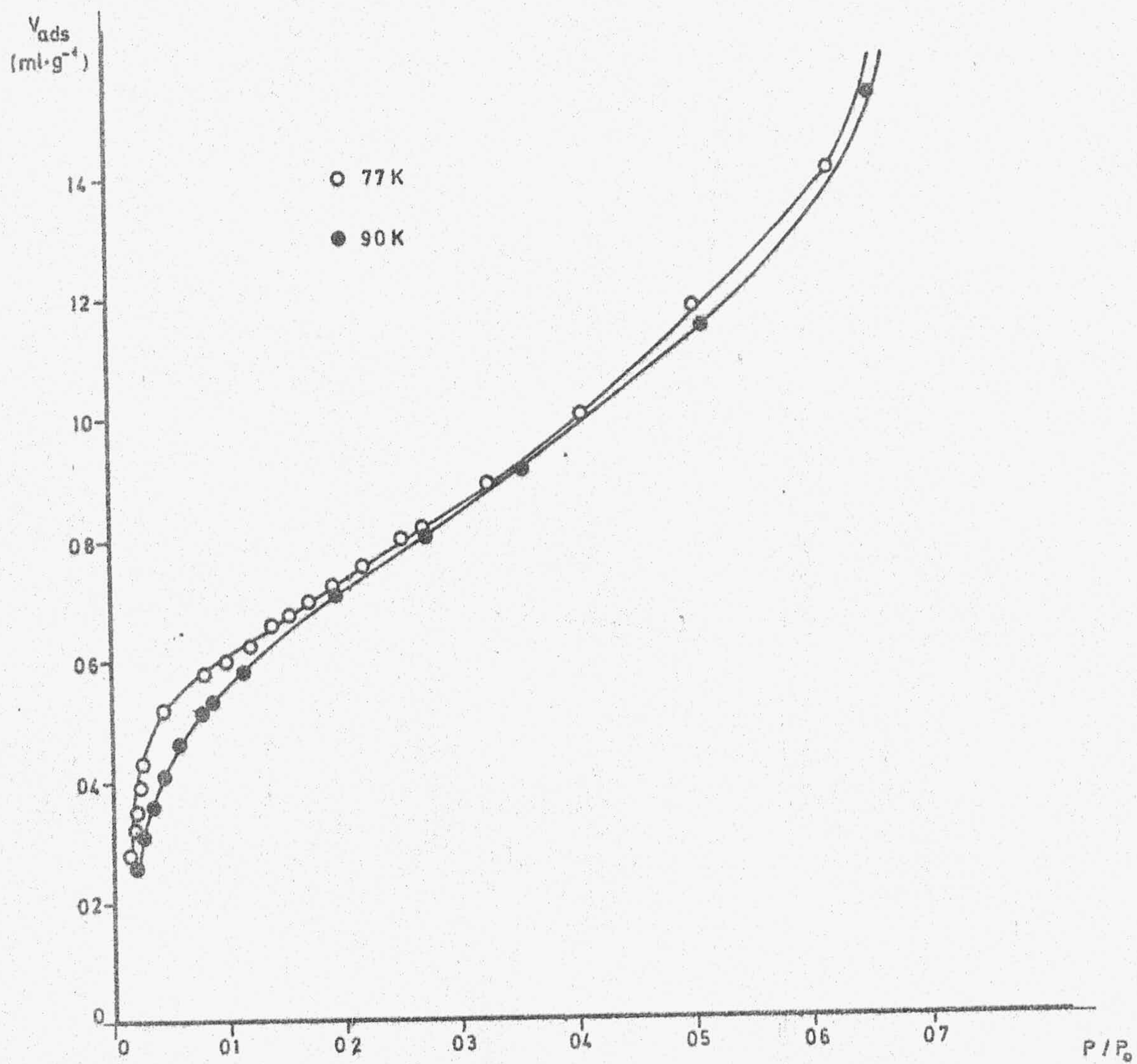


FIGURA 3.34.- Isothermas de adsorción de Ar a 77 y 90K(S-1-2,4)

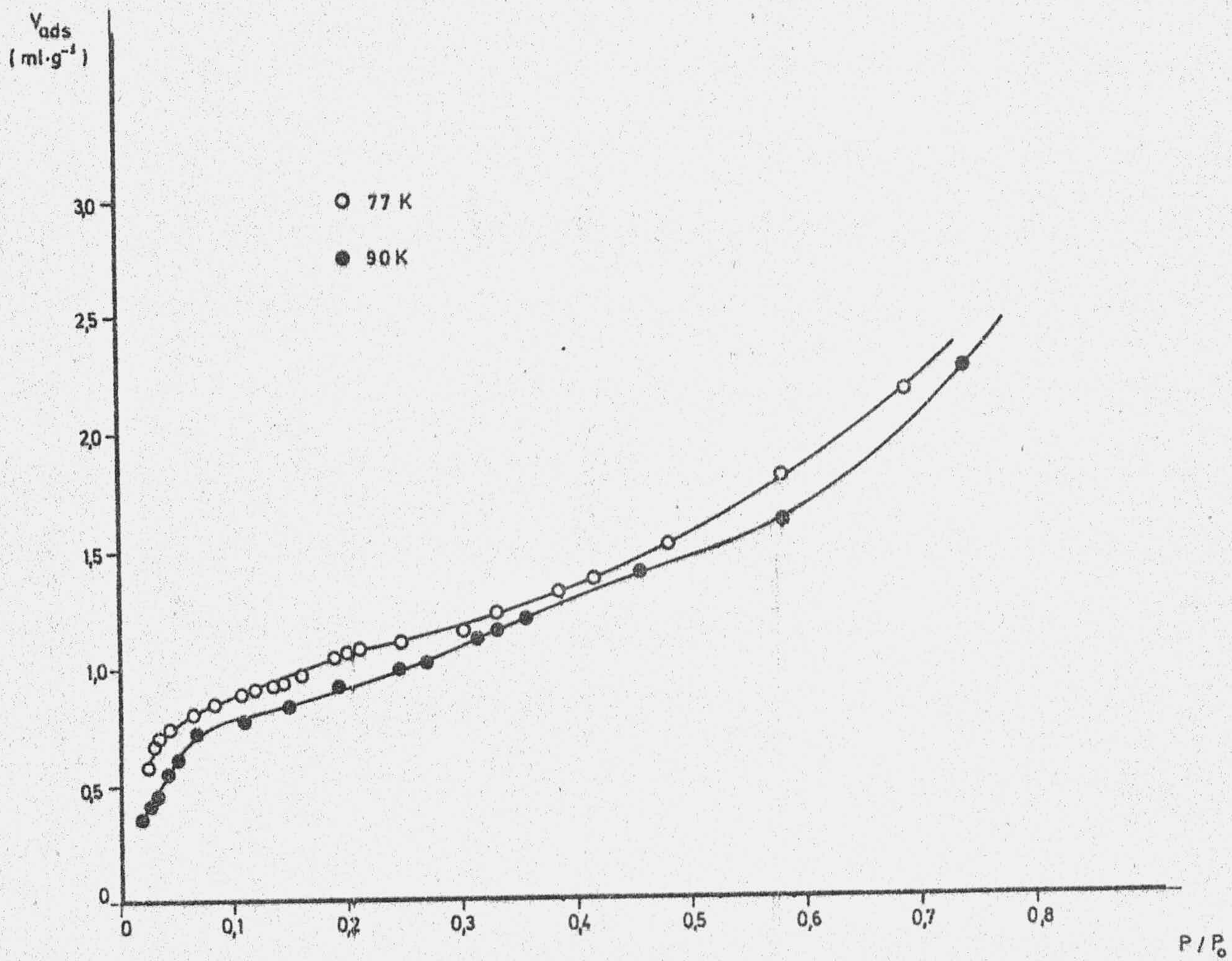


FIGURA 3.35.- Isothermas de adsorción de Ar a 77 y 90K (S-I-1,88)

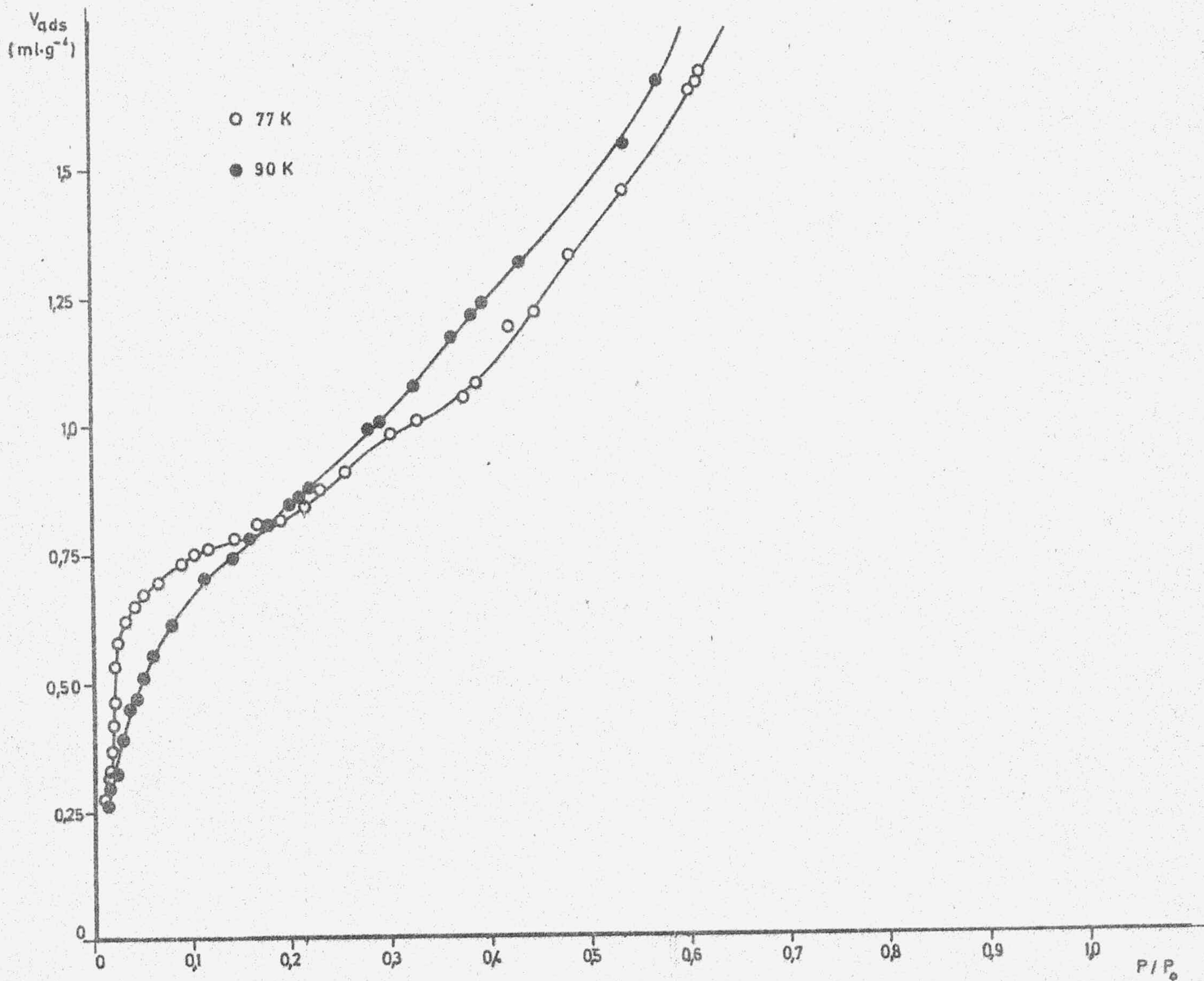


FIGURA 3.36.- Isothermas de adsorción de Ar a 77 y 90K (S-II)

en las Tablas XXIX,XXX,XXXI y XXXII del apéndice y las isothermas de adsorción quedan representadas en las Figuras 3.33,3.34,3.35 y 3.36, junto con las respectivas isothermas a 77K.

3.1.2.4.- Isothermas de adsorción sobre el grafite de origen artificial Acheson y sobre sus compuestos de intercalación A-I y A-II

A.- Adsorción de N<sub>2</sub>

Las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 y 90K sobre el grafite artificial Acheson se encuentran representadas en las Figuras 3.37 y 3.38. Ambas fueron estudiadas en un trabajo anterior realizado en este Departamento (55).

En los compuestos de intercalación A-I y A-II también se ha estudiado el proceso de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 y 90K. Los datos obtenidos para N<sub>2</sub> a 77K se exponen en las Tablas XXXIII y XXXIV del apéndice y las isothermas obtenidas se muestran en las Figuras 3.39 y 3.40. Los datos correspondientes al proceso de adsorción a la temperatura de 90K se encuentran en las Tablas XXXV y XXXVI del apéndice y la representación conjunta de estas isothermas con las realizadas a 77K sobre estas mismas muestras se incluye en las Figuras 3.41 y 3.42.

B.- Adsorción de Ar

En las Figuras 3.43 y 3.44 están representadas las isothermas de adsorción de Ar a 77 y 90K sobre el grafite artificial Acheson.

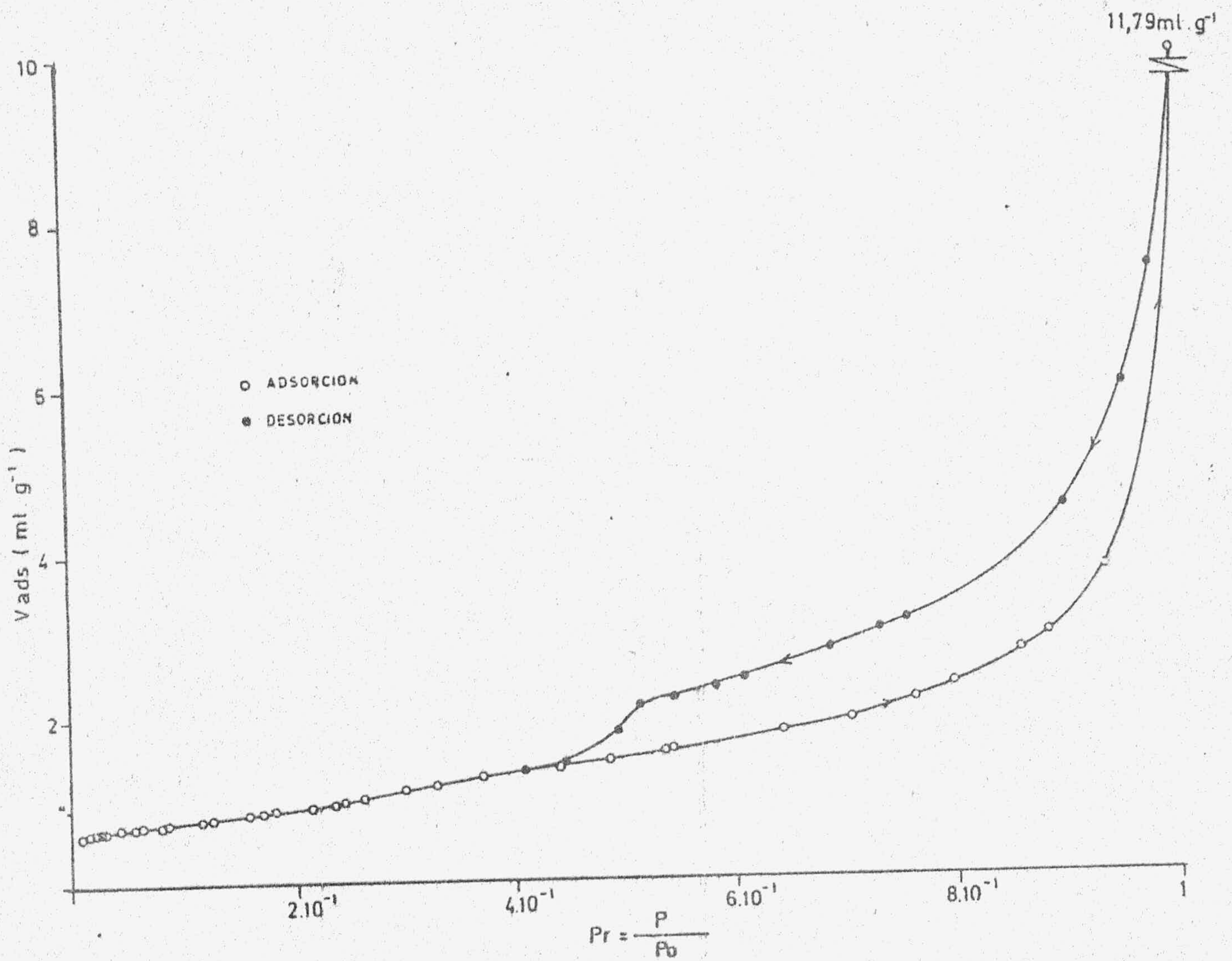


FIGURA 3.37.- Isotherma de adsorción y desorción de  $N_2$  a 77 K (Grafito A) (55)

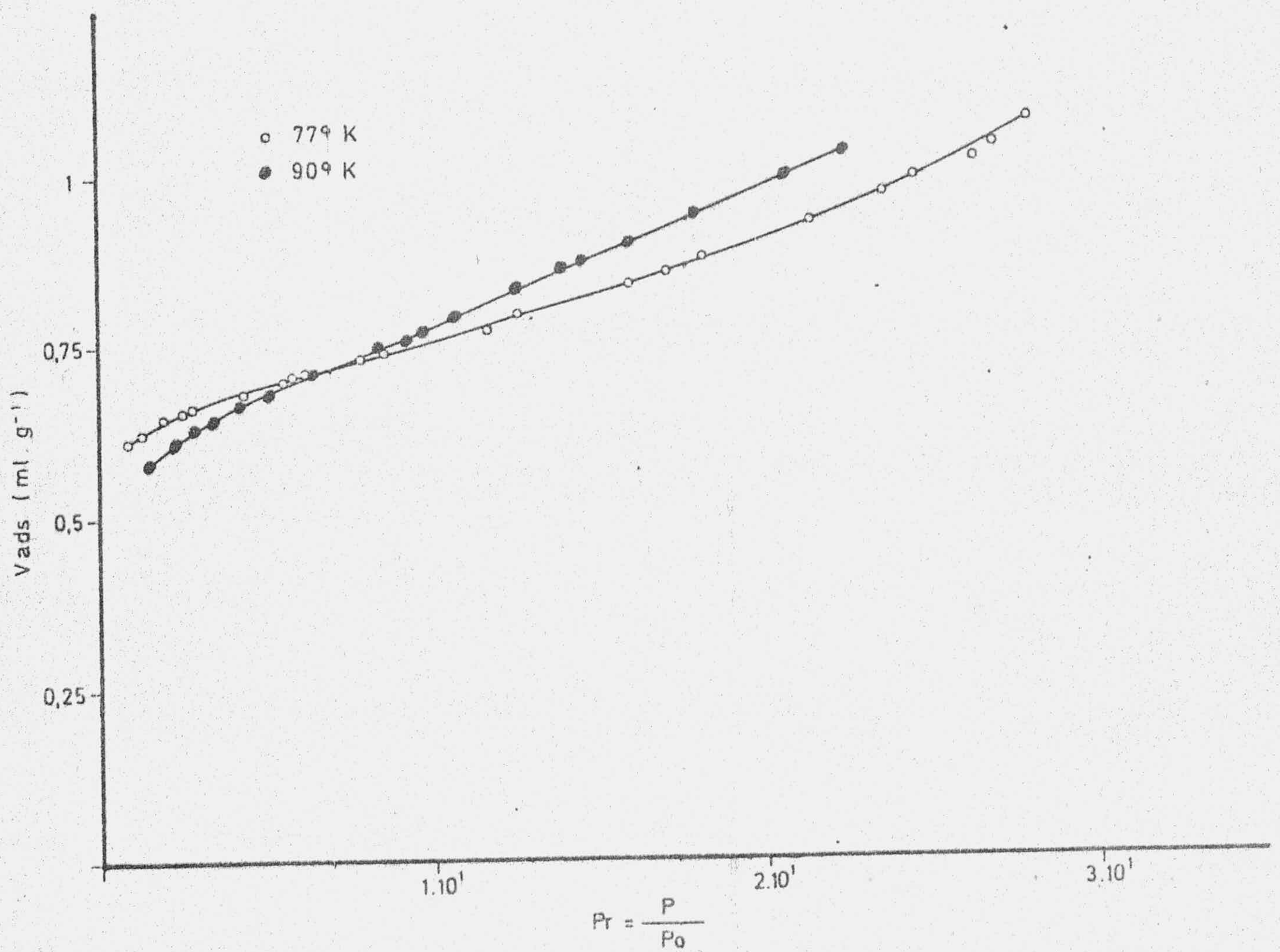


FIGURA 338.- Isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a  $77$  y  $90\text{K}$  (Grafito A) (55)

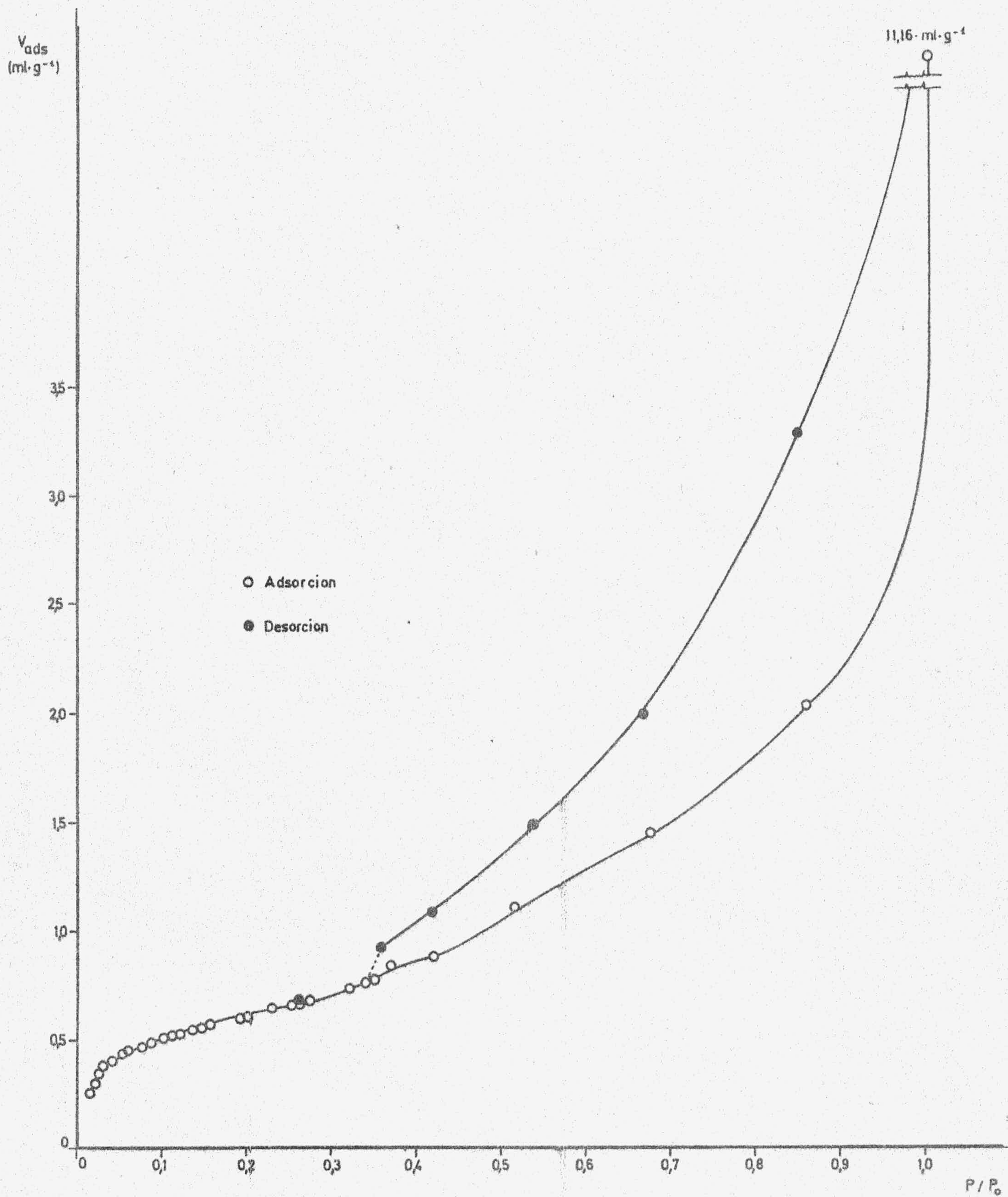


FIGURA 3.39.- Isotherma de adsorción y desorción de  $N_2$  a 77K  
(A-I)

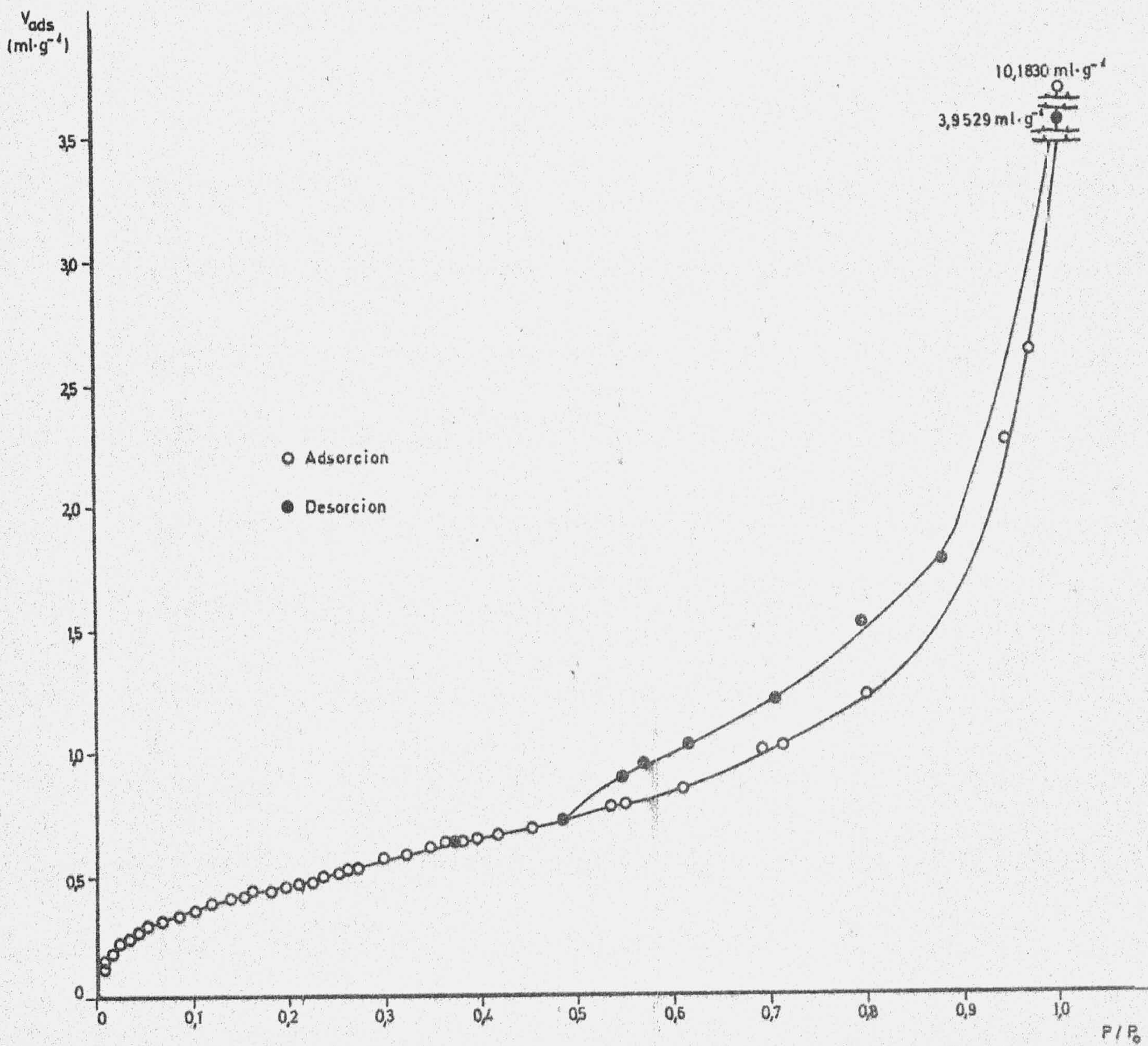


FIGURA 3.40.- Isotherma de adsorción y desorción de  $N_2$  a 77K  
 (A-II)



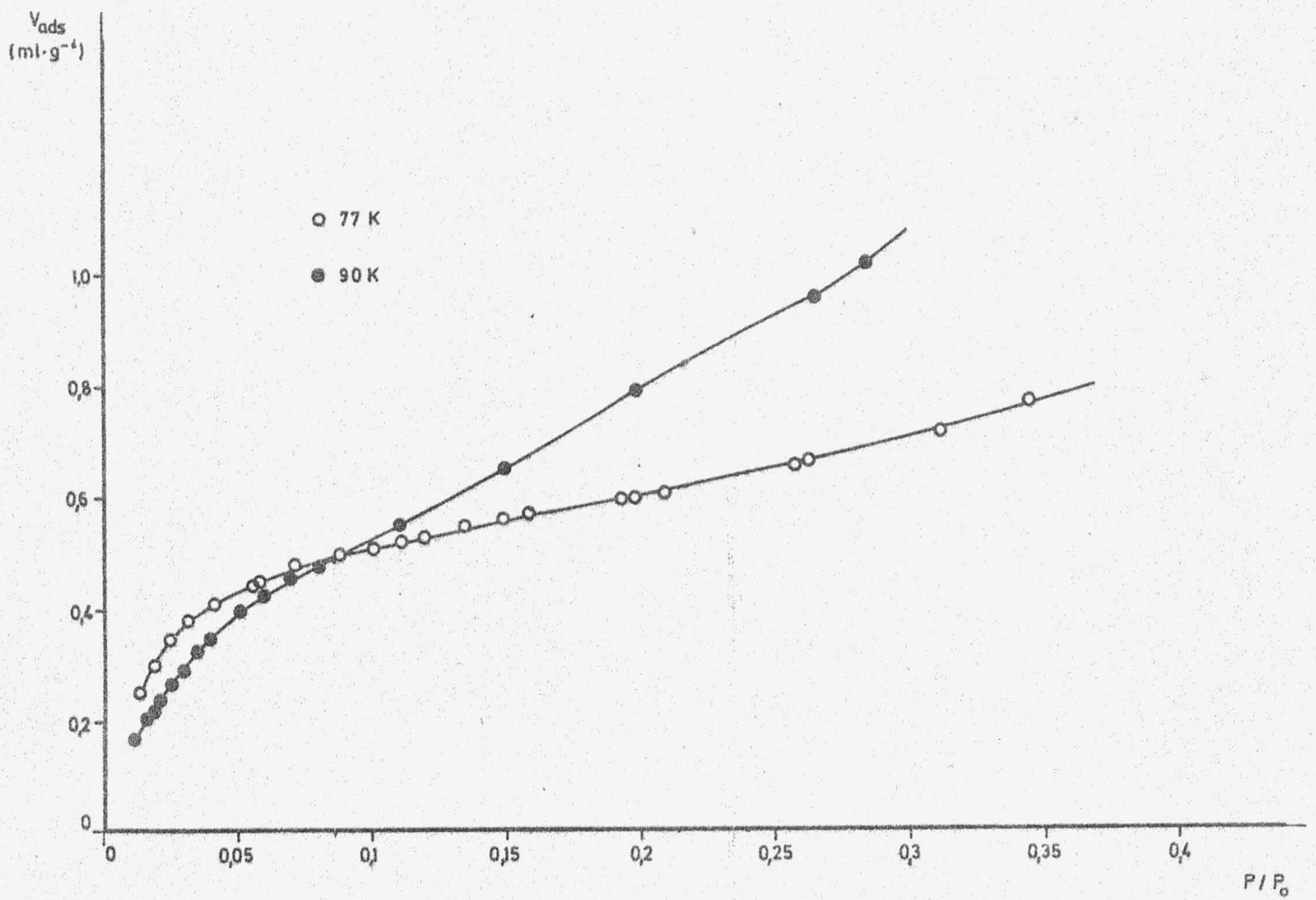


FIGURA 3.41.- Isotherma de adsorción de  $N_2$  a 77 y 90 K (A-1)

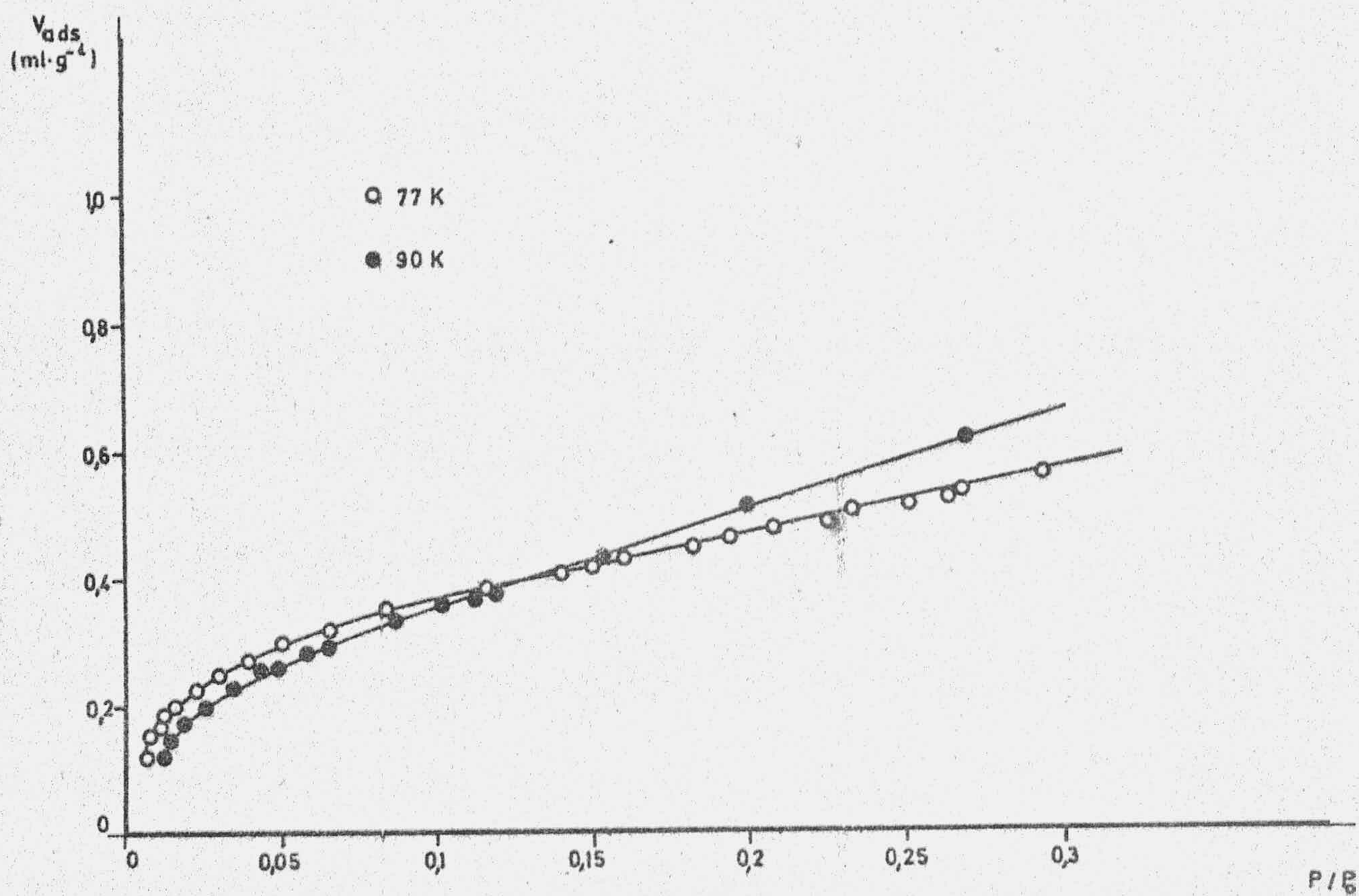


FIGURA 3.42.- Isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77 y 90 K (A-II)

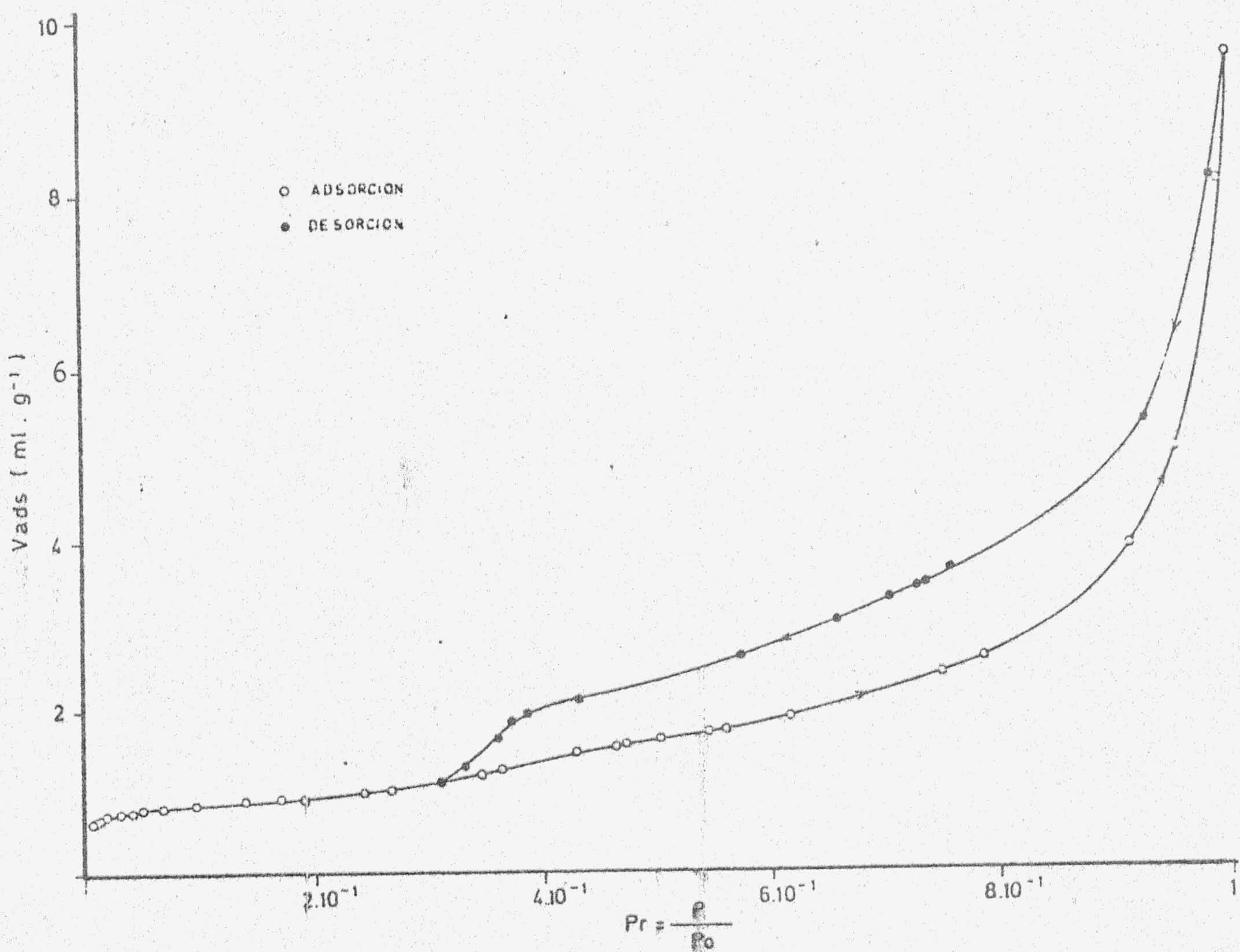


FIGURA 3.43.- Isotherma de adsorción y desorción de Ar a 77 K (Grafito A) (55)

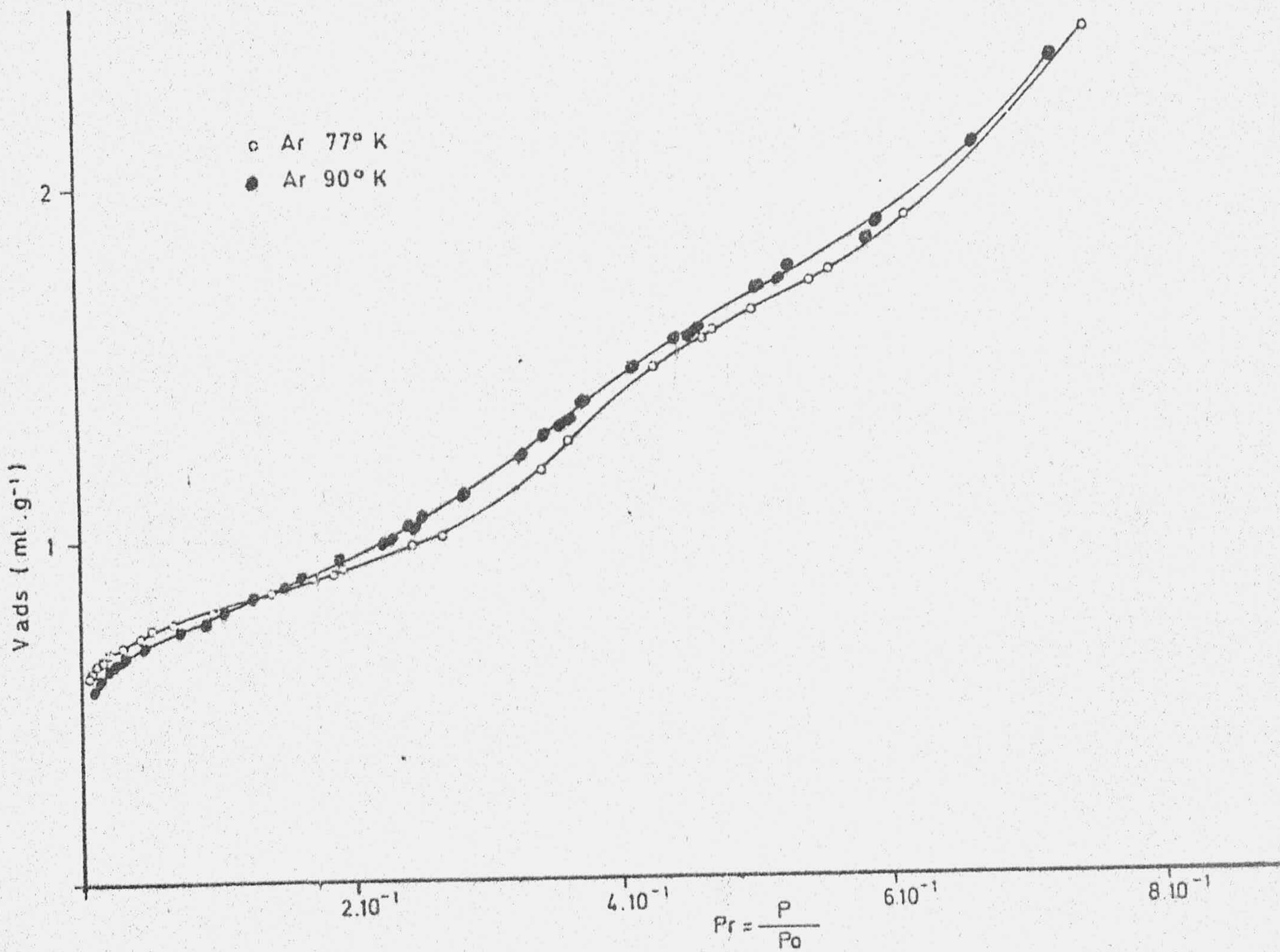


FIGURA 3.44.- Isothermas de adsorción de Ar a 77 y 90 K (Grafito A) (55)

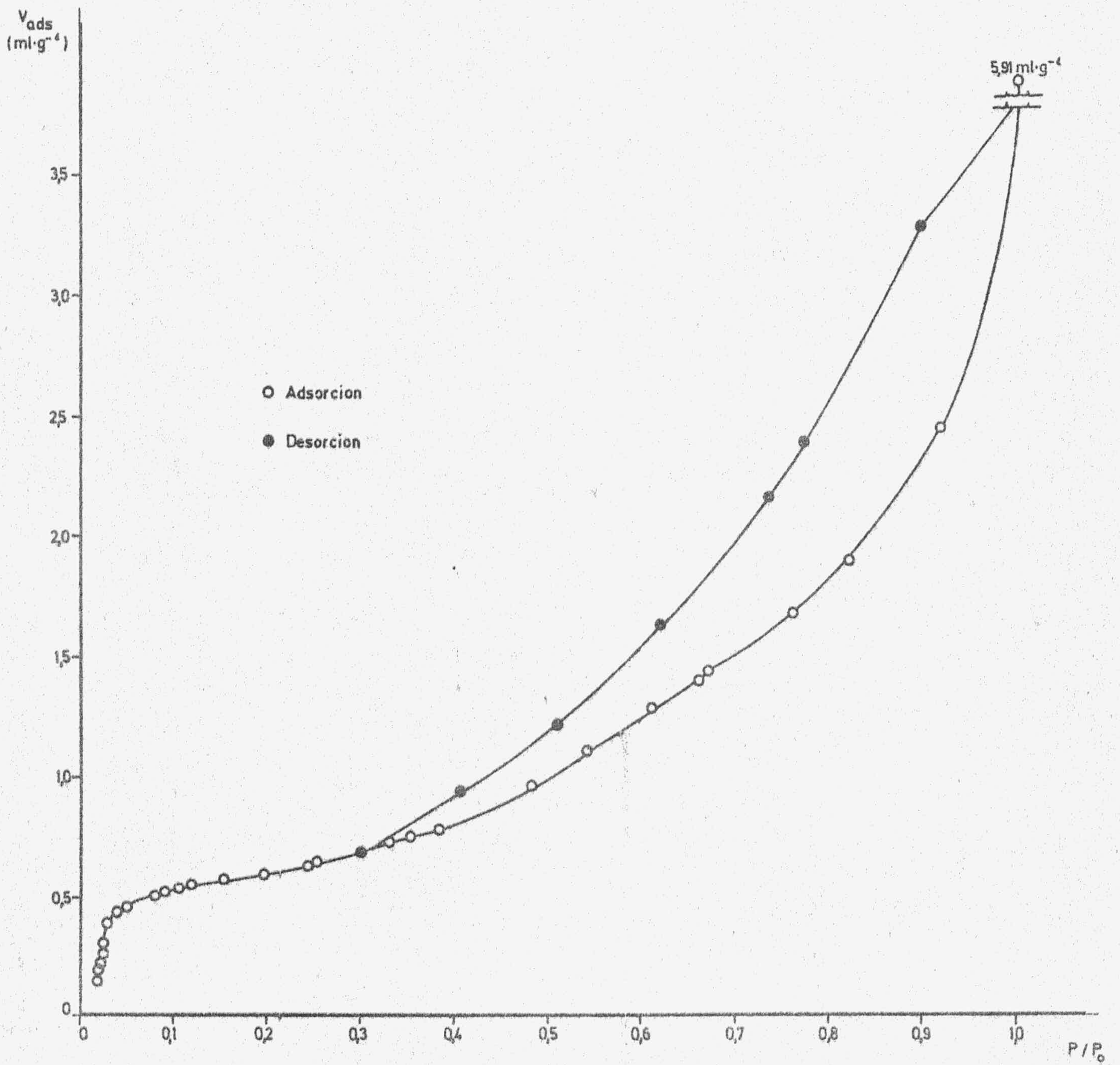


FIGURA 3.45.~ Isoterma de adsorción y desorción de Ar a 77 K (A-I)

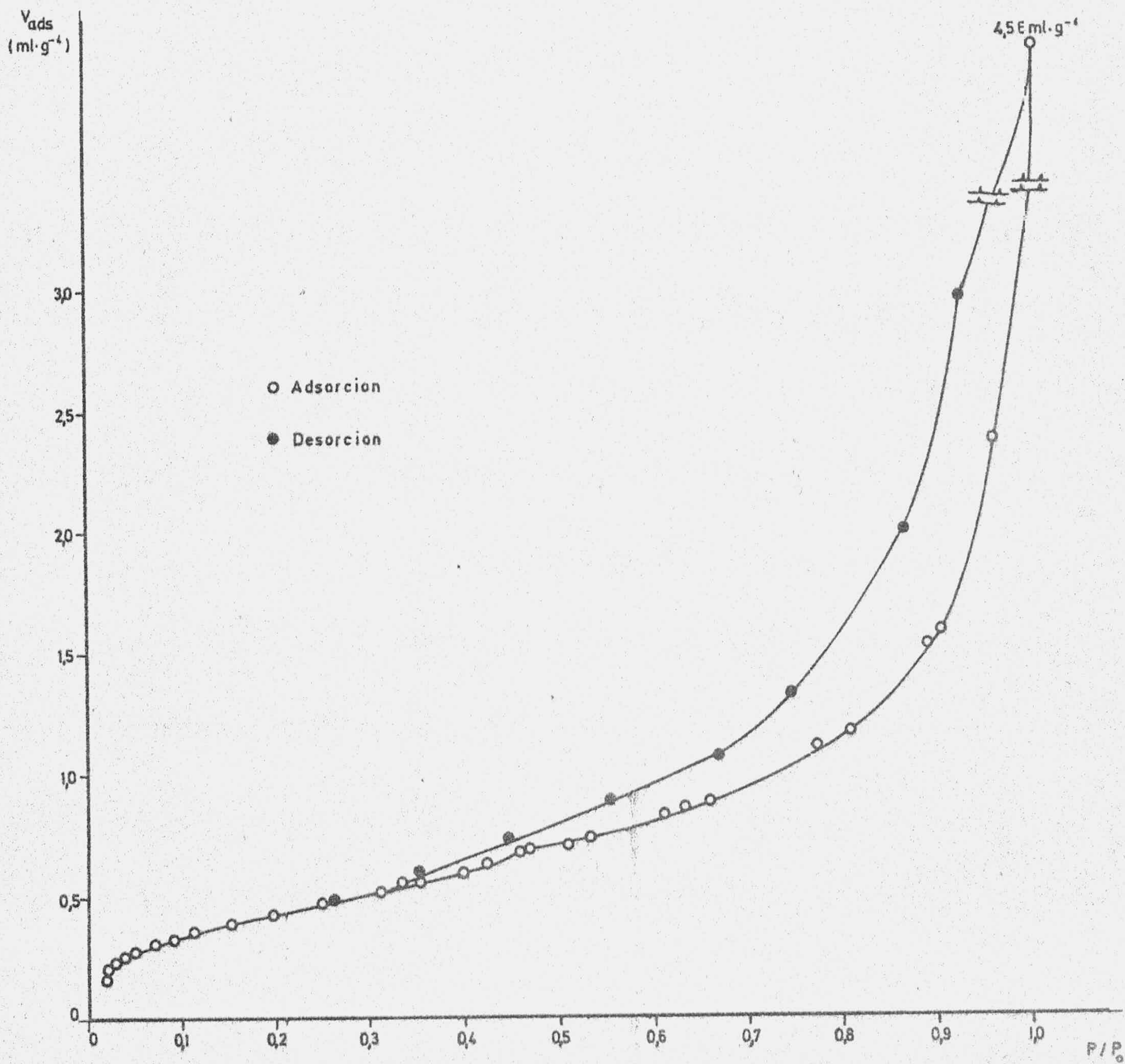


FIGURA 3.46.- Isotherma de adsorción y desorción de Ar a 77 K (A-II)

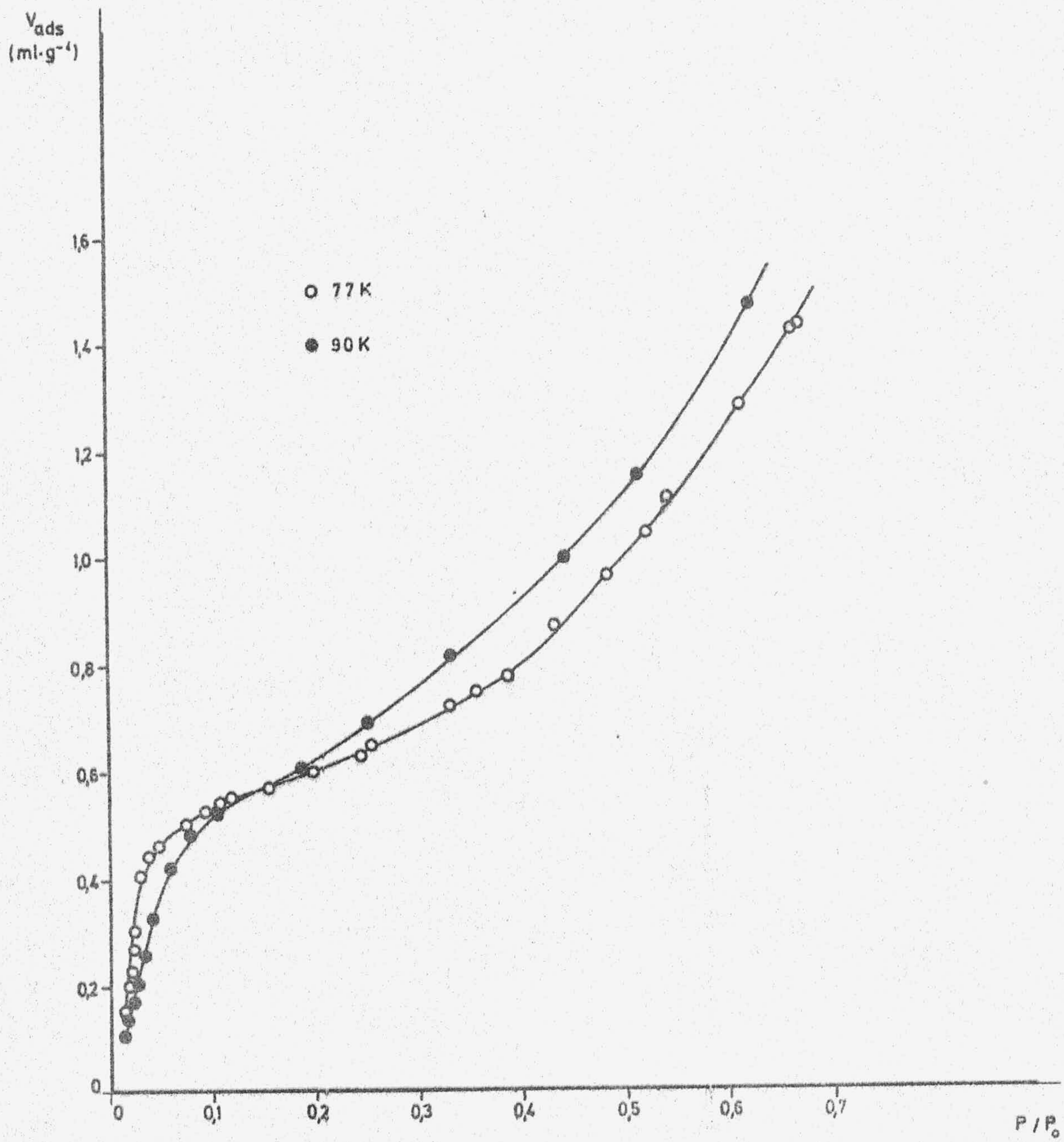


FIGURA 3.47.- Isothermas de adsorción de Ar a 77 y 90 K (A-1)

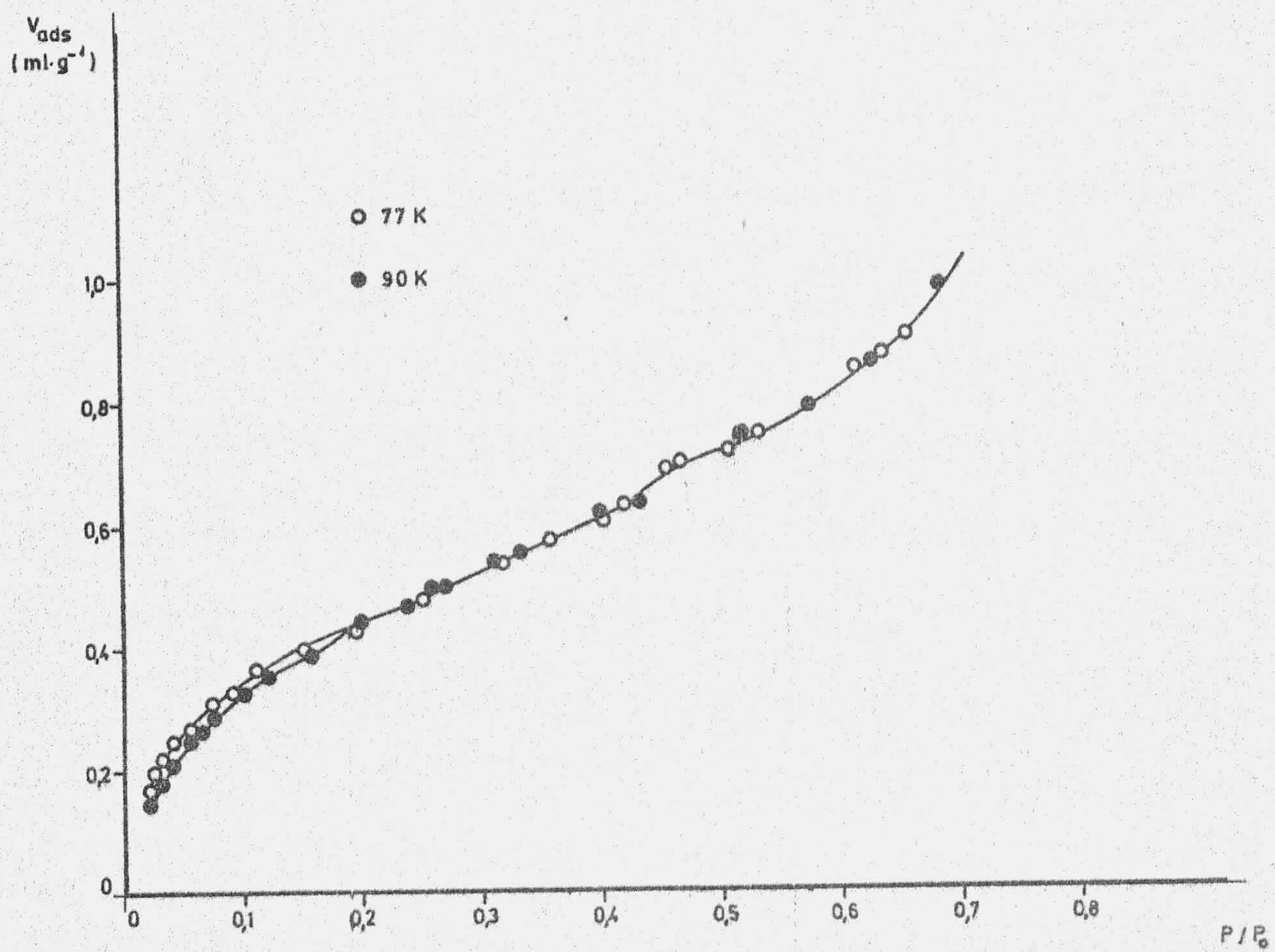


FIGURA 3.48.- Isothermas de adsorción de Ar a 77 y 90K (A-II)



Se han obtenido también las isotermas de adsorción de Ar sobre las muestras A-I y A-II a las temperaturas de 77 y 90K. En las Tablas XXXVII y XXXVIII (apéndice) se pueden observar los datos correspondientes a la adsorción y desorción de  $N_2$  a 77K sobre las respectivas muestras. Una representación gráfica de estas isotermas se expone en las Figuras 3.45 y 3.46. Los datos correspondientes al proceso de adsorción a la temperatura de 90K se exponen en las Tablas XXXIX y XL. En las Figuras 3.47 y 3.48 se representan, para cada muestra, las correspondientes isotermas a las dos temperaturas.

### 3.2.- DIFRACCION DE RAYOS X

En el presente trabajo se han obtenido los diagramas de difracción de Rayos X de las muestras objeto de estudio, utilizando el método de Debye-Scherrer, (con la radiación  $K_{\alpha}$  del Cu) y explorando la zona de  $2^{\circ}$  y  $68^{\circ}$ .

Estos compuestos de intercalación presentan unos diagramas de difracción de Rayos X característicos y de los cuales podemos obtener información sobre las capas intercaladas en el grafito.

Los datos de difracción de rayos X realizados sobre estas muestras se encuentran expuestos en las Tablas 3.2 (compuestos de primera etapa) y 3.3 (compuestos de segunda etapa) y los diagramas obtenidos se muestran, respectivamente, en las Figuras 3.49 y 3.50.

TABLA 3.2

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DE LOS COMPUESTOS DE INTERCALACION DE 1º ETAPA

P-I $\Delta m/m_o = 2'32$		M-I $\Delta m/m_o = 2'32$		A-I $\Delta m/m_o = 2'35$		S-I $\Delta m/m_o = 2'4$		S-I $\Delta m/m_o = 1'88$	
dÅ	Intensidad relativa	dÅ	Intensidad relativa	dÅ	Intensidad relativa	dÅ	Intensidad relativa	dÅ	Intensidad relativa
9'40	m.f.	9'48	m.f.	9'50	m.f.	9'52	m.f.	9'50	m.f.
4'74	m.f.	4'70	m.f.	4'75	m.f.	4'76	m.f.	4'77	m.f.
3'28	m.f.	3'27	d.	3'28	d.	3'29	d.	3'28	d.
3'18	d.	3'17	d.	3'18	d.	3'17	d.	--	--
2'98	d.	2'98	d.	2'99	d.	2'99	d.	2'99	d.
2'59	d.	2'59	d.	2'58	d.	2'59	d.	2'61	d.
2'38	d.	2'37	d.	2'39	d.	2'38	d.	2'39	d.
1'91	d.	1'90	d.	1'91	d.	1'91	d.	1'91	d.
1'87	d.	1'87	d.	1'87	d.	1'88	d.	1'87	d.
1'65	m.d.	1'65	m.d.	--	--	1'64	m.d.	1'65	m.d.
1'59	d.	1'59	d.	--	--	1'59	d.	1'59	d.

TABLA 3.3

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DE LOS COMPUESTOS DE INTERCALACION DE 2º ETAPA

M-II $\Delta m/m_o = 1'36$		A-II $\Delta m/m_o = 1'20$		S-II $\Delta m/m_o = 1'39$	
dÅ	Intensidad relativa	dÅ	Intensidad relativa	dÅ	Intensidad relativa
12'30	m.f.	12'80	f.	12'80	m.f.
6'40	m.f.	6'36	f.	6'36	f.
4'26	m.f.	4'22	f.	4'20	m.f.
3'21	m.f.	3'21	f.	3'21	f.
2'52	m.	2'57	d.	2'64	d.
1'90	m.	1'90	m.	1'94	m.
1'60	m.	1'61	m.	1'63	m.

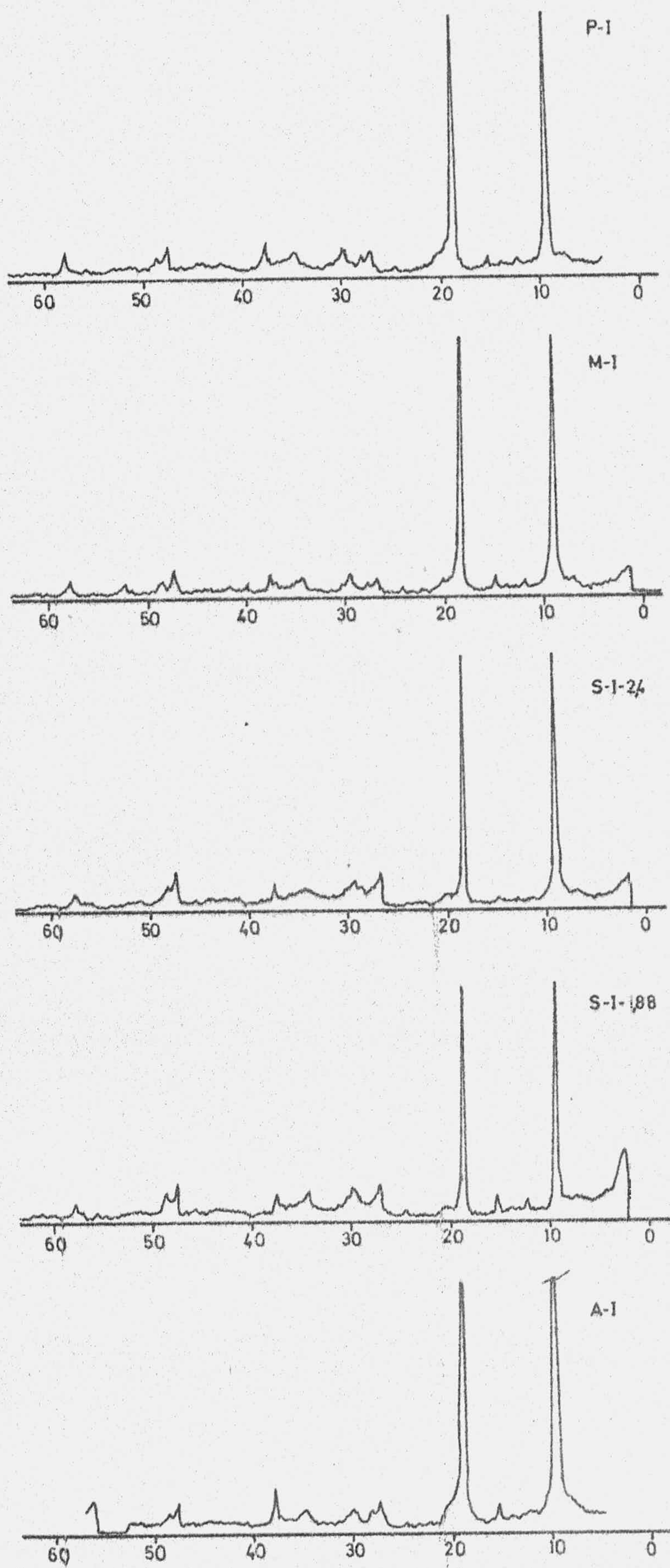


FIGURA 3.49.- Diagramas de difracción de rayos X (muestras de primera etapa)

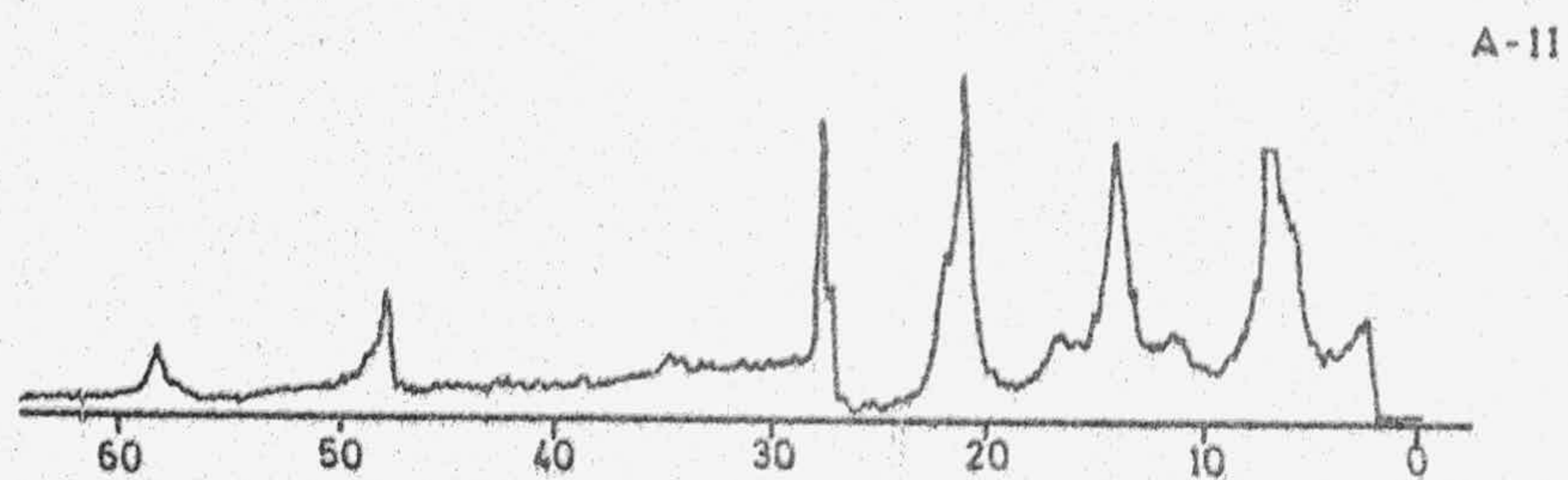
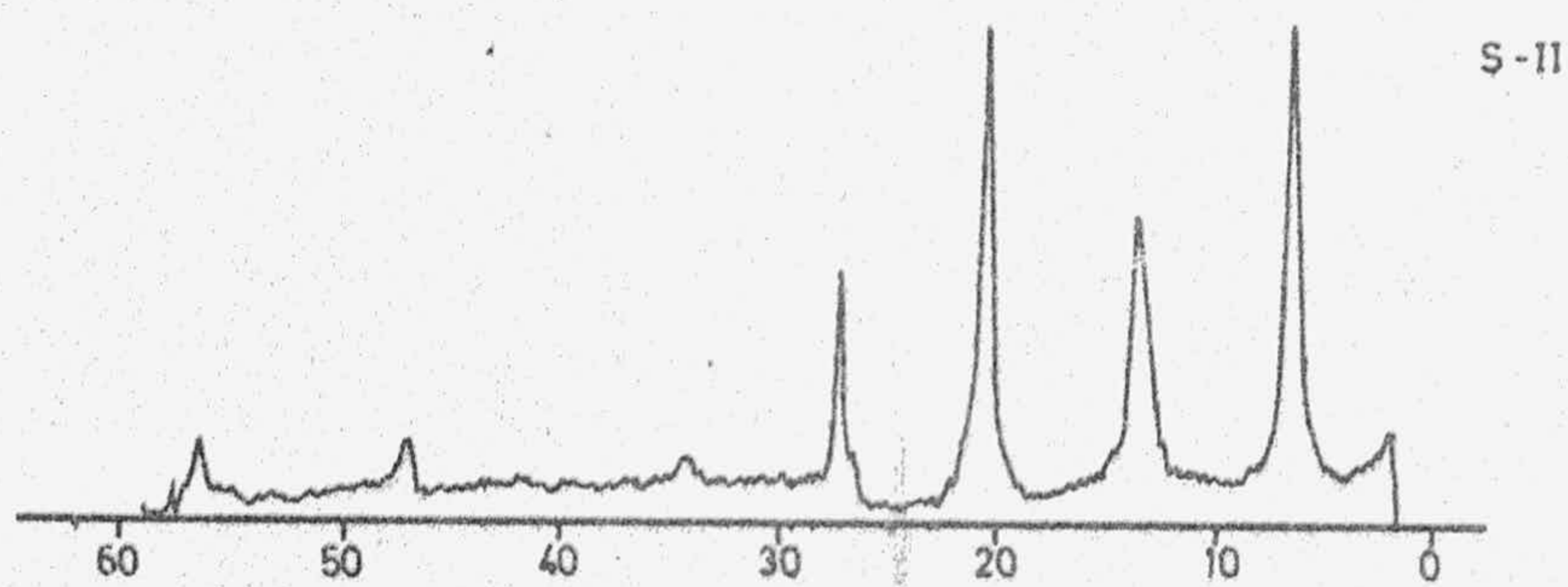
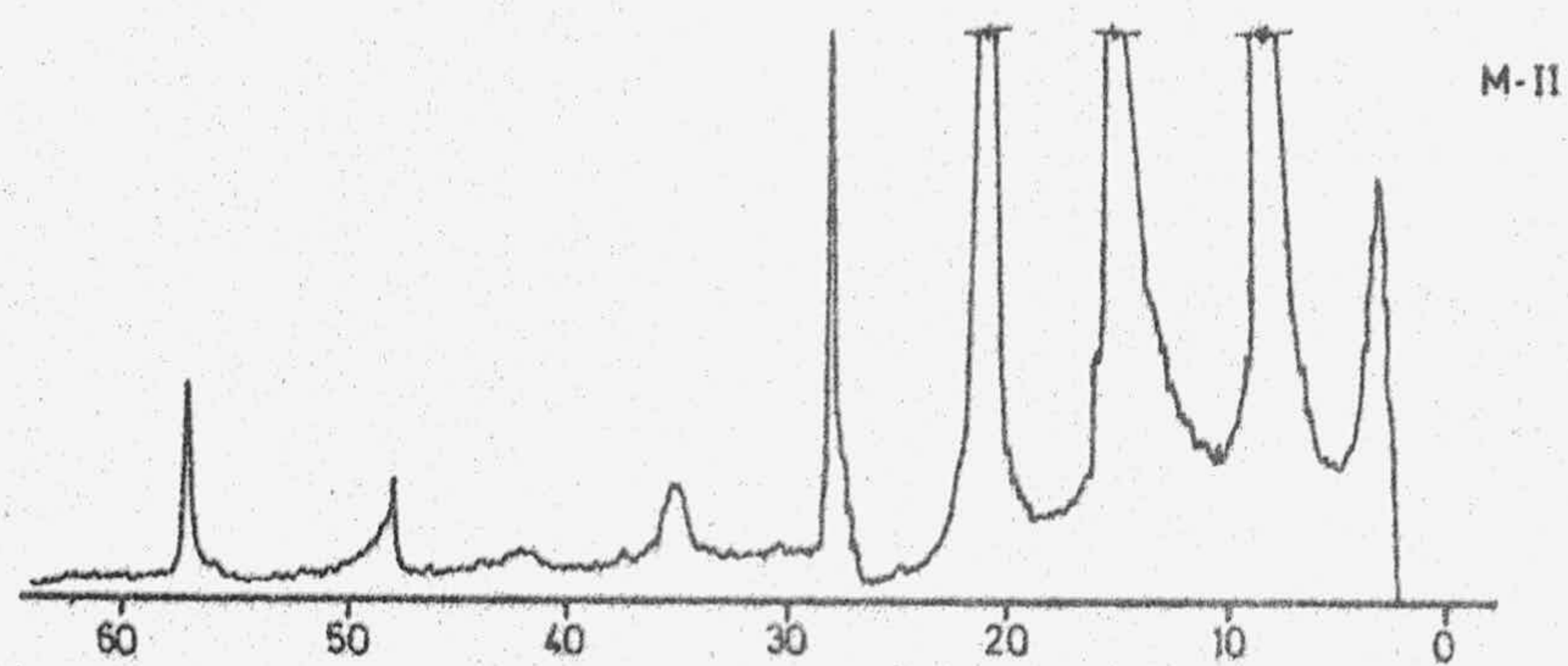


FIGURA 3.50.- Diagramas de difracción de rayos X (muestras de segunda etapa)

#### IV.- CALCULOS BASADOS EN LOS RESULTADOS

#### IV.- CALCULOS BASADOS EN LOS RESULTADOS

Con los resultados experimentales expuestos en el capítulo anterior, se ha procedido a la realización de los cálculos necesarios tanto para hallar la superficie y porosidad de las muestras objeto del presente trabajo, como para obtener información sobre las funciones termodinámicas de la fase adsorbida.

##### 4.1.- SUPERFICIE ESPECIFICA

Para el estudio de la superficie específica externa hemos empleado la técnica de la adsorción física de gases a bajas temperaturas, la cual también puede aportar información acerca de la naturaleza de la superficie del sólido.

Para poder calcular la superficie específica a partir de los datos de adsorción, tenemos que conocer el valor de  $V_m$ , definido como la cantidad de adsorbato necesaria para cubrir totalmente el adsorbente con una capa monomolecular. A esta magnitud,  $V_m$ , se le llama capacidad de la monocapa y viene expresada, como es sabido, en mililitros de gas adsorbido (CNPT) por gramo de adsorbente. En general, antes de que esta primera monocapa se cubra del todo, se pueden comenzar a ocupar posiciones en la segunda y subsiguientes capas; pero se supone que, para una presión determinada de equilibrio, hay suficientes moléculas adsorbidas en la segunda capa y en las capas subsiguientes como para compensar estadísticamente los lugares que estuviesen aun vacantes en la primera capa (84).

Emmett y Brunauer (85)(86) aportaron las primeras ideas para el cálculo de  $V_m$ ; consideraron un punto característico e indicativo de la formación de la monocapa (el llamado punto B) que es aquél en el que termina la parte convexa del primer tramo de la isoterma de adsorción. Tomaban como base para ello el hecho de que la energía de adsorción de la primera monocapa es muy superior a la energía de adsorción de las restantes capas. Esta aproximación semiempírica hizo que se diera un gran paso en el conocimiento de los valores de la superficie específica de los sólidos a partir de las isotermas de adsorción.

También se necesita conocer el valor de  $A_m$ , que es el área cubierta por una molécula de adsorbato. El cálculo de esta magnitud presenta dificultades, ya que hay que conocer la forma de empaquetamiento de las moléculas adsorbidas en una monocapa completa. Emmett y Brunauer (85)(86) calculan los valores de  $A_m$  suponiendo un empaquetamiento líquido compacto en el que cada molécula está rodeada por otras doce más próximas.

Dentro de la diversidad de valores que se han propuesto para  $A_m$  (87), nosotros hemos escogido los que se exponen en la Tabla 4,1, que son los más aceptados.

TABLA 4.1  
VALORES DE  $A_m$  ( $\text{Å}^2$ ) PARA LOS GASES UTILIZADOS

Gases	T K	$\text{Å}^2$
$N_2$	77	16'2
	90	17'0
Ar	77	13'8
	90	14'4



De acuerdo con la naturaleza de nuestros adsorbentes y de los adsorbatos utilizados, para la determinación de la superficie específica se han utilizado los siguientes métodos:

- A.- Método de B.E.T.
- B.- Método de Dubinin-Radushkevich.
- C.- Método del Punto de Cruce.
- D.- Método "t" de Lippens y de Boer.
- E.- Método " $\alpha$ " de Sing.

#### A.- METODO DE B.E.T.

Un medio analítico para determinar el valor de  $V_m$  sería el método B.E.T. que, como es bien sabido (88), viene expresado por la ecuación :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{c - 1}{V_m \cdot c} \cdot \frac{P}{P_0}$$

donde el significado de los símbolos, así como su aplicación, son bien conocidos.

Se ha podido comprobar que la linealidad de esta ecuación de B.E.T, solo se cumple en un intervalo de presiones relativas que, en nuestro caso está comprendido, en general, entre  $0'05 < P/P_0 < 0'30$ .

Dicho intervalo incluye, en todos los casos, el valor de la presión relativa que corresponde al punto B.

La constante  $c$  de la ecuación de B.E.T. está relacionada con el calor medio de adsorción en la primera capa,  $E_1$ , y con el calor de condensación del vapor o líquido,  $E_L$  (supuesto igual al calor medio de adsorción en todas las capas superiores a la primera) mediante la expresión:

$$C = e^{\frac{(E_1 - E_L)}{RT}}$$

Por tanto, el calor de adsorción influirá directamente en el valor de la constante  $\underline{c}$ . En la práctica se ha comprobado que se obtienen valores de la capacidad de la monocapa,  $V_m$ , más concordantes con la realidad cuando los valores de  $\underline{c}$  están comprendidos entre 50 y 200 (para  $N_2$ ). Así también se ha comprobado que se obtienen valores altos de  $\underline{c}$  cuando la isoterma de adsorción presenta una curvatura bastante marcada.

A los datos experimentales de adsorción de  $N_2$  a 77 y 90K obtenidos en el presente trabajo, se les ha aplicado la ecuación de B.E.T., y hemos obtenidos, al representarlos, las gráficas que se muestran en las Figuras: 4.1 (muestra de grafito pirolítico (P) y P-1), 4.2 (muestras de los compuestos de intercalación de 1ª y 2ª etapa del grafito mineralógico de Degussa), 4.3 (grafito artificial Siemens y sus compuestos de intercalación) y 4.4 (compuestos de intercalación del grafito artificial Acheson).

También hemos aplicado el método de B.E.T. a los datos de adsorción de Ar. Las gráficas obtenidas están expuestas en las Figura 4.5 (grafito pirolítico (P) y P-1) 4.6 (compuestos de intercalación del grafito mineralógico de Degussa), 4.7 (grafito artificial Siemens y sus compuestos de intercalación) y 4.8 (compuestos de intercalación del grafito artificial Acheson).

Debido a las limitaciones de la ecuación de B.E.T., se han aplicado otros métodos para calcular la superficie específica, que además de complementar los resultados obtenidos nos sirven para obtener más información sobre la naturaleza del adsorbente y sobre determinados aspectos del proceso de adsorción.

