

**Universidad de Granada**

**Facultad de Ciencias**



**QUIMICA INORGANICA**

**Estudio de la superficie de algunos  
Haluros Metálicos con  
Estructura Laminar**

**TESIS DOCTORAL**

**José Rivera Utrilla**



Biblioteca Universitaria de Granada



01611458



FIC T 9-80  
C

R-48.790  
B-137-131

T  
10  
149

**ESTUDIO DE LA SUPERFICIE DE ALGUNOS HALUROS METALICOS  
CON ESTRUCTURA LAMINAR**

Tesis presentada para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias  
Sección de Químicas

Por

**JOSE RIVERA UTRILLA**

Realizada bajo la dirección del Catedrático de Química Inorgánica Prof. Dr. Juan de Dios López González y del Prof. Agregado Dr. D. Francisco Rodríguez Reinoso, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, y juzgada el día 15 de marzo de 1980 en dicha Facultad por el siguiente Tribunal:

**PRESIDENTE:** D. Juan de Dios LOPEZ GONZALEZ, Catedrático de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de Granada.

**VOCALES:**  
D. Benito RODRIGUEZ RIOS, Catedrático de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de La Laguna.  
D. Miguel GAYOSO ANDRADE, Catedrático de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de Santiago.  
D. Jesús THOMAS GOMEZ, Catedrático de Técnica Física de la Facultad de Farmacia de Granada.

**SECRETARIO:** D. Francisco RODRIGUEZ REINOSO, Profesor Agregado de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de Granada.

Calificación obtenida:  
**SOBRESALIENTE "CUM LAUDE"**

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA  
GRANADA  
Número de expediente 019587855  
121166481



**A mis padres**

**A Mercedes**

**A mi hija**

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 y contínuos consejos, así como por haber puesto a mi alcance los medios necesarios para la realización del presente trabajo.

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, así como a la Srta. Concepción Ramos y a la Srta. Gloriã Liñán, por el interés y eficacia mostrado en los trabajos mecanográficos relativos a la confección de esta Tesis.

Por último, estoy agradecido al Ministerio de Educación con una de cuyas Ayudas del Plan de Formación de Personal Investigador ha sido realizado parte de este trabajo.

## INDICE

	<u>Págs</u>
I. - INTRODUCCION .....	1
1.1. - ADSORCION EN SUPERFICIES HOMOGENEAS .....	1
1.2. - PUNTO DE CRUCE DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCION .....	4
1.3. - HALUROS METALICOS CON ESTRUCTURA LAMINAR ...	11
1.4. - OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO.....	21
II. - MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES .....	23
2.1. - HALUROS METALICOS ORIGINALES .....	23
2.2. - ANALISIS TERMICO GRAVIMETRICO .....	23
2.3. - HALUROS METALICOS TRATADOS TERMICAMENTE ...	24
2.4. - ADSORCION FISICA DE GASES .....	26
2.4.1. - Aparato de adsorción .....	26
2.4.1.1. - Sistema de adsorción .....	28
.1. - Cámara de adsorción .....	28
.2. - Bureta de gases .....	28
.3. - Vacuómetro McLeod .....	29
.4. - Manómetro diferencial .....	29
2.4.1.2. - Sistema de alto vacío .....	29
2.4.1.3. - Sistema de dosificación de gases .....	30
2.4.1.4. - Sistema de reserva de vacío .....	32
2.4.1.5. - Sistema de presión .....	32
2.4.1.6. - Sistema de medida .....	32
2.4.2. - Calibrado del aparato de adsorción .....	33
2.4.2.1. - Calibrado de la bureta de gases .....	33
2.4.2.2. - Calibrado del volumen " $V_{\alpha}$ " .....	34
2.4.2.3. - Calibrado del volumen " $V_C$ " .....	34
2.4.2.4. - Calibrado del volumen " $V_{\beta}$ " .....	35
2.4.2.5. - Calibrado del volumen muerto .....	37
2.4.3. - Preparación de los adsorbentes en la cámara de adsorción .....	38
2.4.4. - Desgasificación de los adsorbentes .....	38

2.4.5.- Temperaturas de adsorción y sustancias criogé- nicas.....	41
2.4.6.- Obtención de los datos de adsorción y desorción .	43
2.4.7.- Gases utilizados .....	45
2.5.- POROSIMETRIA DE MERCURIO .....	46
2.6.- DIFRACCION DE RAYOS X .....	46
2.7.- DIFRACCION DE ELECTRONES .....	47
III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	48
3.1.- ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO DE LOS HALUROS ...	48
3.2.- ADSORCION FISICA DE GASES .....	50
3.2.1.- Criterios de corrección de los datos de adsorción	50
3.2.1.1.- Correcciones de presión .....	50
3.2.1.2.- Correcciones debidas a la desviación del comportamiento ideal de los gases utiliza- dos como adsorbatos .....	52
3.2.2.- Isótermas de adsorción .....	53
3.2.2.1.- Isotermas de adsorción sobre las mues- tras de $CdCl_2$ .....	53
1.- Adsorción de $N_2$ .....	53
2.- Adsorción de Ar .....	64
3.2.2.2.- Isotermas de adsorción sobre las muestras de $CdBr_2$ .....	76
1.- Adsorción de $N_2$ .....	76
2.- Adsorción de Ar .....	76
3.2.2.3.- Isotermas de adsorción sobre las muestras de $CdI_2$ .....	76
1.- Adsorción de $N_2$ .....	76
2.- Adsorción de Ar .....	97
3.- Adsorción de $CO_2$ .....	97
3.2.2.4.- Isotermas de adsorción sobre $CuCl_2$ ....	97
1.- Adsorción de $N_2$ .....	97

	<u>Págs</u>
3.3. - POROSIMETRIA DE MERCURIO .....	114
3.4. - DIFRACCION DE RAYOS X .....	114
3.5. - DIFRACCION DE ELECTRONES .....	138
 IV. - CALCULOS BASADOS EN LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	 140
4.1. - SUPERFICIE ESPECIFICA .....	140
A. Método de B. E. T. ....	141
B. Método de Dubinin-Radushkevich .....	143
C. Método del Punto de Cruce .....	152
D. Método "t" de Lippens y De Boer .....	164
E. Método "α" de Sing .....	170
4.2. - ECUACION DE FRANKEL-HALSEY-HILL .....	185
4.3. - FUNCIONES TERMODINAMICAS .....	201
4.4. - DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS .....	244
 V. - DISCUSION DE RESULTADOS .....	 256
5.1. - ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO DE LOS HALUROs ...	256
5.2. - ADSORCION FISICA DE GASES Y POROSIMETRIA DE MERCURIO .....	260
5.2.1. - Isotermas de adsorción .....	261
5.2.1.1. - Muestras de CdCl <sub>2</sub> .....	262
5.2.1.2. - Muestras de CdBr <sub>2</sub> .....	267
5.2.1.3. - Muestras de Cdl <sub>2</sub> .....	269
5.2.1.4. - Muestras de CuCl <sub>2</sub> .....	272
5.2.2. - Superficie específica .....	272
5.2.3. - Porosidad .....	286
5.2.4. - Homogeneidad superficial .....	303
5.2.4.1. - Isotermas de adsorción .....	303
5.2.4.2. - Termodinámica del proceso de adsorción	324
5.3. - DIFRACCION DE RAYOS X .....	330
5.4. - DIFRACCION DE ELECTRONES .....	332
 VI. - CONCLUSIONES .....	 335
VII. - BIBLIOGRAFIA .....	340

## I.- INTRODUCCION

El presente trabajo tiene como finalidad principal, analizar el comportamiento de la demanda de los productos básicos de la industria, en el período comprendido entre 1950 y 1955, en el país de Chile, para lo cual se ha recurrido a los datos estadísticos que se han publicado en los Anuarios Estadísticos de Chile, correspondientes a los años mencionados.

El estudio se ha dividido en tres partes: en la primera se ha analizado el comportamiento de la demanda de los productos básicos de la industria, en el período comprendido entre 1950 y 1955, en el país de Chile, para lo cual se ha recurrido a los datos estadísticos que se han publicado en los Anuarios Estadísticos de Chile, correspondientes a los años mencionados. En la segunda parte se ha analizado el comportamiento de la demanda de los productos básicos de la industria, en el período comprendido entre 1950 y 1955, en el país de Chile, para lo cual se ha recurrido a los datos estadísticos que se han publicado en los Anuarios Estadísticos de Chile, correspondientes a los años mencionados. En la tercera parte se ha analizado el comportamiento de la demanda de los productos básicos de la industria, en el período comprendido entre 1950 y 1955, en el país de Chile, para lo cual se ha recurrido a los datos estadísticos que se han publicado en los Anuarios Estadísticos de Chile, correspondientes a los años mencionados.

## 1. - INTRODUCCION

### 1.1. - ADSORCION EN SUPERFICIES HOMOGENEAS

En el campo de la adsorción física, se dice que una superficie es homogénea cuando todos sus "centros" de adsorción son idénticos. En el año 1948 Joyner y Emmet(1) observaron que, a bajas presiones, las isotermas de adsorción de  $N_2$ , a las temperaturas de 78'2 y 68'3K, sobre negro de carbón parcialmente grafitizado (Graphon) presentaban un peldaño correspondiente, según los autores, al hecho de que la formación de la primera capa de gas adsorbido había tenido lugar mediante una condensación bidimensional.

Este tipo de "isoterma escalonada" es una variante de la convencional isoterma tipo II (Clasificación BDDT); su existencia fue predicha en la década de los años cuarenta por Hill (2) y por Halsey(3), indicando que estos peldaños serían debidos a la gran uniformidad (en sentido energético) existente en la superficie adsorbente.

El fenómeno de la existencia de isotermas de adsorción en multicapa (escalonadas) ha sido observado, con posterioridad, por un gran número de investigadores al estudiar sistemas muy diversos. Este tipo de isotermas se encuentra siempre asociado con la adsorción en superficies homogéneas. En este sentido, Polley, Schaeffer y Smith (4) en 1953, al estudiar la adsorción del Ar a 78K sobre varias muestras de negro de carbón, las cuales habían sido grafitizadas a diversas temperaturas (1000, 1500, 2000, 2700°C), comprobaron que a medida que aumentaba la temperatura de grafitización de las muestras, los peldaños de las correspondientes isotermas se hacían más acusados; este hecho pone de manifiesto que, a medida que aumenta la homogeneidad de los adsorbentes, se puede detectar con mayor claridad, por simple observación de las isotermas de adsorción, la formación de las sucesivas capas de gas adsorbido.

En 1954, Singleton y Halsey(5) publicaron un trabajo en esta misma línea, en el que se mostraba la isoterma de adsorción de Kr a 77K sobre P(33) grafitizado a 2700°C; en este caso, si bien el peldaño no es tan pronunciado si está lo suficientemente desarrollado como para indicar que la transición tiene lugar en una fracción importante de la superficie del adsorbente.

En 1955, Amberg, Spencer y Beebe (6), observaron que la isoterma de adsorción de Kr a 90K sobre carbón grafitizado a 2700°C, presentaba tres peldaños, cuyos tramos verticales se presentaban para las siguientes presiones relativas de adsorción: 0'001, 0'45, 0'82. Los tres peldaños, que corresponden a las tres capas adsorbidas, están claramente definidos en la isoterma; estos peldaños se encuentran asociados con cambios en el calor de adsorción, produciéndose una gran caída de aproximadamente 1'60 Kcal.mol<sup>-1</sup> al cubrirse la primera monocapa y siendo más pequeños los descensos correspondientes al llenado de la segunda y tercera capa,

Halsey y colaboradores ( 7, 8) han estudiado el efecto de las capas de Xe preadsorbido en las isotermas de adsorción de Ar sobre un negro de carbón grafitizado. En dichas isotermas se observan un gran número de peldaños, lo que se tomaba como indicativo de la gran uniformidad superficial; en algunos de estos trabajos (8), coincidiendo con cada uno de los peldaños, aparece un cruce de las isotermas de adsorción de Ar sobre un mismo adsorbente si las temperaturas de adsorción son próximas (este hecho se rá comentado en el siguiente apartado).

Posteriormente, se han obtenido isotermas de adsorción escalonadas al adsorber Kr en láminas metálicas (9) y Ar en nitruro de boro hexagonal (10). Otras isotermas con estas características son las de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y n-hexano en carbón grafitizado (11).

En un intento de conseguir superficies con gran homogeneidad superficial, Duval y Thomy (12) prepararon un grafito exfoliado por explosión térmica del compuesto de intercalación de  $\text{FeCl}_3$  en un grafito; las isothermas de adsorción en las que se ha usado este grafito exfoliado como adsorbente presentan unos peldaños muy pronunciados, típicos de adsorbentes con gran uniformidad superficial. Estos peldaños ponen de manifiesto una transición de primer orden entre una capa densa y otra dispersa (13). Peldaños similares se observaron posteriormente tanto en grafito (14, 15 16) como en algunos haluros con estructura laminar (17).

Los haluros metálicos con estructura laminar son sólidos que se caracterizan por su gran homogeneidad superficial. Esta propiedad se pone de manifiesto al utilizarlos como adsorbentes en procesos de adsorción física de gases (18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28) obteniéndose para estos sistemas isothermas con peldaños como las mencionadas anteriormente, típicas de superficies muy homogéneas. Igual que ocurría en la grafitización del negro de carbón, la homogeneidad superficial de algunos de estos haluros aumenta cuando se someten a tratamientos térmicos adecuados. El peldaño que aparece en las isothermas de adsorción de diferentes adsorbatos sobre los haluros metálicos tratados, además de poner de manifiesto los cambios de fase bidimensionales que experimenta el adsorbato, da una idea del grado de uniformidad superficial del adsorbente (17, 18, 19, 20) en el sentido de que, a medida que la muestra de un determinado haluro se va haciendo más homogénea, el tramo vertical del peldaño, irá siendo cada vez mayor. En estas isothermas también se puede observar un tramo convexo hacia ordenadas positivas, para muy bajas presiones. Este hecho, que es indicativo de un cierto grado de heterogeneidad en la superficie, se puede atribuir a la adsorción sobre las caras laterales del cristal, ya que si éstas fueran despreciables frente a las dimensiones de la cara de cizalladura, este primer tramo de las isothermas cumpliría la ley de Henry.

La revisión bibliográfica efectuada y resumida en lo anteriormente expuesto ha puesto de manifiesto el hecho de que la homogeneidad superficial de un sólido se refleja de forma más o menos clara en las isothermas de adsorción de gases. Ahora bien, la existencia de isothermas de adsorción en escalera, que es una prueba del grado de homogeneidad superficial del adsorbente, no se pone de manifiesto con cualquier adsorbato y a cualquier temperatura de adsorción. De hecho, hay muchos casos en los que la adsorción de  $N_2$  a la temperatura convencional de 77K no pone de manifiesto la existencia de peldaños en las isothermas, mientras que sí lo hace, y de forma muy clara, la adsorción de gases nobles en el mismo sólido adsorbente. También es cierto que, dentro de los gases nobles, el Kr y el Xe permiten obtener escalones más marcados que el propio Ar. La utilización de los distintos adsorbatos ha de venir condicionada, sin embargo, por los sistemas experimentales de que se disponga.

## 1.2. - PUNTO DE CRUCE DE LAS ISOTHERMAS DE ADSORCIÓN

En el año 1957 Prenzlów y Halsey (8) encontraron, al estudiar la adsorción de Ar sobre grafito P-33 (2700), que se producía un fenómeno al que no encontraban explicación: las isothermas de adsorción, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 78'47 y 71'11K presentaban unos puntos de cruce que correspondían a los diferentes peldaños que indicaban la sucesiva formación de capas adsorbidas. Este hecho experimental sorprendente fue confirmado posteriormente por López-González y col. (29) en un sistema totalmente diferente, como fue la adsorción de  $N_2$  y Ar (a 77 y 90K) sobre diamante y grafito natural; tampoco en este caso se podía dar una explicación a este fenómeno.

Trabajos posteriores llevados a cabo en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, han puesto de manifiesto que el fenómeno del cruce de isothermas de adsorción a tem-

peraturas relativamente próximas se presentaba en una serie de sistemas experimentales distintos, tales como la adsorción de  $N_2$ , Ar y n-butano en distintos grafitos, óxidos grafiticos, etc. (30, 31, 32, 33, 34, 35, 36). Mas aún, una cuidadosa 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. La razón de ello puede encontrarse en el hecho de que para que el punto de cruce de las isothermas de adsorción se ponga de manifiesto es necesario representar el volumen adsorbido en función de la presión relativa del adsorbato (34) y no en función de la presión absoluta, como suele ser más habitual. En la Tabla 1.1 se han incluido, a título de ejemplo, algunos sistemas en los que se presenta el fenómeno del punto de cruce de las isothermas. En dicha Tabla se ha señalado con un asterisco el caso en el que el punto de cruce no se aprecia en la publicación ni se hace mención alguna sobre él, pero que ha podido demostrarse que existe mediante la representación adecuada de los datos experimentales recalculados por nosotros. La razón que llevó a pensar que en dichos sistemas existía el cruce de isothermas se deduce de los razonamientos de tipo termodinámico siguientes.

A partir de las isothermas de adsorción de cualquier gas a temperaturas próximas se pueden calcular las funciones termodinámicas diferenciales utilizando la ecuación de Clausius-Clapeyron (41) en la forma

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

Esta ecuación se usa en la práctica en su forma integrada y así, la integración a volumen constante (41) lleva a ecuaciones que proporcionan el calor diferencial o isostérico de adsorción ( $Q_{st}$  o  $\Delta \bar{H}$ ) y la entropía diferencial de adsorción ( $\Delta \bar{S}$ ), siempre que las temperaturas a las que se realizan las isothermas estén comprendidas entre el punto triple y el punto crítico del adsorbato. Entonces se puede considerar el proceso líquido  $\rightarrow$  adsorbato y relacionar todos los cambios con el estado líquido de referencia.



TABLA 1.1

ALGUNOS PROCESOS DE ADSORCIÓN EN LOS QUE APARECE EL  
CRUCE DE LAS ISOTERMAS

Adsorbente	Adsorbato	T <sub>a</sub> adsorción (°K)
Diamante (29)	Nitrógeno	90
		77
Diamante (29)	Argon	90
		77
Grafito mineralógico(30)	n-butano	273
		194 <sup>16</sup>
Grafito mineralógico(29)	Nitrógeno	90
		77
Grafito mineralógico(29)	Argon	90
		77
Oxido graffítico(36)	n-butano	273
		194 <sup>16</sup>
Oxido graffítico(34)	Nitrógeno	90
		77
Oxido graffítico(33)	Argon	90
		77
Grafito artificial Acheson (33)	Nitrógeno	90
		77
Grafito artificial Acheson (33)	Argon	90
		77
Grafito P-33 (2700) (8)	Argon	78 <sup>147</sup>
		71 <sup>111</sup>
Negro de carbón grafiti- zado (Sterling MT)(37)	Cloroformo	238 <sup>15</sup>
		220 <sup>19</sup>
Negro de carbón grafiti- zado (Sterling MT)(37)	Benceno	250 <sup>16</sup>
		238 <sup>14</sup>
Negro de carbón grafiti- zado (MTg) (38)	Tetracloruro de carbono	247 <sup>18</sup>
		231 <sup>15</sup>
Negro de carbón grafiti- zado, MTg(3100g)(39)	Benceno	273
		255 <sup>13</sup>
Negro de carbón grafiti- zado, MTg(3100g) (39)	Hexafluoro benceno	273
		255 <sup>13</sup>
Negro de carbón grafiti- zado(Sterling FT)(40)*	Kripton	104 <sup>149</sup>
		94 <sup>172</sup>

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

$$\Delta \bar{S} = \frac{R}{T_2 - T_1} \left( T_1 \ln X_1 - T_2 \ln X_2 \right)_{\Gamma}$$

Para determinar  $X_1$  y  $X_2$  (presiones relativas de equilibrio) se realiza una representación a gran escala de las isothermas y de dicha representación se deduce para un mismo volumen adsorbido,  $\Gamma$ , el valor de las presiones relativas ( $X_1$  y  $X_2$ ) que le corresponden en las dos isothermas.

Las funciones termodinámicas diferenciales ( $\Delta \bar{H}$  y  $\Delta \bar{S}$ ), al representarlas en función de la fracción de cubrimiento,  $\theta$ , dan lugar a unas curvas como las representadas en la Figura 1.1., que corresponde a un caso típico en el que existe punto de cruce de las isothermas de adsorción. Según la teoría de BET (42), el calor diferencial de adsorción debe disminuir bruscamente hasta tomar el valor del calor latente de condensación del adsorbato, justamente cuando se ha completado la formación de la monocapa. En los casos en que existe punto de cruce, en dicho punto,  $X_1$  y  $X_2$  se hacen iguales, por lo que el valor de  $\Delta \bar{H}$  deberá ser cero (es decir, igual al calor latente de condensación, ya que se utiliza el estado líquido como referencia). Al sobrepasar la fracción de cubrimiento unidad, es decir, después del punto de cruce, para un mismo volumen adsorbido la presión relativa de la isoterma obtenida a mayor temperatura se hace menor que el de la isoterma a más baja temperatura, por lo que  $\Delta \bar{H}$  se hará negativo (o sea, sus valores se situarán por debajo del correspondiente calor latente de condensación del adsorbato). Si existieran más puntos de cruce, el calor de adsorción se volverá a hacer igual a cero para cada uno de ellos, tomando valores negativos (inferiores a  $Q_L$ ) inmediatamente después de cada monocapa de gas adsorbido.

En el caso de las entropías diferenciales de adsorción (Figura 1.2) y en el mismo sistema, se observa un máximo de  $\Delta \bar{S}$  a fracciones de cubrimiento ligeramente superiores a la formación de capas adsorbidas (correspondien-

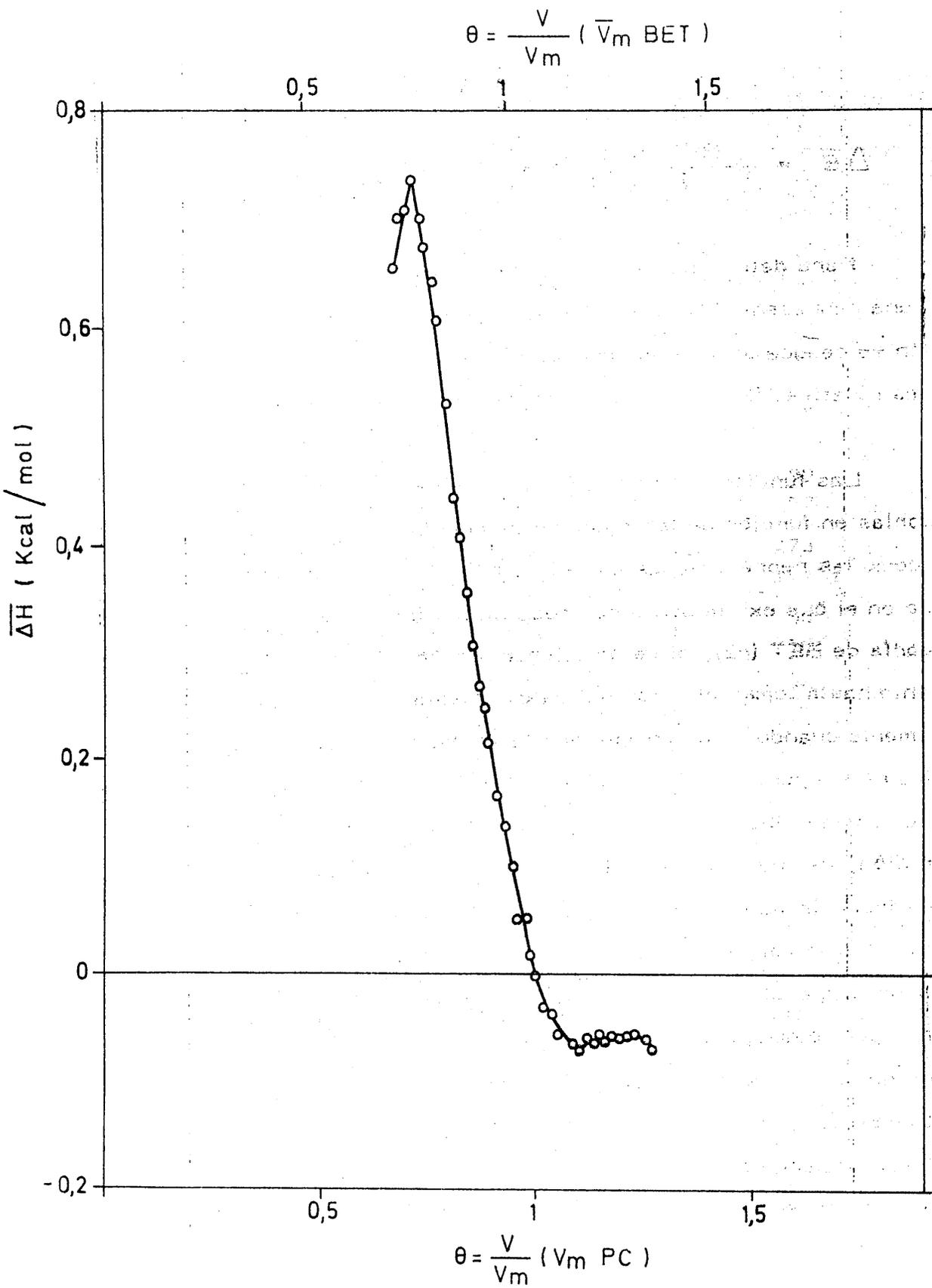


FIGURA-1.1- CALOR DIFERENCIAL DE ADSORCION DE N<sub>2</sub> SOBRE OXIDO GRAFITICO.