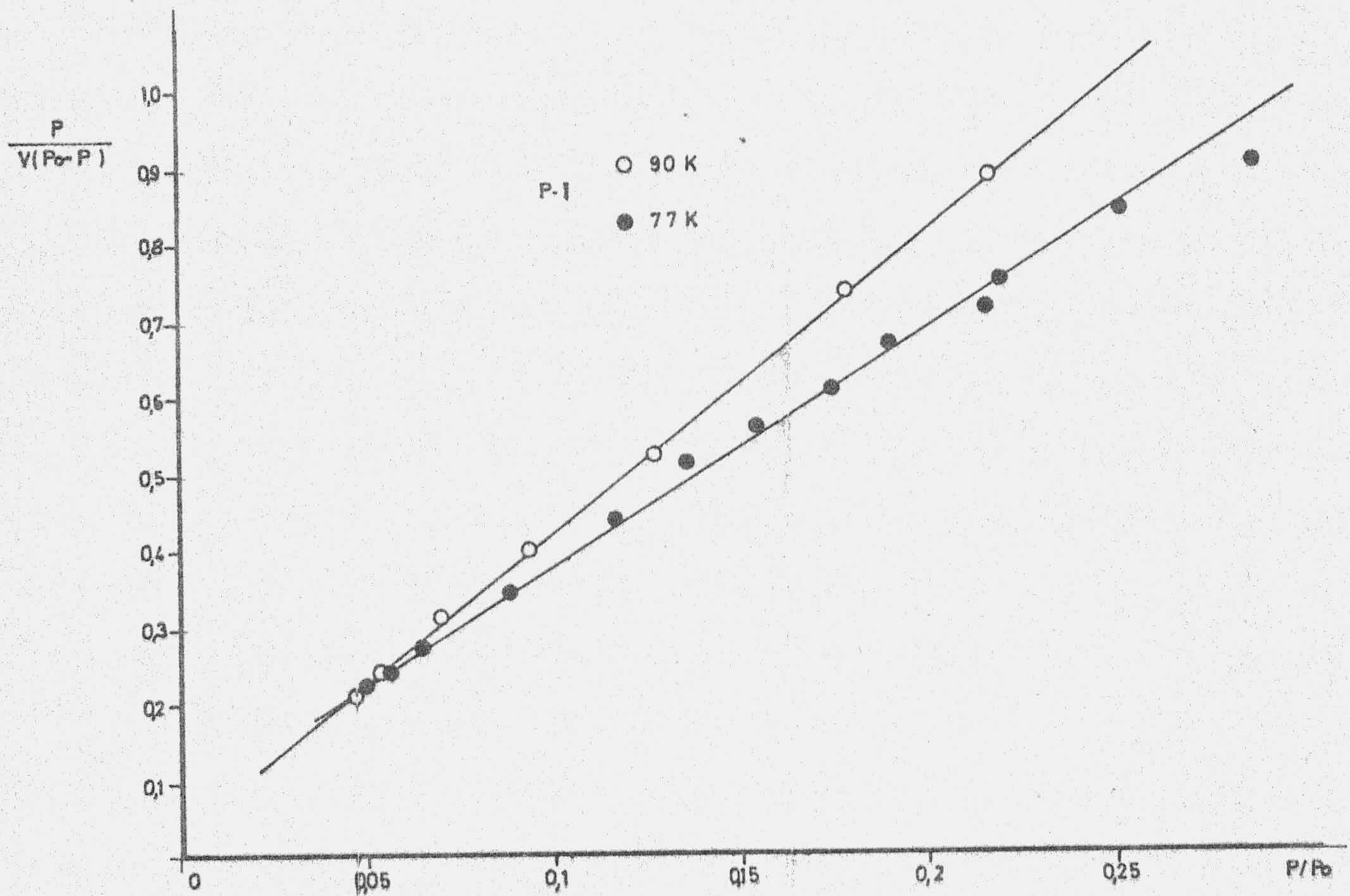
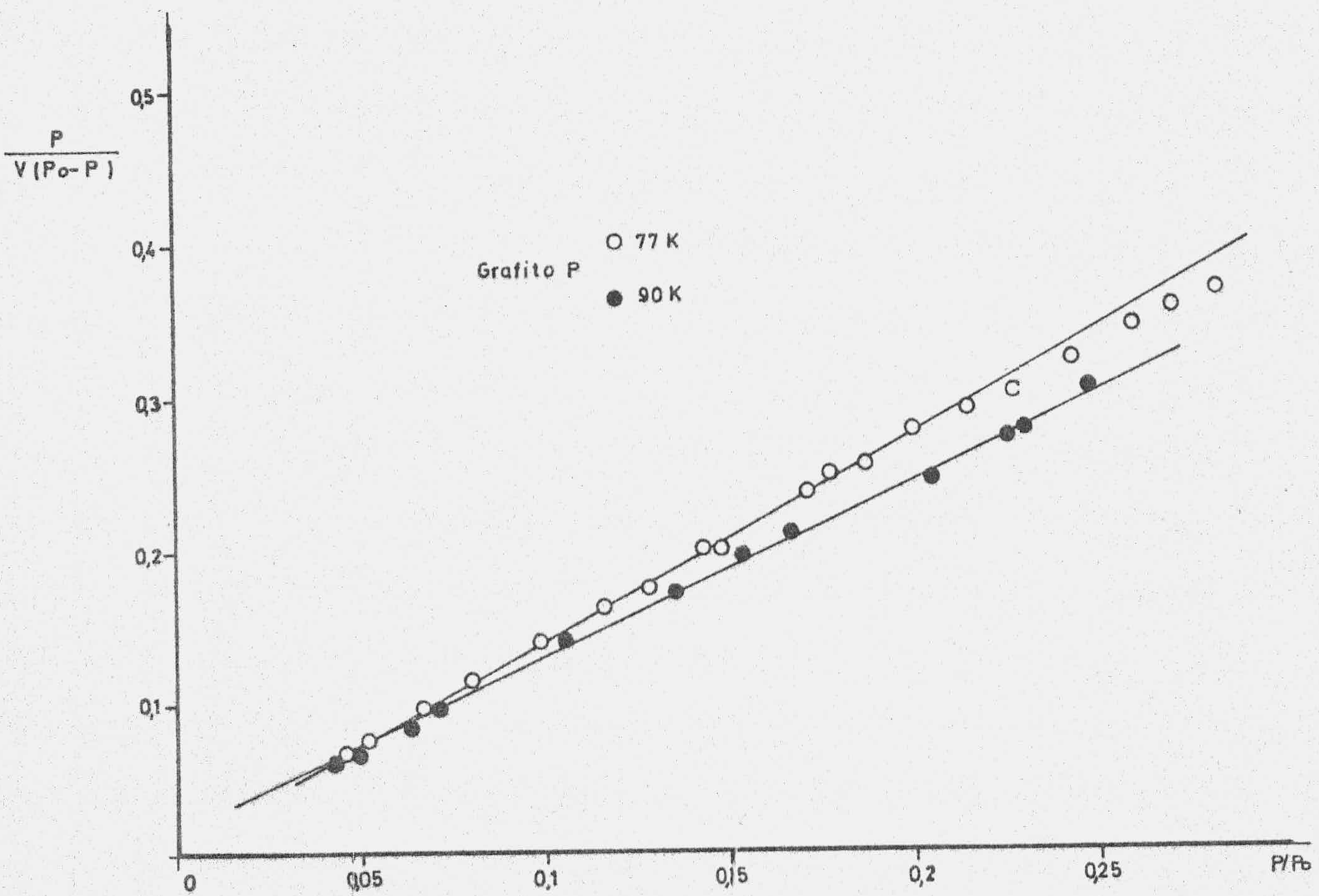


FIGURA 4.1.- Método B.E.T. aplicado a las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 y 90 K (muestras de grafito P y P-I)

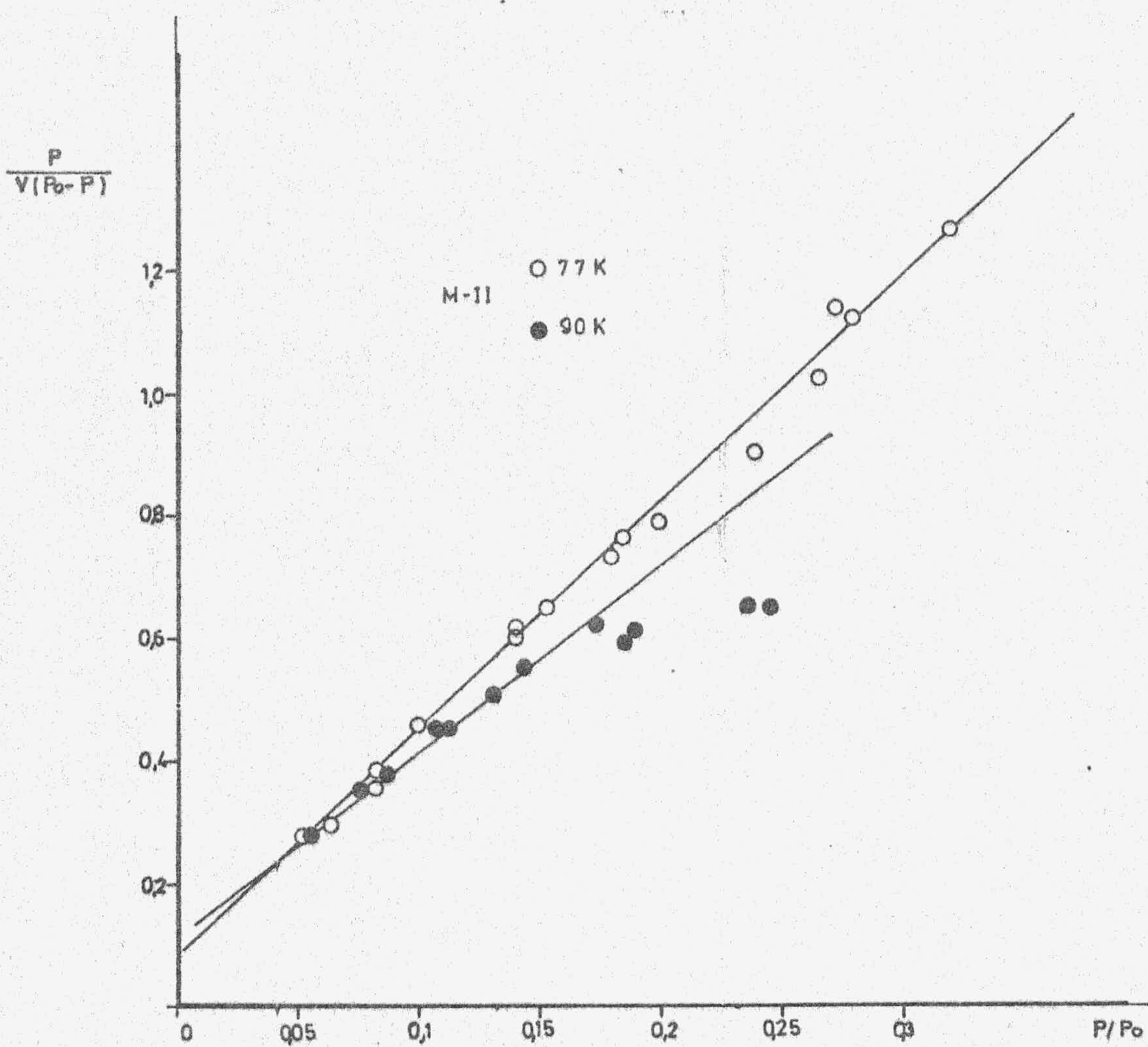
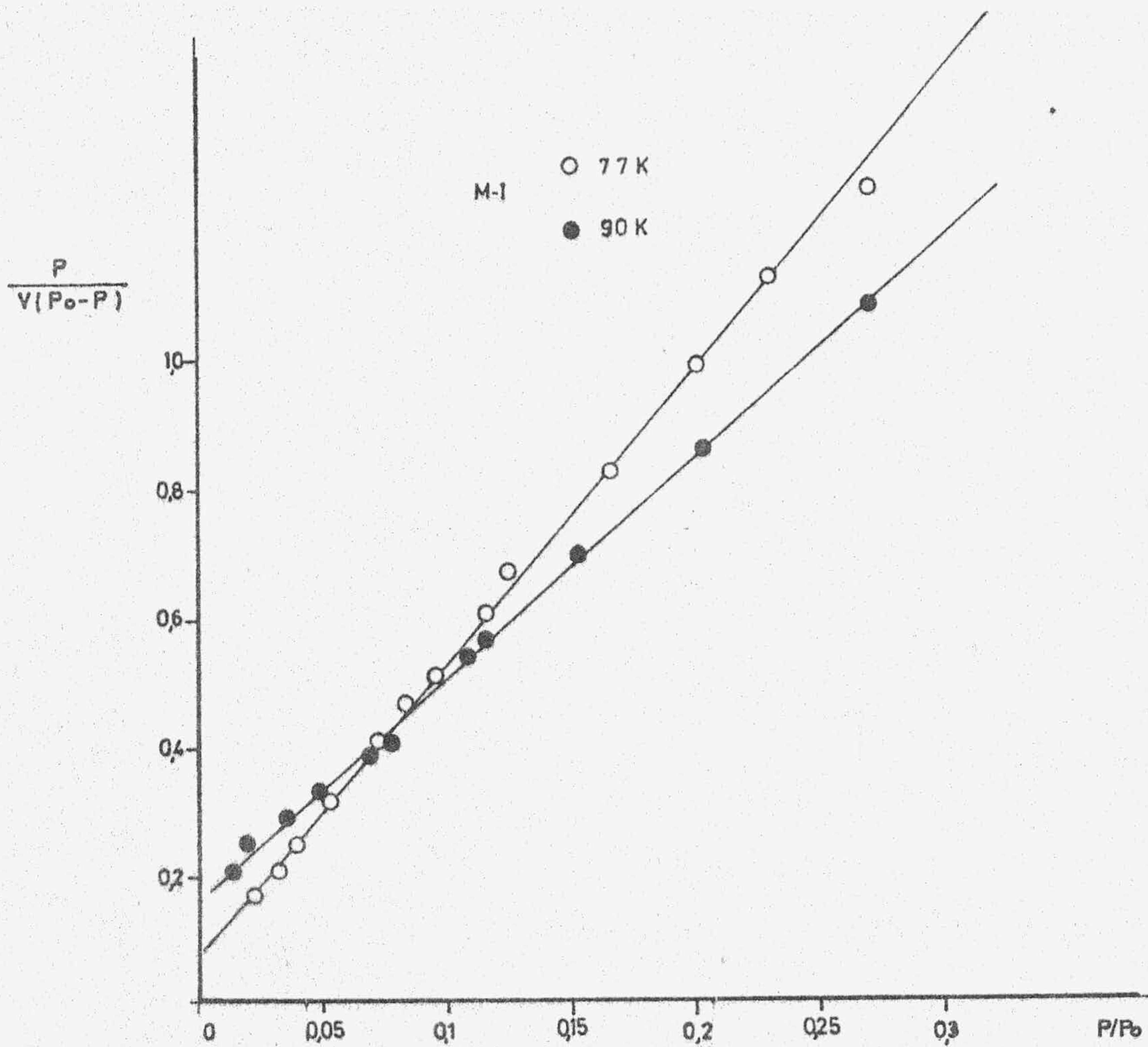


FIGURA 4.2.- Método B.E.T. aplicado a las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 y 90K (muestras de M-I y M-II)

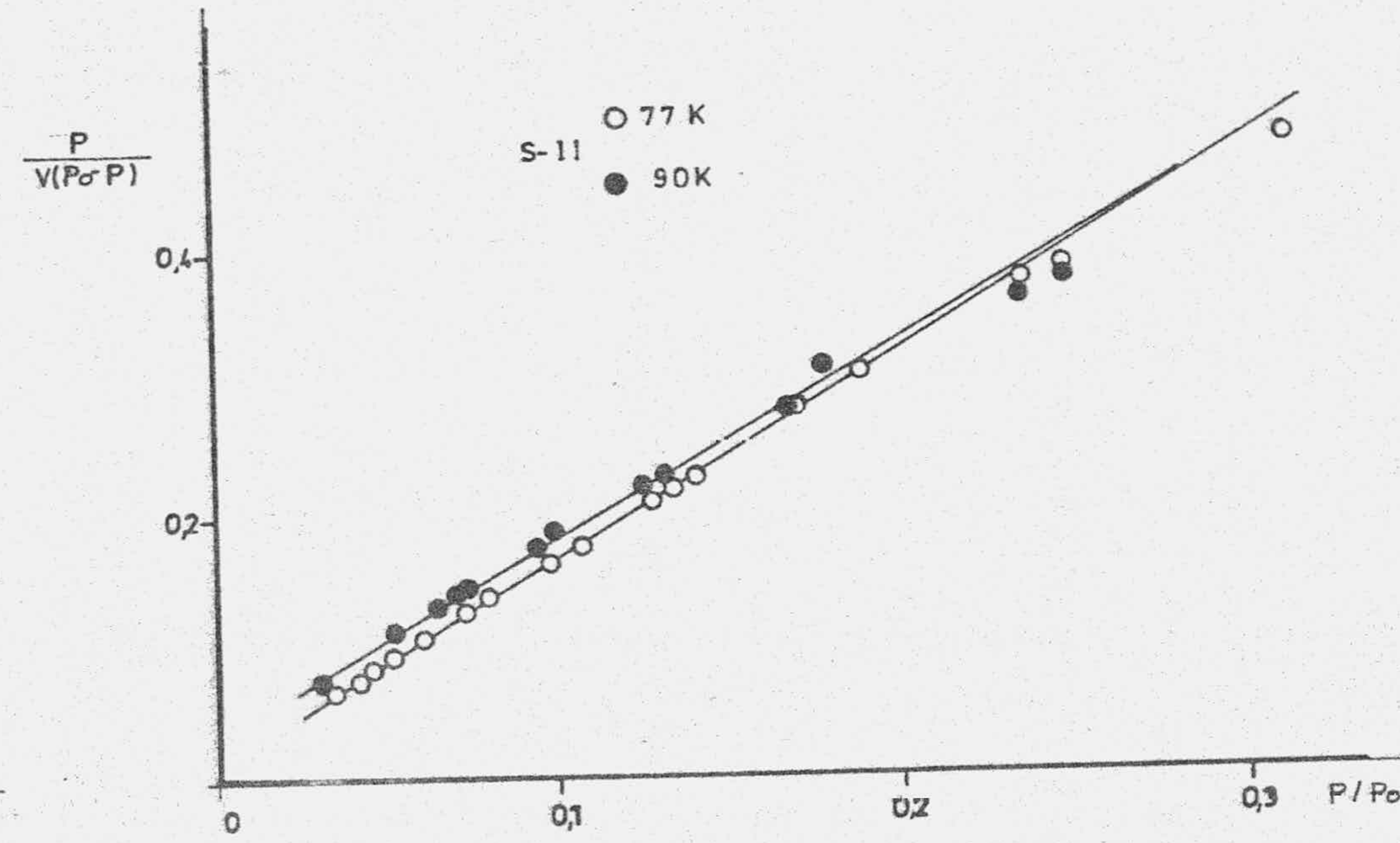
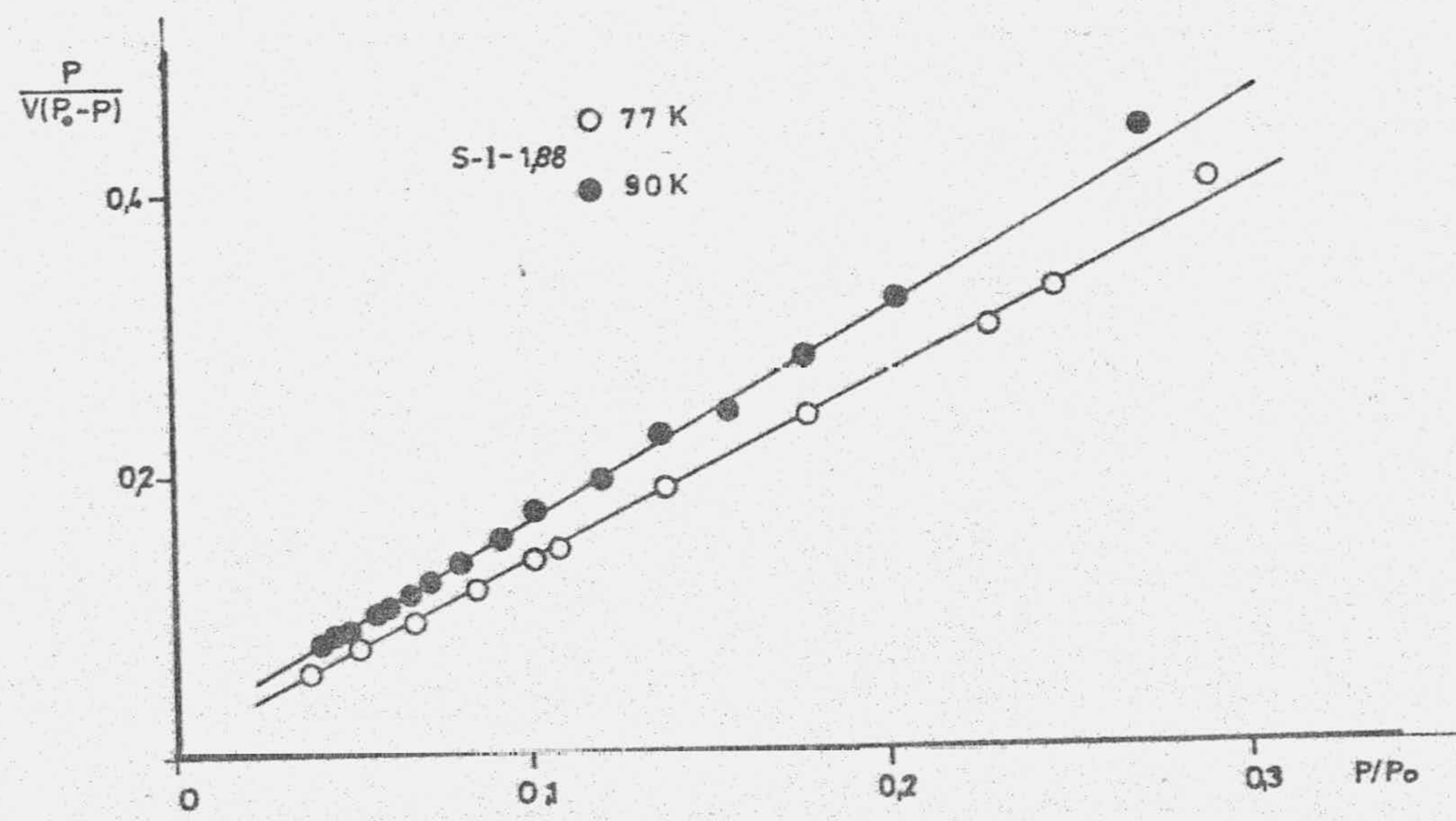
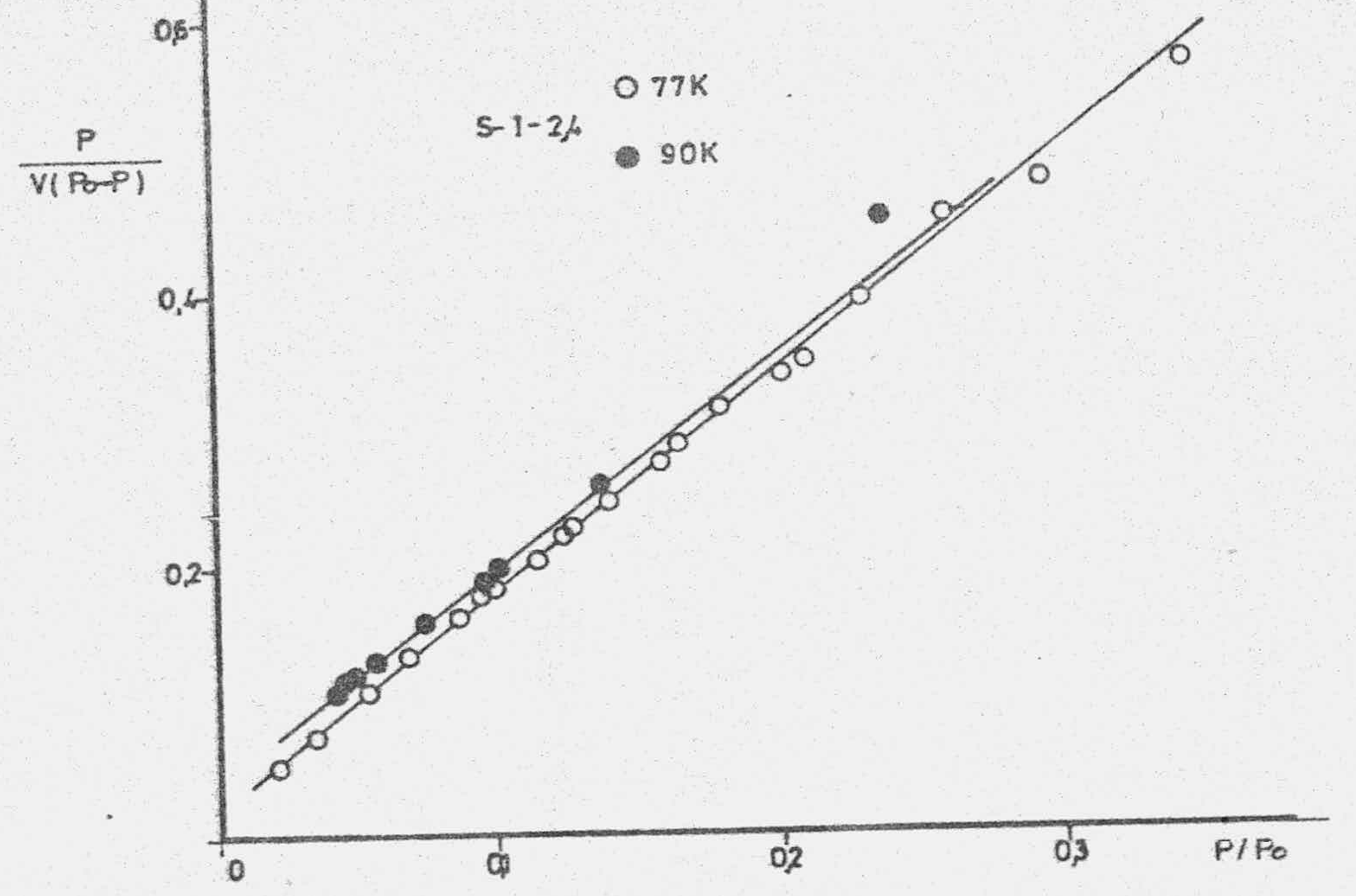
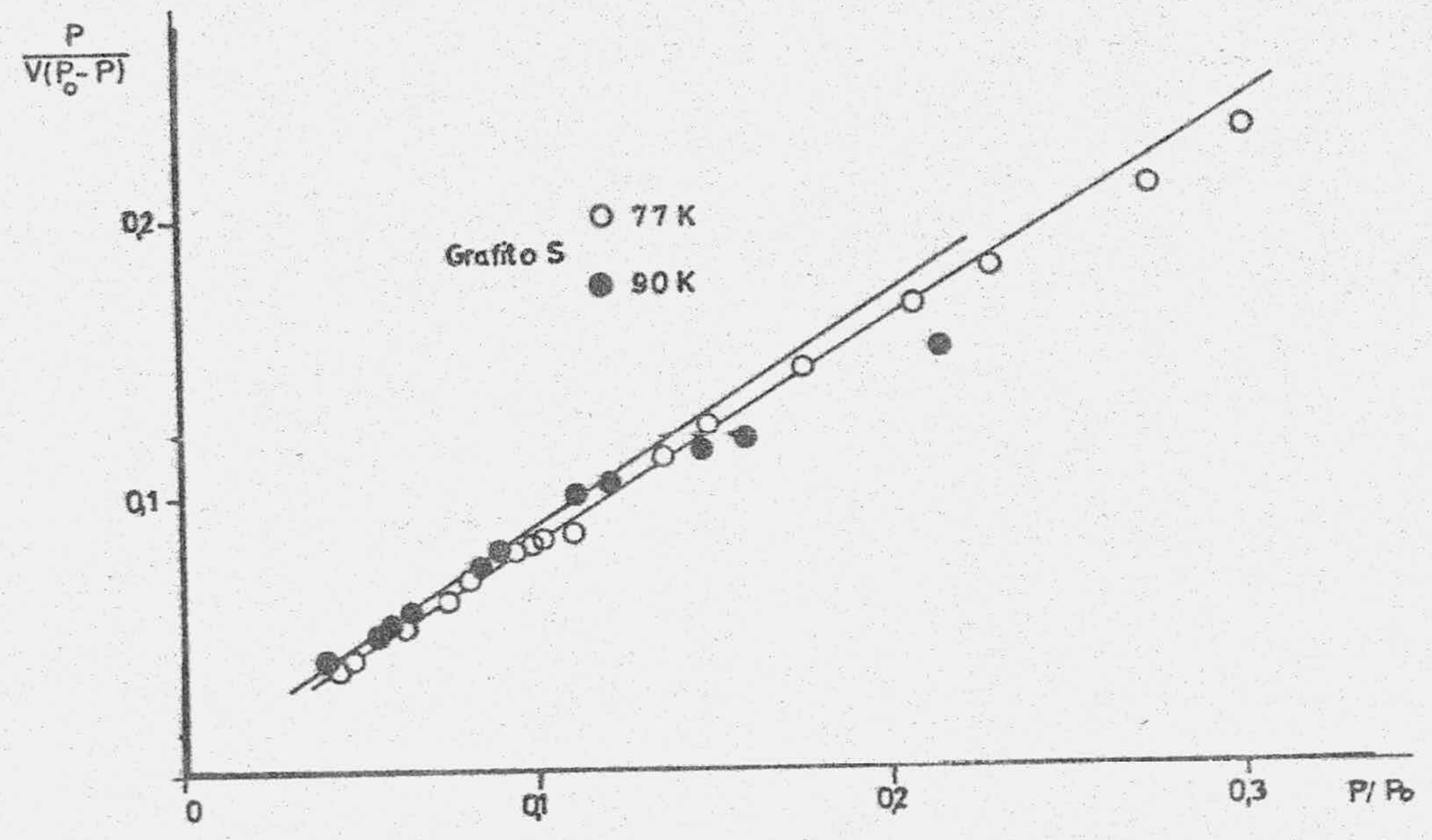


FIGURA 4.3.- Método B.E.T. aplicado a las isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77 y 90K (muestras de grafito S, S-1-2,4, S-1-1,88 y S-II)

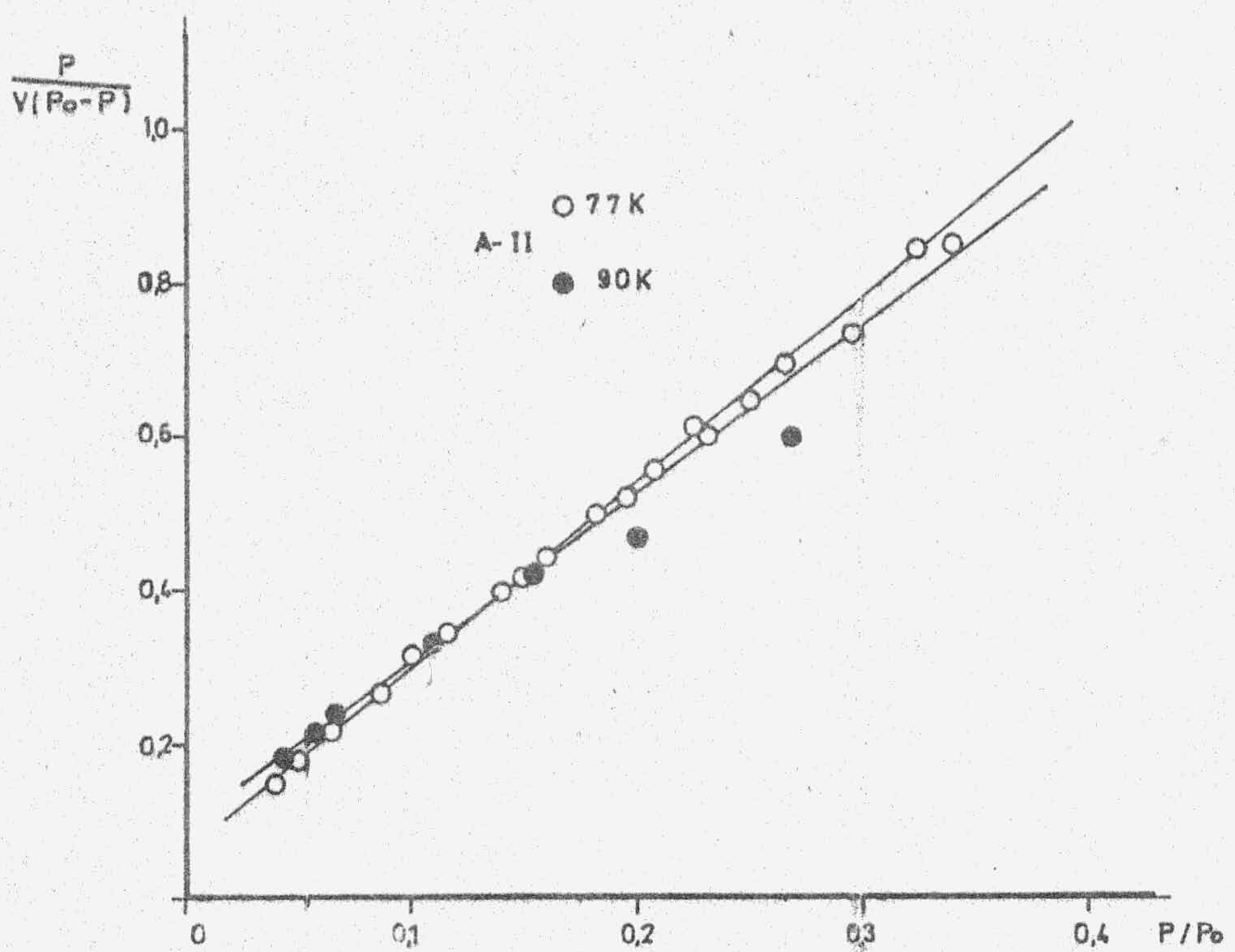
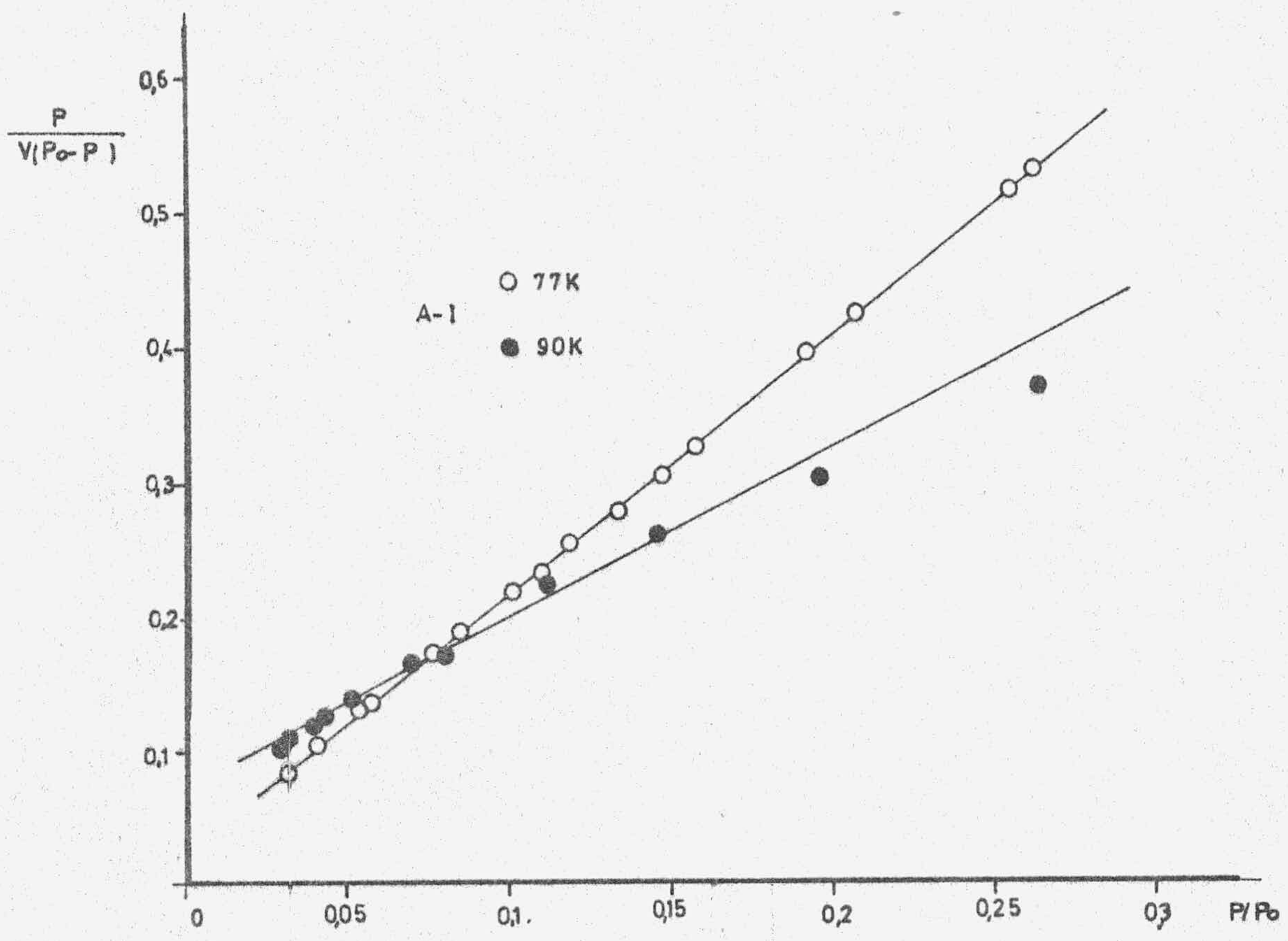


FIGURA 4.4.r Método B.E.T. aplicado a las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 y 90K (muestras de A-I y A-II)

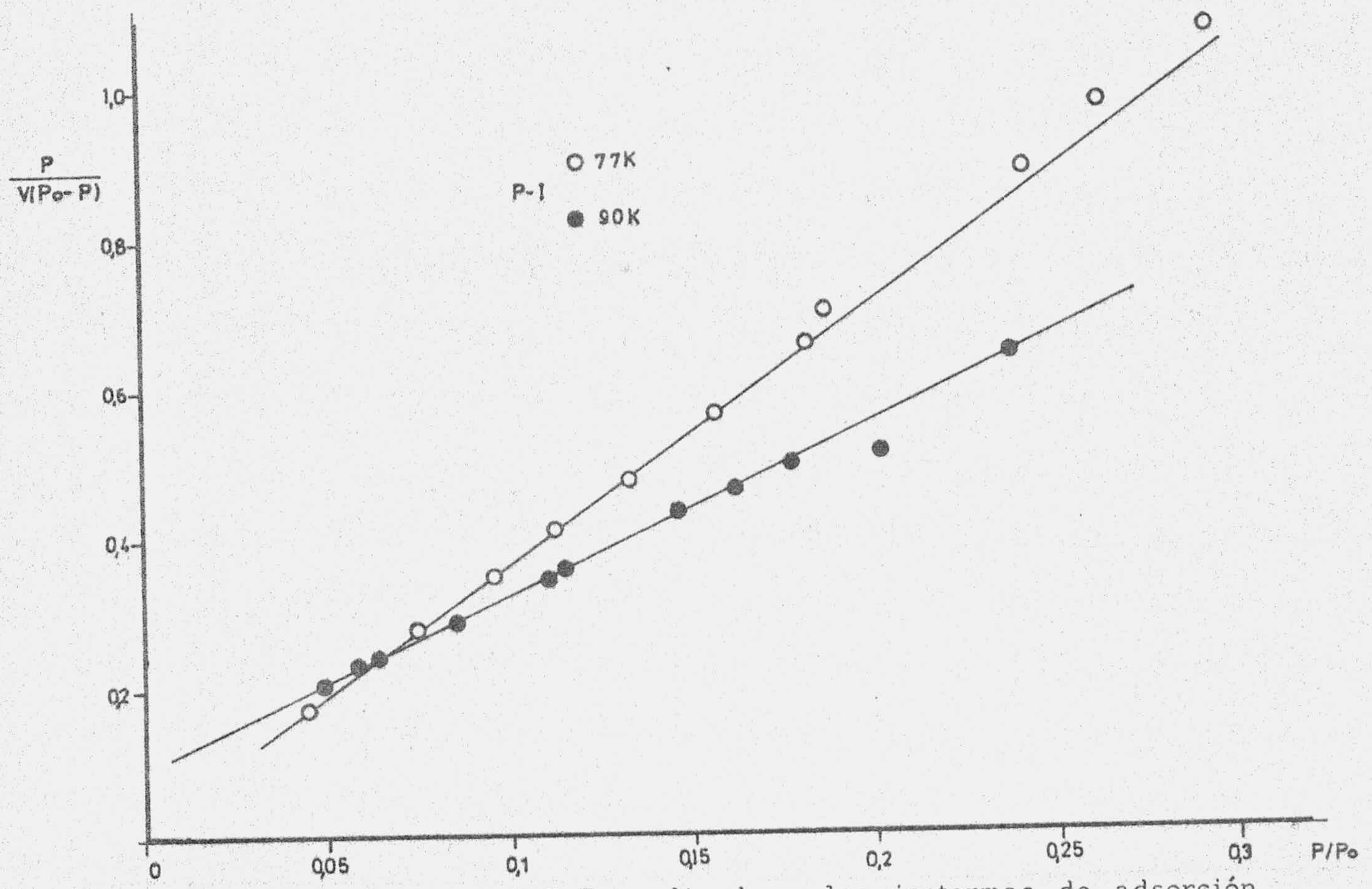
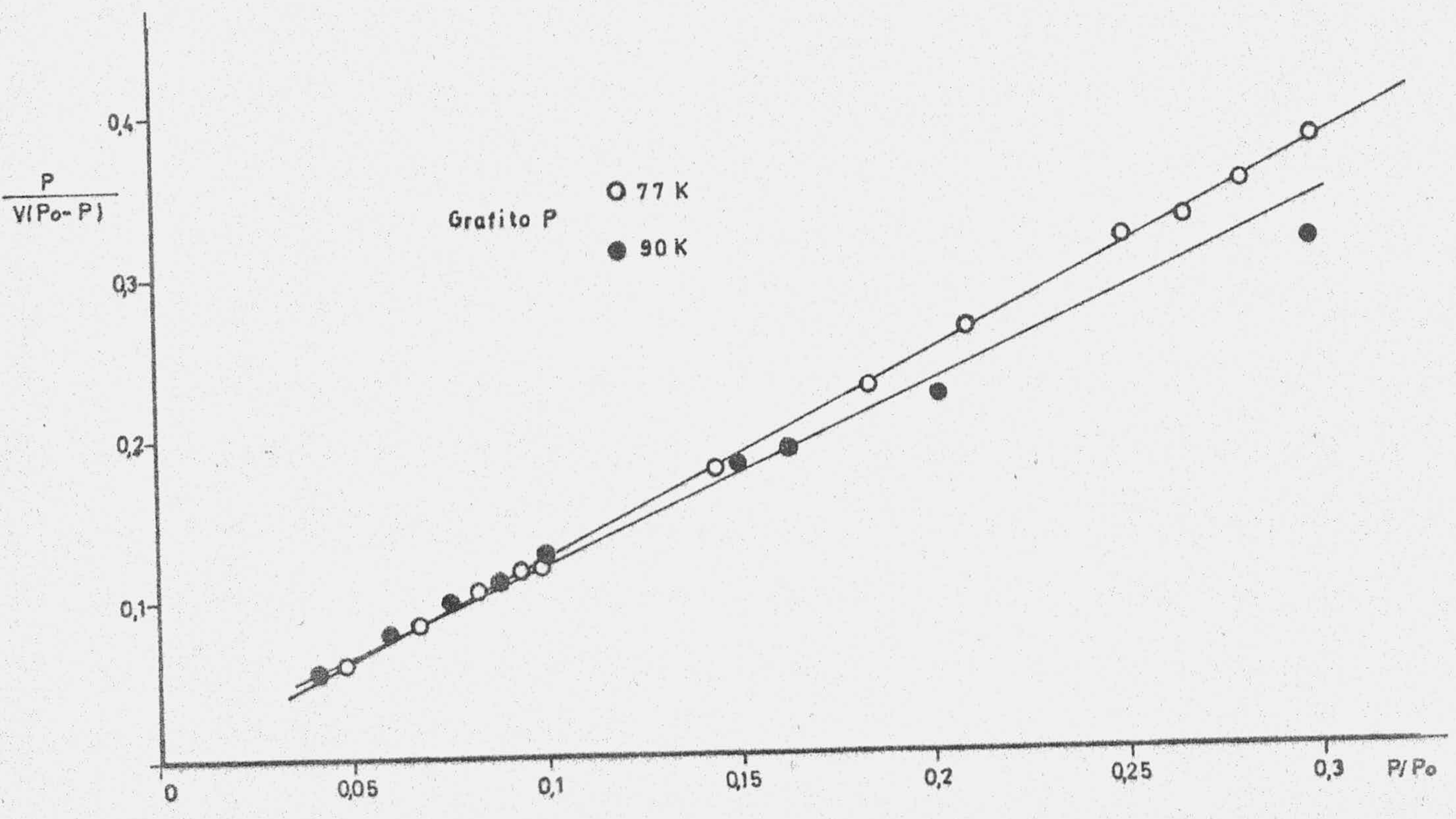


FIGURA 4.5.- Método B.E.T. aplicado a las isothermas de adsorción de Ar a 77 y 90K (muestras de grafito P y P-1)

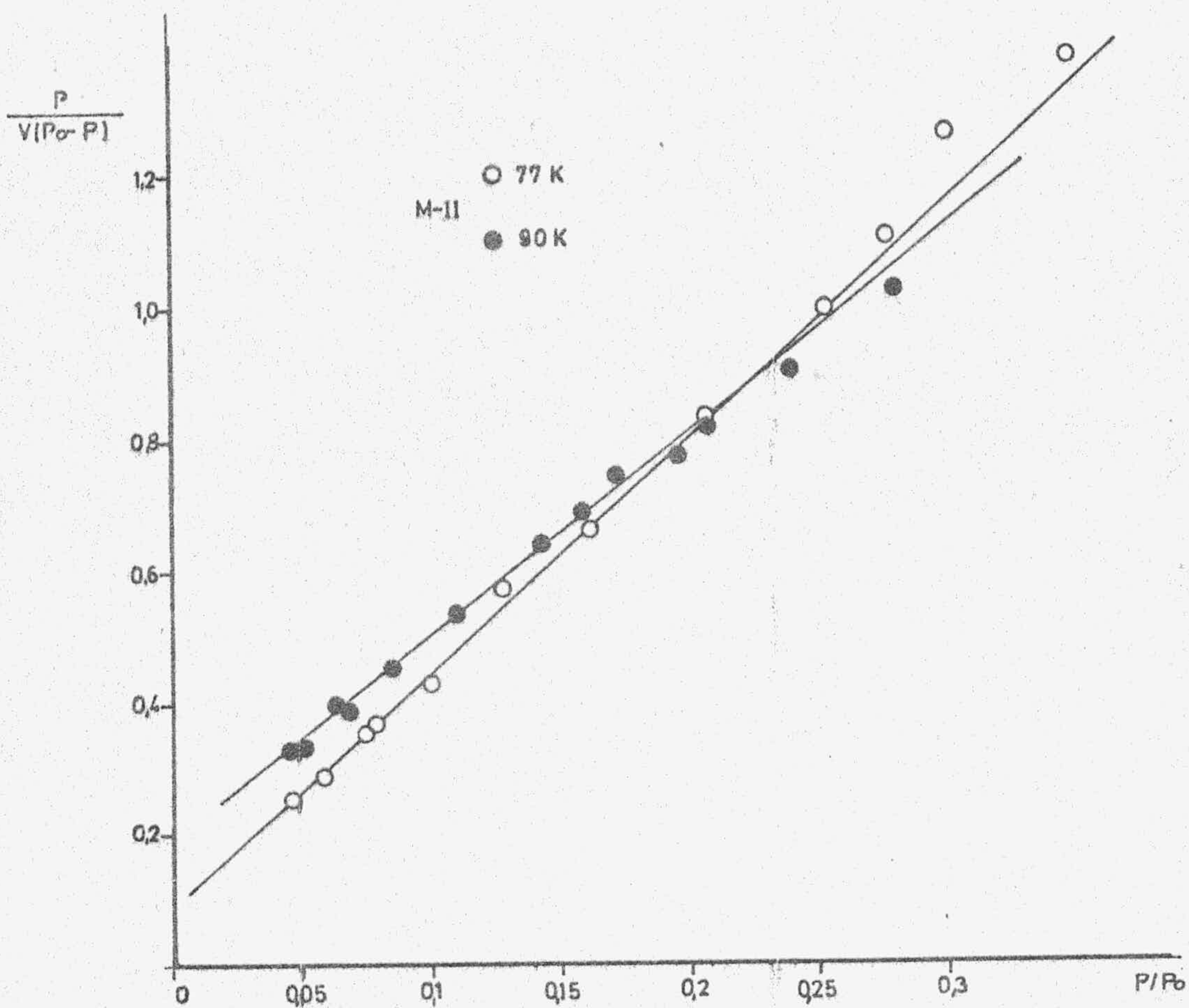
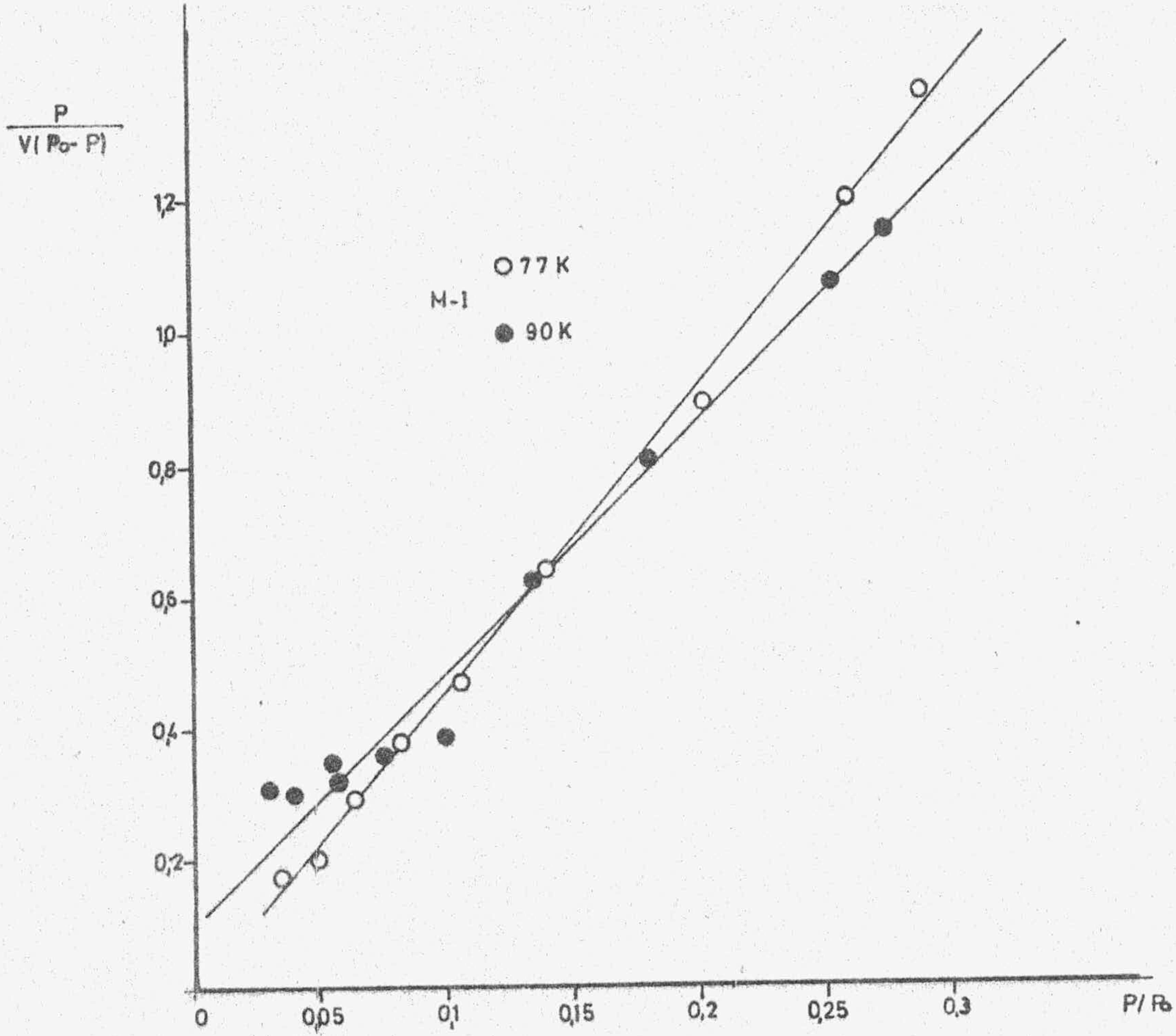


FIGURA 4.6.- Método B.E.T. aplicado a las isotermas de adsorción de Ar a 77 y 90K (muestras M-I y M-II)



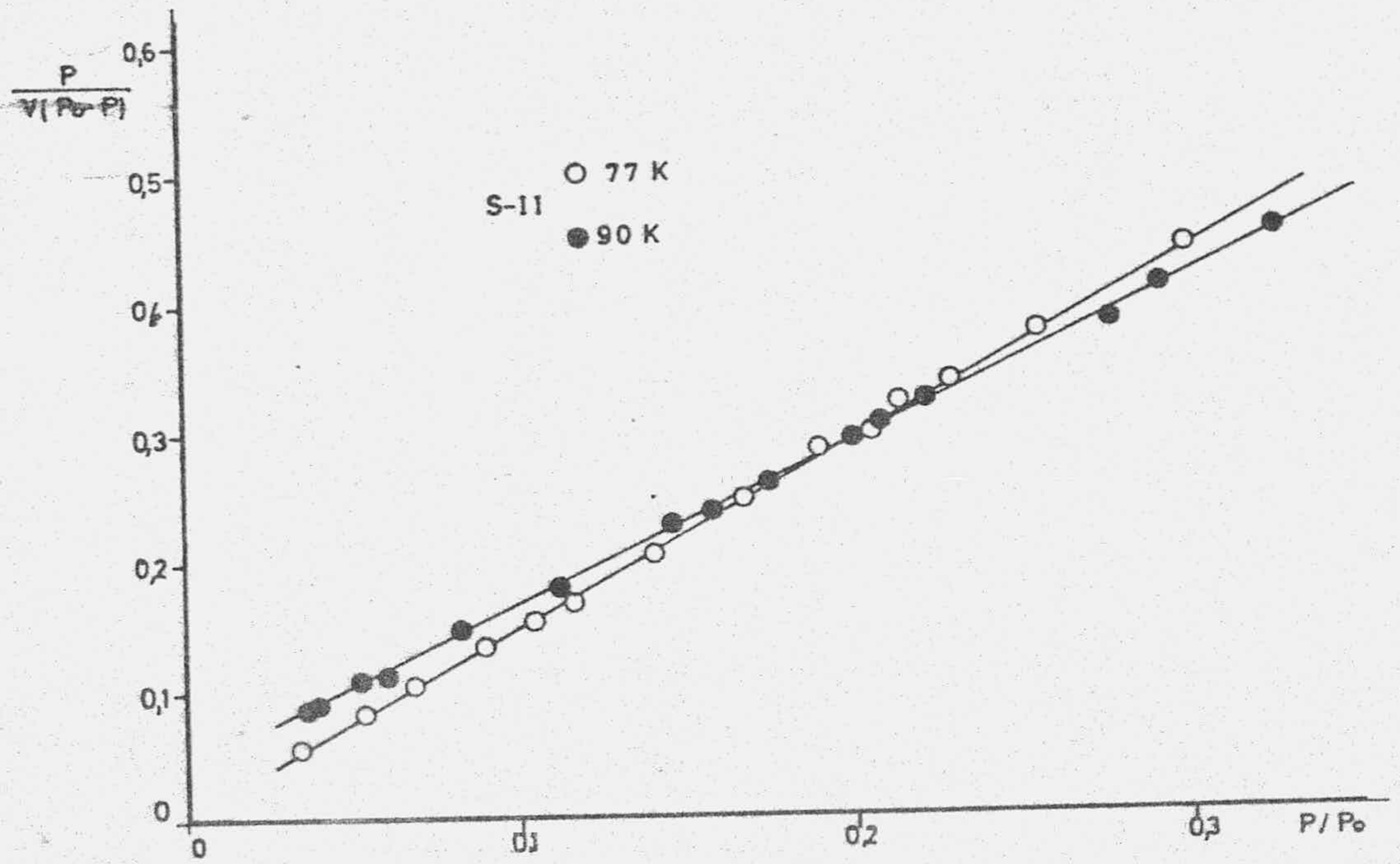
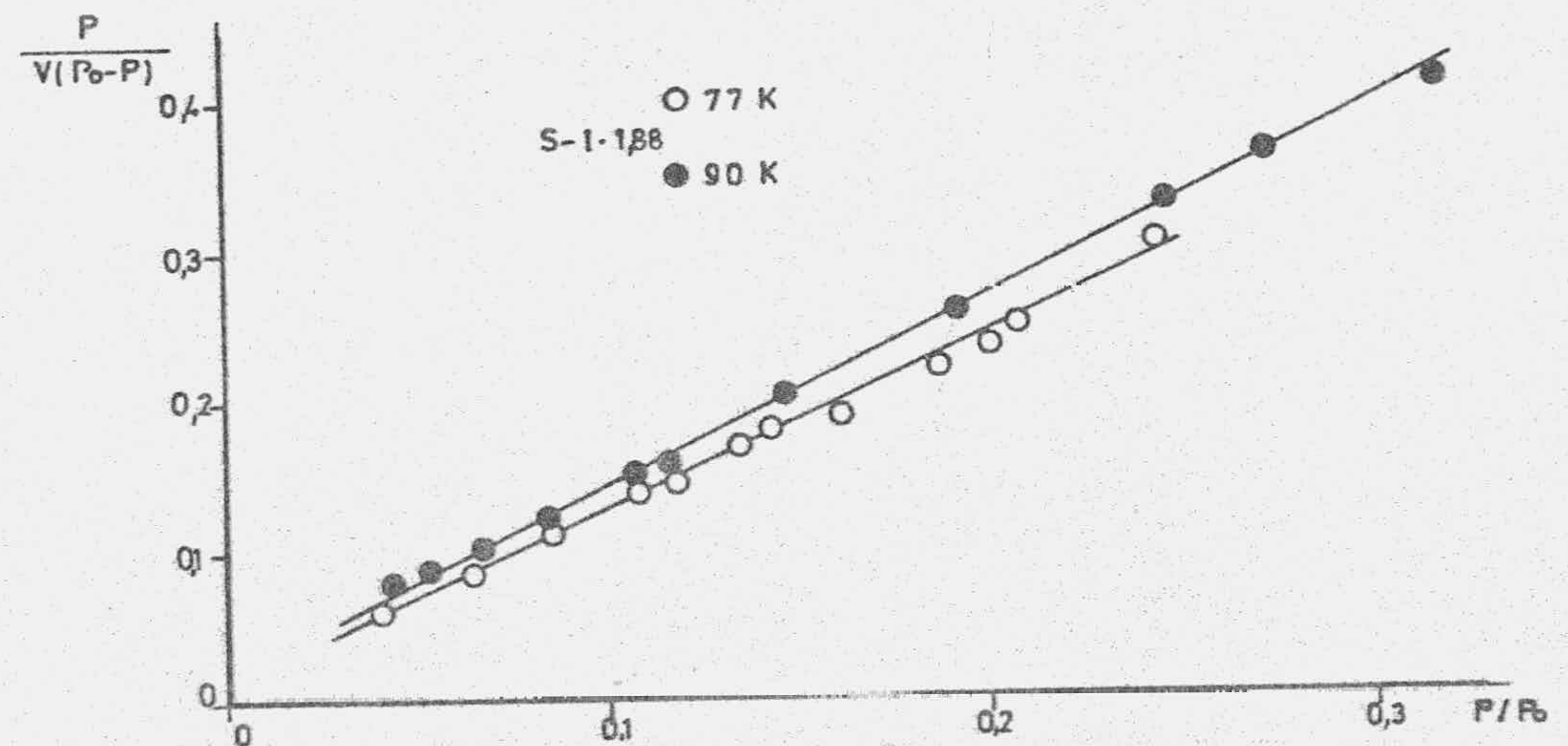
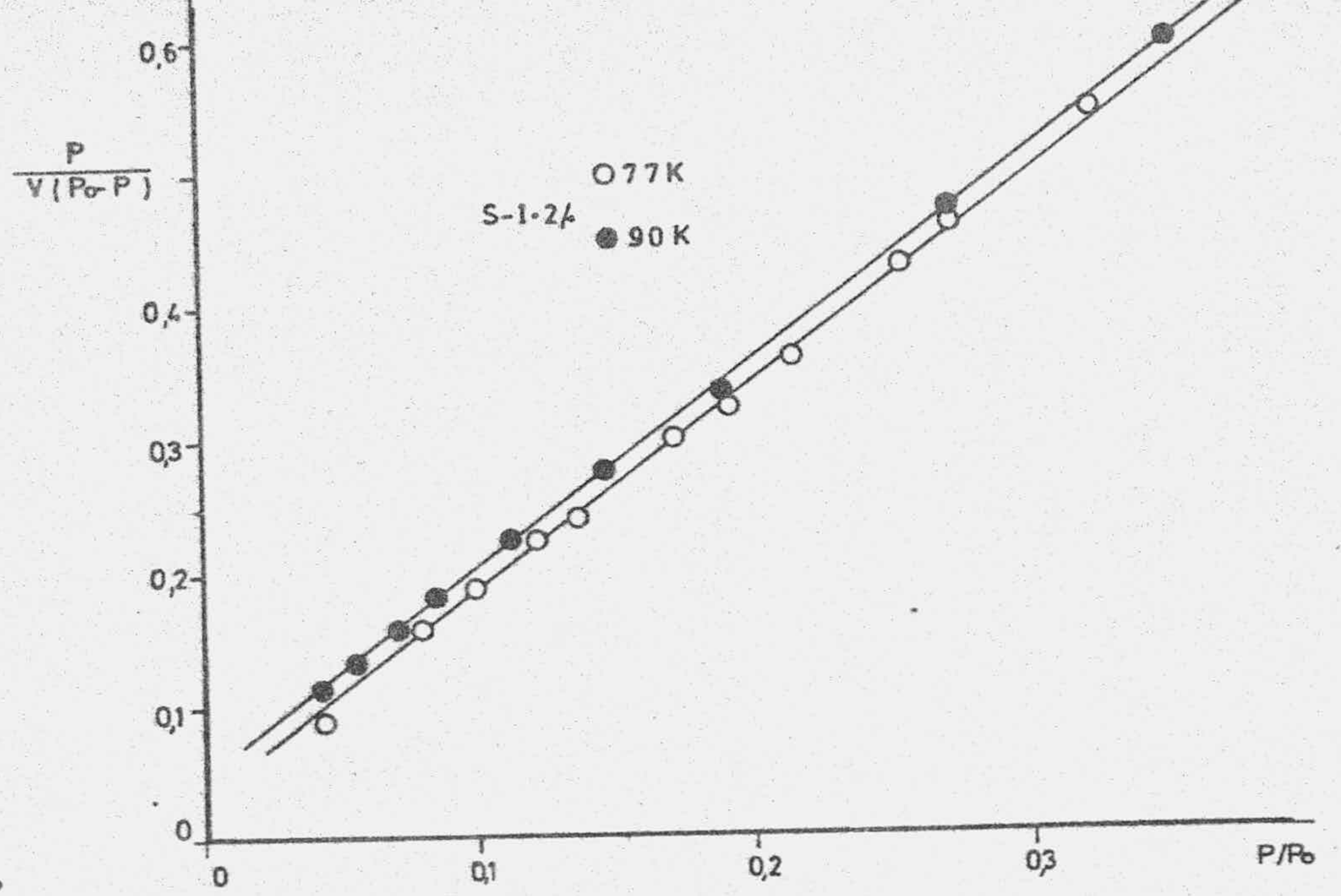
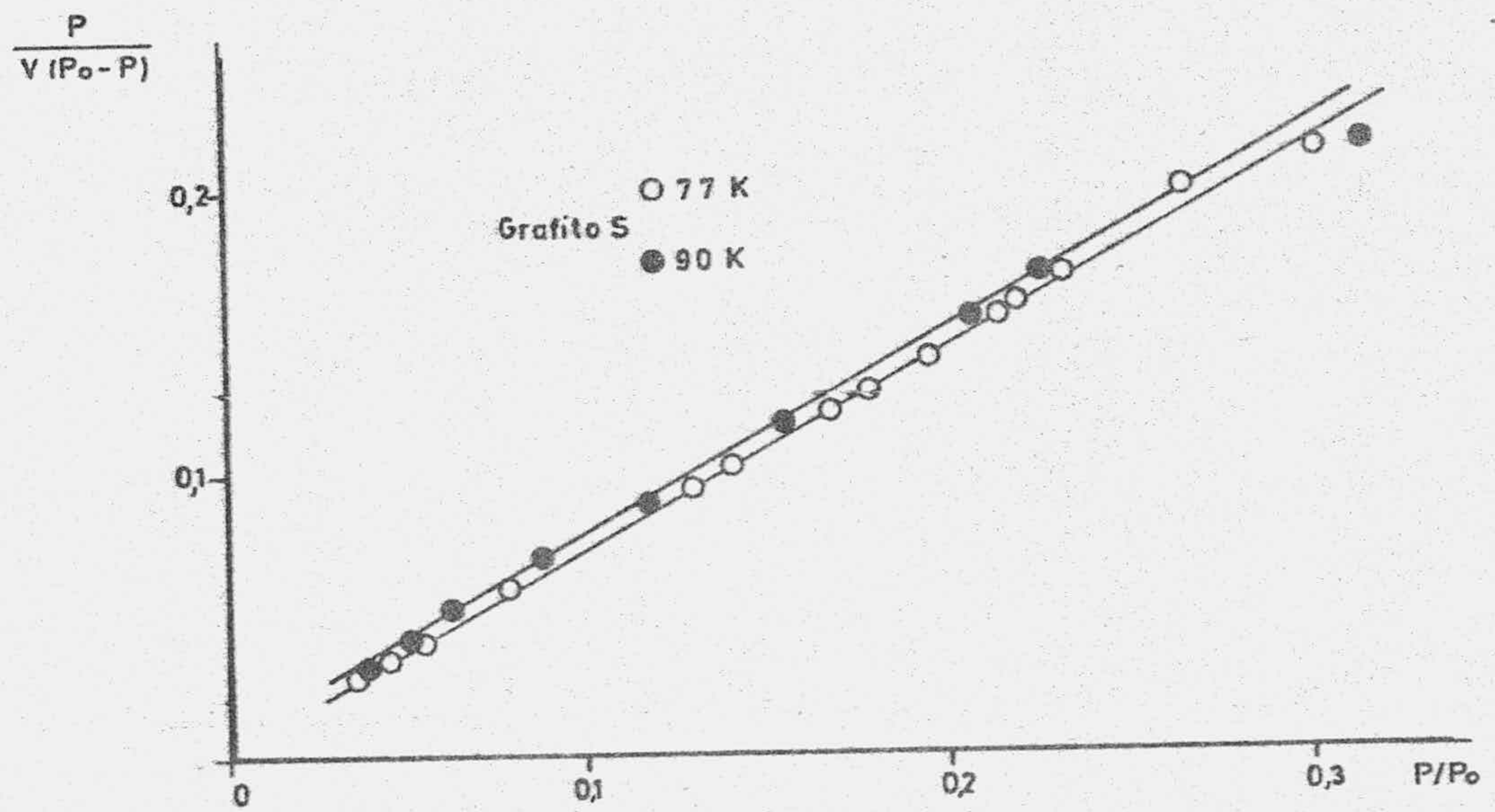


FIGURA 4.7.- Método B.E.T. aplicado a las isotermas de adsorción de Ar a 77 y 90K (muestras de grafito S, S-1-2.4 , S-1-1,88 y S-II)

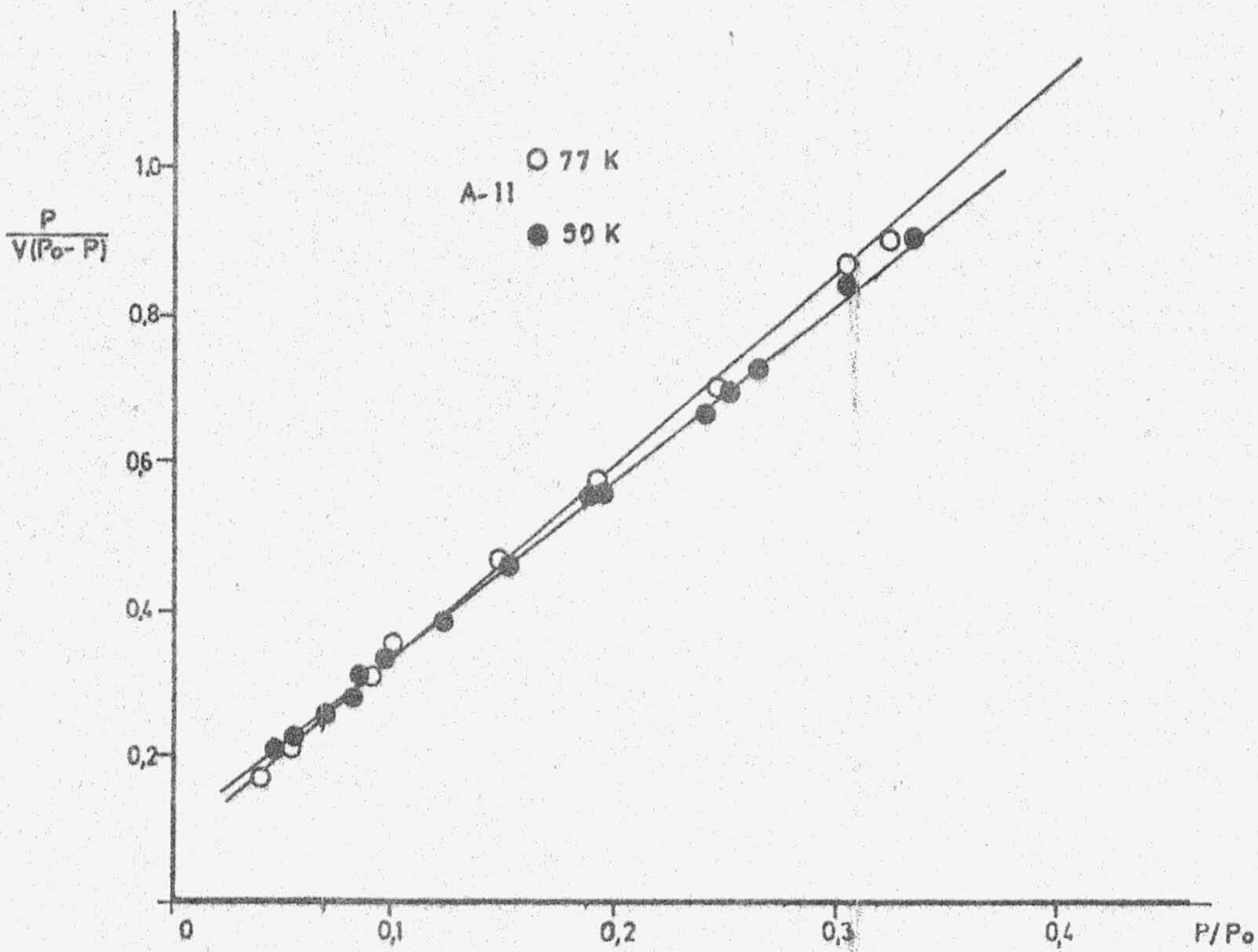
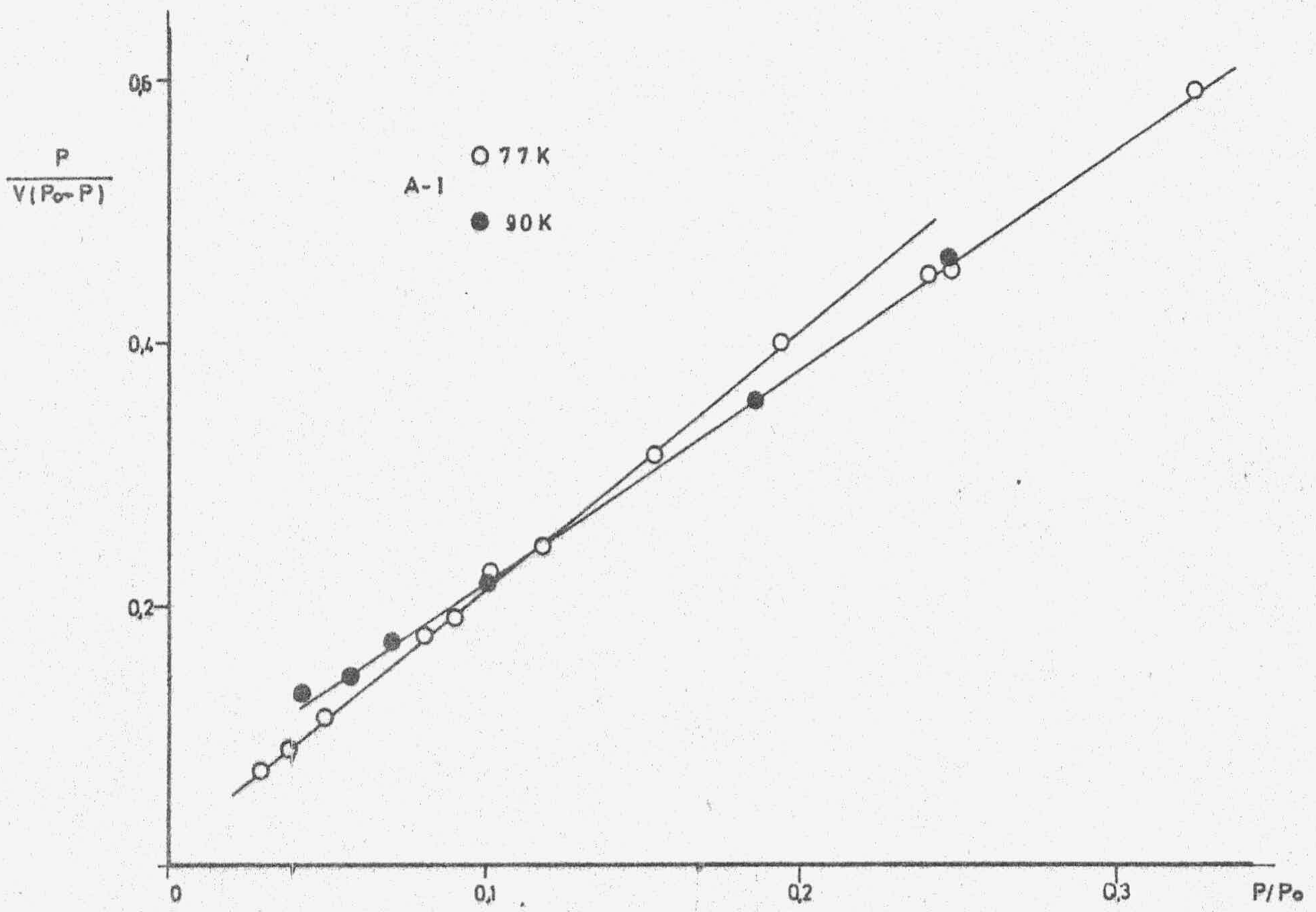


FIGURA 4.8.- Método B.E.T. aplicado a las isotermas de adsorción de Ar a 77 y 90K (muestras A-I y A-II)

## B.- METODO DE DUBININ-RADUSHKEVICH

Este método, propuesto por Dubinin y Radushkevich (DR), se basa en la teoría potencial de Polanyi (89) y se aplica a sólidos microporosos. La ecuación es de la forma siguiente (90):

$$\log V = \log V_0 - D \log^2 (P_0 / P)$$

donde :

$$D = 2.303 KR^2T^2/B^2$$

$V_0$  = Volumen de microporos del adsorbente.

K y B son constantes características del adsorbente y del adsorbato.

Los demás términos tienen el mismo significado que en la ecuación de B.E.T.

Al representar  $\log V$  en función de  $\log^2 (P_0/P)$ , resulta una línea recta, cuya pendiente es "D". Este término, según Dubinin y col. (90), nos daría una medida del diámetro medio (tamaño) de los microporos del adsorbente.

Nosotros tomamos  $V_0$  como valor de la capacidad de la monocapa, tal como se ha podido comprobar en trabajos anteriores (71).

Los resultados obtenidos al aplicar este método a los datos de adsorción de  $N_2$  a 77 y 90K se muestran en las Figuras 4.9 (grafito pirolítico y su compuesto de intercalación de 1ª etapa) 4.10 (compuestos de intercalación de 1ª y 2ª etapa del grafito mineralógico Degussa), 4.11 (grafito artificial Siemens y sus compuestos de intercalación) y 4.12 (compuestos de intercalación de 1ª y 2ª etapa del grafito artificial Acheson). Las correspondientes a la

adsorción de Ar, se exponen en las Figuras 4.13 (grafito pirolítico y su compuesto de intercalación de 1ª etapa), 4.14 (compuestos de intercalación de 1ª y 2ª etapa del grafito mineral de Degussa), 4.15 (grafito artificial Siemens y sus compuestos de intercalación) y 4.16 (compuestos de intercalación de 1ª y 2ª etapa del grafito artificial Acheson).

### C.- METODO DEL PUNTO DE CRUCE

Se ha puesto de manifiesto en varios trabajos realizados en este Departamento (51)(52)(55)(56)(49), cómo al representar dos isothermas de adsorción de un mismo adsorbato a dos temperaturas próximas y en función de la presión relativa de equilibrio ( $P/P_0$ ), éstas se cruzan. Este hecho se ha encontrado fundamentalmente en adsorbentes con elevada homogeneidad superficial. Se han calculado en los citados trabajos anteriores, las superficies específicas de estos adsorbentes, utilizando como valor de la capacidad de la monocapa,  $V_m$ , la cantidad de gas adsorbido correspondiente a este punto de cruce de las isothermas.

---

Como resultado de aplicar los tres métodos expuestos anteriormente a las isothermas de adsorción de cada muestra  $N_2$  y Ar, ambos a 77 y 90K) hemos podido calcular los valores  $V_m$  (capacidad de la monocapa), los cuales se exponen en las Tablas 4.2 y 4.3 (grafitos), 4.4 y 4.5 (compuestos de intercalación grafito- $CdCl_2$  de 1ª etapa), 4.6 y 4.7 (compuestos de intercalación grafito- $CdCl_2$  de 2ª etapa).

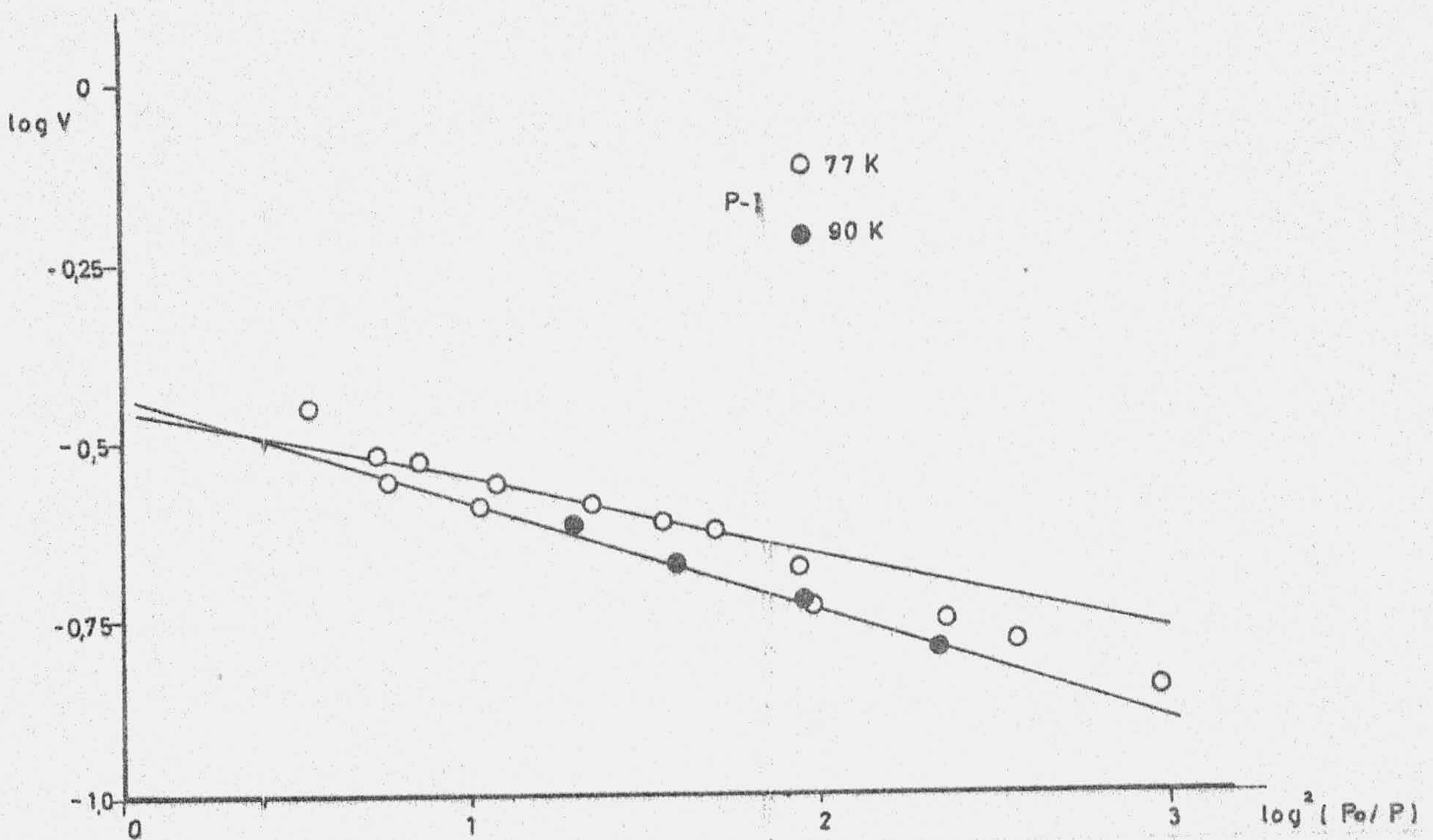
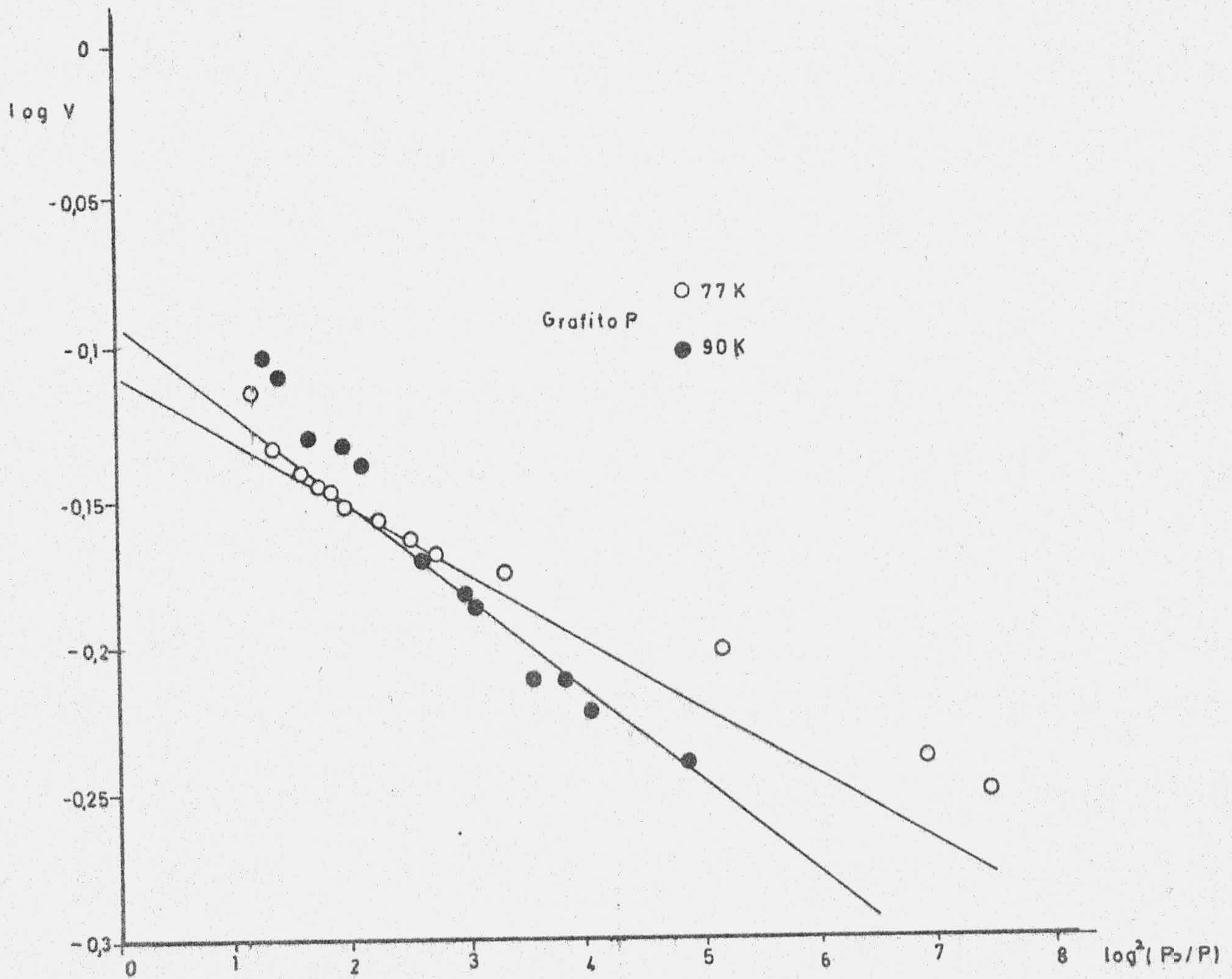


FIGURA 4.9.- Método D-R aplicado a las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 y 90K (muestras de grafito P y P-1)

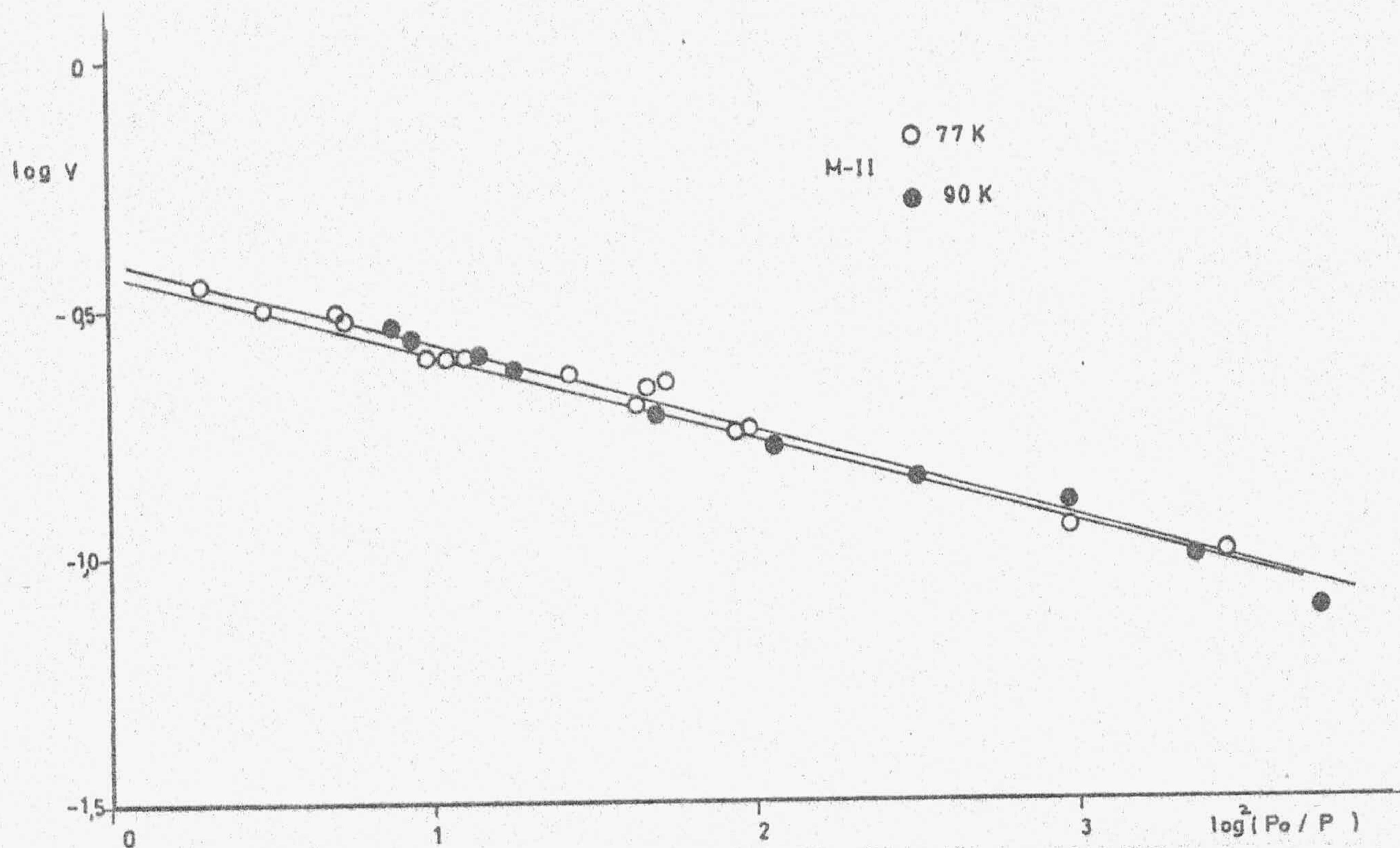
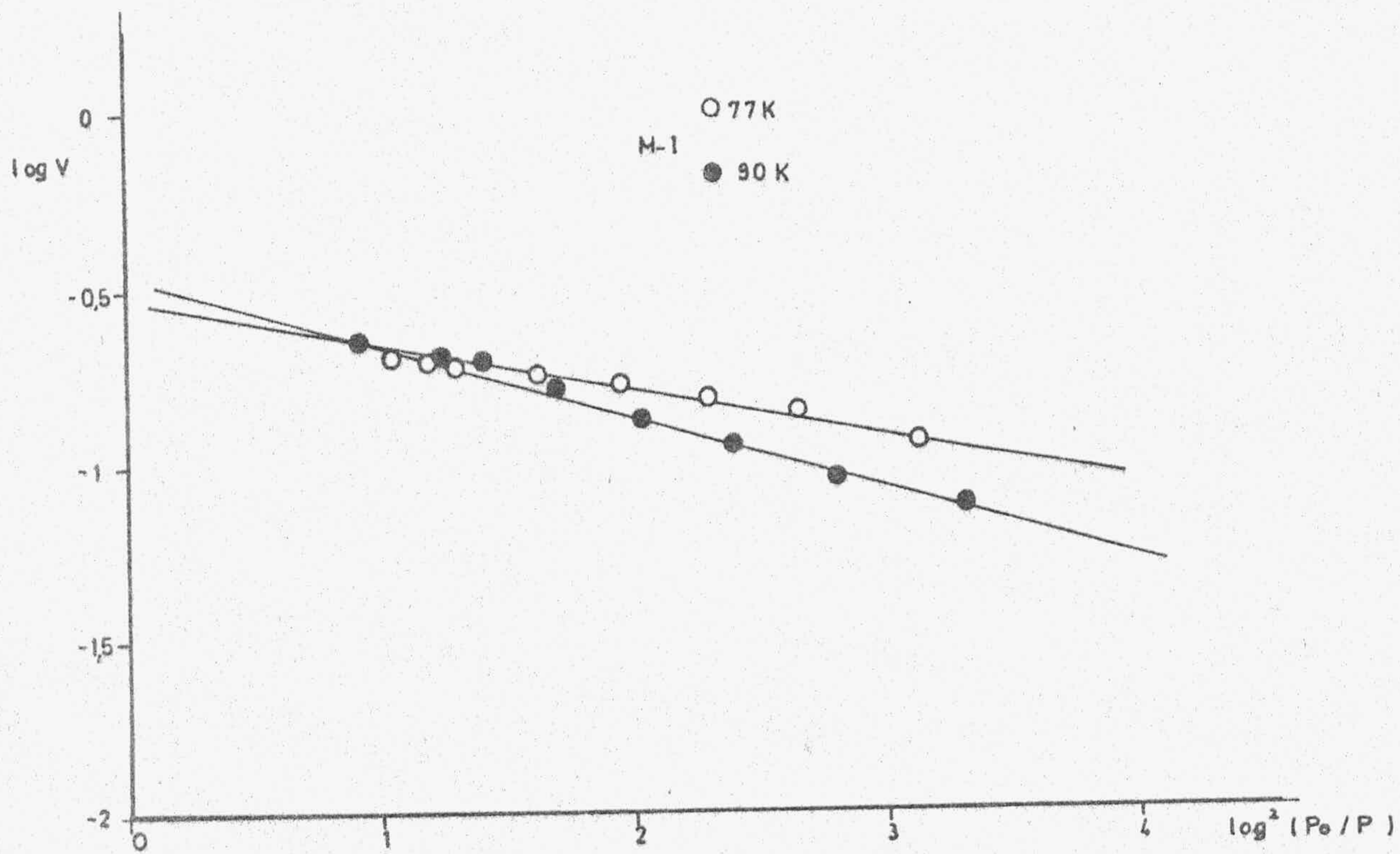


FIGURA 4.10.- Método D-R aplicado a las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 y 90K (muestras M-I y M-II)

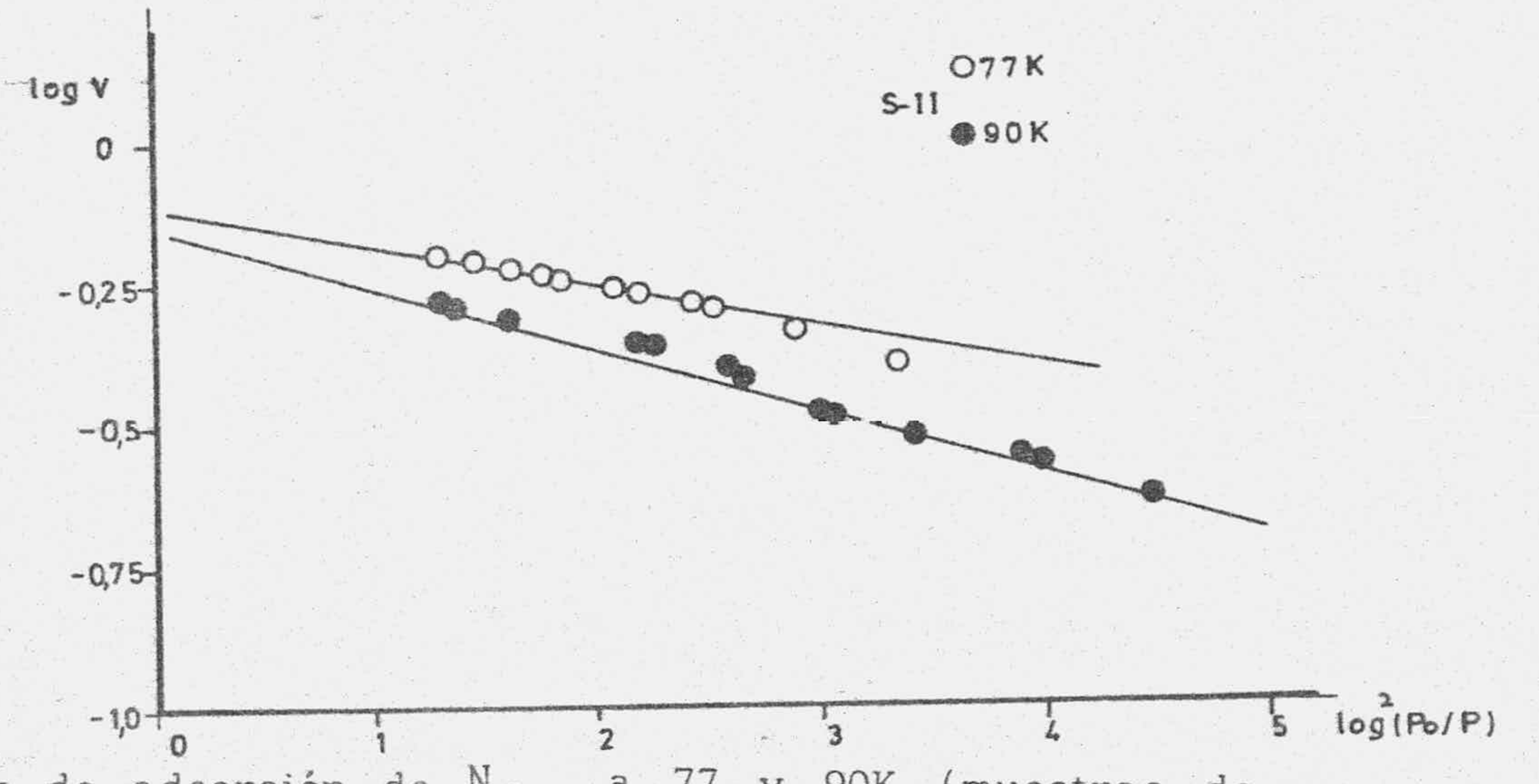
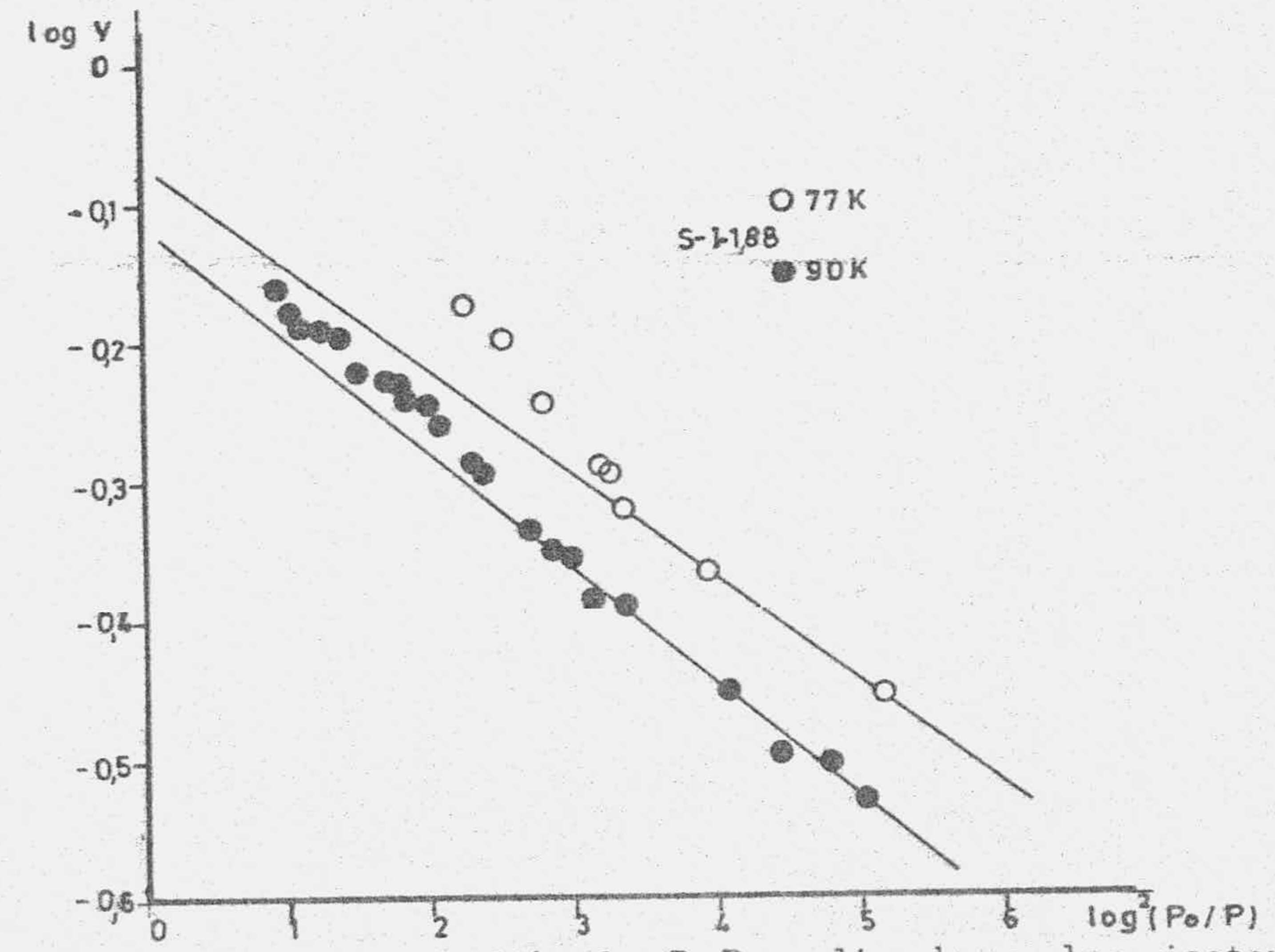
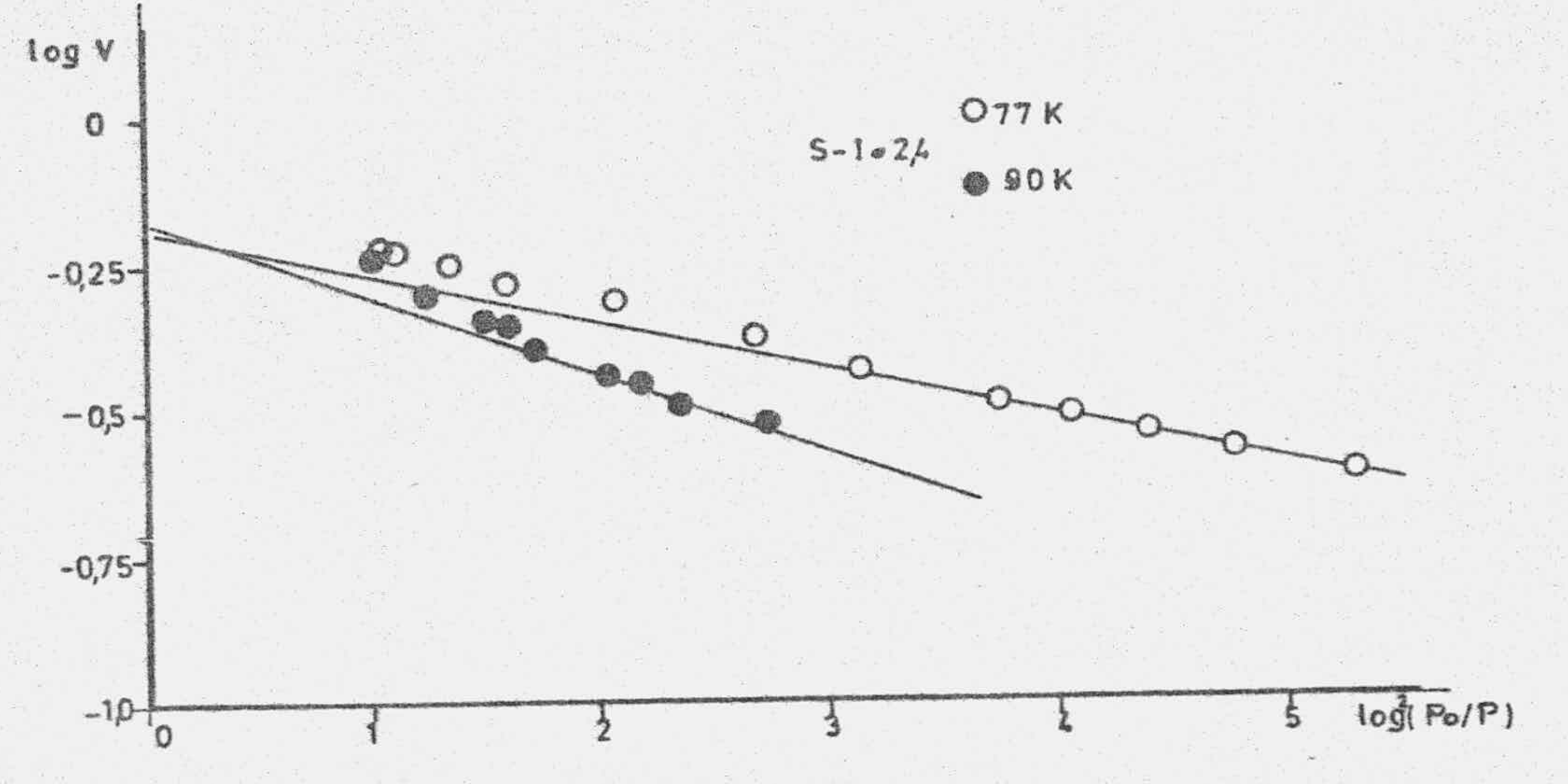
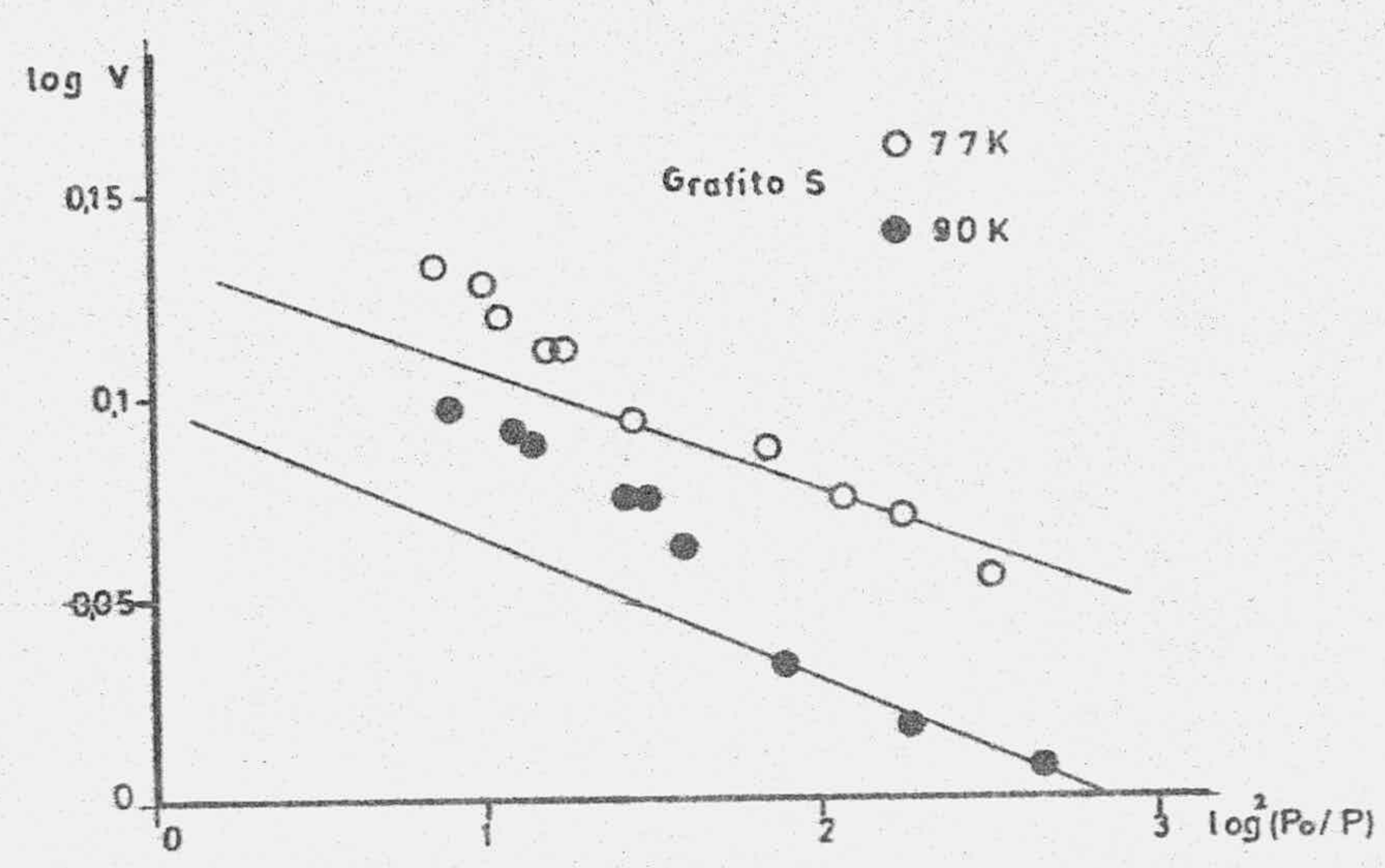