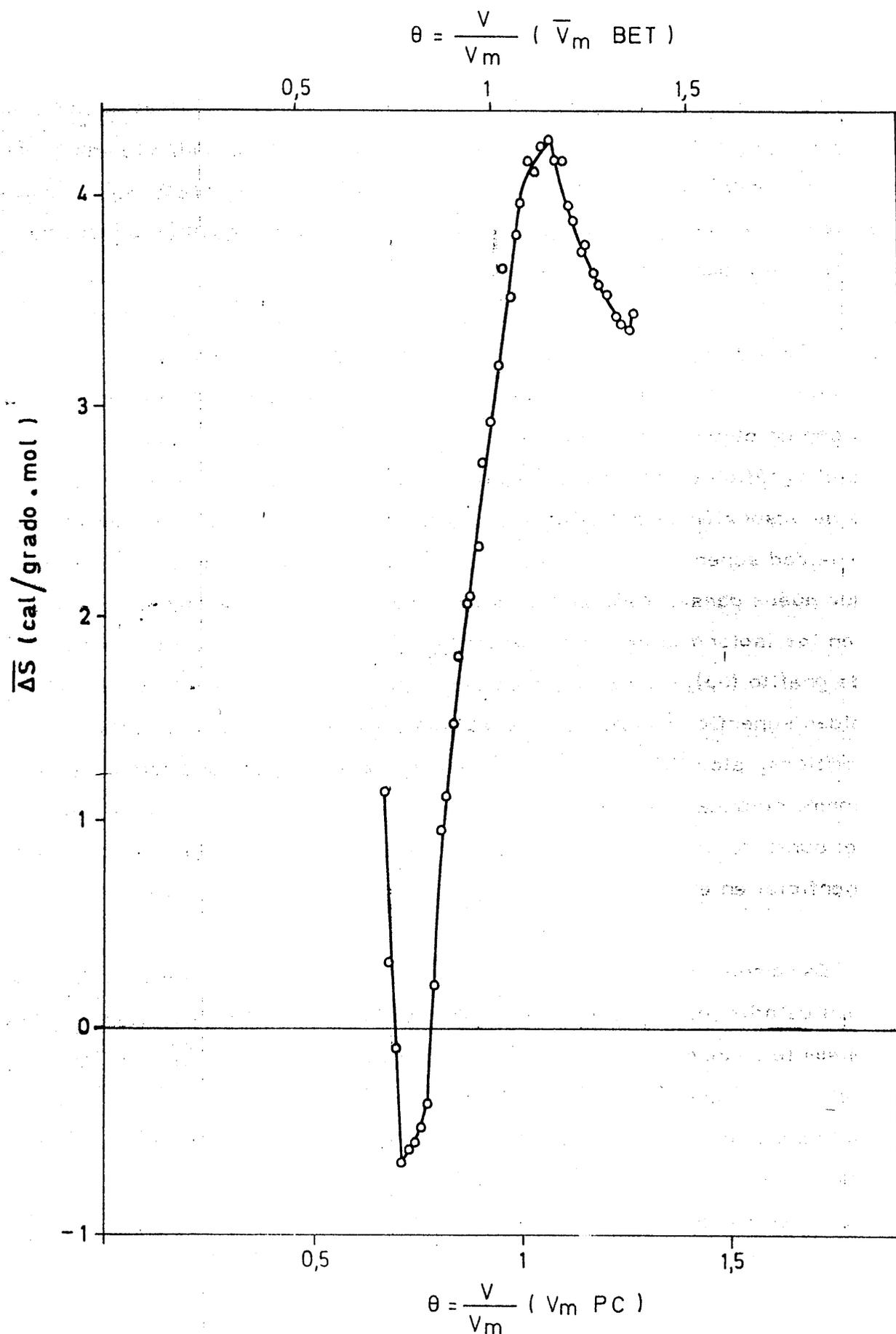


FIGURA-1.2.- ENTROPIA DIFERENCIAL DE ADSORCION DE N<sub>2</sub> SOBRE OXIDO GRAFITICO.

tes a los distintos puntos de cruce), como consecuencia de que, una vez formada la capa de gas adsorbido, las siguientes moléculas que se adsorben poseen un elevado grado de libertad que no desciende sino cuando el número de ellas se va aproximando al correspondiente a la formación de la siguiente capa. Este hecho se repetirá tantas veces como puntos de cruce se produzcan entre las isothermas de adsorción.

Tanto la variación de  $\Delta\bar{H}$  como la de  $\Delta\bar{S}$  para todos los sistemas en los que el punto de cruce de isothermas está presente es la típica de adsorbentes con un elevado grado de homogeneidad superficial. De hecho, la revisión bibliográfica efectuada ha puesto de manifiesto que el cruce de las isothermas de adsorción se presenta siempre en sólidos con un elevado grado de homogeneidad superficial, lo que sugiere que ésta es la condición fundamental para que pueda darse. Así, se ha comprobado que mientras aparece punto de cruce en las isothermas de adsorción de  $N_2$  o Ar (a 77 y 90K) sobre ciertos tipos de grafito (33), no aparecen en otros grafitos distintos con mayor heterogeneidad superficial (43), algo parecido ocurre con negros de carbón, óxidos graffíticos, etc. De todas formas, hasta el presente no ha podido demostrarse de forma rotunda que la condición necesaria y fundamental para que se produzca el punto de cruce sea la existencia de un elevado grado de homogeneidad superficial en el adsorbente.

Es también significativo el que la presencia del punto de cruce de las isothermas de adsorción suele ser simultánea a la de peldaños en las isothermas, especialmente cuando los adsorbatos utilizados son gases nobles (Ar, Kr y Xe). Como se ha mencionado en el apartado anterior, la existencia de peldaños en las isothermas de adsorción es atribuida a la homogeneidad superficial del adsorbente que hace que la formación de la primera monocapa de gas adsorbido pueda ser apreciada con facilidad. Así pues, parece lógico pensar que, mientras no se demuestre lo contrario, el fenómeno de cruce de las isothermas de adsorción a temperaturas próximas es consecuencia de una gran homogeneidad superficial del adsorbente.

Por otra parte, en la ya mencionada revisión bibliográfica se ha observado que el fenómeno del punto de cruce de las isothermas de adsorción aparece casi exclusivamente en adsorbentes de naturaleza carbonosa por lo que en algún trabajo anterior (33) se llegó a pensar que ésta fuera, junto con la elevada homogeneidad superficial, otra condición necesaria para la existencia del punto de cruce. Por supuesto, esta no era sino una hipótesis que necesitaba una posterior confirmación; de hecho, algunos adsorbentes de elevada homogeneidad superficial, como el  $S_2Mo$  no presentan punto de cruce en sus isothermas de adsorción (44).

Las consideraciones expuestas fueron las que llevaron a pensar en la necesidad de llevar a cabo estudios de adsorción de gases a distintas temperaturas en sólidos de naturaleza no carbonosa, pero que presentaran un porcentaje relativamente alto de homogeneidad superficial. Entre los posibles sólidos que cumplieren esta condición, y de acuerdo con lo expuesto en el apartado 1.1, podemos incluir los haluros metálicos con estructura laminar que presentan ciertas similitudes con el grafito, como se verá en el apartado próximo.

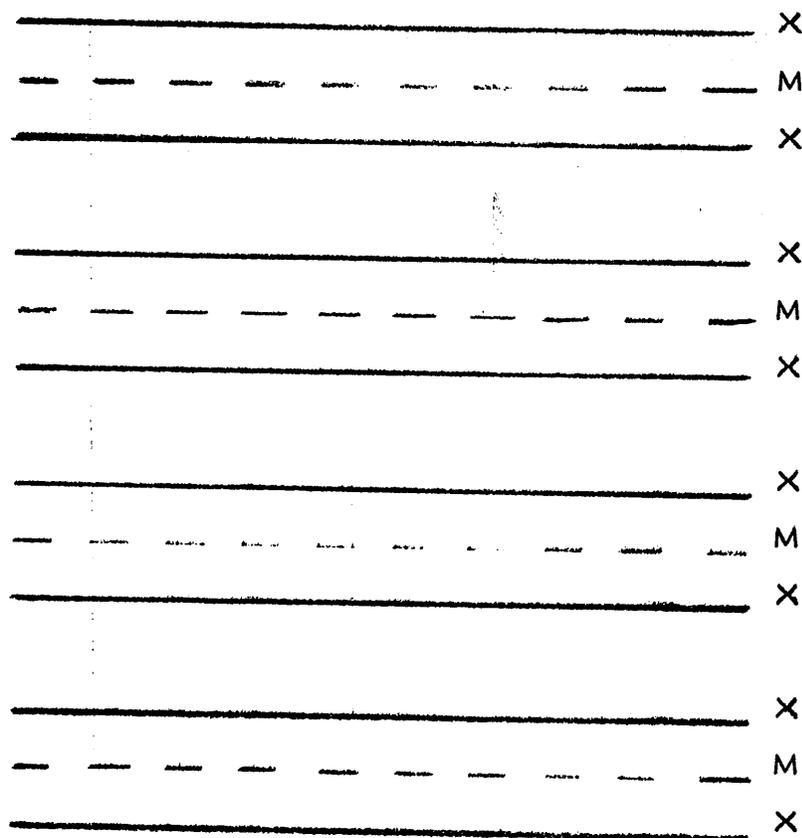
### 1.3. - HALUROS METALICOS CON ESTRUCTURA LAMINAR

Los cuatro haluros objeto de estudio en el presente trabajo,  $CdCl_2$ ,  $CdBr_2$ ,  $CdI_2$  y  $CuCl_2$ , tienen en común su estructura en capas; si se designan por la fórmula  $MX_2$ , se ha podido comprobar experimentalmente (45) que dos capas de halógeno (X) limitan a una capa de metal (M), dándose la secuencia representada en la Figura 1.3.

Si se observa la estructura de estos cristales se puede apreciar la presencia de dos tipos de fuerzas muy diferentes; por un lado, las uniones M-X, que tienen naturaleza semi-iónica, como se comprueba operando

FIGURA 1.3.

Sucesión de planos de iones halógenos (X) y de iones metálicos (M) en los haluros ( $MX_2$ ) con estructura laminar.



con los valores de las electronegatividades de los elementos que integran los diferentes haluros que, según la escala de Pauling, son

Cd	Cu	Cl	Br	I
1.17	1.19	3	2.18	2.15

Aplicando para cada enlace la ecuación empírica de Hannay-Smith (46), observamos que los enlaces M-X tienen una contribución notable de carácter iónico como se puede apreciar en la Tabla 1.2.

TABLA 1.2

PORCENTAJE DE CARACTER IÓNICO DE LOS ENLACES M-X

	Cd-Cl	Cd-Br	Cd-I	Cu-Cl
$\Delta X$	113	111	018	111
Porcentaje de enlace iónico	27	22	15	22

El otro tipo de enlace que se presenta en estos haluros es el que mantiene unidas a cada dos capas consecutivas de halógeno (Figura 1.3.). En este caso la atracción es debida principalmente a fuerzas de Van der Waals.

Las estructuras cristalinas de los haluros de cadmio:  $CdCl_2$ ,  $CdBr_2$  y  $CdI_2$ , están formadas por láminas, en donde una lámina de átomos metálicos de Cd se encuentra situada entre dos láminas de átomos no metálicos, siendo esta secuencia indefinida. Estas redes laminares pueden considerarse derivadas de redes compactas; así, por un lado, tanto la red del  $CdCl_2$  como la del  $CdBr_2$  derivan de la red compacta cúbica centrada en las caras, mientras que la de  $CdI_2$  deriva de una red hexagonal compacta (47).

La relación existente entre la estructura del  $CdCl_2$  o  $CdBr_2$  y una cúbica centrada en las caras se puede observar (48) en la Figura 1.4, donde se representa un empaquetamiento cúbico compacto (a), otro en el que todos los huecos octaédricos están ocupados (b, estructura del NaCl) y la estructura del  $CdCl_2$  o del  $CdBr_2$  (c); estas últimas estructuras se obtienen al eliminar en la estructura del NaCl capas alternas de átomos metálicos paralelas al plano 1.1.1. Esta red cristalina (c) de índice de coordinación 6:3, tiene solo la mitad de los huecos octaédricos ocupados por átomos metálicos.

Del mismo modo, si se parte de una red hexagonal compacta (Figura 1.5, a) cuando todos los huecos octaédricos están ocupados se obtendrá la

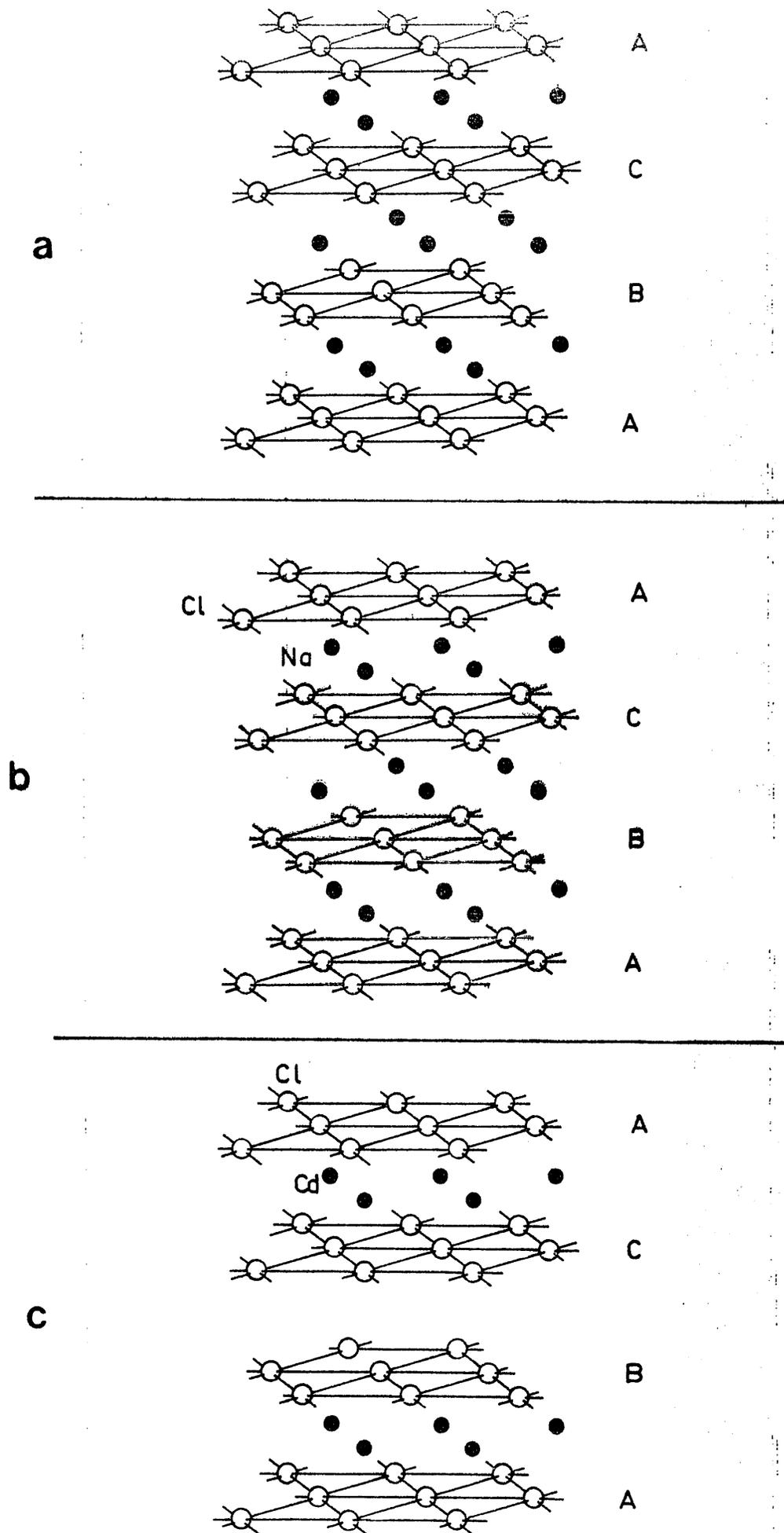


FIGURA 1.4.- ESTRUCTURAS: a) Red cúbica compacta  
 b) NaCl  
 c) CdCl<sub>2</sub> o CdBr<sub>2</sub>

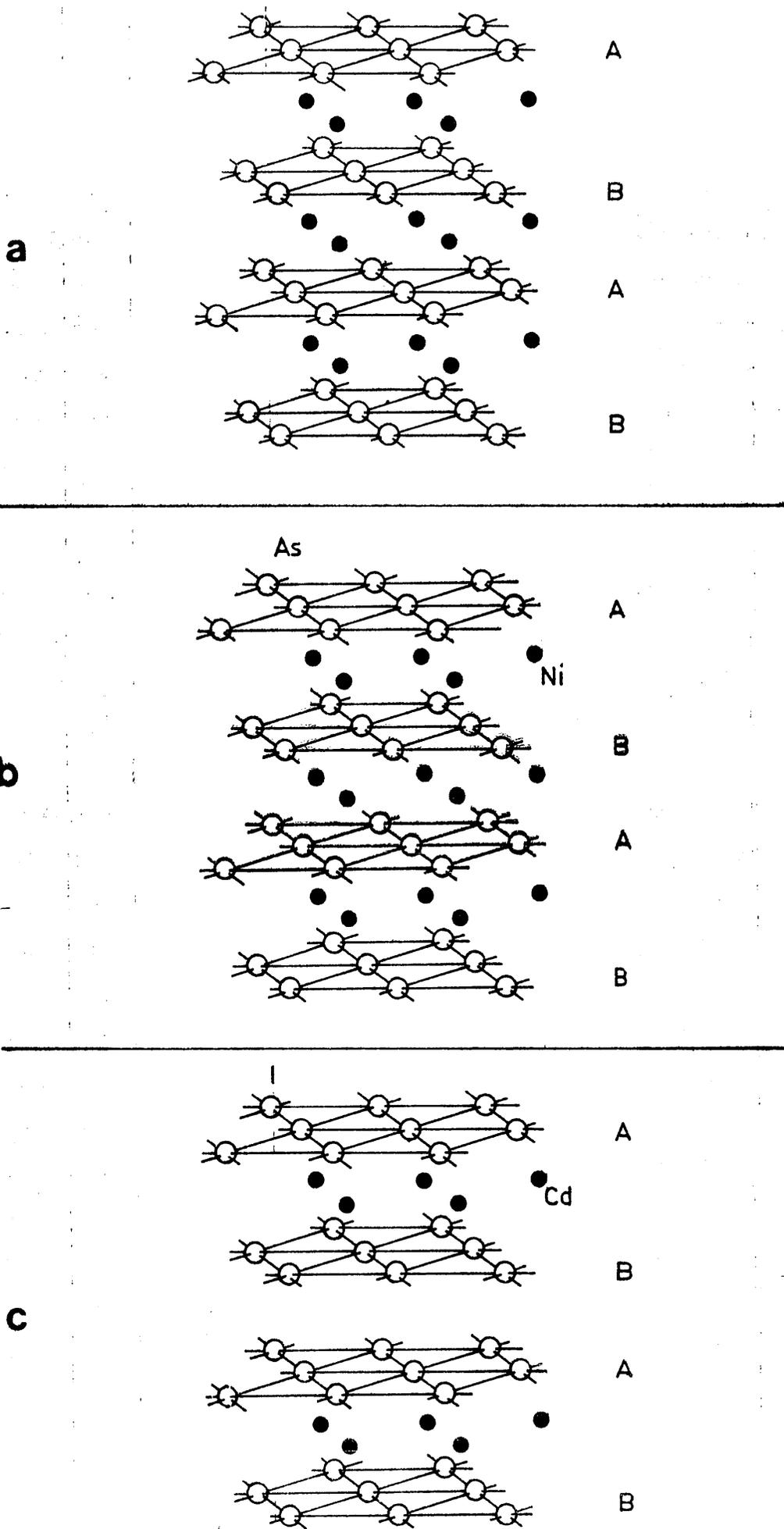


FIGURA 1.5. - ESTRUCTURAS: a) Red hexagonal compacta

b) NiAs

c) CdI<sub>2</sub>

estructura del NiAs (b); al suprimir la mitad de los átomos de Ni de la estructura del NiAs de modo que quedaran los átomos (As) del empaquetamiento compacto con tres vecinos (Ni) ordenados según una disposición piramidal con ángulos de enlace de  $90^\circ$ , se obtendría la estructura C(6) del  $CdI_2$  (47)(49). Esta red tiene un índice de coordinación 6:3, presentándose como un empaquetamiento hexagonal de máxima compacidad de iones  $I^-$  en donde los iones  $Cd^{2+}$  ocupan todos los huecos octaédricos entre pares alternos de capas, siendo por tanto los huecos ocupados, la mitad del total de los huecos octaédricos.

La estructura del  $CuCl_2$  se puede considerar formada por cadenas (Figura 1.6) empaquetadas una junto a otra, formando una capa tipo  $CdI_2$  en donde el Cu(II) tiene dos vecinos Cl adicionales, a  $2.195 \text{ \AA}$ , completando un grupo de coordinación octaédrica muy distorsionado (45)(47).

De la simple observación de las figuras correspondientes a las estructuras de los distintos haluros, se puede apreciar una característica común a todos ellos y es su estructura en capas, (Figura 1.3), siendo este tipo de estructura semejante a la del grafito, la cual se representa en la Figura 1.7. Estas estructuras pueden considerarse como un conjunto de macromoléculas planas que se atraen solo por fuerzas de Van der Waals; la gran diferencia que existe entre la estructura del grafito y la de los haluros laminares es que en el grafito las láminas están formadas solo por átomos de C mientras que en los haluros las láminas están formadas por la agrupación  $XMx$ , es decir, por una especie de sandwich de los iones halógenos con los metálicos entre ellos. Sin embargo, hay que destacar que su cara externa solo presenta iones halógenos, dispuestos de un modo compacto; así, cuando se utilizan estos haluros como adsorbentes, en definitiva la superficie que se ofrece al adsorbato está constituida de una sola especie de átomos, como en el caso del grafito.

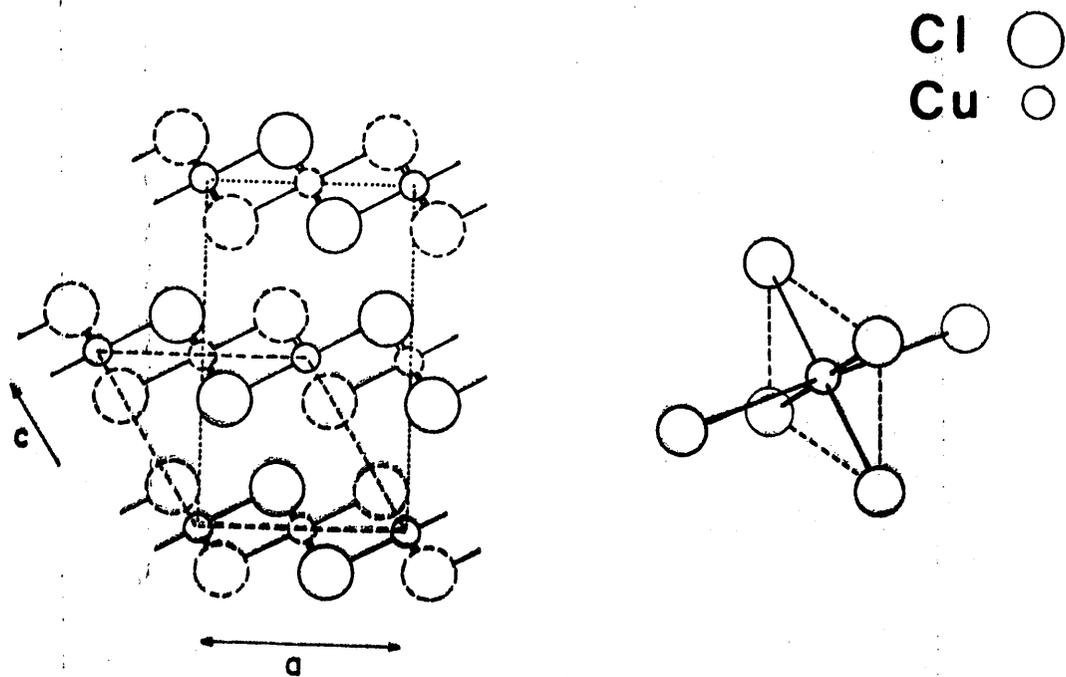


FIGURA 1.6.- ESTRUCTURA DEL  $\text{CuCl}_2$

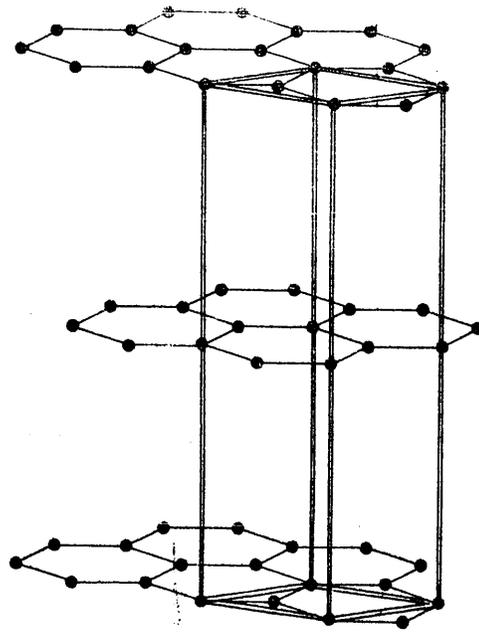


FIGURA - 1-a  
ESTRUCTURA EXAGONAL ( $\alpha$  - GRAFITO)

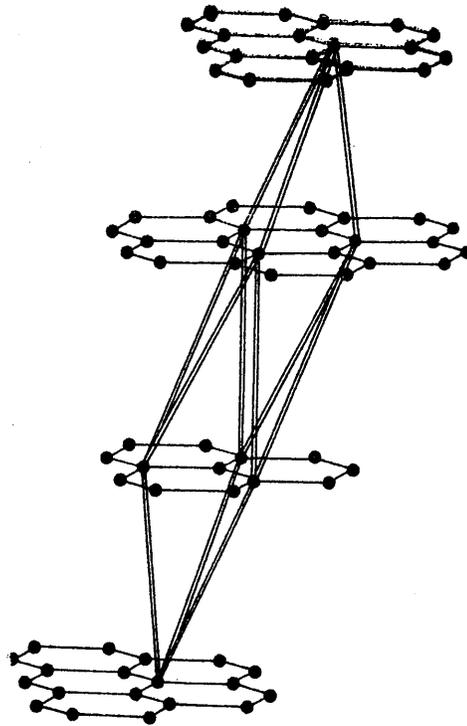


FIGURA - 1-b  
ESTRUCTURA ROMBOEDRICA ( $\beta$  - GRAFITO)

FIGURA - 1.7: ESTRUCTURAS DEL GRAFITO

Es importante destacar en estas estructuras el contraste existente entre los fuertes enlaces que unen los átomos que forman las capas y las débiles fuerzas que unen las capas entre sí. Como es de esperar de estas consideraciones, una característica común, tanto para estos haluros como para el grafito, es su anisotropía, la cual se manifiesta en algunas de sus propiedades cuya magnitud dependerá de que se midan perpendicular o paralelamente al eje C. De acuerdo con estas características estructurales, es fácil separar unas láminas de otras, ya que para ello no hay que romper verdaderos enlaces químicos; sin embargo, para separar los átomos que forman cada lámina sería necesaria una energía relativamente alta, ya que las fuerzas de unión de estos átomos son elevadas.