FIGURA 4.11.- Método D-R aplicado a las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 y 90K (muestras de grafito S, S-I-2,4, S-I-1,88 y S-II)

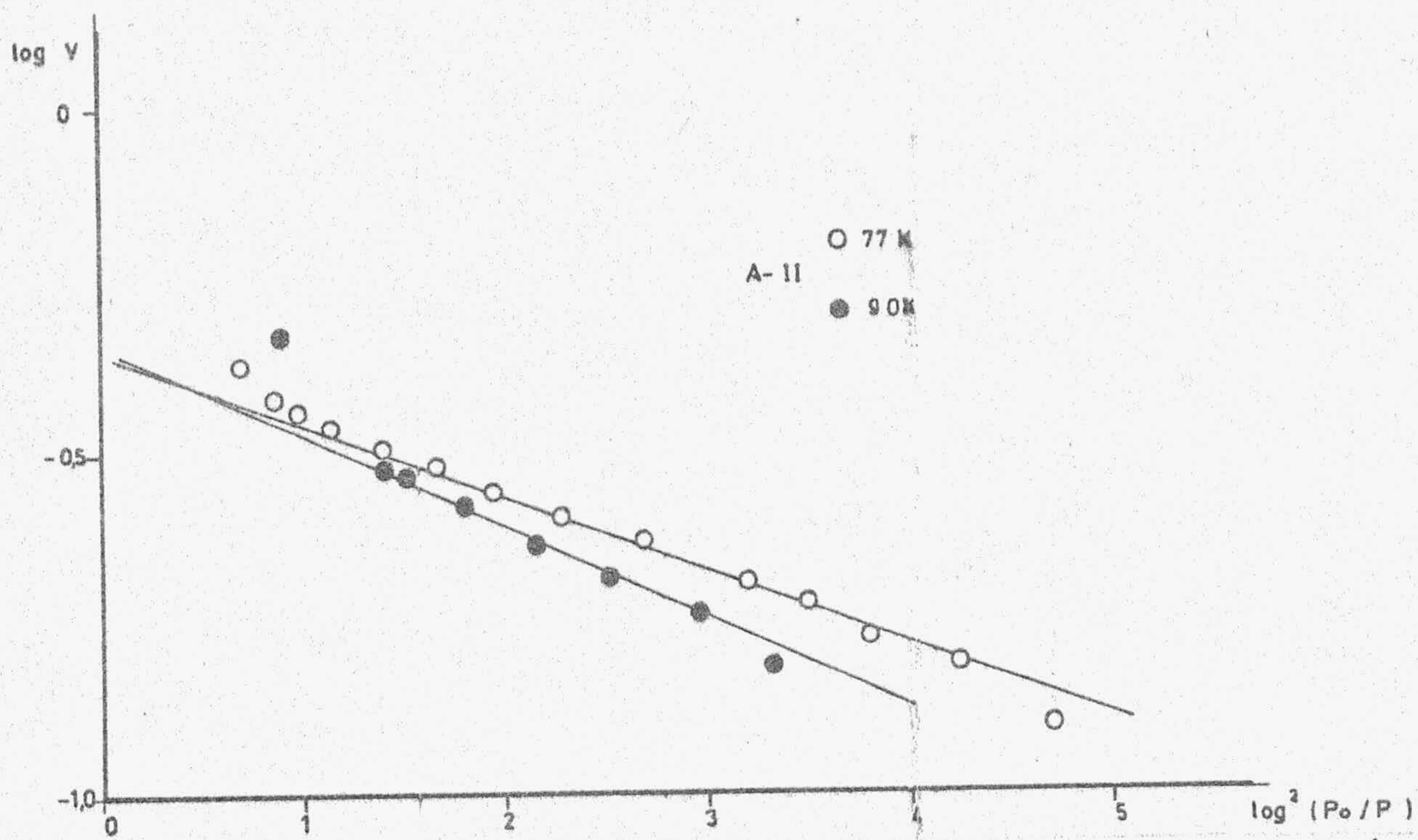
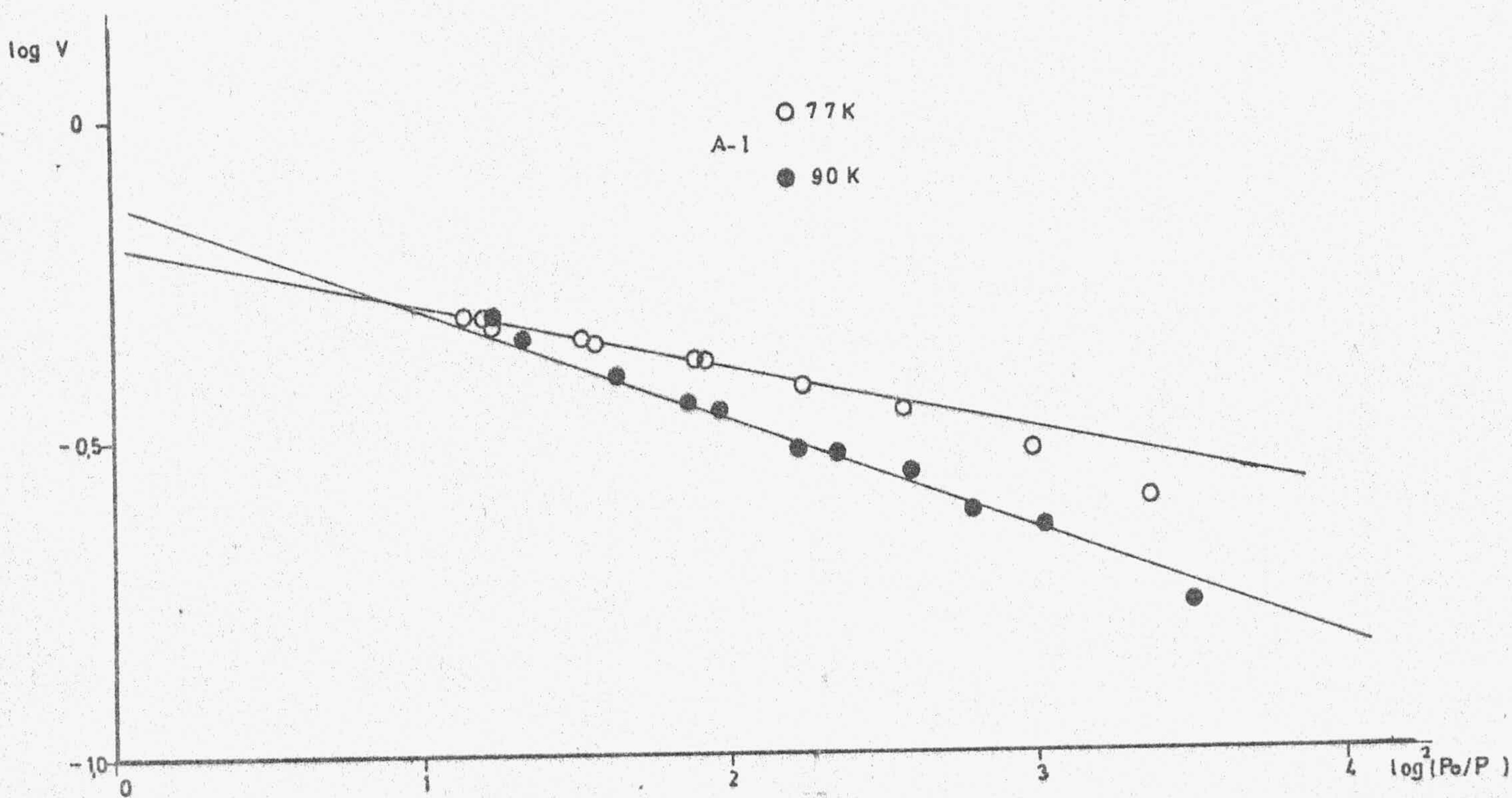


FIGURA 4.12.- Método D-R aplicado a las isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77 y 90K (muestras A-I y A-II)



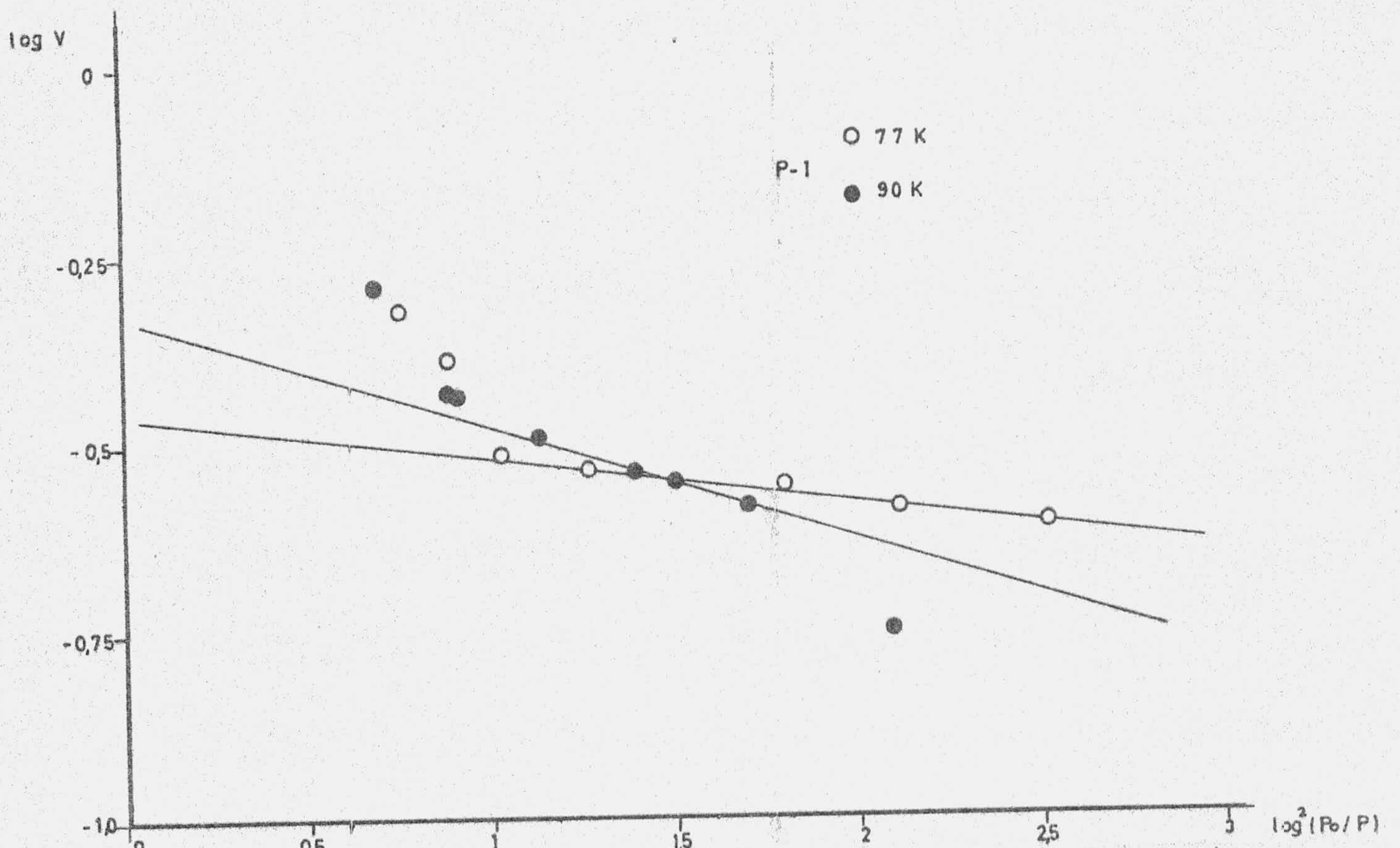
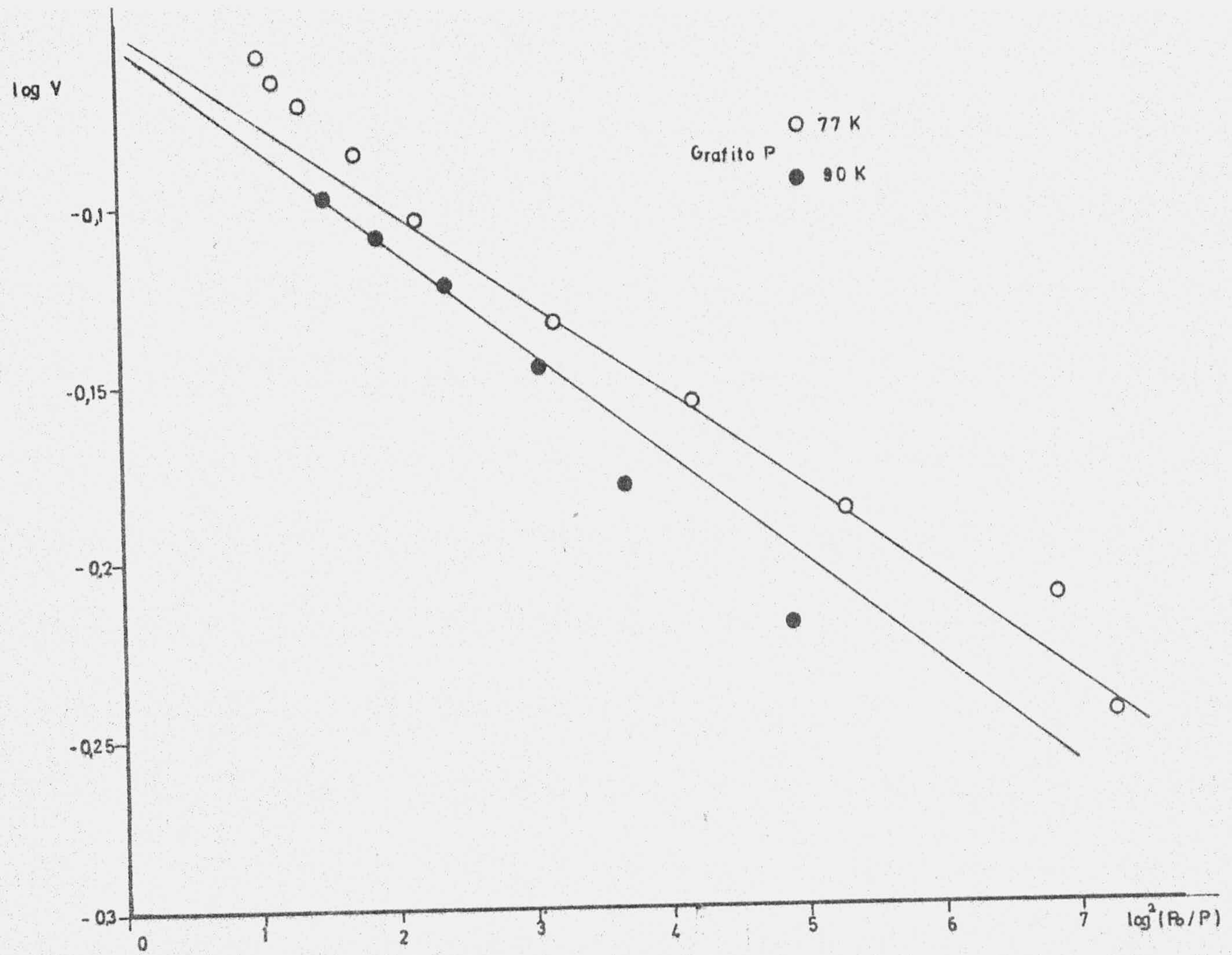


FIGURA 4.13.- Método D-R aplicado a las isotermas de adsorción de Ar a 77 y 90K (muestras de grafito P y P-1)

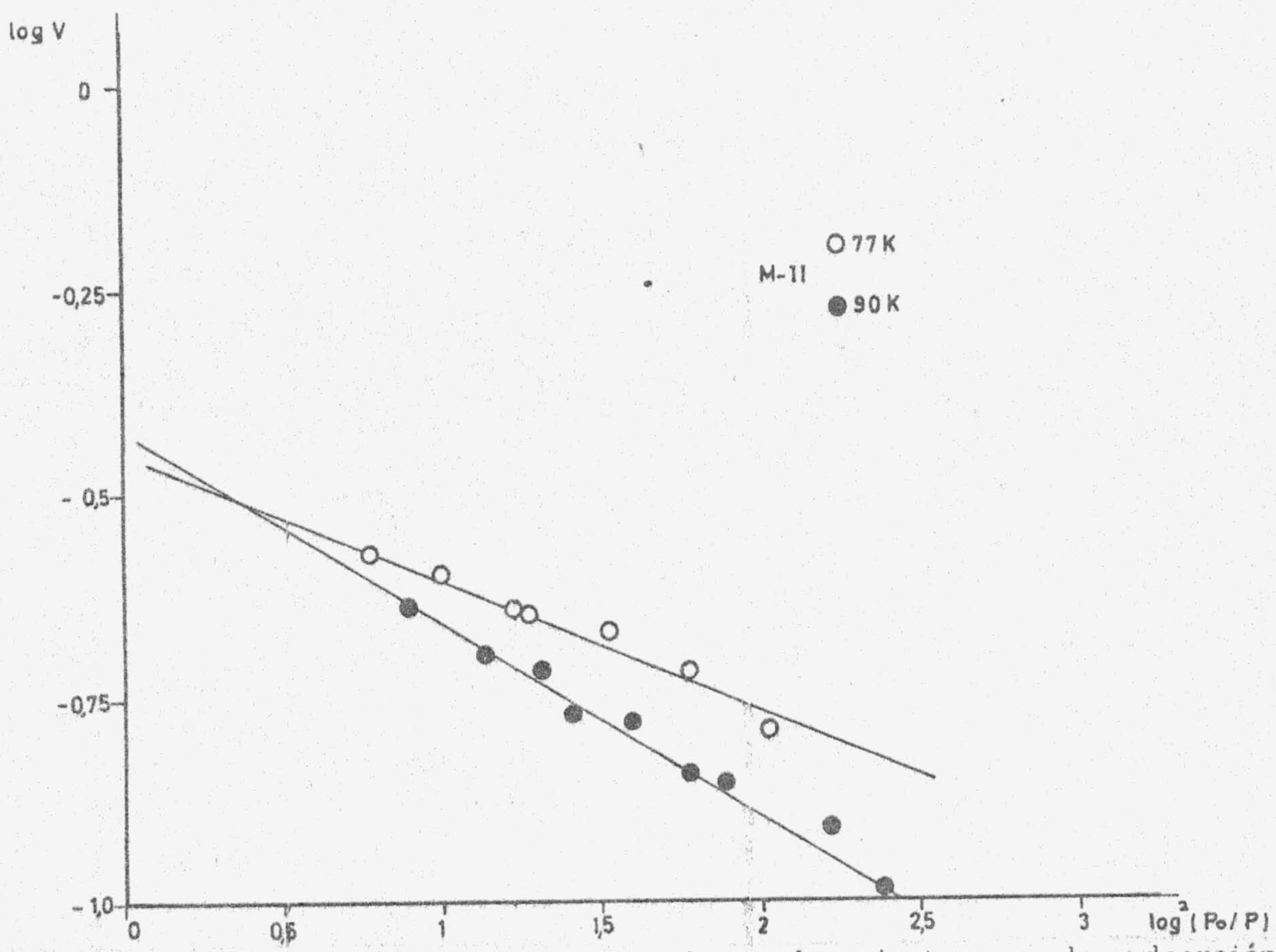
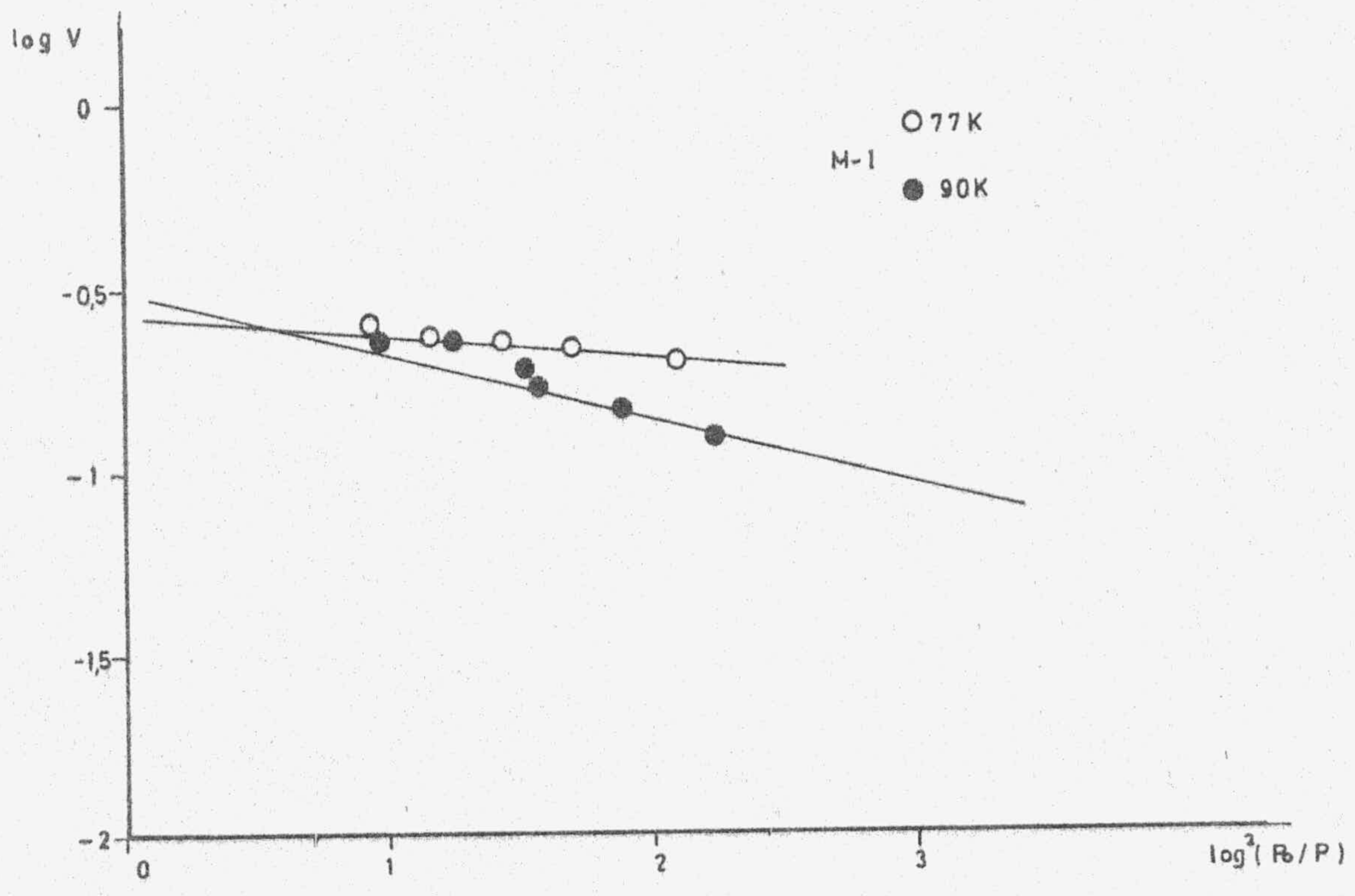


FIGURA 4.14.- Método D-R aplicado a las isotermas de adsorción de Ar a 77 y 90K (muestras M-I y M-II)

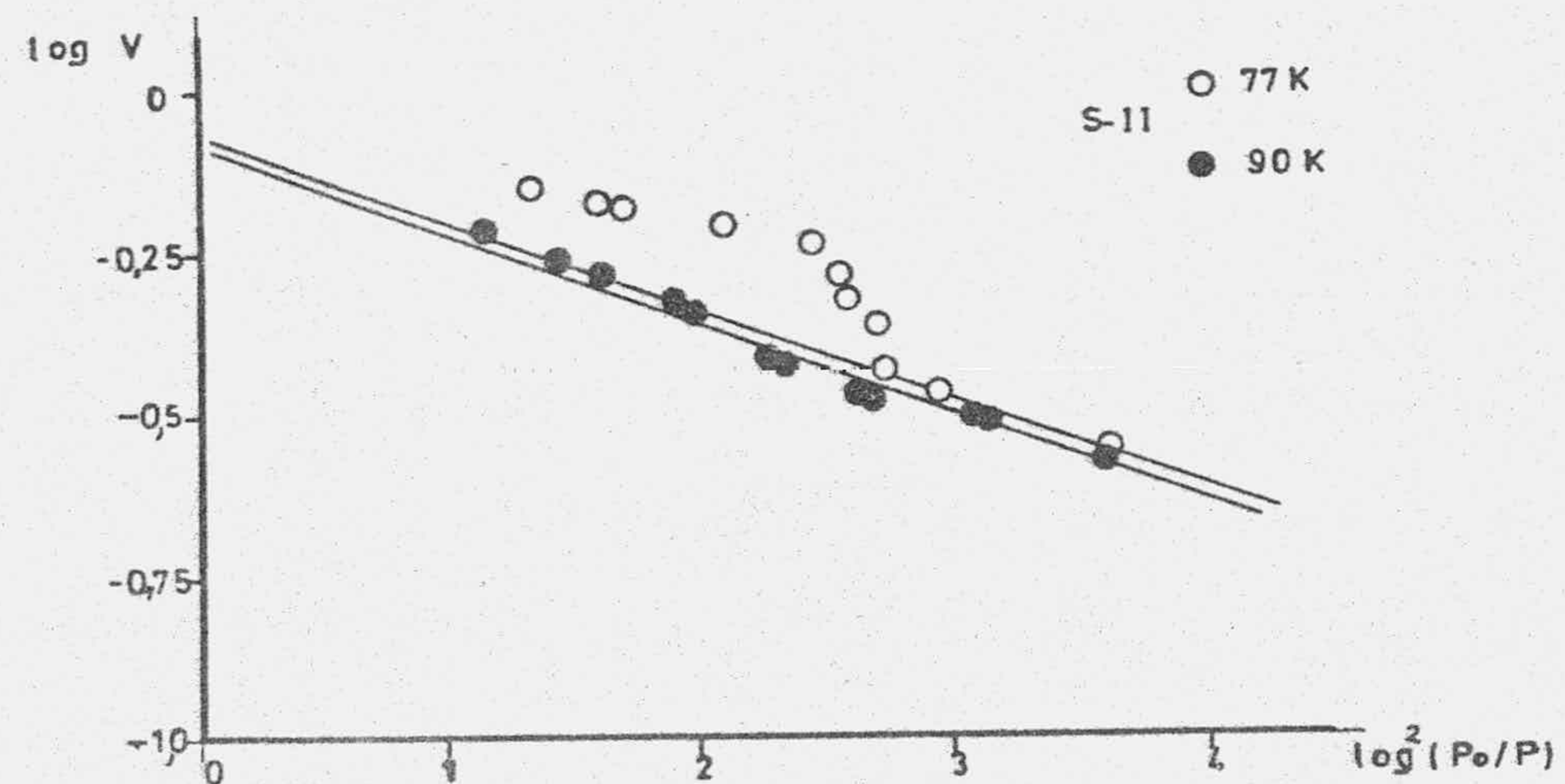
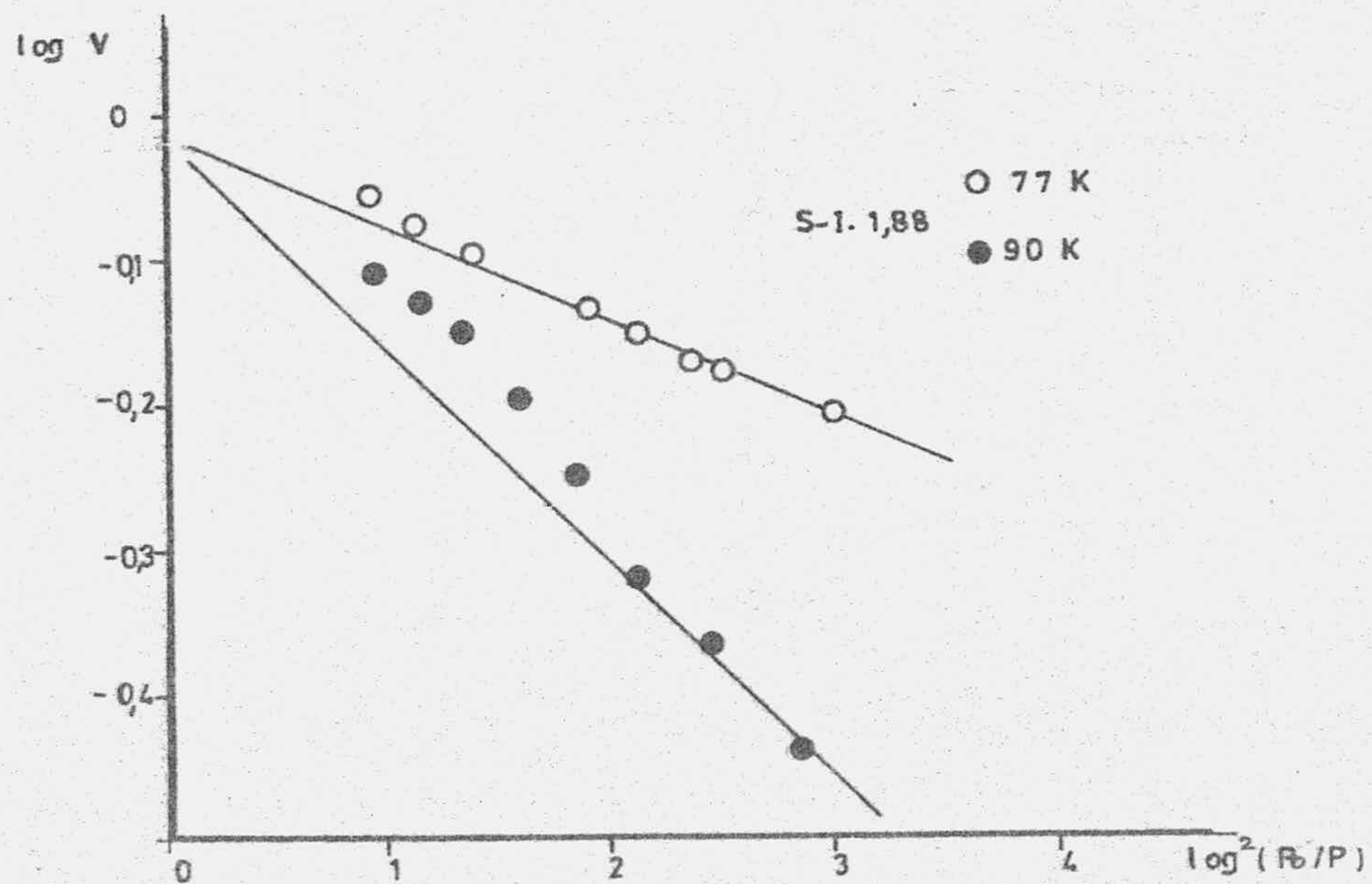
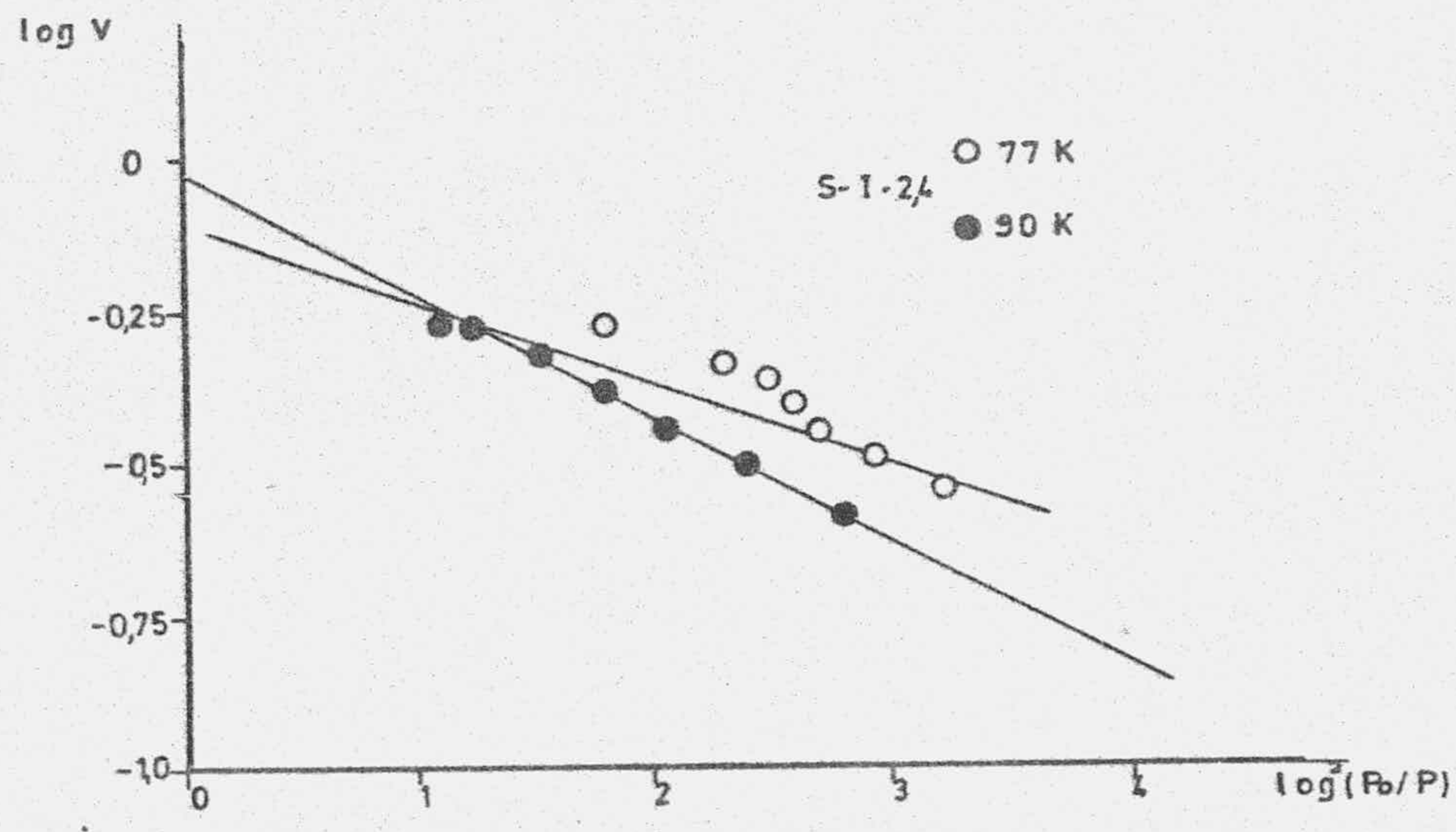
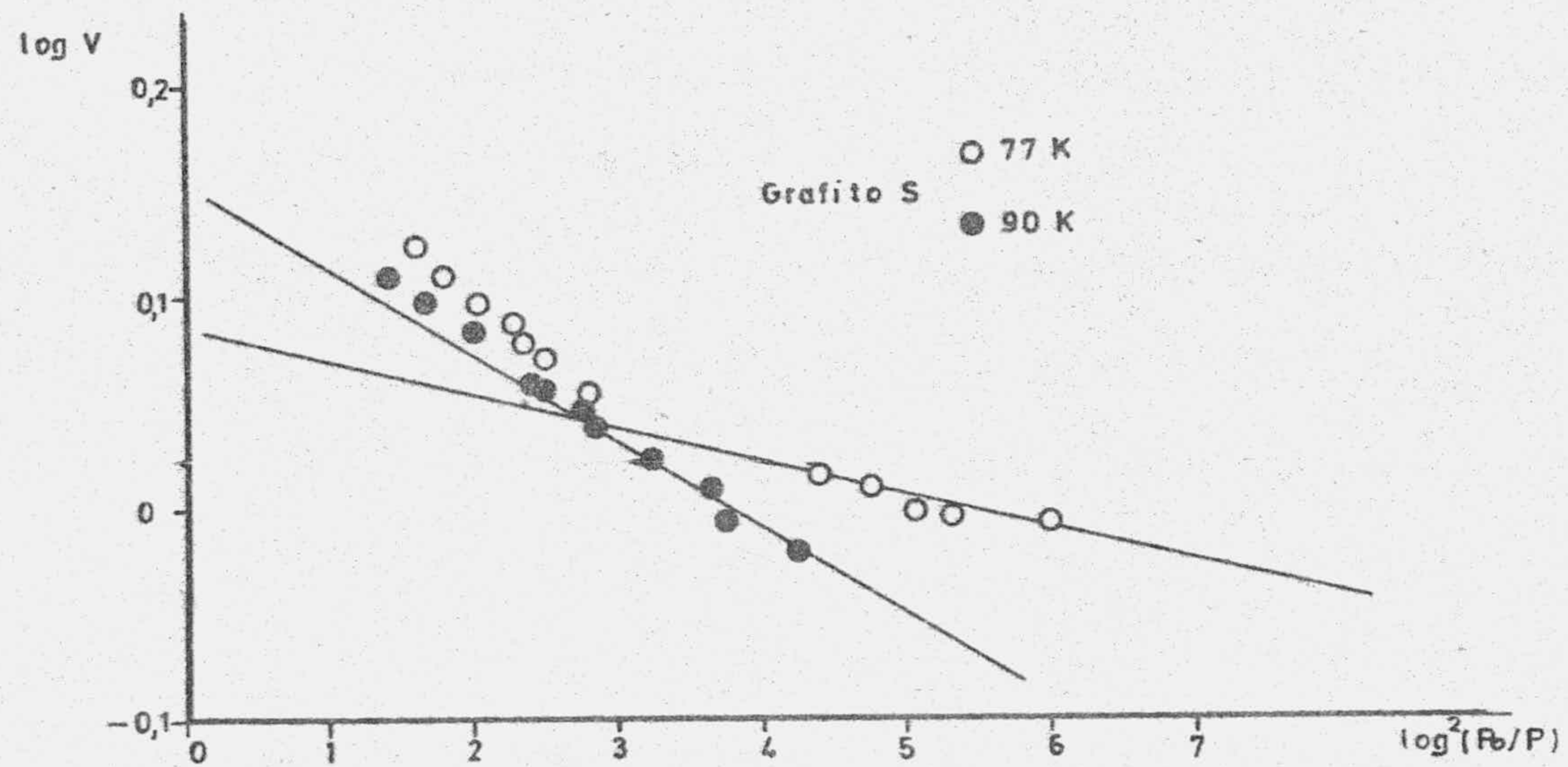


FIGURA 4.15.- Método D-R aplicado a las isotermas de adsorción de Ar a 77 y 90K (muestras de grafito S, S-1-2,4, S-1-1,88 y S-11)

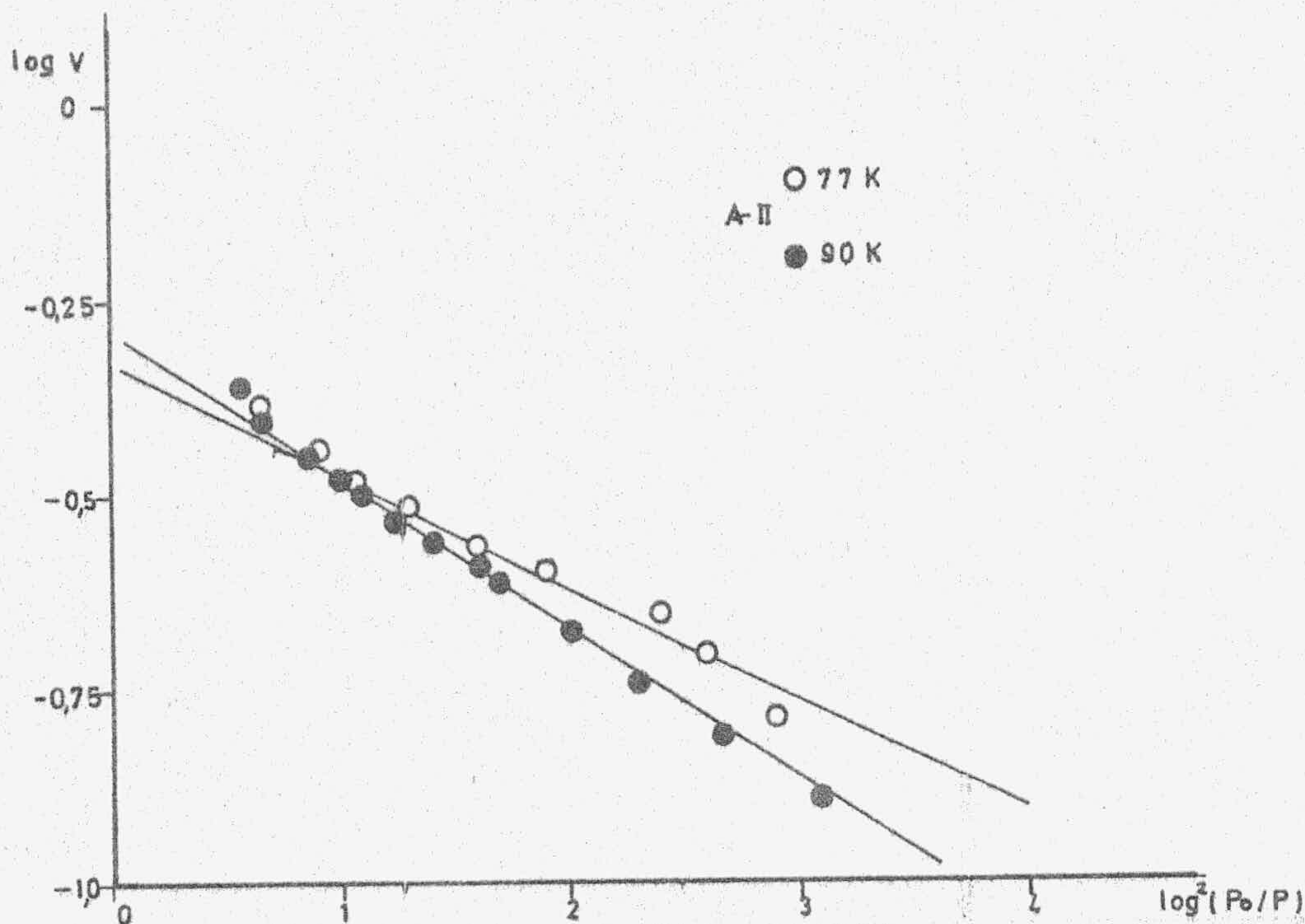
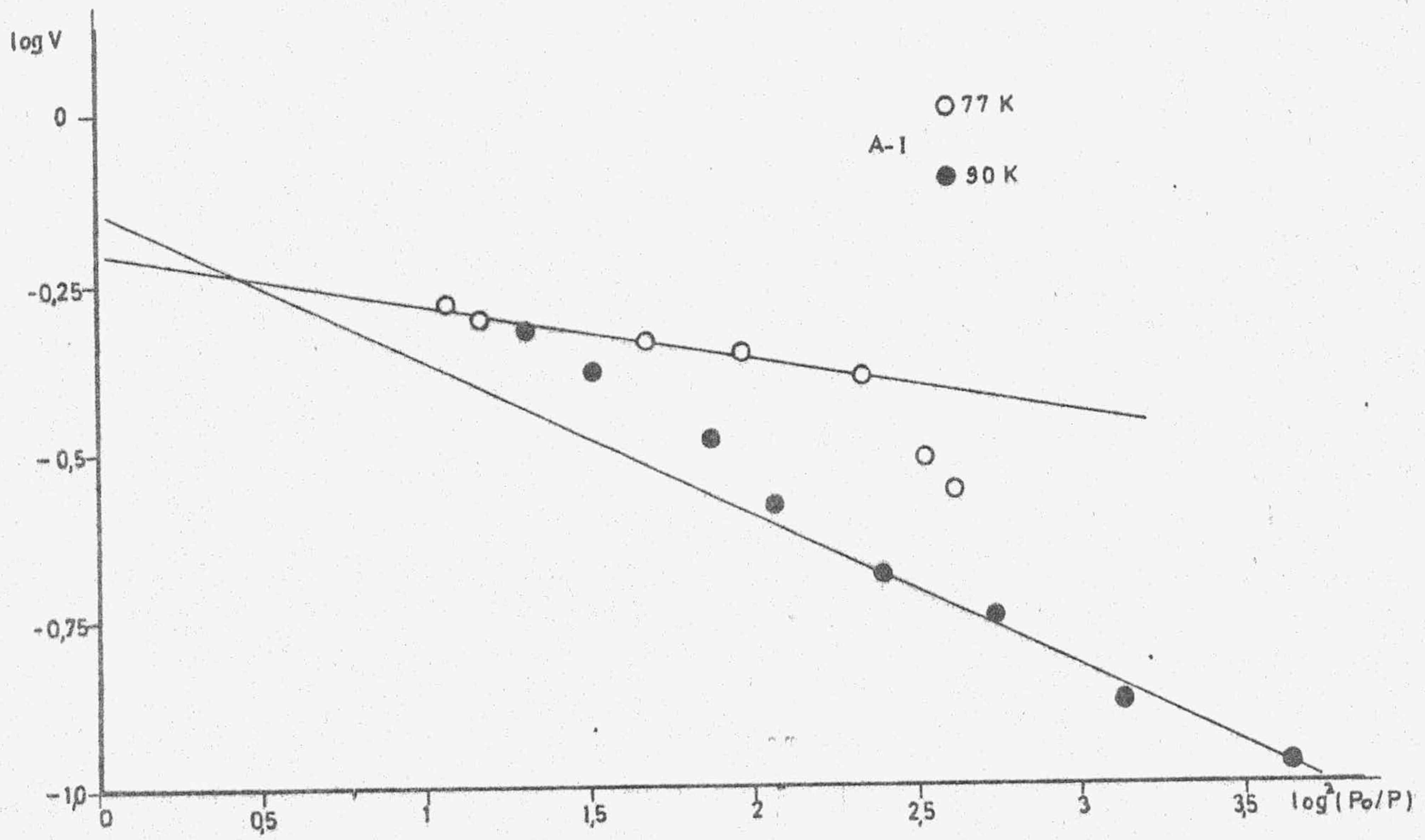


FIGURA 4.16.- Método D-R aplicado a las isotermas de adsorción de Ar a 77 y 90K (muestras A-I y A-II)

TABLA 4.2

VALORES DE LA CAPACIDAD DE LA MONOCAPA ( $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ ) CORRESPONDIENTES A LAS MUESTRAS DE LOS GRAFITOS (ADSORCION DE  $\text{N}_2$  A 77 Y 90K)

Muestra	B.E.T. ( $V_m$ )		D.R. ( $V_o$ )		Punto de cruce
	77K	90K	77K	90K	
Grafito P	0'73	0'85	0'78	0'84	0'71
Grafito M*	0'82	0'79	0'89	0'91	-
Grafito S	1'27	1'20	1'36	1'26	1'35
Grafito A**	0'73	0'83	0'72	0'79	0'72

\*(59)

\*\* (55)

TABLA 4.3

VALORES DE LA CAPACIDAD DE LA MONOCAPA ( $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ ) CORRESPONDIENTE A LAS MUESTRAS DE GRAFITO PIROLITICO Y GRAFITO ARTIFICIAL SIEMENS (ADSORCION DE  $\text{Ar}$  A 77K Y 90K)

Muestra	B.E.T. ( $V_m$ )		D.R. ( $V_o$ )		Punto de cruce
	77K	90K	77K	90K	
Grafito P	0'80	0'86	0'86	0'88	0'90
Grafito M*	0'91	0'87	0'96	0'94	-
Grafito S	1'44	1'39	1'77	1'43	1'80
Grafito A**	0'75	0'81	0'83	0'82	0'85

\*(59)

\*\* (55)

TABLA 4.4

VALORES DE LA CAPACIDAD DE LA MONOCAPA ( $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ ) CORRESPONDIENTE A LAS MUESTRAS DE INTERCALACION GRAFITO -  $\text{CdCl}_2$  DE 1ª ETAPA (ADSORCION DE  $\text{N}_2$  A 77 Y 90K)

Muestra	B.E.T. ( $V_m$ )		D-R ( $V_o$ )		Punto de cruce
	77K	90K	77K	90K	
P-I	0'32	0'32	0'36	0'38	0'33
M-I	0'19	0'27	0'30	0'34	0'20
S-I-2'4	0'63	0'67	0'65	0'69	-
S-I-1'88	0'79	0'71	0'81	0'87	-
A-I	0'51	0'66	0'64	0'74	0'51

TABLA 4.5

VALORES DE LA CAPACIDAD DE LA MONOCAPA ( $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ ) CORRESPONDIENTE A LAS MUESTRAS DE INTERCALACION GRAFITO -  $\text{CdCl}_2$  DE 1ª ETAPA (ADSORCION DE Ar A 77 Y 90K)

Muestra	B.E.T. ( $V_m$ )		D-R ( $V_o$ )		Punto de cruce
	77K	90K	77K	90K	
P-I	0'27	0'30	0'34	0'46	0'28
M-I	0'22	0'25	0'27	0'30	0'25
S-I-2'4	0'63	0'63	0'77	0'75	-
S-I-1'88	0'86	0'80	0'96	0'97	-
A-I	0'50	0'52	0'62	0'72	0'56

TABLA 4.6

VALORES DE LA CAPACIDAD DE LA MONOCAPA ( $\text{ml.g}^{-1}$ ) CORRESPONDIENTE A LAS MUESTRAS DE INTERCALACION DE 2ª ETAPA (ADSORCION DE  $\text{N}_2$  A 77 Y 90K)

Muestra	B.E.T. ( $V_m$ )		D-R ( $V_o$ )		Punto de cruce
	77K	90K	77K	90K	
M-II	0'27	0'33	0'39	0'37	0'28
S-II	0'66	0'67	0'75	0'70	0'74
A-II	0'41	0'44	0'45	0'45	0'40

TABLA 4.7

VALORES DE LA CAPACIDAD DE LA MONOCAPA ( $\text{ml.g}^{-1}$ ) CORRESPONDIENTE A LAS MUESTRAS DE INTERCALACION GRAFITO -  $\text{CdCl}_2$  DE 2ª ETAPA (ADSORCION DE Ar A 77 Y 90K)

Muestra	B.E.T. ( $V_m$ )		D-R ( $V_o$ )		Punto de cruce
	77K	90K	77K	90K	
M-II	0'26	0'31	0'35	0'37	0'31
S-II	0'69	0'79	0'86	0'80	0'78
A-II	0'39	0'41	0'47	0'50	0'41

Se han obtenido también los valores de las constantes "C" (BET) y "D" (D-R), que se han podido calcular al aplicar estos métodos a las isotermas de adsorción. Estos valores se incluyen en las Tablas 4.8 (grafitos), 4.9 (compuestos de intercalación grafito-CdCl<sub>2</sub> de 1ª etapa) y 4.10 (compuestos de intercalación grafito-CdCl<sub>2</sub> 2ª etapa)

Una vez obtenidos los valores V<sub>m</sub> para cada una de las muestras, se ha procedido a calcular las correspondientes superficies específicas (91), las cuales se incluyen en las Tablas 4.11 y 4.12 (grafitos), 4.13 y 4.14 (compuestos de intercalación de 1ª etapa), 4.15 y 4.16 (compuestos de intercalación de 2ª etapa).

#### D.- METODO "t" DE LIPPENS Y DE BOER

Para detectar la presencia de microporos y al mismo tiempo, poder calcular el área correspondiente a los mesoporos, hemos utilizado el llamado método "t" de Lippens y de Boer (92) (93), ya que al aplicar la ecuación de B.E.T. no se puede apreciar por separado la superficie correspondiente a la zona de meso y microporos.

Shull (94) fué el primero que demostró que representando el número de capas estadísticas ( $n = V_a/V_m$ ), en vez del volumen de gas adsorbido, en función de la presión relativa de equilibrio, para la adsorción de N<sub>2</sub>, se puede describir la región de la multicapa por una sola curva.

También al utilizar esta relación empírica, desarrolló una curva en la que se representaba el espesor estadístico,  $\underline{t}$ , de la capa de nitrógeno como una función de la presión relativa.

En base a esta teoría, otros investigadores como Cranston e Inkley (95), Pierce (96) y Lippens y de Boer (97) dieron



TABLA 4.8

VALORES DE LOS PARAMETROS  $\underline{C}$  (B.E.T.) Y  $\underline{D}$  (D-R) PARA LAS DIFERENTES MUESTRAS DE GRAFITO (ADSORCION DE  $N_2$  Y Ar A 77 Y 90K)

Muestra	Nitrógeno				Argon			
	C		D		C		D	
	77K	90K	77K	90K	77K	90K	77K	90K
Grafito P	190	115	0'023	0'031	225	58	0'026	0'036
Grafito M*	611	519	0'030	0'040	922	298	0'020	0'040
Grafito S	199	181	0'030	0'035	239	111	0'020	0'040
Grafito A **	154	51	0'020	0'040	278	71	0'030	0'030

\* (59)

\*\* (55)

TABLA 4.9

VALORES DE LOS PARAMETROS  $\underline{C}$  (B.E.T.) Y  $\underline{D}$  (D-R) PARA LAS MUESTRAS DE INTERCALACION DE 1ª ETAPA (ADSORCION DE  $N_2$  Y Ar A 77 Y 90K)

Muestra	Nitrógeno				Argon			
	C		D		C		D	
	77K	90K	77K	90K	77K	90K	77K	90K
P-I	45	39	0'110	0'150	97	41	0'060	0'150
M-I	79	22	0'180	0'200	190	72	0'065	0'180
S-I-2'4	58	32	0'085	0'130	51	39	0'130	0'190
S-I-1'88	126	71	0'074	0'080	132	63	0'070	0'075
A-I	65	23	0'100	0'100	80	77	0'080	0'140

TABLA 4.10

VALORES DE LOS PARAMETROS  $C$  (B.E.T.) Y  $D$  (D-R) PARA LAS MUESTRAS DE INTERCALACION DE 2ª ETAPA (ADSORCION DE  $N_2$  Y Ar A 77 Y 90K)

Muestra	Nitrógeno				Argon			
	C		D		C		D	
	77K	90K	77K	90K	77K	90K	77 K	90K
M-II	43	21	0'18	0'21	48	16	0'16	0'23
S-II	76	50	0'09	0'11	145	32	0'14	0'14
A-II	34	27	0'11	0'13	36	26	0'14	0'19

TABLA 4.11

VALORES DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) EN LAS DIFERENTES MUESTRAS DE GRAFITO (ADSORCION DE  $N_2$  A 77 Y 90K)

Muestra	B.E.T.		D-R		Punto de cruce	t
	77K	90K	77K	90K		
Grafito P	3'26	3'88	3'40	3'74	3'12	3'35
Grafito M*	3'57	3'59	3'87	4'16	-	3'63
Grafito S	5'53	5'48	5'92	5'76	6'24	5'42
Grafito A**	3'18	3'79	3'13	3'61	3'21	3'40

\* (59)

\*\* (55)

TABLA 4.12

VALORES DE LA SUPERFICIE ESPECIFICA ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) EN LAS DIFERENTES MUESTRAS DE GRAFITO (ADSORCION DE Ar a 77 Y 90K)

Muestra	B.E.T.		D-R		Punto de cruce
	77K	90K	77K	90K	
Grafito P	2'97	3'32	3'19	3'42	3'41
Grafito M*	3'37	3'36	3'56	3'64	-
Grafito S	5'34	5'38	6'57	5'53	6'62
Grafito A**	2'78	3'13	3'08	3'17	3'20

\* (59)

\*\* (55)

TABLA 4.13

VALORES DE LA SUPERFICIE ESPECIFICA ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) EN LAS MUESTRAS DE INTERCALACION GRAFITO- $CdCl_2$  DE 1ª ETAPA (ADSORCION DE  $N_2$  A 77 Y 90K)

Muestra	B.E.T.		D-R		Punto de cruce	$\alpha$	t
	77K	90K	77K	90K			
P-I	1'39	1'46	1'57	1'73	1'47	1'33	1'42
M-I	0'91	1'23	1'30	1'55	0'90	0'91	1'23
S-I-2'4	2'74	3'06	2'83	3'75	-	2'64	2'88
S-I-1'88	3'44	3'09	3'52	3'98	-	3'31	3'45
A-I	2'22	2'99	2'78	3'38	2'23	2'20	2'17

TABLA 4.14

VALORES DE LA SUPERFICIE ESPECIFICA ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) EN LAS MUESTRAS DE INTERCALACION GRAFITO -  $CdCl_2$  DE 1ª ETAPA (ADSORCION DE Ar A 77 y 90K)

Muestra	B.E.T.		D-R		Punto de cruce
	77K	90K	77K	90K	
P-I	1'01	1'16	1'29	1'78	1'06
M-I	0'82	0'97	1'00	1'37	0'95
S-I-2'4	2'34	2'44	2'86	2'90	-
S-I-1'88	3'19	3'10	3'56	3'75	-
A-I	1'86	2'01	2'29	3'38	2'12

TABLA 4.15

VALORES DE LA SUPERFICIE ESPECIFICA ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) EN LAS MUESTRAS DE INTERCALACION GRAFITO- $CdCl_2$  DE 2ª ETAPA (ADSORCION DE  $N_2$  A 77 Y 90K)

Muestra	B.E.T.		D-R		Punto de cruce	Método $\alpha$	Método t
	77K	90K	77K	90K			
M-II	1'17	1'50	1'69	1'67	1'25	1'13	1'24
S-II	2'87	3'06	3'26	3'20	3'30	2'78	3'09
A-II	1'83	2'14	1'96	2'06	1'74	1'62	1'77

TABLA 4.16

VALORES DE LA SUPERFICIE ESPECIFICA ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) EN LAS MUESTRAS DE INTERCALACION GRAFITO- $CdCl_2$  2ª ETAPA (ADSORCION DE Ar A 77 Y 90K)

Muestra	B.E.T.		D-R		Punto de cruce
	77K	90K	77K	90K	
M-II	0'96	1'20	1'30	1'43	1'17
S-II	2'56	3'06	3'19	3'10	2'99
A-II	1'48	1'59	1'74	1'94	1'55

a conocer unas curvas patrón, "n" o "t", relativas a la adsorción de  $N_2$ , existiendo diferencias entre unas y otras (98).

Hay dos condiciones importantes que hay que tener en cuenta a la hora de elegir la isoterma patrón. La primera de ellas es que esta isoterma patrón corresponda a una sustancia no porosa, químicamente similar a las sustancias objeto del estudio (99)(100). La otra condición de esta isoterma patrón es que el valor de "c", calculado por el método B.E.T., sea muy parecido a los de las isotermas que vamos a comparar con ella (101)(102).

Hay algunos investigadores (103) que no dan importancia a esta última condición, llegando a considerarla no necesaria y dándole prioridad a la primera.

En el presente trabajo se ha utilizado la isoterma standard de Lippens y de Boer (97) como patrón, comparandola con las obtenidas en nuestros compuestos.

Además de poder calcular la superficie de los adsorbentes aplicando el método  $t$ , podemos conocer otras características superficiales, tales como porosidad, homogeneidad superficial, etc. Por otra parte, este método nos proporciona información, en un amplio intervalo de presiones relativas ( $0.08 < P/P_0 < 0.9$ ), sobre cómo se ha desarrollado el proceso de adsorción.

Si representamos gráficamente  $n = (V_a/V_m)$  frente a  $P/P_0$  para cada muestra, obtenemos la curva  $n$ ; las curvas  $n$  obtenidas por nosotros se encuentran representadas en las Figuras 4.17 (grafito P y P-I), 4.18 (grafito M, M-I y M-II), 4.19 (grafito S, S-I-2'4, S-I-1'88 y S-II) y 4.20 (grafito A, A-I y A-II).

Junto con las curvas obtenidas por nosotros, hemos representado la curva  $\underline{n}$  correspondiente a la isoterma standard que hemos utilizado (la de Lippens y de Boer). También hemos representado en cada caso la curva  $\underline{n}$  del grafito de partida de los compuestos de intercalación, junto con la de éstos para tratar de obtener una mayor información acerca de estos compuestos al compararlos también con su grafito original.

Existe una relación entre  $n = V_a/V_m$  y  $\underline{t}$ , que viene representada en la forma :

$$t = 3'54 \cdot n \text{ (Å)}^{\circ}$$

Se han calculado los valores de "t", y para ello ha sido necesario suponer que la densidad de las capas adsorbidas es igual a la del líquido capilar condensado (en nuestro caso, la del nitrógeno líquido).

La expresión empleada para calcular "t" ha sido (97):

$$t = \frac{X}{S} 10^4 \text{ Å}^{\circ} = \left( \frac{M \cdot V_e}{22414} \right) \left( \frac{V_a}{S} \right) 10^4 \text{ Å}^{\circ}$$

Donde :

- X = Volumen adsorbido de adsorbato líquido (ml)
- S = Superficie específica del adsorbente ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
- M = Peso molecular del adsorbato.
- $V_e$  = Volumen específico del adsorbato ( $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ ).
- $V_a$  = Volumen adsorbido ( $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ , en CNPT).

Para aplicar esta ecuación, cuando el adsorbato sea  $\text{N}_2$ , ésta quedará de la forma siguiente (97) :

$$t = 15'47 \cdot (V_a/S) \text{ Å}^{\circ}$$

El valor de la superficie específica,  $S$ , que se emplea, es el que obtenemos al aplicarle el método de B.E.T. a la isoterma de la sustancia patrón, debido a que el sólido no es poroso y los valores que obtenemos de B.E.T., en este caso, se consideran aceptables.

Si representamos la cantidad de gas adsorbido (en C.N.P.T.) en función de los valores correspondientes de  $t$ , obtendremos una línea recta que pasa por el origen y cuya pendiente sería igual a  $S/0.1547$ . A partir de dicha pendiente se puede obtener el valor de la superficie específica de la muestra. Pero esto corresponde, en teoría, al caso de una sustancia no porosa; en la práctica, no se obtiene una línea recta, sino que ésta experimenta algunos cambios de pendiente que nos indican la diferencia existente entre nuestra muestra objeto de estudio y la sustancia patrón no porosa.

Al aplicar el método "t", representando los valores de los volúmenes de gas adsorbido por la muestra en función de los valores de "t" de la standard de Lippens y de Boer, se obtienen las Figuras 4.21 (grafito P y P-I), 4.22 (grafito M, M-I y M-II), 4.23 (grafito S), 4.24 (S-I-2'4, S-I-1'88 y S-II) y 4'25 (grafito A, A-I y A-II).

#### E.- METODO "α" DE SING

En este método, Sing (104)(105) representa la fracción  $V/V_a$  en función de  $P/P_0$ , siendo  $V_a$  igual al volumen de gas adsorbido por la muestra cuando la presión relativa de equilibrio alcanza el valor de 0'4, quedando dicha fracción como  $V/V_{0.4}$ , a la que llama  $\alpha$ . De esta forma obtenemos las llamadas curvas  $\alpha$ , que son similares a las curvas  $n$  que obtuvimos aplicando el método "t".



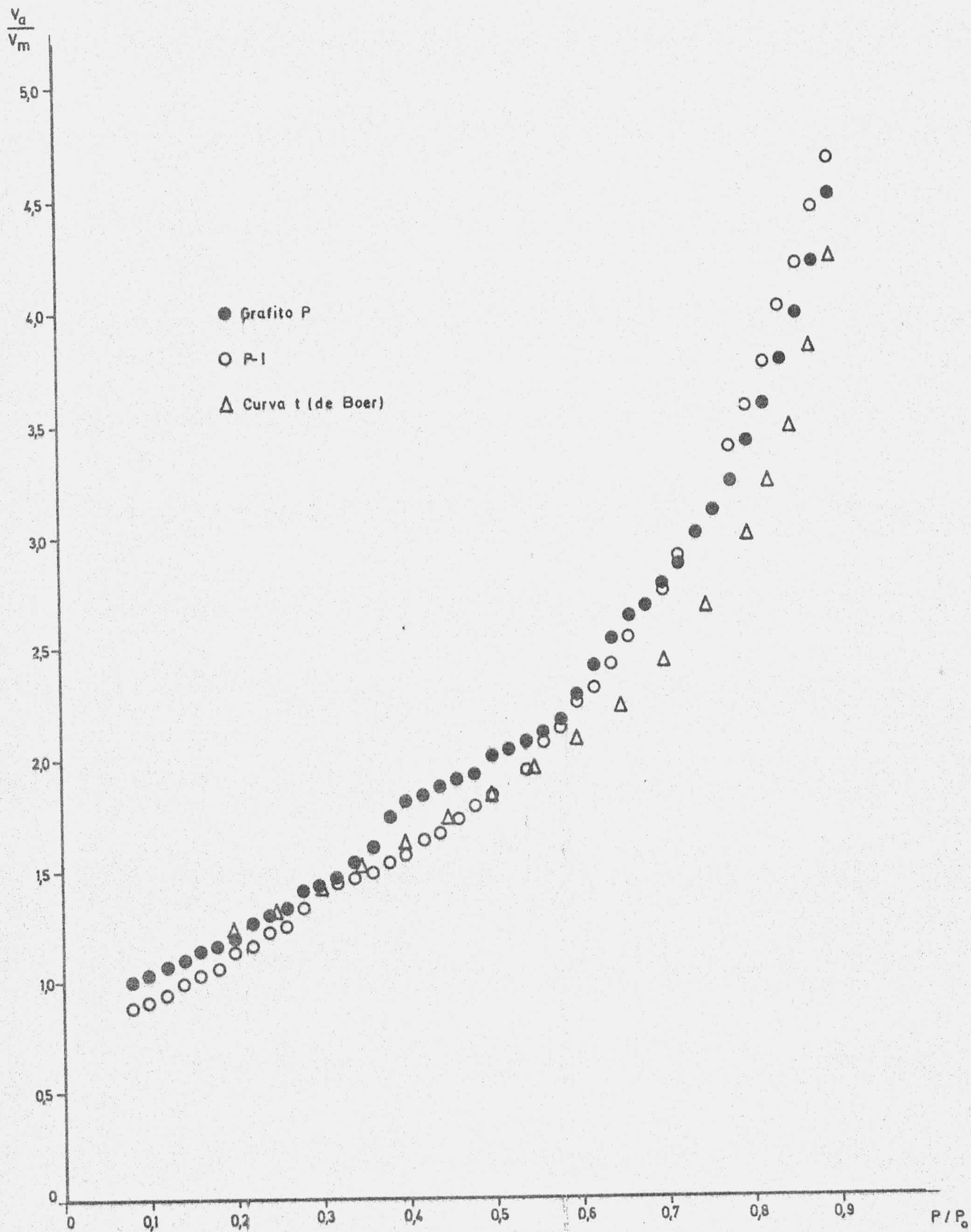


FIGURA 4.17.- Curvas n (n = V<sub>a</sub>/V<sub>m</sub>) (Standard, grafito P y P-1)

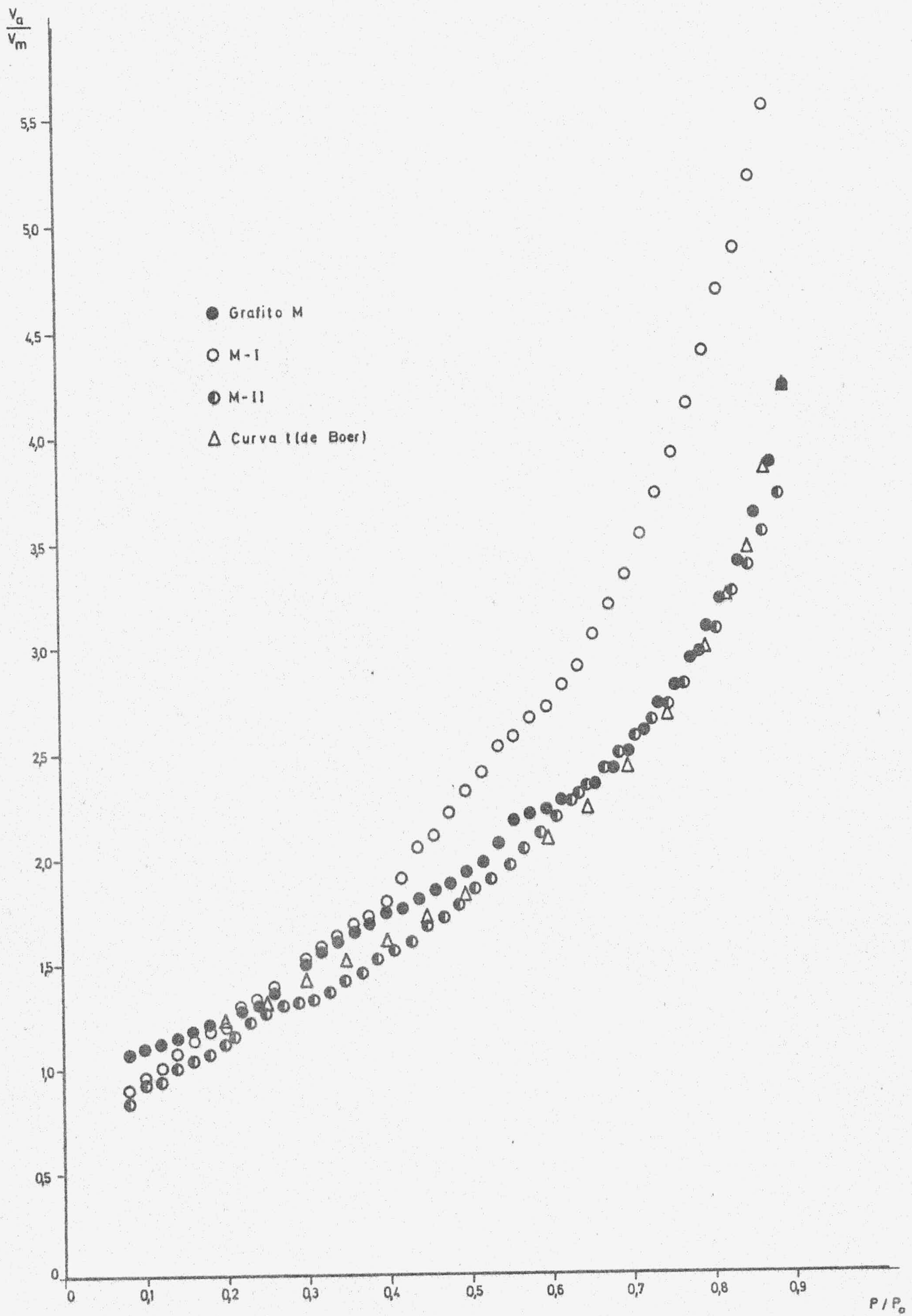


FIGURA 4.18.- C urvas  $n(n = V_a/V_m)$  (Standard, grafito M, M-I y M-II)

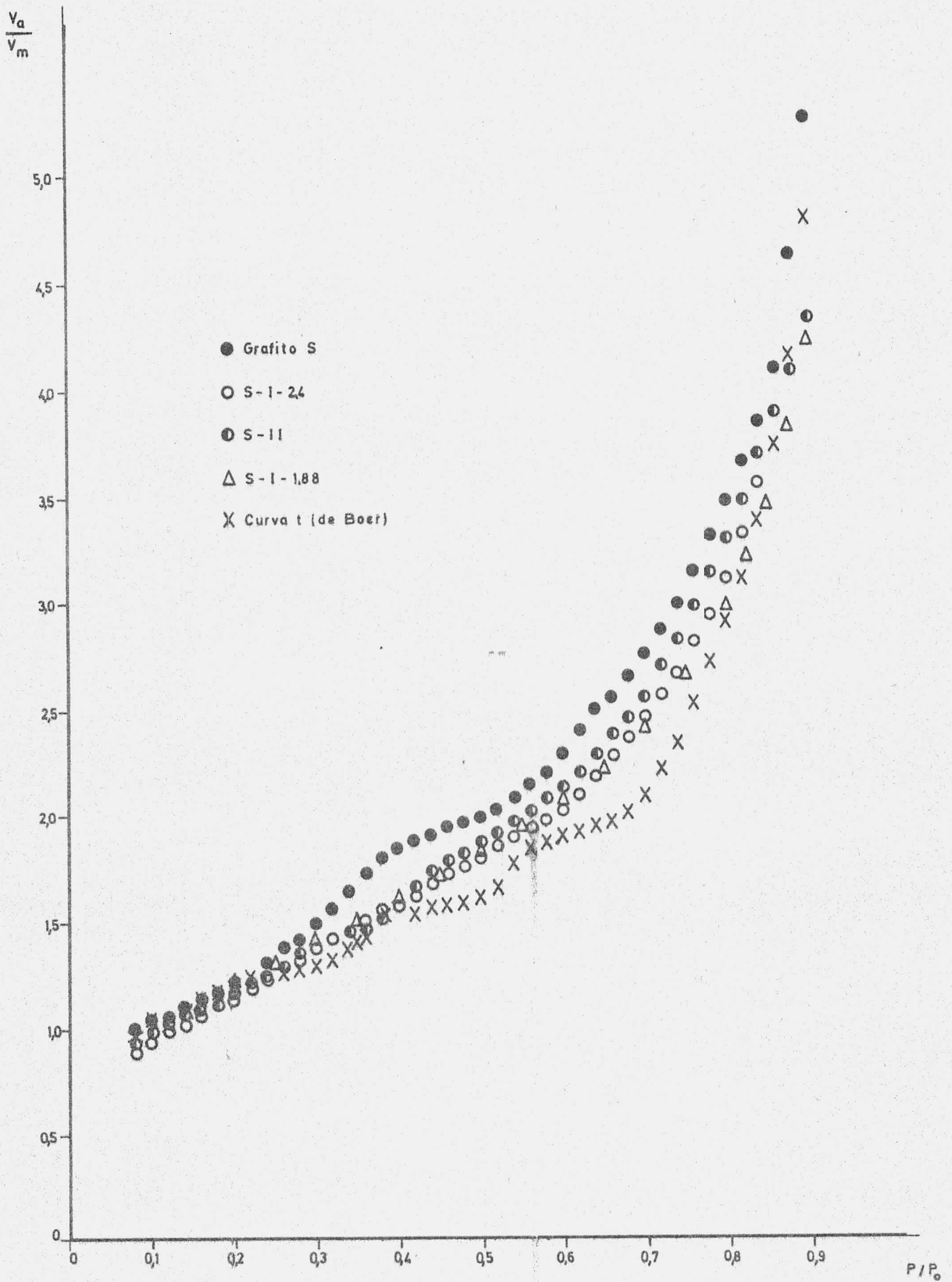


FIGURA 4.19.- Curvas  $n$  ( $n = V_a/V_m$ ) (Standard, grafito S, S-I-2'4, S-I-1'88 y S-II)

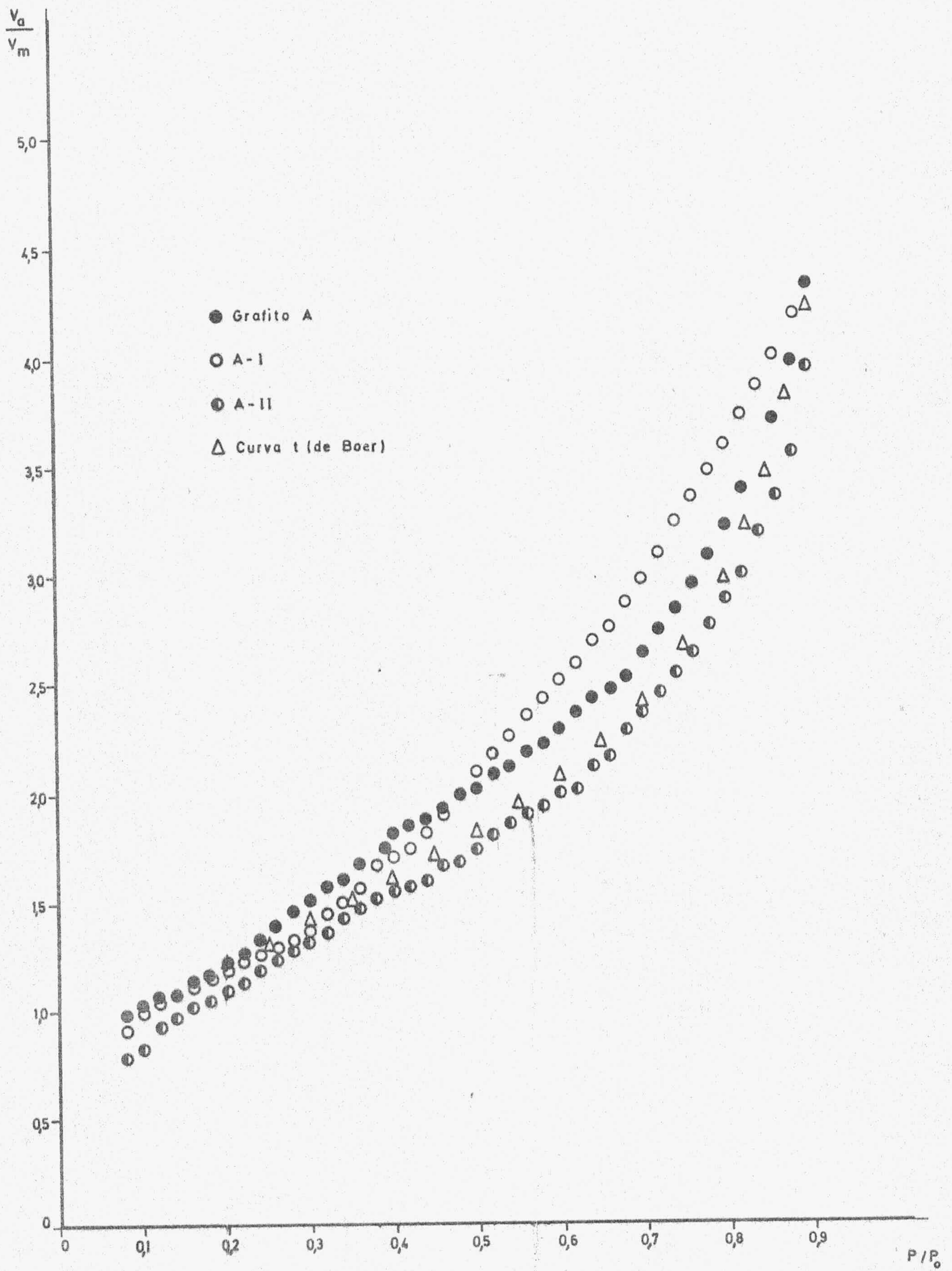


FIGURA 4.20.- Curvas  $n$  ( $n = V_a/V_m$ ) (Standard, grafito A, A-I y A-II)

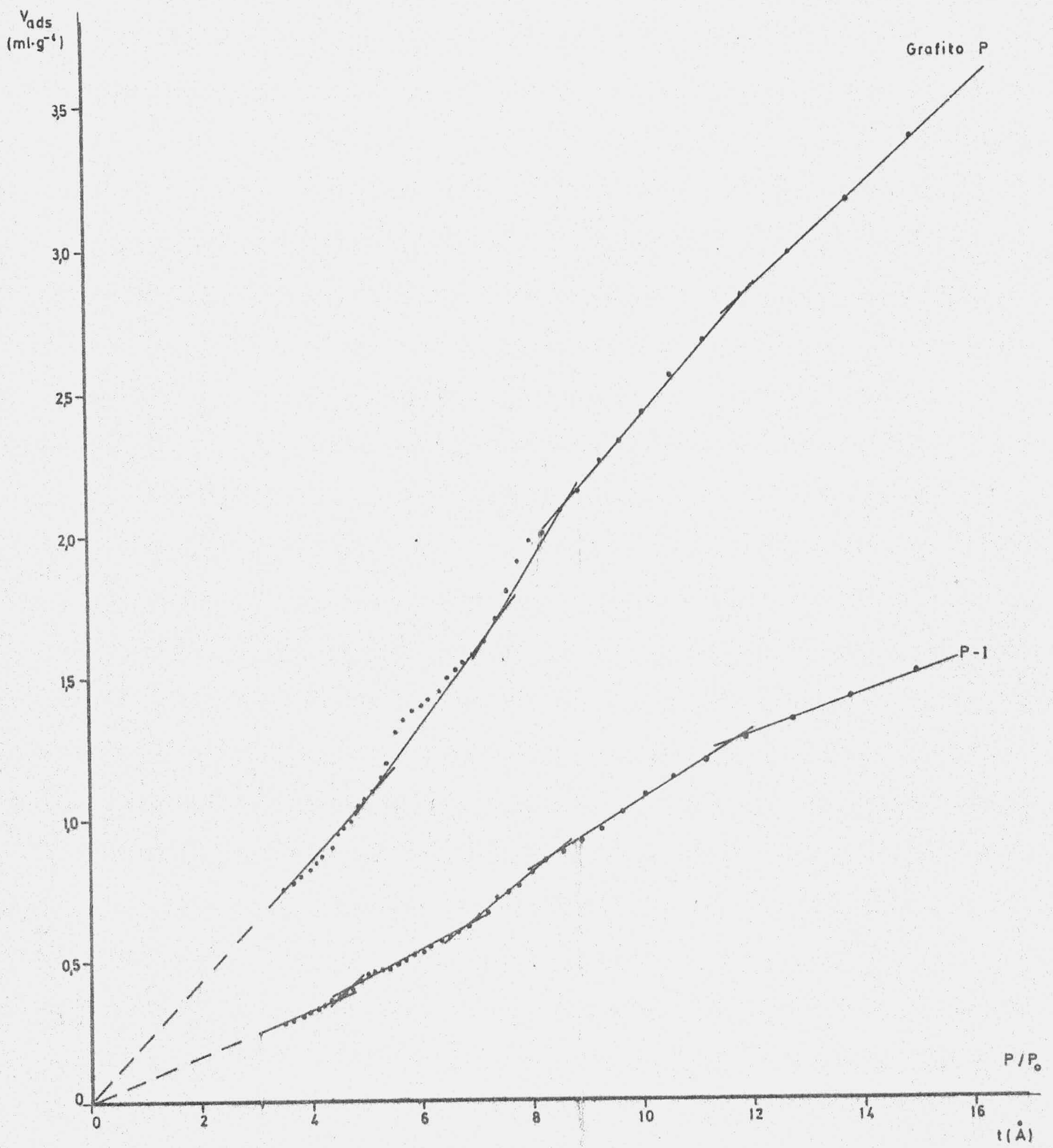


FIGURA 4.21.- Método  $t$  aplicado a las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77K sobre las muestras de grafito P y P-I ( $t$  - De Boer)

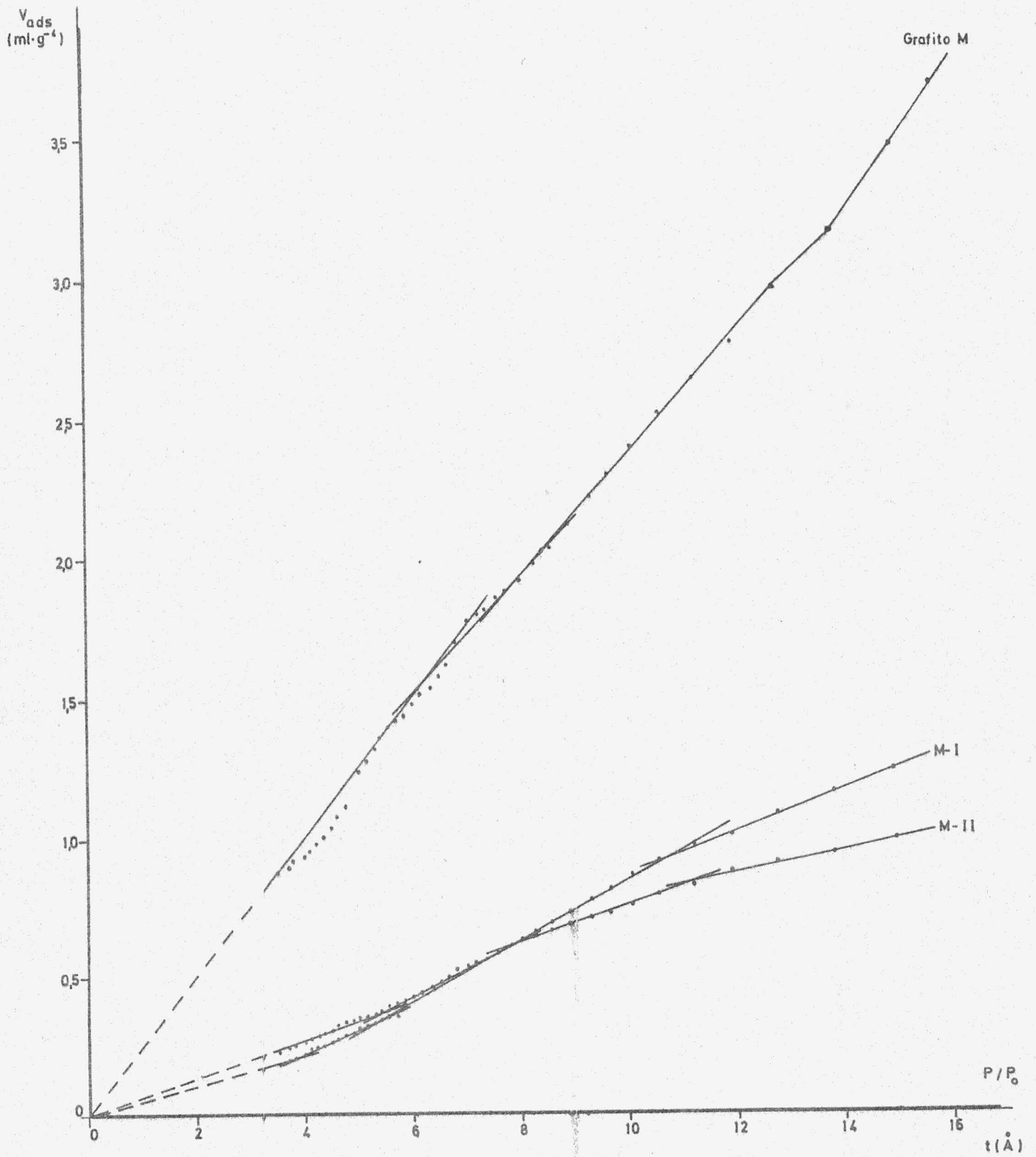


FIGURA 4.22.- Método  $t$  aplicado a las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K sobre las muestras de grafito M, M-I y M-II ( $t$  - De Boer)

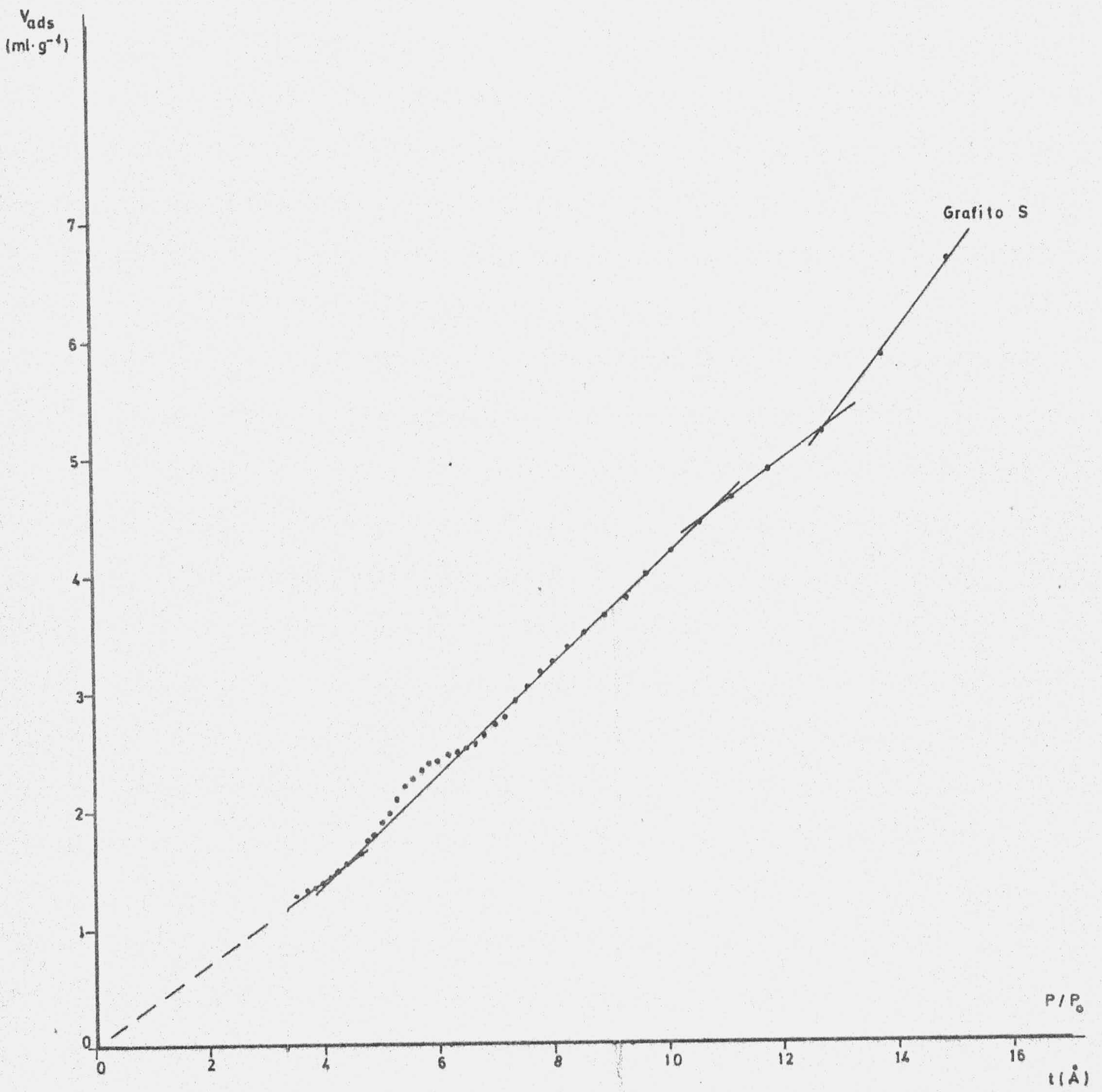


FIGURA 4.23.- Método  $t$  aplicado a las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77K sobre la muestra de grafito S ( $t$  - De Boer)

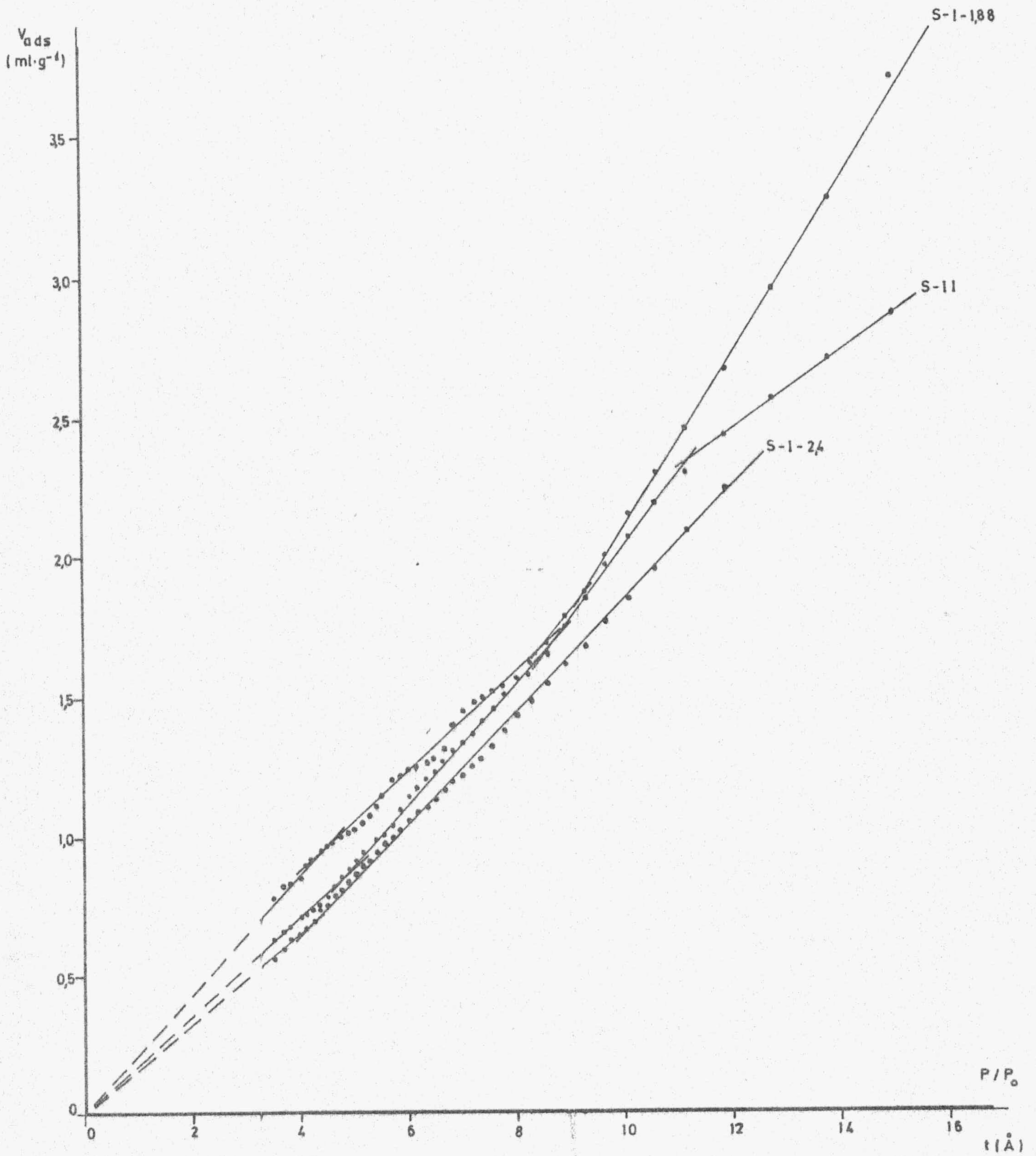


FIGURA 4.24.- Método  $t$  aplicado a las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77K sobre las muestras S-I-2'4, S-I-1'88 y S-II



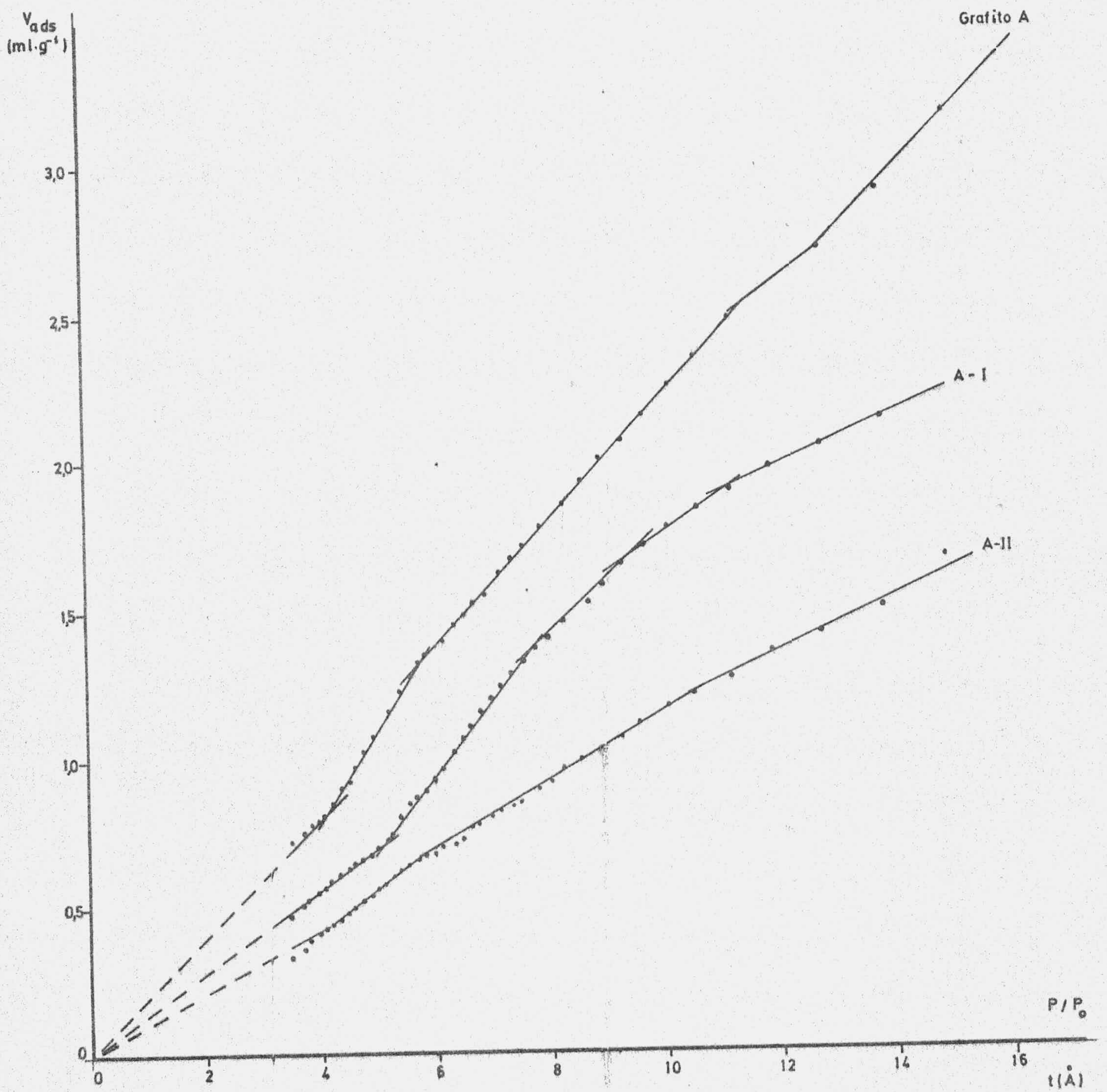


FIGURA 4.25.- Método  $t$  aplicado a las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77K sobre las muestras de grafito A, A-I y A-II

El motivo por el que Sing elige este volumen para  $P/P_0 = 0.4$ , es debido a que cuando en el proceso de adsorción se alcanza esta presión relativa, el proceso de llenado de microporos (en el caso de que existan) ya ha terminado y la condensación capilar aun no se ha iniciado.

Las curvas  $\alpha$  que se obtienen no vienen afectadas por ningún error de cálculo, ya que representamos valores experimentales de las isothermas, cosa que no ocurría en las curvas  $n$ , debido a que en éstas últimas hay que introducir un cálculo previo.

Las curvas  $\alpha$  vienen representadas en las Figuras 4.26 (grafito P y P-I), 4.27 (grafito M, M-I y M-II), 4.28 (grafito S, S-I-2'4, S-I-1'88 y S-II) y 4.29 (grafito A, A-I y A-II).

En teoría, al representar los volúmenes adsorbidos por las muestras en función de los valores de  $\alpha$  de la sustancia patrón, nos tendría que dar una línea recta, de ecuación :

$$V = b_s \cdot \alpha_s$$

En la práctica no ocurre así, y las desviaciones de esta línea recta nos indican las diferencias existentes en el proceso de adsorción entre la muestra objeto de estudio y el patrón con el que se ha comparado, lo cual aporta una valiosa información sobre la naturaleza del adsorbente y del proceso de adsorción, como veremos más adelante.

Por este método se puede obtener también la superficie específica de la muestra. Para calcularla consideramos que la pendiente de la línea recta de la sustancia patrón guarda con su superficie (calculada empleando un método apropiado) la misma proporción que los correspondientes valores de las muestras en estudio.

Como es de esperar, este método lleva implícito el error de cálculo con el que esté afectada la superficie específica de la sustancia patrón.

Para calcular la superficie específica de la muestra a partir de la pendiente ( $b_s$ ) de la línea recta, que obtenemos al aplicarle a los datos de adsorción el método  $\alpha_s$ , se haría de la siguiente forma:

$$\frac{b_s}{b_s(\text{patrón})} = \frac{V_{0.4}}{V_{0.4}(\text{patrón})} = \frac{S}{S(\text{patrón})}$$

despejando S quedaría :

$$S = \frac{b_s}{b_s(\text{patrón})} \cdot S(\text{patrón})$$

Así, si se conoce la superficie específica de la sustancia patrón (de la isoterma de  $N_2$ ) se puede calcular la superficie específica de la muestra en estudio a partir de la relación que existe entre las pendientes de sus respectivas representaciones  $\alpha$ .

En nuestro caso hemos empleado como sustancia patrón el grafito del cual se ha partido para obtener el correspondiente compuesto de intercalación.

Las representaciones gráficas correspondientes al método  $\alpha_s$  se exponen en las Figuras 4.30 a 4.34.

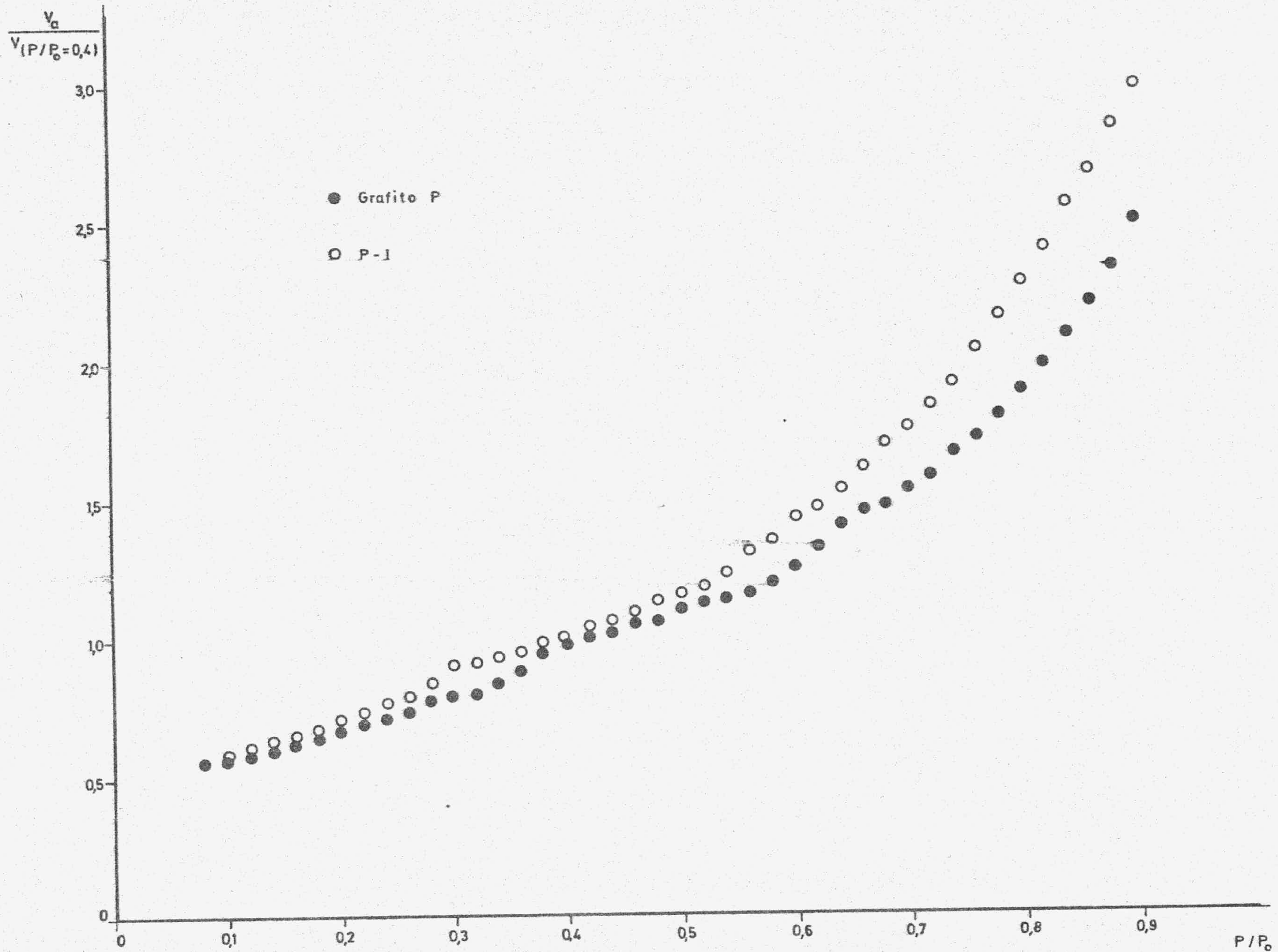


FIGURA 4.26.- Curvas  $\alpha$  (grafito P y P-1)

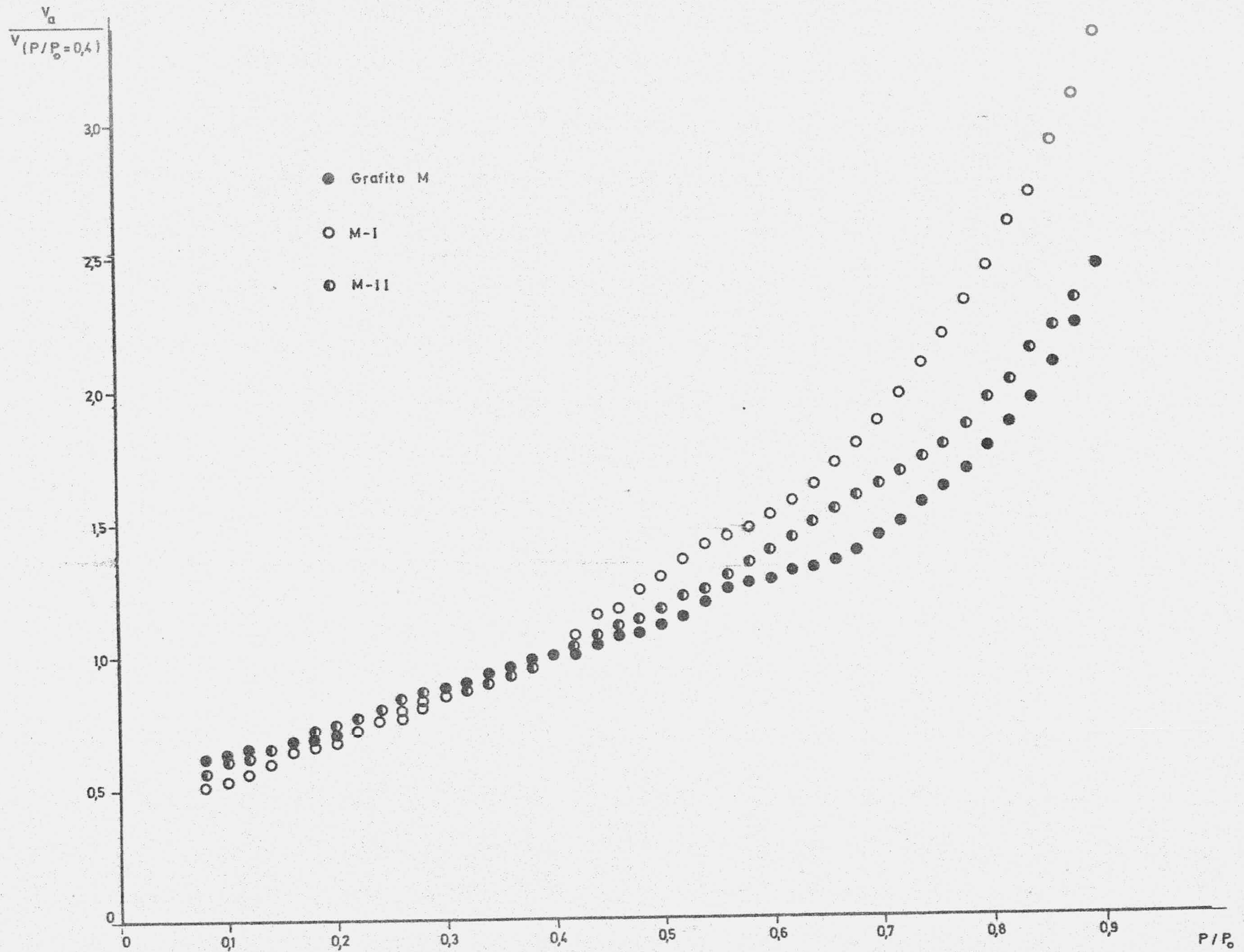


FIGURA 4.27.- Curvas  $\alpha'$  (grafito M, M-I y M-II)

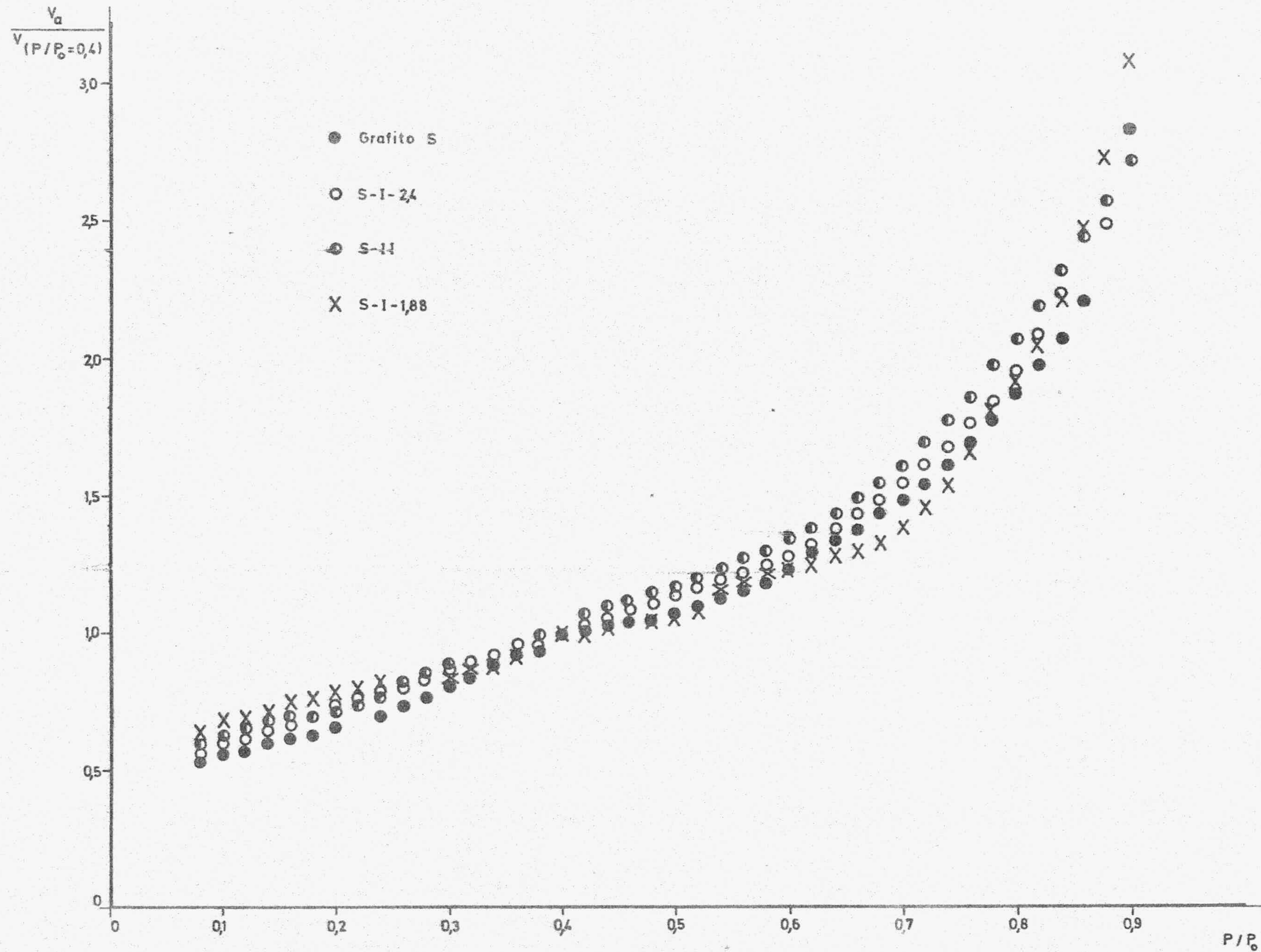


FIGURA 4.28.- Curvas  $\alpha$  (grafito S, S-I-2'4, S-I-1'88 y S-II)

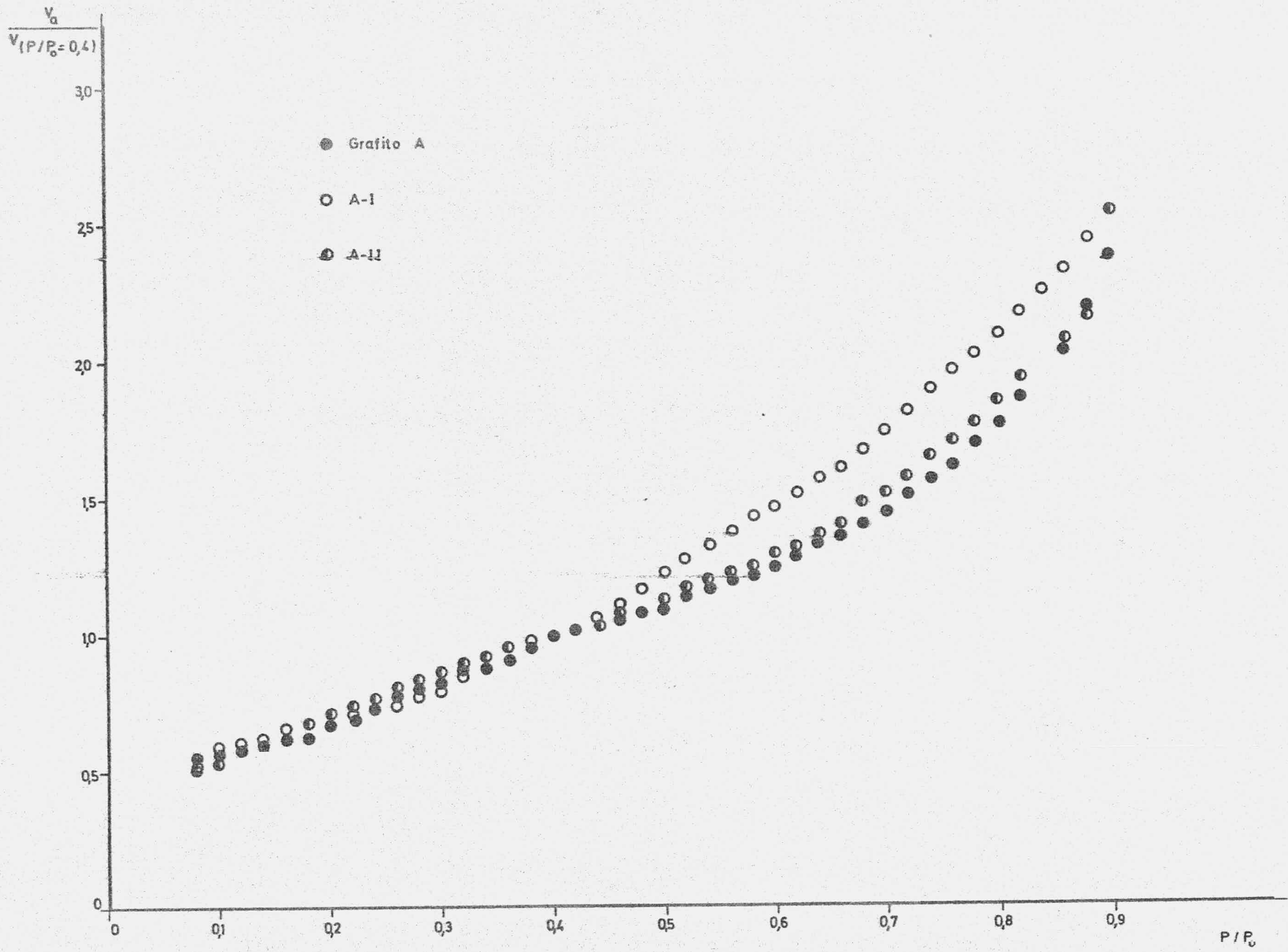


FIGURA 4.29.- Curvas  $\alpha$  (grafito A, A-I y A-II)

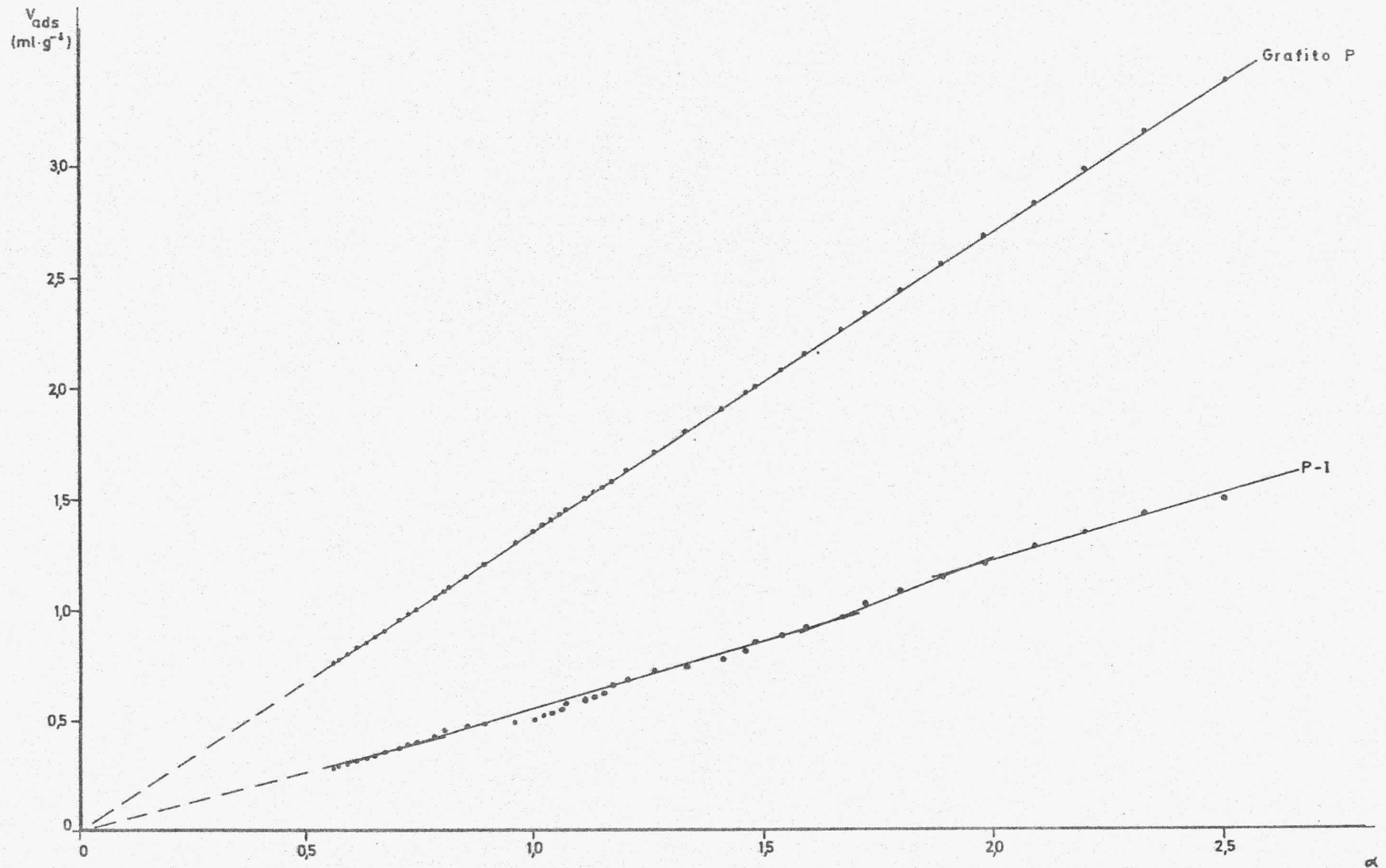


FIGURA 4.30.- Método  $\alpha$  aplicado a las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77K sobre las muestras de grafito P y P-1



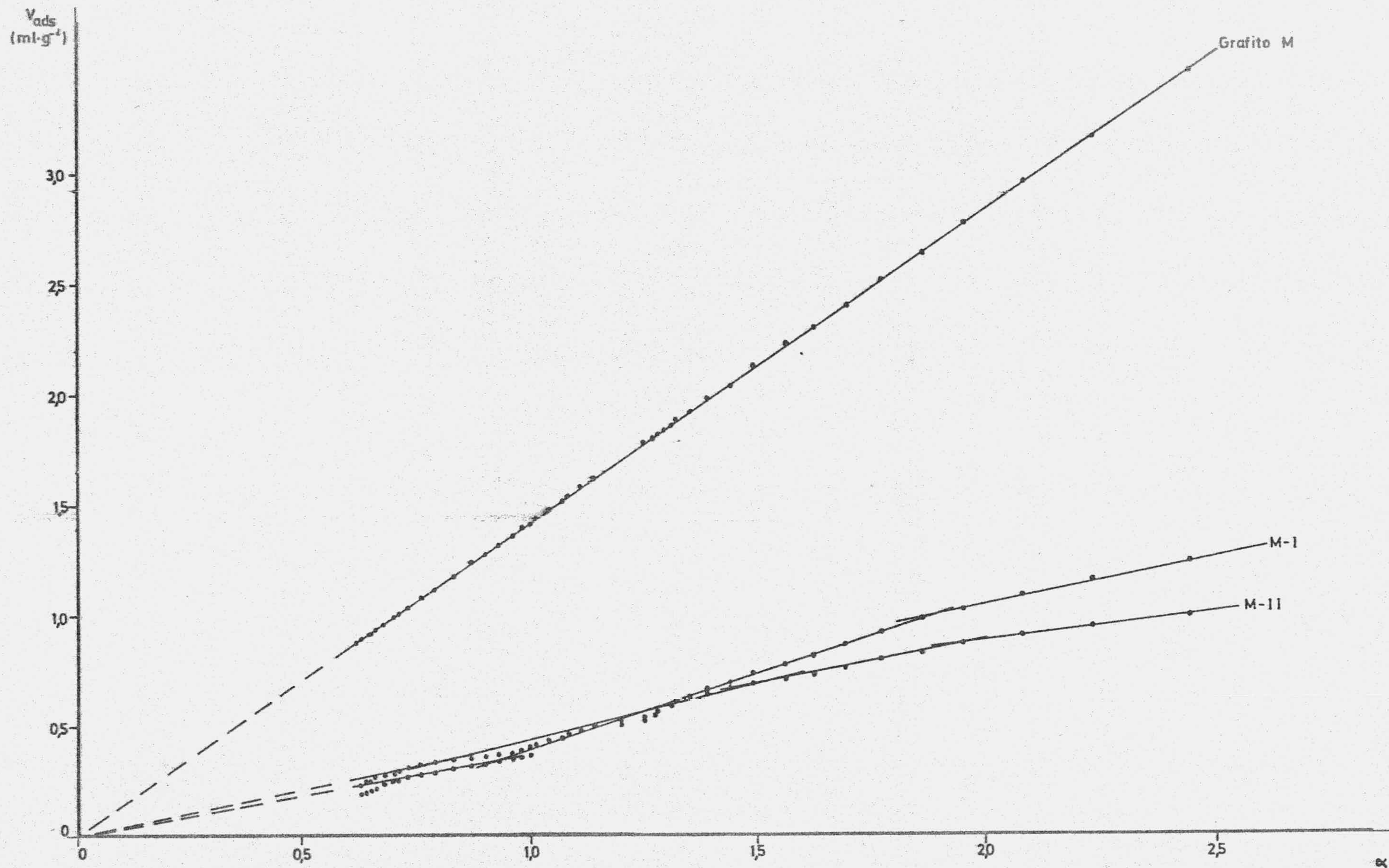


FIGURA 4.31.- Método  $\alpha$  aplicado a las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77K sobre las muestras de grafito M, M-I y M-II

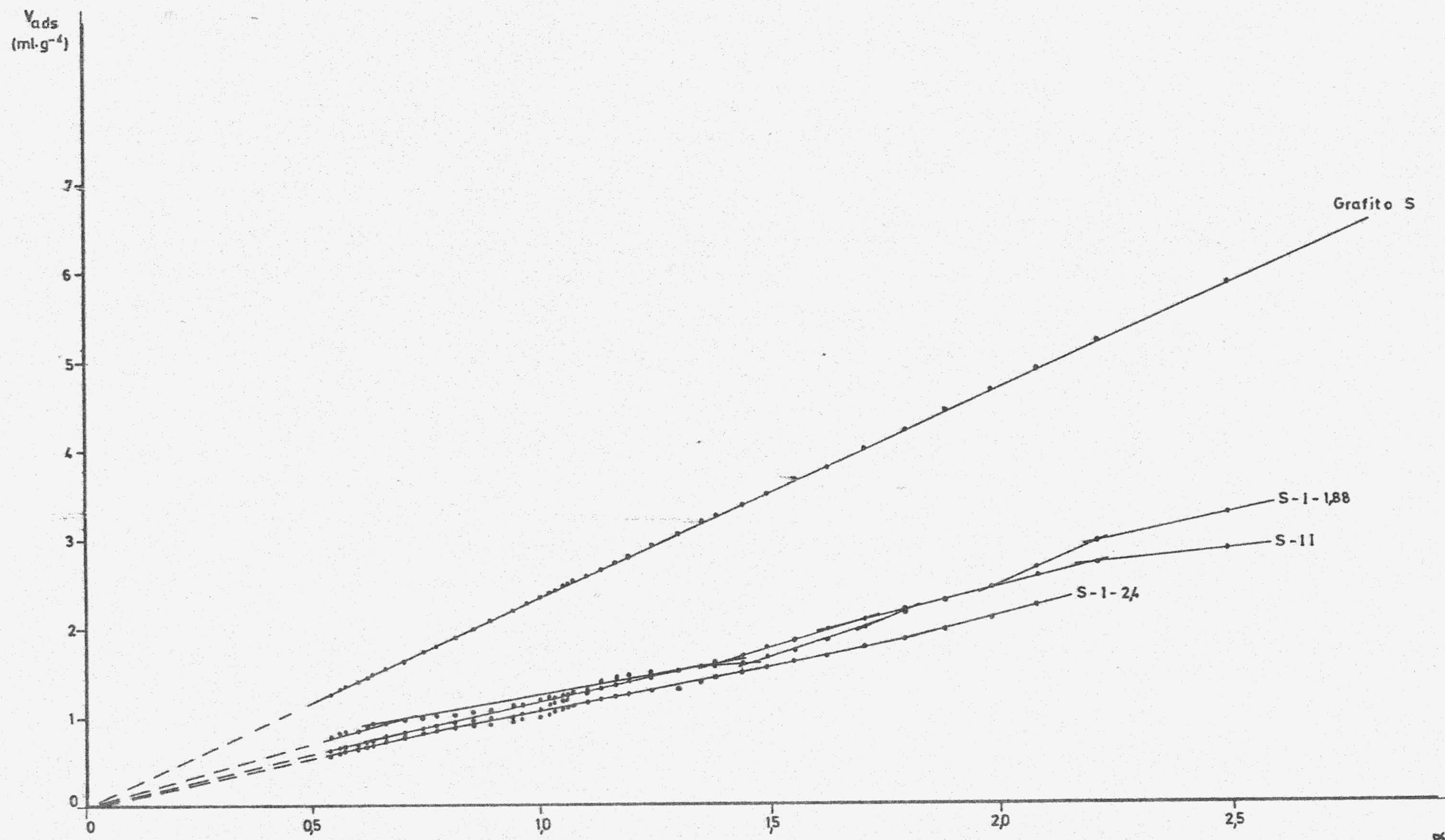


FIGURA 4.32.- Método  $\alpha$  aplicado a las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77K sobre las muestras de grafito S, S-I-2'4, S-I-1'88 y S-II

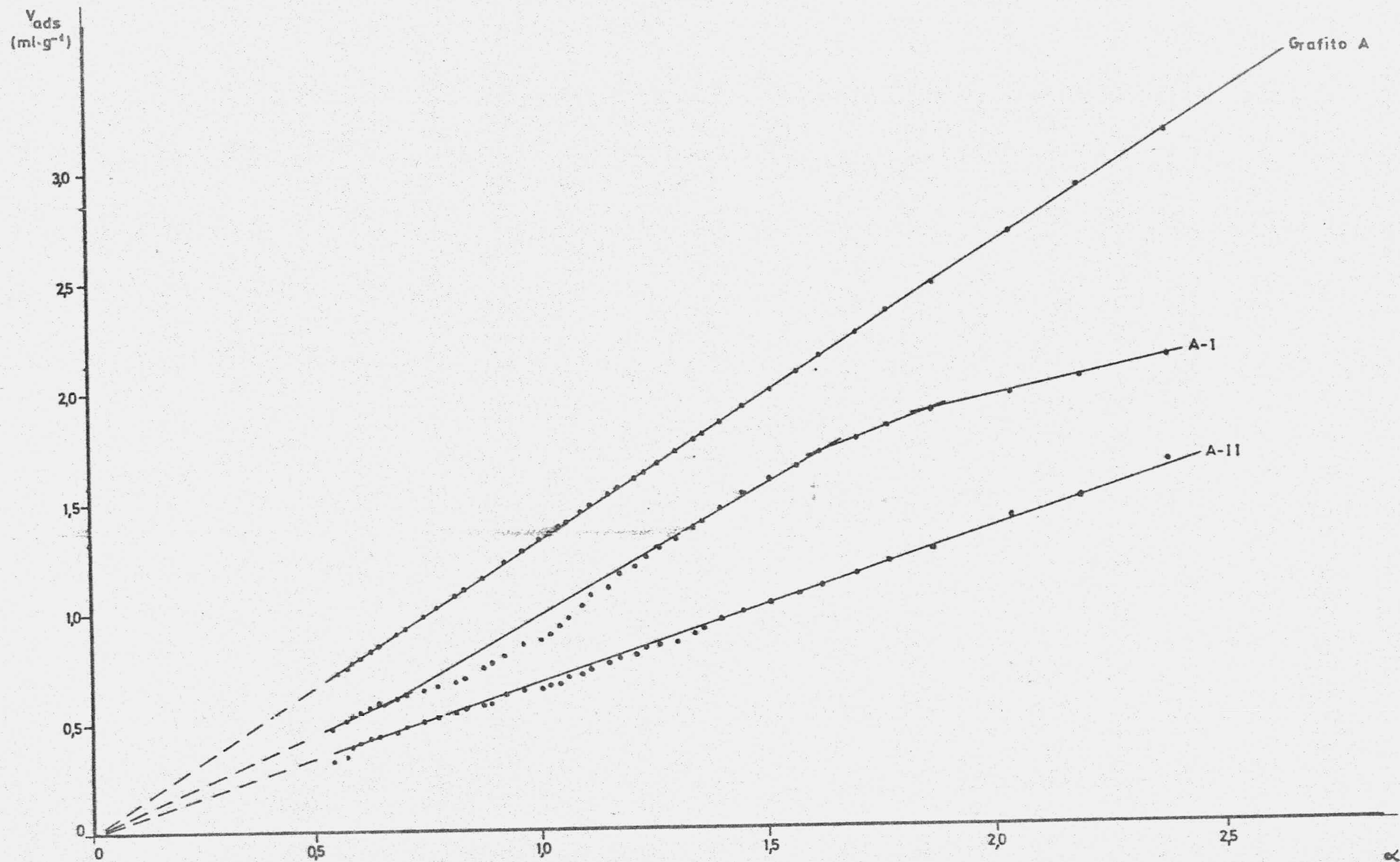


FIGURA 4.33.- Método  $\alpha$  aplicado a las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77K sobre las muestras de grafito A, A-I y A-II

#### 4.2.- ECUACION DE FRENKEL-HALSEY-HILL

Esta ecuación fué estudiada independientemente por Frenkel (106), Halsey (107) y Hill (108,109), quienes se basaron en la teoría potencial de Polanyi (110). Suponen que en el proceso de adsorción física, cuando la capa adsorbida alcanza o supera un espesor de tres o cuatro moléculas, correspondiendo a una presión relativa a 0'3 ó 0'4, el efecto de la heterogeneidad superficial del adsorbente en la isoterma se ve enormemente suavizado. La capa adsorbida se puede considerar como una "placa" uniforme de líquido que se encuentra sometida al potencial del campo creado por la superficie del sólido, la cual, se considera uniforme matemáticamente.

Esto se cumple cuando el adsorbato, en las condiciones anteriores, tiene la misma densidad que en su estado líquido.

Según este modelo, Frenkel-Halsey-Hill (FHH), llegan a la ecuación:

$$\log \left( \frac{P_0}{P} \right) = \frac{K}{V_a^r}$$

Al aplicar la ecuación FHH a nuestras isotermas, obtenemos las gráficas de las Figuras 4.34 a 4.37 para la adsorción de  $N_2$  y la 4.38 para la adsorción de Ar.

En la Tabla 4.17 se exponen los valores de  $r$  obtenidos al aplicar la ecuación FHH a las isotermas de adsorción de  $N_2$  y Ar, a la temperatura de 77K, sobre las diferentes muestras.

TABLA 4.17

VALORES DE  $r$  (ECUACION FHH) OBTENIDOS PARA LAS DISTINTAS MUESTRAS

Muestra	N <sub>2</sub>		Ar	
	Intervalo de linealidad	$r$	Intervalo de linealidad	$r$
Grafito P	0'62 - 0'90	2'50	0'50 - 0'80	2'10
P-I	0'70 - 0'88	3'00	0'54 - 0'86	2'47
Grafito M	0'62 - 0'86	2'35	0'60 - 0'80	2'30
M-I	0'58 - 0'86	2'90	0'46 - 0'88	2'32
M-II	0'62 - 0'90	2'58	0'50 - 0'90	2'90
Grafito S	0'62 - 0'86	2'00	0'52 - 0'80	1'76
S-I.2,4	0'64 - 0'88	2'00	0'46 - 0'80	1'90
S-I.1,88	0'74 - 0'90	1'90	0'34 - 0'76	1'80
S-II	0'58 - 0'90	2'00	0'52 - 0'80	2'11
Grafito A	0'42 - 0'86	2'43	0'49 - 0'80	2'63
A-I	0'60 - 0'86	2'55	0'56 - 0'82	2'40
A-II	0'42 - 0'89	2'48	0'50 - 0'90	2'20

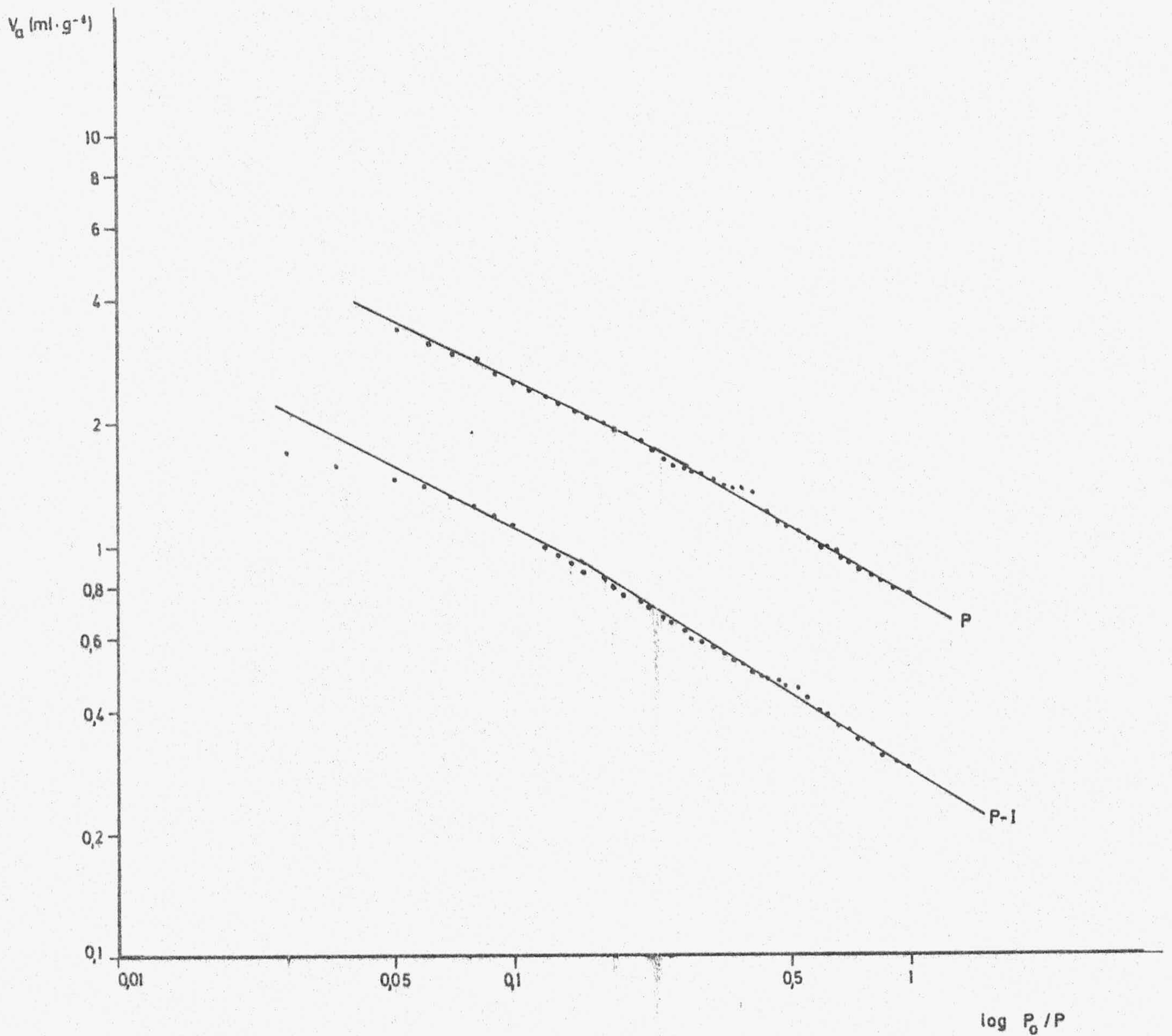


FIGURA 4.34.- Ecuación FHH aplicada a las isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77K sobre las muestras de grafito P y P-I

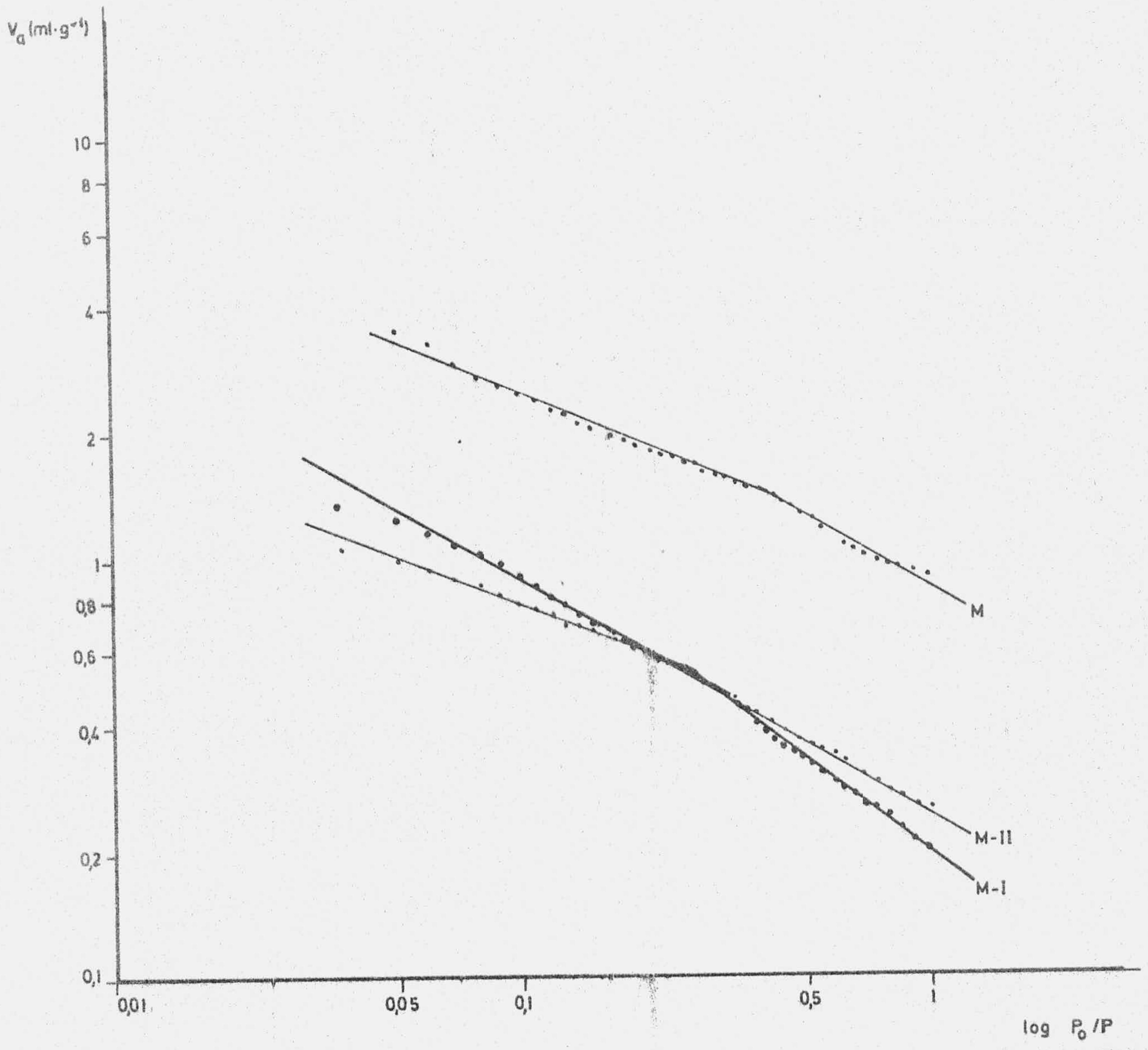


FIGURA 4.35.- Ecuación FHH aplicada a las isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77K sobre las muestras de grafito M, M-I y M-II

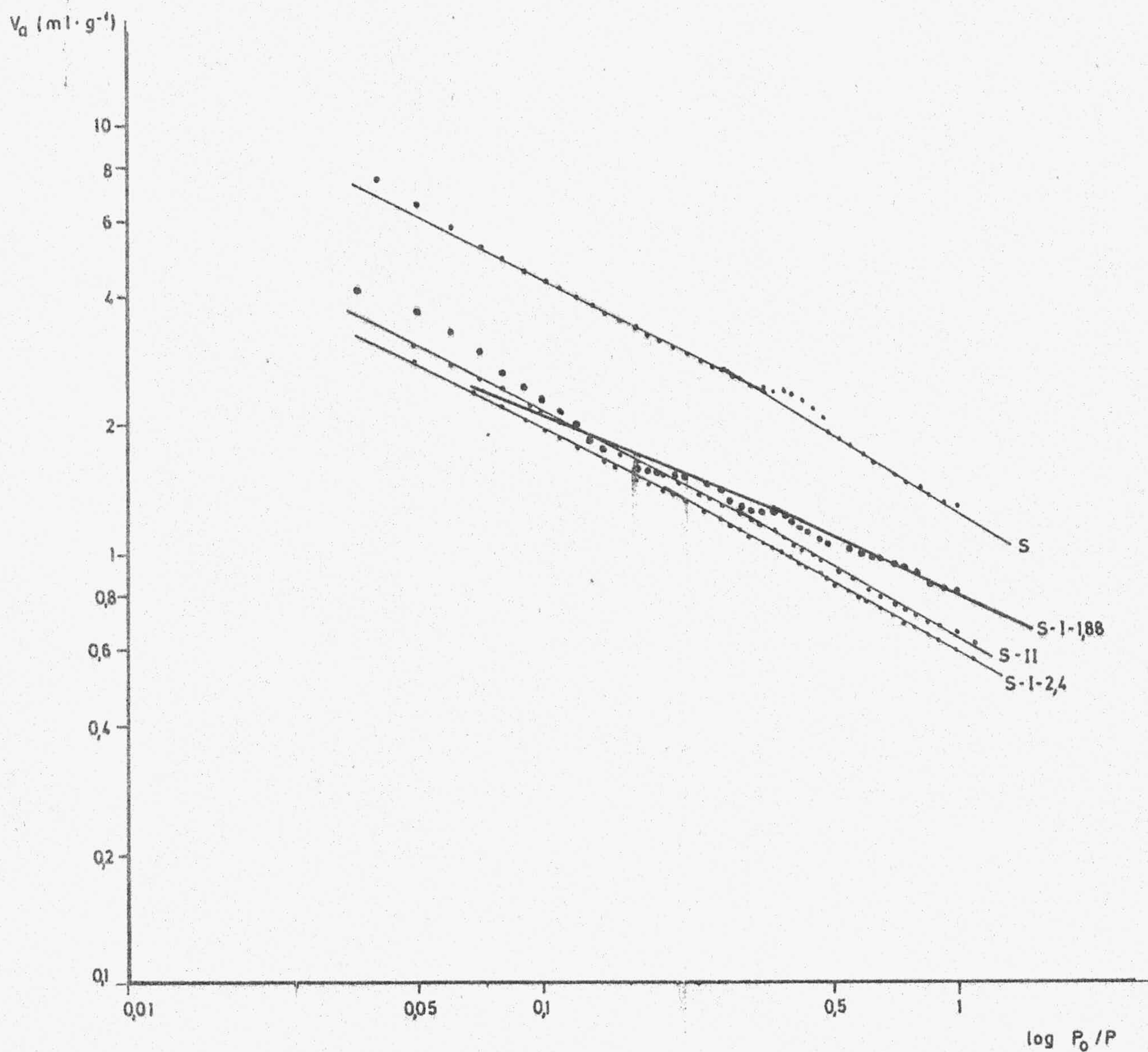


FIGURA 4.36.- Ecuación FHH aplicada a las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77K sobre las muestras de grafito S, S-I-2'4, S-I-1'88 y S-II



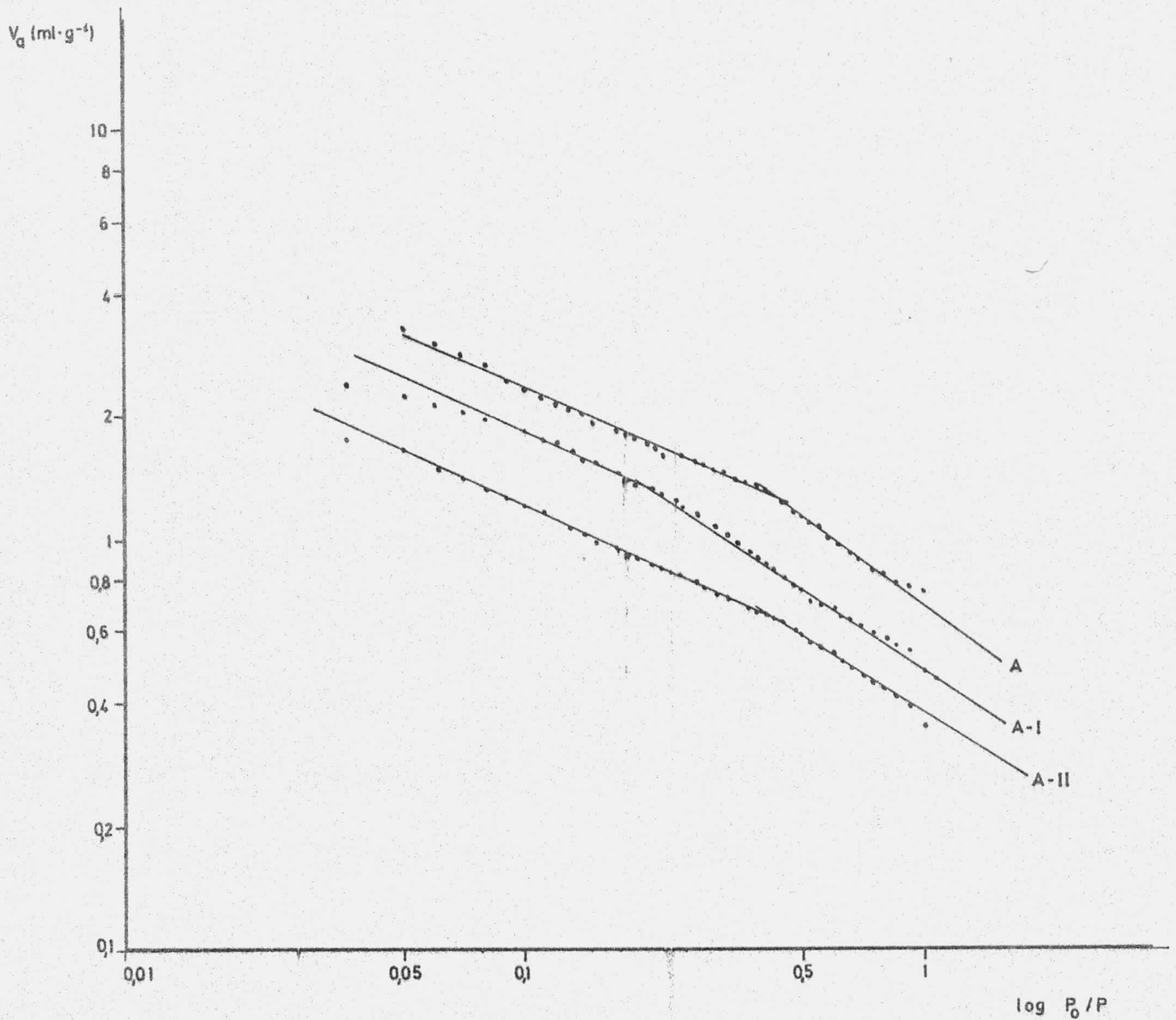


FIGURA 4.37.- Ecuación FHH aplicada a las isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77K sobre las muestras de grafito A, A-I y A-II

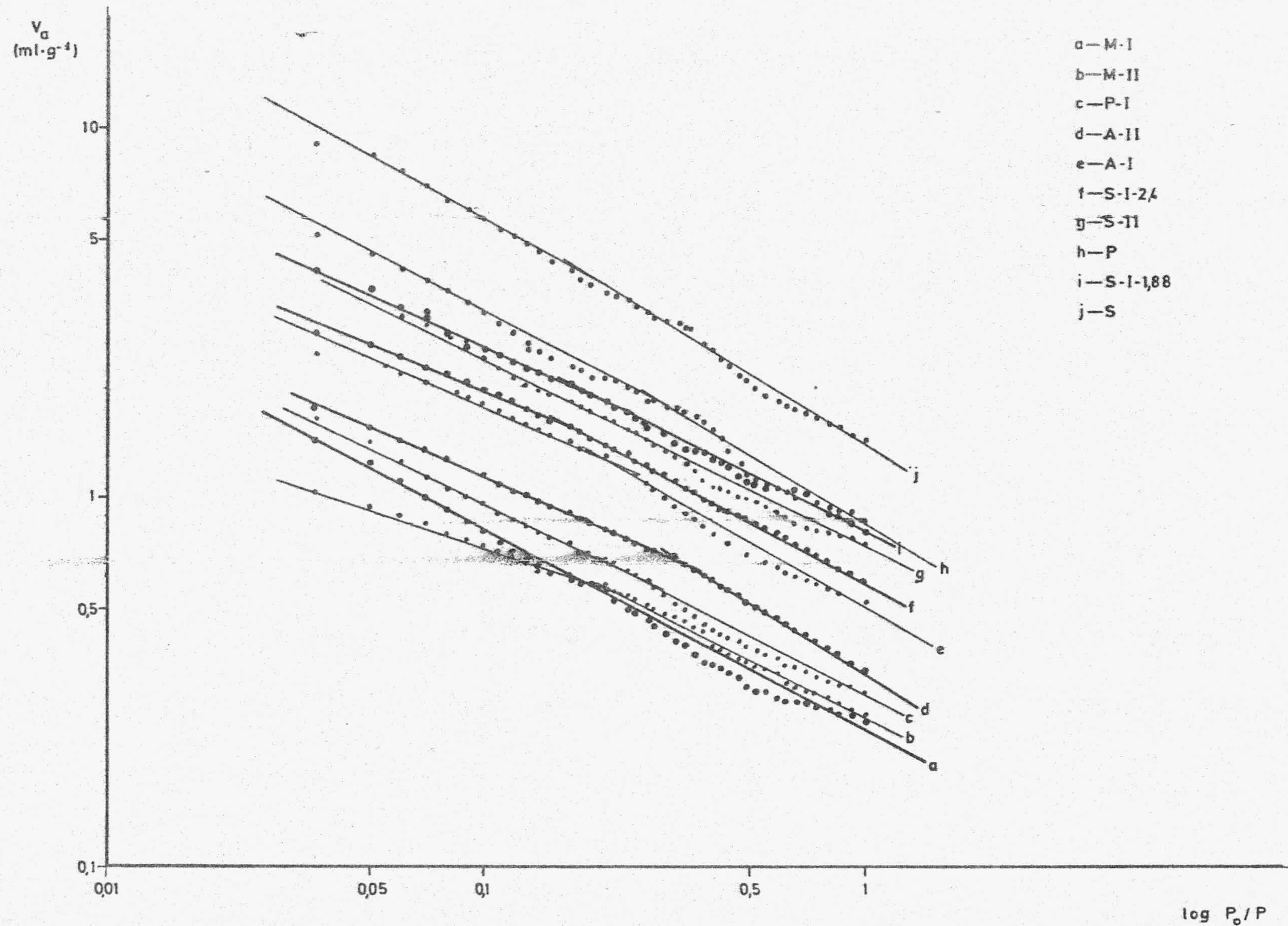


FIGURA 4.38.— Ecuación FHH aplicada a las isotermas de adsorción de Ar a 77K

#### 4.3.- FUNCIONES TERMODINAMICAS

Podemos obtener también información acerca de la naturaleza de la superficie de los sólidos, empleando el método de las variaciones de los calores y entropías de la fase adsorbida, basándose en las isotermas de adsorción (84)(111)(112).

Hill (113)(111), Everett (112) y otros desarrollaron la termodinámica de las isotermas experimentales de adsorción, considerando que al ser el adsorbente inerte, las interacciones del adsorbato y adsorbente pueden ser tratados como un sistema de un solo componente en equilibrio con el adsorbato; se trata de un sistema de un componente que implica dos fases (114)(115).

Como consecuencia de lo anterior, solo si se trata de adsorción física se cumple que, para un determinado adsorbente, su superficie específica es constante, así como que las propiedades termodinámicas del adsorbente no son afectadas por el adsorbato y que son independientes de la presión y de la temperatura.

Para calcular los calores y entropías diferenciales de las moléculas adsorbidas en superficies sólidas, hemos utilizado la ecuación de Classius-Clapeyron:

$$\left( \frac{\delta \ln P}{\delta T} \right)_{\tau} = \frac{S_g - \bar{S}_s}{RT} = \frac{Q_{st}}{RT^2}$$

donde :

- P = Presión de equilibrio.
- T = Temperatura absoluta.
- $\tau$  = Concentración superficial  $\left( \frac{N_s}{A} \right)$  del gas adsorbido.
- $S_g$  = Entropía molar del gas.
- $\bar{S}_s$  = Entropía molar diferencial del gas adsorbido.
- $Q_{st}$  = Calor isostérico de adsorción.
- R = Constante de los gases.

Esta ecuación la integramos a volumen de gas adsorbido constante ( $\tau = \text{constante}$ ) (116) y obtenemos las ecuaciones para calcular  $\Delta\bar{H}$  (Qst) y  $\Delta\bar{S}$  (entropía diferencial de adsorción), pues así es como se usa en la práctica, aplicándola a dos isotermas de adsorción obtenidas a temperaturas próximas, estando dichas temperaturas comprendidas entre el punto triple y el punto crítico del adsorbato:

$$Q_{st} = \Delta\bar{H} = R \left( \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right) \cdot \ln \left( \frac{X_2}{X_1} \right)_{\tau}$$

$$\Delta\bar{S} = \frac{R}{T_2 - T_1} \cdot (T_1 \ln X_1 - T_2 \ln X_2)_{\tau}$$

siendo  $X_1$  y  $X_2$  las presiones relativas de equilibrio para las dos isotermas.

Los valores así obtenidos de  $\Delta\bar{H}$  y  $\Delta\bar{S}$ , se pueden considerar como que pertenecen a una isoterma intermedia obtenida a la temperatura:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right]$$

cuyas presiones de equilibrio intermedias serían :

$$P = (P_1 \cdot P_2)^{\frac{1}{2}}$$

Las presiones  $X_1$  y  $X_2$  se determinan representando a gran escala las isotermas de adsorción a las dos temperaturas de trabajo. Gráficamente vamos obteniendo las presiones relativas de equilibrio correspondientes a cada una de las isotermas, para valores iguales de  $V$  (volumen de gas adsorbido). Estos datos los

sustituimos en las ecuaciones anteriores y así obtendremos  $\Delta \bar{H}$  y  $\Delta \bar{S}$ , cuyos valores se representan en función del grado de recubrimiento  $\theta = V/V_m$ . El valor que empleamos para  $V_m$  es la media del valor obtenido por el método de BET para esas dos isothermas a dos temperaturas: otro valor de  $V_m$  que tomaremos es el obtenido por el punto de cruce.

En las Tablas XLI a L del apéndice, se encuentran los datos experimentales correspondientes a los calores y entropías diferenciales de adsorción de  $N_2$  sobre las muestras de grafito P, P-I, M-I, M-II, grafito S, S-I-2'4, S-I-1'88, S-II, A-I y A-II.

Las Tablas LI a LX del apéndice son las obtenidas para la adsorción de Ar sobre esas mismas muestras.

Las gráficas obtenidas al representar estos datos, se muestran en las Figuras 4.39 (Grafito P y P-I), 4.40 (Grafito M, M-I y M-II), 4.41 (Grafito S, S-I-1'88, S-I-2'4 y S-II) y 4.42 (Grafito A, A-I y A-II). Estas figuras corresponden a los calores diferenciales de adsorción ( $\Delta \bar{H}$ ) de  $N_2$  para dichas muestras.

Para la adsorción de Ar se obtienen las gráficas de los calores diferenciales de adsorción ( $\Delta \bar{H}$ ) expuestas en las Figuras 4.43 (Grafito P y P-I), 4.44 (Grafito M, M-I y M-II), 4.45 (Grafito S, S-I-1'88, S-I-2'4 y S-II) y 4.46 (Grafito A, A-I y A-II).

En las Figuras 4.47 (Grafito P y P-I), 4.48 (Grafito M, M-I y M-II), 4.49 (Grafito S, S-I-1'88, S-I-2'4 y S-II) y 4.50 (Grafito A, A-I y A-II) se representan las entropías diferenciales de adsorción para dichas muestras, cuando el adsorbato es el  $N_2$  y para el gas Ar se obtienen las correspondientes Figuras 4.51, 4.52, 4.53 y 4.54.

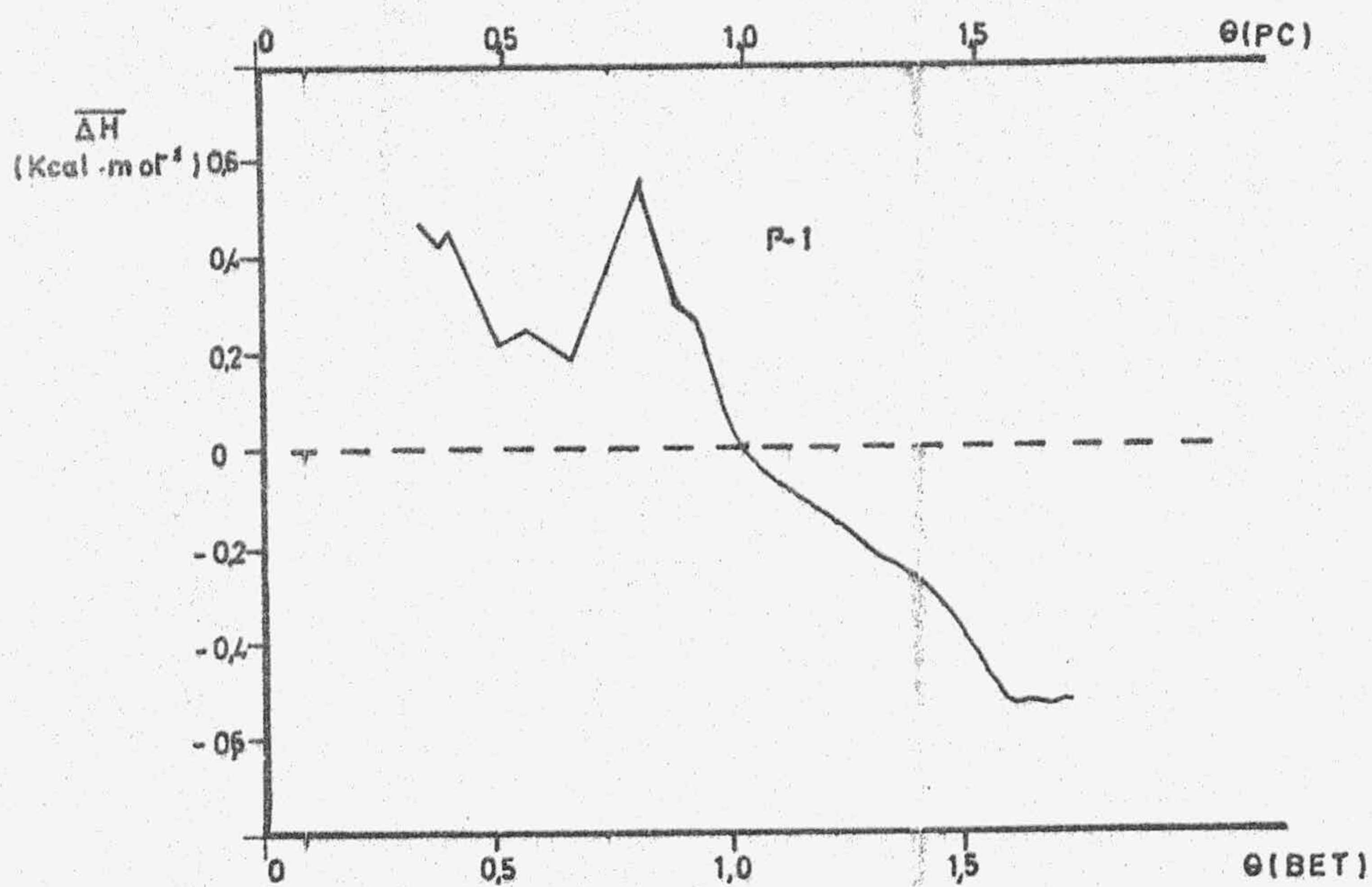
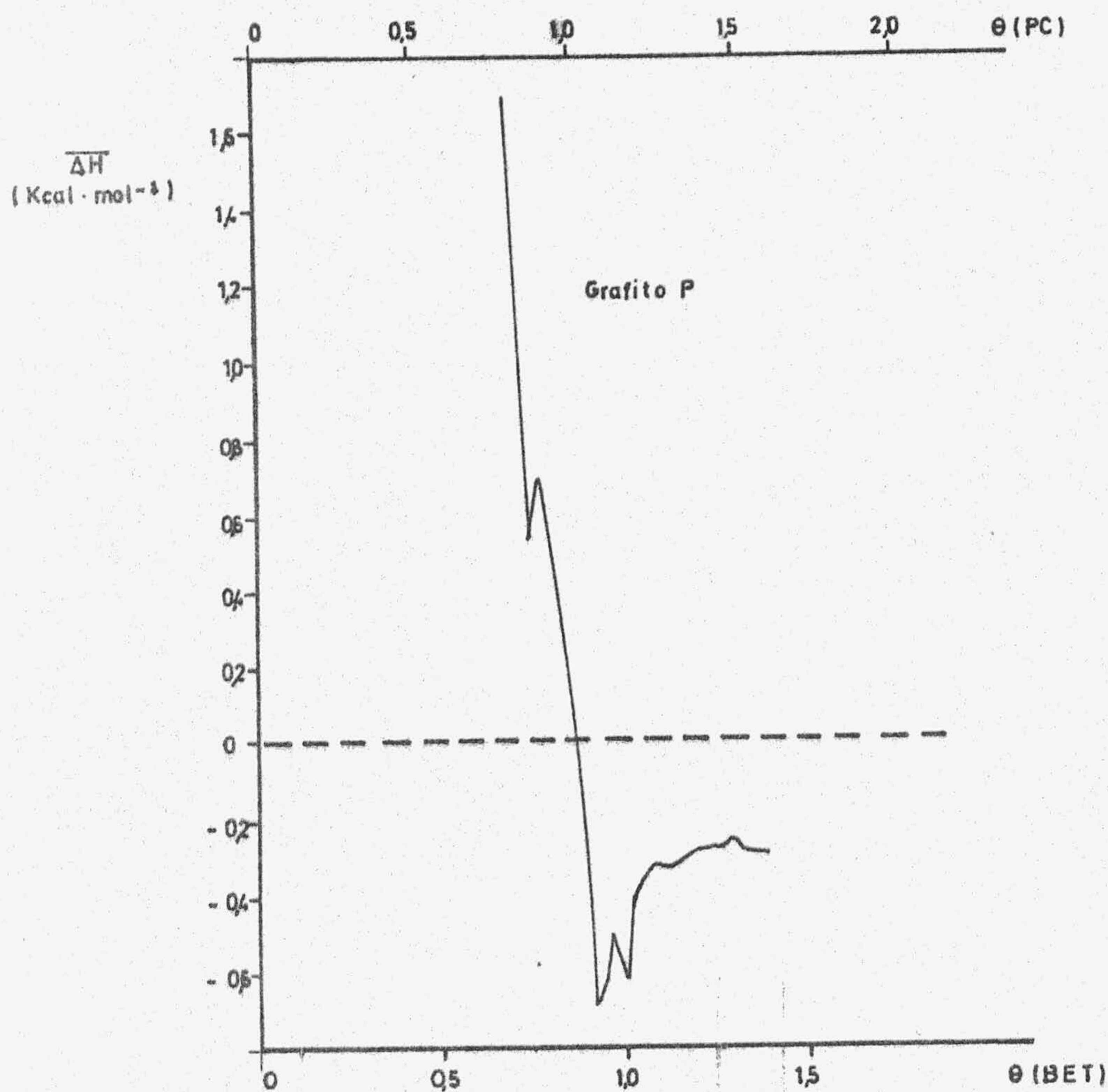


FIGURA 4.39.- Calor diferencial de adsorción ( $Q_{st}$ ) de nitrógeno (muestras de grafito P y P-1)

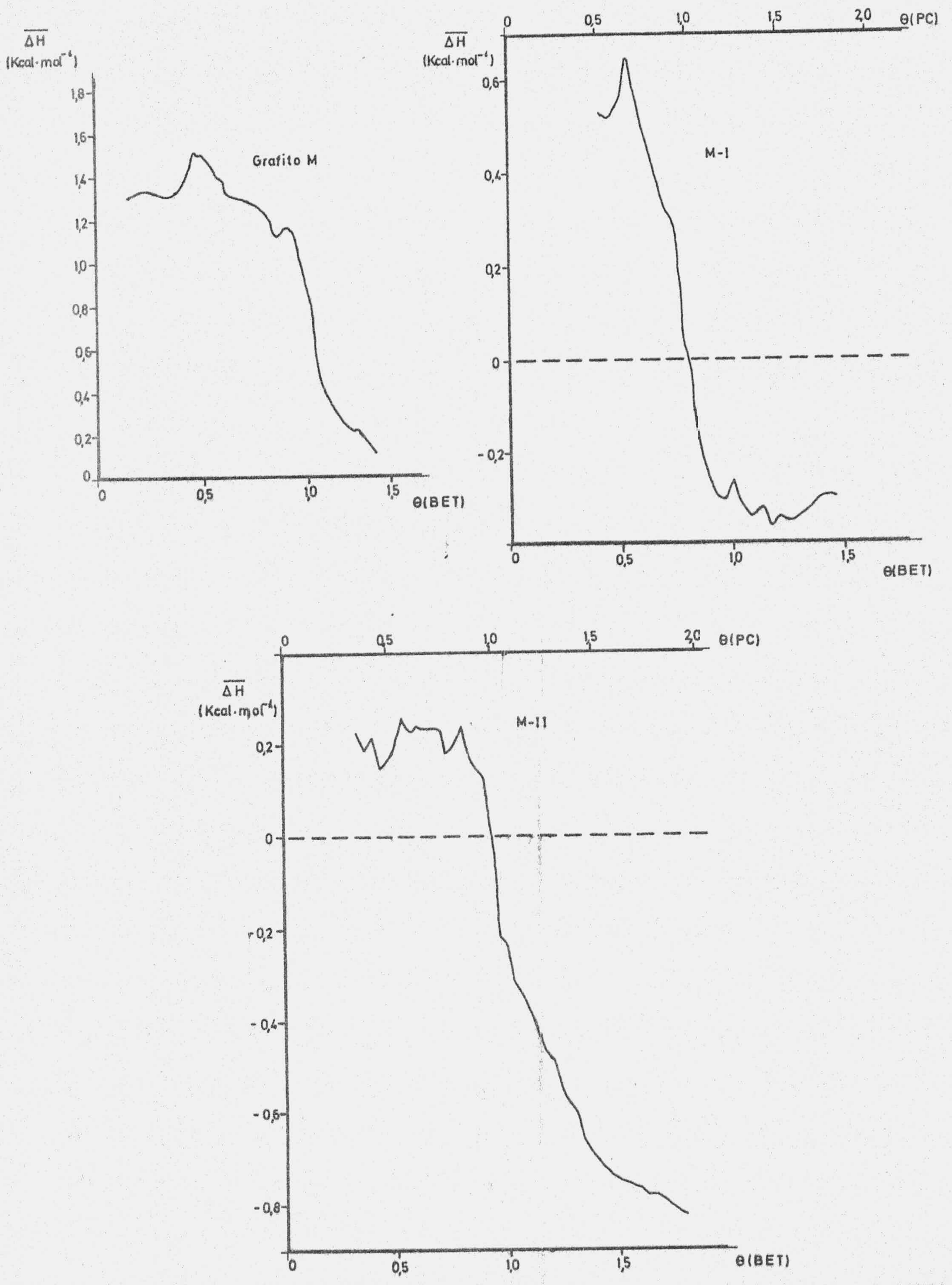


FIGURA 4.40.- Calor diferencial de adsorción ( $Q_{st}$ ) de nitrógeno (muestras de grafito M, M-I y M-II)

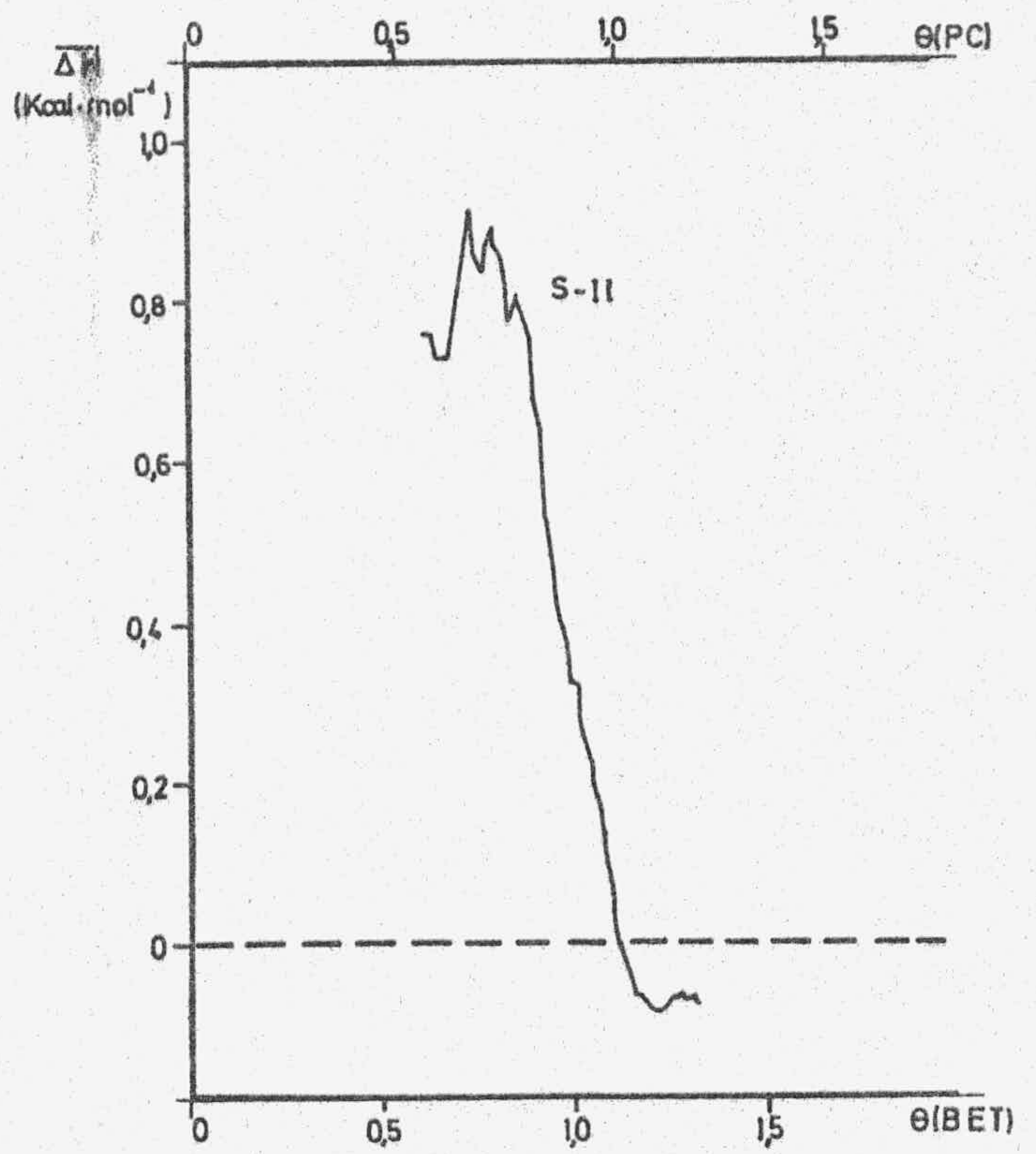
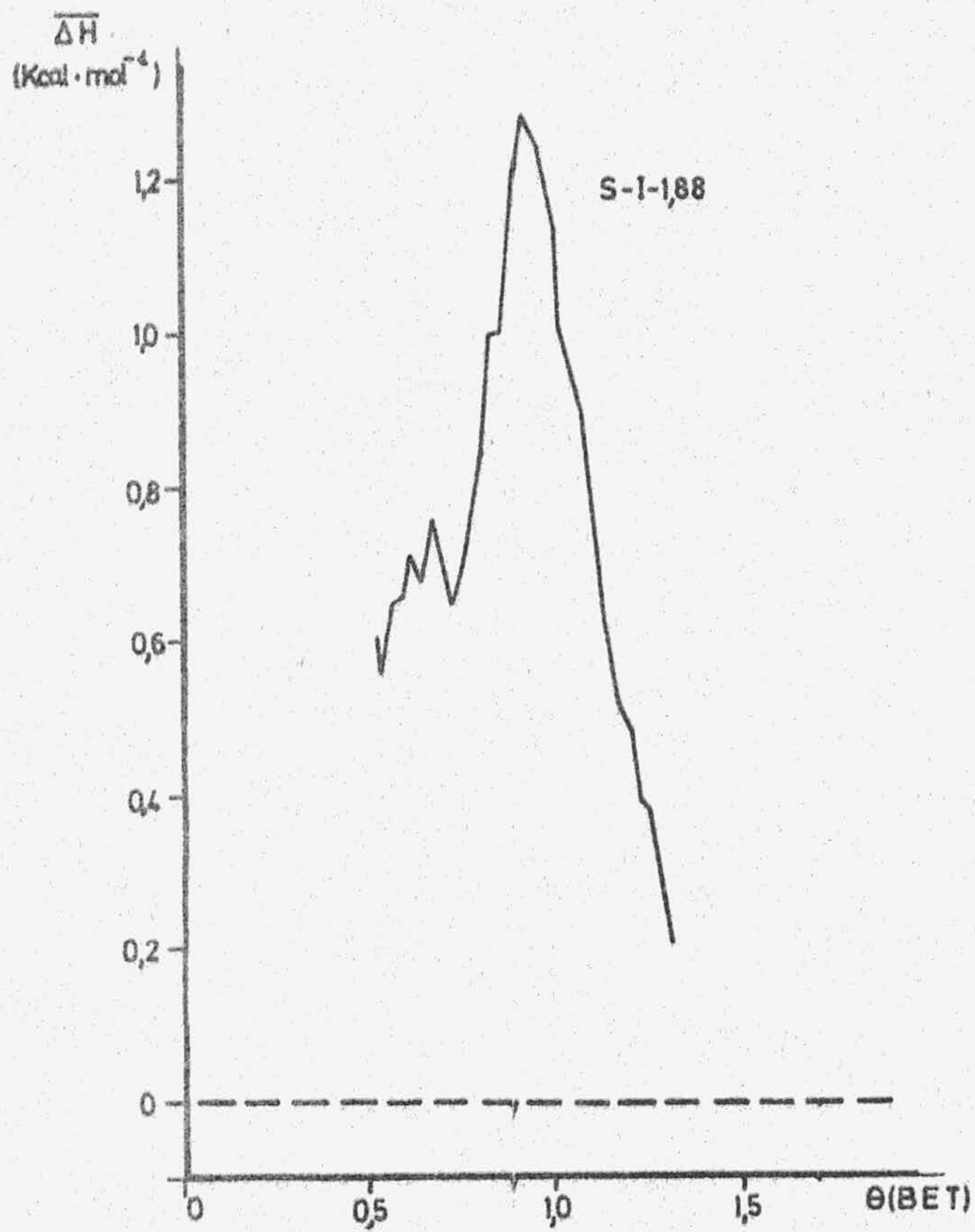
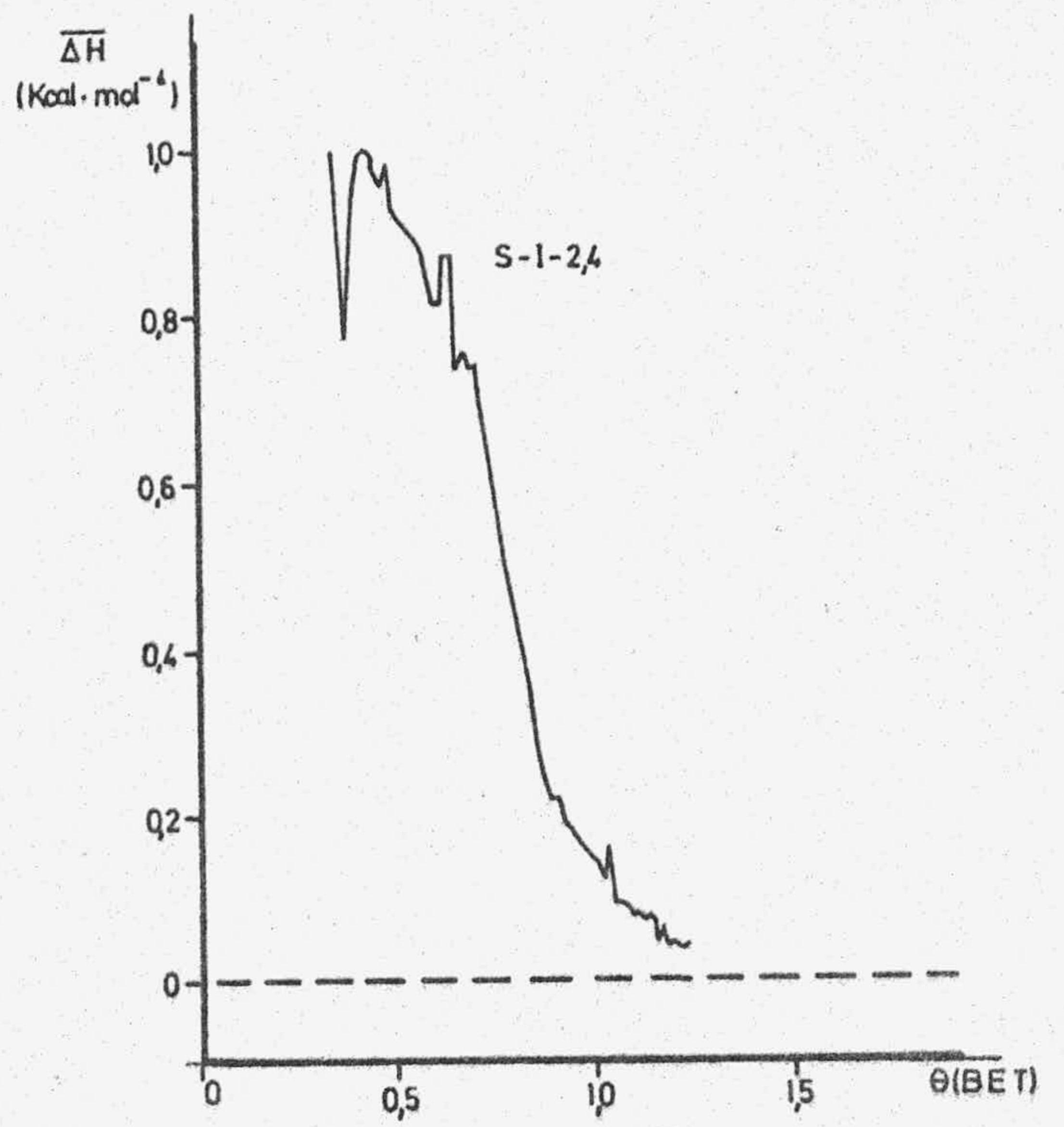
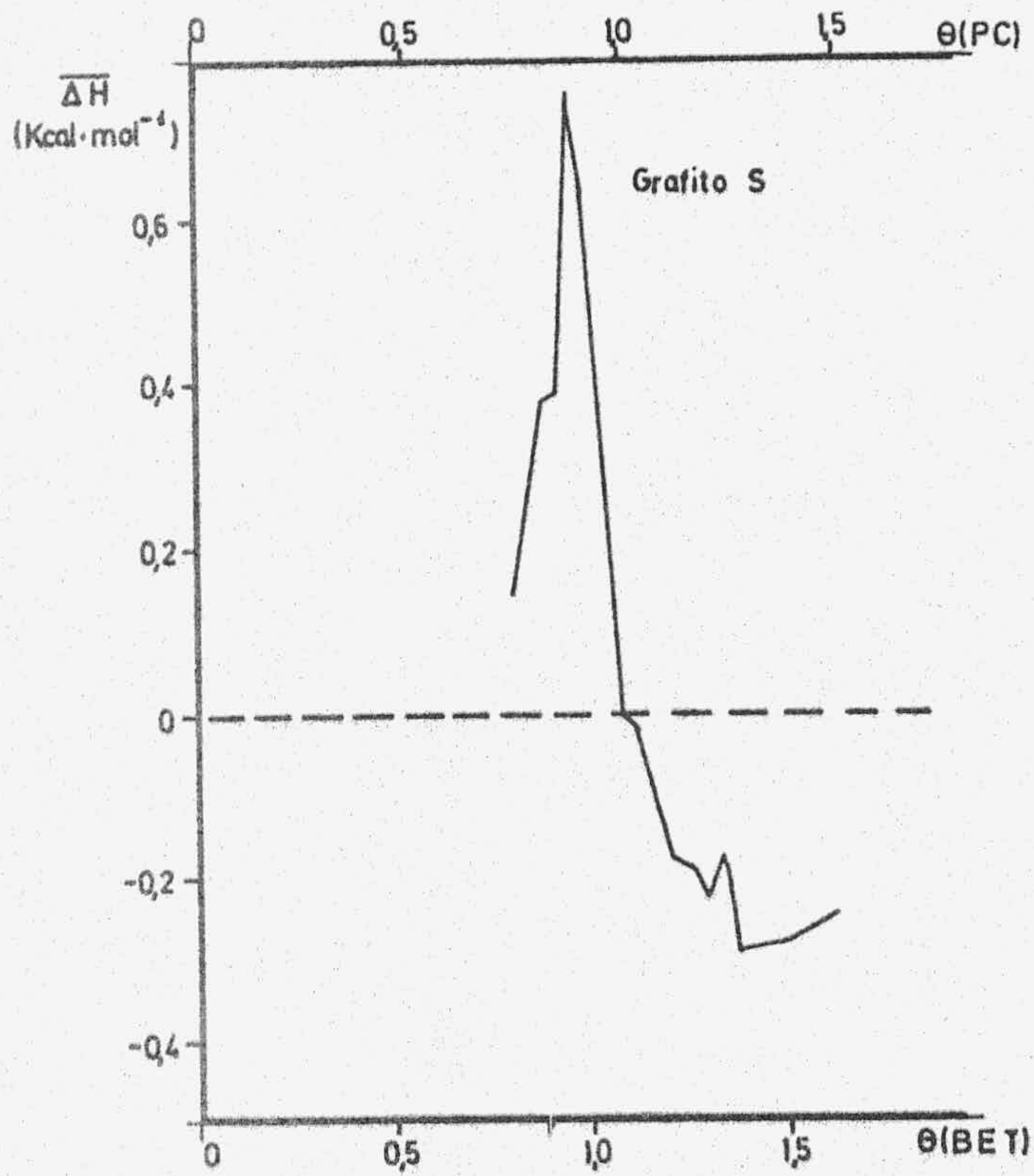