La diferencia más importante entre la superficie del grafito y la de los haluros metálicos laminares, surge como consecuencia de la diferencia de tamaño existente entre los átomos de carbono y los iones halógeno, diferencia que se pone de manifiesto en el hecho de que la superficie del grafito será más compacta; este hecho juega un papel importante en estos adsorbentes, puesto que actuarán de diferente modo frente al adsorbato, como consecuencia de que el relieve de la superficie es una magnitud que tiene una gran influencia en la estructura de las capas del gas adsorbido. Este hecho se confirma al efectuar un estudio comparativo entre los procesos de adsorción homólogos en los que se han utilizado como adsorbentes el grafito y los haluros laminares. En lo que respecta al grafito, se acepta que su plano de cizalladura presenta una superficie esencialmente plana con el Ar, Kr, Xe (50, 51); a esta conclusión se llega al calcular la energía potencial del átomo adsorbido, el cual se encuentra moviéndose muy poco paralelamente a la superficie. La forma de las isotermas de adsorción en grafito (52) sugiere que en el cambio de fase, la primera capa densa de adsorbato es un líquido bidimensional, sufriendo una "solidificación" cuando la presión aumenta. Para la cara de cizalladura de los haluros laminares la situación parece, en principio, muy diferente (17) ya que la distancia entre dos halógenos contiguos difiere, como máximo, en un 20% del diámetro de los gases nobles

(Ar, Kr, Xe); así, por término medio, un átomo adsorbido se superpone a un ión superficial en lugar de aproximadamente a seis átomos, como es el caso en el plano de cizalladura del grafito. Por lo tanto, la energía potencial de un átomo adsorbido predice que el átomo en estudio experimente una mayor variación paralela a la superficie del haluro que a la del grafito. Por consiguiente, la mayor densidad de átomos en el caso de la superficie del grafito, implica una mayor energía de interacción con el adsorbato, energía que disminuye para el sistema haluro-adsorbato.

Por supuesto que, como se mencionaba en el apartado 1.1, la adsorción en los planos de cizalladura de los haluros metálicos va acompañada también de la adsorción en los bordes de las láminas, al igual que ocurre en el grafito y las fuerzas de interacción en dichos bordes son mucho más intensas que en las superficies planas. Esto se pone de manifiesto en la forma de la primera parte (presiones relativas bajas) de la isoterma de adsorción.

En un estudio bibliográfico adecuado, se ha comprobado que son varios los métodos utilizados para elevar el grado de homogeneidad superficial de los haluros metálicos con estructura laminar (17, 20). En el apartado 1.1. se indicó que esta homogeneización superficial se puede conseguir sometiendo los haluros a tratamientos térmicos adecuados; un segundo método (17) para conseguir este objetivo, consiste en sublimar los haluros de partida en una corriente rápida de gas inerte y a una temperatura a la que la tensión de vapor de la muestra sea del orden de 1 torr (el efecto de este factor no se ha estudiado sistemáticamente). Con este proceso se puede conseguir una uniformidad en la superficie de los haluros, comparable a la del grafito exfoliado obtenido por Duval y Thomy (12). Mediante la sublimación de los haluros, además de conseguir una gran uniformidad de sus superficies, se desarrolla preponderantemente una de sus caras; no obstante, la proporción de las caras laterales en ningún caso es despreciable. La adsorción de gases nobles sobre estas caras laterales ocasiona la mencionada convexidad en el primer tramo de las isotermas de adsorción, lo cual in-

dica un cierto porcentaje de heterogeneidad en la superficie. Esta técnica de sublimación parece muy interesante para la preparación de superficies uniformes de adsorbentes con estructura laminar, ya que los resultados obtenidos para otro tipo de sustancias no han sido del todo satisfactorios (17).

#### 1.4.- OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO

En los apartados anteriores se han puesto de manifiesto las similitudes que, desde el punto de vista estructural y de adsorción física existen entre los materiales grafitizados y los haluros metálicos con estructura laminar. Por otra parte, se ha hecho constar que el fenómeno del cruce de las isothermas de adsorción a temperaturas próximas está normalmente asociado con la adsorción en superficies muy homogéneas, que se suele manifestar en forma de isothermas de adsorción en escalera cuando los adsorbatos son gases apropiados (tales como gases nobles). También se ha hecho constar que la revisión bibliográfica efectuada ha indicado que el cruce de las isothermas se produce en adsorbentes de tipo carbonoso y como, al menos en principio, no hay una razón aparente para ello como no sea la elevada homogeneidad superficial, se decidió estudiar a fondo la adsorción de gases en haluros metálicos con estructura laminar que, en trabajos previos, presentaban isothermas en escalera y son, por lo tanto, de una elevada homogeneidad superficial. Si es ésta la condición necesaria para que se produzca el cruce de isothermas, entonces la adsorción de  $N_2$  y Ar, fundamentalmente, debe ponerla de manifiesto si se cubre el intervalo de presiones relativas adecuado.

Estas han sido las razones que han impulsado a utilizar los haluros  $CdCl_2$ ,  $CdBr_2$ ,  $CdI_2$  y  $CuCl_2$  como adsorbentes de alta homogeneidad superficial.

En este trabajo se pretende no solo encontrar el cruce de isothermas en estos haluros metálicos sino, además, el encontrar una relación entre la existencia de dicho cruce y el tratamiento térmico de los haluros que modifica su homogeneidad superficial. Por ello, además de estudiar la adsorción en los haluros metálicos originales, estos se someterán a distintos tratamientos térmicos, estudiando la adsorción de gases en cada uno de los productos. De esta forma se podrá comprobar si el punto de cruce aparece en las muestras tratadas cuando no lo hace en los originales o bien que el punto de cruce se modifique en función del tratamiento cuando el fenómeno se da ya desde la misma muestra original.

Además del estudio de las isothermas de adsorción de varios gases a distintas temperaturas sobre todas las muestras preparadas, se ha realizado un estudio mediante técnicas físicas (tales como difracción de rayos X, difracción de electrones, microscopía electrónica de barrido, etc.) de la evolución de la perfección cristalina de los haluros metálicos en función de los tratamientos térmicos. De esta forma se podrán relacionar los resultados obtenidos mediante adsorción de gases con otros obtenidos por técnicas independientes. Una vez estudiada la evolución del cruce de las isothermas en función de la homogeneidad superficial de los haluros metálicos se intentará hacer una justificación termodinámica de dicho cruce y de la validez de utilización del punto de cruce para la determinación de la superficie específica de superficies homogéneas. Los resultados obtenidos se compararán con algunas de las teorías propuestas en los últimos años sobre la adsorción de gases en superficies homogéneas, en la región de la monocapa. Con dicha comparación se pretende aportar alguna luz en esta problemática que está recibiendo una gran atención en los últimos años, como consecuencia de la gran importancia que puede tener en el conocimiento de los fundamentos de los procesos de adsorción en general.

## **II. - MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES**

## II. - MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

### 2.1. - HALUROS METALICOS ORIGINALES

En el presente trabajo, se han utilizado los siguientes haluros:  $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CdI}_2$ ;  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Los dos primeros son químicamente puros y han sido suministrados por la "Casa Merck"; los dos restantes son de calidad reactivo análisis, siendo la casa suministradora "Carlo Erba".

### 2.2. - ANALISIS TERMICO GRAVIMETRICO

Los haluros de partida, excepto el  $\text{CdI}_2$  tienen un cierto número de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  de cristalización, como se indica en el apartado anterior; por tanto, al querer obtener los diferentes compuestos en su estado anhidro, es necesario conocer las temperaturas de deshidratación en alto vacío ( $10^{-6}$  torr), ya que esta es la presión de trabajo en la desgasificación previa a la adsorción física de gases, como se verá posteriormente.

Para obtener toda esta información, se han efectuado los diferentes análisis térmicos gravimétricos a la presión de  $10^{-6}$  torr, utilizando una electromicrobalanza Cahn RG; ésta está conectada a un sistema de alto vacío, construido en este Departamento, el cual está descrito con todo detalle en un trabajo anterior (53) realizado en el Departamento de Química Inorgánica de esta Facultad.

Se ha estudiado la pérdida de peso sufrida por los diferentes haluros, debida a dos efectos: primero, por las bajas presiones y, posteriormente, por el calentamiento. Esta pérdida de peso se ha seguido continuamente, mediante un registro gráfico de 1mV, Kipp & Zonen, modelo BD7, hasta la sublimación de los diferentes haluros.

### 2.3. - HALUROS METALICOS TRATADOS TERMICAMENTE

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos al efectuar los diferentes análisis térmicos gravimétricos de los haluros metálicos en estudio, se han elegido las temperaturas adecuadas para deshidratar cada uno de los haluros en alto vacío sin que éstos lleguen a sublimar.

De este modo, una vez seleccionadas las temperaturas de tratamiento, se ha estudiado el efecto que produce la mayor o menor prolongación de los tratamiento térmicos en las superficies y estructuras de estos haluros mediante la serie de técnicas que se describen en los siguientes apartados. En total, las muestras resultantes de los distintos tratamientos, descritas en la Tabla 2.1, junto con las originales, constituyen la serie de adsorbentes estudiados en el presente trabajo. En dicha Tabla se ha incluido, para cada muestra, la nomenclatura que se usará a lo largo de la presente memoria. Además, con objeto de estudiar la influencia que ejerce el proceso de sublimación en la homogeneidad de la superficie de estos compuestos, se ha estudiado, por todas las técnicas experimentales, una muestra de  $\text{CdBr}_2$  obtenida por sublimación de su correspondiente hidrato en una corriente de He, al calentarlo a  $500^\circ\text{C}$  en unas cápsulas de cuarzo situadas en el interior de un tubo de combustión; el producto sublimado fue recogido en una duquesa colocada al final del tubo, comunicándose ambos mediante una unión esmerilada. La muestra resultante se denominará, de ahora en adelante,  $\text{CdBr}_2\text{-S}$ . Finalmente, para realizar un estudio detallado de la termodinámica del proceso de adsorción, se ha utilizado una muestra adicional de  $\text{CdCl}_2$  que se designará como  $\text{CdCl}_2\text{-X}$ , y cuyo tratamiento (40 horas a  $150^\circ\text{C}$ ) se ha efectuado en condiciones distintas a las dadas en la Tabla 2.1 como se detallará más adelante.

TABLA 2.1

TRATAMIENTOS TERMICOS EFECTUADOS SOBRE LOS DIFERENTES  
HALUROS

Haluro	Temperatura (°C)	Horas de tratamientos	Nomenclatura
CdCl <sub>2</sub>	150	5	CdCl <sub>2</sub> -5
		20	CdCl <sub>2</sub> -20
		40	CdCl <sub>2</sub> -40
		140	CdCl <sub>2</sub> -140
CdBr <sub>2</sub>	160	5	CdBr <sub>2</sub> -5
		20	CdBr <sub>2</sub> -20
		40	CdBr <sub>2</sub> -40
		80	CdBr <sub>2</sub> -80
CdI <sub>2</sub>	70	8	CdI <sub>2</sub> -8
		24	CdI <sub>2</sub> -24
	80	40	CdI <sub>2</sub> -40
CuCl <sub>2</sub>	100	5	CuCl <sub>2</sub> -5

## 2.4. - ADSORCION FISICA DE GASES

Son muchas las técnicas que se han desarrollado para el estudio de la superficie de los sólidos, como consecuencia de ser éste un tema de capital importancia, tanto a nivel teórico como práctico; pero es la técnica de adsorción física de gases relativamente inertes, una de las que ha merecido mayor atención, puesto que con medios no muy complejos, se puede llegar a obtener resultados muy satisfactorios en el estudio de un gran número de parámetros superficiales.

Para el presente trabajo, la técnica básica utilizada ha sido la adsorción física de gases ( $N_2$ , Ar y  $CO_2$ ) a bajas temperaturas, utilizando para ello un aparato volumétrico de adsorción (Figura 2.1) del cual hacemos una breve descripción a continuación.

### 2.4.1. - Aparato de adsorción

Consiste en un sistema volumétrico convencional en el que se determina el volumen de gas adsorbido por medida de presiones de equilibrio en un recinto de capacidad conocida.

Este aparato está especialmente preparado para estudiar adsorbentes de superficie específica pequeña, abarcando una zona muy amplia de presiones, entre  $10^{-4}$  y 800 torr.

Este sistema experimental de adsorción fue construido y montado en esta Facultad por el taller de soplado de vidrio.