FIGURA 4.41.- Calor diferencial de adsorción ( $Q_{st}$ ) de nitrógeno (muestras de grafito S, S-1-2'4, S-1-1'88 y S-11)



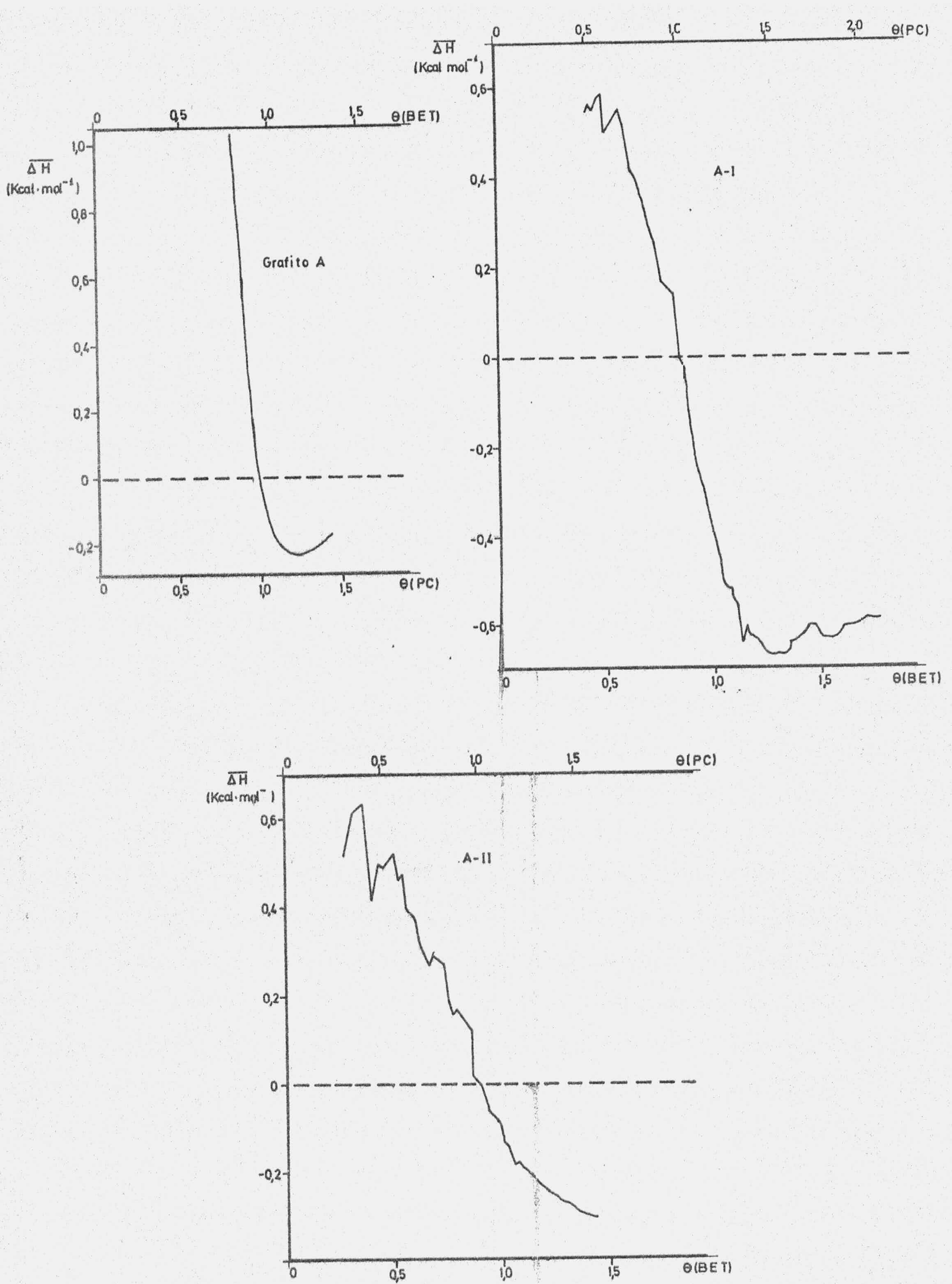


FIGURA 4.42.- Calor diferencial de adsorción ( $Q_{st}$ ) de nitrógeno (muestras de grafito A, A-I y A-II)

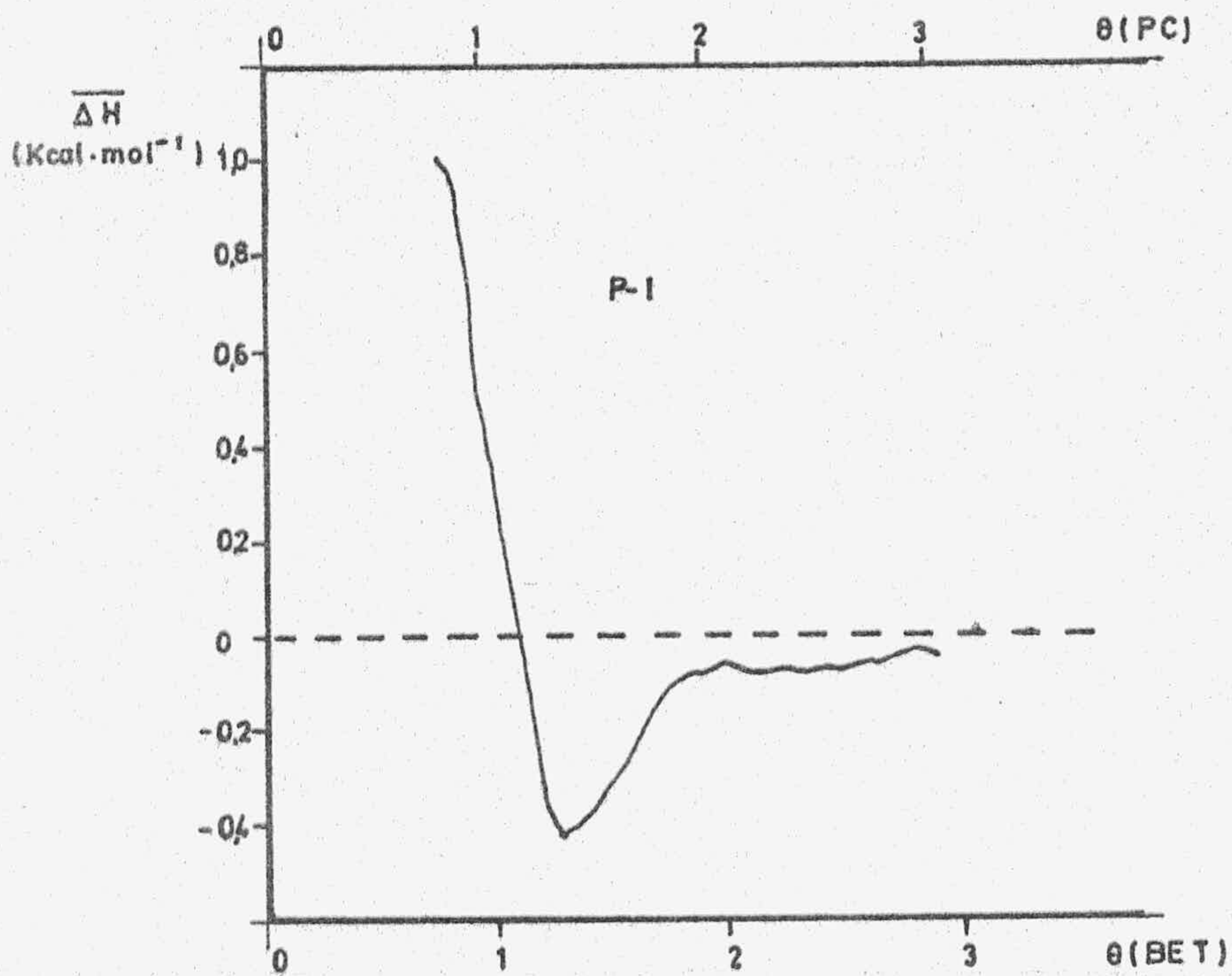
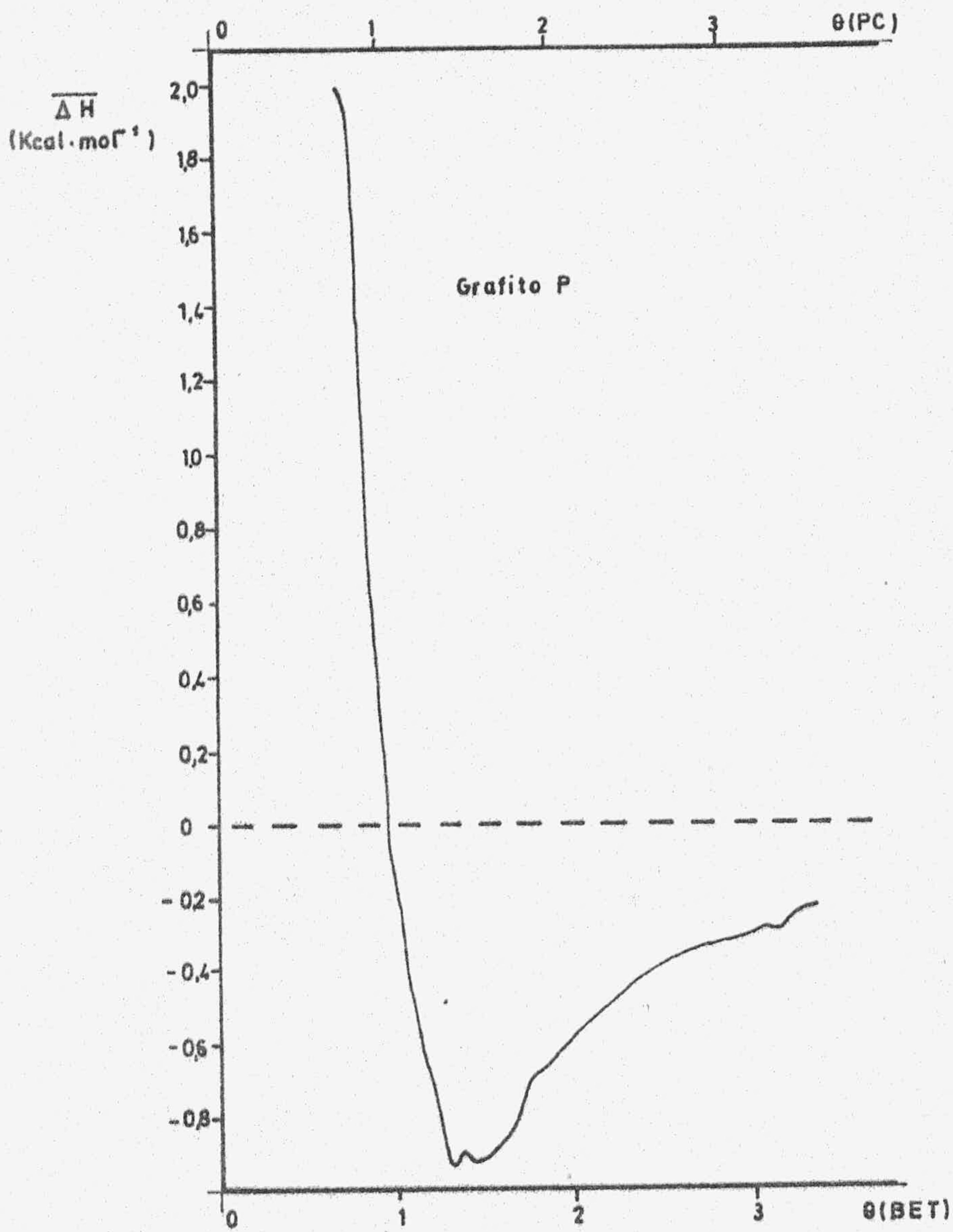


FIGURA 4.43.- Calor diferencial de adsorción ( $Q_{st}$ ) de argón (muestras de grafito P y P-1)

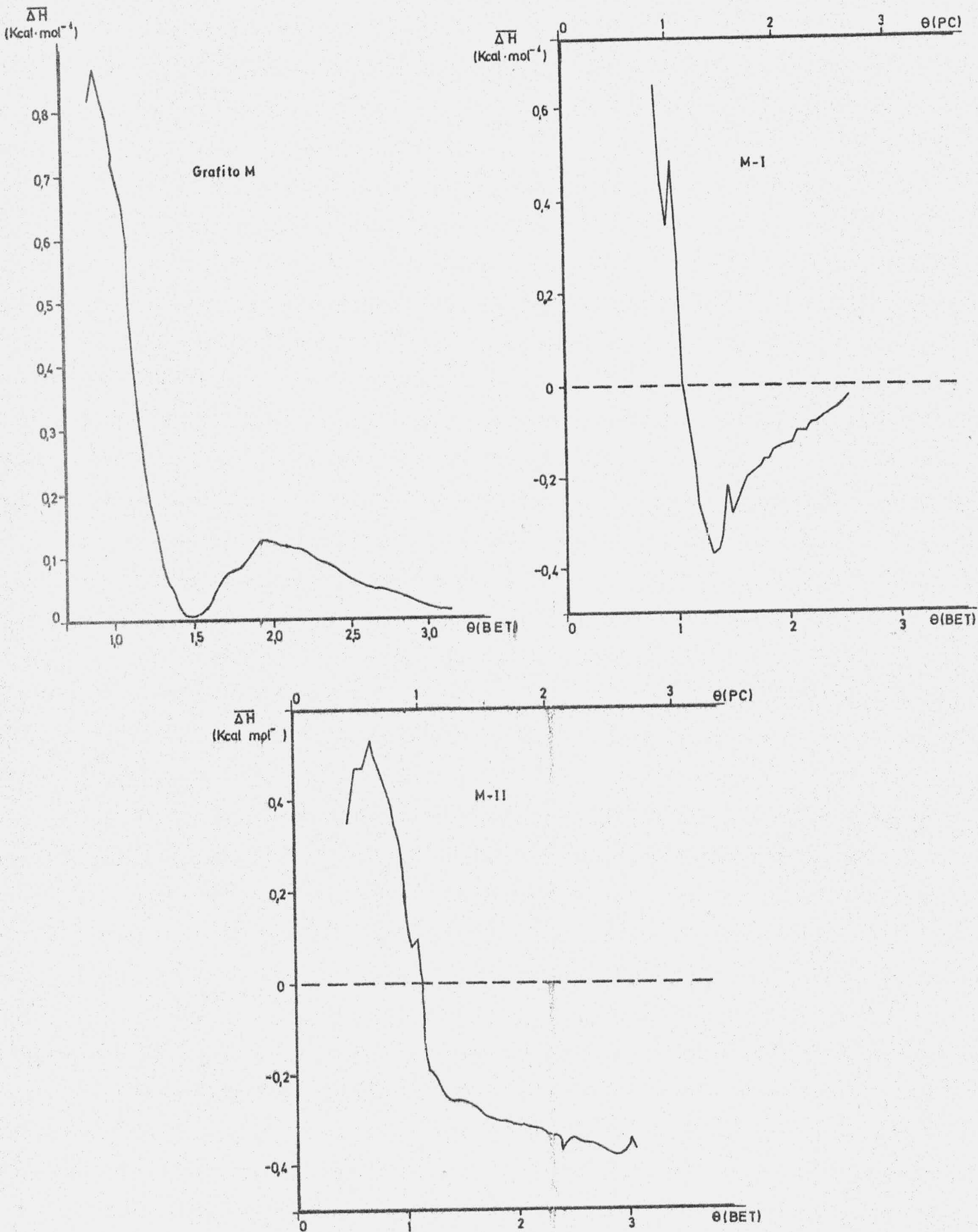


FIGURA 4.44.- Calor diferencial de adsorción ( $Q_{st}$ ) de argón (muestras de grafito M, M-I y M-II)

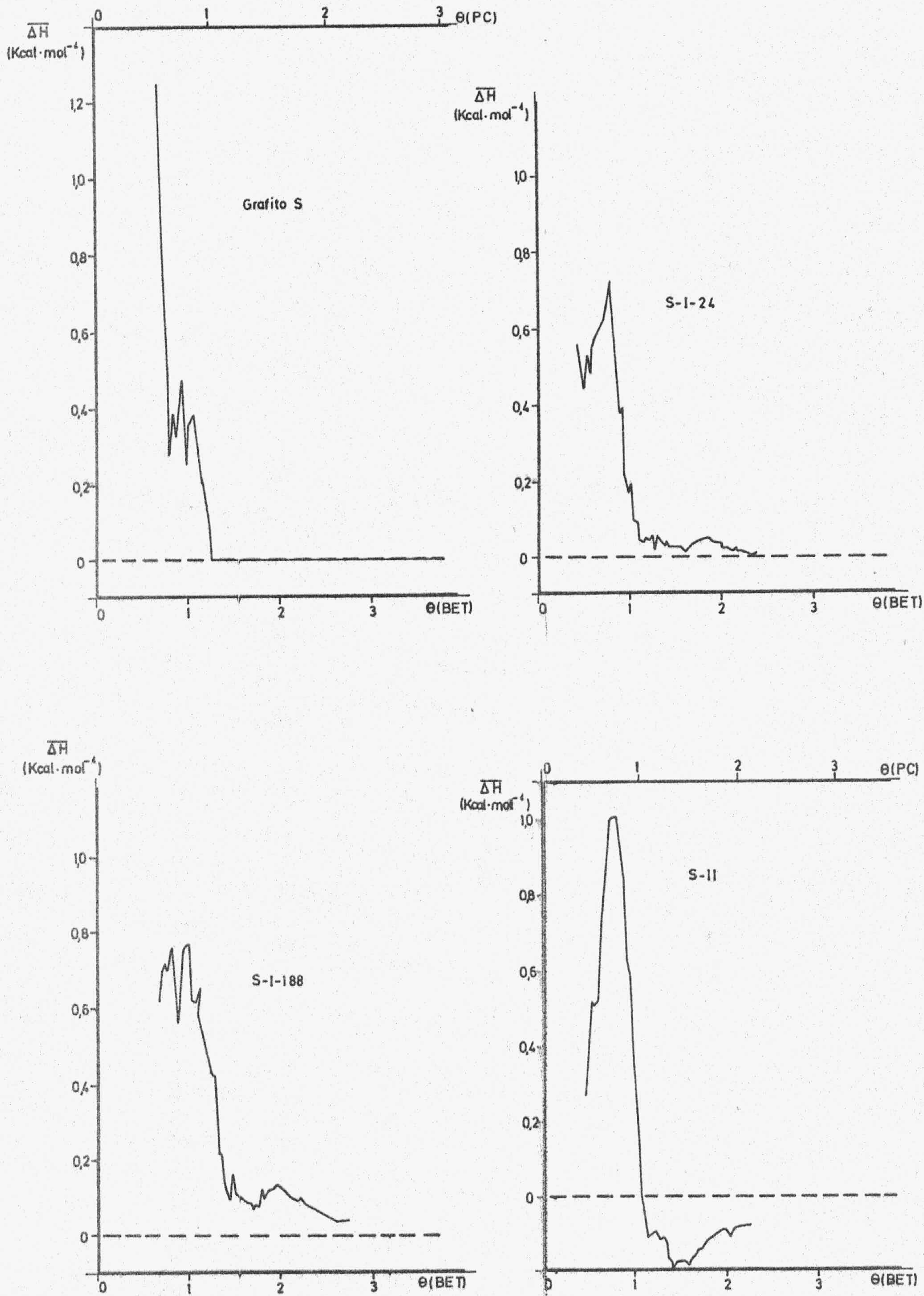


FIGURA 4.45.- Calor diferencial de adsorción ( $Q_{st}$ ) de argon (muestras de grafito S, S-I-2'4, S-I-1'88 y S-II)

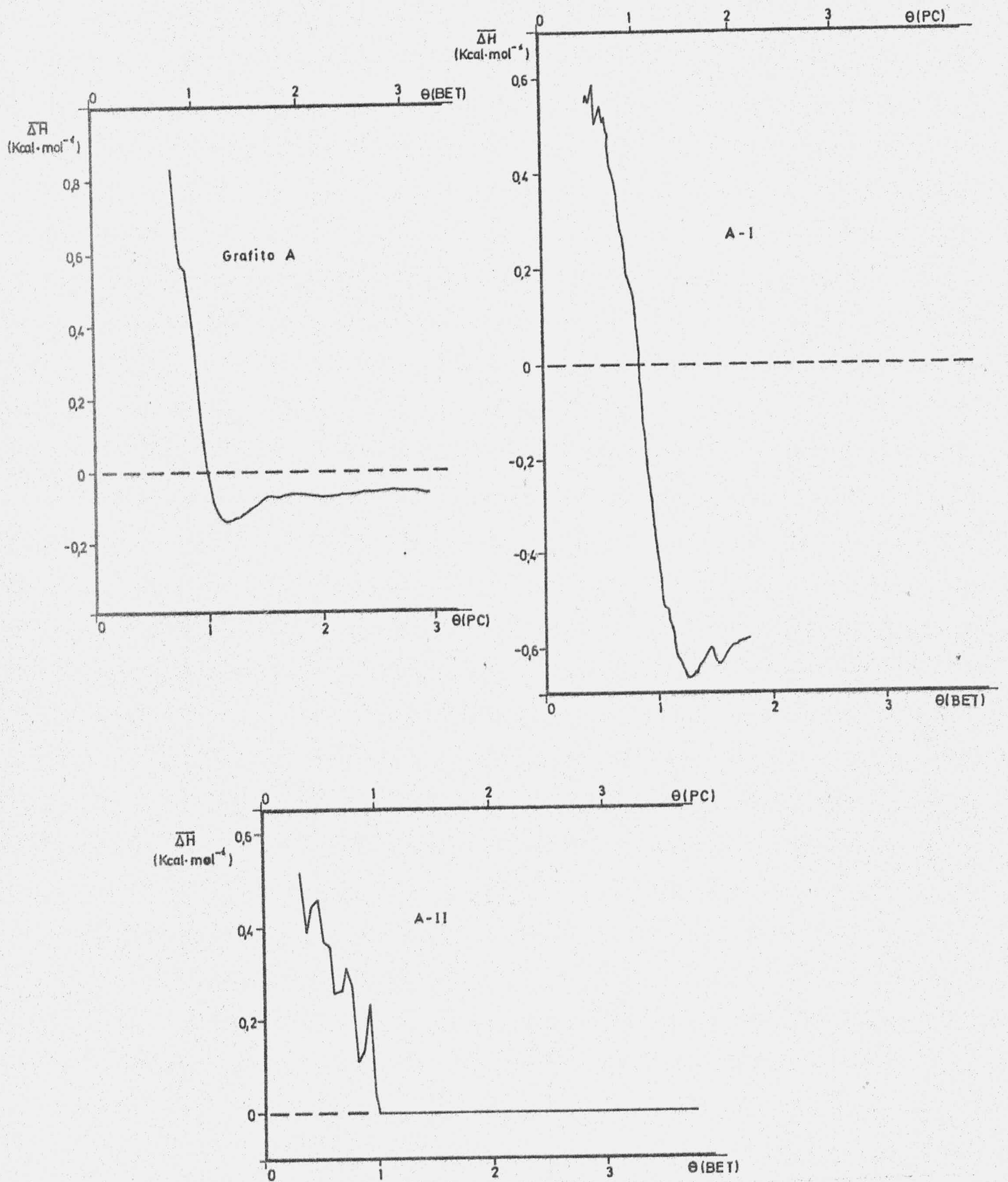


FIGURA 4.46.- Calor diferencial de adsorción ( $Q_{st}$ ) de argón (muestras de grafito A, A-I y A-II)

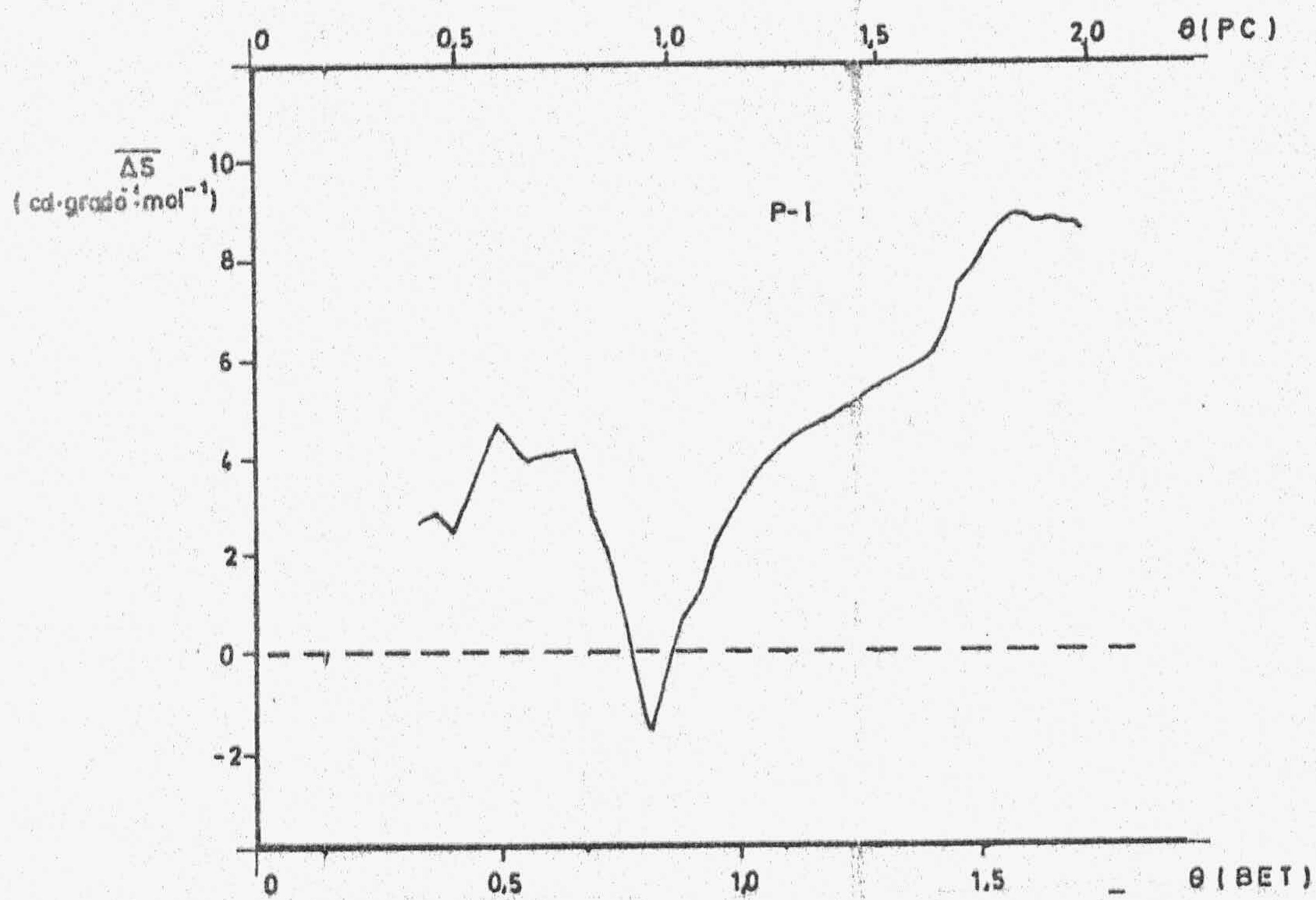
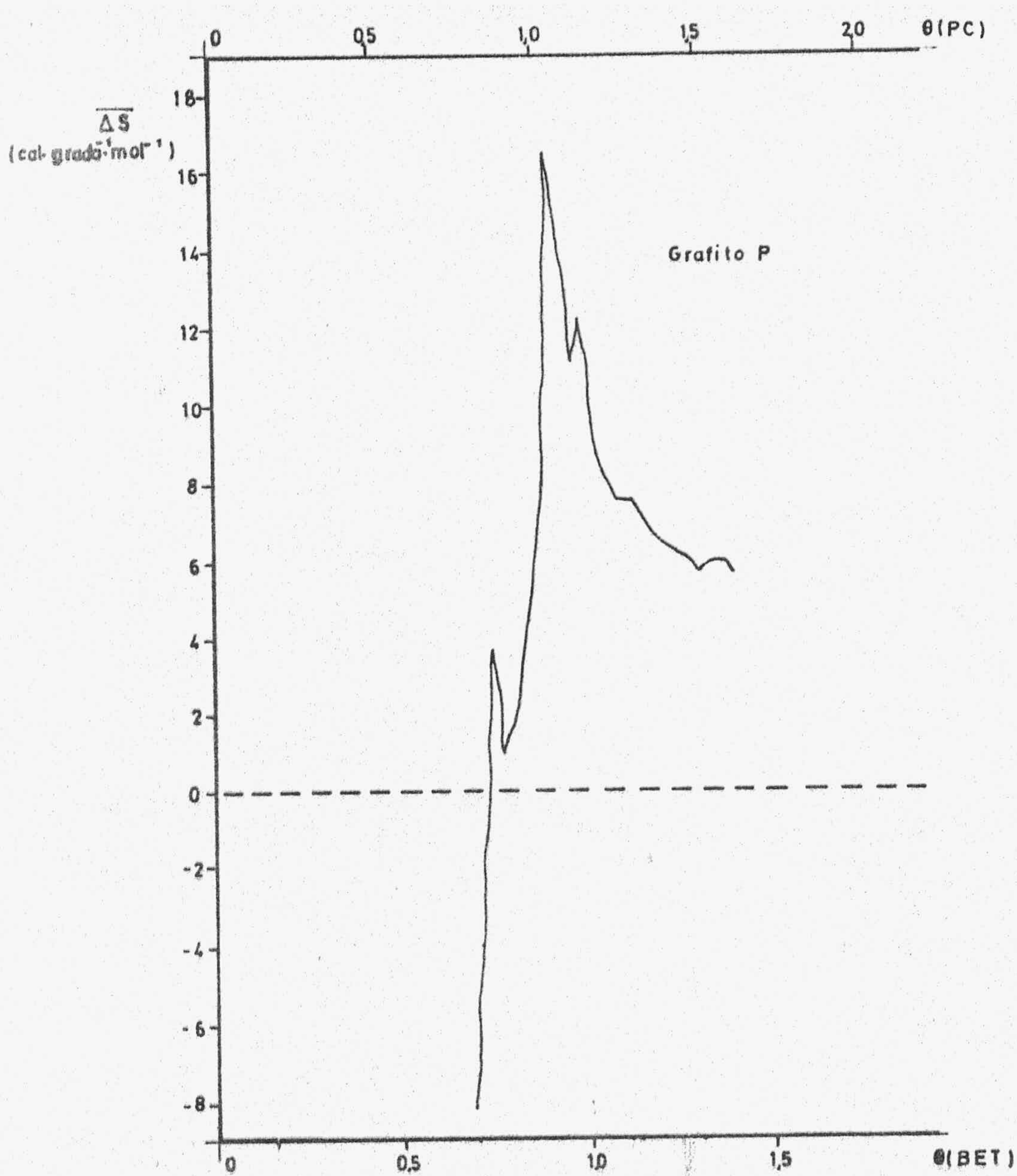


FIGURA 4.47.- Entropía diferencial de adsorción ( $S_s - S_i$ ) de nitrógeno (muestras de grafito P y P-I)

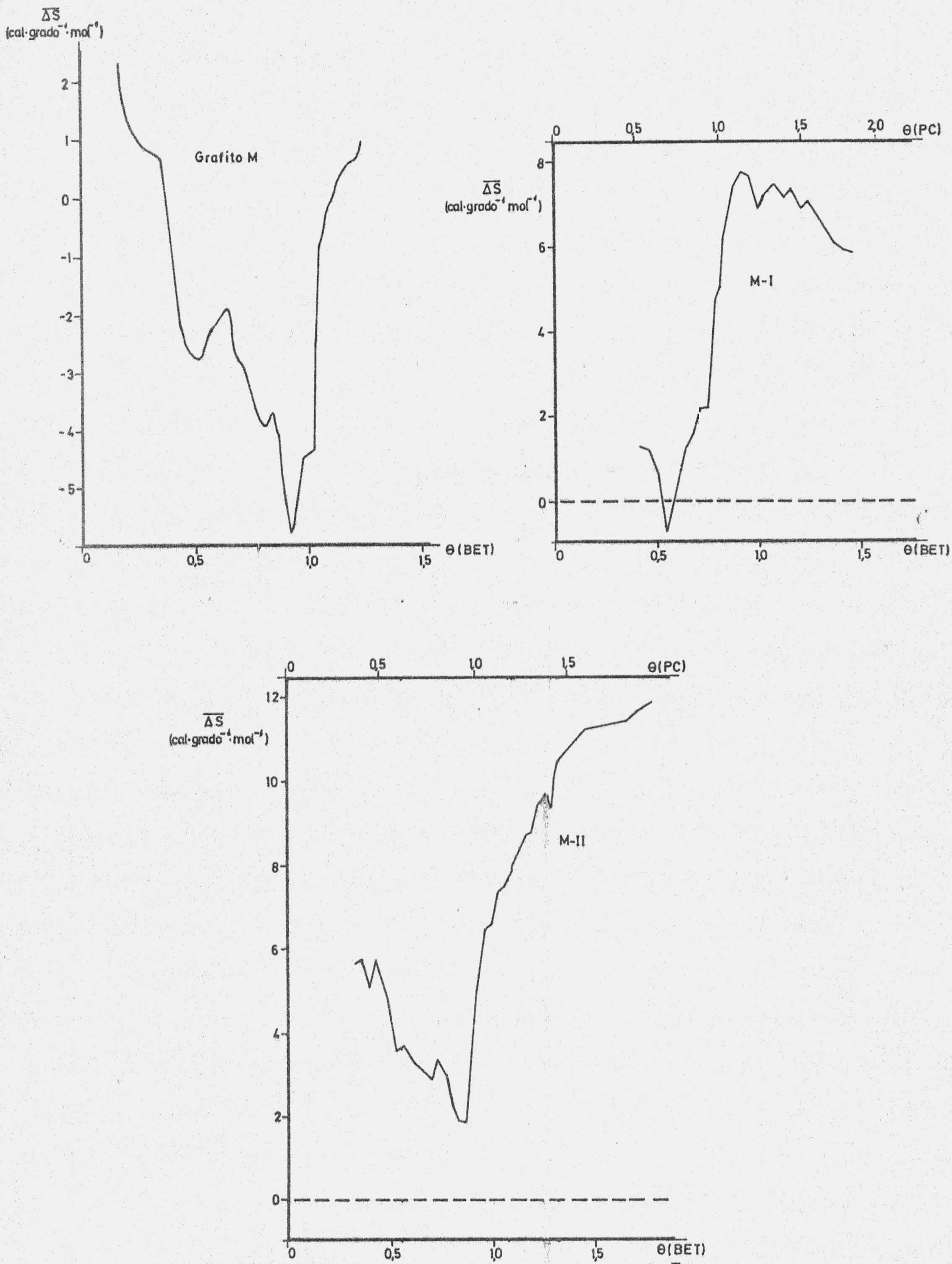


FIGURA 4.48.- Entropía diferencial de adsorción ( $S_s - S_i$ ) de nitrógeno (muestras de grafito M, M-I y M-II)

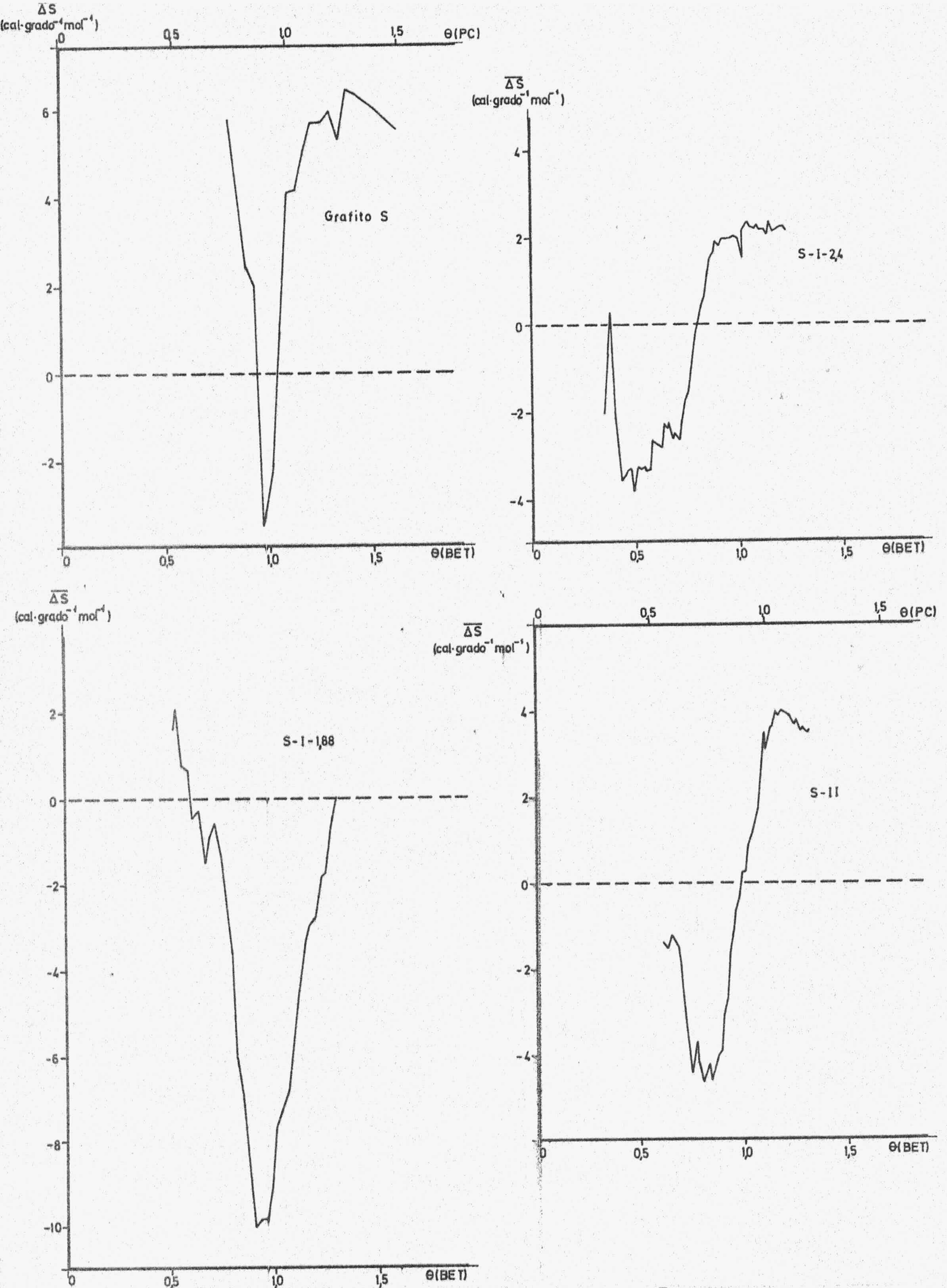


FIGURA 4.49.- Entropía diferencial de adsorción ( $\bar{S}_s - S_i$ ) de nitrógeno (muestras de grafito S, S-I-2'4, S-I-1'88 y S-II)



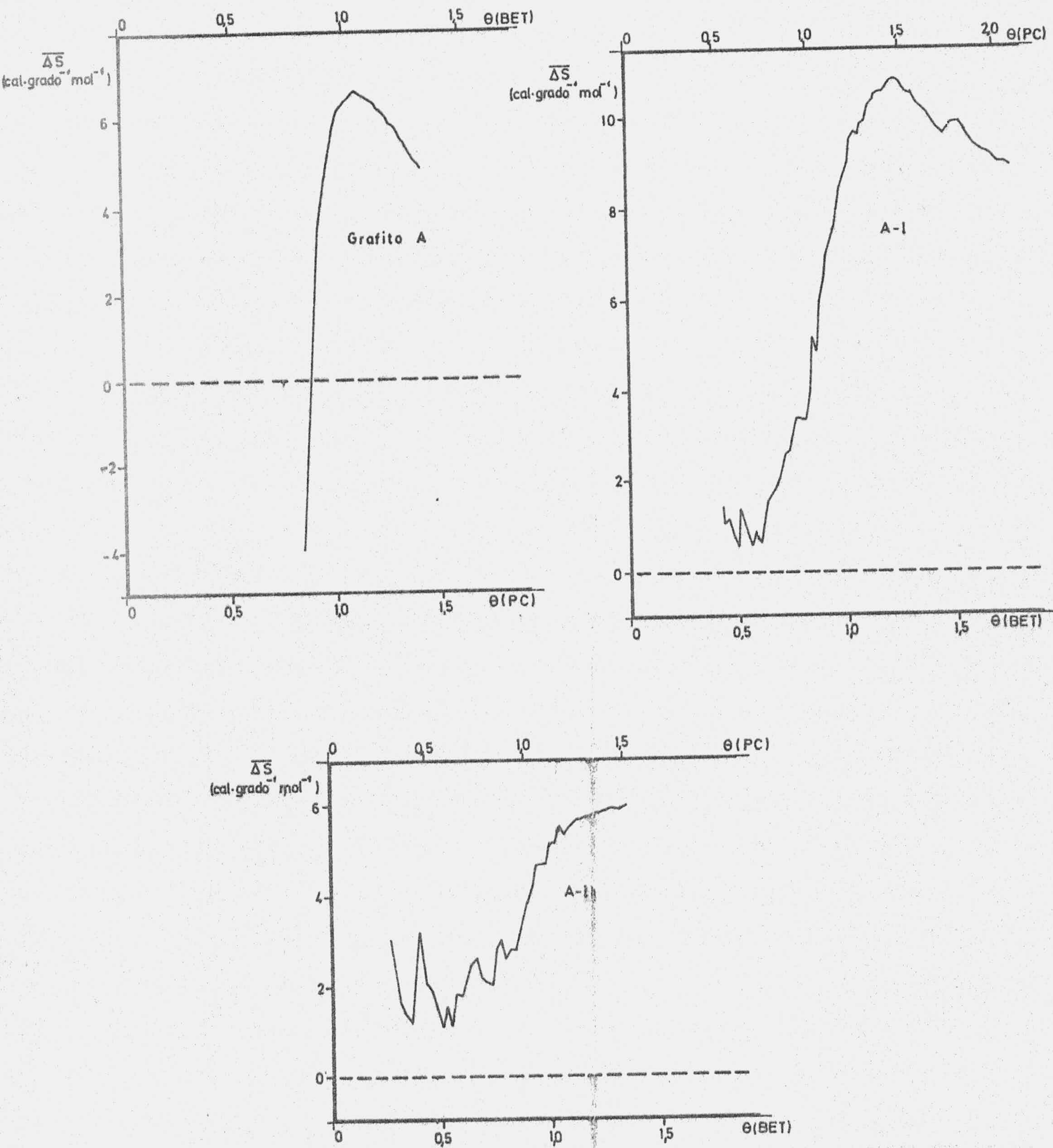


FIGURA 4.50,- Entropía diferencial de adsorción ( $\overline{S}_s - S_i$ ) de nitrógeno (muestras de grafito A, A-I y A-II)

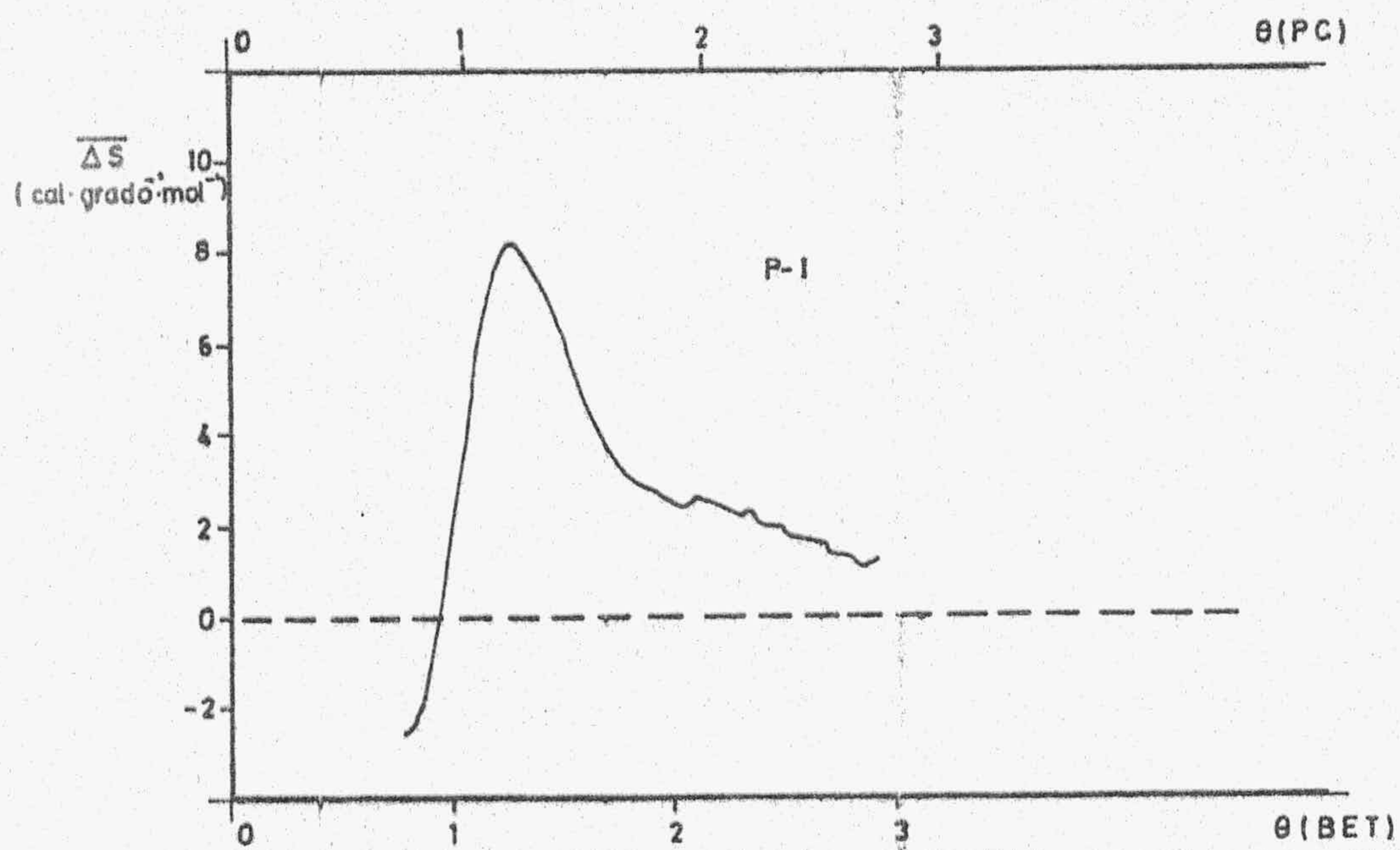
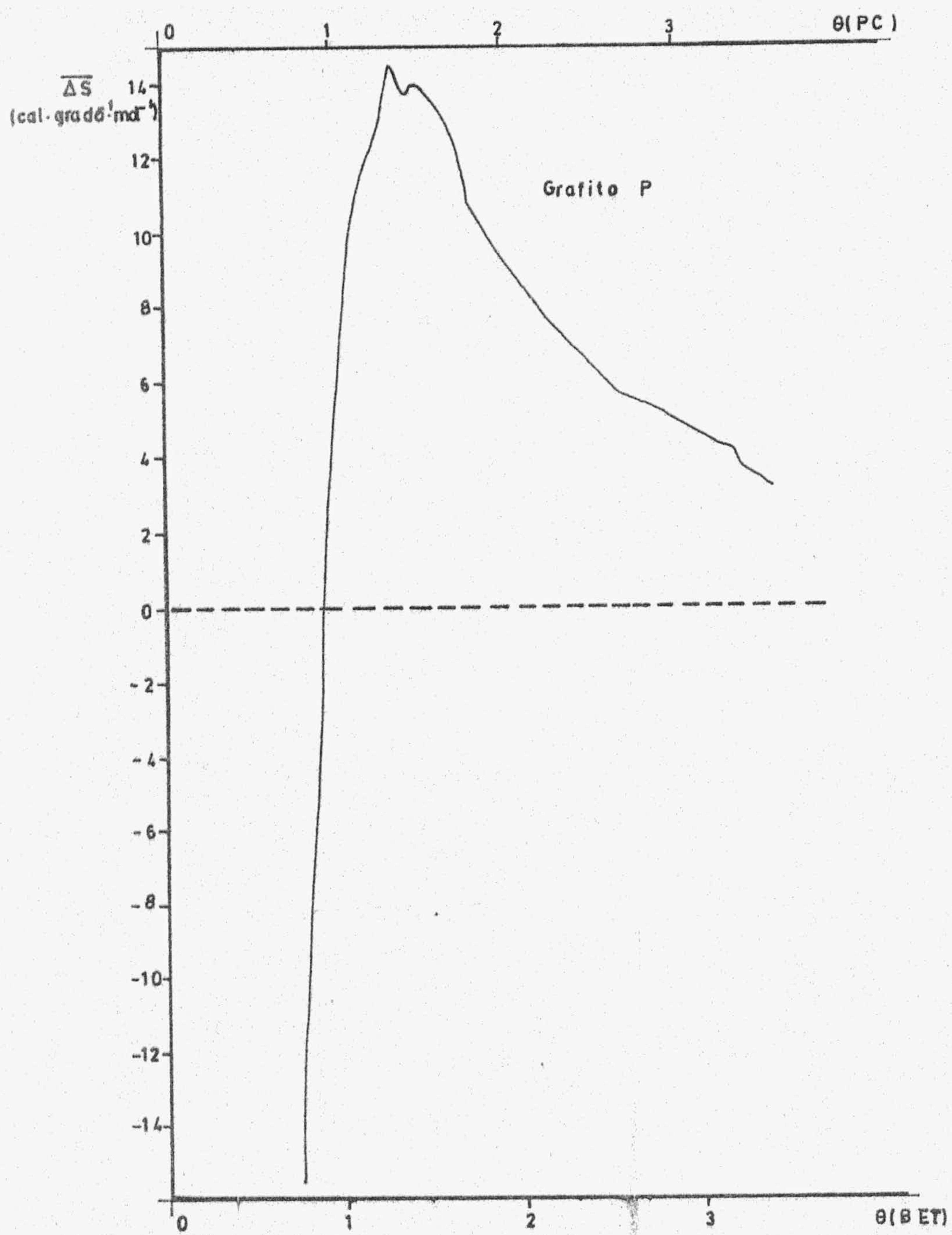


FIGURA 4.51.- Entropía diferencial de adsorción ( $\overline{S}_s - S_i$ ) de argón (muestras de grafito P y P-1)

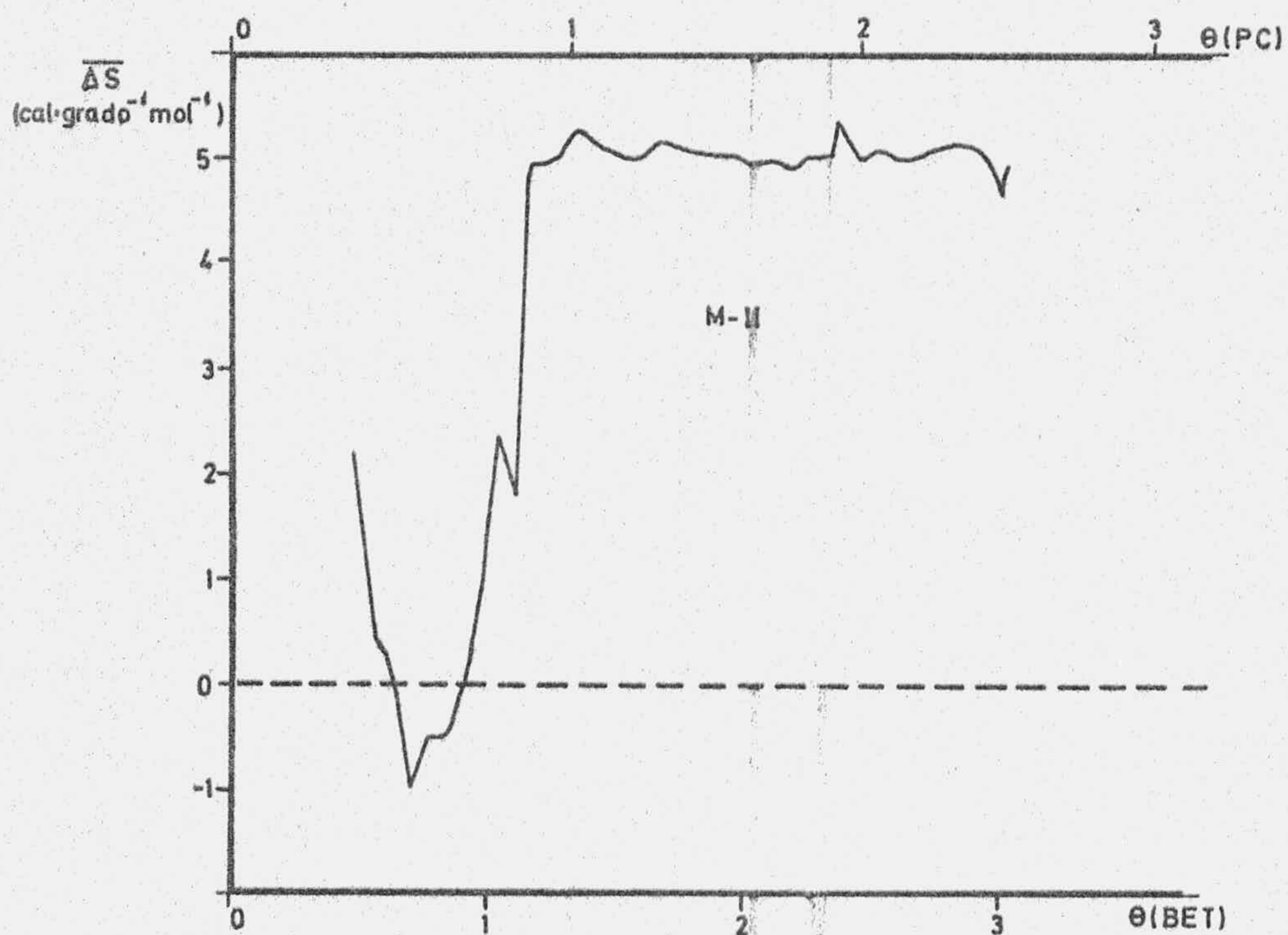
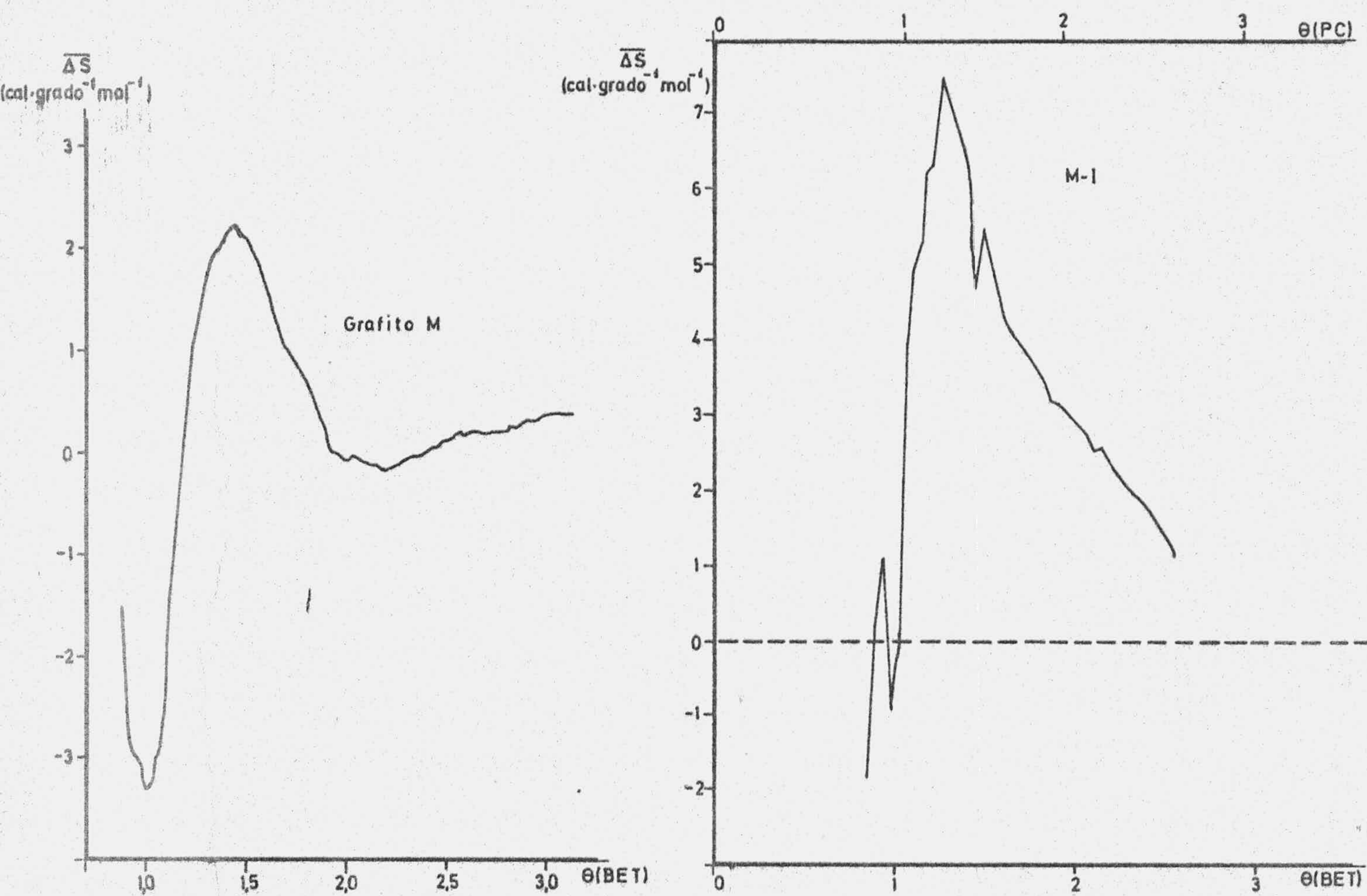


FIGURA 4.52.- Entropía diferencial de adsorción ( $\overline{S}_s - S_i$ ) de argon (muestras de grafito M, M-I y M-II)

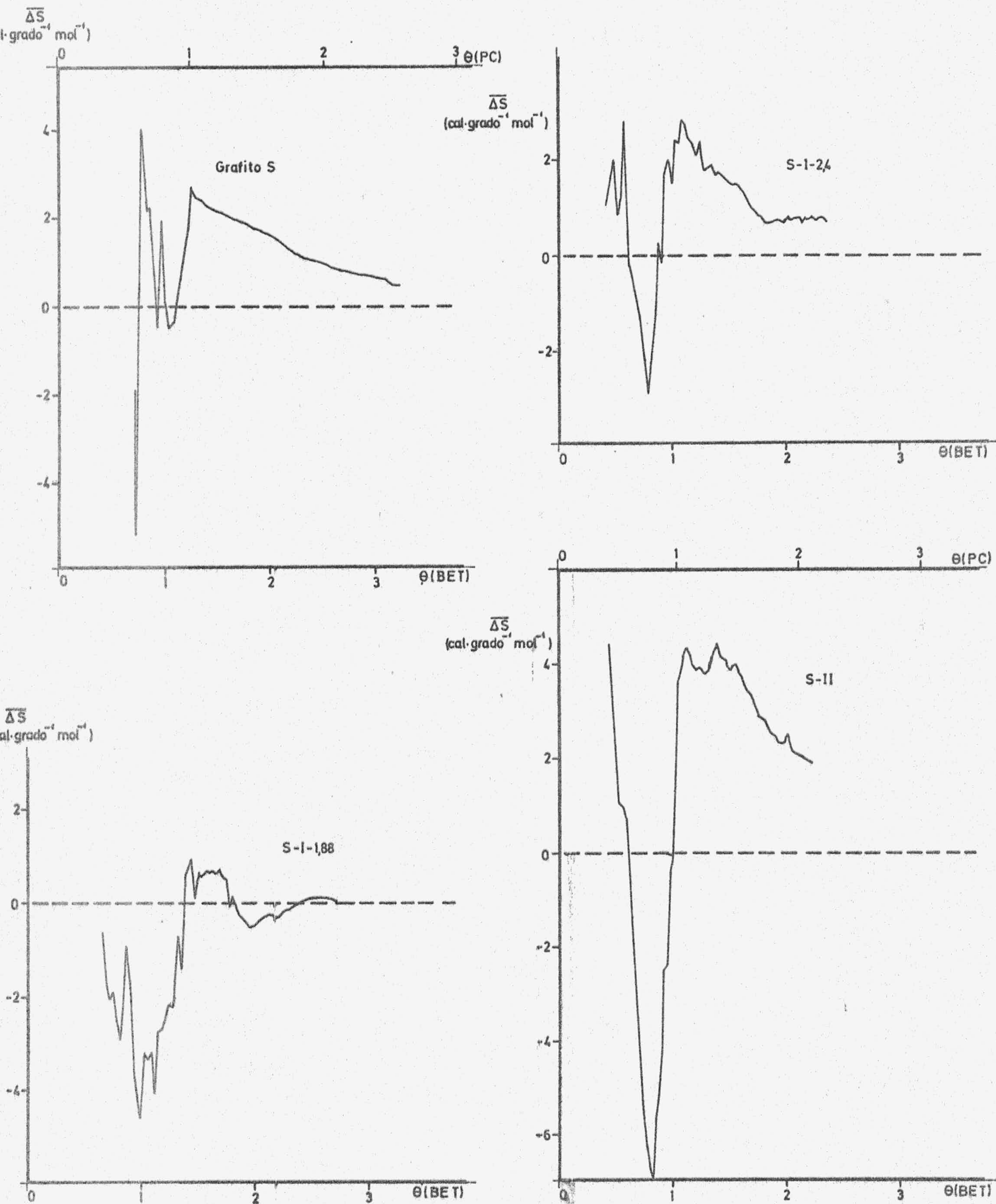


FIGURA 4.53.- Entropía diferencial de adsorción ( $\overline{S}_s - S_i$ ) de argon (muestras de grafito S, S-1-2'4, S-1-1'88 y S-II)

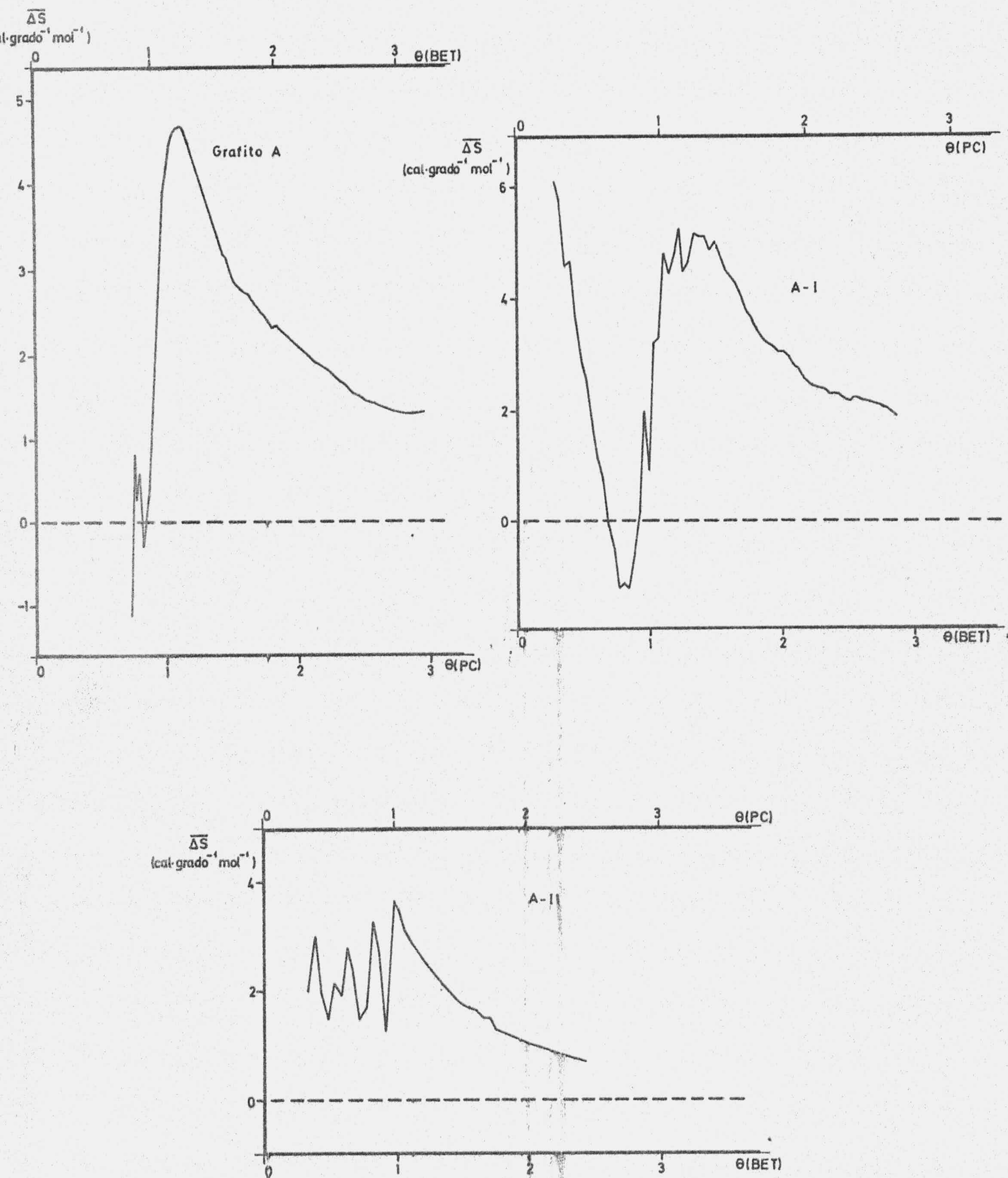


FIGURA 4.54,- Entropía diferencial de adsorción ( $\overline{S}_s - S_i$ ) de argon (muestras de grafito A, a-I y A-II)

En estas figuras aparecen dos valores para las abscisas , correspondiendo uno de ellos al valor de  $\theta$  deducido utilizando el valor de  $V_m$  obtenido al aplicar el método BET y el otro (en los casos en que existe punto de cruce de las isothermas) al deducido a partir del valor de  $\theta$  correspondiente al citado punto de cruce.

Los calores ( $Q_{st}$ ) y entropías diferenciales de adsorción ( $\Delta \bar{S}$ ) de los grafitos M y A , fueron ya obtenidos y estudiados en trabajos anteriores realizados en este Departamento (59)(55).

#### 4.4.- DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS

Hay diversos métodos para calcular el área y el volumen de los poros (95)(57)(58)(59), pero en nuestro caso hemos preferido seguir el método de Pierce, modificado por Dalla Valle y Orr (120). Este se basa en dos hipótesis fundamentales; la primera es la ley de Kelvin (121), que se puede aplicar a poros de algunas decenas de diámetros atómicos y la segunda es suponer que los poros son cilíndricos. Por lo tanto, la bondad de los valores obtenidos es sólo relativa,

Dicha ley de Kelvin se aplica a la condensación capilar del gas en los poros que posee el adsorbente y cuando se alcanza la presión de saturación podremos considerar que todos los poros están llenos de adsorbato líquido.

Utilizamos la rama de desorción para calcular la distribución del tamaño de poros, ya que así podremos usar la hipótesis simplificadora de que el ángulo de contacto,  $\alpha$  , entre el adsorbato líquido y la pared del poro es nulo.

Este método lo aplicamos a la rama de desorción de las isothermas de  $N_2$  de los grafitos y de sus compuestos de intercalación obtenidos por nosotros a 77K; para ello, tenemos que conocer, para cada valor de la presión relativa y su correspondiente volumen adsorbido por gramo de adsorbente, los siguientes parámetros:

$$r_K = \text{radio de Kelvin} = \frac{4'14}{\lg(P_0/P)}$$

$$t = \text{grosor de la capa adsorbida} = 3'5 \left( \frac{5}{2'303 \cdot \lg(P_0/P)} \right)$$

$$r_p = \text{radio del poro}, \quad r_p = r_K + t$$

$\bar{r}_p$  y  $\bar{r}_K$  = son los correspondientes valores medios de  $r_p$  y  $r_K$  para cada decremento.

$\Delta t$  = disminución del grosor de la película adsorbida

$\Delta V$  = elemento de volumen desorbido.

$\Delta V_f$  = cantidad desorbida de la película sobre las paredes durante un peso de desorción,  $\Delta V_f = 0'064 \Delta t \cdot \sum (\Delta S_p)$ .

$\Delta V_K$  = volumen del "cilindro interior",  $\Delta V_K = \Delta V - \Delta V_f$ , que se relaciona con  $\Delta V_p$  mediante la ecuación.

$$\Delta V_p = \Delta V_K \left( \frac{r_p}{r_K} \right)^2$$

$\Delta S_p$  = área de las paredes del poro, correspondiente al decremento de volumen  $\Delta V_p$ ;  $\Delta S_p = 31'2 \cdot \Delta V_p / \bar{r}_p$

Si representamos  $\Delta V_p / r_p$  en función del tamaño medio del radio de poro,  $\bar{r}_p$  obtendremos la distribución del tamaño de los poros.

En las Figuras 4.55 a 4.56 se encuentran las representaciones gráficas correspondientes a la distribución del tamaño de los poros para cada uno de los grafitos y sus compuestos de intercalación de primera y segunda etapa.

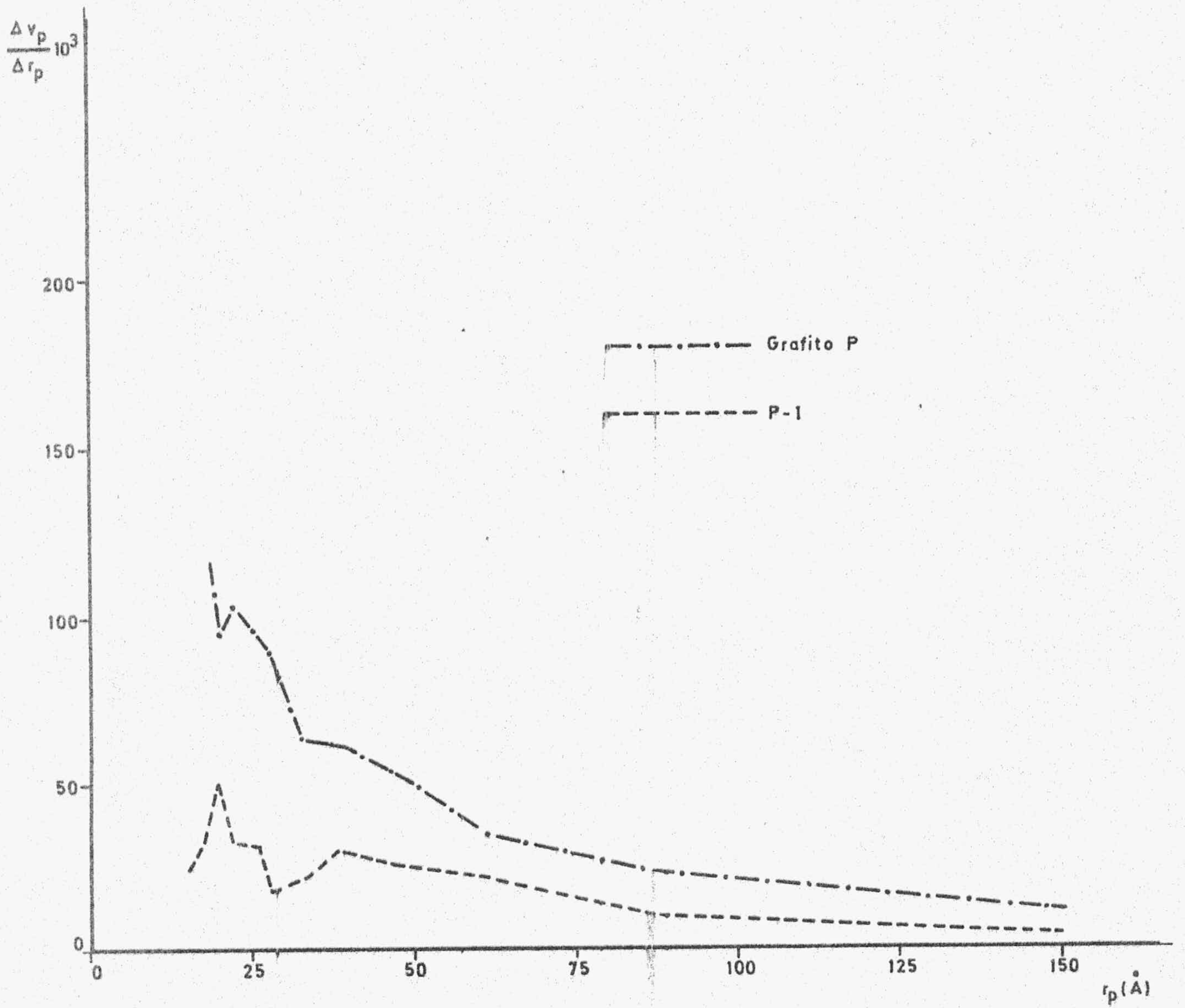


FIGURA 4.55.- Distribución del tamaño de poros en las muestras de grafito P y P-1



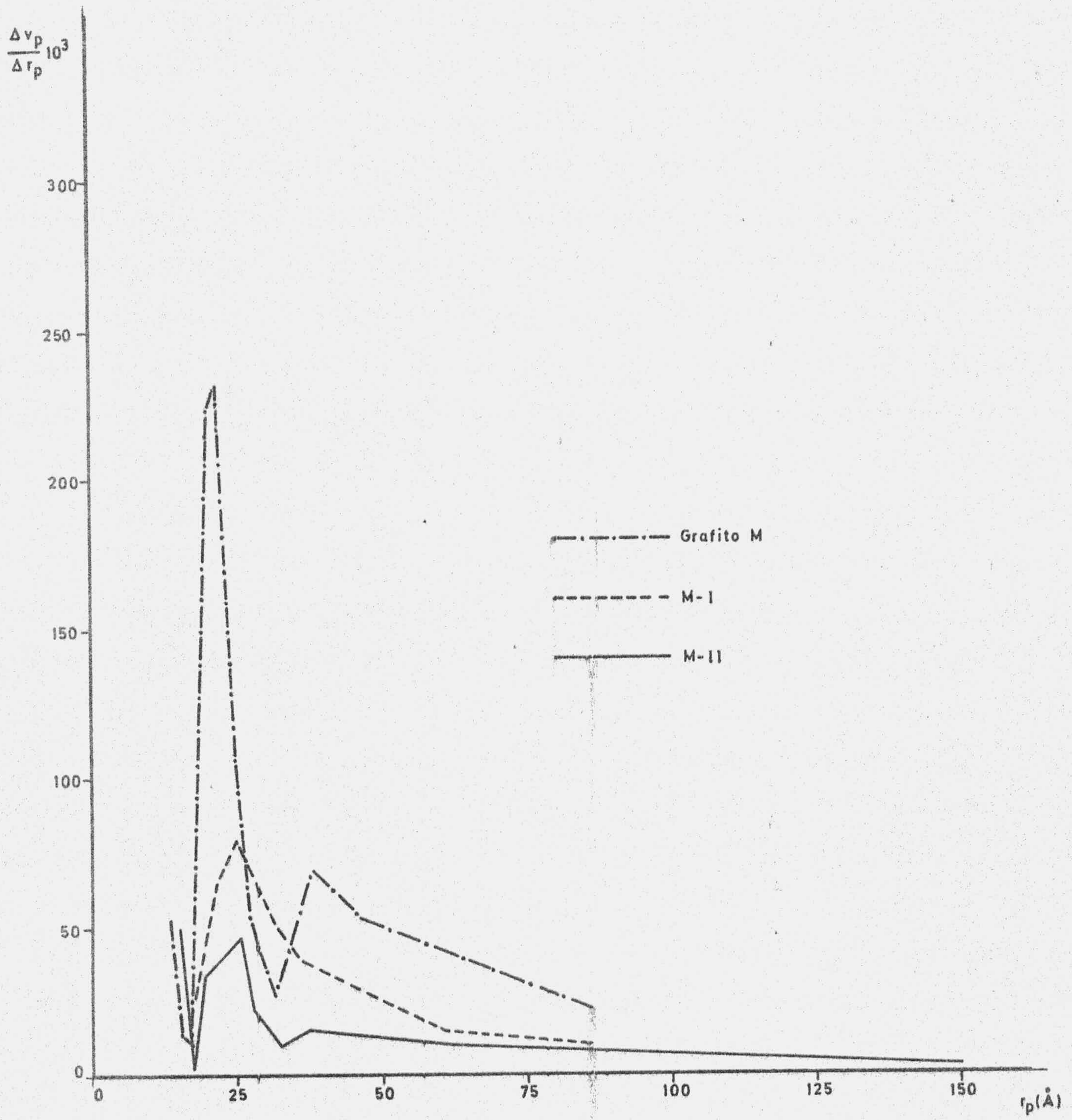


FIGURA 4.56.- Distribución del tamaño de poros en las muestras de grafito M, M-I y M-II

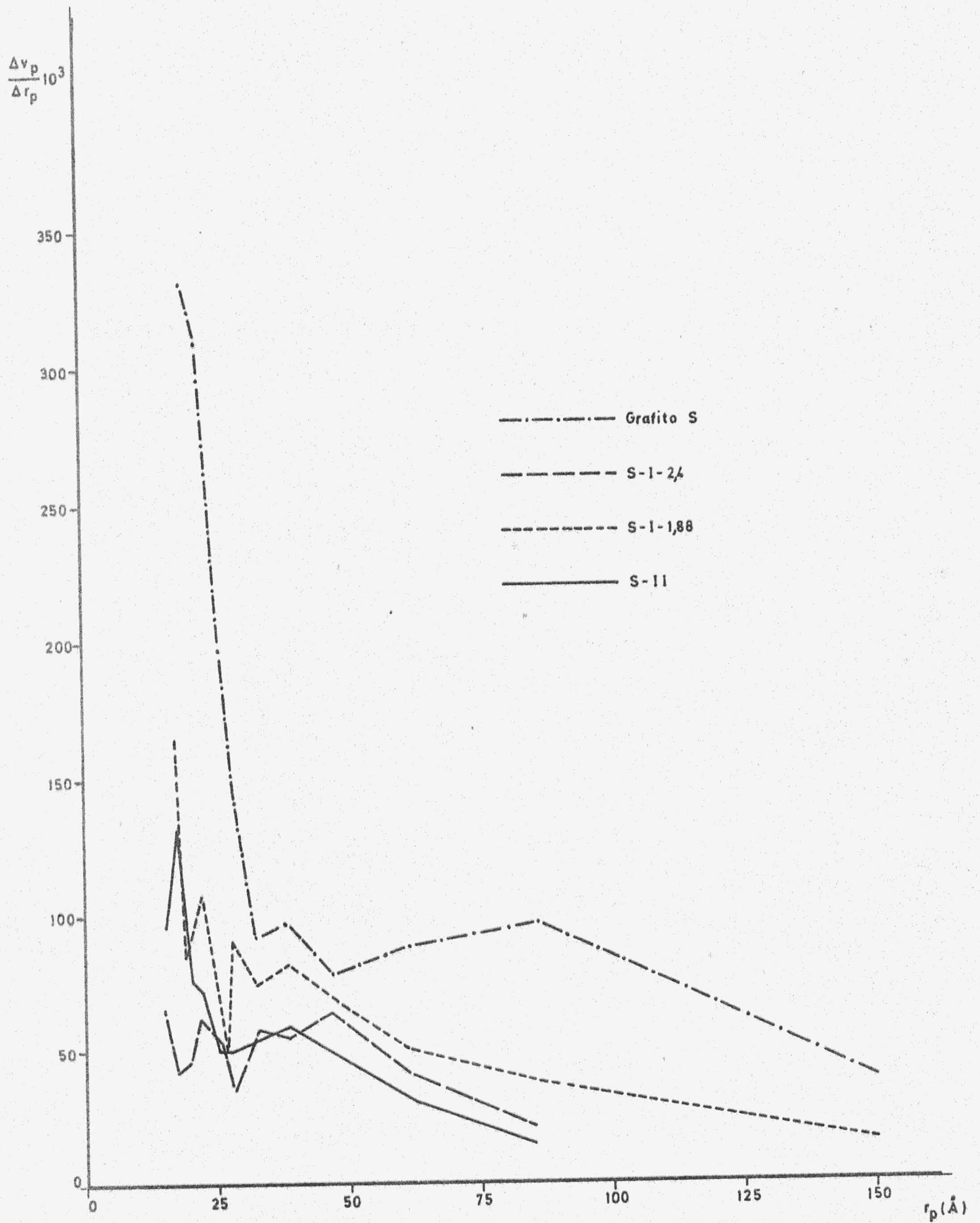


FIGURA 4.57.- Distribución del tamaño de poros en las muestras de grafito S, S-I-2'4, S-I-1'88 y S-II)

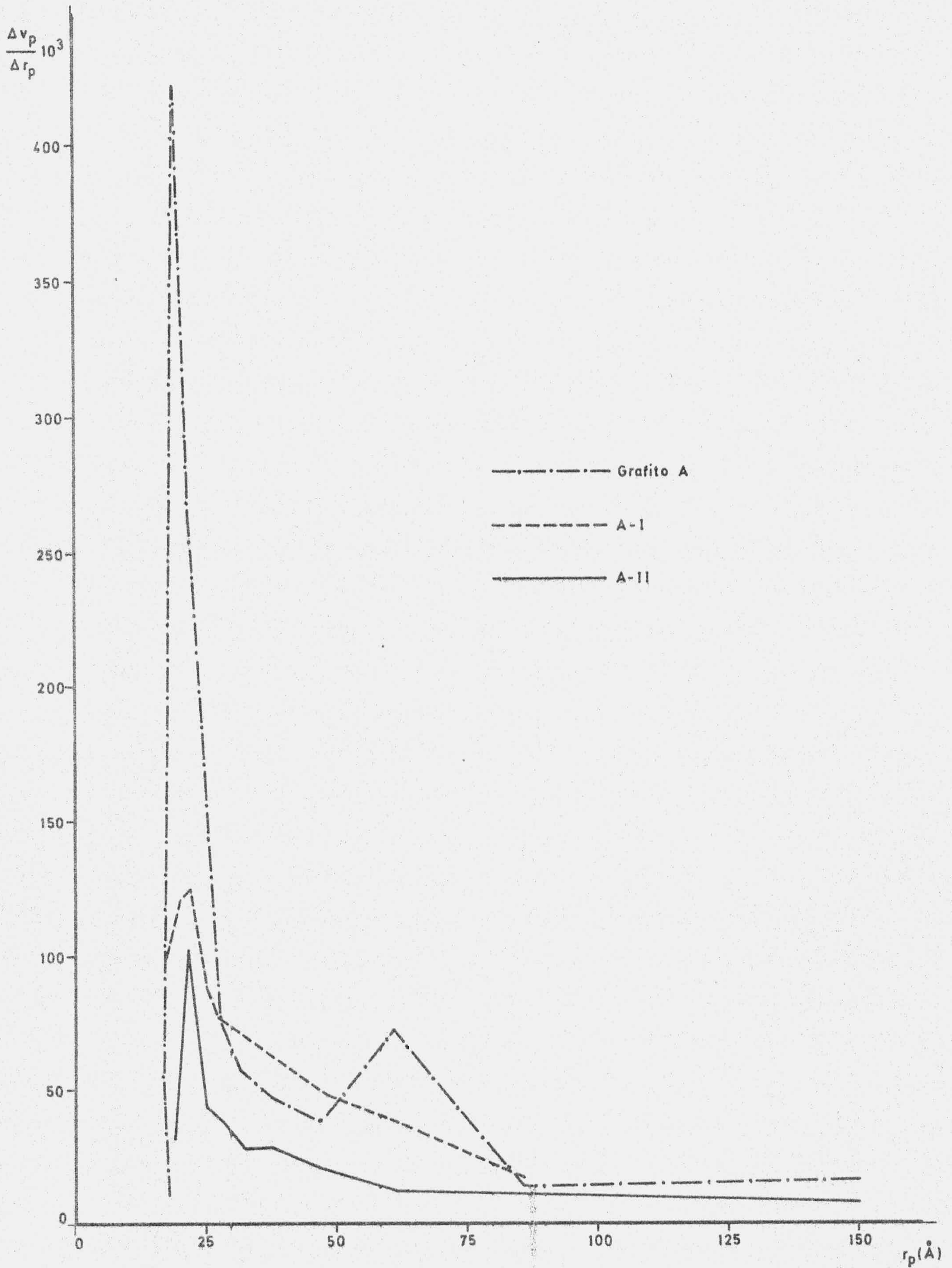


FIGURA 4.58.- Distribución del tamaño de poros en las muestras de grafito A, A-I y A-II

V.- DISCUSION DE RESULTADOS

## V.- DISCUSION DE RESULTADOS

En los capítulos anteriores se ha procedido a la descripción detallada de los materiales y métodos experimentales utilizados en el presente trabajo, así como a la exposición de los resultados obtenidos y los cálculos efectuados con los mismos. A partir de los resultados experimentales y de los posteriores cálculos, se procederá a su discusión, con el objeto de relacionarlos entre sí y compararlos con otros existentes en la bibliografía sobre trabajos directa o indirectamente relacionados con aquellos.

### 5.1.- COMPUESTOS DE INTERCALACION GRAFITO-CdCl<sub>2</sub>

#### 5.1.1.- PREPARACION DE LOS COMPUESTOS GRAFITO-CdCl<sub>2</sub>

Como se expuso en el apartado 2.3, estos compuestos de intercalación se han preparado siguiendo el método propuesto por G.Colin y E.Durizot (65), según el cual se podrán obtener al calentar grafito con CdCl<sub>2</sub> a una temperatura de 575°C dentro de un horno cilíndrico por el que se le hacía pasar una corriente de cloro durante el transcurso de la reacción.

Los compuestos preparados han sido de dos tipos: de 1ª y 2ª etapa, de acuerdo con la nomenclatura establecida en el apartado 1.1.3.

Las muestras de 1ª etapa se preparan poniendo en una navecilla de cuarzo 4 g. de grafito y 11'2 g. CdCl<sub>2</sub> (que corresponden a 14 g de CdCl<sub>2</sub>.2x½H<sub>2</sub>O) los cuales se hacían reaccionar, en las condiciones expuestas anteriormente, durante 8 horas. Al terminar la reacción, se procedió a sacar la muestra del horno

para pesarla con el objeto de conocer la variación de peso experimentada por el grafito durante la reacción de intercalación. Dicha variación se suele expresar como  $\Delta m/m_0$ , donde:

$$\Delta m = \left[ n^\circ \text{ gramos (grafito + CdCl}_2) - n^\circ \text{ gramos grafito} \right]$$
$$m_0 = n^\circ \text{ gramos de grafito.}$$

Según la bibliografía (65), en un compuesto de 1ª etapa  $\Delta m/m_0 = 2'30$ ; por ello, después de pesar la muestra y comprobar que esta relación era más alta (debido al CdCl que había en exceso sin intercalar) se volvía a calentar en la misma navicilla a 540°C y en corriente de cloro, con objeto de sublimar el CdCl que había en exceso. Este calentamiento se hacía en intervalos de tiempo de 1 ó 2 horas, dependiendo del valor que tomase  $\Delta m/m_0$  en cada caso. Después de cada uno de estos calentamientos en corriente de cloro, se volvía a pesar la muestra para ver cuanto había disminuido de peso a la vez que se le hacían diagramas de rayos X en los que también se detectaba la pérdida de CdCl, como se discutirá más adelante.

Para obtener los compuestos de intercalación de 2ª etapa se ponían 7 g. de grafito y 12 g. de CdCl<sub>2</sub> (15 g. de CdCl<sub>2</sub> · 2.1/2 H<sub>2</sub>O). En este caso se establecieron las mismas condiciones que en el anterior, pero el tiempo de reacción fue de 40 h. Al terminar este tiempo se continuaba calentando durante una hora a 540°C, pero ahora se empleaba una corriente de helio para que arrastrase al CdCl<sub>2</sub> en exceso.

De esta forma se conseguía el valor de  $\Delta m/m_0$  apropiado para un compuesto de 2ª etapa, el cual se ha calculado y ha resultado ser de  $\Delta m/m_0 = 1'27(122)$ .

Este procedimiento empleado en los compuestos de segunda etapa (pasar una corriente de He para sublimar el CdCl<sub>2</sub> que

no había reaccionado) se ensayó también en el caso de los compuestos de primera etapa, pero se comprobó que la muestra se descomponía dando grafito y  $\text{CdCl}_2$ , cosa que no ocurría cuando se probó a calentarla en corriente de  $\text{Cl}_2$ .

Siguiendo los procedimientos descritos anteriormente, se prepararon los compuestos de intercalación correspondientes a cuatro grafitos distintos: un grafito pirolítico, un mineralógico y dos grafitos artificiales (uno preparado por el procedimiento Acheson y otro Siemens). Así se han obtenido los diferentes compuestos de intercalación expuestos en la Tabla 2.11.

Si nos fijamos en dicha tabla podemos observar cómo los valores de  $\Delta m/mo$  para los compuestos de 1ª etapa que se han obtenido están comprendidos entre 1'88 y 2'40, aunque el valor de 1'88 difiere bastante del teórico a pesar de haberse formado el citado compuesto de 1ª etapa. Sin embargo, los valores obtenidos para los compuestos de intercalación de 1ª etapa de los grafitos pirolíticos y mineralógicos ( $\Delta m/mo = 2'32$ ) son los que más se acercan al dato de 2'30 dado en la bibliografía (65).

En lo que se refiere a los compuestos de 2ª etapa los valores de  $\Delta m/mo$  que hemos obtenidos en las muestras preparadas por nosotros, están comprendidos entre los valores de 1'20 a 1'39, estando también próximos al de 1'27 calculado teóricamente (122).

Es de destacar cómo los valores más elevados de  $\Delta m/mo$  se obtienen en los compuestos de intercalación de 1ª y 2ª etapa preparados a partir del grafito artificial Siemens.

### 5.1.2.- CARACTERIZACION POR DIFRACCION DE RAYOS X

A todos los compuestos de intercalación preparados se les ha caracterizado mediante los correspondientes diagramas de difracción de rayos X. Estos diagramas se pueden observar en la Figura 3.49 para los de 1ª etapa y en la 3.50 para los de 2ª etapa. Los valores de los espaciados correspondientes a dichos diagramas se encuentran recogidos en las Tablas 3.2 y 3.3, respectivamente.

En estos diagramas (Figura 3.49) se puede observar que la línea de difracción característica de los compuestos de 1ª etapa oscila entre los valores de 9'40 y 9'52 Å (Tabla 3.2). Dichos valores están próximos a la suma de las distancias entre las capas de  $\text{CdCl}_2$  (5'84 Å) y las del grafito (3'35 Å). Cabe destacar cómo estos valores obtenidos por nosotros están más próximos al teórico de 9'19 Å que al de 9'63 Å dado por Colin y Durizot (65) para un compuesto de 1ª etapa de grafito y  $\text{CdCl}_2$ . También obtenemos valores concordantes con el que dió Rudorff (26) de 9'51 Å para dichos compuestos.

Las demás líneas de difracción obtenidas corresponden a reflexiones de 2º, 3º, 4º, etc. orden, pudiéndose comprobar cómo la línea característica del espaciado de 3'35 Å del diagrama de difracción del grafito, ha desaparecido. En todas estas reflexiones se puede observar que hay una gran similitud entre todos estos compuestos.

Para los compuestos de 2ª etapa (Figura 3.50) también se puede apreciar que los espaciados característicos de estos compuestos están comprendidos entre 12'30 y 12'80 Å (Tabla 3.3), que están próximos al valor teórico de la suma de las distancias entre dos capas de grafito multiplicado por dos ( $3'35 \text{ Å} \times 2$ ) más la



distancia entre dos capas de  $\text{CdCl}_2$  ( $5'84\text{\AA}$ ) ó también se puede expresar como  $(9'19 + 3'35)\text{\AA}$ . También obtenemos valores concordantes con los que dá la bibliografía, de  $12'90\text{\AA}$  y  $12'98\text{\AA}$  (26)(65). En cuanto a las otras reflexiones también siguen siendo parecidas entre las diferentes muestras de 2ª etapa, igual que ocurría en las de primera. Igualmente cabe destacar cómo en estas muestras tampoco aparece en sus respectivas diagramas de difracción el espaciado de  $3'35\text{\AA}$  característico del grafito.

Por otra parte, en todos los diagramas de los compuestos de 1ª etapa (Figura 3.49) se ha podido apreciar una reflexión, que corresponde a un espaciado de  $5'86\text{\AA}$ , muy débil respecto a la reflexión de primer orden. La citada reflexión correspondería a la distancia entre dos capas de  $\text{CdCl}_2$ . Esto viene a indicar que en las citadas muestras queda algo de  $\text{CdCl}_2$  que no se ha intercalado. Precisamente la intensidad de este pico ha servido para ver cómo se iba eliminando el exceso de  $\text{CdCl}_2$  que quedaba sin intercalarse al preparar un compuesto dado. Así, además de ir pesando la muestra previamente obtenida después de cada una de los sucesivos calentamientos a la temperatura de  $540^\circ\text{C}$ , se determinaban sus correspondientes diagramas de rayos X, observándose en ellos cómo disminuía la intensidad del pico correspondiente al espaciado de  $5'86\text{\AA}$ , debido a que el  $\text{CdCl}_2$  no intercalado iba eliminándose por sublimación.

Esta reflexión correspondiente al espaciado de  $5'86\text{\AA}$  se ha utilizado para tener idea aproximada de la cantidad de  $\text{CdCl}_2$  que no se había intercalado. Para ello se obtuvo, a título orientativo, un diagrama de una muestra de primera etapa a la que se le había incorporado un 5% de  $\text{CdCl}_2$ ; posteriormente se le aumentó el contenido de  $\text{CdCl}_2$  hasta un 10% y se le volvió a realizar otro diagrama en las mismas condiciones. En estos diagramas se observó que el pico correspondiente al  $\text{CdCl}_2$  sufre un aumento de altura

al incorporarle los sucesivos porcentajes de  $\text{CdCl}_2$ . Esto nos ha servido para conocer el contenido aproximado de  $\text{CdCl}_2$  sin intercalar en las diferentes muestras; dicho contenido se ha podido calcular viendo el aumento que había sufrido el pico al incorporarle el 5% de  $\text{CdCl}_2$  comparándolo con otra reflexión del diagrama que no había sufrido ninguna alteración en los dos casos.

De este modo se ha calculado, de forma aproximada, y con todas las reservas que este método implica, la cantidad de  $\text{CdCl}_2$  no intercalado en los diferentes compuestos preparados (Tabla 5.1).

TABLA 5.1

CONTENIDO APROXIMADO (EN %) DE  $\text{CdCl}_2$  NO INTERCALADO EN LOS COMPUESTOS DE 1ª ETAPA

Muestra	$\text{CdCl}_2$ (%)
P-I	< 1
M-I	< 1
S-I-2'4	≪ 1
S-I-1'88	< 1
A-I	~ 1

En lo que se refiere a los compuestos de 2ª etapa, el pico del mismo espaciado ( $5.86 \text{ \AA}$ ) correspondiente al  $\text{CdCl}_2$  no se ha podido observar en sus diagramas debido a que se encuentra en la zona donde aparece la reflexión de 2º orden y, de existir, quedaría englobado dentro de dicha reflexión; de todas formas, dado el proceso seguido en la preparación, cabe esperar una situación similar a la descrita para las muestras de primera etapa.

## 5.2.- ADSORCIÓN DE N<sub>2</sub> Y Ar

A continuación se procederá al análisis de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> y Ar a 77 y 90K obtenidos en el presente trabajo sobre los grafitos de partida y sobre sus respectivos compuestos de intercalación

### 5.2.1.- ISOTHERMAS DE ADSORCIÓN

#### 5.2.1.1.- Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> y Ar sobre el grafito pirolítico y su compuesto de intercalación P-I

Las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77K sobre el grafito pirolítico y sobre su compuesto de intercalación P-I se encuentran representadas en las Figuras 3.1 y 3.2. Estas isothermas son de tipo II de la clasificación de BDDT (57), en las cuales se alcanza un valor elevado de volumen de gas adsorbido a presiones relativas próximas a la unidad y presentan un ciclo de histéresis de tipo B de la clasificación de De Boer, (58)(59) debido a que el proceso de desorción tiene lugar de forma diferente al de adsorción.

Se puede observar en estas dos isothermas (Figuras 3.1 y 3.2) que a una presión relativa entre 0'30 y 0'40 aparece un escalón, siendo más suave en el P-I que en el grafito P, y que en el caso de la isoterma del grafito P se pone de manifiesto otro segundo escalón al alcanzarse un valor de presión relativa de alrededor de 0'65. La presencia de otros escalones en las isothermas de adsorción indica un alto grado de homogeneidad de la superficie del sólido (36)(37)(38)(39)(40).

Estos peldaños suelen destacarse más cuando el adsorbato es un gas inerte, como el Ar(39); sin embargo, en nuestro caso, y utilizando  $N_2$  como adsorbato, se pone también de manifiesto la presencia de estos escalones. Además, si se comparan en las Tablas 4.2 y 4.4 los valores de  $V_m$  para el grafito P y para P-I con los valores de los volúmenes adsorbidos correspondientes a los escalones, estos resultan ser el doble del valor de  $V_m$  calculado por el método B.E.T. y, en el caso del grafito P, el triple del valor de  $V_m$  en el segundo escalón, lo que indica la formación de la segunda y tercera monocapa de gas adsorbido sobre la superficie de dicho grafito (38,39,40).

En estas dos isothermas se aprecia una gran adsorción a presiones próximas a la de saturación de gas, haciéndose asintótico el valor del volumen adsorbido a presiones relativas próximas a la unidad. En esta zona el adsorbato se encuentra en estado líquido, llenando los poros que constituyen la superficie del adsorbente y los espacios interparticulares. El proceso de desorción se realiza de forma diferente al de adsorción, por lo que aparece el fenómeno de histéresis, como se puede apreciar en las representaciones gráficas de estas isothermas (Figuras 3.1 y 3.2). Esta histéresis indica la presencia de meso y macroporos en el adsorbente, así como también podría estar relacionada con el alcance de las fuerzas del campo de adsorción, como se verá más adelante, que hacen que se retengan más fuertemente las moléculas adsorbidas en la multicapa, debido al llenado de los poros o espacios laminares entre partículas.

Las isothermas de  $N_2$  a 90K se encuentran representadas gráficamente, junto con las correspondientes a 77K, en las Figuras 3.3 y 3.4. En estas isothermas no se puede seguir el mismo estudio que en las anteriores, debido a que la presión de saturación del  $N_2$  a 90 K es muy elevada ( $P_0 = 2713$  torr) y solo se ha podido llegar a presiones relativas próximas a 0'30.

En estos pares de isotermas se observa un punto de cruce de las mismas, debido a que al ir aumentando la presión relativa la cantidad de gas adsorbido a 90K se hace mayor que la correspondiente a 77K.

El fenómeno del cruce de isotermas ya se ha puesto de manifiesto en anteriores trabajos efectuados en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada (ver apartado 1.2) . Este fenómeno se ha observado en los procesos de adsorción de gases en superficies homogéneas, y coincide generalmente con la formación de peldaños en las isotermas (como se vió en la revisión bibliográfica). Así, este cruce de isotermas viene a confirmar la homogeneidad superficial de estas muestras.

Al adsorber Ar a 77K sobre estas muestras se han obtenido las isotermas representadas en las Figuras 3.5 y 3.6. Estas son también del tipo II y presentan su correspondiente ciclo de histéresis. Dichas isotermas siguen mostrando los peldaños; el correspondiente a una presión relativa de 0'4 en la isoterma del grafito P se hace más marcado que en la adsorción de  $N_2$ , como cabría esperar por ser este gas más inerte. En la isoterma del compuesto P-I no se observa sorprendentemente, que este escalón esté mejor definido, con respecto a la adsorción de  $N_2$ , como sucede con el grafito; a su vez este escalón sigue siendo más suave que en el grafito P.

Las isotermas de adsorción de Ar a 90K sobre estas muestras se encuentran representadas en las Figuras 3.7 y 3.8. En este caso tampoco se ha podido realizar la isoterma entera (solo hasta una presión relativa de 0'7) debido a que la presión de saturación del gas a 90K es elevada ( $P_0=1002$  torr). Estas isotermas también se encuentran representadas junto con las correspondientes a 77K en las mismas Figuras 3.7 y 3.8 y, de nuevo, aparece el

punto de cruce de las isothermas, como ocurría con la adsorción de  $N_2$ . Este cruce es mucho más pronunciado en el caso del grafito que en el P-I.

En estos casos en los que aparece punto de cruce de las isothermas de adsorción de  $N_2$  o Ar, el volumen indicado por dicho punto de cruce es bastante próximo al valor de  $V_m$  deducido por el método de BET. Este aspecto de las isothermas de adsorción se discutirá más ampliamente en el apartado de este capítulo dedicado a la superficie específica de los grafitos y de sus compuestos de intercalación.

#### 5.2.1.2.- Isothermas de adsorción de $N_2$ y Ar sobre el grafito de origen mineral (M) y sus compuestos de intercalación M-I y M-II

A pesar de que en el presente trabajo no se han realizado las isothermas de adsorción sobre el grafito de origen mineral, ya que éstas fueron obtenidas con anterioridad en este Departamento (59), se han incluido en la presente Memoria con objeto de compararlas con las obtenidas sobre sus compuestos de intercalación.

En la Figura 3.9 aparece representada la isoterma correspondiente a la adsorción de  $N_2$  a 77K sobre el grafito M; es también una isoterma de tipo II con un ciclo de histéresis y se le puede apreciar un ligero cambio de pendiente del tramo recto de la isoterma al llegar a la presión relativa de 0'4, que originaría un escalón muy suave. Un hecho que destaca es que, al representarla junto con la obtenida a 90K (Figura 3.10), éstas no presentan cruce alguno.

Las isothermas de adsorción y desorción de  $N_2$  a 77K de las muestras M-I y M-II se encuentran representadas en las Figuras

3.11 y 3.12. Estas siguen perteneciendo al tipo II, con un ciclo de histéresis, y en ellas se sigue apreciando la formación de suaves peldaños, aunque éstos son más pronunciados en las isothermas de la muestra M-I.

Las parejas de isothermas de adsorción (a 77 y 90K) de las muestras M-I y M-II están representadas en las Figuras 3.13 y 3.14. Estas muestras si presentan punto de cruce de sus isothermas, pudiéndose observar en la muestra M-I que este punto de cruce se ha desplazado hacia presiones relativas más bajas con respecto a la M-II.

En lo referente a la adsorción de Ar sobre la muestra de grafito M, la isoterma correspondiente se encuentra representada en la Figura 3.15, siendo del mismo tipo que las anteriores. En este caso, el escalón a la presión relativa de 0'4 se pone de manifiesto, aunque muy pequeño, dejando indicar la formación de la 2ª monocapa de gas adsorbido. Al representar esta isoterma junto con la de 90K (Figura 3.16) éstas tampoco presentan punto de cruce, aunque se puede observar cómo alrededor de una presión relativa de 0'32 la isoterma de 90K se acerca a la de 77K, hecho que no ocurría en la adsorción de  $N_2$ .

Las isothermas de adsorción de Ar a 77K sobre las muestras M-I y M-II se representan en las Figuras 3.17 y 3.18. Estas isothermas continúan siendo igual que las anteriores, apreciándose más los escalones de dichas isothermas, como cabría esperar; así, en el caso de la muestra M-II, al adsorber Ar dicho escalón está sensiblemente marcado.

Las isothermas de adsorción de Ar a 90K, realizadas sobre dichas muestras, se encuentran representadas junto con las correspondientes a 77K en las Figuras 3.19 y 3.20. Se vé cómo el punto de cruce sigue apreciándose, confirmando así lo obtenido

al adsorber  $N_2$  en estas muestras, así como que el punto de cruce de las isotermas de la muestra M-I se produce a presiones relativas más bajas que en el caso de las isotermas de 77 y 90K sobre la muestra M-II.

5.2.1.3.- Isotermas de adsorción de  $N_2$  y Ar sobre el grafito artificial Siemens (S) y sus compuestos de intercalación S-I-2'4, S-I-1'88 y S-II

Las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77K realizadas sobre las muestras de Grafito S, S-I-2'4, S-I-1'88 y S-II pueden verse en las Figuras 3.21 a 3.24, respectivamente. Todas ellas siguen perteneciendo al tipo II de la clasificación de BDDT y presentan un ciclo de histéresis. En todas estas isotermas se observa el escalón a la presión relativa de 0'4, salvo en el caso de la muestra S-I-2'4, en la que no se nota tan pronunciado. Si nos fijamos en la isoterma de la muestra S-I-1'88 podemos ver que este escalón está desplazado a una presión relativa de 0'5, pero el valor del volumen adsorbido a esa presión relativa es doble del calculado para el volumen de la monocapa ( $V_m$ ).

A estas muestras se les ha adsorbido también  $N_2$  a 90K, obteniéndose las isotermas representadas por parejas (77 y 90K) en las Figuras 3.25 a 3.28. En estas figuras se observa que las isotermas de las muestras del Grafito S y del compuesto S-II presentan un punto de cruce que corresponde a un volumen adsorbido semejante al obtenido por el método de B.E.T. Este hecho no se pone de manifiesto en las muestras S-I-2'4 y S-I-1'18, aunque sí se observa que para la muestra con mayor contenido de  $CdCl$  las isotermas de 77 y 90K se aproximan al aumentar la presión relativa. Estas isotermas se han repetido varias veces y en todos los casos se ha comprobado la reproducibilidad de los datos. Este hecho se



comentará más adelante para tratar de explicar esta anomalía, ya que las isotermas a 77 y 90K de los demás compuestos de intercalación presentan punto de cruce e incluso lo presenta la muestra S-II, del mismo origen.

Las isotermas que representan la adsorción de Ar a 77K se pueden ver en las Figuras 3.29 a 3.32; la forma de estas isotermas es también parecida a las anteriormente descritas y continúan apareciendo los escalones, aunque en el caso de la muestra S-I-2'4 el escalón sigue sin definirse muy bien.

Las isotermas de adsorción de Ar a 90K se exponen en las Figuras 3.33 a 3.36, conjuntamente con las correspondientes a 77K. Un hecho a destacar es que las isotermas de 77 y 90K realizadas sobre el grafito S se hacen coincidentes a la presión relativa en la que el volumen de gas adsorbido que le corresponde es parecido al  $V_m$  (capacidad de la monocapa), continuando su coincidencia a lo largo de toda la isoterma, cosa que no ocurría cuando se adsorbía  $N_2$ , pues, estas isotermas presentaban un punto de cruce bien definido. Por lo demás, la adsorción de argón confirma los resultados obtenidos con la adsorción de nitrógeno, pues las isotermas de adsorción no se cruzan en los casos de las muestras S-I-2'4 y S-I-1'18, aunque estas se aproximan más al aumentar la presión relativa, que en la adsorción de  $N_2$ , sobre todo las isotermas (77 y 90K) de la muestra S-I-2'4. Si nos fijamos en la Figura 3.36 podemos ver cómo, también para la adsorción de Ar, las isotermas a 77 y 90K realizadas sobre S-II continúan cruzándose.

5.2.1.4.- Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> y Ar del grafito de origen artificial Acheson (A) y sus compuestos de intercalación A-I y A-II

Las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 y 90K correspondiente a este grafito artificial A se exponen en las Figuras 3.37 y 3.38 respectivamente. Las Figuras 3.43 , 3.44 muestran las isotermas de adsorción de Ar a las mismas temperaturas.

Este grafito fué estudiado en un trabajo anterior en este Departamento (55), pero se incluye aquí para tratar de compararlo con sus compuestos de intercalación y ver las modificaciones que ha sufrido al intercalarle el haluro de cadmio. Las isotermas a 77K, como se puede apreciar en las Figuras 3.37 y 3.43 , son de tipo II con ciclo de histéresis, y muestran un leve escalón a  $P/P_0 \simeq 0'4$ , tanto para la adsorción de N<sub>2</sub> como para la de Ar. Este hecho junto con el cruce de las isotermas para ambos gases a 77 y 90K (Figuras 3.38 y 3.44) viene a indicar que se ha partido para la obtención de nuestros compuestos, de un grafito con una superficie con cierto grado de homogeneidad. Esta propiedad va a continuar, como veremos más adelante, en las muestras de intercalación obtenidas.

En las Figuras 3.39 y 3.40 se encuentran representadas las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77K sobre las muestras A-I y A-II. Ambas isotermas siguen siendo del tipo II con su correspondiente ciclo de histéresis y presentan el escalón a la presión relativa de 0'4, siendo éste más pronunciado en la isoterma de la muestra A-I.

Referente a la adsorción de N<sub>2</sub> a 90K, cuyas isotermas están representadas en las Figuras 3.41 y 3.42, se aprecia que en las dos muestras A-I y A-II se continua dando el punto de cruce

de sus isotermas a 77 y 90K, cumpliéndose además, como ocurría con las muestras M-I y M-II, que el punto de cruce en A-I se ha desplazado hacia presiones relativas más bajas, hecho que en trabajos anteriores (39) se ha asignado a un aumento de homogeneidad superficial de una muestra con respecto a la otra.

En lo referente a la adsorción de Ar, las gráficas de las isotermas obtenidas a 77K se encuentran representadas en las Figuras 3.45 y 3.46 para las muestras A-I y A-II, y en las Figuras 3.47 y 3.48, cuando se adsorbe el Ar a 90K, representadas junto con las de 77K. En todas estas isotermas se sigue cumpliendo todo lo expuesto para la adsorción del N<sub>2</sub>. El único hecho a destacar es que en la muestra A-II, cuando se representan juntas las isotermas de 77 y 90K (Figura 3.48), éstas se hacen coincidentes una vez completada la monocapa y continúan así en todo el tramo restante de la isoterma.

### 5.2.2.- SUPERFICIE ESPECIFICA

Una vez analizadas las isotermas de adsorción y habiéndose realizado los cálculos apropiados, se procedió a la determinación de la superficie específica de estas muestra, tal como se indicó en el capítulo anterior.

Un paso previo al cálculo de la superficie específica es el obtener el valor del volumen de la monocapa,  $V_m$ , y junto con este valor se tiene que conocer el área ocupada por cada molécula de adsorbato,  $A_m$ . Conociendo estos dos valores es fácil obtener este parámetro, pues basta con utilizar la fórmula:

$$S = \frac{V_m \cdot N \cdot A_m \cdot 10^{-20}}{22414}$$

El cálculo de la superficie específica de los sólidos suele presentar el problema de encontrar una ecuación o modelo que permita calcular de la forma mas adecuada posible dicha superficie específica. Esta es la razón por la que en los últimos años se han realizado numerosas investigaciones para tratar de solucionar este problema pero, a pesar de todos estos esfuerzos, no se ha llegado a ninguna solución totalmente satisfactoria. Este problema es muy complejo porque dentro del término adsorbente se incluyen superficies de muy diversa naturaleza, desde aquellas que son prácticamente no porosas hasta otras en las que la porosidad es muy compleja. Ejemplo de estos dos casos extremos lo podemos encontrar en algunos metales y sustancias inorgánicas de elevada cristalinidad, los cuales carecen casi por completo de porosidad y, los carbones activos, con micro, meso y macroporos y dentro de estos tipos una muy diversa variedad de tamaños.

Por todo ello, el encontrar una ecuación que defina y caracterice por igual a todo tipo de adsorbentes, es muy difícil, y es la ecuación de BET la que más se sigue usando en la actualidad a pesar de todos sus inconvenientes y de las críticas a las que viene siendo sometida.

En lo que respecta al valor de  $A_m$  (área ocupada por cada molécula de adsorbato), se han seleccionado para los distintos adsorbatos, los valores que vienen siendo más generalmente admitidos en los últimos años (87).

A la hora de proceder a la discusión de la superficie específica de las muestras, se pueden utilizar directamente estos valores o bien los respectivos de los que se parte de  $V_m$ . En nuestro caso se procederá a la discusión con los valores de  $V_m$ , pues el valor de  $A_m$  puede introducir alguna incertidumbre, que afectaría al valor de la superficie específica, como se verá más adelante.

En el presente trabajo se han utilizado algunos métodos en los que no es necesario el conocimiento previo del valor de  $V_m$  para calcular la superficie específica. Estos son el método  $t$  y métodos  $\alpha_s$ , los cuales, cuando se utiliza  $N_2$  como adsorbato, nos suministran directamente la superficie específica de la muestra, si se conoce la de la muestra standard de referencia (93).

Por lo tanto, la discusión se hará atendiendo a la naturaleza de los métodos utilizados, según se necesite o no el cálculo previo de  $V_m$ .

Los métodos utilizados en los que es necesario conocer el valor de  $V_m$  para después calcular la superficie específica son: BET, DR y punto de cruce. Los valores de  $V_m$  así calculados para los dos grafitos estudiados por nosotros (S y P) y los estudiados en los trabajos anteriores, grafito M (59) y grafito A(55), así como de los compuestos de intercalación obtenidos por nosotros, se exponen en la Tabla 5.2 para la adsorción de  $N_2$  y en la Tabla 5.3 para Ar.

TABLA 5.2  
VALORES DE  $V_m(\text{ml.g}^{-1})$  OBTENIDOS AL APLICAR LOS METODOS BET, D-R Y P C EN LAS MUESTRAS ESTUDIADAS (ADSORCION DE  $N_2$ )

Muestra	BET		D-R		Punto de cruce
	77K	90K	77K	90K	
Grafito P	0'73	0'85	0'78	0'84	0'71
P-I	0'32	0'32	0'36	0'38	0'33
Grafito M	0'82	0'79	0'89	0'91	—
M-I	0'19	0'27	0'30	0'34	0'20
M-II	0'27	0'33	0'39	0'37	0'28
Grafito S	1'27	1'20	1'36	1'26	1'35
S-I-2'4	0'63	0'67	0'65	0'69	—
S-I-1'88	0'79	0'71	0'81	0'87	—
S-II	0'66	0'67	0'75	0'70	0'74
Grafito A	0'73	0'83	0'72	0'79	0'72
A-I	0'51	0'66	0'64	0'74	0'51
A-II	0'41	0'44	0'45	0'45	0'40

TABLA 5.3

VALORES DE  $V_m(\text{ml.g}^{-1})$  OBTENIDOS AL APLICAR LOS METODOS BET, D-R Y PC EN LAS MUESTRAS ESTUDIADAS (ADSORCION DE Ar)

Muestra	BET		D-R		Punto de cruce
	77K	90K	77K	90K	
Grafito P	0'80	0'86	0'86	0'88	0'90
P-I	0'27	0'30	0'34	0'46	0'28
Grafito M	0'91	0'87	0'96	0'94	—
M-I	0'22	0'25	0'27	0'30	0'25
M-II	0'26	0'31	0'35	0'37	0'31
Grafito S	1'44	1'39	1'77	1'43	1'80
S-I-2'4	0'63	0'63	0'77	0'75	—
S-I-1'88	0'86	0'80	0'96	0'97	—
S-II	0'69	0'79	0'86	0'80	0'78
Grafito A	0'75	0'81	0'83	0'82	0'85
A-I	0'50	0'52	0'62	0'72	0'56
A-II	0'39	0'41	0'47	0'50	0'41

De la comparación de los valores de  $V_m$  obtenidos por aplicación de los tres métodos en los compuestos de intercalación, se observa que en algunas muestras son muy semejantes los valores obtenidos al aplicarles los métodos BET y PC, mientras que con respecto al método D-R los valores de  $V_m$  difieren algo más, obteniéndose valores superiores al aplicar este último método; este hecho se comentará más adelante.

También se puede observar que el valor mas bajo de  $V_m$  lo presenta la muestra M-I seguida por M-II, lo cual nos indica que el grafito mineralógico M dá compuestos de intercalación

con una capacidad adsorbente mas baja con respecto a los demás grafitos estudiados, tanto para la adsorción de  $N_2$  como para la de Ar. Asimismo, en la mayoría de las muestras los valores que se obtienen de  $V_m$  a la temperatura de 90K son superiores que para la de 77K .

Junto con los valores de  $V_m$  correspondientes a los compuestos de intercalación se han incluido en las Tablas 5.2 y 5.3 los valores de la capacidad de la monocapa de los grafitos de partida para la preparación de dichos compuestos. En primer lugar vamos a comparar entre sí los valores de  $V_m$  de cada uno de los grafitos y podemos observar que los grafitos P,M y A dan valores de  $V_m$  parecidos, mientras que el valor de  $V_m$  del grafito S es muy superior a los anteriores. Esto se cumple tanto para la adsorción de  $N_2$  y Ar, así como para las temperaturas de 77 y 90K y los distintos métodos empleados para su cálculo.

Hemos calculado también la razón que existe entre los valores de  $V_m$  de los grafitos y sus compuestos de intercalación, para la adsorción de  $N_2$  y Ar a las temperaturas de 77 y 90K, con el fin de comparar en cuanto excede la capacidad adsorbente de los diferentes grafitos con sus compuestos de intercalación (1ª y 2ª etapa). Los datos obtenidos se encuentran expuestos en las Tablas 5.4 y 5.5. En dichas tablas se puede observar cómo la capacidad adsorbente ( $V_m$ ) del grafito M es la que mas difiere respecto a los compuestos de intercalación, acentuándose esta diferencia más para la adsorción a la temperatura de 77K. Esta diferencia se hace menor para el grafito A y sus compuestos A-I y A-II.

TABLA 5.4 (Nitrógeno)

Muestra	Vm BET(grafito)/Vm (compuesto)	
	77 K	90 K
P-I	2'28	2'65
M-I	4'32	2'93
M-II	3'04	2'39
S-I-2'4	2'02	1'79
S-I-1'88	1'61	1'69
S-II	1'92	1'79
A-I	1'43	1'26
A-II	1'78	1'89

TABLA 5.5 (Argon)

Muestra	Vm BET(grafito) / Vm(compuesto)	
	77 K	90 K
P-I	2'96	2'87
M-I	4'14	3'48
M-II	3'50	2'81
S-I-2'4	2'29	2'21
S-I-1'88	1'67	1'74
S-II	2'09	1'79
A-I	1'50	1'56
A-II	1'92	1'98



Con objeto de estudiar mejor los valores obtenidos de  $V_m$  por los distintos métodos empleados en su cálculo, se han comparado hallando las relaciones  $V_m(\text{BET}) / V_m(\text{PC})$  y  $V_m(\text{BET}) / V_m(\text{DR})$  que se expresan en las Tablas 5.6 y 5.7 para la adsorción de  $N_2$  y Ar, respectivamente.

TABLA 5.6 (Adsorción de  $N_2$  a 77K)

Muestras	$V_m(\text{BET}) / V_m(\text{PC})$	$V_m(\text{BET}) / V_m(\text{DR})$
Grafito P	1'03	0'94
P-I	0'97	0'89
Grafito M	----	0'92
M-I	0'95	0'63
M-II	0'96	0'69
Grafito S	0'94	0'93
S-I-2'4	----	0'97
S-I-1'88	----	0'98
S-II	0'89	0'88
Grafito A	1'01	1'01
A-I	1'00	0'80
A-II	1'03	0'91

TABLA 5.7 (Adsorción de Ar a 77K)

Muestras	$V_m(\text{BET}) / V_m(\text{PC})$	$V_m(\text{BET}) / V_m(\text{DR})$
Grafito P	0'89	0'93
P-I	0'96	0'79
Grafito M	----	0'95
M-I	0'88	0'81
M-II	0'84	0'74
Grafito S	0'80	0'81
S-I-2'4	----	0'82
S-I-1'88	----	0'90
S-II	0'88	0'88
Grafito A	0'88	0'90
A-I	0'89	0'81
A-II	0'95	0'83

En dichas tablas se puede observar que las relaciones  $V_m(\text{BET}) / V_m(\text{PC})$  suelen ser, por lo general, superiores a las obtenidas para  $V_m(\text{BET}) / V_m(\text{DR})$ , lo cual nos viene a confirmar lo expuesto anteriormente en el sentido de que son más parecidos entre sí los valores de  $V_m$  obtenidos al aplicar el método BET y el de PC, que los obtenidos por el método de DR, los cuales son sensiblemente superiores a los anteriores.

En el caso de las muestras de grafito M y de los compuestos de intercalación S-I-2'4 y S-I-1'88 no se ha podido calcular  $V_m(\text{BET}) / V_m(\text{PC})$  debido a que dicho punto de cruce no lo presentan sus isotermas de 77K y 90K cuando se adsorbe tanto  $\text{N}_2$  como Ar.

Para la adsorción de  $N_2$  (Tabla 5.6) se obtienen valores ligeramente superiores a la unidad para la relación  $V_m(\text{BET}) / V_m(\text{PC})$  en las muestras de grafito P, grafito A y compuesto A-II, llegando a ser igual a unidad en A-I. En las demás muestras se obtienen valores inferiores a la unidad y el valor más bajo corresponde a la muestra S-II.

En la adsorción de Ar (Tabla 5.7) se sigue obteniendo el valor superior de esta relación en la muestra P-1, que llega a ser de 0'96, y el valor inferior es para la muestra de grafito S.

En lo referente a la comparación de los volúmenes de la monocapa  $V_m(\text{BET})$  y  $V_m(\text{DR})$  se obtienen valores superiores de  $V_m(\text{BET}) / V_m(\text{DR})$  cuando el gas que se adsorbe es el Ar. Para la adsorción de  $N_2$  (Tabla 5.6) son más parecidos  $V_m(\text{BET})$  y  $V_m(\text{PC})$  para la muestra A-1 y los que se diferencian más son las de M-1.

Para completar la comparación hecha en las tablas anteriores (Tabla 5.6 y 5.7), se han hecho unas representaciones gráficas de los valores de  $V_m$  deducidos por los tres métodos; dichas representaciones se encuentran en las Figuras 5.1 y 5.2 en las que se representan los valores de  $V_m$  obtenidos mediante un método frente a los calculados empleando otro método distinto. La primera figura corresponde a la adsorción de  $N_2$  a la temperatura de 77K y la segunda se ha calculado para la adsorción de Ar, también tomando la temperatura de 77K.

A la vista de estas representaciones podemos observar que las diferencias existentes entre los tres métodos no son grandes, por lo que podemos decir que cualquiera de ellos da valores bastantes aceptables para  $V_m$  aunque se basen en principios totalmente diferentes.

Si nos fijamos en la Figura 5.1, al comparar los métodos BET (77K) y punto de cruce, la mayoría de valores de  $V_m$  obtenidos por ambos métodos se pueden ajustar a la recta que pasa por el origen y de pendiente igual a 1. Esto nos indica que hay una coincidencia bastante buena entre los valores de  $V_m$  de estos dos métodos. Para la adsorción de Ar (Figura 5.2), si se traza la bisectriz entre la abscisa y la ordenada vemos que estos valores están ligeramente por debajo de aquélla, lo cual nos indica que para la adsorción de este gas se obtienen valores superiores del PC que del método BET.

El método D-R proporciona valores de  $V_m$  superiores a los de BET, como ya se había comentado antes, así como a los de PC; esto se pone de manifiesto a la vista de las gráficas de las Figuras 5.1 y 5.2, pues al trazar la bisectriz a éstas los puntos caen por debajo tanto para la adsorción de nitrógeno como para la de argón.

Si ahora nos fijamos en la cuarta representación gráfica de las Figuras 5.1 y 5.2, al representar el valor medio  $\bar{V}_m$  (77 y 90K) frente a  $V_m$  deducido del punto de cruce, podemos ver que en el caso del nitrógeno los puntos de dicha representación se encuentran muy cerca de la bisectriz, con ligeras desviaciones de algunos puntos; esta desviación se hace más patente en el caso de la adsorción de argón, pues en dicha representación la mayoría de los puntos se encuentran por debajo de la bisectriz, lo cual quiere decir que los valores obtenidos por el método del punto de cruce son superiores a la media de los valores de  $V_m$  a las temperaturas de adsorción de 77 y 90K .

No es de extrañar la pequeña diferencia encontrada entre los métodos de BET y del punto de cruce, ya que ambos se basan en la localización del punto de la isoterma en que se completa la primera monocapa de gas adsorbido.

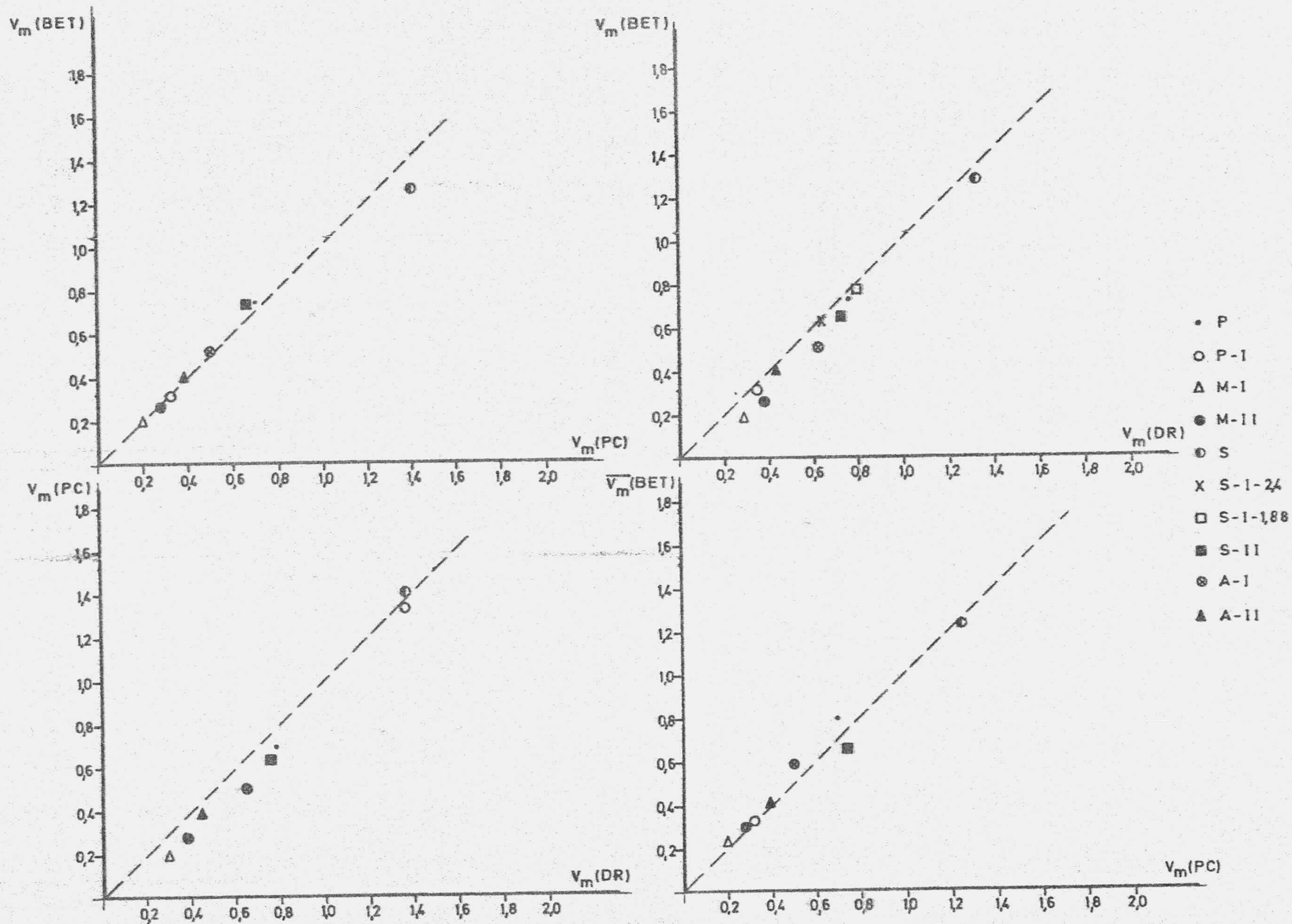


FIGURA 5.1.- Comparación de los valores de  $V_m$  obtenidos por los distintos métodos (adsorción de  $N_2$ )

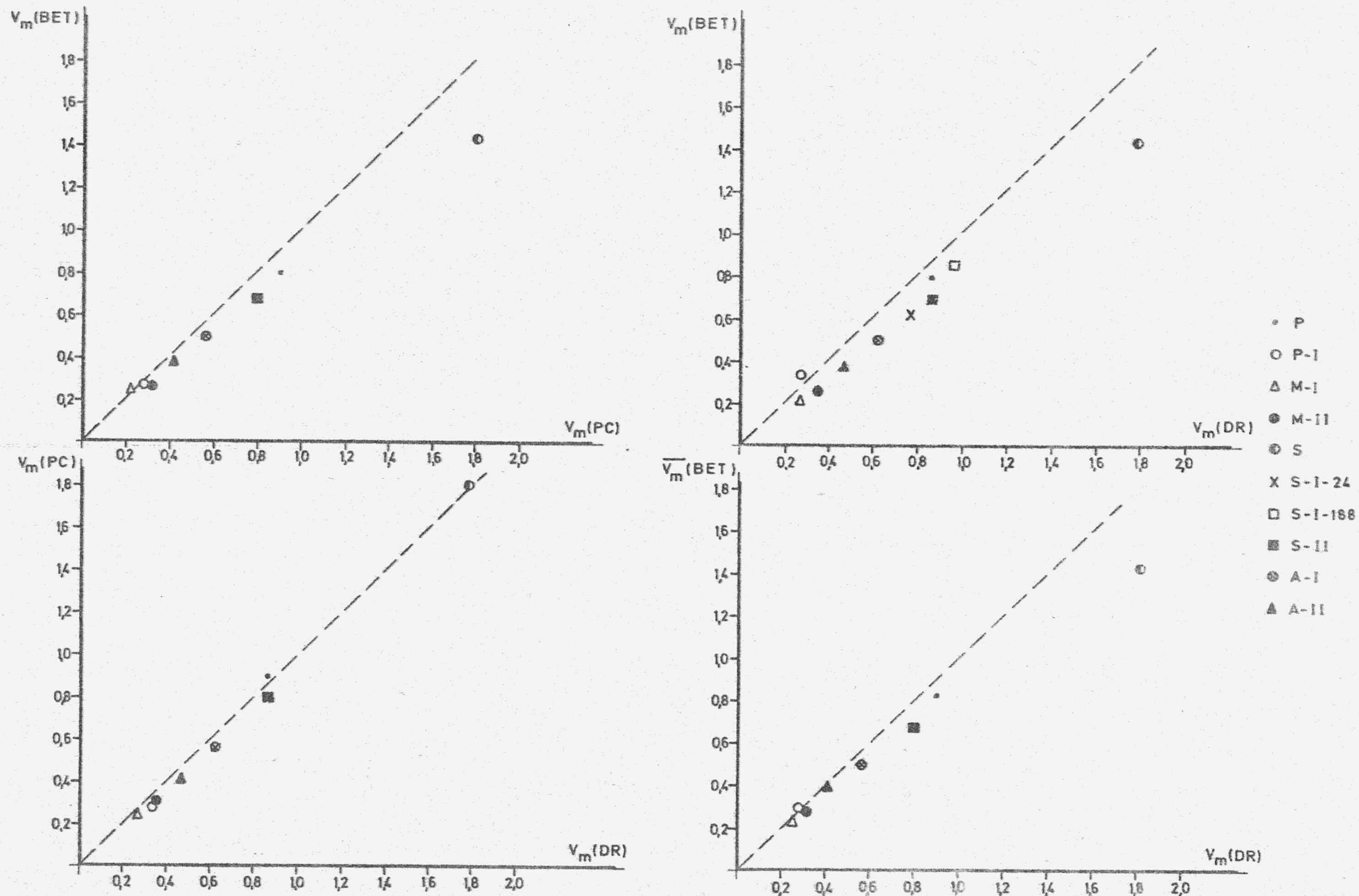


FIGURA 5.2.- Comparación de los valores de  $V_m$  obtenidos por los distintos métodos (adsorción de Ar)

En trabajos previos, utilizando sólidos con elevada homogeneidad superficial (100), se ha puesto de manifiesto esta semejanza. Ahora bien, se ha podido comprobar que la similitud de valores de  $V_m$  deducidos por ambos métodos es función del grado de homogeneidad y así, en el caso de muestras de  $CdCl$  con diferente homogeneidad superficial (101) se ha podido comprobar que el cociente  $V_m(PC) / V_m(BET)$  se aproxima tanto más a la unidad cuanto mayor sea la homogeneidad del cloruro. Se insistirá en este punto cuando se trate de comparar la homogeneidad superficial de los distintos sólidos estudiados en esta memoria.

Otro aspecto a tener en cuenta, cuando se compara el método BET con el del punto de cruce, es el relativo al intervalo de aplicabilidad de la ecuación de BET en sólidos con isoterma tipo escalera. Dicho intervalo suele ser muy corto por lo que se introduce una incertidumbre en el valor de  $V_m$ ; este no es el problema cuando se usa el punto de cruce que es inequívoco.

Tampoco sorprende que el método D-R suministre valores de  $V_m$  superiores a los obtenidos por el método BET. Si nos fijamos en el hecho de que el método D-R se desarrolló para sustancias microporosas (66) no es extraño que se encuentren estas diferencias en el estudio de nuestros compuestos, puesto que no son microporosos como se comprueba a partir de valores bajos de  $C$  encontrados en estos. También se comentará la ausencia de microporosidad en el próximo apartado, cuando se estudie la porosidad de estas muestras. Sin embargo, es de destacar, que en trabajos anteriores (67) (68)(69) se ha encontrado que el método D-R suministra siempre valores de  $V_m$  (considerando que  $V_m$  es equivalente al  $V_0$  de la ecuación de D-R) superiores a los del método BET; más aún, estas diferencias, para una gran variedad de adsorbentes (incluso en sustancias microporosas), están próximas a las obtenidas por nosotros. Tras muchos intentos de explicar este hecho (4) se ha llegado a la conclusión de que la diferencia real entre la aplicación de

la ecuación D-R a un sólido microporoso a otro que no lo sea depende de la forma de la isoterma a presiones relativas bajas, es decir, de la región de presiones relativas en que se encuentren los puntos experimentados que se extrapolan hacia la ordenada ( $\log V$ ).

También hemos comparado (Figuras 5.3 y 5.4) los valores de  $V_m$  correspondientes a 77 y 90K al aplicar los métodos BET y D-R para la adsorción de  $N_2$  y de Ar. En ambos casos los puntos obtenidos en estas representaciones muestran ligeras desviaciones de la bisectriz y en todos los casos los valores de  $V_m$  obtenidos cuando se adsorbe  $N_2$  y Ar a la temperatura de 90K son superiores a los correspondientes a 77K.

Una vez vista la comparación de los valores de  $V_m$ , vamos a pasar a comparar los valores de la superficie específica obtenidos. Según se observa en la Figura 5.5, se han realizado unas representaciones gráficas de los valores obtenidos para la superficie específica correspondiente a la adsorción de  $N_2$  y Ar y según el método empleado para calcular el valor de  $V_m$  (método BET y PC). La gráfica muestra que los valores de superficie específica calculados cuando se adsorbe  $N_2$  son ligeramente mayores que cuando se adsorbe Ar. Esta diferencia no debe sorprender, por la incertidumbre en los valores de  $A_m$  para  $N_2$  y Ar en este tipo de sólidos de baja superficie y alto grado de homogeneidad superficial. Además, la adsorción de Ar suele presentar el inconveniente de que, dados los bajos valores de la constante  $c$  de la ecuación de BET, la localización precisa de  $V_m$  es relativamente incierta. Tampoco hay que olvidar la controversia actual sobre el valor de  $A_m$  para el Ar según se utilice como presión de saturación a 77K la del sólido o la del líquido sobreenfriado (102), dado que la temperatura de adsorción está por debajo del punto triple del Ar.



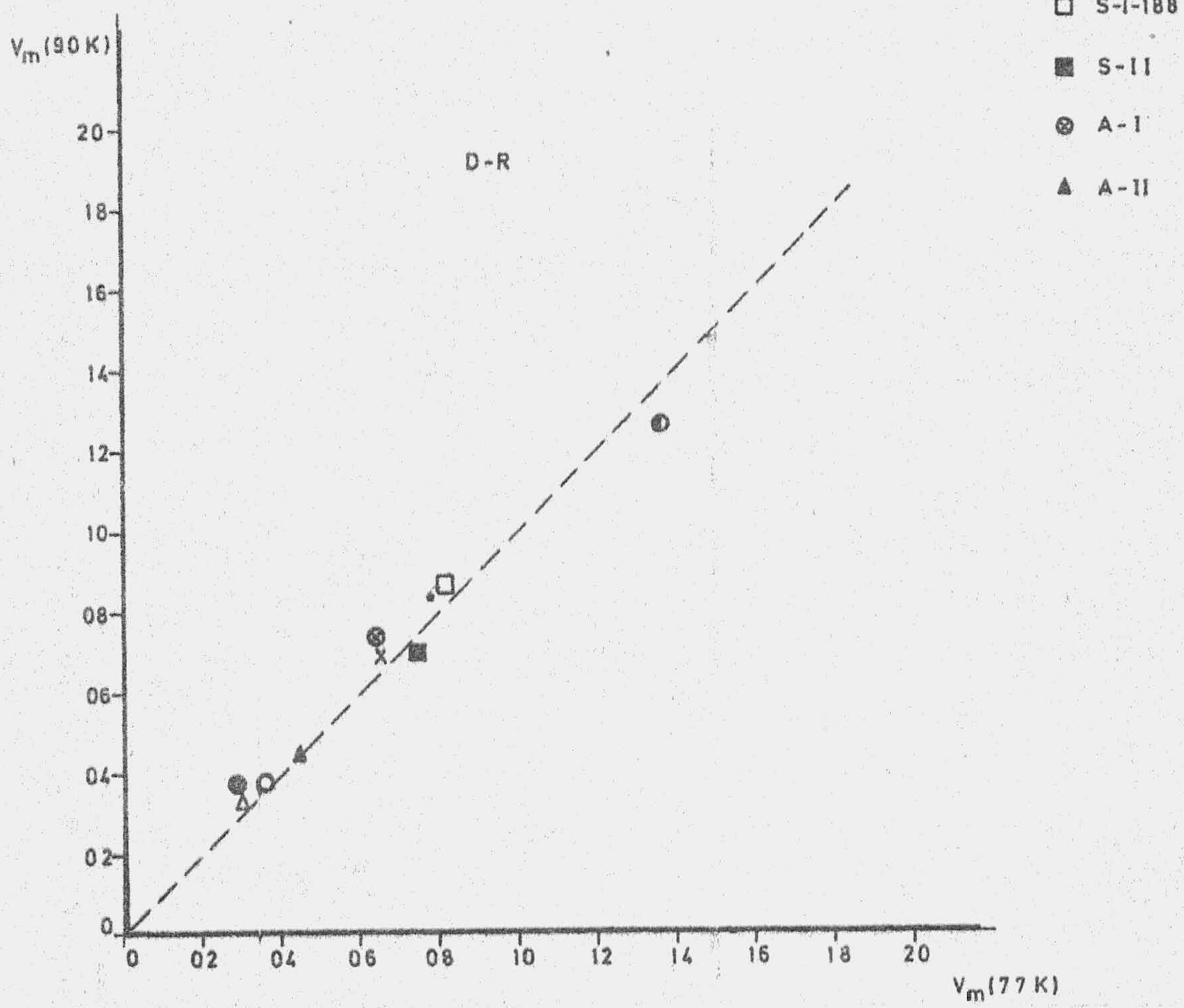
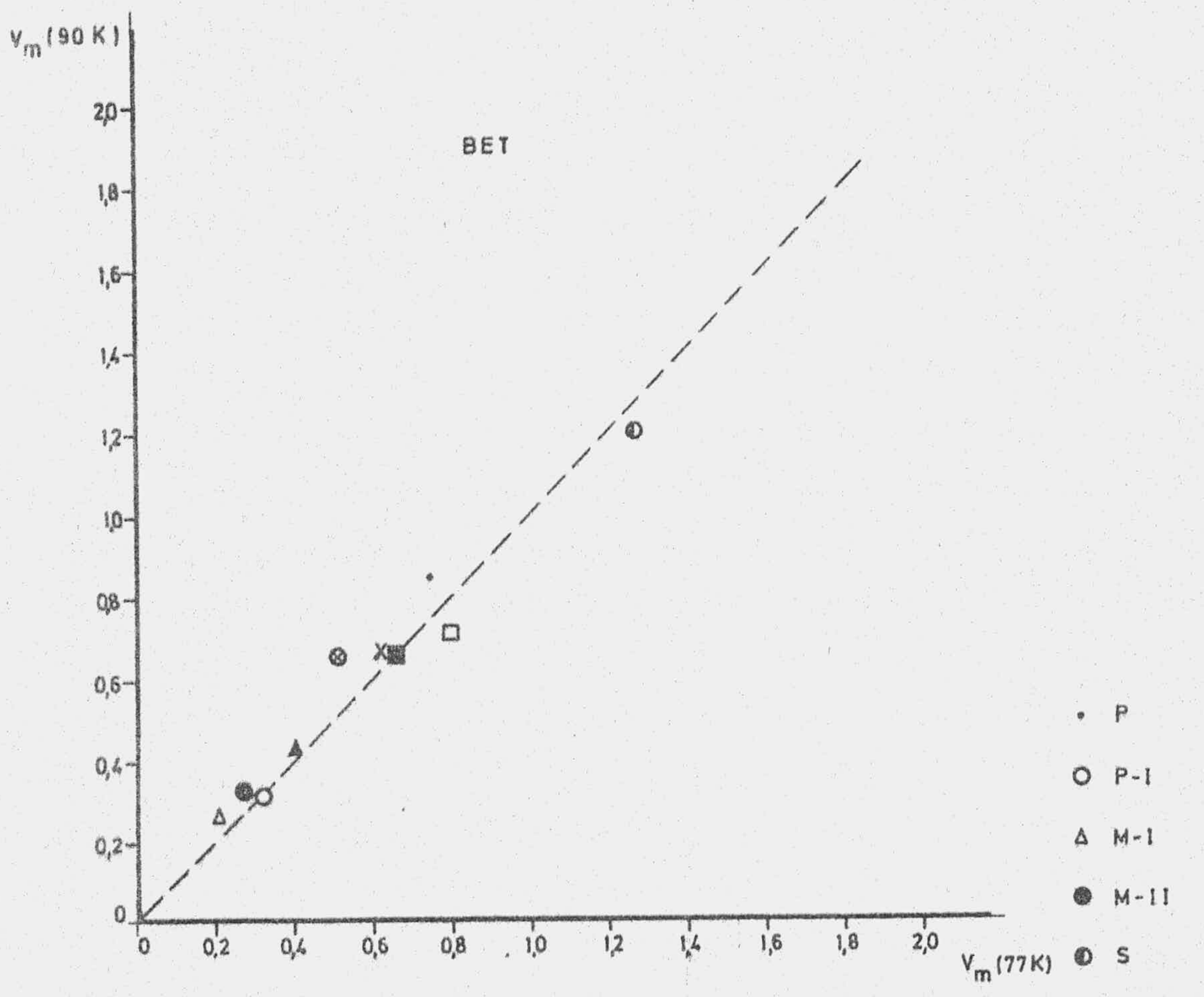


FIGURA 5.3.- Comparación de los valores de  $V_m$  obtenidos a 77 y 90K (adsorción de  $N_2$ )

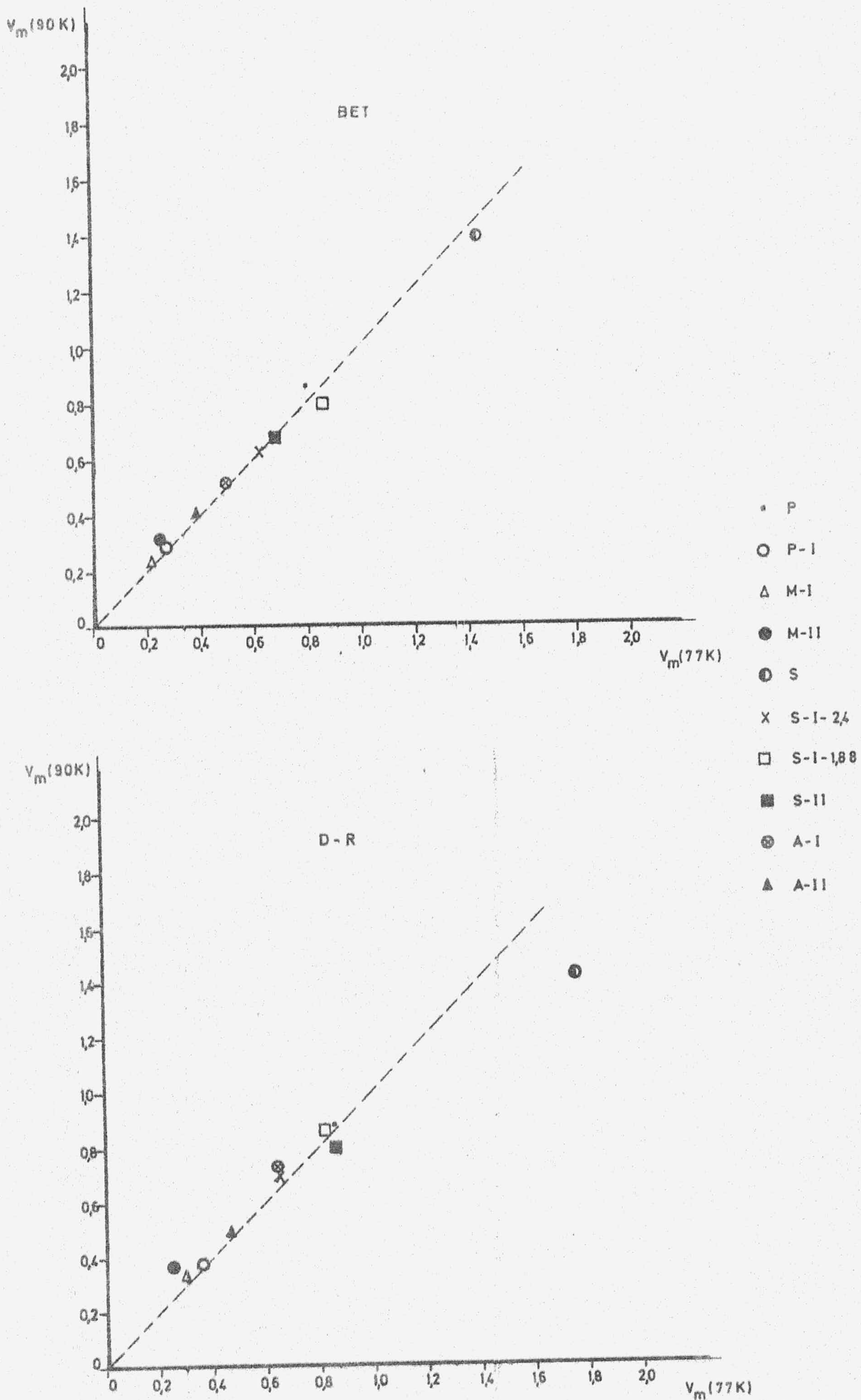


FIGURA 5.4.- Comparación de los valores de  $V_m$  obtenidos a 77 y 90K (adsorción de Ar)

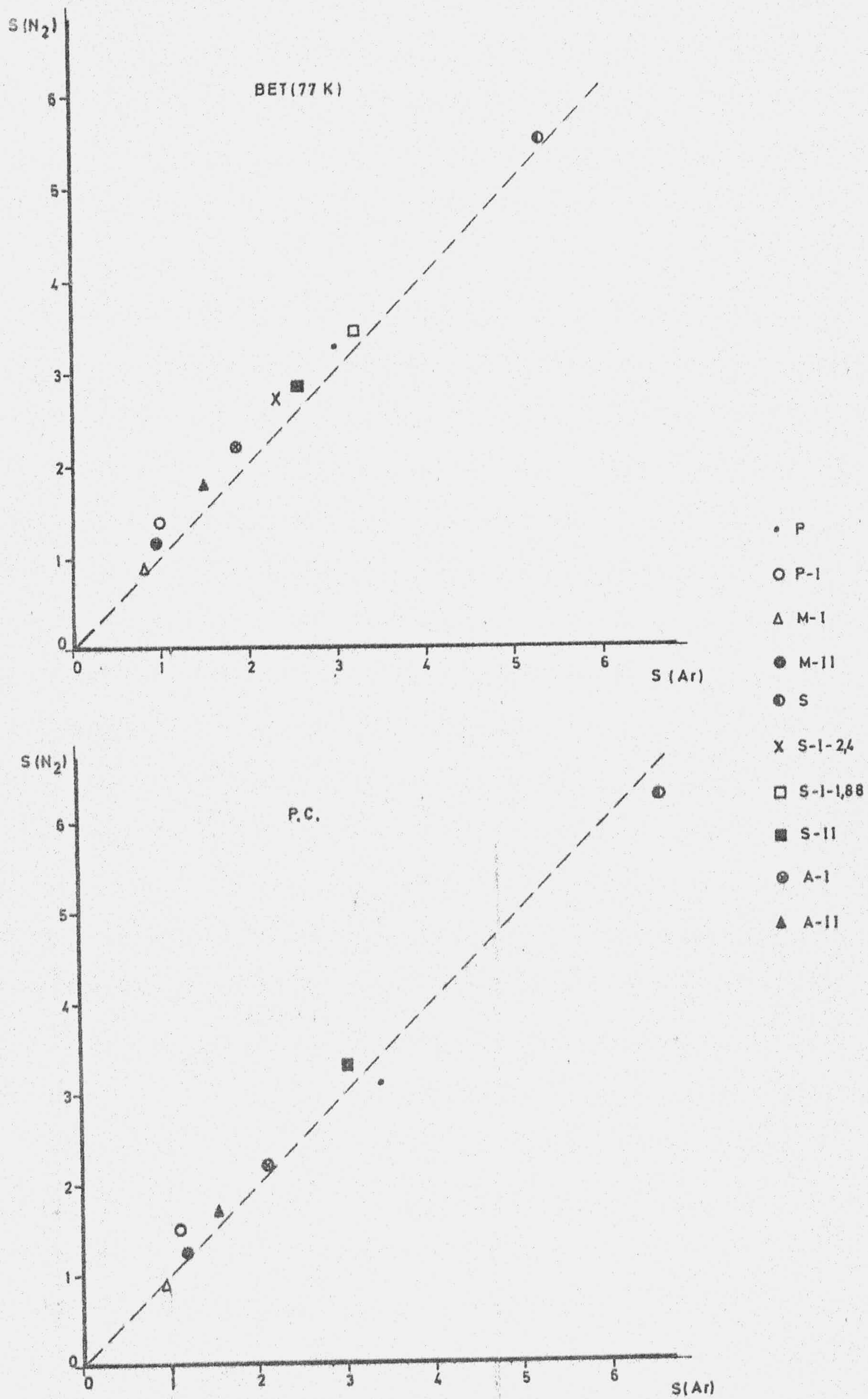


FIGURA 5.5.- Comparación de los valores de superficie específica obtenidos con N<sub>2</sub> y Ar.

Otro análisis de los valores de la superficie específica se puede hacer incluyendo los otros métodos que hemos utilizado, en los que no se requiere el cálculo previo de los valores de  $V_m$ . Con objeto de hacer más fácil esta comparación se han representado gráficamente los valores de la superficie obtenida al aplicar el método BET y los correspondientes al aplicar los métodos  $t$  y  $\alpha_s$  (ver Figura 5.6). En estas representaciones se observa bastante similitud entre los valores de la superficie específica calculada con el  $V_m$  de BET y la superficie de las muestras calculadas por el método  $t$ . Al comparar la superficie (BET) con la obtenida utilizando el método  $\alpha_s$ , se pone de manifiesto una ligera desviación de los puntos hacia valores superiores de la superficie calculada con el  $V_m$  de BET.

Se ha calculado también el valor de  $V_m$  en la multicapa al representar el valor de  $\log V_{ad}$  (adsorción de  $N_2$  a 77K) en función de  $\log \log P_0/P$  según la ecuación FHH (123). Pierce (124) (125)(126) fué de los primeros que empleó este  $V_m$  para calcular un valor más aproximado de la superficie específica de las muestras. Se intentó encontrar una isoterma standard (127) que diera el número de capas adsorbidas  $n = V/V_m$  para distintas presiones relativas y de aquí poder calcular el valor de  $V_m$  en la multicapa donde se considera que el empaquetamiento de las moléculas adsorbidas es el normal, y por lo tanto el más apropiado para obtener un valor de superficie específica más exacto. La isoterma standard que se ha utilizado en este trabajo es la dada por Zettlemoyer (128), la cual nos da dos valores de  $n$  según la naturaleza de la superficie, de alta o de baja energía. Esto se puede saber según el valor que se obtenga de  $r$  (Tabla 4.17) de la ecuación FHH, que se comentará en un apartado posterior.

En nuestro caso se ha calculado el valor de  $V_m$  a una presión relativa de 0'7, en todas las muestras y tomando un valor de  $n = 2'17$  ó  $2'43$ , según que el valor de  $r$  sea próximo a  $2'75$  ó  $2'12$ .

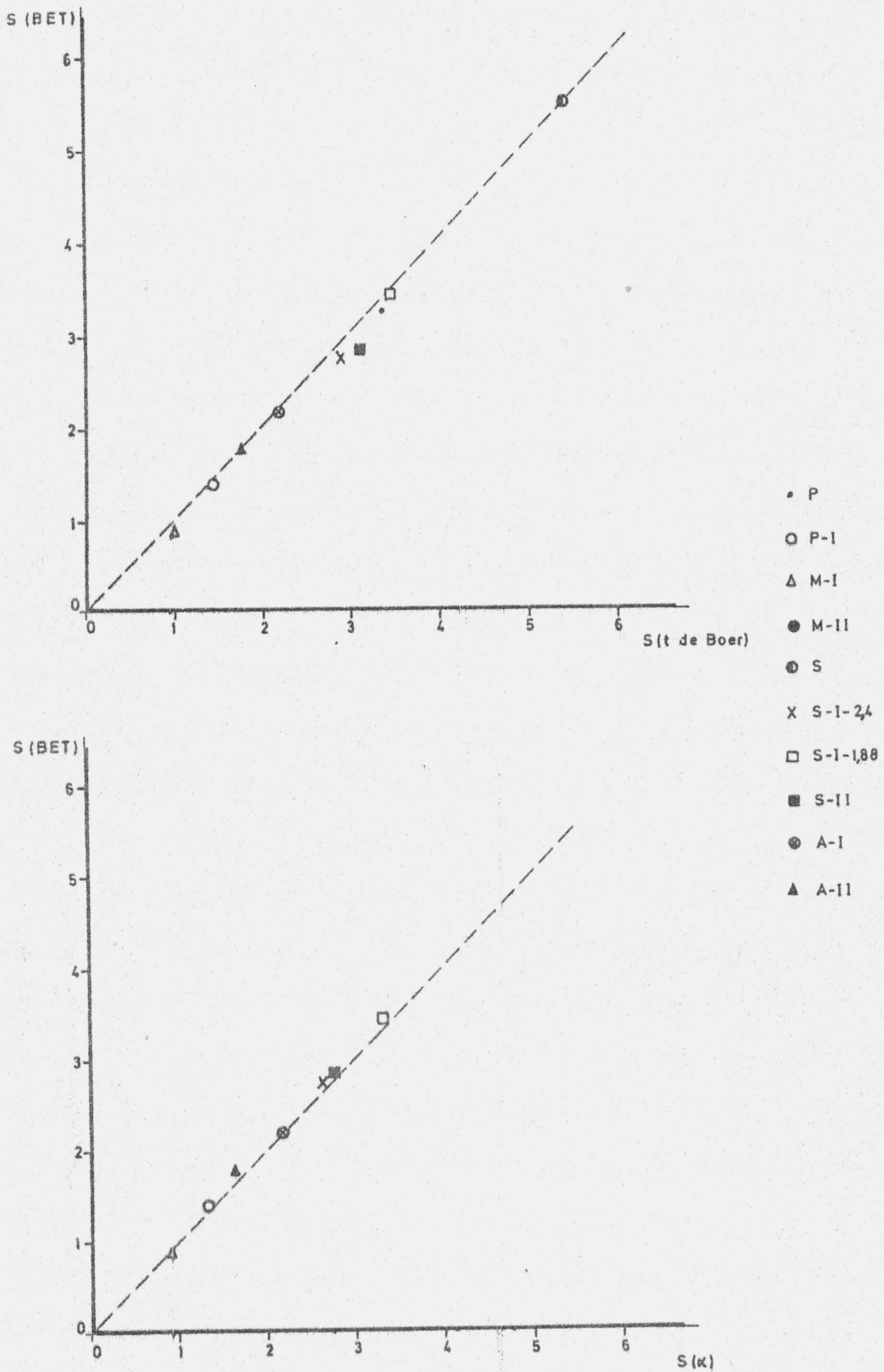


FIGURA 5.6.- Comparación de los valores de superficie específica obtenidos por el método BET y los métodos t y  $\alpha$ .

En la Tabla 5.8 se exponen los valores de  $V_m$  encontrados por este método junto con los obtenidos de BET y PC, así como la relación que existe entre ellos y el área real cubierta por la molécula de nitrógeno en la monocapa.

TABLA 5.8

Muestra	$V_m(\text{BET})$	$V_m(\text{PC})$	$V_m(\text{FHH})$	$\frac{V_m(\text{BET})}{V_m(\text{PC})}$	$\frac{V_m(\text{BET})}{V_m(\text{FHH})}$	Área cubierta por molécula de $\text{N}_2$ ( $\text{Å}^2$ )
Grafito P	0'73	0'71	0'84	1'02	0'87	18'64
P-I	0'32	0'33	0'40	0'97	0'78	20'25
Grafito M	0'82	-----	0'86	-----	0'95	16'90
M-I	0'19	0'20	0'28	0'95	0'68	23'58
M-II	0'27	0'28	0'29	0'93	0'93	17'40
Grafito S	1'27	1'40	1'44	0'91	0'88	18'30
S-I-2'4	0'63	-----	0'67	-----	0'94	17'23
S-I-1'88	0'79	-----	0'80	-----	0'98	16'40
S-II	0'66	0'74	0'77	0'89	0'86	18'90
Grafito A	0'73	0'72	0'78	1'01	0'94	17'30
A-I	0'51	0'51	0'60	1'00	0'85	19'05
A-II	0'41	0'40	0'45	1'01	0'98	17'78

Como se puede observar, los valores de  $V_m$  encontrados por el método FHH son mayores que los de BET y PC.

Eso nos viene a indicar que en la monocapa no hay un empaquetamiento normal de las moléculas de  $\text{N}_2$ , estando estas localizadas en determinados sitios de la superficie y existiendo un

empaquetamiento abierto; por lo tanto, en el cálculo de la superficie específica no se podría utilizar un valor de  $16'2 \text{ \AA}^2$  para el área cubierta por la molécula  $N_2$ .

Pierce (124) ha encontrado para un grafito Sterling MT, considerado como una de las superficies mas homogéneas, un valor de área cubierta por moléculas de  $N_2$  en la monocapa de  $20'2 \text{ \AA}^2$ .

Se ha calculado para cada una de las muestras el área que habría que considerar que cubre la molécula de nitrógeno en la monocapa. Dicho valor se deduce al calcular la superficie con el  $V_m$  (FHH) tomando el valor de  $16'2 \text{ \AA}^2$ , ya que en la multicapa el empaquetamiento de la molécula de  $N_2$  sería normal.

Estos valores se encuentran expuestos en la Tabla 5.8. Los valores mayores se obtienen para las muestras de primera etapa, lo que nos indica que en éstas la adsorción localizada es mayor, existiendo más huecos vacantes en la monocapa. Las muestras que dan un empaquetamiento mas compacto serían las S-1-2'4 y S-1-1'88 con valores de área cubierta por molécula de  $17'2$  y  $16'4 \text{ \AA}^2$  próximos al de  $16'2 \text{ \AA}^2$  correspondiente al empaquetamiento normal (próximo al del líquido), por lo que en estas muestras la adsorción sería mas deslocalizada.

Todo esto se volverá a discutir más adelante cuando se hable de la homogeneidad superficial de estas muestras y se comenten los valores de  $r$  obtenidos de la ecuación de FHH.

Por otra parte, en trabajos anteriores (60)(63) se ha podido comprobar que, en el caso de superficies homogéneas, la caída vertical del calor de adsorción presenta una especie de hombro llamado punto X. En dicho punto se ha podido comprobar que existe una similitud entre el volumen de gas adsorbido en dicho punto, y el valor de  $V_m$  calculado por el método de BET. Este hecho

se explica como una consecuencia de la interacción de la primera capa de moléculas adsorbidas (en un empaquetamiento abierto) con las moléculas de la segunda capa. Así, tanto el punto X como el valor de  $V_m$  de BET indican el punto en el que la segunda capa empieza a formarse sobre una primera capa de moléculas de  $N_2$  en un empaquetamiento abierto. En la Tabla 5.9 se exponen los valores de  $V_m$  obtenidos por el método de BET y el punto X de las curvas  $Q_{st}$  para las muestras en las cuales se puede apreciar dicho punto.

TABLA 5.9

VALORES DE  $V_m$  DEDUCIDOS POR EL METODO BET Y PUNTO X( $q_{st}$ )

Muestra	$m(BET)$	$m(X_{q_{st}})$
Grafito P	0'73	0'63
P-I	0'32	0'29
M-I	0'19	0'17
M-II	0'27	0'24
S-1.2'4	0'63	0'59
S-II	0'66	0'57
A-I	0'51	0'48
A-II	0'41	0'37

En todos los casos los valores obtenidos para  $V_m$  mediante la localización del citado punto X son ligeramente inferiores a los obtenidos por el método BET. También podemos observar que esta diferencia es menor para los compuestos de primera etapa P-I, M-I y A-I y para el compuesto de segunda M-II.



### 5.2.3.- POROSIDAD

Para el estudio de la porosidad de las muestras se pueden utilizar diferentes métodos de análisis de las isotermas de adsorción-desorción.

El estudio de las ramas de desorción de las isotermas nos permite, como se hizo constar en el apartado 4.4, conocer el área y el volumen total de los poros, así como la distribución del tamaño de los mismos en las muestras objeto de estudio, mediante la aplicación de la ecuación de Kelvin a la isoterma de desorción (método de Pierce).

El fenómeno llamado de histéresis nos indica que se ha producido una condensación capilar en los poros del adsorbente.

En nuestro trabajo se aprecia la histéresis en todas las isotermas realizadas a 77K, tanto para la adsorción de  $N_2$  como para la de Ar, sobre las muestras estudiadas.

Hay que hacer destacar un hecho, y es que en varias muestras no se ha podido determinar exactamente el punto donde se cierra el ciclo de histéresis, debido a la dificultad experimental encontrada por la baja superficie específica que presentan dichas muestras.

También se ha visto que en los cuatro grafitos descritos en la presente memoria, los cuales hemos utilizado para preparar los compuestos de intercalación estudiados por nosotros, que este cierre de la histéresis se produce a presiones relativas de alrededor de 0'40. Sin embargo, en los compuestos de intercalación este cierre se produce a presiones relativas inferiores, excepto en el caso del compuesto de intercalación A-11 y el S-1-1'88 (aunque no esté muy bien definido).

Por otra parte, los investigadores Harris y Whitaker (130)(131) después de examinar más de un centenar de isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77K encontraron que más de la mitad de estas muestran un ciclo de histéresis que se cierra en un rango de presión relativa comprendido entre 0'42-0'50, indicando que una gran proporción de sus poros tendrían un radio de 17-20 Å. Como estos autores hacen destacar, es raro que más de la mitad de los adsorbentes tengan una porosidad parecida, si se considera la gran variedad de materiales utilizados como adsorbentes. Esto sugiere que la ecuación de Kelvin lleve a resultados erróneos cuando se le aplica a poros de radio por debajo de 20 Å.

Gregg y Sing (129) piensan que esta isothermas deben cerrar a esta presión relativa porque es a la que corresponde mayor número de poros de tamaño de 17 Å calculados por la aplicación de la ecuación de Kelvin que se emplea en el cálculo de la curva de distribución del tamaño de poros por el método de Pierce.

Después de todo lo expuesto se podría pensar que este cierre del ciclo de histéresis a presiones relativas inferiores a 0'42, que tiene lugar en algunas de las muestras, sea debido a que en nuestro caso no se puede hablar exactamente de poros y aplicarles la ley de Kelvin, pues más bien se debe de hablar de espacios interlaminares debido a las especiales características de nuestros compuestos que se forman al abrirse las capas de un grafito para introducir dentro capas de un haluro laminar como es el  $CdCl_2$ .

Los resultados de la aplicación del método de Pierce (120) para el estudio del tamaño y distribución de poros, se encuentran representados gráficamente en las Figuras 4.52 a 4.55 para los grafitos y sus compuestos de intercalación. En las figuras se puede observar que hay un máximo en los grafitos de partida para poros cuyo radio medio es próximo a los 40 Å. Dicho máximo se hace más pequeño en sus respectivos compuestos de intercalación

siendo menor para los compuestos de segunda etapa que para los de primera. Los máximos correspondientes a los poros comprendidos entre 60 y 90 Å de radio medio que se observan en los grafitos de origen artificial A y S, desaparecen en sus compuestos de intercalación.

También cabe destacar cómo es menos poroso el grafito pirolítico, estudiado por nosotros, que los demás grafitos, hecho que se esperaba por ser un grafito de mayor cristalinidad que los demás, así como que también es menos poroso el compuesto P-I que los demás de primera etapa.

La información que nos da este método para el estudio de la porosidad se puede completar mediante el análisis de las curvas  $t$  y  $\alpha_s$ .

Lo primero que se hace al aplicar el método  $t$  es representar las isotermas en su forma reducida, es decir, representando  $V/V_m$  en función de la presión relativa (curvas  $n$ ). Esta representación se hace conjuntamente con la de la muestra standard, con la cual se comparan. Estas representaciones se encuentran en las Figuras 4.17 a 4.20; en ellas se muestran las isotermas reducidas de los grafitos y sus correspondientes compuestos de intercalación que hemos obtenido, conjuntamente con la standard. Para el método  $\alpha_s$ , la isoterma reducida se representa como  $\frac{V}{V(P/P_0 = 0.4)}$  frente a la presión relativa, y las Figuras 4.26 a 4.29 contienen las representaciones gráficas de todas las muestras (curvas  $\alpha$ ).

Como puede apreciarse en las Figuras 4.17 a 4.20 (curvas  $n$ ), existe similitud entre las isotermas de los compuestos intercalados y la standard, así como con la del grafito, a presiones relativas medias. Esta similitud se va perdiendo al aumentar la presión, por lo general alrededor de un valor de presión relativa de 0.4 se van separando las citadas curvas.

Hay que hacer notar cómo en las muestras Grafito M, M-II y standard, al aumentar la presión relativa se hacen sus tres isothermas reducidas casi coincidentes (más que a presiones relativas bajas).

Como se verá mas adelante, las desviaciones observadas con respecto a la isoterma standard, indican la diferencia de porosidad de las diferentes muestras.

En el caso del método  $\alpha_s$ , las representaciones de las Figuras 4.26 a 4.29 (curvas  $\alpha$ ) son parecidas a las del método  $t$  puesto que las diferencias de los métodos son pequeñas. Ahora se ha tomado como isoterma standard la de los grafitos para cada uno de sus respectivos compuestos de intercalación. Lo que si hay que destacar en la Figura 4.26 es que la curva  $\alpha$  del compuesto P-I difiere más de la curva correspondiente del grafito P que en el caso del método  $t$ , en las respectivas curvas  $n$ .

El primer hecho que hay que destacar cuando se aplican estos métodos a los grafitos y a sus compuestos de intercalación es que se confirma la ausencia de microporosidad. De hecho, las representaciones gráficas del volumen adsorbido en función del espesor estadístico  $t$  (De Boer) expuestas en las Figuras 4.21 a 4.25 y en función de  $\alpha$  (Figuras 4.30 a 4.33), pueden extrapolarse al origen de coordenadas en todos los casos. Como es bien conocido (93) esto ocurre cuando los adsorbentes en cuestión no presentan microporosidad alguna.

Así pues, tanto el método  $t$  como el  $\alpha_s$ , aplicados a nuestros compuestos confirman que se trata de muestras no microporosas, como ya se esperaba debido a los bajos valores del parámetro  $c$  de la ecuación de BET (Tablas 4.8, 4.9 y 4.10) lo que indica que la interacción sólido-gas no es tan fuerte, desde el punto de vista energético, como lo sería si existieran microporos.

Para proceder de forma sistemática a la discusión de los resultados de aplicar los métodos  $t$  y  $\alpha_s$  a las isothermas de adsorción, compararemos las distintas muestras de intercalación con sus respectivos grafitos originales.

En las Figuras 4.21 y 4.30 se hallan expuestas las representaciones gráficas de los métodos  $t$  y  $\alpha_s$  para el grafito P y el producto P-I.

Estas dos figuras proporcionan resultados análogos. De hecho, al representar el volumen de gas adsorbido frente a los valores de  $t$  (utilizando la isoterma standard de Lippens y De Boer, Figura 4.21), o frente a los valores de  $\alpha$  (Figura 4.30) se obtienen unas líneas que presentan una porción recta inicial (valores bajos de  $t$  o de  $\alpha$ ) extrapolable al origen. Esto nos indica además de ausencia de microporosidad, que el proceso de adsorción tiene lugar, en este intervalo de  $t$  o de  $\alpha$ , de forma análoga al correspondiente al material standard elegido. Este tramo recto inicial extrapolable al origen, es mayor para la muestra P-I en el caso del método  $\alpha$  que en el método  $t$ . Esto se podría explicar debido a que el proceso de adsorción en esta zona inicial, en P-I, sea más parecido al grafito P que se toma como patrón en el método  $\alpha_s$  que a la muestra, de la que se obtiene la isoterma standard de Boer, que se utiliza de patrón en el método  $t$ .

Una información interesante nos la pueden seguir dando los siguientes tramos de estas representaciones de los métodos  $t$  y  $\alpha_s$ . Ambos métodos se pueden seguir analizando juntos porque suministran resultados similares. Como puede observarse en las gráficas anteriores, a partir de los valores de  $t$  o de  $\alpha$  para los que la representación deja de ser una línea recta extrapolable al origen se produce un aumento de la pendiente, desplazándose la representación gráfica hacia valores superiores de volumen de gas adsorbido. Esto nos indica que en las muestras P y P-I hay

presente una microporosidad que hace que se produzca una condensación capilar del adsorbato a esas presiones relativas a las que se produce el cambio de pendiente. Dicha condensación capilar no se le produce en la isoterma standard de Lippens y De Boer.

Si seguimos observando las representaciones gráficas de las Figuras 4.21 y 4.30, vemos que, después del cambio de pendiente analizado anteriormente, se vuelve a producir otro, pero ahora en sentido contrario, de modo que a ciertos valores de  $t$  ó  $\alpha$  el volumen que adsorbe la muestra es menor de lo que le correspondería en el caso de darse la condensación capilar.

Hay que destacar que en el caso del método  $\alpha_s$ , aplicado a la muestra P-1, estos cambios de pendientes son menores que cuando se le aplica el método  $t$ , debido a que la porosidad de este material (del P-1) es más parecido al grafito pirolítico que a la muestra patrón tomada en el método  $t$ .

Al aplicarle el método  $t$  y  $\alpha_s$  a las muestras de grafito M y sus compuestos de intercalación M-I y M-II (Figuras 4.22 y 4.31) se sigue observando la ausencia de microporos pues los primeros valores de  $t$  o  $\alpha$  se ajustan a una recta que, extrapolándola, pasa por el origen. En las muestras M-I y M-II se continúa produciendo un cambio de pendiente del tramo siguiente hacia valores superiores de volumen adsorbido debido a una condensación capilar (existencia de mesoporos) que después cambia a otra recta de pendiente menor, como ocurría en el caso anterior, debido a una adsorción en multicapa. Tanto en el método  $t$  como en el  $\alpha$  se observa una mayor condensación capilar en la muestra M-I que en la muestra M-II, pues el segundo tramo de la recta que aumenta de pendiente de M-I corta a la de M-II hacia valores superiores de volumen adsorbido.

En la Figura 4.22 se pone de manifiesto que, cuando se utiliza la standard de Lippens y De Boer, la representación gráfica correspondiente a la muestra de Grafito M, presenta dos tramos rectos con pendientes casi coincidentes y un tercero a valores de  $P/P_0$  altos, que aumenta de pendiente. El primer tramo, extrapolable al origen (como en las demás muestras) indica, además de que la muestra no es microporosa, que la adsorción tiene lugar de forma análoga que en la standard. El que el segundo tramo presente una pendiente algo menor, indica que se ha vuelto a una adsorción en multicapa. El tercer tramo recto que cambia de pendiente hacia valores superiores de gas adsorbido, nos viene a decir que de nuevo se vuelve a presentar una condensación en unos poros de mayor tamaño que se han ido llenando de gas hasta que, al final, al aumentar la presión relativa (aproximadamente a 0'85), dicho gas condensa en ellos. Esto no se pone de manifiesto en los compuestos de intercalación de dicho grafito, como ya habíamos visto, pues en ellos, una vez terminada la condensación capilar, se sigue adsorbiendo en multicapa.

En la Figura 4.23 se incluye la representación del método  $t$  aplicado al grafito S y en la 4.24, el mismo método aplicado a las muestras S-I-2'4; S-I-1'88 y S-II. En la Figura 4.32 pueden observarse las representaciones correspondientes al método  $\alpha_s$  para las citadas muestras. En ambos casos, por la forma del primer tramo de las gráficas, se observa la ausencia de microporosidad.

El segundo tramo recto aumenta de pendiente debido a una condensación capilar, siendo esta mayor en la muestra S-I-1'88 tanto en el método  $t$  como en el  $\alpha_s$ . En esta muestra solo se observa la adsorción en multicapa cuando se le aplica el método  $\alpha$  tomando como patrón el grafito S, debido a la similitud de la textura porosa entre ellos. En la muestra S-II el cambio de la recta hacia pendiente menores, que nos indica la adsorción en

multicapa, se observa tanto en el método  $t$  como en el  $\alpha_s$ . Al aplicarle el método  $\alpha_s$  a la muestra S-1-2'4 (Figura 4.32) se obtiene una línea recta, extrapolable hasta el origen. Al aumentar el valor de  $\alpha$ , dicha línea sigue sin sufrir ningún cambio de pendiente, lo que nos indica una adsorción en multicapa en toda la superficie y que es similar a la adsorción que se da en el patrón que se utiliza, que es el grafito S. En la representación del método  $t$  aplicado al grafito S (Figura 4.23) podemos ver cómo en este se continúa con ausencia de microporos, si nos fijamos en el primer tramo recto de dicha representación; a continuación, se produce un cambio de la recta hacia valores superiores de gas adsorbido, lo que indica que hay una condensación capilar similar a la que ocurría en sus compuestos de intercalación. Una vez llenos estos poros, a un valor de presión relativa alrededor de 0'70, se observa que hay otro cambio de pendiente hacia valores inferiores debido a una adsorción en multicapa. Este tramo es relativamente corto y nuevamente se vuelve a producir otro cambio de pendiente con valores mayores de gas adsorbido  $P/P_0 \approx 0'85$ , igual que ocurría con el grafito M y debido también a la condensación en los citados poros de mayor tamaño. Este hecho no se pone de manifiesto en sus compuestos S-1-2'4 y S-11. Sin embargo, como ya se había hecho notar anteriormente, en el caso de la muestra S-1-1'88, la citada condensación que se pone de manifiesto a presiones relativas altas (Figura 4.24) va unida a la primera condensación capilar que se produce, sin existir ningún tramo recto (en dicha representación del método  $t$ ) que nos dé una información de que haya una adsorción en multicapa.

Por último, vamos a analizar los métodos  $t$  y  $\alpha_s$  aplicados a las muestras de Grafito A, A-1 y A-11 (Figuras 4.25 y 4.33). Ambos métodos nos suministran informaciones análogas; en todas las muestras se observa que no hay microporos y la condensación capilar la muestran el grafito A y sus compuestos A-1 y A-11, siendo ésta mayor en la muestra A-1. Después en ambos casos y



para ambos métodos se dá una adsorción en multicapa al cambiar los tramos de las líneas rectas hacia pendientes menores. Nuevamente se vuelve a poner de manifiesto para el grafito A, al llegar a un valor de presión relativa aproximadamente de 0'85, un aumento de pendiente de la línea recta, como ya se había visto al aplicarle el método t a los grafitos M y S. En este tramo se vuelve a dar un aumento de volumen de gas adsorbido debido a una condensación de dicho gas en los mismos poros que veíamos que se daba en los grafitos M y S, y que se continúan sin observarse en sus compuestos de intercalación.

Cuando se le aplica a esta muestra el método  $\alpha_s$  todos los puntos se ajustan prácticamente a una línea recta, (no se tiene en cuenta la depresión que se produce debido al escalón que presentan las isothermas).

De todo lo expuesto anteriormente referente al método t y  $\alpha_s$ , parece que los compuestos de intercalación de primera etapa son los que presentan una mayor mesoporosidad, siendo menor ésta en los de segunda etapa. Dentro de los de primera etapa el compuesto A-I tiene mayor condensación capilar por lo que se espera que sea el de mayor porosidad, al contrario de lo que ocurre con A-II que es el menos poroso de todos los de segunda etapa, quizás por ésto sea debido a que la muestra A-I adsorba más cantidad de gas que A-II. El compuesto P-I es el de menor porosidad dentro de los de primera etapa. En la muestra S-1-2'4 se observa, al igual que en A-II, cuando se le aplica el método  $\alpha$ , que existe un gran parecido en esta muestra con un grafito original S, siendo ambas superficies de iguales características ya que al ajustarse todos los puntos a una línea recta nos viene a indicar que la adsorción en S-1-2'4 se debe realizar de igual forma que en grafito S.

De la observación del método t aplicado a los diferentes grafitos se ha podido ver cómo en el caso de los grafitos M, S y A se produce una condensación del adsorbato a partir de una presión relativa de alrededor de 0'85 y que origina una desviación hacia valores superiores de volumen de gas adsorbido. Se ha pensado que quizás este hecho sea debido a la existencia de unos poros lo insuficientemente grandes para que a presiones bajas la adsorción se produzca como en una superficie sin poros, pero que al ir aumentando la presión se produzca el llenado de estos poros y termine condensando el gas. Quizás se podría pensar que dichos poros sean producidos por los espacios que quedan entre los paquetes de láminas de grafito. Este no sería el caso del grafito pirolítico P, que no presenta dicha desviación al aplicarle el método t, pues se trata de un grafito de un alto grado de cristalinidad.

Como ya se ha visto en las representaciones del método t aplicado a los compuestos de intercalación, éstos no presentan la desviación citada anteriormente. Este hecho se puede intentar explicar, si se piensa que los poros anteriormente citados presentes en los grafitos, en sus compuestos de intercalación se hayan llenado en parte de  $\text{CdCl}_2$  y se comporten como poros de menores dimensiones y se sumen a la condensación capilar que veíamos que se producía en los intercalados y que era mayor que en el grafito de partida.

Una vez analizados los métodos t y  $\alpha_s$  referentes a la porosidad de los grafitos y sus compuestos de intercalación, parece que existe contradicción con lo obtenido en las curvas de distribución del tamaño de poros al aplicarles el método de Pierce. Quizás se podría llegar a pensar que dicho método no pudiera ser comparativo entre los grafitos y sus compuestos de intercalación, debido a la suposición que se hace de considerar a todos los poros cilíndricos y aplicarles la ley de Kelvin, pues como ya se comentó anteriormente los compuestos de intercalación poseen una porosidad

bastante compleja, no siendo muy correcto hablar en ellos de "poros" sino más bien de espacios interlaminares. A la vista de los resultados obtenidos para los compuestos de intercalación en las gráficas de la distribución del tamaño de los poros, se sigue cumpliendo lo que se ha visto después en los métodos  $t$  y  $\alpha_s$  relativo a que los compuestos de intercalación de primera etapa presentan una porosidad mayor que los de segunda.

Por último se puede emplear un método para comparar la isoterma de adsorción y la porosidad que es el llamado método  $f$  de Gregg (132), el cual consiste en representar  $f$  (razón entre los volúmenes de gas adsorbido para un mismo valor de presión relativa) en función de la presión relativa. Como lo que se representa es la razón de volúmenes para las distintas presiones relativas, la representación  $f$  deberá ser una línea horizontal y las desviaciones de dicha línea vendrán a indicar las modificaciones de la isoterma respecto a la de referencia, causadas por diferencias de porosidad (133).

Para obtener información de cómo varía la porosidad de los compuestos de intercalación con respecto a sus grafitos origen de partida, les hemos aplicado el método  $f$  a las muestras, tomando como patrón, para cada una de ellas, la isoterma de  $N_2$  a 77K del grafito del cual se ha formado el compuesto de intercalación. La representación gráfica obtenida al aplicar el método  $f$  a las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77K de los diferentes compuestos de intercalación, se hallan expuestas en las Figuras 5.7 a 5.10.