En el esquema de este aparato, representado en la Figura 2.1, se puede apreciar cada una de las partes de que consta el mismo y que a continuación se mencionan:

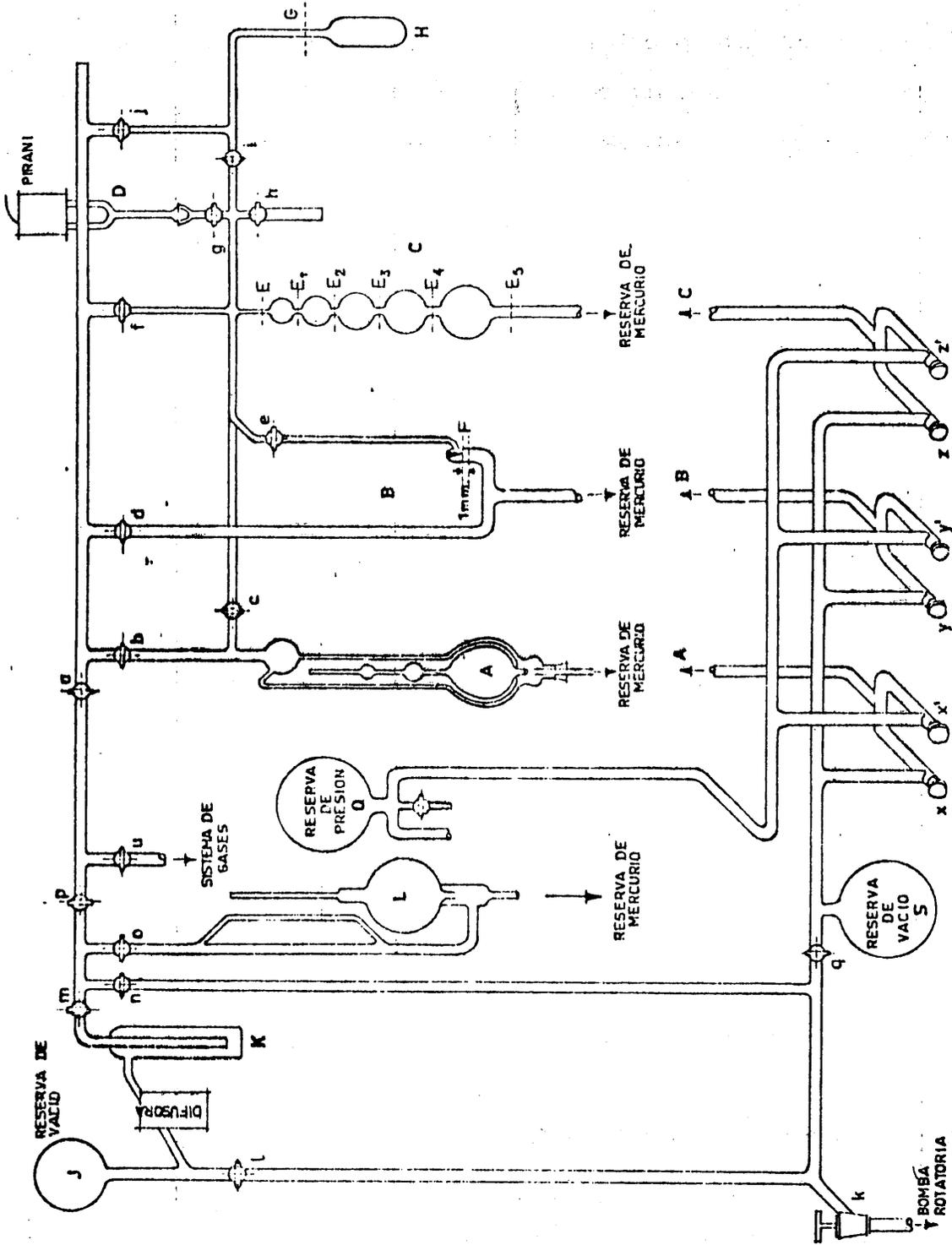


FIGURA 2.1. ESQUEMA DEL APARATO DE ADSORCION

#### 2.4.1.1.- Sistema de adsorción

Es la parte más precisa del aparato, ya que aquí todos los volúmenes tienen que calibrarse perfectamente con objeto de que los resultados de adsorción física vayan afectados de un mínimo de error.

En este sistema se pueden distinguir las siguientes partes:

- Cámara de adsorción.
- Bureta de gases.
- Manómetro diferencial.
- Vacuómetro McLeod.

Estas partes se comunican entre sí, y todo el sistema de adsorción está conectado con el sistema de alto vacío a través de la llave general a.

##### 2.4.1.1.1.- Cámara de adsorción

Viene representada en la Figura 2.1 por H y es la parte donde se irán colocando las diferentes muestras objeto de estudio; en nuestro caso, se han utilizado varios bulbos, contruidos en vidrio pyrex, los cuales se incorporan al aparato mediante una unión esmerilada, colocada a unos 10 cm. del enrase G.

Dicho enrase G indica la parte del bulbo que quedará sumergida en el baño criogénico, con lo cual estará a la temperatura a la que se realiza, en cada caso, el proceso de adsorción.

##### 2.4.1.1.2.- Bureta de gases

Consta de cinco bolas, perfectamente calibradas, y tiene por objeto modificar el volumen del sistema de adsorción. A medida que se eleva el nivel de mercurio en la bureta, se va disminuyendo el volumen del sistema

de adsorción, de modo que a cada engrase de la bureta le corresponderá una presión de adsorción distinta; por consiguiente, con una dosis inicial de adsorbato, se pueden conseguir seis medidas independientes.

#### 2.4.1.1.3. - Vacuómetro McLeod

Esta parte del aparato, representada en la Figura 2.1 por A, es un modelo Bendix GM-100, de la casa Consolidated Vacuum Corporation, New York; mediante las escalas que lleva incorporadas permite la lectura directa de la presión que existe en el interior del sistema de adsorción, para valores comprendidos entre  $10$  y  $10^{-6}$  torr.

#### 2.4.1.1.4. - Manómetro diferencial

Mediante este dispositivo (B en la figura 2.1), y con la ayuda de un catetómetro, se pueden medir las diferentes presiones en todo el proceso de adsorción. Para ello, se mide la diferencia de nivel del mercurio entre las dos ramas del manómetro, la de la izquierda conectada al alto vacío y la de la derecha al sistema de adsorción; esta última permanece durante las diferentes medidas con el mercurio engrasado justamente 1 mm por debajo de la señal F.

#### 2.4.1.2. - Sistema de alto vacío

Con este sistema se consigue con facilidad, en todo el aparato, una presión inferior a  $10^{-6}$  torr. Sus partes fundamentales son:

- Bomba rotatoria de aceite (conectada mediante la llave K)
- Difusora de mercurio
- Trampa fría (K)
- Reserva de vacío (J)
- Vacuómetro McLeod (L)

Con la bomba rotatoria de aceite se consigue, de inmediato, una presión inferior a  $10^{-3}$  torr, con una capacidad de extracción de 50 l/min. La difusora de mercurio ayuda a conseguir una presión inferior a  $10^{-6}$  torr.

La trampa fría está intercalada entre la difusora y el resto del aparato; en ella se utiliza nitrógeno líquido, con lo cual se impide que los vapores de mercurio pasen al resto del aparato. Con la reserva de vacío se consigue mantener en el aparato las bajas presiones, aunque la bomba esté desconectada.

#### 2.4.1.3.- Sistema de dosificación de gases

En la Figura 2.2 se representa un esquema de este sistema, que se comunica con el resto del aparato mediante la llave y. Este sistema tiene por objeto almacenar todos aquellos gases que se van a utilizar a lo largo del proceso de adsorción. En nuestro caso todos los gases utilizados (He, Ar, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) han sido suministrados por la S.E.O. en botellas metálicas de mayor o menor capacidad. El trasvase de estos gases hasta almacenarlos en este sistema de reserva del aparato es muy laborioso, ya que de lo contrario se podrían contaminar estos adsorbatos, disminuyendo por tanto el grado de pureza y ocasionando errores en los resultados que se obtuvieran.

Este sistema, como se puede apreciar en la Figura 2.2 consta de:

- Un dosificador M, que permite la entrada del gas que se desea almacenar.
- Trampa fría N; ésta se llena de nitrógeno líquido, con objeto de condensar el vapor de agua, el dióxido de carbono y otras impurezas gaseosas que puedan acompañar al nitrógeno, al helio o al argon que se están introduciendo en la reserva de gases.
- Cuatro botellas de vidrio pyrex, en las que se almacenarán los respectivos gases.

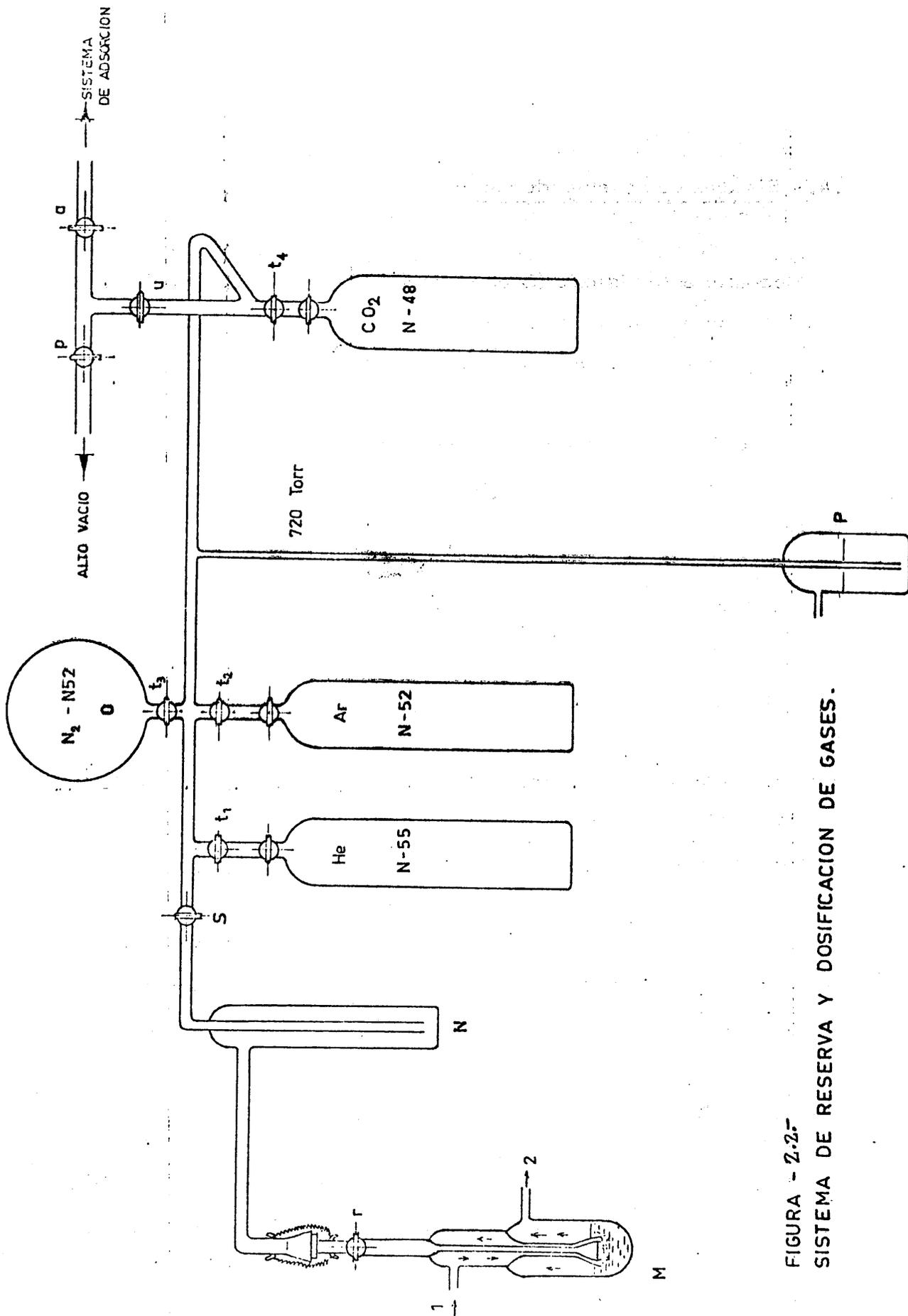


FIGURA - 2.2.-  
 SISTEMA DE RESERVA Y DOSIFICACION DE GASES.

- Un manómetro, P, que nos indica la presión del gas almacenado.

#### 2.4.1.4. - Sistema de reserva de vacío

Mediante este sistema (S en la Figura 2.1) se puede modificar el nivel de mercurio de algunas de las partes del sistema de adsorción, tales como son: manómetro, vacuómetro McLeod y bureta.

Cuando esta reserva de vacío se ha saturado de gas, se conecta a la bomba rotatoria a través de la llave q, con lo cual se hace de nuevo vacío en el sistema.

#### 2.4.1.5. - Sistema de presión

Debido a que el aparato de adsorción puede alcanzar presiones superiores a 800 torr, es necesario utilizar este sistema de presión (Q en la Figura 2.1), necesario para elevar los niveles de mercurio del vacuómetro McLeod, manómetro y bureta de gases, de modo que se pueda enrasar aproximadamente para la obtención de cada medida.

Las llaves utilizadas, tanto en el sistema de reserva de vacío como en el de presión, son de teflón por razones de tipo práctico, por carecer de grasa.