A la vista de estas figuras se observa, como ya se ponía de manifiesto en el método  $\alpha$ , que los compuestos de primera etapa son los que sufren una desviación mayor de la línea recta, lo cual nos indica que son los más porosos; esta desviación

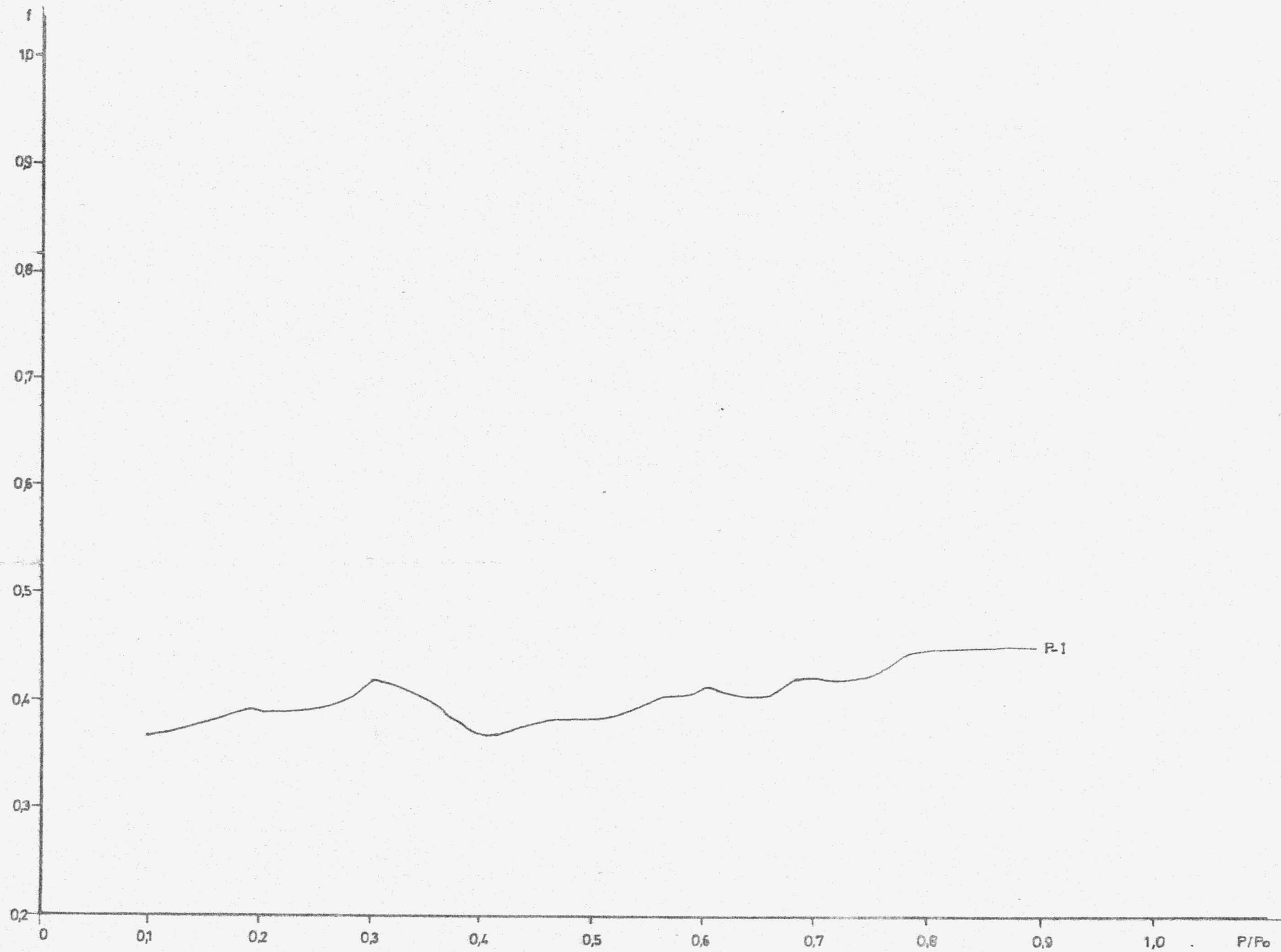


FIGURA 5.7.- Método  $f$  aplicado a la isoterma de  $N_2$  a 77K de la muestra P-1 (Standard grafito P)

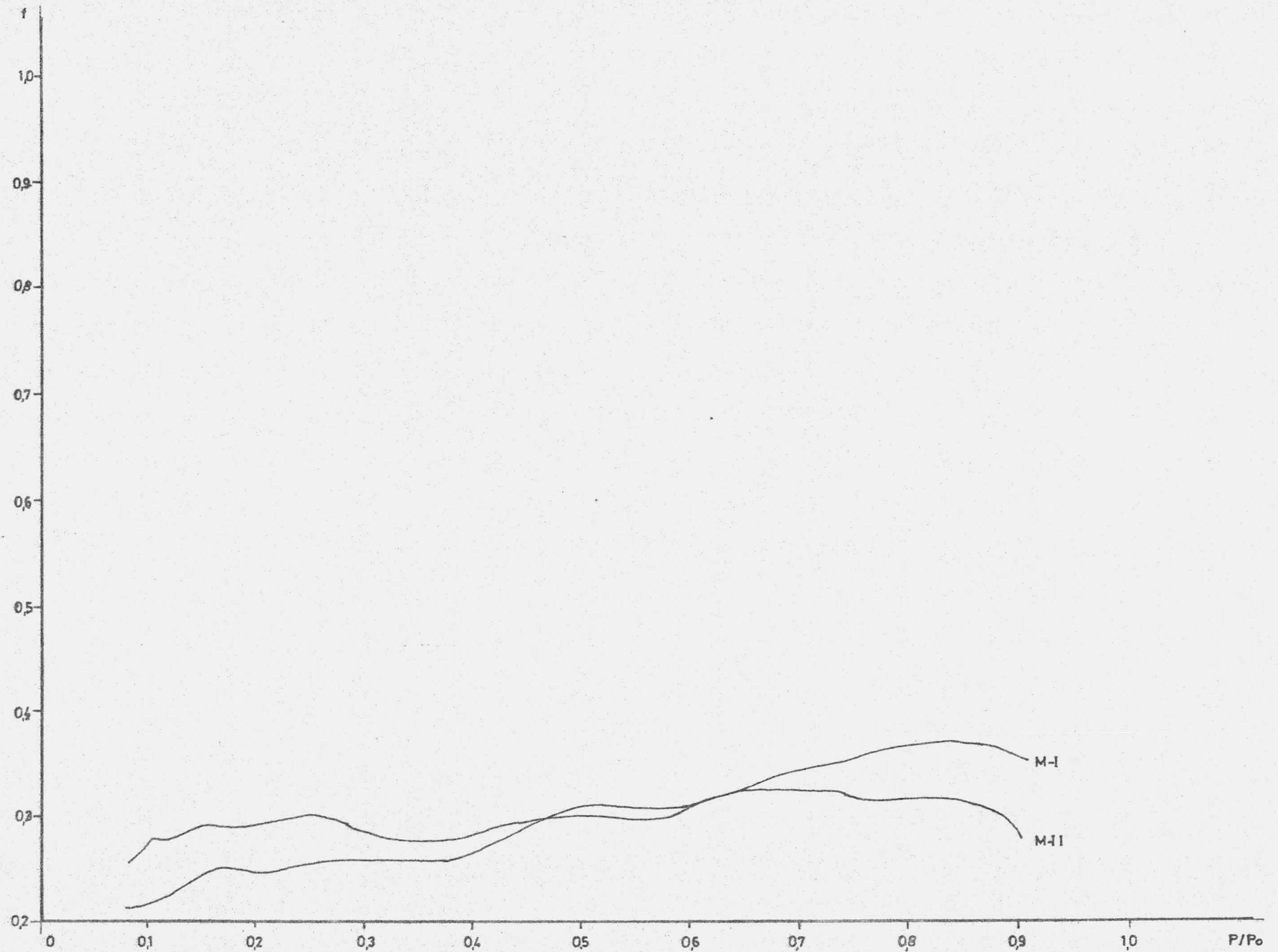


FIGURA 5.8.- Método  $f$  aplicado a la isoterma de  $N_2$  a 77K de las muestras M-I y M-II (Standard grafito M)

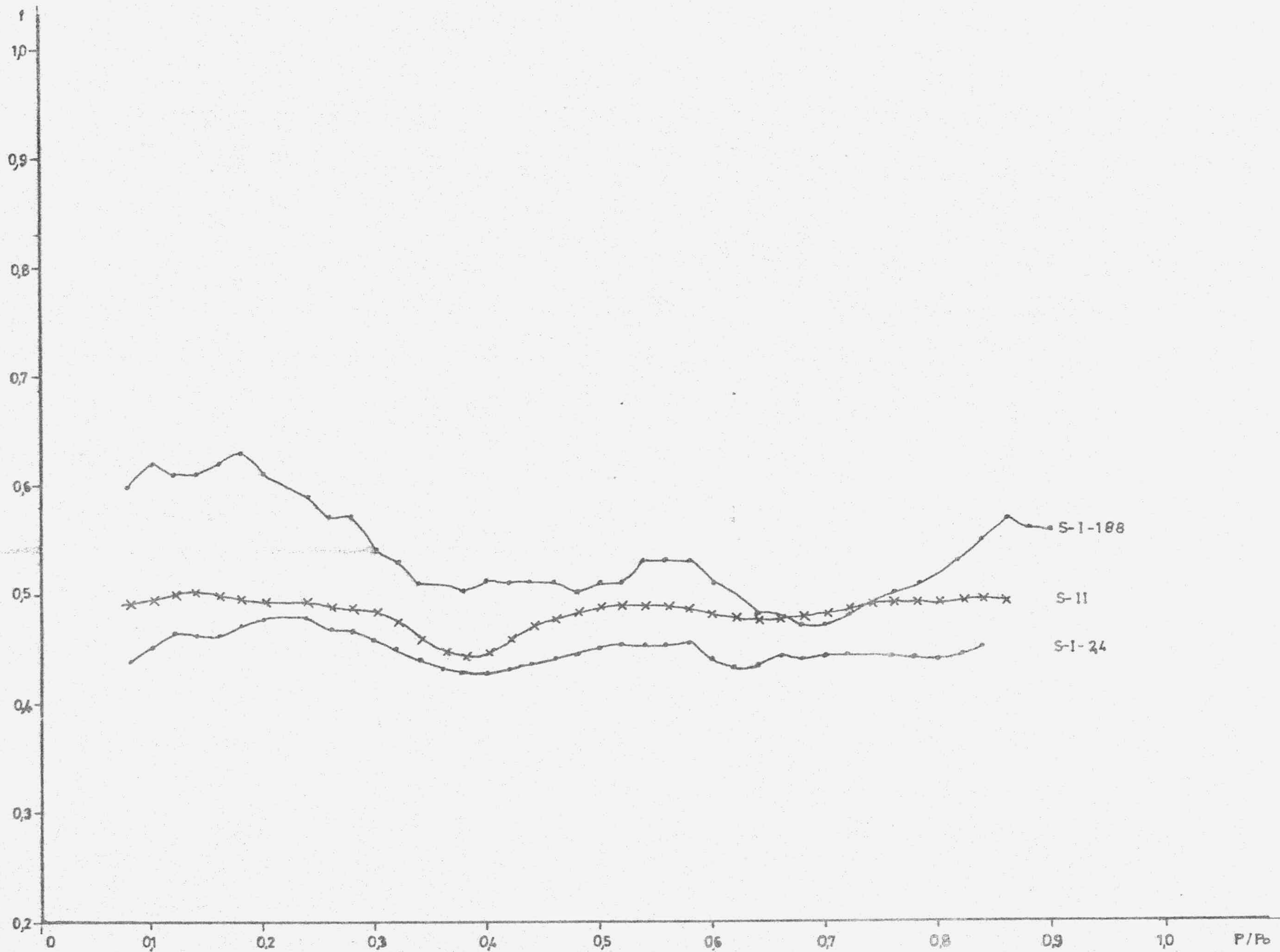


FIGURA 5.9.- Método f aplicado a la isoterma de N<sub>2</sub> a 77K de las muestras S-I-2'4, S-I-1'88 y S-II (Standard grafito S).

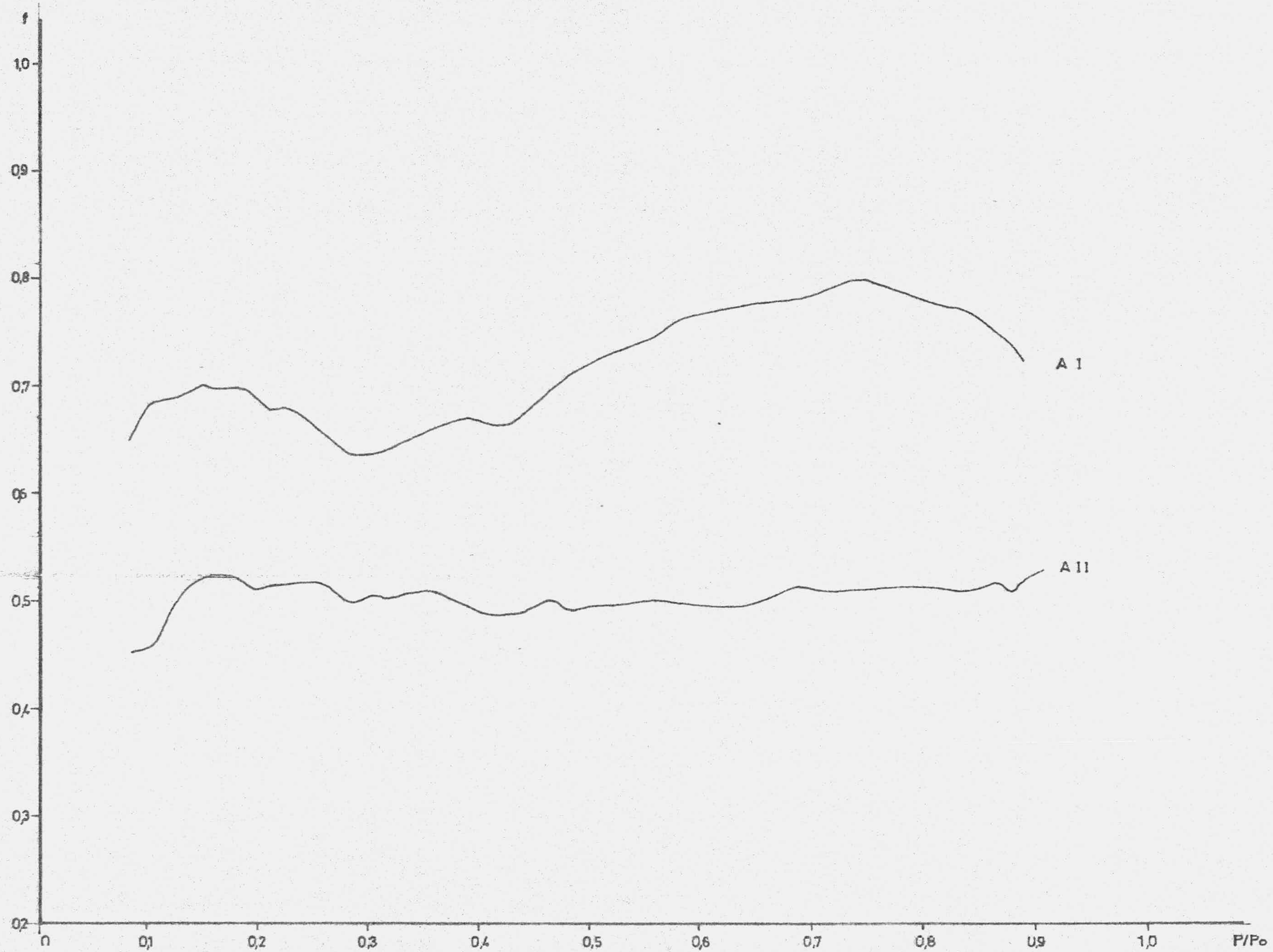


FIGURA 5.10.- Método f aplicado a la isoterma de N<sub>2</sub> a 77K de las muestras A-I y A-II (Standard grafito A)

es menor en la muestra P-1 (Figura 5.7) , pues su porosidad es mas coincidente con su grafito que en los demás casos. También se dá este mismo hecho en el compuesto S-1-2'4, como ya se había visto en el método  $\alpha_s$ .

En general, se observa que todos los compuestos de segunda etapa dan representaciones bastante próximas a una línea horizontal, volviéndose a demostrar que poseen un tipo de porosidad bastante parecida a la que poseía el grafito empleado para obtener este compuesto de intercalación; asimismo se observa en todos los casos la disminución de la superficie de los compuestos de intercalación con respecto al grafito origen de partida.

#### 5.2.4.- HOMOGENEIDAD SUPERFICIAL

En la actualidad una gran parte de los investigadores dedicados a la adsorción física de gases, centran su interés en el estudio de la "homogeneidad" superficial de los sólidos.

En el presente trabajo se ha tratado de obtener información de la homogeneidad superficial de las muestras a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno y argon realizadas sobre aquellas. Para la obtención de dicha información vamos a distinguir según que se analicen las isotermas de adsorción o se parta del estudio termodinámico de la fase adsorbida.

##### 5.2.4.1.- Isotermas de adsorción

De la simple observación de las isotermas de adsorción, se pueden deducir conclusiones sobre si una superficie es más o menos homogénea. Como ya se vió en el capítulo primero, desde hace tiempo se vienen asignando las isotermas de adsorción escalonadas



a superficies homogéneas. Tanto en las isothermas de adsorción de nitrógeno como en las de argon a 77K realizadas sobre nuestras muestras, se pueden observar estos peldaños, lo que ya nos induce a pensar que poseen una cierta homogeneidad superficial. Ya se ha comentado anteriormente que los peldaños son mas marcados en el caso del Ar. En realidad esto es un caso particular del hecho de que los escalones serán tanto más marcados cuanto mayor sea la energía de interacción sólido-gas y más baja la temperatura de adsorción. Así, el Kr suele proporcionar peldaños más marcados que el Ar por poseer mayor polarizabilidad y, a su vez, el Ar más que el  $N_2$  porque esta molécula ya no es totalmente esférica y posee un momento cuadrupolar relativamente fuerte. A pesar de todo, es de destacar el que en algunas de nuestras muestras el escalón correspondiente a la formación de la primera y segunda monocapa sea detectable en la adsorción de  $N_2$  a 77K.

Junto con este hecho hay que destacar otro, como ya se indicaba en los apartados 5.2.1.1 al 5.2.1.4, y que consiste en que al representar conjuntamente las isothermas de adsorción de  $N_2$  y Ar a 77 y 90K en función de la presión relativa de equilibrio, aparece en algunas muestras el fenómeno del cruce de isothermas.

Dicho cruce suministra una información bastante útil sobre la homogeneidad superficial de las muestras.

Como ya se hacía constar en la introducción de la presente Memoria, dicho cruce de isothermas aparece en adsorbentes de superficie muy homogénea. En la revisión bibliográfica realizada se ha encontrado que se presentaba este punto de cruce cuando la temperatura de adsorción estaba por debajo del punto de fusión del adsorbato y éste estaba adsorbido como sólido.

Fundamentalmente en los trabajos desarrollados en este Departamento, se ha podido comprobar que el cruce de isothermas también aparece en algunos casos en que la temperatura de

adsorción es superior a la de fusión del adsorbato (49)(51)(52)(54)(55)(56). En el caso del  $N_2$  su punto de fusión es 63K, inferior a las temperaturas de adsorción (77 y 90K) utilizados, y para el Ar las temperaturas de adsorción de 77 y 90K, están por debajo y por encima respectivamente del punto de fusión que es 83'6K.

En un trabajo publicado recientemente (123) sobre el cruce de las isothermas de adsorción, se ha llegado a la conclusión de que cuando la temperatura de adsorción está por debajo del punto de fusión del adsorbato, las isothermas presentan varios puntos de cruce según se van llenando las sucesivas capas de adsorbente y cuando esta temperatura está por encima del punto de fusión del adsorbato solo se observa el punto de cruce correspondiente al llenado de la monocapa, como ocurre en nuestro caso.

En los dos grafitos estudiados, el Pírolítico (P) y el Siemens (S), se observa dicho punto de cruce tanto para la adsorción de  $N_2$  como para la de Ar. En el grafito Acheson (A) estudiado en un trabajo anterior en este Departamento (55) también presentaban punto de cruce sus isothermas a 77 y 90K en la adsorción de  $N_2$  y Ar. Sin embargo en el grafito mineralógico (M) no se ha podido observar dicho cruce (59), lo que se había justificado por la presencia del aglutinante empleado en su fabricación, que le introducía heterogeneidad en su superficie.

En nuestro trabajo se ha podido comprobar que las isothermas de adsorción de  $N_2$  y Ar a 77 y 90K realizadas sobre compuestos de intercalación obtenidos con los cuatro grafitos y  $CdCl_2$ , presentan punto de cruce. Esto es así incluso para los compuestos de intercalación del grafito M cuyas isothermas no se cruzaban, lo que nos confirma que estos compuestos presentan una homogeneidad superficial relativamente elevada e incluso se puede decir que ésta es mayor que en el grafito de partida correspondiente.

Se encuentra la anomalía de que las isotermas correspondientes a las muestras S-1-2'4 y S-1-1'88 no presentan punto de cruce. Este hecho se puede justificar, pues se piensa que no se ha llegado a un contenido apropiado de  $\text{CdCl}_2$  intercalado, ya que se observa cómo al pasar de un  $\Delta m/m_0 = 1'88$  a otro de 2'4 las isotermas de 77 y 90K se aproximan, haciéndose bastantes próximas en el S-1-2'4, e incluso se puede ver como empiezan a aproximarse a un valor de  $V_a$  próximo al de la monocapa  $V_m$ .

También se ha encontrado en algunos casos (123)(134) cómo al aumentar la homogeneidad superficial en los sólidos, el punto de cruce se desplaza a presiones relativas inferiores. Este hecho que puede apreciarse en las distintas series de muestras preparadas, se discutirá más adelante al hablar de la adsorción localizada.

En nuestro caso solo se puede observar al comparar las parejas de muestras M-1 y M-11, y A-1 y A-11. En ambos casos las isotermas de adsorción de 77 y 90K de los compuestos de primera etapa M-1 y A-1 se cruzan a presiones relativas inferiores que sus respectivos compuestos de segunda etapa, tanto para la adsorción de  $\text{N}_2$  como para la de Ar. Así, por ejemplo, las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 y 90K sobre M-1 se cruzan a una presión relativa de 0'075 (Figura 3.13) y las de M-11 lo hacen a un valor de presión relativa de 0'092 (Figura 3.14). En el compuesto A-1 dichas isotermas se cruzan a 0'090 (Figura 3.41) y en A-11 a un valor de 0'130 de presión relativa (Figura 3.42).

Se ha podido comprobar que en la mayor parte de las sustancias que presentaban punto de cruce, como en grafito (50) (51)(52)(55), negro de carbón (61)(126)(135)(136), haluros metálicos laminares (49), etc., el cruce de las isotermas estaba asociado además de a una superficie muy homogénea, a una elevada localización del adsorbato en la superficie del adsorbente.

Dicho efecto, de la adsorción localizada se ha podido comprobar que existía en los compuestos de intercalación obtenidos por nosotros y objeto de estudio en la presente memoria, al calcular en el apartado 5.2.2 el volumen de la monocapa  $V_m$  mediante el método FHH y observar que éste resultaba mayor que el obtenido por el método de BET. Así se pudo calcular el área que cubriría la molécula de nitrógeno en la zona de la monocapa, de tal forma que esta área multiplicado por el  $V_m$  (BET) nos daría el verdadero valor de la superficie específica de la muestra. Según estos valores expuestos en la Tabla 5.8, habría mayor adsorción localizada en las muestras M-1 y A-1 con valores de área cubierta por molécula de nitrógeno de 21'6 y 19'7  $\text{Å}^2$  respectivamente.

Dichos valores están próximos al encontrado en la bibliografía (62)(64) de alrededor de 20  $\text{Å}^2$  para grafitos de elevada homogeneidad superficial como un Sterling MT(3.100°C). Esto nos lleva a pensar que los compuestos de intercalación poseen una gran homogeneidad superficial.

De todo lo expuesto anteriormente se puede hacer un intento de explicación del cruce de las isothermas de adsorción.

Así pues, cuanto mayor es el grado de homogeneidad superficial, mayor sería el grado de localización y más marcado es el efecto mencionado de que la densidad de la capa adsorbida es inferior a la normal, ocupando cada molécula un área mayor que la normalmente asignada (16'2  $\text{Å}^2$  en el caso del nitrógeno). De esta forma, dada la localización de las moléculas de adsorbato, el aumento de la temperatura que favorece el desorden, debe favorecer el reagrupamiento de las moléculas de la capa adsorbida(125) con nuevas moléculas que van llegando de seguir aumentando la presión, y produciendo un aumento en la adsorción. Es decir, la adsorción se ve relativamente favorecida por un aumento de la temperatura, lo que hace que las isothermas representadas en función del P/Po se crucen en un punto próximo al  $V_m$ .

Todo esto lleva también a una posible explicación de por qué el punto de cruce se va desplazando en estos compuestos de intercalación. Como se ha visto anteriormente en los compuestos de primera etapa M-1 y A-1, éstos poseen una mayor localización y por lo tanto mayor contenido energético por unidad de superficie; debido a esto la primera monocapa se llega a completar (adsorción localizada) a menores presiones relativas, dando lugar a que el efecto del aumento de temperatura en la isoterma de 90K se haga notar también antes, produciéndose el cruce de isotermas a presiones relativas más bajas.

Una vez visto todo esto, que además se completará al hablar de los valores de  $r$  de la ecuación FHH, quizás se pueda explicar por qué las isotermas de las muestras S-1-2'4 y S-1-1'88 no presentan punto de cruce. Si nos volvemos a fijar en la Tabla 5.8 podremos ver que para estas muestras se obtienen valores de área cubierta por moléculas de  $N_2$  de 16'5 y 16'4  $\text{Å}^2$ , respectivamente, que están próximos al de 16'2  $\text{Å}^2$  que corresponde a un empaquetamiento normal de las moléculas de  $N_2$ . Esto nos indica que estas muestras poseen una menor adsorción localizada con respecto a las anteriores, para los cuales se obtienen valores superiores a 16'2  $\text{Å}^2$ . Esto nos indica que no son sólidos con elevada homogeneidad superficial como ocurría con las otras muestras; más aún nos podemos fijar en las isotermas a 77 y 90K sobre la muestra S-1-1'88, y que en la primera muestra la adsorción sería más localizada que en la segunda ya que el valor del área cubierta por la molécula de  $N_2$  es ligeramente superior en la muestra S-1-2'4 (17'2  $\text{Å}^2$ ) que en S-1-1'88 (16'4  $\text{Å}^2$ ).

En la adsorción localizada que hemos estado comentando también se pone de manifiesto al representar la ecuación FHH (106) como  $\log \log P_0/P$  frente a  $\log V_{ad}$ . Si nos fijamos en la Figura 4.34 a 4.37 se observa que los puntos obtenidos al aplicar este método a muestras isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77K, se encuentran en una línea con dos tramos rectos; también se puede decir

que los primeros puntos, hasta una presión relativa que varía desde 0'4 hasta 0'6, definen una recta con una pendiente mayor a la correspondiente a presiones relativas más elevadas. Esto nos viene a indicar que hay una adsorción localizada (124), como ya hemos podido comprobar anteriormente al calcular el valor de  $V_m$  en la multicapa mediante este mismo método.

Por otra parte, esta ecuación de FHH, nos suministra una información completa sobre el contenido energético de la superficie de las muestras, mediante la comparación de los valores del parámetro  $r$  obtenido de la pendiente del segundo tramo recto que corresponde a presiones relativas mayores y, por lo tanto, a la formación de la multicapa.

Los valores de este parámetro obtenidos para la adsorción de  $N_2$  a 77K se encuentran representados en la Tabla 4.17. Antes de comparar los valores de  $r$ , hay que recordar que este parámetro se puede tomar como guía de la fortaleza de las interacciones entre la superficie sólida y el adsorbato. Valores numéricos elevados de  $r$  implican fuerzas específicas que no se extienden lejos de la superficie; por el contrario, cuando  $r$  es pequeño, las fuerzas pueden actuar a mayor distancia de la superficie porque son más estrictamente del tipo de Van der Waals de dispersión. De esta forma, el modelo FHH puede ayudar a entender la forma en que el efecto del sólido sobre una molécula dada de adsorbato, se ve aumentado por la presencia de una capa previamente adsorbida; de esta forma, se aumenta el intervalo efectivo del campo de adsorción, de modo que se produce una transmisión de fuerzas de Van der Waals a través de la capa adsorbida.

Los valores de  $r$  se han calculado a partir de la pendiente del segundo tramo recto (el de las presiones más altas) (Figuras 4.34 a 4.37) para cada una de las muestras y se encuentran expuestos en la Tabla 4.17. Se observa que estos valores son

mayores para los compuestos de primera etapa que para los respectivos de la segunda y también que los de los grafitos originales. Hay que hacer la salvedad de que esto no se cumple en S-1-2'4 y S-1-1'88 por las razones expuestas anteriormente. Luego al pasar de un compuesto de segunda etapa a otro de primera el valor de  $\underline{r}$  aumenta, lo que nos quiere decir que hay una disminución del campo de acción de las fuerzas de dispersión. Esto es lógico porque la zona de presiones para la que se ha calculado el valor de  $\underline{r}$  es la misma en la que, en el método  $\underline{t}$  se había terminado la condensación capilar y correspondía a la adsorción en multicapa. Por ello, los valores de  $\underline{r}$  a presiones relativas altas son en la mayoría de los casos, de orden parecido a los dados por Pierce para la isoterma teórica standard (128), es decir,  $r = 2'75$ .

De todas las muestras estudiadas, solo el grafito S y sus compuestos son los que presentan valores de  $\underline{r}$  más bajos y los más altos corresponden al compuesto P-1 y va seguido por los valores de  $\underline{r}$  de M-1 y M-11, respectivamente.

Si nos fijamos en la representación gráfica del método FHH (Figuras 4.34 a 4.37) podemos observar en las gráficas correspondientes a los grafitos  $\underline{M}$ ,  $\underline{S}$  y  $\underline{A}$  cómo se produce una desviación de los últimos puntos del segundo tramo recto (presiones altas) hacia valores superiores de volumen adsorbido, lo que indica que se produce una condensación capilar (137) que viene a confirmarnos lo que habíamos encontrado al aplicarles el método  $\underline{t}$  a los mismos grafitos.

Otra forma distinta de comparar las isotermas de adsorción es realizar la llamada "representación de comparación" (138) (139). Esta consiste en representar la cantidad adsorbida en un sólido frente a la correspondiente de otro sólido, a la misma presión; de esta forma se pueden observar las diferencias en la formación de las multicapas en las dos superficies. La representación de comparación en la zona de la multicapa debería ser una línea

recta que se extrapolase al origen, pues según el método t la adsorción en multicapa, para un sistema dado, es solamente una función de la temperatura y de la presión.

Las representaciones de comparación se han efectuado para los compuestos de intercalación, eligiendo como muestra de referencia para cada uno de ellos, el grafito del cual se ha partido para su obtención. De esta forma comparamos el intercalado con su grafito. Las cuatro representaciones se han incluido en las Figuras 5.11 a 5.14, y en la Tabla 5.14 se hallan expuestos los datos necesarios para completar la comparación.

TABLA 5.14

<u>Muestra</u>	Pendiente	$\frac{Se(\text{muestra})}{Se(\text{grafito})}$	2 Vm	3 Vm
P-I	0'46	0'44	0'64	0'96
M-I	0'37	0'27	0'42	0'63
M-II	0'38	0'33	0'54	0'81
S-I-1'88	0'50	0'62	1'58	2'37
S-I-2'4	0'46	0'50	1'26	1'89
S-II	0'49	0'52	1'32	1'98
A-I	0'70	0'77	1'02	1'53
A-II	0'53	0'56	0'82	1'23

En todas las representaciones de comparación, los puntos experimentales de la región de la multicapa se alinean en una recta que se extrapola al origen. Esto quiere decir que en la zona de la multicapa, la adsorción en cada una de las muestras se produce de la misma forma que en la de referencia, independientemente del efecto de la superficie del sólido.



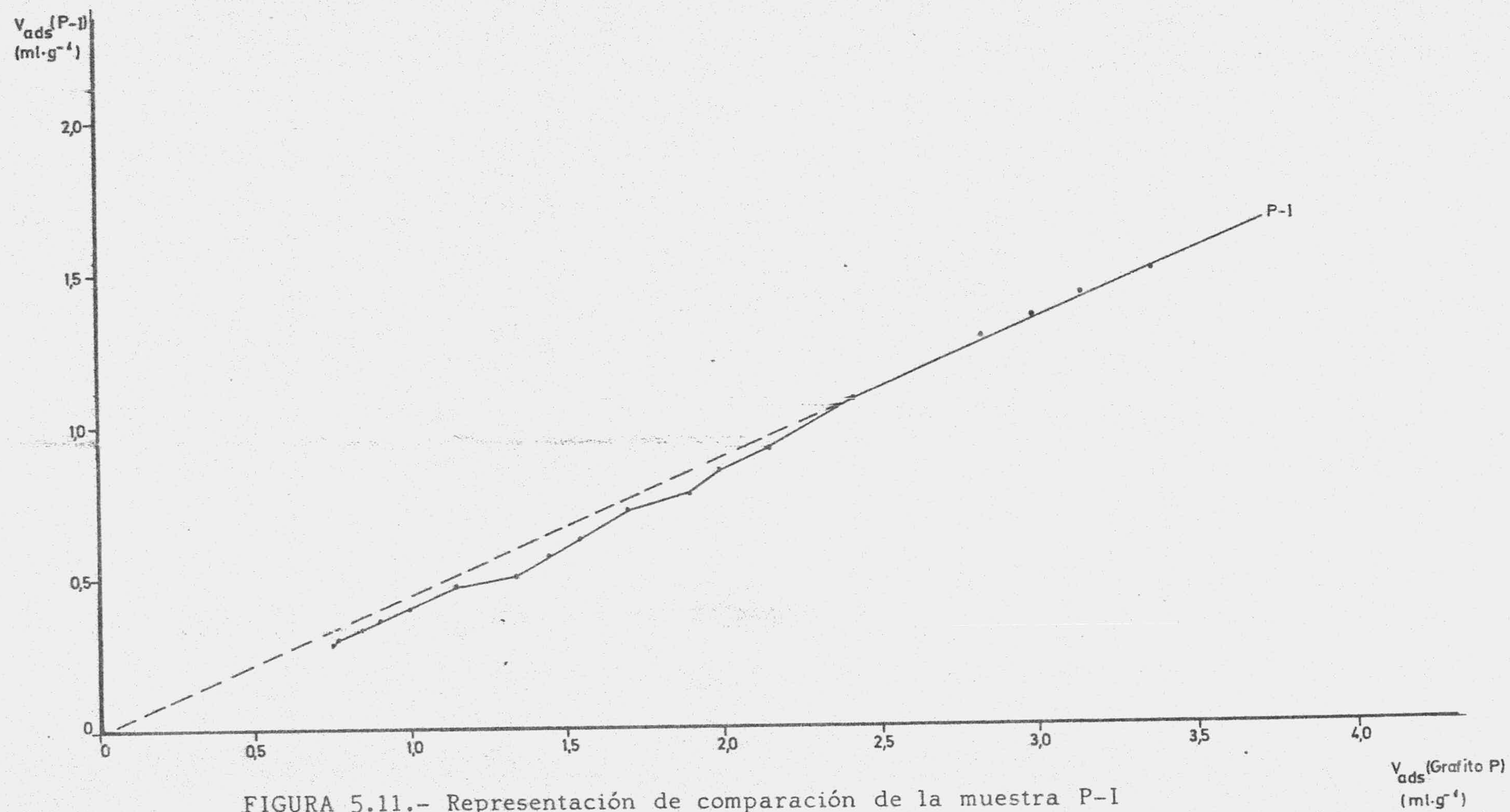


FIGURA 5.11.- Representación de comparación de la muestra P-I

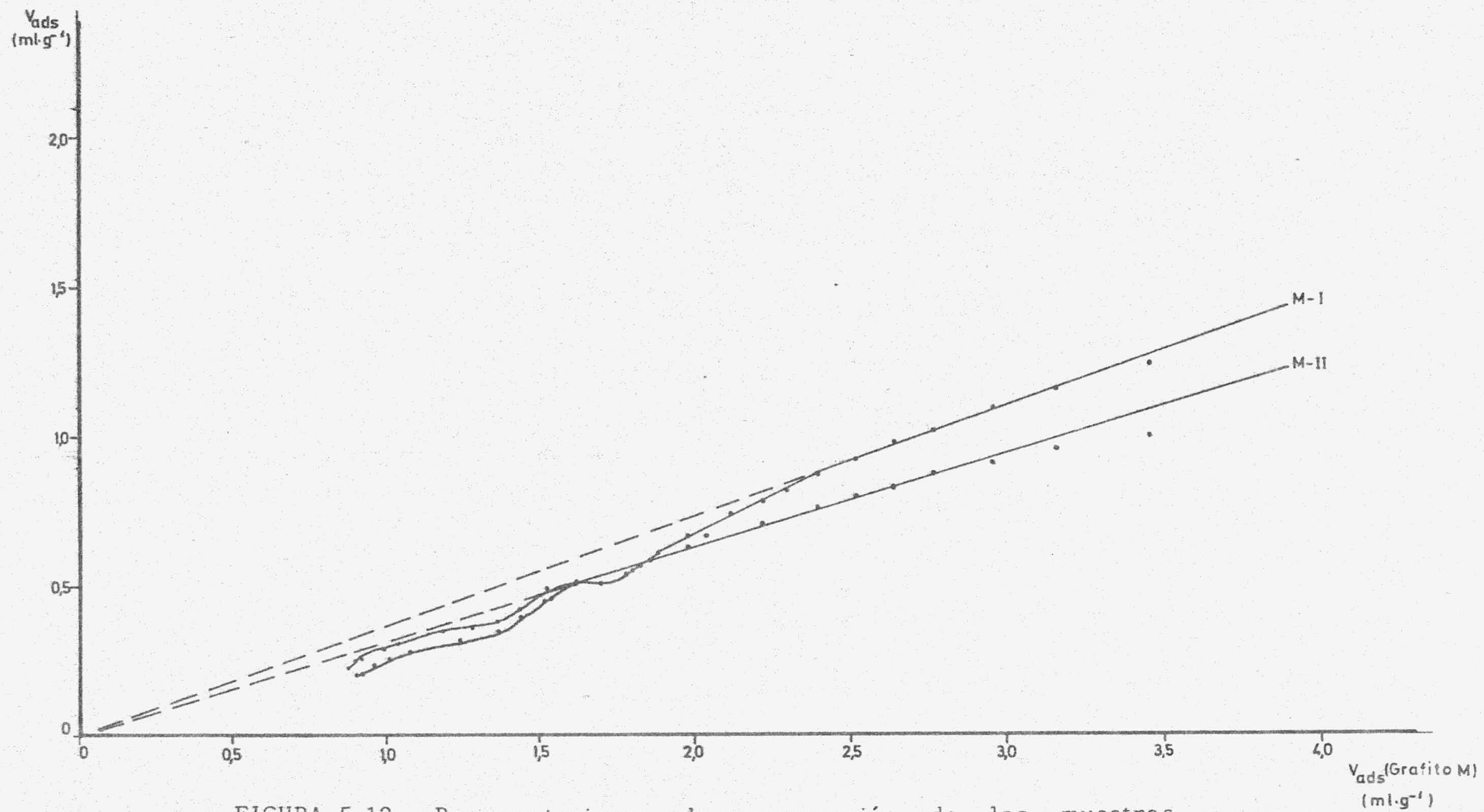


FIGURA 5.12.- Representaciones de comparación de las muestras M-I y M-II

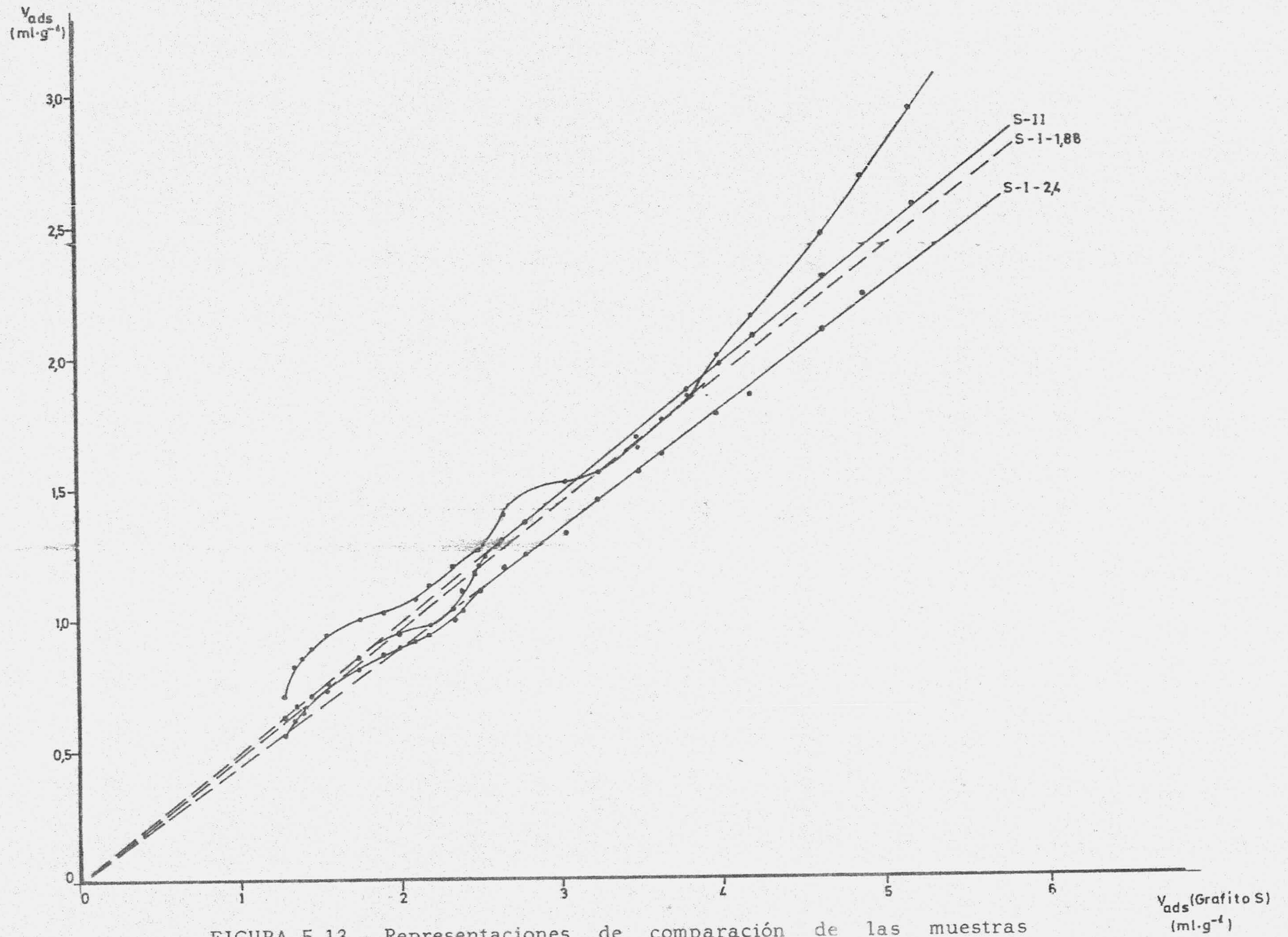


FIGURA 5.13.- Representaciones de comparación de las muestras S-I-2'4, S-I-1'88 y S-II

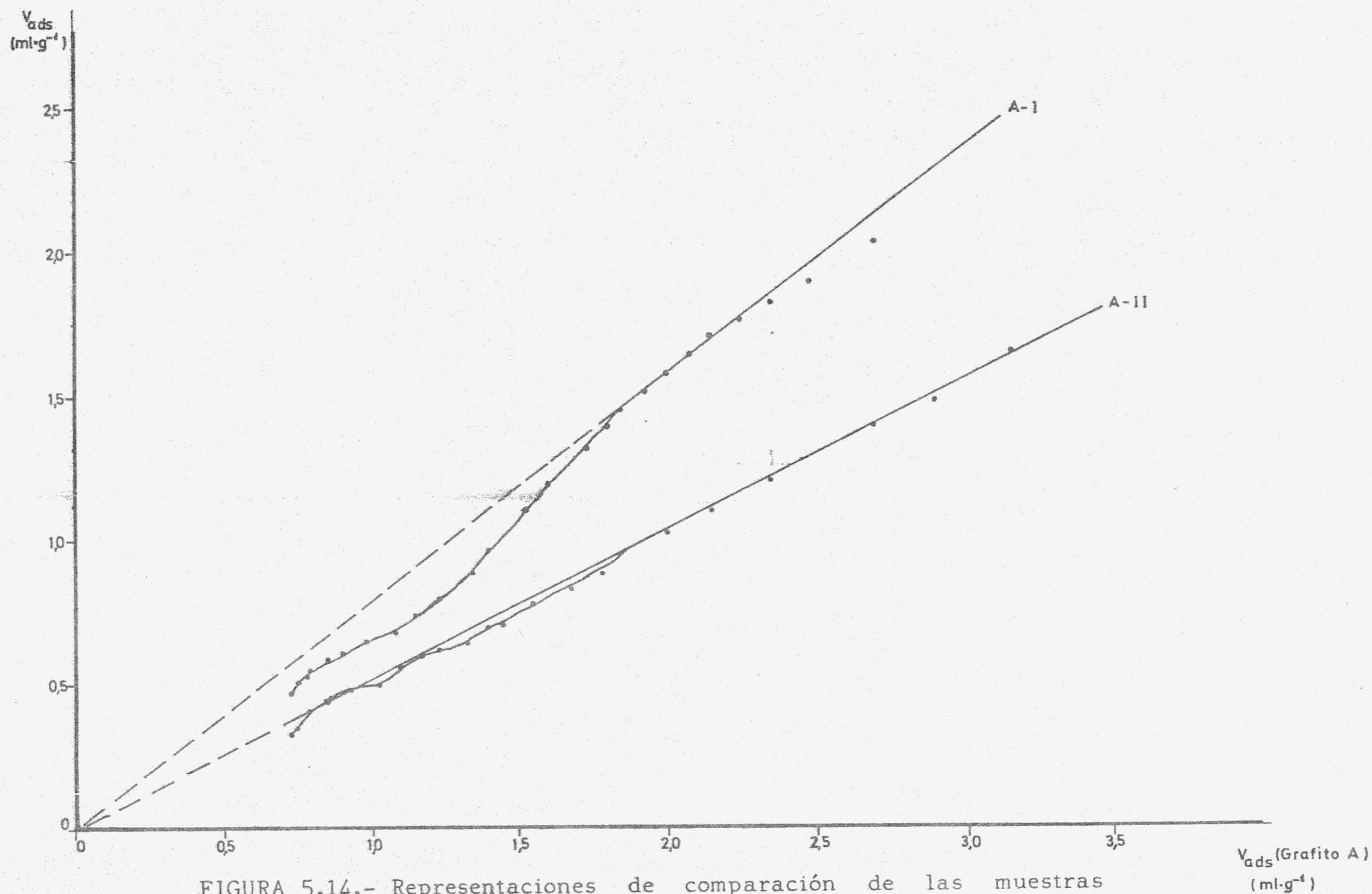


FIGURA 5.14.- Representaciones de comparación de las muestras A-I y A-II

La desviación que muestran los puntos en estas representaciones de la recta que se alinea con los correspondientes de la región de la multicapa nos indica que hay una adsorción localizada, como ya pudimos comprobar anteriormente.

En estas gráficas se puede también obtener, valiéndonos de los datos de la Tabla 5.14, cómo el efecto de la estructura localizada de la monocapa en los compuestos de intercalación de primera etapa (A-1 y P-1) desaparece una vez que el espesor de la capa alcanza las tres capas de moléculas, llegado incluso hasta cerca de la cuarta capa para el compuesto M-1. En el caso de los compuestos de segunda etapa y los de primera S-1-1'88 y S-1-2'4, el efecto de la estructura localizada de la monocapa desaparece al alcanzarse las dos capas de moléculas.

Una vez más volvemos a ver, cómo antes se había comprobado en el método f, que existe mayor diferencia entre las propiedades superficiales del grafito con sus compuestos de intercalación de primera etapa que con los de segunda, además de que también se sigue demostrando que las propiedades del compuesto S-1-2'4, se acercan más a los de la segunda etapa que a los de la primera con respecto a un grafito.

En el compuesto S-1-1'88 la diferencia se extiende además a la zona de la multicapa, como ya se había comprobado al aplicar el método  $\alpha$  en el que también se había tomado como patrón el grafito S.

Una vez comentada la homogeneidad de las muestras estudiadas por nosotros, parece extraño que los compuestos de primera etapa, que son los que hemos considerado como los más homogéneos, son los que presentan una mayor porosidad al aplicarles los métodos t y  $\alpha$ , así como el de la distribución del tamaño de poros

de Pierce. Sin embargo, son mas fiables los datos obtenidos por la localización del punto de cruce de las isothermas a 77 y 90K, así como los datos obtenidos al estudiar el área cubierta por molécula de  $N_2$  en la monocapa de dichos compuestos, en las que se deduce que en los compuestos de primera es donde se da una adsorción mas localizada. Todos estos resultados son más reales que los obtenidos por el método  $t$  y  $\alpha$  así como por el de Pierce.

#### 5.2.4.2.- Termodinámica del proceso de adsorción

Por último , una información complementaria sobre la homogeneidad superficial y sobre la energía de interacción entre la superficie de las muestras y las moléculas del adsorbato, se puede obtener a partir del estudio termodinámico de la fase adsorbida. En el apartado 4.3 se procedió a dicho estudio y ahora se discutirán los resultados expuestos allí. Como ya se mencionó entonces, el estudio termodinámico se realizó aplicando la ecuación de Classius-Clapeyron a las dos isothermas de adsorción de  $N_2$  o Ar a 77 y 90K, tomando como referencia el estado líquido del adsorbato (116). Esto quiere decir que, tanto el calor de adsorción como la entropía, en cada caso, están referidos a los correspondientes al adsorbato en estado líquido.

La variación del calor isostérico o diferencial de adsorción, calculado a partir de las parejas de isothermas de adsorción, para los cuatro grafitos y sus compuestos de intercalación, se expusieron en las Figuras 4.43 a 4.46 para la adsorción de argon.

En estas figuras se puede ver cómo en todos los casos en los que se dá punto de cruce (mayor homogeneidad superficial) el calor isostérico de adsorción se hace igual al latente de condensación en el punto de cruce ( $\theta_{pc} = 1$ ), lo que es lógico porque

la adsorción relativa es a partir de ese punto, superior a la temperatura más elevada, pasando después, una vez cubierta la primera monocapa, a ser menor que dicho calor latente de condensación. En las muestras cuyas isotermas no presentan punto de cruce (grafito M, S-1-2'4 y S-1-1'88) a 77 y 90K el calor de adsorción es siempre mayor que el calor latente de condensación del nitrógeno, aunque se produce un descenso en el mismo una vez que se ha completado la primera monocapa de gas adsorbido ( $\theta = 1$ ).

Un hecho que se ha expuesto en otros trabajos (49)(123), es que el máximo que alcanza el calor de adsorción es más bajo al aumentar la homogeneidad de las muestras. Esto se ha podido observar en todos los compuestos de intercalación con respecto a sus grafitos, (menos en el caso del grafito S con sus compuestos S-1-2'4 y S-1-1'88, por las razones mencionadas anteriormente). Puede decirse, por tanto, que los compuestos de intercalación presentan una homogeneidad superficial mayor que sus correspondientes grafitos.

Al comparar el máximo del calor de adsorción de los compuestos de primera y segunda etapa se puede observar que, en el caso de los compuestos A-I y A-II (Figura 4.42), el máximo alcanzado por  $\Delta \bar{H}$  para A-I así como que la caída del calor de adsorción es vertical en A-I y no en A-II. Esto nos indica que aumenta la heterogeneidad superficial y las interacciones laterales de las moléculas adsorbidas; asimismo, disminuye la localización del proceso de adsorción, al pasar de un compuesto de primera etapa a otro de segunda.

Este mismo hecho se puede observar para las muestras M-I y M-II (Figura 4.40) aunque aquí el máximo de M-II no se nota que sea superior al que presenta el calor de adsorción de M-I porque presenta una serie de máximos y mínimos antes del descenso atribuible a un cierto grado de heterogeneidad superficial (124) además de que la caída del calor ya no es tan vertical como en M-I.

También se ha observado en otros trabajos (61) (123) cómo en el caso de superficies homogéneas la caída vertical del calor de adsorción presenta una especie de hombro llamado punto  $\underline{X}$  y que está más próximo al  $\theta_{pc} = 1$  para las superficies más homogéneas.

Si nos fijamos en las figuras correspondientes al calor de adsorción se puede observar cómo los compuestos de intercalación presenta dicho punto  $\underline{X}$ .

Todas estas observaciones referentes a la adsorción de  $N_2$  se confirman al realizar las representaciones del calor de adsorción cuando se adsorbe gas Argon (Figuras 4.43 a 4.46).

En lo que respecta a la entropía diferencial de adsorción, las gráficas correspondientes se exponen en las Figuras 4.47 a 4.50 (adsorción de nitrógeno) y Figuras 4.51 a 4.54 (adsorción de argon). La información que se obtiene puede ser interesante en el sentido de que puede orientar sobre el grado relativo de desorden de las moléculas de adsorbato sobre la superficie del sólido.

Se puede observar cómo al pasar de un compuesto de primera a segunda etapa (salvo los del grafito  $\underline{S}$ ) la entropía de las moléculas situadas encima de la primera monocapa va aumentando, lo que confirma toda la discusión realizada sobre el efecto del campo de adsorción en las moléculas de adsorbato, en el sentido de que en los compuestos de primera etapa las fuerzas del sólido parecen actuar a distancias más cortas, afectando menos a la multicapa.

Las entropías diferenciales de adsorción de Ar confirman estos resultados, y además se observa que no se muestran máximos ni mínimos al completarse la segunda y tercera capas, lo que indica que la superficie del adsorbente no induce acción específica



sobre las moléculas de la multicapa (115). En la muestra S-1-1'88 se observa una mayor heterogeneidad, así como también se vé que la superficie sigue ejerciendo acción sobre las moléculas de las capas superiores, como se puede ver en la Figura 4.53 referente a la entropía diferencial cuando se adsorbe argon. En este caso se observan unos máximos y unos mínimos una vez que se ha alcanzado el valor de la monocapa. Luego esto también confirma todo lo discutido anteriormente sobre la heterogeneidad de esta muestra, así como viene a confirmar el que las superficies homogéneas sean las que presenten punto de cruce.

## VI.- CONCLUSIONES

## VI.- CONCLUSIONES

A la vista de los resultados expuestos en la presente Memoria, así como de la detallada discusión de los mismos y de su comparación con otros relacionados encontrados en la bibliografía, se ha llegado, entre otras, a las siguientes conclusiones:

- 1ª.- Los compuestos grafito-CdCl<sub>2</sub> obtenidos a partir de los cuatro grafitos utilizados, se pueden considerar como compuestos de intercalación de primera y segunda etapa, según los diagrams de difracción de rayos X que presentan; las reflexiones que los caracterizan están comprendidas entre 9'40 y 9'52 Å para los compuestos de primera etapa y 12'30 a 12'80 Å para los de segunda.
- 2ª.- Las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> y Ar a 77 y 90K son del tipo II y en ellas aparecen unos peldaños, indicativos de la formación de la segunda monocapa de gas adsorbido; en algunos de los compuestos aparece un segundo peldaño, correspondiente a la tercera capa de gas adsorbido. Esto indica que la superficie de dichos compuestos presenta una homogeneidad relativamente elevada.

Todas las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> y Ar a 77K presentan un ciclo de histéresis pertenecientes al tipo B de la clasificación de De Boer. La unión de la rama de desorción con la de adsorción se hace suavemente, lo que indica que no hay impedimento estérico entre planos, por lo que la salida del adsorbato se produce paulatinamente.

Cuando las isotermas de adsorción a 77 y 90K, correspondientes a un adsorbato dado, se representan en función de la presión relativa de equilibrio, se observa un cruce de las mismas (salvo en las muestras S-I) en un punto próximo al valor de la monocapa,  $V_m$ . Además se ha podido comprobar en las parejas M-I, M-II y A-I, A-II que el punto de cruce de sus isotermas se desplaza hacia presiones relativas de equilibrio más bajas en los compuestos M-I y A-I, lo cual indica que estos compuestos presentan una homogeneidad superficial mayor que sus respectivos de segunda etapa.

En este trabajo se vuelve a confirmar que el cruce de isotermas de adsorción es debido a la existencia de una superficie sólida con un elevado grado de homogeneidad.

- 3ª.- Las isotermas de adsorción de  $N_2$  y Ar han permitido el cálculo de la superficie específica de todas las muestras, mediante la utilización de métodos tales como : B.E.T., Dubinin-Radushkevich, punto de cruce,  $t$  y  $\alpha$ . Se ha podido comprobar que los resultados son bastante coincidentes en todos los casos. Asimismo, se ha puesto de manifiesto que la superficie específica se ha reducido bastante al pasar del grafito a sus compuestos de intercalación y que, por lo general, dicha superficie específica se hace menor en los compuestos de intercalación de primera etapa.
- 4ª.- Se han practicado métodos convencionales de análisis a las isotermas de adsorción-desorción con objeto de conocer la porosidad de los compuestos de intercalación y su comparación con sus respectivos grafitos. Se ha aplicado el método de Pierce para estudiar la distribución del tamaño de poros. De este método se deduce que, entre los compuestos de intercalación, el de primera etapa es el más poroso, aunque propiamente no se debe hablar de porosidad, sino de espacios interlaminares.

A las isothermas de adsorción se les han aplicado los métodos  $t$  y  $\alpha$  los cuales han permitido, además de comprobar la ausencia de microporos en los grafitos y en sus compuestos de intercalación, conocer la porosidad de estos últimos y compararla también con la de sus grafitos. De estos métodos se deduce que los compuestos más porosos son los de primera etapa y que los de segunda son los que tienen una porosidad más parecida a la de su grafito original.

También el método  $f$  de Gregg confirma estos resultados al mismo tiempo que permite comprobar la menor capacidad adsorbente de los compuestos de intercalación con respecto a los grafitos de los cuales se han obtenido.

- 5<sup>a</sup>.- La homogeneidad superficial de los compuestos de intercalación aumenta al pasar de un compuesto de segunda etapa a otro de primera, como se ha podido comprobar tanto por la evolución del punto de cruce, como por la del área cubierta por las moléculas de  $N_2$  adsorbidas, indicando una mayor localización de los compuestos de primera etapa.
- 6<sup>a</sup>.- La aplicación de la ecuación de Frenkel-Hill-Halsey a las isothermas de adsorción de nitrógeno ha permitido comprobar que las fuerzas de interacción sólido-adsorbato son específicas, de corto alcance, dando lugar a una adsorción más localizada en la monocapa. A su vez, el campo de acción de estas fuerzas se va acortando al pasar del grafito a un compuesto de segunda etapa y de éste al de primera (exceptuando los compuestos del grafito  $S$ , por las razones antes expuestas) y, por lo tanto, en este mismo sentido va aumentando la localización de las moléculas de nitrógeno en la monocapa. Así pues, estos resultados confirman el cambio de homogeneidad superficial entre los grafitos y sus compuestos de intercalación. A su vez, la utilización de las representaciones de comparación viene a confirmar esta secuencia de homogeneidad superficial.

- 7ª.- El análisis de las isothermas de adsorción, así como el relativo a la homogeneidad de la superficie y a las fuerzas de interacción sólido-adsorbato, ha permitido adelantar una explicación del fenómeno del cruce de las isothermas y su evolución en función del grado de homogeneidad superficial del adsorbente.
- 8ª.- Del estudio de las funciones termodinámicas de la fase adsorbida se observa que, una vez completada la primera monocapa de moléculas adsorbidas, el calor diferencial de adsorción permanece por debajo del calor de condensación del gas. Esto indica que la superficie adsorbente no retiene fuertemente a las moléculas adsorbidas de la segunda monocapa, manteniéndose éstas en un estado intermedio entre el que corresponde a la fase gaseosa y a la líquida. La posterior confirmación de ello la proporciona el estudio de las curvas de entropía diferencial, en las cuales se observa un incremento rápido de la misma, una vez superada la primera monocapa.

VII.- BIBLIOGRAFIA

## VII.- BIBLIOGRAFIA

- 1) DAY, F.H.; Chemical Elements in Nature, 224, Harrap, London -  
(1963)
- 2) BERMAN, R. (Ed.) ; "Physical Properties of Diamond" Clarendon Press,  
Oxford (1965)
- 3) NIGHTINGALE, R.E.; Nuclear Graphite, New York (1962)
- 4) TEE, P.A.H. y TONGE, B.L.; J. chem. Educ. 40, 117 (1963)
- 5) UBBELOHDE, A.R. y LEWIS, F.A.; "Graphite and its Crystal Compounds"  
Oxford (1960)
- 6) ERGUN, S.; Carbon 6, 141 (1968)
- 7) PAULING, L.; "The Nature of the Chemical Bond" 3rd. Ed., 235, -  
Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1960)
- 8) BERNAL, J.D.; Proc. Roy. Soc. A, 106, 749 (1924)
- 9) HASSEL, O. y MARK, H.; Z. Physik 25, 317 (1925)
- 10) ADAMS, D.M.; "Inorganic Solids", John Wiley and Sons, New York -  
(1974)
- 11) HOFMANN, U. y HOLTS, R.; Ber , 72, 754 (1939)
- 12) RUDORFF, W. y RUDORFF, G.; Chem. Ber., 80, 417 (1947)



- 13) HENNIG, G.R.; J. Chem. Phys.; 19, 922 (1951)
- 14) HENNIG, G.R.; Proceedings of the Conference on Carbon, University of Buffalo, Buffalo, New York, 103, (1956)
- 15) THIELE, H., Z. anorg. u. allgem. Chem., 207, 340 (1932)
- 16) RUDORFF, W. et SCHULZ, H.; Z. anorg. u. allgem.
- 17) CROFT, R.C.; Chem. 279, 182 (1955)
- 18) CROFT, R.C.; J. Applied Chem., 2, 557 (1952)
- 19) CROFT, R.C.; Nature, 172, 725 (1953)
- 20) CROFT, R.C.; Austral. J. Chem., 9, 184 (1956)
- 21) RUDORFF, W. et ZELLER, R.; Z. anorg. u. allgem. Chem., 279, 182 (1955)
- 22) RUDORFF, W. et LANDELL, A.; Z. anorg. u. allgem. Chem., 293, 327 (1957)
- 23) STUMPP, E. et RUDORFF, W.; Z. Elektrochemie, 66, 648 (1962)
- 24) RUDORFF, W.; STUMPP, E.; SPRIESSLER, W. et SIECKE, F.W., Angew Chem., 75, 133 (1963)
- 25) HOOLEY, J.G.; Carbon 11, 225 (1973)
- 26) RUDORFF, W. et SCHULZ, H.; Z. anorg. u. allgem. Chem., 245, 121 (1940)
- 27) COWLEY, J.M., et IBERS, J.A.; Acta Cryst. 9, 921 (1956)

- 28) BOEHM , et HOFMANN, Z. anorg. u. allgem. Chem., 278, 58  
(1955)
- 29) HOOLEY, J.G.; SAMS, J.R.; LIENGME, B.V; Carbon, 8(4), 467-71 (1970)
- 30) LALANCETTE, J.M.; ROLLIN, G., y DUMAS, P.; Con. J. Chem., 50 ,  
3058 (1972)
- 31) FUKUDA, M. y IJIMA, T.; in "Power Sources 5". D.H. Collins, ed.)  
p. 713. Academic Press, New York (1975)
- 32) WATANABE, N. y FUKUDA, M., V.S. Patent 3, 700, 502 (1972)
- 33) VANGELISTI, R., y HEROLD, A.; C.R. Acad. Sci, Serv. C 276, 1109  
(1973)
- 34) McKEE, D.W.; L.V. Interrante and R.S. Markiewicz. Corporate -  
Research and Development . General Electric Company -  
Schenectady, New York 12301
- 35) VOGEL, F.L.; Bull. Am. Phys. Soc, 21, 262 (1976)
- 36) HILL, T.L. ; J. Chem. Phys., 15, 767 (1947)
- 37) HALSEY, G.D.; J. Chem. Phys., 16, 931 (1948)
- 38) CONWAY PIERCE and NELSON, SMITH, R.; J. Chem. Phys., 846-848,  
Vol. 75 (1952)
- 39) POLLEY, M.H.; CHAEFFER, W.D. y SMITH, W.R.; J. Phys. Chem. 57 ,  
469 (1953)
- 40) AMBERG, C.H.; SPENCER, W.B. y BEEBE, R.A.; Con. J. Chem; 33, 305  
(1955)

- 41) ISIRIKYAN, A.A. and KISELEV, A.V.; J. Phys. Chem. 65, 601 (1961)
- 42) PIEROTTI, R.A. y HALSEY, G.D.; J. Phys. Chem., 63, 680 (1959)
- 43) PIEROTTI, R.A.; J. Phys. Chem., 66, 1810 (1962)
- 44) ISIRIKYAN, A.A. y KISELEV, A.V.; J. Phys. Chem., 66, 210 (1962)
- 45) LARHER, Y.; J. Phys. Chem., 72, 1842 (1968)
- 46) LARHER, Y.; Le Vide, 139, 22 (1969)
- 47) LARHER, Y.; J. Chim. Phys., 68, 796 (1971)
- 48) MATECKI, M.; THOMY, A. y DUVAL, X.; Surface Sci., 75, 142 (1978)
- 49) RIVERA UTRILLA, J.; Tesis Doctoral, Universidad de Granada, -  
Granada, (1980)
- 50) PRENZLOW, C.F. y HALSEY, G.D.; J. Phys. Chem. 61, 1158 (1957)
- 51) LOPEZ GONZALEZ, J.D.; CARPENTER, F.G. y DEITZ, V.R.; J. Phys. Chem., 65, 1112 (1961)
- 52) LOPEZ GONZALEZ, J.D. y BAÑARES MUÑOZ, M.A.; An. Chim. 60B,  
793 (1964)
- 53) LOPEZ GONZALEZ, J.D.; BAÑARES MUÑOZ, M.A. y RAMIREZ SAENZ, A.;  
Química e Industria, 16, 10 (1970)
- 54) LOPEZ GONZALEZ, J.D. y BAÑARES MUÑOZ, M.A.; An. Quím. 60B,  
771 (1964)

- 55) MORENO CASTILLA, C.; Tesis Doctoral. Universidad de Granada , Granada (1975)
- 56) LOPEZ GONZALEZ, J.D., RODRIGUEZ REINOSO, F. y MORENO CASTILLA C.; An. Quim. 73, 497 (1977)
- 57) LOPEZ GONZALEZ, J.D., BAÑARES MUÑOZ, M.A. y RAMIREZ SAENZ, A.; Química e Industria, 17, 4 (1971)
- 58) RAMIREZ SAENZ, A.; Tesis Doctoral, Universidad de Granada , Granada (1969)
- 59) LINARES SOLANO, A.; Tesis Doctoral, Universidad de Granada , Granada (1974)
- 60) LOPEZ GONZALEZ, J.D. y BAÑARES MUÑOZ, M.A.; Anal. Real. Soc. Esp. Fis. y Quím., B, 60, 771 (1964)
- 61) PUTNAM, F.A. y FORT, T.; J. Phys. Chem., 79, 5 (1975)
- 62) LOPEZ GONZALEZ, J.D. y RODRIGUEZ REINOSO, F., en: Adsorption at the Gas/solid and Liquid/Solid Interfaces, Eds J. Rouquerol and K.S.W. Sing (Elsevier. Amsterdam, 1982).
- 63) RODRIGUEZ REINOSO, F., LOPEZ GONZALEZ, J.D., BAUTISTA, I. , GRILLET, Y., ROUQUEROL, F. y ROUQUEROL, J.; en : Adsorption at the Gas/Solid and Liquid/Solid Interfaces, Eds. J. Rouquerol and K.S.W. Sing (Elsevier, Amsterdam, 1982)
- 64) RODRIGUEZ REINOSO, F., THROWER, P.A. y WALKER, P.L., Jr. Carbon 12, 63 (1974)
- 65) COLIN, G, y DURIZOT, E.J.; Mater. Sci. 9, 12 (1974)

- 66) LOPEZ GONZALEZ, J.D.; Memoria XXVIII Congreso Internacional de Química Industrial, Madrid (1956)
- 67) BAÑARES MUÑOZ, M.A.; "Adsorción de n-butano a las temperaturas de  $-78.5^{\circ}\text{C}$  y  $^{\circ}\text{C}$  sobre grafito.
- 68) FRANKLIN, R.E.; Trans. Faraday Soc., 45, 274 (1949)
- 69) PREGERMAIN, S. y CHICHE, P.; J. Chim. Phys. 60, 799-815 (1963)
- 70) KINI, K.A. y STACY, W.O.; Carbon, 1, 17-24 (1963)
- 71) EVERETT, D.H.; REDMAN, E.; MILES, A.J. y DAVIES, D.H.; 4<sup>a</sup> Conf. Intern. Science du Charbon, Le Touquet, 1961, Comm, C. 4.
- 72) BARRER, R.M. y STRACHAN, E.; Proc, Roy. Soc., A 231, 52-74 (1955)
- 73) MAGGS, F.A.P.; SCHWABE, P.H. y WILLIAMS, U.J.; Nature, 186, 956-958 (1960)
- 74) DALLAVALLE, J.M.; ORR, C. y SONGEON, J.; C.R., 252, 1783 (1961)
- 75) HANDBOOK of Chemistry and Physics, 53<sup>a</sup> Edition, The Chemical Rubber Co (1972-1973)
- 76) BLAS, L.; "Agenda del Químico" , 3<sup>a</sup> Ed. Aguilar, Madrid (1963)
- 77) Dato suministrado por el Observatorio meteorológico de la Universidad de Granada.
- 78) N.B.S. Technical New Bulletin, Octubre (1963)

- 79) GLASSTONE, "Tratado de Química Física". Ed. Aguilar.
- 80) BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. y TELLER, E.; J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 (1938)
- 81) LOEBENSTEIN, W.V. y DEITZ, V.R. J. Res. Nati. Bur. Stand., 46, 51 (1951)
- 82) CROWELL, A.D. y YOUNG, D.M.; Trans. Faraday Soc., 49, 1080 (1953)
- 83) GARDEN, KINGTON y LIANG, Trans. Faraday Soc. 51, 1.558 (1958)
- 84) YOUNG, D.M., y CROWELL, A.D.; "Physical Adsorption of Gases", Butterworths. London (1962)
- 85) BRUNAUER, S. y EMMETT, P.H.; J. Amer. Chem. Soc. 59, 2.682 (1937)
- 86) EMMETT, P.H. y BRUNAUER, S.; J. Amer. Chem. Soc. 59, 1553 (1937)
- 87) McCLELLAN, A.L. y HARNSBERGER, H.F.; Journal of Colloid and Interface Science, 23, 577 (1967)
- 88) BRUNAUER, S., EMMETT, P.H.; TELLER, E.; J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 (1938)
- 89) POLANYI, M.; Verh. dtsh. Physik Ges. 16, 1012 (1914)
- 90) DUBININ, M.M.; Chemistry and Physics of Carbon, (Edited by P.L. Walker Jr.), Vol.2, pag. 51. Edward Arnold, London (1966),

- 91) GREGG,S.J. y SING,K.S.W.; "Adsorption, Surface Area and Porosity",  
Academic Press, London (1967)
- 92) LIPPENS,B.C. y DE BOER,J.H.; J. Catal., 4, 319 (1965)
- 93) DE BOER,J.H.; LINSEN,B.G; VAN DER PLAS,Th. y ZONDERVAN,G.J.;  
J.Catal. 4, 649 (1965)
- 94) SHULL,C.G.; J. Am. Chem. Soc., 70, 1405 (1948)
- 95) CRANSTON,R.W. e INKLEY,F.A.; Advan. Catal. , 9,143 (1957)
- 96) PIERCE,C.; J. Phys. Chem., 63, 1077 (1959)
- 97) LIPPENS,B.C.;LINSEN,B.G. y DE BOER,J.H.; J. Catal.,3,32(1964)
- 98) PIERCE,C.; J. Phys. Chem., 72, 3673 (1968)
- 99) LAMOND,T.G., y PRICE,C.G.: J. Colloid Interface Sci, 31, 104  
(1969)
- 100) BHAMBHANI,M.R.;CUTTING,P.A.; SING,K.S.W. y TURK,D.G.;  
J.Colloid Interface Sci., 38,109 (1972)
- 101) MIKHAIL,R.S.; BRUNAUER,S. y BODOR,E.E.; J. Colloid Interface  
Sci., 26, 45 (1968)
- 102) BRUNAUER,S.; "Surface Area Determination", (D.H. Everett and  
R.H. Ottewil, Eds.) pag. 63, Butterworths, London(1970)
- 103) PARFITT,G.D.; SING,K.S.W. y URWIN,D.; J. Colloid Interface Sci.  
53, 187 (1975)
- 104) SING,K,S.W.; Chem. Ind., 1520 (1968)

- 105) SING, K.S.W.; Surface Area Determination, (D.H. Everett and R.H. Ottewill, Eds.) P. 25, Butterworths London (1970)
- 106) FRENKEL, J.; "Kinetic Theory of Liquids". Clarendon Press, Oxford (1946)
- 107) HALSEY, G.D.; J. Am. Chem. Soc., 73, 2693 (1951)
- 108) HILL, T.L.; J. Chem. Phys., 17, 668 (1949)
- 109) HILL, T.L.; Advan. Catal, 4, 211 (1952)
- 110) POLANYI, M.; Verh. dtsh. Physic Ges., 16, 1012 (1914)
- 111) HILL, T.L.; J. Chem. Phys., 18, 246 (1950)
- 112) EVERETT, D.H.; Trans. Faraday Soc., 46 453 (1950)
- 113) HILL, T.L.; J. Chem. Phys., 17, 520 (1949)
- 114) HILL, T.L. Advances in Catalysis, T. IV. Academic Press.
- 115) HILL, T.L.; Trans. Faraday Soc. 47, 376 (1951)
- 116) LOPEZ GONZALEZ, J.D.; 3<sup>a</sup> Reunión Internacional sobre reactividad de sólidos. Madrid (1956).
- 117) OULTON, T.D.; J. Phys. Coll. Chem. 52, 1296 (1948)
- 118) BARRETT, E.P., JOYNER, L.G. y HALENDA P.P. J. Amer. Chem. Soc. 73, 373 (1951)
- 119) BIORCI, G. y PES CETTI, D. Proc. Sth. Conf. on Carbon Pergamcn Press, 2, 88 (1963)



- 120) ORR,C., y DALLA VALLE,J.M. "Fine Particle Measurement",  
p. 271. Macmillan. London (1959)
- 121) FRIPIAT,J., CAUSSIDON,J. y JELLY,A.; "Chimie. Physique. Des  
Phénomènes de Surface". Masson y Cia. Paris (1971)
- 122) LOPEZ-GONZALEZ,J.D., RODRIGUEZ-REINOSO,F y BAUTISTA,I.;  
Proceedings of the Conference on Carbon. Londres(1978)
- 123) RODRIGUEZ-REINOSO,F.; LOPEZ-GONZALEZ,J.D. y RIVERA UTRILLA  
J.; Surface Science, 120(1982) L 432-L 440
- 124) PIERCE,C. y EWING,B.; J. Amer. Chem. Soc., 84,4070 (1962)
- 125) PIERCE,C. y EWING,B.; J. Phys. Chem., 68,2562(1964)
- 126) PIERCE,C.; J. Phys.Chem., 73, 92502 (1969)
- 127) SHULL,C.G.; J. Am. Chem. Soc. 70,1405 (1948)
- 128) ZETTLEMOYER,A.C.; J. Colloid Interface Sci. 28, 343 (1968)
- 129) GREGG,S.J. y SING,K.S.W.; "Adsorption , Surface Area and  
Porosity", Academic Press, London (1982)
- 130) HARRIS y WHITAKER, J. Appl. Chem., 13, 348 (1963)
- 131) WHITAKER, Ph. D. Tesis. London (1962)
- 132) GREGG,S.J.; J. Chem. Soc. Chem. Commun, 699 (1975)
- 133) LEMCOFF,N.O. y SING,K.S.W.; J.Coll.Interface Sci.,61,227  
(1977)

- 134) SALINAS MARTINEZ DE LECEA -Tesis Doctoral- Granada (1979)
- 135) PIERCE,C.; J. Phys. Chem., 72, 1955(1968)
- 136) DAVIS,B.V. y PIERCE,C.; J.Phys. Chem. 70,105: (1966)
- 137) PIERCE,C.; J.Amer.Chem.Soc., 64,1184 (1960)
- 138) BROWN,C.E. y HALL,P.G.; Trans. Faraday Soc., 67, 3558(1971)
- 139) MATHER,R. y SING,K.S.W.; J. Colloid Interface Sci. 60,60  
(1977)

APENDICE

TABLA I

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77K  
GRAFITO P

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
1'13	1'60.10 <sup>-3</sup>	0'561	152'32	2'15.10 <sup>-1</sup>	0'939
1'51	2'10.10 <sup>-3</sup>	0'578	153'24	2'17.10 <sup>-1</sup>	0'963
3'54	5'00.10 <sup>-3</sup>	0'621	160'10	2'29.10 <sup>-1</sup>	0'981
10'13	1'44.10 <sup>-2</sup>	0'670	171'22	2'43.10 <sup>-1</sup>	0'997
14'87	2'11.10 <sup>-2</sup>	0'679	183'47	2'61.10 <sup>-1</sup>	1'028
17'49	2'48.10 <sup>-2</sup>	0'688	189'95	2'71.10 <sup>-1</sup>	1'046
21'43	3'04.10 <sup>-2</sup>	0'697	198'39	2'83.10 <sup>-1</sup>	1'077
26'70	3'78.10 <sup>-2</sup>	0'706	224'54	3'20.10 <sup>-1</sup>	1'111
30'30	4'29.10 <sup>-2</sup>	0'714	240'14	3'42.10 <sup>-1</sup>	1'166
32'56	4'61.10 <sup>-2</sup>	0'715	265'41	3'79.10 <sup>-1</sup>	1'335
37'11	5'26.10 <sup>-2</sup>	0'726	272'05	3'86.10 <sup>-1</sup>	1'349
47'69	6'74.10 <sup>-2</sup>	0'739	277'05	3'95.10 <sup>-1</sup>	1'358
56'27	7'99.10 <sup>-2</sup>	0'761	282'45	3'98.10 <sup>-1</sup>	1'365
69'98	9'89.10 <sup>-2</sup>	0'787	283'86	4'05.10 <sup>-1</sup>	1'399
81'82	1'16.10 <sup>-1</sup>	0'801	314'70	4'48.10 <sup>-1</sup>	1'414
89'79	1'28.10 <sup>-1</sup>	0'832	412'72	5'82.10 <sup>-1</sup>	1'626
101'03	1'43.10 <sup>-1</sup>	0'836	462'01	6'59.10 <sup>-1</sup>	1'960
104'54	1'48.10 <sup>-1</sup>	0'863	480'84	6'79.10 <sup>-1</sup>	1'996
120'46	1'71.10 <sup>-1</sup>	0'868	582'87	8'22.10 <sup>-1</sup>	2'683
125'66	1'78.10 <sup>-1</sup>	0'874	649'38	9'26.10 <sup>-1</sup>	3'655
131'85	1'88.10 <sup>-1</sup>	0'908	698'81	9'82.10 <sup>-1</sup>	4'257
142'41	2'01.10 <sup>-1</sup>	0'910	710'58	1	10'987
Desorción					
			661'29	9'34.10 <sup>-1</sup>	4'879
			555'91	7'85.10 <sup>-1</sup>	3'106
			477'60	6'74.10 <sup>-1</sup>	2'464
			426'52	6'02.10 <sup>-1</sup>	2'081
			362'58	5'12.10 <sup>-1</sup>	1'752
			330'03	4'66.10 <sup>-1</sup>	1'598
			297'45	4'20.10 <sup>-1</sup>	1'434
			212'42	3'00.10 <sup>-1</sup>	1'099

TABLA II

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77K

P-1

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
9'80	$1'49 \cdot 10^{-2}$	0'110	315'59	$4'43 \cdot 10^{-1}$	0'561
12'60	$1'80 \cdot 10^{-2}$	0'140	350'35	$5'02 \cdot 10^{-1}$	0'595
16'80	$2'40 \cdot 10^{-2}$	0'165	392'24	$5'62 \cdot 10^{-1}$	0'664
19'60	$2'80 \cdot 10^{-2}$	0'179	504'18	$7'19 \cdot 10^{-1}$	0'920
27'40	$3'92 \cdot 10^{-2}$	0'212	569'93	$8'17 \cdot 10^{-1}$	1'203
34'13	$4'77 \cdot 10^{-2}$	0'238	667'54	$9'52 \cdot 10^{-1}$	1'723
39'32	$5'50 \cdot 10^{-2}$	0'246	717'79	1	13'021
47'74	$6'68 \cdot 10^{-2}$	0'262		Desorción	
63'33	$8'86 \cdot 10^{-2}$	0'279			
83'60	$1'17 \cdot 10^{-1}$	0'300	700'79	$9'99 \cdot 10^{-1}$	7'029
97'19	$1'36 \cdot 10^{-1}$	0'309	640'76	$9'17 \cdot 10^{-1}$	2'006
111'39	$1'56 \cdot 10^{-1}$	0'346	560'19	$7'99 \cdot 10^{-1}$	1'340
135'91	$1'91 \cdot 10^{-1}$	0'351	503'46	$7'20 \cdot 10^{-1}$	0'987
154'36	$2'16 \cdot 10^{-1}$	0'385	471'10	$6'68 \cdot 10^{-1}$	0'911
179'82	$2'52 \cdot 10^{-1}$	0'400	355'51	$5'04 \cdot 10^{-1}$	0'727
201'33	$2'89 \cdot 10^{-1}$	0'451	271'87	$3'86 \cdot 10^{-1}$	0'549
217'76	$3'10 \cdot 10^{-1}$	0'463	203'63	$2'89 \cdot 10^{-1}$	0'471
236'56	$3'32 \cdot 10^{-1}$	0'465	146'04	$2'67 \cdot 10^{-1}$	0'402
265'80	$3'81 \cdot 10^{-1}$	0'493			
289'16	$4'12 \cdot 10^{-1}$	0'520			

TABLA III

TABLA IV

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 90K

GRAFITO P

P-I

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
15'40	$5'70 \cdot 10^{-3}$	0'575
22'71	$8'40 \cdot 10^{-3}$	0'601
27'90	$1'03 \cdot 10^{-2}$	0'617
33'30	$1'23 \cdot 10^{-2}$	0'616
41'10	$1'51 \cdot 10^{-2}$	0'652
47'73	$1'76 \cdot 10^{-2}$	0'659
62'30	$2'30 \cdot 10^{-2}$	0'715
92'62	$3'41 \cdot 10^{-2}$	0'729
103'84	$3'83 \cdot 10^{-2}$	0'740
130'93	$4'83 \cdot 10^{-2}$	0'745
136'10	$5'02 \cdot 10^{-2}$	0'758
171'64	$6'33 \cdot 10^{-2}$	0'782
196'70	$7'25 \cdot 10^{-2}$	0'791
286'22	$1'05 \cdot 10^{-1}$	0'813
366'68	$1'35 \cdot 10^{-1}$	0'902
419'74	$1'55 \cdot 10^{-1}$	0'932
452'78	$1'67 \cdot 10^{-1}$	0'943
548'23	$2'02 \cdot 10^{-1}$	1'050
612'05	$2'22 \cdot 10^{-1}$	1'082
627'26	$2'31 \cdot 10^{-1}$	1'084
676'59	$2'49 \cdot 10^{-1}$	1'088

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
55'21	$2'03 \cdot 10^{-2}$	0'103
77'26	$2'85 \cdot 10^{-2}$	0'161
102'98	$3'80 \cdot 10^{-2}$	0'182
103'80	$3'83 \cdot 10^{-2}$	0'189
135'79	$5'00 \cdot 10^{-2}$	0'219
145'20	$5'35 \cdot 10^{-2}$	0'234
193'20	$7'12 \cdot 10^{-2}$	0'245
257'83	$9'50 \cdot 10^{-2}$	0'260
347'88	$1'28 \cdot 10^{-1}$	0'281
491'41	$1'81 \cdot 10^{-1}$	0'363
596'39	$2'20 \cdot 10^{-1}$	0'420
702'49	$2'59 \cdot 10^{-1}$	0'551

TABLA V

DATOS DE ADSORCION DE ARGON A 77K

GRAFITO P

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
0'39	$2'00 \cdot 10^{-3}$	0'568	111'64	$5'97 \cdot 10^{-1}$	2'085
0'48	$2'40 \cdot 10^{-3}$	0'613	116'85	$6'25 \cdot 10^{-1}$	2'172
0'94	$5'00 \cdot 10^{-3}$	0'650	132'30	$7'04 \cdot 10^{-1}$	2'425
1'68	$9'01 \cdot 10^{-3}$	0'713	134'60	$7'20 \cdot 10^{-1}$	2'581
2'99	$1'60 \cdot 10^{-2}$	0'735	162'03	$8'83 \cdot 10^{-1}$	4'257
6'27	$3'36 \cdot 10^{-2}$	0'786	174'05	$9'31 \cdot 10^{-1}$	5'709
8'93	$4'78 \cdot 10^{-2}$	0'821	177'26	$9'48 \cdot 10^{-1}$	6'144
12'64	$6'76 \cdot 10^{-2}$	0'847	179'79	$9'61 \cdot 10^{-1}$	11'790
15'59	$8'34 \cdot 10^{-2}$	0'861	186'49	1	14'400
17'55	$9'39 \cdot 10^{-2}$	0'874		Desorción	
18'53	$9'90 \cdot 10^{-2}$	0'889			
26'87	$1'44 \cdot 10^{-1}$	0'939	171'51	$9'17 \cdot 10^{-1}$	6'544
34'33	$1'84 \cdot 10^{-1}$	0'991	168'09	$8'99 \cdot 10^{-1}$	5'968
39'05	$2'09 \cdot 10^{-1}$	0'998	166'39	$8'89 \cdot 10^{-1}$	5'451
46'95	$2'52 \cdot 10^{-1}$	1'058	159'58	$8'53 \cdot 10^{-1}$	4'627
49'65	$2'66 \cdot 10^{-1}$	1'102	143'07	$7'65 \cdot 10^{-1}$	3'459
50'19	$2'68 \cdot 10^{-1}$	1'103	108'34	$5'79 \cdot 10^{-1}$	2'402
52'54	$2'81 \cdot 10^{-1}$	1'107	76'90	$4'11 \cdot 10^{-1}$	1'859
55'97	$2'99 \cdot 10^{-1}$	1'133	58'91	$3'16 \cdot 10^{-1}$	1'370
70'61	$3'78 \cdot 10^{-1}$	1'484			
80'96	$4'33 \cdot 10^{-1}$	1'662			
89'97	$4'81 \cdot 10^{-1}$	1'771			
93'96	$5'02 \cdot 10^{-1}$	1'762			
95'50	$5'11 \cdot 10^{-1}$	1'785			
97'76	$5'23 \cdot 10^{-1}$	1'853			

TABLA VI

DATOS DE ADSORCION DE ARGON A 77K

P-1

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
4'82	$2'58 \cdot 10^{-2}$	0'246
6'60	$3'53 \cdot 10^{-2}$	0'259
8'48	$4'53 \cdot 10^{-2}$	0'278
14'03	$7'50 \cdot 10^{-2}$	0'291
17'92	$9'58 \cdot 10^{-2}$	0'304
21'17	$1'13 \cdot 10^{-1}$	0'310
24'97	$1'34 \cdot 10^{-1}$	0'323
29'42	$1'57 \cdot 10^{-1}$	0'329
34'09	$1'82 \cdot 10^{-1}$	0'340
35'07	$1'87 \cdot 10^{-1}$	0'349
45'24	$2'42 \cdot 10^{-1}$	0'359
49'08	$2'63 \cdot 10^{-1}$	0'364
54'90	$2'94 \cdot 10^{-1}$	0'387
56'42	$3'02 \cdot 10^{-1}$	0'389
59'20	$3'17 \cdot 10^{-1}$	0'390
64'79	$3'46 \cdot 10^{-1}$	0'409
77'52	$4'15 \cdot 10^{-1}$	0'457
87'42	$4'68 \cdot 10^{-1}$	0'514

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
102'25	$5'47 \cdot 10^{-1}$	0'603
112'57	$6'02 \cdot 10^{-1}$	0'675
131'40	$7'03 \cdot 10^{-1}$	0'795
140'65	$7'52 \cdot 10^{-1}$	0'875
163'56	$8'74 \cdot 10^{-1}$	1'203
179'74	$9'61 \cdot 10^{-1}$	2'302
190'41	1	9'763
	Desorción	
184'41	$9'86 \cdot 10^{-1}$	3'289
136'25	$7'29 \cdot 10^{-1}$	0'917
113'97	$6'09 \cdot 10^{-1}$	0'759
89'30	$4'78 \cdot 10^{-1}$	0'563
69'74	$3'73 \cdot 10^{-1}$	0'448
53'03	$2'84 \cdot 10^{-1}$	0'392
38'11	$2'04 \cdot 10^{-1}$	0'355



TABLA VII

TABLA VIII

## DATOS DE ADSORCION DE ARGON A 90K

GRAFITO P

P-I

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
6'01	$6'00 \cdot 10^{-3}$	0'603
12'02	$1'20 \cdot 10^{-2}$	0'651
17'54	$1'75 \cdot 10^{-2}$	0'714
27'83	$2'78 \cdot 10^{-2}$	0'754
41'23	$4'11 \cdot 10^{-2}$	0'778
60'45	$6'03 \cdot 10^{-2}$	0'805
76'05	$7'56 \cdot 10^{-2}$	0'836
86'94	$8'68 \cdot 10^{-2}$	0'851
101'06	$1'01 \cdot 10^{-1}$	0'901
149'95	$1'50 \cdot 10^{-1}$	0'979
163'26	$1'63 \cdot 10^{-1}$	1'043
202'59	$2'02 \cdot 10^{-1}$	1'164
299'71	$2'99 \cdot 10^{-1}$	1'361
351'78	$3'51 \cdot 10^{-1}$	1'493
436'16	$4'53 \cdot 10^{-1}$	1'735
440'08	$4'39 \cdot 10^{-1}$	1'747
500'45	$4'99 \cdot 10^{-1}$	1'934
538'29	$5'37 \cdot 10^{-1}$	1'994
546'05	$5'45 \cdot 10^{-1}$	2'010
666'80	$6'66 \cdot 10^{-1}$	2'410

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
35'78	$3'57 \cdot 10^{-2}$	0'146
49'51	$4'94 \cdot 10^{-2}$	0'262
59'42	$5'93 \cdot 10^{-2}$	0'282
65'41	$6'53 \cdot 10^{-2}$	0'290
86'32	$8'61 \cdot 10^{-2}$	0'327
111'18	$1'11 \cdot 10^{-1}$	0'367
115'86	$1'16 \cdot 10^{-1}$	0'368
147'65	$1'47 \cdot 10^{-1}$	0'401
162'69	$1'62 \cdot 10^{-1}$	0'425
179'09	$1'79 \cdot 10^{-1}$	0'447
197'00	$2'03 \cdot 10^{-1}$	0'485
239'69	$2'39 \cdot 10^{-1}$	0'489
317'18	$4'26 \cdot 10^{-1}$	0'688
4'77'25	$4'72 \cdot 10^{-1}$	0'747
504'63	$5'64 \cdot 10^{-1}$	0'860
646'99	$6'46 \cdot 10^{-1}$	0'957

TABLA IX

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77K

M-1

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
11'93	$1'70 \cdot 10^{-2}$	0'113
16'37	$2'33 \cdot 10^{-2}$	0'137
21'55	$3'07 \cdot 10^{-2}$	0'151
28'12	$4'00 \cdot 10^{-2}$	0'165
37'12	$5'28 \cdot 10^{-2}$	0'175
51'15	$7'28 \cdot 10^{-2}$	0'192
58'26	$8'24 \cdot 10^{-2}$	0'188
66'32	$9'40 \cdot 10^{-2}$	0'201
81'47	$1'15 \cdot 10^{-1}$	0'212
87'56	$1'24 \cdot 10^{-1}$	0'213
116'39	$1'65 \cdot 10^{-1}$	0'238
142'76	$2'02 \cdot 10^{-1}$	0'255
161'62	$2'29 \cdot 10^{-1}$	0'264
190'10	$2'69 \cdot 10^{-1}$	0'291
279'20	$3'95 \cdot 10^{-1}$	0'388
369'02	$5'24 \cdot 10^{-1}$	0'491
389'29	$5'51 \cdot 10^{-1}$	0'542
484'00	$6'82 \cdot 10^{-1}$	0'668
529'95	$7'49 \cdot 10^{-1}$	0'826
632'35	$8'96 \cdot 10^{-1}$	1'218
683'03	$9'65 \cdot 10^{-1}$	1'705

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
691'41	$9'78 \cdot 10^{-1}$	2'418
717'27	1	11'441
Desorción		
707'20	$9'99 \cdot 10^{-1}$	6'631
671'90	$9'49 \cdot 10^{-1}$	2'535
518'54	$7'33 \cdot 10^{-1}$	1'402
477'12	$6'72 \cdot 10^{-1}$	1'213
395'08	$5'58 \cdot 10^{-1}$	0'951
299'59	$4'43 \cdot 10^{-1}$	0'626
276'44	$3'91 \cdot 10^{-1}$	0'502
235'82	$3'35 \cdot 10^{-1}$	0'412
179'64	$2'55 \cdot 10^{-1}$	0'362
223'41	$3'05 \cdot 10^{-1}$	0'316

TABLA X

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77K

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
9'69	$1'37 \cdot 10^{-2}$	0'098	356'47	$5'04 \cdot 10^{-1}$	0'519
13'42	$1'89 \cdot 10^{-2}$	0'112	412'42	$5'83 \cdot 10^{-1}$	0'604
28'36	$4'01 \cdot 10^{-2}$	0'172	422'95	$5'96 \cdot 10^{-1}$	0'568
27'69	$3'90 \cdot 10^{-2}$	0'178	436'16	$6'24 \cdot 10^{-1}$	0'621
33'98	$4'85 \cdot 10^{-2}$	0'225	457'05	$6'55 \cdot 10^{-1}$	0'630
35'63	$5'00 \cdot 10^{-2}$	0'216	465'44	$6'58 \cdot 10^{-1}$	0'670
37'28	$5'26 \cdot 10^{-2}$	0'197	531'25	$7'53 \cdot 10^{-1}$	0'743
44'38	$6'33 \cdot 10^{-2}$	0'228	568'26	$8'13 \cdot 10^{-1}$	0'854
57'30	$8'17 \cdot 10^{-2}$	0'249	582'54	$8'25 \cdot 10^{-1}$	0'898
60'01	$8'43 \cdot 10^{-2}$	0'241	587'47	$8'41 \cdot 10^{-1}$	0'892
72'90	$1'02 \cdot 10^{-1}$	0'250	595'47	$8'42 \cdot 10^{-1}$	0'960
76'96	$1'08 \cdot 10^{-1}$	0'246	677'36	$9'61 \cdot 10^{-1}$	1'233
99'56	$1'40 \cdot 10^{-1}$	0'266	730'81	1	12'940
100'67	$1'41 \cdot 10^{-1}$	0'276		Desorción	
129'14	$1'82 \cdot 10^{-1}$	0'306	657'78	$9'28 \cdot 10^{-1}$	1'470
131'98	$1'85 \cdot 10^{-1}$	0'300	578'12	$8'19 \cdot 10^{-1}$	1'087
139'80	$1'97 \cdot 10^{-1}$	0'277	518'82	$7'32 \cdot 10^{-1}$	0'869
170'15	$2'39 \cdot 10^{-1}$	0'351	459'52	$6'48 \cdot 10^{-1}$	0'759
188'77	$2'66 \cdot 10^{-1}$	0'353	451'34	$6'39 \cdot 10^{-1}$	0'796
193'15	$2'73 \cdot 10^{-1}$	0'330	357'42	$5'04 \cdot 10^{-1}$	0'588
196'49	$2'81 \cdot 10^{-1}$	0'350	346'58	$4'91 \cdot 10^{-1}$	0'586
228'85	$3'24 \cdot 10^{-1}$	0'381	315'19	$4'47 \cdot 10^{-1}$	0'541
247'37	$3'48 \cdot 10^{-1}$	0'395	273'20	$3'86 \cdot 10^{-1}$	0'518
253'02	$3'57 \cdot 10^{-1}$	0'382	243'44	$3'45 \cdot 10^{-1}$	0'449
315'93	$4'48 \cdot 10^{-1}$	0'450	188'49	$2'67 \cdot 10^{-1}$	0'398
319'55	$4'49 \cdot 10^{-1}$	0'457			
326'61	$4'61 \cdot 10^{-1}$	0'459			

TABLA XI

TABLA XII

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 90K

M-I		
$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
40'82	$1'50 \cdot 10^{-2}$	0'073
57'40	$2'12 \cdot 10^{-2}$	0'087
76'48	$2'82 \cdot 10^{-2}$	0'110
101'19	$3'73 \cdot 10^{-2}$	0'131
135'72	$5'00 \cdot 10^{-2}$	0'160
190'96	$7'04 \cdot 10^{-2}$	0'193
207'24	$7'64 \cdot 10^{-2}$	0'198
291'72	$1'08 \cdot 10^{-1}$	0'220
310'11	$1'14 \cdot 10^{-1}$	0'227
414'75	$1'53 \cdot 10^{-1}$	0'259
551'16	$2'03 \cdot 10^{-1}$	0'298
741'72	$2'73 \cdot 10^{-1}$	0'344