#### 2.4.1.6. - Sistema de medida

Para la medida de presiones se ha utilizado el manómetro diferencial, haciéndose la lectura con un catetómetro de precisión (The Precision Tool Instrument, Co. Ltd., Surrey, England) el cual aprecia 1/100 mm. Dicho catetómetro, está situado en una posición tal que los errores en la medida sean mínimos.

#### 2.4.2. - Calibrado del aparato de adsorción

De una de las partes del aparato, concretamente del sistema de adsorción, debe conocerse perfectamente el volumen de cada una de las secciones de que consta; para ello se deben de calibrar minuciosamente estos recintos.

Como el aparato con el que se ha realizado el presente trabajo había sido ya utilizado en varios trabajos anteriores, la gran mayoría de sus volúmenes estaban perfectamente calibrados; por ello, en esta escueta descripción, se expondrá con mayor extensión el calibrado de aquellos volúmenes que ha sido preciso efectuar como consecuencia de las modificaciones introducidas en el aparato, y de la utilización de diferentes bulbos.

En nuestro caso, solo ha sido preciso el calibrado del sistema de adsorción, cuya capacidad total se puede dividir en los siguientes volúmenes a calibrar.

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

##### 2.4.2.1. - Calibrado de la bureta de gases

El volumen de las diferentes bolas de las que consta la bureta de gases, fue calibrado para efectuar algunos trabajos anteriores al nuestro (43), obteniéndose los valores que figura en la Tabla 2.2.

TABLA 2.2

CALIBRADO DE LA BURETA DE GASES

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

2.4.2.2.- Calibrado del volumen " $V_{\alpha}$ "

Se denomina volumen  $V_{\alpha}$  a aquel que queda delimitado por las llaves, i, g, h, f, y c, así como por los niveles de mercurio  $\underline{E}$  y  $\underline{F}$ , que se indican en la Figura 2.1. Para este volumen, también calibrado con anterioridad a nuestro trabajo, se obtuvo un valor medio de 28'46 ml.

2.4.2.3.- Calibrado del volumen " $V_c$ "

Este volumen es el correspondiente a la cámara de adsorción, es decir, aquel que se introducirá en el baño criogénico y por tanto permanecerá a la temperatura de éste, durante el proceso de adsorción.

Es interesante conocer este volumen, puesto que restándole a  $V_c$  el volumen que ocupa la muestra, se obtendrá el volumen muerto, que permanece a la temperatura de adsorción.

En nuestro caso, se han utilizado cinco bulbos diferentes, todos ellos de vidrio pyrex; en los dos primeros el tramo que une la cámara de adsorción con el aparato no era capilar; sin embargo, en los tres restantes el mencionado tramo era capilar de 2 mm de diámetro. Cuando se utilizaba uno de los dos primeros bulbos, se introducía una varilla de vidrio, con

objeto de reducir en lo posible el volumen muerto y, por tanto, los errores experimentales.

Antes de utilizar un bulbo de adsorción era necesario marcar la señal G con ácido fluorhídrico, con lo cual se delimitaba perfectamente el volumen " $V_c$ ".

Para obtener el valor de " $V_c$ " en cada uno de los bulbos, se efectuaron sucesivas pesadas del mercurio destilado que ocupaba el mencionado volumen; conociendo la densidad del mercurio a la temperatura de trabajo, fácilmente se obtienen los volúmenes " $V_c$ " de los cinco bulbos utilizados a lo largo de este trabajo, cuyos valores medios se exponen en la Tabla 2.3.

TABLA 2.3

VALORES MEDIOS DE " $V_c$ "

Bulbo nº	Volúmenes (ml)
1	6'44
2	5'64
3	3'16
4	3'16
5	4'51

#### 2.4.2.4. - Calibrado del volumen " $V_g$ "

El volumen " $V_g$ " es el volumen " $V_{\alpha}$ " aumentado, al abrir la llave i, con el volumen de la cámara de adsorción cuando aún no se ha introducido la muestra.

Una vez calibrado " $V_c$ " se coloca el bulbo en su lugar (H en la Figura 2.1). Después de abrir la llave i se pasa a calibrar el volumen " $V_g$ " del modo siguiente: con el mercurio en el enrase  $E_5$  de la bureta de gases, cuyo volumen se conoce perfectamente, así como el de cada una de sus bolas, se introduce una dosis del gas que se vaya a utilizar para el calibrado ( en nuestro caso He o  $N_2$ ). Una vez enrasado el mercurio en las posiciones F y  $E_5$ , se mide la presión dentro del sistema; ésta será la debida al He introducido. Una vez leída la presión, se modifica la posición del mercurio en la bureta, pasando el enrase a  $E_4$  y F efectuando, en esta posición, una nueva lectura de la presión ejercida por el He.

Siguiendo este mismo procedimiento, se toma el valor de la presión del He en cada uno de los enrases de la bureta,  $E_5$ ,  $E_4$ ,  $E_3$ ,  $E_2$ ,  $E_1$ , con lo cual se obtienen cinco valores de presión con los sucesivos cambios de volumen de la bureta; luego, la simple aplicación de la Ley de Boyle-Mariotte conduce a conocer el valor de  $V_g$ . Todo este proceso se repite cinco veces, tomando en cada caso dosis diferentes de He, de manera que se trabaje en un gran intervalo de presiones. La aplicación del método de los mínimos cuadrados define en todos los casos valores del coeficiente de correlación muy próximos a la unidad, lo que da una idea de la precisión de nuestros datos.

Los valores de las presiones obtenidas en todos los casos, se someten a una serie de correcciones antes de operar con ellos, como se verá en el próximo capítulo.

En nuestro caso, al utilizar cinco bulbos diferentes, lógicamente se obtienen cinco valores de " $V_g$ ", dependiendo del bulbo con el que se esté operando. Los valores medios del volumen " $V_g$ ", para cada uno de los casos, se indican en la Tabla 2.4; estos resultados se han obtenido utilizando He; cuando se utilizó  $N_2$  los resultados fueron prácticamente coincidentes con los de He.

TABLA 2.4

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

Bulbo nº	$\bar{V}_{\beta}$ (ml.)
1	44'00 $\pm$ 0'05
2	41'49 $\pm$ 0'01
3	40'04 $\pm$ 0'01
4	39'72 $\pm$ 0'03
5	41'37 $\pm$ 0'01

2.4.2.5. - Calibrado del volumen muerto

Se denomina volumen muerto al que se obtiene al restarle a " $V_{\beta}$ " el volumen ocupado por la muestra en el interior de la cámara de adsorción.

Este volumen se obtiene del mismo modo que se calcula " $V_{\alpha}$ " y " $V_{\beta}$ ". En su calibrado se ha utilizado también He, ya que este gas no se adsorbe sobre nuestras muestras a la temperatura de trabajo y, además, penetra perfectamente en todos los poros del adsorbato, ya que sus átomos tienen un tamaño pequeño (2 Å de radio atómico) (54).

Antes de proceder al cálculo de este volumen, la muestra en estudio ha sido sometida al tratamiento térmico deseado con lo que, al no sufrir la muestra ninguna transformación posterior al calibrado, el volumen muerto obtenido no varía a lo largo de todo el proceso de adsorción.

La temperatura a la cual se encuentra el volumen muerto no es la misma en toda su extensión; así, la parte que está sumergida en el baño criogénico, es decir desde el enrase G hasta el final del bulbo, estará a la temperatura del baño, a diferencia del resto que se encuentra a temperatura ambiente; al volumen ocupado por la primera fracción, le denominaremos  $V_C$  y,

al segundo,  $V_A$ ; es obvio que la suma de ambos debe de ser igual al volumen muerto ( $V_C + V_A = V_{\text{muerto}}$ ).

En la Tabla 2.5 se indican los valores del volumen muerto medio obtenido al utilizar He, para cada una de las muestras estudiadas; como es lógico, éste dependerá del volumen del bulbo utilizado en cada caso. Este volumen muerto se expresa en la Tabla 2.5 desglosado en los valores de los volúmenes  $\bar{V}_A$  y  $\bar{V}_C$ .

#### 2.4.3. - Preparación de los adsorbentes en la cámara de adsorción

Antes de introducir el correspondiente haluro en la cámara de adsorción se ha tamizado, seleccionando aquellos cristales cuyo tamaño está comprendido entre 0'20-0'25 mm.

Una vez introducido en el bulbo, se procede a pesar la cantidad puesta, incorporandolo inmediatamente después al aparato, donde se comienza el proceso de deshidratación del haluro, primero manteniéndolo a baja presión ( $10^{-6}$  torr) durante varias horas y, posteriormente, sometiendo cada muestra a un tratamiento térmico determinado, tal como se indicaba en la Tabla 2.1.

Una vez finalizado dicho proceso se procede al calibrado del volumen muerto con He y  $N_2$  a temperatura ambiente; después de varios lavados con He, se comienza el proceso de adsorción del correspondiente gas, del modo que se indicará en un apartado posterior.

#### 2.4.4. - Desgasificación de los adsorbentes

Las isotermas de adsorción se realizan introduciendo sucesivas dosis del correspondiente gas en la cámara de adsorción, el cual se pone en

TABLA 2.5

VALORES MEDIOS DE LOS VOLUMENES  $V_A$  ,  $V_C$  PARA LOS DIFERENTES MUESTRAS

Muestra	Gramos de muestra anhidra	$\bar{V}_A$ (ml)	$\bar{V}_C$ (ml)	Volumen ocupado por la muestra (ml)
$CdCl_2$ -5	3'66	37'75	4'24	0'97
$CdCl_2$ -20	2'9	36'86	3'68	0'83
$CdCl_2$ -40	1'77	36'56	2'69	0'47
$CdCl_2$ -140	2'44	36'88	2'52	0'64
$CdBr_2$ -5	6'76	36'86	2'91	1'60
$CdBr_2$ -5	3'96	37'75	4'58	0'63
$CdBr_2$ -20	3'94	36'86	3'62	0'89
$CdBr_2$ -40	4'59	36'86	3'56	0'95
$CdBr_2$ -80	4'30	36'86	3'55	0'96
$CdI_2$ -8	3'64	36'56	2'37	0'79
$CdI_2$ -24	4'41	36'88	2'21	0'95
$CdI_2$ -40	4'44	36'88	2'20	0'96
$CuCl_2$ -5	2'17	37'75	4'61	0'60

contacto con la muestra, una vez medida la cantidad introducida. El máximo número de dosis de gas que se han acumulado en una sesión de trabajo han sido tres; aunque esto solo ha ocurrido en muy raras ocasiones, pues los puntos de la isoterma obtenidos con la tercera dosis van afectados de un error mayor que los correspondientes a la primera, ya que estos errores son acumulativos. Para evitar este problema, generalmente se han introducido dos dosis de gas en cada sesión experimental.

Para cubrir todo el tramo de presiones de una de las isotermas de las muestras es necesario un gran número de dosis de adsorbato; por tanto, al término de cada sesión de trabajo, se procedía a desgasificar la muestra, es decir, a eliminar totalmente el gas adsorbido. Esto se consigue calentando la muestra, a la vez que se va evacuando el gas adsorbido, primero con la bomba rotatoria y, posteriormente, con la difusora de mercurio.

La temperatura a la cual se desgasifican las muestras debe de ser tal, que consiga eliminar totalmente el gas adsorbido, sin llegar a modificar la superficie del adsorbente. Después de realizar varias pruebas, se fijó la temperatura de 90°C para desgasificar todas las muestras de  $\text{CdCl}_2$  y  $\text{CdBr}_2$  y la de 50°C para las restantes. Este proceso de desgasificación duraba toda la noche (12 horas), período durante el cual se mantenía la correspondiente temperatura y una presión de  $10^{-6}$  torr. En estas condiciones se consigue una limpieza total de la superficie de las muestras, sin que ésta se modifique.

Antes de comenzar la adsorción de una nueva dosis de gas se comprobaba que la desgasificación había sido total; se consideraba que era así si al aislar la muestra del sistema de alto vacío y manteniendo la temperatura a la cual se realizó la desgasificación, la presión no superaba los  $10^{-5}$  torr en un período de tiempo de tres horas.

Si por cualquier circunstancia la muestra se puso en contacto con aire, después de desgasificar se procedió a pasar He sobre la muestra, con objeto de arrastrar cualquier impureza (55) .

#### 2.4.5. - Temperaturas de adsorción y sustancias criogénicas

La adsorción física de los diferentes adsorbatos se ha realizado a las temperaturas de 77 y 90K para todos los adsorbentes, y a 195K sólo en el caso del  $\text{CdI}_2$ .

La temperatura de 77K se ha conseguido utilizando nitrógeno líquido. El nitrógeno líquido fue suministrado por el servicio de criogenia instalado en esta Facultad. La temperatura de 90K se conseguía mediante oxígeno líquido suministrado por la S. E. O.

Para la obtención de la temperatura de 195K se ha utilizado dióxido de carbono sólido, finamente pulverizado, que se obtenía en el laboratorio a partir de balas de  $\text{CO}_2$ , N-48 suministradas por la S. E. O.; este baño frigorífico se preparaba de modo análogo al efectuado en otros trabajos (36, 56) en este Departamento.

Las sustancias criogénicas se utilizan en un vaso Dewar, en el cual se se introduce la cámara de adsorción; el nivel del líquido ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) o del  $\text{CO}_2$  debe permanecer, durante el proceso de adsorción, hasta la señal G del bulbo. Con objeto de que no se evapore muy rápidamente la sustancia criogénica, se protege debidamente el vaso Dewar con amianto y algodón.