M-II		
$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
16'73	$6'17 \cdot 10^{-3}$	0'052
31'28	$1'15 \cdot 10^{-2}$	0'074
39'59	$1'46 \cdot 10^{-2}$	0'096
51'60	$1'90 \cdot 10^{-2}$	0'123
70'34	$2'59 \cdot 10^{-2}$	0'138
97'83	$3'60 \cdot 10^{-2}$	0'164
133'55	$4'92 \cdot 10^{-2}$	0'187
148'62	$5'48 \cdot 10^{-2}$	0'203
206'83	$7'62 \cdot 10^{-2}$	0'235
226'26	$8'34 \cdot 10^{-2}$	0'239
294'54	$1'08 \cdot 10^{-1}$	0'265
308'43	$1'14 \cdot 10^{-1}$	0'284
357'64	$1'31 \cdot 10^{-1}$	0'298
389'33	$1'44 \cdot 10^{-1}$	0'301
471'64	$1'74 \cdot 10^{-1}$	0'338
507'73	$1'87 \cdot 10^{-1}$	0'389
519'53	$1'92 \cdot 10^{-1}$	0'390
639'23	$2'36 \cdot 10^{-1}$	0'472
667'29	$2'46 \cdot 10^{-1}$	0'500
682'24	$2'51 \cdot 10^{-1}$	0'538

TABLA XIII

DATOS DE ADSORCION DE ARGON A 77K

M-1

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
6'60	$3'53 \cdot 10^{-2}$	0'195
9'19	$4'91 \cdot 10^{-2}$	0'211
11'94	$6'39 \cdot 10^{-2}$	0'227
15'63	$8'36 \cdot 10^{-2}$	0'233
20'26	$1'08 \cdot 10^{-1}$	0'252
26'47	$1'42 \cdot 10^{-1}$	0'254
36'87	$1'97 \cdot 10^{-1}$	0'273
38'43	$2'06 \cdot 10^{-1}$	0'288
48'78	$2'61 \cdot 10^{-1}$	0'293
54'20	$2'90 \cdot 10^{-1}$	0'296
71'31	$3'81 \cdot 10^{-1}$	0'353
82'93	$4'44 \cdot 10^{-1}$	0'390
91'73	$4'91 \cdot 10^{-1}$	0'448
108'54	$5'80 \cdot 10^{-1}$	0'536
117'58	$6'29 \cdot 10^{-1}$	0'594
124'20	$6'64 \cdot 10^{-1}$	0'595
150'54	$8'05 \cdot 10^{-1}$	0'863

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
165'72	$8'86 \cdot 10^{-1}$	1'138
179'68	$9'56 \cdot 10^{-1}$	2'028
185'95	1	7'363
	Desorción	
183'70	$9'82 \cdot 10^{-1}$	4'832
174'81	$9'35 \cdot 10^{-1}$	2'307
141'51	$7'57 \cdot 10^{-1}$	1'534
117'56	$6'29 \cdot 10^{-1}$	1'264
93'36	$4'99 \cdot 10^{-1}$	0'912
74'08	$3'96 \cdot 10^{-1}$	0'677
58'03	$3'10 \cdot 10^{-1}$	0'345

TABLA XIV

DATOS DE ADSORCION DE ARGON A 77K

M-II

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
7'02	$3'75 \cdot 10^{-2}$	0'162
8'73	$4'66 \cdot 10^{-2}$	0'192
10'88	$5'81 \cdot 10^{-2}$	0'212
13'93	$7'94 \cdot 10^{-2}$	0'223
14'46	$7'72 \cdot 10^{-2}$	0'228
18'60	$9'93 \cdot 10^{-2}$	0'253
23'87	$1'27 \cdot 10^{-1}$	0'266
30'39	$1'62 \cdot 10^{-1}$	0'295
38'55	$2'06 \cdot 10^{-1}$	0'310
47'54	$2'54 \cdot 10^{-1}$	0'342
51'89	$2'77 \cdot 10^{-1}$	0'347
56'18	$3'00 \cdot 10^{-1}$	0'340
65'26	$3'48 \cdot 10^{-1}$	0'390
71'40	$3'81 \cdot 10^{-1}$	0'398
76'78	$4'10 \cdot 10^{-1}$	0'420
80'43	$4'29 \cdot 10^{-1}$	0'459
84'50	$4'51 \cdot 10^{-1}$	0'468
92'47	$4'94 \cdot 10^{-1}$	0'486
94'40	$5'04 \cdot 10^{-1}$	0'505
99'30	$5'30 \cdot 10^{-1}$	0'513
102'44	$5'47 \cdot 10^{-1}$	0'554
107'72	$5'75 \cdot 10^{-1}$	0'558
118'08	$6'30 \cdot 10^{-1}$	0'580
126'33	$6'74 \cdot 10^{-1}$	0'627
136'31	$7'28 \cdot 10^{-1}$	0'713
148'64	$7'93 \cdot 10^{-1}$	0'778
160'43	$8'56 \cdot 10^{-1}$	0'832
170'36	$9'09 \cdot 10^{-1}$	1'051
174'57	$9'32 \cdot 10^{-1}$	1'104
176'86	$9'44 \cdot 10^{-1}$	1'372
187'68	$9'75 \cdot 10^{-1}$	1'655
187'53	$9'95 \cdot 10^{-1}$	2'970
188'42	1	4'622

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
	Desorción	
185'73	$9'91 \cdot 10^{-1}$	3'043
183'53	$9'80 \cdot 10^{-1}$	3'788
176'25	$9'41 \cdot 10^{-1}$	1'489
170'72	$9'11 \cdot 10^{-1}$	1'383
161'34	$8'61 \cdot 10^{-1}$	1'132
154'73	$8'26 \cdot 10^{-1}$	1'019
145'42	$7'78 \cdot 10^{-1}$	0'925
141'46	$7'55 \cdot 10^{-1}$	0'900
124'09	$6'62 \cdot 10^{-1}$	0'760
110'85	$5'92 \cdot 10^{-1}$	0'701
98'01	$5'23 \cdot 10^{-1}$	0'615
87'65	$4'68 \cdot 10^{-1}$	0'574
76'02	$4'06 \cdot 10^{-1}$	0'499
69'44	$3'71 \cdot 10^{-1}$	0'460
56'05	$2'99 \cdot 10^{-1}$	0'364
54'05	$2'89 \cdot 10^{-1}$	0'362
39'45	$2'11 \cdot 10^{-1}$	0'281

TABLA XV

TABLA XVI

## DATOS DE ADSORCION DE ARGON A 90K

M-I			M-II		
$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
31'23	$3'12 \cdot 10^{-2}$	0'103	13'91	$1'39 \cdot 10^{-2}$	0'057
43'29	$4'22 \cdot 10^{-2}$	0'149	19'21	$1'92 \cdot 10^{-2}$	0'072
55'05	$5'49 \cdot 10^{-2}$	0'167	21'79	$2'16 \cdot 10^{-2}$	0'083
57'24	$5'71 \cdot 10^{-2}$	0'188	25'11	$2'50 \cdot 10^{-2}$	0'093
75'21	$7'51 \cdot 10^{-2}$	0'224	28'51	$2'84 \cdot 10^{-2}$	0'105
102'57	$1'02 \cdot 10^{-1}$	0'235	30'03	$2'99 \cdot 10^{-2}$	0'106
136'24	$1'36 \cdot 10^{-1}$	0'250	32'26	$3'22 \cdot 10^{-2}$	0'124
183'21	$1'83 \cdot 10^{-1}$	0'277	42'26	$4'21 \cdot 10^{-2}$	0'141
257'56	$2'57 \cdot 10^{-1}$	0'321	46'52	$4'64 \cdot 10^{-2}$	0'144
276'07	$2'76 \cdot 10^{-1}$	0'330	54'44	$5'43 \cdot 10^{-2}$	0'167
368'85	$3'68 \cdot 10^{-1}$	0'381	64'60	$6'45 \cdot 10^{-2}$	0'170
487'71	$4'87 \cdot 10^{-1}$	0'489	70'87	$7'07 \cdot 10^{-2}$	0'193
654'22	$6'53 \cdot 10^{-1}$	0'605	85'05	$8'49 \cdot 10^{-2}$	0'202
			110'88	$1'11 \cdot 10^{-1}$	0'230
			145'75	$1'45 \cdot 10^{-1}$	0'266
			160'19	$1'60 \cdot 10^{-1}$	0'273
			174'38	$1'74 \cdot 10^{-1}$	0'280
			198'09	$1'98 \cdot 10^{-1}$	0'317
			208'82	$2'08 \cdot 10^{-1}$	0'321
			242'26	$2'42 \cdot 10^{-1}$	0'351
			280'55	$2'80 \cdot 10^{-1}$	0'377
			368'16	$3'67 \cdot 10^{-1}$	0'460
			415'85	$4'15 \cdot 10^{-1}$	0'527
			479'12	$4'78 \cdot 10^{-1}$	0'608
			542'80	$5'42 \cdot 10^{-1}$	0'727
			625'93	$6'25 \cdot 10^{-1}$	0'865

TABLA XVII

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77K

GRAFITO S

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
18'08	$2'60 \cdot 10^{-2}$	1'134	447'18	$6'34 \cdot 10^{-1}$	3'180
22'14	$3'15 \cdot 10^{-2}$	1'175	468'14	$6'66 \cdot 10^{-1}$	3'318
25'09	$3'61 \cdot 10^{-2}$	1'186	600'55	$8'54 \cdot 10^{-1}$	4'971
30'72	$4'37 \cdot 10^{-2}$	1'221	702'64	$9'99 \cdot 10^{-1}$	12'414
33'34	$4'80 \cdot 10^{-2}$	1'196	714'73	1	26'827
43'25	$6'27 \cdot 10^{-2}$	1'241		Desorción	
52'99	$7'54 \cdot 10^{-2}$	1'294	628'96	$8'95 \cdot 10^{-1}$	8'950
57'21	$8'11 \cdot 10^{-2}$	1'284	587'29	$8'36 \cdot 10^{-1}$	6'346
67'01	$9'55 \cdot 10^{-2}$	1'317	523'55	$7'45 \cdot 10^{-1}$	5'002
69'98	$9'96 \cdot 10^{-2}$	1'342	463'34	$6'59 \cdot 10^{-1}$	4'289
71'34	$1'02 \cdot 10^{-1}$	1'352	414'04	$5'89 \cdot 10^{-1}$	3'739
72'29	$1'11 \cdot 10^{-1}$	1'356	322'92	$4'60 \cdot 10^{-1}$	2'534
96'07	$1'37 \cdot 10^{-1}$	1'392	249'37	$3'55 \cdot 10^{-1}$	2'105
105'57	$1'50 \cdot 10^{-1}$	1'427	189'53	$2'70 \cdot 10^{-1}$	1'748
123'96	$1'77 \cdot 10^{-1}$	1'470	136'60	$1'94 \cdot 10^{-1}$	1'500
128'43	$1'83 \cdot 10^{-1}$	1'584			
146'85	$2'08 \cdot 10^{-1}$	1'600			
161'76	$2'31 \cdot 10^{-1}$	1'627			
193'72	$2'75 \cdot 10^{-1}$	1'844			
211'93	$3'02 \cdot 10^{-1}$	1'886			
251'54	$3'57 \cdot 10^{-1}$	2'201			
330'45	$4'69 \cdot 10^{-1}$	2'507			



TABLA XVIII  
DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77K

S-1.2'4

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
3'56	$5'00 \cdot 10^{-3}$	0'242	191'50	$2'71 \cdot 10^{-1}$	0'816
4'57	$6'50 \cdot 10^{-3}$	0'268	209'21	$2'96 \cdot 10^{-1}$	0'870
5'62	$8'00 \cdot 10^{-3}$	0'290	244'07	$3'45 \cdot 10^{-1}$	0'928
6'84	$9'70 \cdot 10^{-3}$	0'308	286'98	$4'07 \cdot 10^{-1}$	1'000
8'22	$1'16 \cdot 10^{-2}$	0'331	339'23	$4'76 \cdot 10^{-1}$	1'099
11'95	$1'69 \cdot 10^{-2}$	0'374	365'07	$5'18 \cdot 10^{-1}$	1'175
15'86	$2'25 \cdot 10^{-2}$	0'420	438'73	$6'16 \cdot 10^{-1}$	1'321
25'38	$3'59 \cdot 10^{-2}$	0'480	461'13	$6'55 \cdot 10^{-1}$	1'477
38'31	$5'41 \cdot 10^{-2}$	0'522	552'49	$7'76 \cdot 10^{-1}$	1'829
48'74	$6'89 \cdot 10^{-2}$	0'551	583'01	$8'27 \cdot 10^{-1}$	2'173
62'12	$8'79 \cdot 10^{-2}$	0'581	707'77	$9'94 \cdot 10^{-1}$	8'184
67'97	$9'64 \cdot 10^{-2}$	0'596	715'23	1	17'841
70'73	$1'00 \cdot 10^{-1}$	0'599		Desorción	
80'68	$1'14 \cdot 10^{-1}$	0'628	705'74	$9'99 \cdot 10^{-1}$	11'836
88'03	$1'25 \cdot 10^{-1}$	0'634	678'74	$9'60 \cdot 10^{-1}$	5'574
91'43	$1'30 \cdot 10^{-1}$	0'651	574'48	$8'13 \cdot 10^{-1}$	2'706
99'01	$1'40 \cdot 10^{-1}$	0'656	458'27	$6'46 \cdot 10^{-1}$	1'571
112'11	$1'59 \cdot 10^{-1}$	0'689	422'25	$5'95 \cdot 10^{-1}$	1'483
116'56	$1'66 \cdot 10^{-1}$	0'690	334'23	$4'71 \cdot 10^{-1}$	1'186
128'53	$1'82 \cdot 10^{-1}$	0'700	262'18	$3'70 \cdot 10^{-1}$	1'017
143'25	$2'03 \cdot 10^{-1}$	0'743	202'61	$2'86 \cdot 10^{-1}$	0'891
148'09	$2'10 \cdot 10^{-1}$	0'757	148'19	$2'09 \cdot 10^{-1}$	0'792
163'99	$2'32 \cdot 10^{-1}$	0'766			

TABLA XIX

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77K

S-1.1'88

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
7'02	$9'80 \cdot 10^{-3}$	0'386	360'84	$5'05 \cdot 10^{-1}$	1'258
8'26	$1'02 \cdot 10^{-2}$	0'434	372'88	$5'25 \cdot 10^{-1}$	1'338
9'46	$1'33 \cdot 10^{-2}$	0'481	390'03	$5'46 \cdot 10^{-1}$	1'479
11'17	$1'57 \cdot 10^{-2}$	0'514	415'05	$5'81 \cdot 10^{-1}$	1'501
11'44	$1'60 \cdot 10^{-2}$	0'516	480'92	$6'78 \cdot 10^{-1}$	1'575
14'93	$2'09 \cdot 10^{-2}$	0'570	571'46	$8'00 \cdot 10^{-1}$	2'330
18'29	$2'56 \cdot 10^{-2}$	0'633	605'83	$8'49 \cdot 10^{-1}$	2'675
22'54	$3'16 \cdot 10^{-2}$	0'673	625'18	$8'88 \cdot 10^{-1}$	3'475
27'88	$3'90 \cdot 10^{-2}$	0'697	683'42	$9'71 \cdot 10^{-1}$	4'253
37'80	$5'30 \cdot 10^{-2}$	0'719	708'63	1	13'481
48'70	$6'82 \cdot 10^{-2}$	0'769		Desorción	
61'87	$8'66 \cdot 10^{-2}$	0'801	599'25	$8'85 \cdot 10^{-1}$	4'825
72'68	$1'02 \cdot 10^{-1}$	0'821	553'43	$7'85 \cdot 10^{-1}$	3'325
78'32	$1'10 \cdot 10^{-1}$	0'846	458'96	$6'51 \cdot 10^{-1}$	2'263
99'30	$1'39 \cdot 10^{-1}$	0'864	392'69	$5'57 \cdot 10^{-1}$	1'856
128'31	$1'80 \cdot 10^{-1}$	0'924	333'47	$4'73 \cdot 10^{-1}$	1'611
163'30	$2'29 \cdot 10^{-1}$	0'986	294'69	$4'18 \cdot 10^{-1}$	1'422
176'11	$2'47 \cdot 10^{-1}$	0'999	264'38	$3'75 \cdot 10^{-1}$	1'156
207'41	$2'91 \cdot 10^{-1}$	1'018	227'01	$3'22 \cdot 10^{-1}$	1'050
221'82	$3'11 \cdot 10^{-1}$	1'033			
239'22	$3'35 \cdot 10^{-1}$	1'097			
285'44	$4'00 \cdot 10^{-1}$	1'206			
308'28	$4'32 \cdot 10^{-1}$	1'223			

TABLA XX

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77K

S-II

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
10'42	$1'07 \cdot 10^{-2}$	0'408	220'56	$3'13 \cdot 10^{-1}$	0'949
14'02	$1'97 \cdot 10^{-2}$	0'469	232'41	$3'26 \cdot 10^{-1}$	0'972
18'21	$2'56 \cdot 10^{-2}$	0'506	286'62	$4'04 \cdot 10^{-1}$	1'059
19'41	$2'74 \cdot 10^{-2}$	0'515	288'59	$4'10 \cdot 10^{-1}$	1'094
23'46	$3'30 \cdot 10^{-2}$	0'540	306'08	$4'30 \cdot 10^{-1}$	1'153
25'48	$3'60 \cdot 10^{-2}$	0'545	374'16	$5'28 \cdot 10^{-1}$	1'288
30'55	$4'30 \cdot 10^{-2}$	0'577	380'13	$5'39 \cdot 10^{-1}$	1'301
33'09	$4'67 \cdot 10^{-2}$	0'579	417'14	$5'66 \cdot 10^{-1}$	1'400
37'73	$5'32 \cdot 10^{-2}$	0'593	490'84	$6'93 \cdot 10^{-1}$	1'630
43'61	$6'15 \cdot 10^{-2}$	0'609	507'08	$7'19 \cdot 10^{-1}$	1'794
52'70	$7'43 \cdot 10^{-2}$	0'618	640'93	$9'04 \cdot 10^{-1}$	2'893
57'53	$8'14 \cdot 10^{-2}$	0'639	706'39	1	9'725
69'87	$9'85 \cdot 10^{-2}$	0'664		Desorción	
76'12	$1'08 \cdot 10^{-1}$	0'679	639'79	$9'03 \cdot 10^{-1}$	3'618
91'65	$1'29 \cdot 10^{-1}$	0'702	503'93	$7'12 \cdot 10^{-1}$	2'133
95'81	$1'35 \cdot 10^{-1}$	0'705	469'94	$6'64 \cdot 10^{-1}$	1'925
99'82	$1'41 \cdot 10^{-1}$	0'717	359'23	$5'07 \cdot 10^{-1}$	1'548
119'70	$1'70 \cdot 10^{-1}$	0'728	277'00	$3'91 \cdot 10^{-1}$	1'207
133'87	$1'88 \cdot 10^{-1}$	0'754	200'40	$2'97 \cdot 10^{-1}$	0'976
166'85	$2'37 \cdot 10^{-1}$	0'826	183'33	$2'60 \cdot 10^{-1}$	0'866
177'49	$2'49 \cdot 10^{-1}$	0'859			

TABLA XXI

TABLA XXII

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 90K

GRAFITO S

S-I.2'4

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
63'42	$2'34 \cdot 10^{-2}$	1'020
84'72	$3'12 \cdot 10^{-2}$	1'044
112'02	$4'13 \cdot 10^{-2}$	1'080
149'73	$5'52 \cdot 10^{-2}$	1'160
162'16	$5'98 \cdot 10^{-2}$	1'190
176'53	$6'51 \cdot 10^{-2}$	1'191
227'40	$8'38 \cdot 10^{-2}$	1'226
247'22	$9'11 \cdot 10^{-2}$	1'237
303'88	$1'12 \cdot 10^{-1}$	1'251
330'66	$1'22 \cdot 10^{-1}$	1'337
400'98	$1'48 \cdot 10^{-1}$	1'489
435'89	$1'61 \cdot 10^{-1}$	1'583
582'97	$2'15 \cdot 10^{-1}$	1'795

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
59'25	$2'18 \cdot 10^{-2}$	0'300
77'39	$2'85 \cdot 10^{-2}$	0'333
88'18	$3'25 \cdot 10^{-2}$	0'354
99'95	$3'68 \cdot 10^{-2}$	0'367
121'33	$4'47 \cdot 10^{-2}$	0'413
129'30	$4'77 \cdot 10^{-2}$	0'423
144'15	$5'31 \cdot 10^{-2}$	0'447
159'10	$5'86 \cdot 10^{-2}$	0'456
205'39	$7'57 \cdot 10^{-2}$	0'502
266'62	$9'83 \cdot 10^{-2}$	0'575
279'26	$1'03 \cdot 10^{-1}$	0'567
386'36	$1'42 \cdot 10^{-1}$	0'637
655'83	$2'42 \cdot 10^{-1}$	0'697

TABLA XXIII

TABLA XXIV

## DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 90K

S-I.1'88

S-II

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
15'46	5'70.10 <sup>-3</sup>	0'296
17'77	6'50.10 <sup>-3</sup>	0'314
21'11	7'80.10 <sup>-3</sup>	0'317
23'98	8'80.10 <sup>-3</sup>	0'357
27'10	1'00.10 <sup>-2</sup>	0'351
39'70	1'46.10 <sup>-2</sup>	0'406
43'90	1'62.10 <sup>-2</sup>	0'412
45'83	1'69.10 <sup>-2</sup>	0'417
50'65	1'87.10 <sup>-2</sup>	0'442
55'15	2'03.10 <sup>-2</sup>	0'450
62'77	2'31.10 <sup>-2</sup>	0'461
75'44	2'78.10 <sup>-2</sup>	0'510
81'43	3'00.10 <sup>-2</sup>	0'518
98'17	3'62.10 <sup>-2</sup>	0'552
104'28	3'84.10 <sup>-2</sup>	0'569
117'55	4'33.10 <sup>-2</sup>	0'570
126'33	4'66.10 <sup>-2</sup>	0'591
135'06	4'98.10 <sup>-2</sup>	0'597
158'68	5'85.10 <sup>-2</sup>	0'599
163'36	6'02.10 <sup>-2</sup>	0'608
182'47	6'72.10 <sup>-2</sup>	0'639
198'49	7'32.10 <sup>-2</sup>	0'644
218'93	8'07.10 <sup>-2</sup>	0'647
251'55	9'17.10 <sup>-2</sup>	0'664
286'65	1'06.10 <sup>-1</sup>	0'686
329'35	1'21.10 <sup>-1</sup>	0'690
371'42	1'37.10 <sup>-1</sup>	0'719
425'57	1'57.10 <sup>-1</sup>	0'157
481'61	1'78.10 <sup>-1</sup>	0'178
553'79	2'04.10 <sup>-1</sup>	0'800
738'54	2'72.10 <sup>-1</sup>	0'852

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
20'59	7'60.10 <sup>-3</sup>	0'233
27'16	1'00.10 <sup>-2</sup>	0'276
28'48	1'05.10 <sup>-2</sup>	0'284
38'05	1'40.10 <sup>-2</sup>	0'297
47'36	1'75.10 <sup>-2</sup>	0'331
49'87	1'84.10 <sup>-2</sup>	0'340
62'86	2'32.10 <sup>-2</sup>	0'378
65'92	2'43.10 <sup>-2</sup>	0'395
84'80	3'13.10 <sup>-2</sup>	0'430
86'78	3'20.10 <sup>-2</sup>	0'441
144'66	5'33.10 <sup>-2</sup>	0'491
150'13	6'63.10 <sup>-2</sup>	0'523
193'06	7'12.10 <sup>-2</sup>	0'537
203'14	7'49.10 <sup>-2</sup>	0'561
257'70	9'50.10 <sup>-2</sup>	0'587
271'57	1'00.10 <sup>-1</sup>	0'588
341'36	1'26.10 <sup>-1</sup>	0'644
358'98	1'32.10 <sup>-1</sup>	0'664
458'35	1'69.10 <sup>-1</sup>	0'727
483'00	1'78.10 <sup>-1</sup>	0'690
642'02	2'37.10 <sup>-1</sup>	0'855
675'32	2'49.10 <sup>-1</sup>	0'878

TABLA XXV

DATOS DE ADSORCION DE ARGON A 77K

GRAFITO S

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
0'66	$3'50 \cdot 10^{-3}$	0'986	80'10	$4'28 \cdot 10^{-1}$	2'819
0'92	$4'90 \cdot 10^{-3}$	0'987	86'73	$4'64 \cdot 10^{-1}$	2'987
0'95	$5'60 \cdot 10^{-3}$	1'023	99'15	$5'30 \cdot 10^{-1}$	3'171
1'23	$6'60 \cdot 10^{-3}$	1'025	110'95	$5'93 \cdot 10^{-1}$	3'583
1'95	$7'80 \cdot 10^{-3}$	1'070	123'29	$6'59 \cdot 10^{-1}$	3'957
3'91	$2'09 \cdot 10^{-2}$	1'139	135'47	$7'24 \cdot 10^{-1}$	4'802
4'87	$2'66 \cdot 10^{-2}$	1'186	157'26	$8'41 \cdot 10^{-1}$	6'458
5'81	$3'11 \cdot 10^{-2}$	1'225	175'08	$8'84 \cdot 10^{-1}$	9'966
7'08	$3'78 \cdot 10^{-2}$	1'253	185'23	1	17'698
8'41	$4'50 \cdot 10^{-2}$	1'299		Desorción	
10'33	$5'50 \cdot 10^{-2}$	1'339			
14'82	$7'93 \cdot 10^{-2}$	1'431	179'96	$9'62 \cdot 10^{-1}$	14'064
24'36	$1'30 \cdot 10^{-1}$	1'572	168'91	$9'03 \cdot 10^{-1}$	10'623
26'45	$1'41 \cdot 10^{-1}$	1'588	151'55	$8'11 \cdot 10^{-1}$	7'510
31'35	$1'68 \cdot 10^{-1}$	1'657	143'73	$7'69 \cdot 10^{-1}$	6'944
33'60	$1'80 \cdot 10^{-1}$	1'717	122'48	$6'55 \cdot 10^{-1}$	4'715
36'57	$1'96 \cdot 10^{-1}$	1'746	100'53	$5'33 \cdot 10^{-1}$	3'801
40'15	$2'14 \cdot 10^{-1}$	1'759	90'02	$4'33 \cdot 10^{-1}$	3'310
41'25	$2'21 \cdot 10^{-1}$	1'785	79'92	$4'23 \cdot 10^{-1}$	2'943
43'58	$2'33 \cdot 10^{-1}$	1'808	63'12	$3'23 \cdot 10^{-1}$	2'247
49'86	$2'67 \cdot 10^{-1}$	1'812			
56'46	$3'02 \cdot 10^{-1}$	2'030			
64'72	$3'46 \cdot 10^{-1}$	2'306			

TABLA XXVI

DATOS DE ADSORCION DE ARGON A 77K

S-I.2'4

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
2'99	$1'60 \cdot 10^{-2}$	0'284	115'17	$6'16 \cdot 10^{-1}$	1'406
3'61	$1'93 \cdot 10^{-2}$	0'324	159'07	$8'51 \cdot 10^{-1}$	2'215
4'26	$2'28 \cdot 10^{-2}$	0'352	181'37	$9'70 \cdot 10^{-1}$	5'197
4'51	$2'41 \cdot 10^{-2}$	0'398	183'10	$9'79 \cdot 10^{-1}$	7'544
4'92	$2'63 \cdot 10^{-2}$	0'431	186'32	1	11'101
5'67	$3'03 \cdot 10^{-2}$	0'452			
8'59	$4'59 \cdot 10^{-2}$	0'529		Desorción	
15'09	$8'07 \cdot 10^{-2}$	0'555			
15'22	$8'14 \cdot 10^{-2}$	0'569	180'91	$9'67 \cdot 10^{-1}$	0'504
18'71	$1'00 \cdot 10^{-1}$	0'589	177'55	$9'50 \cdot 10^{-1}$	7'728
19'34	$1'03 \cdot 10^{-1}$	0'696	174'03	$9'31 \cdot 10^{-1}$	5'491
23'16	$1'24 \cdot 10^{-1}$	0'626	170'35	$9'11 \cdot 10^{-1}$	5'078
25'79	$1'38 \cdot 10^{-1}$	0'660	162'58	$8'69 \cdot 10^{-1}$	3'638
32'40	$1'73 \cdot 10^{-1}$	0'701	147'15	$7'87 \cdot 10^{-1}$	2'373
35'41	$1'89 \cdot 10^{-1}$	0'720	122'45	$6'55 \cdot 10^{-1}$	1'697
40'32	$2'16 \cdot 10^{-1}$	0'756	112'07	$5'99 \cdot 10^{-1}$	1'510
47'74	$2'56 \cdot 10^{-1}$	0'799	91'44	$4'89 \cdot 10^{-1}$	1'232
51'06	$2'73 \cdot 10^{-1}$	0'820	72'65	$3'89 \cdot 10^{-1}$	1'024
60'93	$3'26 \cdot 10^{-1}$	0'885	54'50	$2'91 \cdot 10^{-1}$	0'831
76'08	$4'07 \cdot 10^{-1}$	0'995			
93'22	$4'99 \cdot 10^{-1}$	1'178			

TABLA XXVII

DATOS DE ADSORCION DE ARGON A 77K

S-I.1'88

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
4'90	$2'62 \cdot 10^{-2}$	0'590	89'73	$4'80 \cdot 10^{-1}$	1'531
5'40	$2'89 \cdot 10^{-2}$	0'680	108'51	$5'80 \cdot 10^{-1}$	1'803
6'47	$3'46 \cdot 10^{-2}$	0'710	128'49	$6'88 \cdot 10^{-1}$	2'160
7'68	$4'11 \cdot 10^{-2}$	0'736	149'44	$8'00 \cdot 10^{-1}$	2'638
12'13	$6'49 \cdot 10^{-2}$	0'805	155'50	$8'32 \cdot 10^{-1}$	3'042
16'40	$8'63 \cdot 10^{-2}$	0'842	171'10	$9'15 \cdot 10^{-1}$	4'597
20'35	$1'09 \cdot 10^{-1}$	0'879	178'50	$9'55 \cdot 10^{-1}$	6'462
22'10	$1'18 \cdot 10^{-1}$	0'918	180'05	$9'62 \cdot 10^{-1}$	7'825
25'30	$1'35 \cdot 10^{-1}$	0'920	180'07	$9'63 \cdot 10^{-1}$	9'000
26'68	$1'43 \cdot 10^{-1}$	0'930	185'15	1	10'400
30'21	$1'62 \cdot 10^{-1}$	1'017			
35'00	$1'87 \cdot 10^{-1}$	1'047		Desorción	
37'55	$2'01 \cdot 10^{-1}$	1'070	174'47	$9'33 \cdot 10^{-1}$	7'051
39'05	$2'09 \cdot 10^{-1}$	2'063	169'42	$9'06 \cdot 10^{-1}$	6'023
45'55	$2'44 \cdot 10^{-1}$	1'054	165'87	$8'87 \cdot 10^{-1}$	4'799
46'18	$2'47 \cdot 10^{-1}$	1'110	149'97	$8'02 \cdot 10^{-1}$	3'632
56'50	$3'03 \cdot 10^{-1}$	1'138	128'47	$6'87 \cdot 10^{-1}$	2'746
57'59	$3'08 \cdot 10^{-1}$	1'174	101'17	$5'41 \cdot 10^{-1}$	2'032
61'82	$3'31 \cdot 10^{-1}$	1'223	90'70	$4'85 \cdot 10^{-1}$	1'778
71'80	$3'84 \cdot 10^{-1}$	1'327	78'91	$4'22 \cdot 10^{-1}$	1'356
77'78	$4'16 \cdot 10^{-1}$	1'370	68'07	$3'64 \cdot 10^{-1}$	1'263
85'79	$4'59 \cdot 10^{-1}$	1'387			



TABLA XXVIII

DATOS DE ADSORCION DE ARGON A 77K

S-II

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
2'33	$1'25 \cdot 10^{-2}$	0'273	72'33	$3'87 \cdot 10^{-1}$	1'088
3'55	$1'90 \cdot 10^{-2}$	0'334	78'21	$4'18 \cdot 10^{-1}$	1'191
4'10	$2'19 \cdot 10^{-2}$	0'368	91'19	$4'88 \cdot 10^{-1}$	1'332
4'13	$2'21 \cdot 10^{-2}$	0'426	100'34	$5'37 \cdot 10^{-1}$	1'450
4'55	$2'43 \cdot 10^{-2}$	0'463	113'24	$6'06 \cdot 10^{-1}$	1'658
4'65	$2'49 \cdot 10^{-2}$	0'532	113'97	$6'10 \cdot 10^{-1}$	1'663
4'71	$2'50 \cdot 10^{-2}$	0'580	115'45	$6'17 \cdot 10^{-1}$	1'687
6'23	$3'52 \cdot 10^{-2}$	0'625	140'20	$7'50 \cdot 10^{-1}$	2'106
10'04	$5'37 \cdot 10^{-1}$	0'677	163'42	$8'74 \cdot 10^{-1}$	3'085
12'81	$6'85 \cdot 10^{-2}$	0'704	188'75	1	9'164
16'83	$9'00 \cdot 10^{-2}$	0'737		Desorción	
19'64	$1'05 \cdot 10^{-1}$	0'770	184'63	$9'88 \cdot 10^{-1}$	7'059
21'69	$1'16 \cdot 10^{-1}$	0'786	175'16	$9'37 \cdot 10^{-1}$	4'937
26'37	$1'41 \cdot 10^{-1}$	0'802	156'07	$8'35 \cdot 10^{-1}$	3'176
31'30	$1'67 \cdot 10^{-1}$	0'813	140'36	$7'51 \cdot 10^{-1}$	2'530
35'53	$1'90 \cdot 10^{-1}$	0'820	127'77	$6'83 \cdot 10^{-1}$	2'105
40'21	$2'15 \cdot 10^{-1}$	0'848	95'46	$5'11 \cdot 10^{-1}$	1'527
43'13	$2'31 \cdot 10^{-1}$	0'887	83'68	$4'48 \cdot 10^{-1}$	1'336
47'90	$2'56 \cdot 10^{-1}$	0'914	74'15	$3'97 \cdot 10^{-1}$	1'096
55'89	$2'73 \cdot 10^{-1}$	0'941			
56'24	$3'01 \cdot 10^{-1}$	0'981			
61'44	$3'29 \cdot 10^{-1}$	1'018			
69'85	$3'74 \cdot 10^{-1}$	1'057			

TABLA XXIX

TABLA XXX

DATOS DE ADSORCION DE ARGON A 90K

GRAFITO S

S-I.2'4

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
8'95	$8'90 \cdot 10^{-3}$	0'950
11'57	$1'15 \cdot 10^{-2}$	0'986
12'12	$1'22 \cdot 10^{-2}$	1'027
15'80	$1'58 \cdot 10^{-2}$	1'057
20'54	$2'05 \cdot 10^{-2}$	1'097
21'00	$2'10 \cdot 10^{-2}$	1'130
26'90	$2'68 \cdot 10^{-2}$	1'144
27'31	$2'73 \cdot 10^{-2}$	1'152
29'01	$2'89 \cdot 10^{-2}$	1'208
38'80	$3'87 \cdot 10^{-2}$	1'215
51'07	$5'10 \cdot 10^{-2}$	1'255
63'45	$6'33 \cdot 10^{-2}$	1'292
67'88	$6'77 \cdot 10^{-2}$	1'319
88'93	$8'88 \cdot 10^{-2}$	1'356
118'26	$1'18 \cdot 10^{-1}$	1'472
155'49	$1'56 \cdot 10^{-1}$	1'569
207'73	$2'07 \cdot 10^{-1}$	1'689
226'96	$2'27 \cdot 10^{-1}$	1'726
316'82	$3'16 \cdot 10^{-1}$	2'148
400'80	$4'01 \cdot 10^{-1}$	2'650
550'43	$5'49 \cdot 10^{-1}$	3'193
721'00	$7'20 \cdot 10^{-1}$	6'491

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
20'82	$2'08 \cdot 10^{-2}$	0'261
28'26	$2'82 \cdot 10^{-2}$	0'308
36'23	$3'62 \cdot 10^{-2}$	0'364
45'70	$4'56 \cdot 10^{-2}$	0'417
58'17	$5'81 \cdot 10^{-2}$	0'473
76'36	$7'62 \cdot 10^{-2}$	0'528
89'12	$8'89 \cdot 10^{-2}$	0'530
116'43	$1'16 \cdot 10^{-1}$	0'584
149'97	$1'49 \cdot 10^{-1}$	0'641
194'00	$1'94 \cdot 10^{-1}$	0'722
276'72	$2'76 \cdot 10^{-1}$	0'807
356'50	$3'56 \cdot 10^{-1}$	0'923
459'51	$4'59 \cdot 10^{-1}$	1'151
508'36	$5'07 \cdot 10^{-1}$	1'153
650'27	$6'49 \cdot 10^{-1}$	1'534

TABLA XXXI

TABLA XXXII

## DATOS DE ADSORCION DE ARGON A 90K

S-1.1'88

S-II

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
20'46	$2'04 \cdot 10^{-2}$	0'361
27'26	$2'72 \cdot 10^{-2}$	0'430
34'83	$3'48 \cdot 10^{-2}$	0'477
43'07	$4'30 \cdot 10^{-2}$	0'557
53'50	$5'34 \cdot 10^{-2}$	0'636
68'45	$6'83 \cdot 10^{-2}$	0'709
84'64	$8'42 \cdot 10^{-2}$	0'746
107'50	$1'07 \cdot 10^{-1}$	0'778
116'06	$1'16 \cdot 10^{-1}$	0'824
147'86	$1'48 \cdot 10^{-1}$	0'844
192'68	$1'92 \cdot 10^{-1}$	0'908
247'36	$2'47 \cdot 10^{-1}$	0'987
273'86	$2'73 \cdot 10^{-1}$	1'033
317'38	$3'17 \cdot 10^{-1}$	1'128
328'92	$3'28 \cdot 10^{-1}$	1'170
356'28	$3'56 \cdot 10^{-1}$	1'207
456'32	$4'55 \cdot 10^{-1}$	1'395
582'25	$5'81 \cdot 10^{-1}$	1'721
743'43	$7'42 \cdot 10^{-1}$	2'278

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
12'65	$1'26 \cdot 10^{-2}$	0'268
17'07	$1'70 \cdot 10^{-2}$	0'309
17'35	$1'73 \cdot 10^{-2}$	0'312
22'86	$2'28 \cdot 10^{-2}$	0'329
23'80	$2'38 \cdot 10^{-2}$	0'332
29'57	$2'95 \cdot 10^{-2}$	0'379
31'18	$3'11 \cdot 10^{-2}$	0'384
38'24	$3'82 \cdot 10^{-2}$	0'453
40'13	$4'00 \cdot 10^{-2}$	0'460
41'36	$4'13 \cdot 10^{-2}$	0'470
53'01	$5'29 \cdot 10^{-2}$	0'511
60'94	$6'08 \cdot 10^{-2}$	0'567
83'54	$8'34 \cdot 10^{-2}$	0'616
113'15	$1'13 \cdot 10^{-1}$	0'704
146'36	$1'46 \cdot 10^{-1}$	0'746
158'20	$1'58 \cdot 10^{-1}$	0'784
175'62	$1'75 \cdot 10^{-1}$	0'812
199'76	$1'99 \cdot 10^{-1}$	0'847
206'65	$2'06 \cdot 10^{-1}$	0'864
208'61	$2'08 \cdot 10^{-1}$	0'866
222'29	$2'22 \cdot 10^{-1}$	0'882
278'30	$2'78 \cdot 10^{-1}$	0'991
292'82	$2'92 \cdot 10^{-1}$	1'008
327'50	$3'27 \cdot 10^{-1}$	1'074
362'39	$3'62 \cdot 10^{-1}$	1'173
386'88	$3'86 \cdot 10^{-1}$	1'219
389'93	$3'89 \cdot 10^{-1}$	1'241
430'78	$4'30 \cdot 10^{-1}$	1'315
540'80	$5'39 \cdot 10^{-1}$	1'545
572'85	$5'72 \cdot 10^{-1}$	1'668

TABLA XXXIII

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77K

A-I

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
10'33	$1'46 \cdot 10^{-2}$	0'250	297'87	$4'21 \cdot 10^{-1}$	0'893
13'79	$1'95 \cdot 10^{-2}$	0'303	364'76	$5'14 \cdot 10^{-1}$	1'110
17'57	$2'49 \cdot 10^{-2}$	0'349	479'97	$6'77 \cdot 10^{-1}$	1'459
22'50	$3'18 \cdot 10^{-2}$	0'381	614'19	$8'66 \cdot 10^{-1}$	2'230
29'12	$4'12 \cdot 10^{-2}$	0'414	729'28	1	11'160
29'70	$4'17 \cdot 10^{-2}$	0'418		Desorción	
39'42	$5'58 \cdot 10^{-2}$	0'444	693'58	$9'80 \cdot 10^{-1}$	6'036
41'29	$5'82 \cdot 10^{-2}$	0'450	590'24	$8'34 \cdot 10^{-1}$	3'285
54'74	$7'72 \cdot 10^{-2}$	0'478	468'93	$6'63 \cdot 10^{-1}$	2'059
60'37	$8'53 \cdot 10^{-2}$	0'495	379'36	$5'35 \cdot 10^{-1}$	1'496
71'75	$1'01 \cdot 10^{-1}$	0'511	293'00	$4'13 \cdot 10^{-1}$	1'091
78'39	$1'11 \cdot 10^{-1}$	0'523	253'27	$3'57 \cdot 10^{-1}$	0'932
84'42	$1'19 \cdot 10^{-1}$	0'530	184'36	$2'60 \cdot 10^{-1}$	0'666
95'06	$1'34 \cdot 10^{-1}$	0'549			
104'08	$1'47 \cdot 10^{-1}$	0'564			
111'59	$1'58 \cdot 10^{-1}$	0'572			
136'49	$1'93 \cdot 10^{-1}$	0'602			
146'64	$2'07 \cdot 10^{-1}$	0'616			
181'25	$2'56 \cdot 10^{-1}$	0'666			
185'82	$2'62 \cdot 10^{-1}$	0'669			
194'70	$2'75 \cdot 10^{-1}$	0'772			
243'34	$3'43 \cdot 10^{-1}$	0'772			

TABLA XXXIV

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77K

A-II

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
4'81	$6'80 \cdot 10^{-3}$	0'126	242'33	$3'44 \cdot 10^{-1}$	0'614
6'14	$8'70 \cdot 10^{-3}$	0'154	257'31	$3'64 \cdot 10^{-1}$	0'631
7'75	$1'10 \cdot 10^{-2}$	0'167	275'31	$3'95 \cdot 10^{-1}$	0'644
9'34	$1'32 \cdot 10^{-2}$	0'190	287'91	$4'14 \cdot 10^{-1}$	0'673
11'51	$1'63 \cdot 10^{-2}$	0'205	334'37	$4'72 \cdot 10^{-1}$	0'741
16'10	$2'30 \cdot 10^{-2}$	0'233	370'24	$5'33 \cdot 10^{-1}$	0'773
21'92	$3'10 \cdot 10^{-2}$	0'253	385'37	$5'48 \cdot 10^{-1}$	0'790
28'14	$4'00 \cdot 10^{-2}$	0'279	412'63	$5'82 \cdot 10^{-1}$	0'798
35'80	$5'10 \cdot 10^{-2}$	0'300	436'94	$6'19 \cdot 10^{-1}$	0'854
45'82	$6'50 \cdot 10^{-2}$	0'319	481'35	$6'93 \cdot 10^{-1}$	1'013
59'91	$8'55 \cdot 10^{-2}$	0'347	499'31	$7'10 \cdot 10^{-1}$	1'024
71'40	$1'02 \cdot 10^{-1}$	0'354	563'14	$7'98 \cdot 10^{-1}$	1'224
82'26	$1'17 \cdot 10^{-1}$	0'380	664'47	$9'39 \cdot 10^{-1}$	2'268
97'84	$1'40 \cdot 10^{-1}$	0'409	683'15	$9'68 \cdot 10^{-1}$	2'613
106'88	$1'51 \cdot 10^{-1}$	0'423	712'06	1	10'183
113'34	$1'61 \cdot 10^{-1}$	0'430		Desorción	
127'91	$1'82 \cdot 10^{-1}$	0'443			
137'26	$1'94 \cdot 10^{-1}$	0'462	706'06	1	3'953
147'16	$2'09 \cdot 10^{-1}$	0'474	620'28	$8'82 \cdot 10^{-1}$	1'759
160'15	$2'26 \cdot 10^{-1}$	0'479	556'90	$7'89 \cdot 10^{-1}$	1'511
162'54	$2'33 \cdot 10^{-1}$	0'504	494'68	$7'04 \cdot 10^{-1}$	1'174
176'65	$2'50 \cdot 10^{-1}$	0'514	435'15	$6'16 \cdot 10^{-1}$	1'019
187'68	$2'65 \cdot 10^{-1}$	0'518	401'51	$5'69 \cdot 10^{-1}$	0'962
188'76	$2'68 \cdot 10^{-1}$	0'532	383'33	$5'45 \cdot 10^{-1}$	0'861
208'24	$2'94 \cdot 10^{-1}$	0'563	342'24	$4'87 \cdot 10^{-1}$	0'722
225'41	$3'24 \cdot 10^{-1}$	0'568	260'99	$3'71 \cdot 10^{-1}$	0'631

TABLA XXXV

TABLA XXXVI

## DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 90K

A-I

A-II

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
36'21	$1'33 \cdot 10^{-2}$	0'172
49'21	$1'81 \cdot 10^{-2}$	0'226
57'84	$2'13 \cdot 10^{-2}$	0'238
66'52	$2'45 \cdot 10^{-2}$	0'277
80'72	$2'97 \cdot 10^{-2}$	0'297
87'61	$3'23 \cdot 10^{-2}$	0'300
107'51	$3'96 \cdot 10^{-2}$	0'347
116'74	$4'30 \cdot 10^{-2}$	0'350
142'00	$5'23 \cdot 10^{-2}$	0'396
190'43	$7'02 \cdot 10^{-2}$	0'456
214'49	$7'90 \cdot 10^{-2}$	0'490
301'74	$1'11 \cdot 10^{-1}$	0'553
402'14	$1'48 \cdot 10^{-1}$	0'661
531'38	$1'96 \cdot 10^{-1}$	0'802
715'61	$2'64 \cdot 10^{-1}$	0'965

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
32'16	$1'19 \cdot 10^{-2}$	0'119
41'64	$1'53 \cdot 10^{-2}$	0'153
51'89	$1'19 \cdot 10^{-2}$	0'182
71'74	$2'64 \cdot 10^{-2}$	0'207
92'98	$3'43 \cdot 10^{-2}$	0'227
94'24	$3'47 \cdot 10^{-2}$	0'233
122'00	$4'50 \cdot 10^{-2}$	0'262
159'34	$5'87 \cdot 10^{-2}$	0'291
177'13	$6'53 \cdot 10^{-2}$	0'296
229'76	$8'47 \cdot 10^{-2}$	0'341
306'18	$1'13 \cdot 10^{-1}$	0'374
416'58	$1'54 \cdot 10^{-1}$	0'430
543'79	$2'00 \cdot 10^{-1}$	0'523
732'92	$2'70 \cdot 10^{-1}$	0'616

TABLA XXXVII

DATOS DE ADSORCION DE ARGON A 77K

A-1

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
3'59	$1'92 \cdot 10^{-2}$	0'151	101'36	$5'42 \cdot 10^{-1}$	1'112
3'89	$2'08 \cdot 10^{-2}$	0'199	114'47	$6'12 \cdot 10^{-1}$	1'283
4'45	$2'38 \cdot 10^{-2}$	0'227	123'91	$6'63 \cdot 10^{-1}$	1'403
4'49	$2'40 \cdot 10^{-2}$	0'271	125'00	$6'68 \cdot 10^{-1}$	1'436
4'64	$2'48 \cdot 10^{-2}$	0'306	142'32	$7'61 \cdot 10^{-1}$	1'673
5'57	$2'98 \cdot 10^{-2}$	0'407	153'70	$8'22 \cdot 10^{-1}$	1'895
7'35	$3'93 \cdot 10^{-2}$	0'441	166'07	$8'88 \cdot 10^{-1}$	2'229
9'49	$5'05 \cdot 10^{-2}$	0'458	171'65	$9'18 \cdot 10^{-1}$	2'238
15'43	$8'25 \cdot 10^{-2}$	0'500	175'09	$9'36 \cdot 10^{-1}$	3'017
17'25	$9'22 \cdot 10^{-2}$	0'526	190'29	1	5'914
20'27	$1'08 \cdot 10^{-1}$	0'534		Desorción	
22'56	$1'21 \cdot 10^{-1}$	0'550	183'96	$9'84 \cdot 10^{-1}$	4'488
29'19	$1'56 \cdot 10^{-1}$	0'576	168'10	$9'00 \cdot 10^{-1}$	3'279
36'84	$1'97 \cdot 10^{-1}$	0'599	144'63	$9'73 \cdot 10^{-1}$	2'384
45'64	$2'44 \cdot 10^{-1}$	0'634	137'64	$7'36 \cdot 10^{-1}$	2'152
47'25	$2'53 \cdot 10^{-1}$	0'655	116'22	$6'22 \cdot 10^{-1}$	1'625
61'14	$3'27 \cdot 10^{-1}$	0'726	95'62	$5'11 \cdot 10^{-1}$	1'221
66'33	$3'55 \cdot 10^{-1}$	0'750	75'63	$4'04 \cdot 10^{-1}$	0'947
72'33	$3'87 \cdot 10^{-1}$	0'778	56'53	$3'02 \cdot 10^{-1}$	0'680
81'10	$4'34 \cdot 10^{-1}$	0'871			
90'13	$4'82 \cdot 10^{-1}$	0'968			
97'83	$5'23 \cdot 10^{-1}$	1'049			

TABLA XXXVIII

DATOS DE ADSORCION DE ARGON A 77K

A-II

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
3'89	$1'94 \cdot 10^{-2}$	0'164	131'77	$6'57 \cdot 10^{-1}$	0'892
4'76	$2'37 \cdot 10^{-2}$	0'198	154'48	$7'70 \cdot 10^{-1}$	1'118
5'64	$2'81 \cdot 10^{-2}$	0'224	161'76	$8'06 \cdot 10^{-1}$	1'158
8'32	$4'15 \cdot 10^{-2}$	0'254	177'67	$8'55 \cdot 10^{-1}$	1'531
10'98	$5'47 \cdot 10^{-2}$	0'271	181'38	$9'04 \cdot 10^{-1}$	1'578
14'52	$7'23 \cdot 10^{-2}$	0'307	191'66	$9'55 \cdot 10^{-1}$	2'378
18'51	$9'22 \cdot 10^{-2}$	0'330	200'71	1	4'556
22'83	$1'14 \cdot 10^{-1}$	0'365		Desorción	
30'83	$1'54 \cdot 10^{-1}$	0'391	185'34	$9'24 \cdot 10^{-1}$	2'965
39'52	$1'97 \cdot 10^{-1}$	0'430	172'31	$8'59 \cdot 10^{-1}$	2'010
49'79	$2'48 \cdot 10^{-1}$	0'474	149'31	$7'44 \cdot 10^{-1}$	1'331
62'70	$3'12 \cdot 10^{-1}$	0'527	133'90	$6'67 \cdot 10^{-1}$	1'072
65'87	$3'28 \cdot 10^{-1}$	0'550	110'30	$5'50 \cdot 10^{-1}$	0'897
71'21	$3'55 \cdot 10^{-1}$	0'572	89'04	$4'44 \cdot 10^{-1}$	0'738
79'85	$3'98 \cdot 10^{-1}$	0'601	70'54	$3'52 \cdot 10^{-1}$	0'595
84'45	$4'20 \cdot 10^{-1}$	0'631	52'38	$2'61 \cdot 10^{-1}$	0'494
91'17	$4'54 \cdot 10^{-1}$	0'682			
96'13	$4'64 \cdot 10^{-1}$	0'698			
101'55	$5'06 \cdot 10^{-1}$	0'714			
106'05	$5'28 \cdot 10^{-1}$	0'740			
122'40	$6'10 \cdot 10^{-1}$	0'846			
126'71	$6'31 \cdot 10^{-1}$	0'864			



TABLA XXXIX

TABLA XL

## DATOS DE ADSORCION DE ARGON A 90K

A-I			A-II		
$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
12'33	$1'23 \cdot 10^{-2}$	0'108	16'92	$1'69 \cdot 10^{-2}$	0'129
17'02	$1'70 \cdot 10^{-2}$	0'135	23'08	$2'30 \cdot 10^{-2}$	0'154
22'15	$2'21 \cdot 10^{-2}$	0'177	29'82	$2'98 \cdot 10^{-2}$	0'181
28'55	$2'85 \cdot 10^{-2}$	0'206	37'94	$3'79 \cdot 10^{-2}$	0'212
36'77	$3'67 \cdot 10^{-2}$	0'261	48'63	$4'85 \cdot 10^{-2}$	0'243
42'86	$4'28 \cdot 10^{-2}$	0'330	54'19	$5'41 \cdot 10^{-2}$	0'256
59'16	$5'90 \cdot 10^{-2}$	0'419	68'77	$6'56 \cdot 10^{-2}$	0'270
78'19	$7'18 \cdot 10^{-2}$	0'481	74'73	$7'46 \cdot 10^{-2}$	0'292
103'11	$1'03 \cdot 10^{-1}$	0'520	90'51	$9'03 \cdot 10^{-2}$	0'320
188'01	$1'88 \cdot 10^{-1}$	0'600	97'72	$9'75 \cdot 10^{-2}$	0'329
250'10	$2'50 \cdot 10^{-1}$	0'694	118'25	$1'18 \cdot 10^{-1}$	0'356
330'11	$3'30 \cdot 10^{-1}$	0'816	152'92	$1'53 \cdot 10^{-1}$	0'374
440'20	$4'39 \cdot 10^{-1}$	0'993	194'69	$1'94 \cdot 10^{-1}$	0'439
467'26	$5'16 \cdot 10^{-1}$	1'157	198'78	$1'98 \cdot 10^{-1}$	0'449
619'31	$6'18 \cdot 10^{-1}$	1'474	236'60	$2'36 \cdot 10^{-1}$	0'471
			255'45	$2'55 \cdot 10^{-1}$	0'494
			266'36	$2'66 \cdot 10^{-1}$	0'502
			309'02	$3'08 \cdot 10^{-1}$	0'539
			330'78	$3'30 \cdot 10^{-1}$	0'549
			399'56	$3'99 \cdot 10^{-1}$	0'621
			429'99	$4'29 \cdot 10^{-1}$	0'629
			517'82	$5'17 \cdot 10^{-1}$	0'743
			570'57	$5'70 \cdot 10^{-1}$	0'781
			682'73	$6'81 \cdot 10^{-1}$	0'980

TABLA XLI

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE ADSORCION DE NITROGENO A 90 Y 77K  
GRAFITO PIROLITICO

$\theta$ (BET)	$\overline{\Delta H}^*$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}^{**}$ (Cal/grado. mol)
0'69	1688'61	-8'2562
0'72	1173'88	-2'899
0'75	531'07	3'6720
0'78	681'46	1'0632
0'81	584'14	1'6105
0'84	370'40	3'5629
0'88	0	7'2497
0'91	-692'10	14'5175
0'94	-664'81	13'7235
0'97	-483'67	11'0241
1'00	-613'55	12'3013
1'03	-404'80	9'2760
1'06	-356'01	8'3358
1'09	-309'96	7'6028
1'13	-332'42	7'6092
1'16	-309'52	7'1514
1'19	-279'60	6'6703
1'22	-272'53	6'4532
1'25	-266'31	6'2546
1'28	-270'07	6'1454
1'31	-246'65	5'7542
1'34	-275'60	5'9610
1'38	-293'99	6'0568
1'41	-275'23	5'7536

$$*\overline{\Delta H} = Q_{st} = (H'_1 - \overline{H}_s)$$

$$**\overline{\Delta S} = (\overline{S}_s - S'_1)$$

TABLA XLII

TABLA XLIII

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE ADSORCION DE NITROGENO A 90 Y 77K

P-I

M-I

$\theta$ (BET)	$\overline{\Delta H}^*$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}^{**}$ (Cal/grado. mol)	$\theta$ (BET)	$\overline{\Delta H}^*$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}^{**}$ (Cal/grado. mol)
0'34	446'35	2'7200	0'42	534'46	1'3246
0'38	421'61	2'9021	0'46	525'02	1'2102
0'41	446'35	2'4547	0'50	551'27	0'6609
0'44	361'63	3'3139	0'54	652'87	-0'7543
0'47	288'82	4'0441	0'58	562'34	0'1535
0'50	216'55	4'6991	0'63	446'35	1'2126
0'53	228'58	4'3003	0'67	392'64	1'5932
0'56	245'64	3'9329	0'71	316'69	2'2101
0'59	224'13	4'0083	0'75	288'82	2'2304
0'63	200'71	4'0695	0'79	30'16	4'8444
0'66	181'73	4'0994	0'81	0	5'1262
0'69	261'64	2'9690	0'83	-104'92	6'1856
0'72	310'27	2'2468	0'88	-240'74	7'4647
0'75	406'61	0'8271	0'92	-288'82	7'7833
0'78	472'25	-0'3680	0'96	-302'11	7'6721
0'81	562'34	-1'5655	1'00	-262'45	6'9608
0'84	446'35	-0'5330	1'04	-312'84	7'3409
0'88	310'69	0'7306	1'08	-341'43	7'5177
0'91	268'47	1'0128	1'13	-326'48	7'1752
0'94	185'31	1'8206	1'17	-361'63	7'4224
1'00	58'73	3'0644	1'21	-338'49	6'9501
1'03	0	3'5912	1'25	-356'44	7'1164
1'06	-37'75	3'9155	1'29	-344'12	6'8556
1'09	-72'61	4'2568	1'33	-326'14	6'5225
1'13	-99'35	4'5089	1'38	-303'18	6'1533
1'16	-112'43	4'5890	1'42	-295'31	5'9532
1'19	-129'66	4'7171	1'46	-298'19	5'9163
1'22	-155'30	4'9406			
1'25	-180'54	5'1810			
1'28	-199'82	5'3560			
1'31	-226'61	5'6152			
1'34	-238'45	5'6999			
1'38	-257'59	5'8666			
1'41	-276'66	6'0424			
1'44	-334'65	6'6509			
1'47	-405'90	7'4158			
1'50	-440'11	7'7529			
1'53	-491'29	8'2875			
1'56	-517'40	8'5363			
1'59	-543'61	8'7951			
1'63	-532'46	8'6319			
1'66	-537'40	8'6480			
1'69	-537'03	8'6059			
1'72	-530'67	8'5054			

\*  $\overline{\Delta H} = Q_{st} = (H_1' - \overline{H}_s)$

\*\*  $\overline{\Delta S} = (\overline{S}_s - S_1')$

TABLA XLIV

TABLA XLV

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE ADSORCION DE NITROGENO A 90 Y 77K

M-II

GRAFITO S

$\theta$ (BET)	$\overline{\Delta H}^*$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}^{**}$ (Cal/grado. mol)	$\theta$ (BET)	$\overline{\Delta H}^*$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}^{**}$ (Cal/grado. mol)
0'33	228'58	5'6842	0'81	146'99	5'7770
0'36	189'18	5'7701	0'85	265'48	4'1550
0'40	220'91	5'1343	0'89	383'43	2'4612
0'43	144'00	5'7882	0'93	392'64	2'0361
0'47	169'69	5'2122	0'97	763'04	-3'4517
0'50	207'61	4'5332	1'01	605'51	-2'2245
0'53	260'23	3'6108	1'05	269'84	1'3013
0'57	232'62	3'7322	1'09	0	4'1466
0'60	239'68	3'4614	1'13	-16'5542	4'2061
0'63	235'11	3'2612	1'17	-104'92	5'0743
0'67	240'74	3'0535	1'21	-175'97	5'7215
0'70	236'80	2'9007	1'26	-189'18	5'7399
0'73	180'87	3'3949	1'30	-222'08	5'9897
0'77	200'71	3'0082	1'34	-171'46	5'3315
0'80	238'95	2'3216	1'38	-287'02	6'5054
0'83	251'58	1'9332	1'42	-284'08	6'3803
0'87	240'26	1'8754	1'46	-281'40	6'2614
0'90	68'11	3'8232	1'50	-277'79	6'1272
0'93	0	5'1032	1'54	-267'25	5'9558
0'97	217'77	6'5007	1'62	-245'64	5'5612
1'00	239'15	6'6249			
1'03	312'84	7'3355			
1'06	336'56	7'4949			
1'10	384'25	7'9356			
1'13	419'17	8'2432			
1'17	467'73	8'7111			
1'20	482'85	8'7943			
1'23	542'81	9'4164			
1'27	578'61	9'7431			
1'30	599'88	9'9010			
1'33	654'30	10'4403			
1'37	685'56	10'7454			
1'40	704'39	10'9781			
1'43	721'88	11'0456			
1'47	743'12	11'2343			
1'50	748'46	11'2464			
1'53	758'29	11'3252			
1'57	763'04	11'3403			
1'60	767'62	11'3563			
1'63	772'03	11'3725			
1'67	776'33	11'3933			
1'70	789'25	11'5239			
1'73	804'02	11'6717			
1'77	814'25	11'7820			
1'80	824'16	11'8701			

\*  $\overline{\Delta H} = Q_{st} = (H'_1 - \overline{H}_s)$

\*\*  $\overline{\Delta S} = (\overline{S}_s - S'_1)$

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE ADSORCION DE NITROGENO A 90 Y 77K

S-1.2'4

$\theta$ (BET)	$\overline{\Delta H}^*$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}^{**}$ (Cal/grado. mol)	$\theta$ (BET)	$\overline{\Delta H}^*$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}^{**}$ (Cal/grado. mol)
0'35	1008'69	-2'0475	0'80	446'35	0'0385
0'37	867'96	-0'6749	0'82	396'30	0'4750
0'38	763'04	0'3167	0'83	375'30	0'6177
0'40	932'73	-1'8729	0'85	312'75	1'2468
0'42	991'61	-2'7917	0'86	279'87	1'5078
0'43	1039'70	-3'5601	0'88	240'26	1'8679
0'45	1008'69	-3'4243	0'89	225'45	1'9264
0'46	983'95	3'3463	0'91	224'13	1'8301
0'48	963'75	-3'2904	0'92	200'71	1'9831
0'49	988'49	-3'7960	0'94	190'27	2'0060
0'51	932'74	-3'2533	0'95	177'94	2'0176
0'52	920'57	-3'2518	0'97	167'11	2'0226
0'54	910'04	-3'2631	0'98	159'82	2'0213
0'55	900'83	-3'2813	1	151'04	2'0142
0'57	892'70	-3'3001	1'02	131'38	2'1883
0'58	822'56	-2'6345	1'03	169'69	1'6696
0'60	819'51	-2'7006	1'05	99'24	2'3722
0'62	816'75	-2'7701	1'06	101'30	2'2622
0'63	763'04	-2'2654	1'08	97'92	2'2315
0'65	763'04	-2'3506	1'09	82'45	2'3416
0'66	740'80	-2'2333	1'11	87'30	2'2120
0'68	763'04	-2'6014	1'12	81'99	2'2070
0'69	743'21	-2'4916	1'14	84'72	2'1061
0'71	744'54	-2'6415	1'15	56'20	2'3757
0'72	694'22	-2'1832	1'17	69'13	2'1520
0'74	637'09	-1'6743	1'18	62'10	2'1703
0'75	616'05	-1'5663	1'20	51'21	2'2518
0'77	547'56	-0'9144	1'22	45'31	2'2709
0'78	497'56	-0'4362	1'23	48'35	2'1764

\*  $\overline{\Delta H} = Q_{st} = (H_1' - \overline{H}_s)$

\*\*  $\overline{\Delta S} = (\overline{S}_s - S_1')$

TABLA XLVII

TABLA XLVIII

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE ADSORCION DE NITROGENO A 90 Y 77K

S-I.1'88

S-II

$\theta$ (BET)	$\overline{\Delta H}^*$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}^{**}$ (Cal/grado. mol)
0'52	611'04	1'6420
0'53	562'33	2'1011
0'56	647'06	0'7986
0'59	658'12	0'4665
0'61	716'19	-0'4556
0'64	681'46	-0'3137
0'67	763'04	-1'5034
0'69	696'30	-0'8909
0'72	652'25	-0'5224
0'75	706'57	-1'3463
0'77	763'41	-2'2642
0'80	851'15	-3'5740
0'82	1034'79	-6'0246
0'85	1084'64	-6'8928
0'88	1209'39	-8'6396
0'91	1292'51	-9'9608
0'93	1265'86	-9'8378
0'96	1242'26	-9'8244
0'99	1153'64	-9'0879
1'01	1011'97	-7'6883
1'04	949'17	-7'1283
1'07	901'20	-6'7550
1'09	794'95	-5'7229
1'12	667'26	-4'3981
1'15	562'34	-3'3219
1'17	517'40	-2'9077
1'20	491'29	-2'6990
1'23	398'71	-1'7493
1'25	386'83	-1'6925
1'28	281'74	-0'5913
1'31	217'54	0'0445

$\theta$ (BET)	$\overline{\Delta H}^*$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}^{**}$ (Cal/grado. mol)
0'62	763'04	-1'3664
0'63	763'04	-1'5034
0'65	728'09	-1'1806
0'66	730'18	-1'3280
0'68	732'03	-1'4654
0'69	763'04	-1'9730
0'71	816'75	-2'7679
0'72	863'19	-3'4640
0'74	918'98	-4'3645
0'75	912'90	-4'3707
0'77	841'71	-3'6860
0'78	871'41	-4'2112
0'80	900'83	-4'6581
0'81	874'01	-4'5015
0'83	836'95	-4'1961
0'84	776'72	-3'6282
0'86	814'25	-4'2094
0'87	786'72	-4'0348
0'89	763'04	-3'8950
0'90	681'46	-3'0678
0'92	639'01	-2'6895
0'93	536'88	-1'6451
0'95	479'21	-1'0904
0'96	428'74	-0'6119
0'98	396'30	-0'3305
0'99	333'25	0'2939
1'01	327'23	0'2737
1'02	264'79	0'8969
1'04	234'76	1'1497
1'05	209'21	1'3686
1'07	169'69	1'7445
1'08	111'57	2'3288
1'10	51'81	3'4736
1'11	0	3'1508
1'13	-23'67	3'6254
1'14	-34'22	3'6787
1'16	-66'07	3'9908
1'17	-64'15	3'9089
1'19	-77'74	4'0107
1'20	-80'83	3'9972
1'22	-79'02	3'9303
1'23	-77'28	3'8654
1'25	-66'16	3'6902
1'26	-69'26	3'6794
1'28	-63'18	3'5610
1'29	-71'05	3'6234
1'31	-64'90	3'4980
1'32	-75'95	3'5809

\*  $\overline{\Delta H} = Q_{st} = (H'_1 - \overline{H}_s)$

\*\*  $\overline{\Delta S} = (\overline{S}_s - S'_1)$

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE ADSORCION DE NITROGENO A 90 Y 77K

A-I

$\theta$ (BET)	$\overline{\Delta H}^*$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}^{**}$ (Cal/grado. mol)	$\theta$ (BET)	$\overline{\Delta H}^*$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}^{**}$ (Cal/grado. mol)
0'43	546'50	1'4278	0'96	-297'03	7'6278
0'44	562'34	1'0864	0'97	-335'19	7'9653
0'46	548'31	1'1641	0'99	-384'49	8'4462
0'48	576'01	0'7817	1'01	-416'84	8'7411
0'50	587'94	0'5074	1'03	-446'35	9'0066
0'51	502'82	1'3848	1'04	-496'51	9'5180
0'53	517'40	1'0948	1'06	-514'36	9'6718
0'55	530'42	0'8297	1'08	-517'40	9'6480
0'56	542'14	0'5862	1'09	-539'16	9'8335
0'58	505'87	0'8813	1'11	-550'37	9'9035
0'60	517'40	0'6515	1'13	-585'42	10'2527
0'61	486'39	0'8988	1'15	-602'78	10'3934
0'63	421'61	1'5253	1'16	-619'01	10'5229
0'65	399'50	1'6824	1'18	-626'61	10'5600
0'67	379'61	1'8186	1'20	-632'97	10'5900
0'69	345'29	2'0406	1'21	-639'07	10'6244
0'70	323'38	2'1722	1'23	-655'56	10'7725
0'72	279'37	2'5552	1'25	-664'98	10'8321
0'74	259'04	2'6484	1'26	-666'70	10'8169
0'75	220'91	2'9475	1'28	-662'32	10'7244
0'77	172'36	3'3980	1'30	-654'88	10'5988
0'79	162'18	3'3990	1'32	-650'27	10'5161
0'80	153'14	3'3934	1'33	-655'27	10'5404
0'82	145'06	3'3825	1'35	-638'96	10'3186
0'84	79'61	3'9898	1'37	-634'76	10'2400
0'85	0	5'2104	1'40	-623'65	10'0601
0'87	-22'24	4'8608	1'44	-602'74	9'7522
0'89	-127'16	6'0253	1'47	-598'27	9'6209
0'91	-178'91	6'5202	1'50	-626'84	9'8593
0'92	-231'15	7'0049	1'54	-633'67	9'8761
0'94	-265'5	7'3310	1'57	-623'63	9'6912
			1'61	-603'69	9'4068
			1'64	-596'82	9'2694
			1'68	-593'69	9'1901
			1'71	-584'37	9'0358
			1'74	-585'51	9'0129
			1'77	-582'78	8'9409

\*  $\overline{\Delta H} = Q_{st} = (H'_1 - \overline{H}_s)$

\*\*  $\overline{\Delta S} = (\overline{S}_s - S'_1)$

TABLA L

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE ADSORCION DE NITROGENO A 90 Y 77K

A-II

$\theta$ (BET)	$\overline{\Delta H}$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}$ (Cal/grado. mol)	$\theta$ (BET)	$\overline{\Delta H}$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}$ (Cal/grado. mol)
0'28	517'40	3'0431	0'85	134'54	2'8378
0'30	562'33	2'3853	0'87	19'14	4'4550
0'32	616'04	1'6420	0'90	26'96	4'1306
0'34	625'26	1'4027	0'92	0	3'7159
0'37	633'38	1'1843	0'94	-62'47	4'6419
0'39	542'14	1'9631	0'96	-74'41	4'6892
0'41	417'76	3'2362	0'99	-84'72	4'7087
0'44	497'56	2'0592	1'01	-132'79	4'1644
0'46	491'29	1'8749	1'03	-140'18	5'1714
0'48	509'27	1'5224	1'06	-177'59	5'5285
0'51	517'40	1'0948	1'08	-174'18	5'3954
0'53	462'19	1'5295	1'10	-189'50	5'4985
0'55	474'22	1'1307	1'13	-202'66	5'6691
0'57	396'30	1'8518	1'15	-215'73	5'6519
0'60	379'61	1'8186	1'17	-223'40	5'6765
0'62	337'66	2'0874	1'19	-234'90	5'7454
0'64	296'85	2'4667	1'22	-245'64	5'8076
0'67	268'82	2'6050	1'24	-250'66	5'7987
0'69	288'82	2'2240	1'26	-250'22	5'8512
0'71	205'68	2'1117	1'29	-259'22	5'8987
0'73	270'62	2'0638	1'31	-273'05	5'8820
0'76	187'52	2'8627	1'33	-280'14	5'9031
0'78	161'39	3'0360	1'36	-291'18	5'9775
0'80	187'03	2'5791	1'38	-295'06	5'9737
0'83	146'99	2'8688	1'40	-295'56	5'9334
			1'43	-301'29	5'9449

\*  $\overline{\Delta H} = Q_{st} = (H_1' - \overline{H}_s)$

\*\*  $\overline{\Delta S} = (\overline{S}_s - S_1')$



CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE ADSORCION DE ARGON A 90 Y 77K

GRAFITO PIROLITICO

$\theta$	$\overline{\Delta H}$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}$ (Cal/grado. mol)	$\theta$	$\overline{\Delta H}$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}$ (Cal/grado. mol)
0'78	1008'69	-2'4907	1'87	-85'58	2'9080
0'84	932'74	-2'3161	1'93	-75'01	2'7029
0'90	593'35	0'3800	1'99	-65'55	2'5107
0'96	593'35	-0'9969	2'05	-69'42	2'4819
1'02	213'73	2'5245	2'11	-84'26	2'5660
1'08	0	4'3399	2'17	-86'72	2'5159
1'14	-245'65	6'7790	2'23	-78'27	2'3474
1'20	-357'22	7'7331	2'29	-75'58	2'2457
1'27	-424'55	8'2318	2'35	-83'12	2'2601
1'33	-407'03	7'8164	2'41	-75'26	2'0964
1'39	-388'75	7'3912	2'47	-72'93	2'0060
1'45	-339'87	6'6488	2'53	-61'30	1'8057
1'51	-289'64	5'9097	2'59	-55'05	1'6760
1'57	-235'86	5'1287	2'65	-53'71	1'6108
1'63	-183'90	4'4161	2'71	-43'52	1'4326
1'69	-143'79	3'8938	2'77	-34'14	1'2810
1'75	-115'18	3'4212	2'83	-24'93	1'1171
1'81	-81'58	2'9487	2'89	-40'63	1'2613

\*  $\overline{\Delta H} = Q_{st} = (H'_1 - \overline{H}_s)$

\*\*  $\overline{\Delta S} = (\overline{S}_s - S'_1)$

TABLA LII

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE ADSORCION DE ARGON A 90 Y 77K

P-1

$\theta$ (BET)	$\overline{\Delta H}$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}$ (Cal/grado. mol)	$\theta$ (BET)	$\overline{\Delta H}$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}$ (Cal/grado. mol)
0'74	1996'63	-16'0438	1'72	-767'92	11'4860
0'77	1526'08	-10'9058	1'75	-696'88	10'5693
0'81	1325'38	-8'7593	1'82	-663'40	10'0388
0'84	1051'86	-5'8016	1'89	-639'08	9'6430
0'88	667'26	-1'6443	1'96	-602'64	9'1135
0'91	460'93	0'5747	2'04	-562'34	8'5359
0'95	279'37	2'5552	2'11	-525'58	8'0057
0'98	0	4'5255	2'18	-491'91	7'5168
1'02	-209'55	7'8492	2'25	-464'79	7'1069
1'05	-368'09	9'4252	2'32	-436'08	6'6851
1'09	-441'45	10'0448	2'39	-414'96	6'3525
1'12	-551'27	11'1355	2'46	-399'99	6'1044
1'16	-635'75	11'9066	2'53	-382'56	5'8322
1'19	-690'11	12'2835	2'60	-355'48	5'4579
1'23	-736'51	12'6513	2'67	-357'60	5'4186
1'26	-881'53	14'1684	2'74	-346'56	5'2232
1'30	-932'74	14'5639	2'81	-332'53	4'9992
1'33	-920'57	14'2699	2'88	-319'26	4'7859
1'37	-892'70	13'8134	2'95	-311'68	4'6468
1'40	-900'83	13'7665	3'02	-294'75	4'3879
1'44	-927'65	13'9991	3'09	-283'74	4'2142
1'47	-918'35	13'7716	3'16	-288'82	4'2203
1'51	-912'03	13'6132	3'23	-242'93	3'7648
1'54	-899'48	13'3894	3'30	-233'44	3'4930
1'58	-877'55	13'0703	3'33	-223'23	3'3486
1'61	-857'65	12'7661	3'37	-218'21	3'2775
1'65	-828'20	12'3399	3'40	-213'24	3'2072
1'68	-800'79	11'9411			

\*  $\overline{\Delta H} = Q_{st} = (H'_1 - \overline{H}_s)$

\*\*  $\overline{\Delta S} = (\overline{S}_s - S'_1)$

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE ADSORCION DE ARGON A 90 Y 77K

M-I

$\theta_{(BET)}$	$\overline{\Delta H}$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}$ (Cal/grado. mol)	$\theta_{(BET)}$	$\overline{\Delta H}$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}$ (Cal/grado. mol)
0'85	647'06	-1'8359			
0'89	446'35	0'1964	2	-127'05	2'9120
0'94	350'56	1'0722	2'04	-124'55	2'8441
0'98	486'39	-0'9232	2'09	-105'93	2'5762
1'02	361'63	0'1174	2'13	-109'39	2'5844
1'06	0	3'9406	2'17	-102'00	2'4546
1'11	-104'92	4'9357	2'21	-85'3	2'2223
1'15	-151'04	5'2025	2'26	-78'66	2'1001
1'19	-254'66	6'2162	2'30	-72'29	1'9809
1'23	-288'82	6'4057	2'34	-66'16	1'8732
1'28	-398'95	7'4646	2'38	-60'53	1'7729
1'32	-373'74	7'0232	2'43	-55'05	1'6811
1'36	-359'45	6'7211	2'47	-40'53	1'4600
1'40	-334'90	6'3215	2'51	-35'51	1'3809
1'45	-216'86	4'7316	2'55	-21'89	1'1832
1'49	-282'61	5'4814			
1'53	-255'76	5'0708			
1'57	-229'57	4'6615			
1'62	-220'71	4'2409			
1'66	-194'57	4'1120			
1'70	-192'81	3'9127			
1'75	-176'79	3'7932			
1'79	-162'00	3'5694			
1'83	-157'53	3'4656			
1'87	-142'24	3'2345			
1'91	-139'24	3'1539			
1'96	-130'33	3'0021			

\*  $\overline{\Delta H} = Q_{st} = (H_1' - \overline{H}_s)$

\*\*  $\overline{\Delta S} = (\overline{S}_s - S_1')$

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE ADSORCION DE ARGON A 90 Y 77K

M-II

$\theta$ (BET)	$\overline{\Delta H}$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}$ (Cal/grado. mol)	$\theta$ (BET)	$\overline{\Delta H}$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}$ (Cal/grado. mol)
0'49	358'24	2'18	1'75	-301'45	5'1658
0'56	470'55	0'4506	1'82	-303'43	5'1027
0'63	471'09	0'1261	1'89	-304'63	5'0354
0'70	530'42	-0'9901	1'96	-309'65	5'0185
0'77	457'41	-0'5029	2'03	-310'79	4'9597
0'84	421'61	-0'4842	2'11	-316'69	4'9728
0'91	340'03	-0'0894	2'18	-316'69	4'9117
0'95	299'35	0'3491	2'25	-330'17	5'0117
0'98	237'46	0'9137	2'36	-335'06	5'0177
1'01	164'61	1'5793	2'39	-365'86	5'3595
1'05	84'26	2'3637	2'46	-343'25	5'0245
1'12	98'63	1'8462	2'55	-351'02	5'0744
1'16	-128'28	4'4090	2'60	-349'32	5'0112
1'19	-184'81	4'9490	2'67	-353'17	5'0190
1'26	-198'89	4'9414	2'74	-365'01	5'1162
1'30	-220'53	5'0781	2'81	-373'04	5'1716
1'33	-239'24	5'2125	2'88	-376'11	5'1759
1'37	-253'21	5'2692	2'95	-370'91	5'0856
1'40	-256'56	5'2325	3'02	-339'66	4'7114
1'48	-255'76	5'0712	3'05	-362'86	4'9529
1'54	-261'48	5'0161			
1'61	-272'46	5'0260			
1'68	-294'89	5'1819			

\*  $\overline{\Delta H} = Q_{st} = (H_1' - \overline{H}_s)$

\*\*  $\overline{\Delta S} = (\overline{S}_s - S_1')$

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE ADSORCION DE ARGON A 90 Y 77K

GRAFITO S

$\theta$ (BET)	$\overline{\Delta H}$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}$ (Cal/grado. mol)	$\theta$ (BET)	$\overline{\Delta H}$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}$ (Cal/grado. mol)
0'71	1254'33	-5'2170	1'73	0	1'9912
0'74	910'04	-1'8862	1'77	0	1'9483
0'78	517'40	2'0284	1'80	0	1'8960
0'81	288'82	4'0441	1'84	0	1'8451
0'85	388'40	2'2381	1'87	0	1'8201
0'88	331'47	2'2718	1'91	0	1'7711
0'92	404'80	0'9367	1'94	0	1'7422
0'95	479'21	-0'4220	1'98	0	1'6997
0'99	261'95	1'9893	2'01	0	1'6765
1'02	361'63	0'1170	2'05	0	1'6308
1'06	389'89	-0'4569	2'12	0	1'5210
1'10	350'57	-0'3117	2'19	0	1'3769
1'13	287'33	0'1628	2'26	0	1'2425
1'17	211'77	0'8466	2'33	0	1'1696
1'20	161'39	1'2165	2'40	0	1'1166
1'24	100'15	1'8079	2'47	0	1'0718
1'27	0	2'7537	2'54	0	1'0147
1'31	0	2'5692	2'61	0	0'9592
1'34	0	2'4935	2'69	0	0'9021
1'38	0	2'4385	2'76	0	0'8557
1'41	0	2'3458	2'83	0	0'8104
1'45	0	2'2947	2'90	0	0'7807
1'48	0	2'2326	2'97	0	0'7515
1'52	0	2'2022	3'04	0	0'7227
1'55	0	2'1724	3'11	0	0'6887
1'59	0	2'1371	3'18	0	0'6664
1'63	0	2'0854	3'25	0	0'6525
1'66	0	2'0572	3'32	0	0'6388
1'70	0	2'0294	3'39	0	0'6251

\*  $\overline{\Delta H} = Q_{st} = (H'_1 - \overline{H}_s)$

\*\*  $\overline{\Delta S} = (\overline{S}_s - S'_1)$

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE ADSORCION DE ARGON A 90 Y 77K

S-1.2'4

$\theta$ (BET)	$\overline{\Delta H}$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}$ (Cal/grado. mol)	$\theta$ (BET)	$\overline{\Delta H}$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}$ (Cal/grado. mol)
0'44	562'34	1'0864	1'40	42'18	1'7255
0'48	497'56	1'6159	1'43	32'38	1'7532
0'51	446'35	2'0154	1'46	31'23	1'7043
0'54	534'46	0'8703	1'49	28'78	1'5646
0'57	486'39	1'2662	1'56	27'70	1'5019
0'60	562'34	0'2854	1'59	20'20	1'5424
0'63	584'14	-0'2107	1'62	19'60	1'4832
0'67	601'66	-0'6309	1'65	25'31	1'3514
0'70	616'05	-0'9822	1'68	36'90	1'1506
0'73	628'08	-1'3032	1'71	42'00	1'0456
0'76	681'46	-2'1353	1'75	46'85	0'9401
0'79	725'72	-2'8406	1'78	51'75	0'8455
0'83	633'38	-2'0172	1'81	50'43	0'8164
0'86	542'14	-1'2335	1'84	54'78	0'7114
0'89	381'19	0'2932	1'87	53'71	0'6803
0'92	399'50	-0'1377	1'90	47'30	0'7232
0'95	223'40	1'6908	1'94	41'16	0'7489
0'98	176'51	2'0187	1'97	40'40	0'7212
1'02	204'44	1'5355	2'00	39'67	0'6943
1'05	108'37	2'4407	2'03	24'20	0'8391
1'08	98'65	2'3763	2'06	28'60	0'7476
1'11	110'20	2'8662	2'09	23'47	0'7395
1'14	42'08	2'7354	2'13	18'50	0'8163
1'17	51'81	2'4609	2'16	27'41	0'6346
1'21	46'36	2'3001	2'19	18'05	0'7768
1'24	55'99	2'1125	2'22	17'83	0'7414
1'27	21'17	2'4219	2'25	13'24	0'7306
1'30	59'52	1'8364	2'29	13'13	0'7643
1'33	46'85	1'8701	2'32	8'70	0'8108
1'37	35'51	1'9006	2'35	8'63	0'7964
			2'38	12'88	0'7356

\*  $\overline{\Delta H} = Q_{st} = (H'_1 - \overline{H}_s)$

\*\*  $\overline{\Delta S} = (\overline{S}_s - S'_1)$

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE ADSORCION DE ARGON A 90 Y 77K

S-1.1'88

$\theta$ (BET)	$\overline{\Delta H}$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}$ (Cal/grado. mol)	$\theta$ (BET)	$\overline{\Delta H}$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}$ (Cal/grado. mol)
0'67	619'25	-0'6226	1'64	87'90	0'7009
0'70	706'58	-1'7895	1'67	90'17	0'6075
0'73	719'86	-2'0389	1'70	75'09	0'7308
0'76	701'30	-1'9107	1'73	85'19	0'5543
0'79	743'90	-2'5659	1'76	82'45	0'5222
0'82	763'04	-2'8803	1'79	126'94	-0'0518
0'85	68'46	-1'1338	1'82	104'29	0'1415
0'88	567'83	-0'9328	1'85	119'42	-0'0829
0'91	612'38	-1'6514	1'88	127'16	-0'2238
0'94	763'04	-3'6857	1'91	131'38	-0'3064
0'97	772'66	-4'2793	1'94	138'55	-0'4385
1'00	771'23	-4'5819	1'97	140'30	-0'4921
1'03	625'26	-3'1712	2'00	134'08	-0'4501
1'06	621'00	-3'3370	2'03	126'23	-0'3862
1'09	593'35	-3'1791	2'06	118'61	-0'3297
1'12	660'64	-4'0856	2'09	113'01	-0'2886
1'15	527'93	-2'7593	2'12	107'57	-0'2540
1'18	507'87	-2'7173	2'15	104'40	-0'2409
1'21	470'84	-2'4720	2'18	103'19	-0'2495
1'24	435'82	-2'1612	2'21	107'48	-0'3219
1'27	426'87	-2'2091	2'24	97'33	-0'2245
1'30	364'77	-1'6066	2'27	87'41	-0'1297
1'33	218'90	-0'0708	2'30	86'38	-0'1409
1'36	218'21	-0'1398	2'33	80'44	-0'0883
1'39	142'24	0'6235	2'36	76'30	-0'0573
1'42	119'59	0'8157	2'39	70'50	-0'0077
1'45	98'64	0'9905	2'42	66'44	0'0200
1'48	169'19	0'1242	2'48	57'14	0'0972
1'52	112'77	0'6704	2'55	52'93	0'1126
1'55	109'14	0'6489	2'61	43'98	0'1783
1'58	99'50	0'6911	2'67	46'52	0'1225
1'61	95'79	0'6601	2'73	48'93	0'0658

\*  $\overline{\Delta H} = Q_{st} = (H'_1 - \overline{H}_s)$

\*\*  $\overline{\Delta S} = (\overline{S}_s - S'_1)$

TABLA LVIII

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE ADSORCION DE ARGON A 90 Y 77K

S-II

$\theta$ (BET)	$\overline{\Delta H}$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}$ (Cal/grado. mol)	$\theta$ (BET)	$\overline{\Delta H}$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}$ (Cal/grado. mol)
0'47	276'66	4'4663	1'28	-111'70	3'9348
0'50	386'83	2'8814	1'31	-107'72	3'8149
0'53	446'35	2'0115	1'34	-120'89	3'8703
0'55	518'07	1'0564	1'37	-158'80	4'2213
0'58	511'12	0'9864	1'39	-169'70	4'2750
0'61	523'36	0'7401	1'42	-191'23	4'4424
0'64	639'22	-0'7975	1'45	-173'60	4'1777
0'66	753'71	-2'2917	1'47	-175'40	4'1490
0'69	817'19	-3'1191	1'50	-173'18	4'0797
0'71	912'90	-4'3707	1'53	-160'67	3'8686
0'74	990'49	-5'4047	1'55	-171'91	3'9652
0'77	1051'86	-6'2448	1'58	-180'13	4'0286
0'80	1079'73	-6'7573	1'61	-165'44	3'8111
0'82	1079'73	-6'9666	1'64	-161'39	3'7132
0'85	941'20	-5'5957	1'66	-150'17	3'5371
0'88	885'48	-5'1520	1'69	-141'82	3'3942
0'91	784'84	-4'1763	1'72	-139'53	3'3343
0'93	622'32	-2'5224	1'74	-130'39	3'1823
0'96	593'35	-2'3737	1'77	-118'30	3'0010
0'99	404'80	-0'4401	1'78	-114'73	2'9177
1'01	343'22	0'0962	1'84	-109'36	2'8000
1'04	197'81	1'5466	1'88	-101'69	2'6496
1'07	0	3'6402	1'92	-92'34	2'4824
1'09	-31'01	3'8064	1'96	-35'55	2'3463
1'12	-83'65	4'2273	2'00	-37'95	2'3332
1'15	-104'92	4'3615	2'04	-105'89	2'4934
1'18	-100'15	4'2116	2'08	-80'01	2'1501
1'20	-93'75	4'0035	2'12	-78'66	2'0971
1'23	-89'91	3'8746	2'16	-77'28	2'0453
1'26	-106'14	3'9557	2'20	-75'95	1'9947
			2'23	-75'30	1'9698
			2'26	-72'61	1'9155

\*  $\overline{\Delta H} = Q_{st} = (H'_1 - \overline{H}_s)$

\*\*  $\overline{\Delta S} = (\overline{S}_s - S'_1)$



CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE ADSORCION DE ARGON A 90 Y 77K

A-I

$\theta$ (BET)	$\overline{\Delta H}^*$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}^{**}$ (Cal/grado. mol)	$\theta$ (BET)	$\overline{\Delta H}^*$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}^{**}$ (Cal/grado. mol)
0'29	147'00	6'1394	1'63	-204'44	4'3946
0'33	161'39	5'7903	1'67	-198'12	4'2561
0'37	245'65	4'6012	1'71	-187'12	4'0680
0'41	225'45	4'6725	1'75	-173'83	3'8513
0'45	292'50	3'7191	1'78	-166'09	3'6986
0'49	350'57	2'8853	1'82	-152'08	3'4834
0'53	370'40	2'5482	1'86	-143'36	3'3286
0'57	431'57	1'7589	1'90	-140'21	3'2465
0'61	474'22	1'1307	1'94	-137'19	3'1670
0'65	501'40	0'7800	1'98	-134'30	3'0900
0'69	562'34	-0'0812	2'02	-136'36	3'0776
0'73	590'01	-0'4747	2'06	-133'60	3'0038
0'76	640'60	-1'1985	2'10	-120'61	2'8174
0'80	616'05	-1'1117	2'14	-118'25	2'7498
0'84	611'54	-1'2317	2'18	-105'93	2'5725
0'88	540'64	-0'6311	2'22	-103'93	2'5106
0'92	446'35	0'1914	2'25	-102'57	2'4682
0'96	269'10	1'9573	2'29	-101'07	2'4207
1'00	336'18	0'9446	2'33	-99'78	2'3799
1'04	124'92	3'2200	2'37	-98'35	2'3341
1'08	71'05	3'2950	2'41	-97'48	2'3059
1'12	-93'29	4'8439	2'45	-100'15	2'3135
1'16	-90'53	4'4670	2'49	-94'96	2'2235
1'20	-136'08	4'8092	2'53	-94'16	2'1967
1'24	-194'48	5'2872	2'57	-102'26	2'2691
1'27	-137'78	4'4923	2'61	-99'14	2'2065
1'31	-169'69	4'7182	2'65	-99'73	2'1890
1'35	-218'90	5'1833	2'69	-98'92	2'1629
1'39	-224'68	5'1316	2'73	-99'82	2'1560
1'43	-233'57	5'1567	2'76	-96'55	2'0863
1'47	-222'63	4'9298	2'80	-95'79	2'0613
1'51	-242'03	5'0450	2'84	-93'08	2'0085
1'55	-228'14	4'8142	2'88	-88'66	1'9336
1'59	-211'77	4'5526			

$$* \overline{\Delta H} = Q_{st} = (H'_1 - \overline{H}_s)$$

$$** \overline{\Delta S} = (\overline{S}_s - S'_1)$$

TABLA LX

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE ADSORCION DE ARGON A 90 Y 77K

A-II

$\theta$ (BET)	$\overline{\Delta H}$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}$ (Cal/grado. mol)	$\theta$ (BET)	$\overline{\Delta H}$ (Cal/mol)	$\overline{\Delta S}$ (Cal/grado. mol)
0'34	517'40	2'0284	1'41	0	1'9750
0'39	392'64	2'9698	1'46	0	1'8451
0'44	446'35	2'0115	1'51	0	1'7470
0'49	462'19	1'5295	1'56	0	1'6765
0'54	370'40	2'1861	1'61	0	1'6308
0'59	361'63	1'9371	1'65	0	1'5425
0'63	260'22	2'8023	1'71	0	1'4788
0'68	265'48	2'3359	1'75	0	1'3182
0'73	316'69	1'5022	1'80	0	1'2611
0'78	276'66	1'7126	1'85	0	1'2057
0'83	112'43	3'2673	1'90	0	1'1518
0'88	136'56	2'6960	1'95	0	1'0906
0'93	235'86	1'2877	2'00	0	1'0397
0'98	36'096	3'3027	2'05	0	0'9900
1'00	0	3'6402	2'10	0	0'9576
1'02	0	3'5198	2'15	0	0'9099
1'07	0	3'1239	2'20	0	0'8710
1'12	0	2'9194	2'24	0	0'8405
1'17	0	2'7340	2'29	0	0'8029
1'22	0	2'5464	2'34	0	0'7661
1'27	0	2'3916	2'39	0	0'7371
1'32	0	2'2634	2'43	0	0'7085
1'36	0	2'1429			

\*  $\overline{\Delta H} = Q_{st} = (H'_1 - \overline{H}_s)$

\*\*  $\overline{\Delta S} = (\overline{S}_s - S'_1)$