Con objeto de efectuar un estudio termodinámico detallado del proceso de adsorción de  $\text{N}_2$  sobre una muestra de  $\text{CdCl}_2$  ( $\text{CdCl}_2 - \text{X}$ ) ha sido necesario utilizar varias temperaturas de adsorción en dicho sistema. Con tal fin, se han obtenido las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  sobre  $\text{CdCl}_2$  a las tem-

peraturas de 77'7, 83'3, 90'1 y 93'5K; estas temperaturas se han conseguido mediante un criostato DN 700 de la Casa Oxford Instruments. Con este criostato y al utilizar como líquido criogénico  $N_2$ , se consigue cualquier temperatura comprendida entre 77K (temperatura de ebullición del  $N_2$  líquido) y 625K.

Este criostato, que ha sido diseñado y adaptado especialmente para nuestro aparato de adsorción, consta de las siguientes partes:

- Reserva de  $N_2$  líquido
- Cámara de alto vacío
- Cámara de He (gas)
- Cámara fría

La temperatura deseada se consigue y se mantiene invariable mediante un controlador de temperatura DTC-2 de la Casa Oxford Electronic Instruments, el cual se puede utilizar tanto automática como manualmente.

En la Figura 2.3 se muestra un esquema del criostato que se ha utilizado en el presente trabajo.

#### 2.4. 6. - Obtención de los datos de adsorción y desorción

Antes de comenzar la adsorción de cualquier gas, se ha comprobado en todos los casos que la muestra está desgasificada totalmente; una vez realizado esto, se aísla la muestra del resto del aparato cerrando las llaves  $\bar{i}$  y  $\bar{j}$  y dejándola enfriar; cuando ha alcanzado la temperatura ambiente, se coloca el vaso Dewar con el baño criogénico, de modo que el bulbo quede enrasado hasta G. De este modo, la muestra se irá enfriando, hasta alcanzar la temperatura del baño; para mayor seguridad, no se comenzó el proceso de adsorción hasta transcurrida al menos una hora.

Durante este tiempo, se introduce una dosis de gas, previamente almacenado, en el volumen denominado  $V_{ox}$  más el de las cinco bolas de la

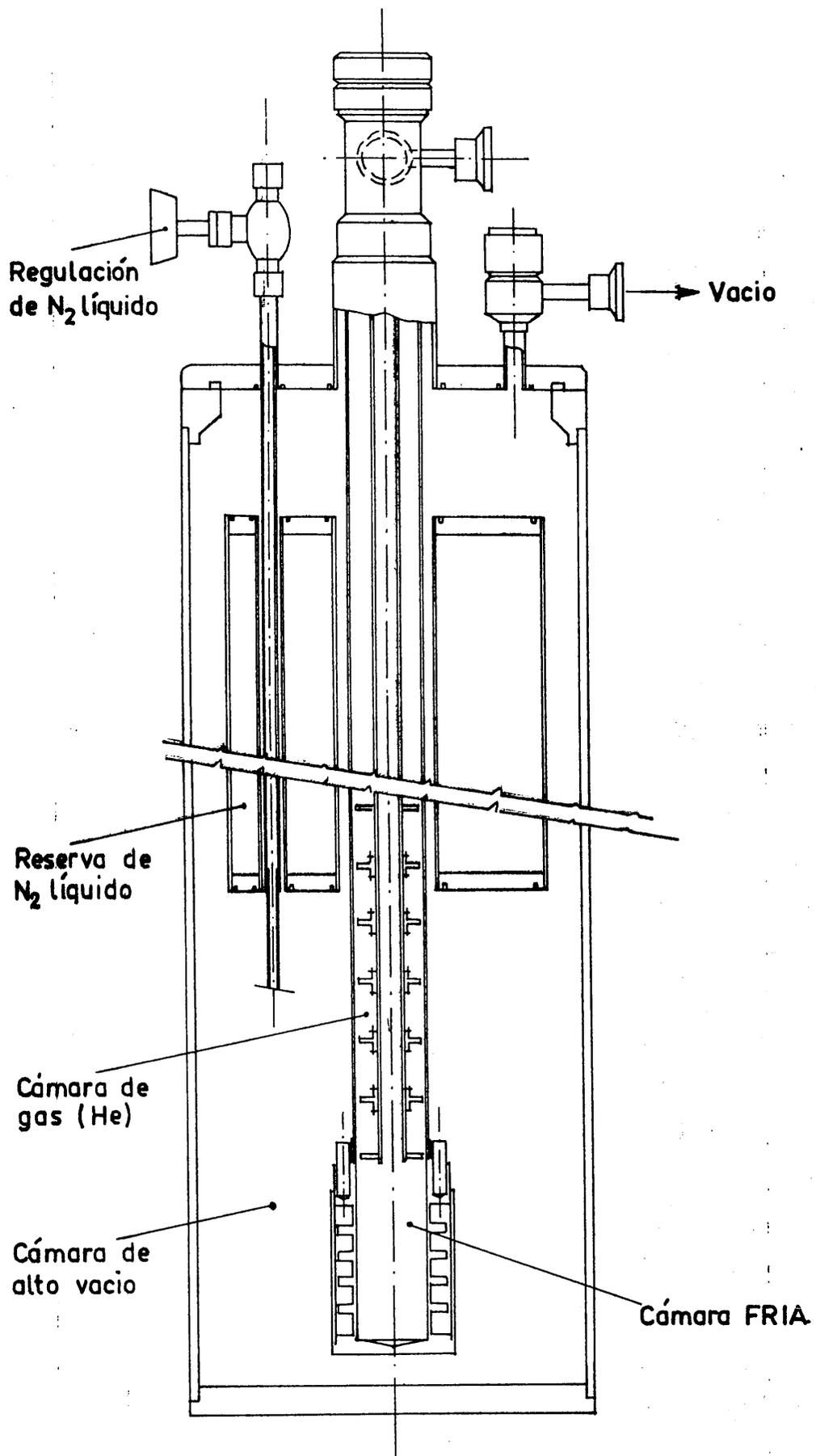


FIGURA 2.3.- ESQUEMA DEL CRIOSTATO

bureta de gases, procediendo a continuación a medir el número de moles introducido; para ello se enrasa el mercurio en el enrase deseado de la bureta de gases, y a 1mm. por debajo de la señal F. Seguidamente se mide la diferencia de presión existente entre las ramas del manómetro; esta presión será la ejercida por el gas, pues la segunda rama está en alto vacío. Conocido perfectamente el volumen ocupado por el gas, la presión ejercida por éste y la temperatura a la que se encuentra, se calcula el nº de moles de gas introducido. Esta operación se repite subiendo el mercurio a tres enrases diferentes de la bureta de gases; el número de moles que se toma, es el valor medio de los tres obtenidos.

Una vez conocido el número de moles de gas, y la temperatura de la muestra homogeneizada se abre la llave i, con lo cual el gas se pone en contacto con el adsorbente; después de transcurrir el tiempo necesario en alcanzar la presión de equilibrio, al cual nos referimos más adelante, y una vez enrasado el mercurio en E<sub>5</sub> y a 1 mm de F, se mide la presión del gas. Conocida la temperatura a la que se encuentra el gas en cada recinto y la presión ejercida, se calcula el número de moles de gas no adsorbido; por una simple diferencia entre estos valores obtenidos, conoceremos la cantidad de gas adsorbido por la muestra (generalmente lo expresamos en centímetros cúbicos de gas por gramo de muestra).

A medida que se eleva el nivel del mercurio, se irá aumentando la presión del gas y, por tanto, cubriendo un tramo de presiones en la correspondiente isoterma.

El tener seis enrases la bureta de gases de nuestro sistema de adsorción, condiciona a medir solo seis presiones de equilibrio, es decir, a obtener solo seis puntos de la isoterma de adsorción con una dosis de gas inicial. Esta operación se repite numerosas veces hasta alcanzar la presión de saturación del gas ( $P/P_0 = 1$ ).

Cuando se ha alcanzado la presión de saturación del gas objeto de estudio a la temperatura a la cual se está realizando la experiencia, es decir aquella a la cual el gas está condensando, se puede comenzar la desorción. Para ello se va disminuyendo la presión en el sistema de adsorción, bajando el nivel de mercurio en la bureta, o sea, aumentando el volumen de ésta; los datos se van obteniendo de un modo similar a como se obtienen los de adsorción.

Para que los resultados experimentales, tanto del proceso de adsorción como de desorción, sean los correctos, se ha estudiado perfectamente el tiempo necesario para alcanzar la presión de equilibrio (aquella para la cual el sistema adsorbente-adsorbato, se encuentra en equilibrio). En todos los procesos de adsorción este tiempo fue superior a 30 minutos, llegando a 60 minutos cuando se trataba de la primera dosis introducida; sin embargo, los tiempos en la desorción eran mucho más prolongados, llegando a durar seis horas; no se encontró gran diferencia entre los tiempos de equilibrio correspondientes a los distintos adsorbentes utilizados.

#### 2.4.7.- Gases utilizados

Los gases utilizados en el presente trabajo han sido: He (en el calibrado de los diferentes volúmenes) y  $N_2$ , Ar y  $CO_2$  como adsorbatos.

La pureza de estos gases es la siguiente:

- He (N-48) = 99'998 ‰
- $N_2$  (N-52) = 99'9992 ‰
- Ar (N-55) = 99'9995 ‰
- $CO_2$  (N-48) = 99'998 ‰

Estos datos de pureza quedan garantizados por la casa suministradora. Todos los gases fueron suministrados por la Sociedad Española del Oxf-

geno, en envases metálicos de capacidad variable; antes de ser utilizados, se almacenaban en el sistema de reserva de gases de nuestro aparato de adsorción.

## 2.5. - POROSIMETRIA DE MERCURIO

Con esta técnica se calcula la distribución del tamaño de poros de los adsorbentes, ya que con el porosímetro se generan presiones, las cuales actúan sobre el mercurio, introduciéndolo en los poros; sin embargo, en aquellos poros de radio pequeño, no se logra introducir el mercurio, ya que harían falta presiones enormes. Así, por ejemplo, para alcanzar los poros de  $100 \text{ \AA}$  de radio, son necesarias 700 atmósferas de presión (57, 58, 59).

El porosímetro mide el volumen de mercurio introducido en los poros y la presión a la que se va introduciendo éste; con unos cálculos simples (60) se obtiene el tamaño y distribución de los poros en las muestras.

La porosimetría de mercurio de los adsorbentes se ha efectuado en un porosímetro Carlo Erba (Modelo 200).

## 2.6. - DIFRACCION DE RAYOS X

En el presente trabajo, se ha utilizado la técnica de difracción de rayos X con el fin de obtener información sobre la variación de las distancias interlaminares en las sucesivas muestras de un mismo haluro, así como de la modificación del tamaño de cristal en cada una de estas series.

En la realización de los diagramas de Rayos X se ha utilizado un difractómetro modelo Philips PW 1060/00; los diagramas son del tipo del polvo cristalino, habiéndose utilizado la radiación  $K_{\alpha_1}$  del Cu.

## 2.7. - DIFRACCION DE ELECTRONES

Con objeto de completar la información acerca de la naturaleza cristalina de las muestras se ha utilizado la difracción de electrones, empleando para ello un microscopio Philips 300, de la Comisión de Servicios Técnicos de la Universidad de Granada.

La difracción de electrones por las muestras estudiadas, llevada a cabo en el citado microscopio de transmisión, suministra una valiosa información acerca de la cristalinidad y del grado de orientación de estos cristales en los compuestos, así como la posible variación de estos parámetros en función del tratamiento térmico al que han sido sometidas las muestras.

### III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

### III. - RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se expondrán los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo, al aplicar a las muestras las diferentes técnicas expuestas en el capítulo anterior.

#### 3.1. - ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO DE LOS HALUROS

Como se indicó en el apartado 2.2, esta parte del trabajo se ha llevado a cabo en una termobalanza Cahn R. G. conectada a un sistema de alto vacío. De este modo se ha podido seguir la pérdida de peso que experimentan los haluros hidratados en función de la presión y de la temperatura. Una vez colocada la muestra y calibrada la balanza, ésta se conectaba al sistema de vacío, registrándose, en función del tiempo, la pérdida de peso que tiene lugar en el haluro, del cual se va desprendiendo el  $H_2O$  de cristalización. Cuando el peso del haluro en estudio permanece constante, se procede a iniciar el tratamiento térmico, siendo la velocidad de calentamiento de aproximadamente  $2^{\circ}C/min$ ; este tratamiento térmico progresivo continúa hasta que el haluro sublima. Los resultados obtenidos en los análisis térmicos gravimétricos efectuados en estas condiciones se exponen en la Figura 3.1, en donde se representa el porcentaje de pérdida de peso de los haluros  $CdCl_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ ,  $CdBr_2 \cdot 4H_2O$ ,  $CdI_2$  y  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ , en función del tiempo transcurrido desde el momento en que se conecta el vacío hasta peso constante, y posterior tratamiento térmico.

En el primer período del proceso, o sea en alto vacío, el  $CdI_2$  no experimenta ninguna pérdida de peso, hecho lógico si se tiene en cuenta que este haluro no tiene ninguna molécula de  $H_2O$  de cristalización,

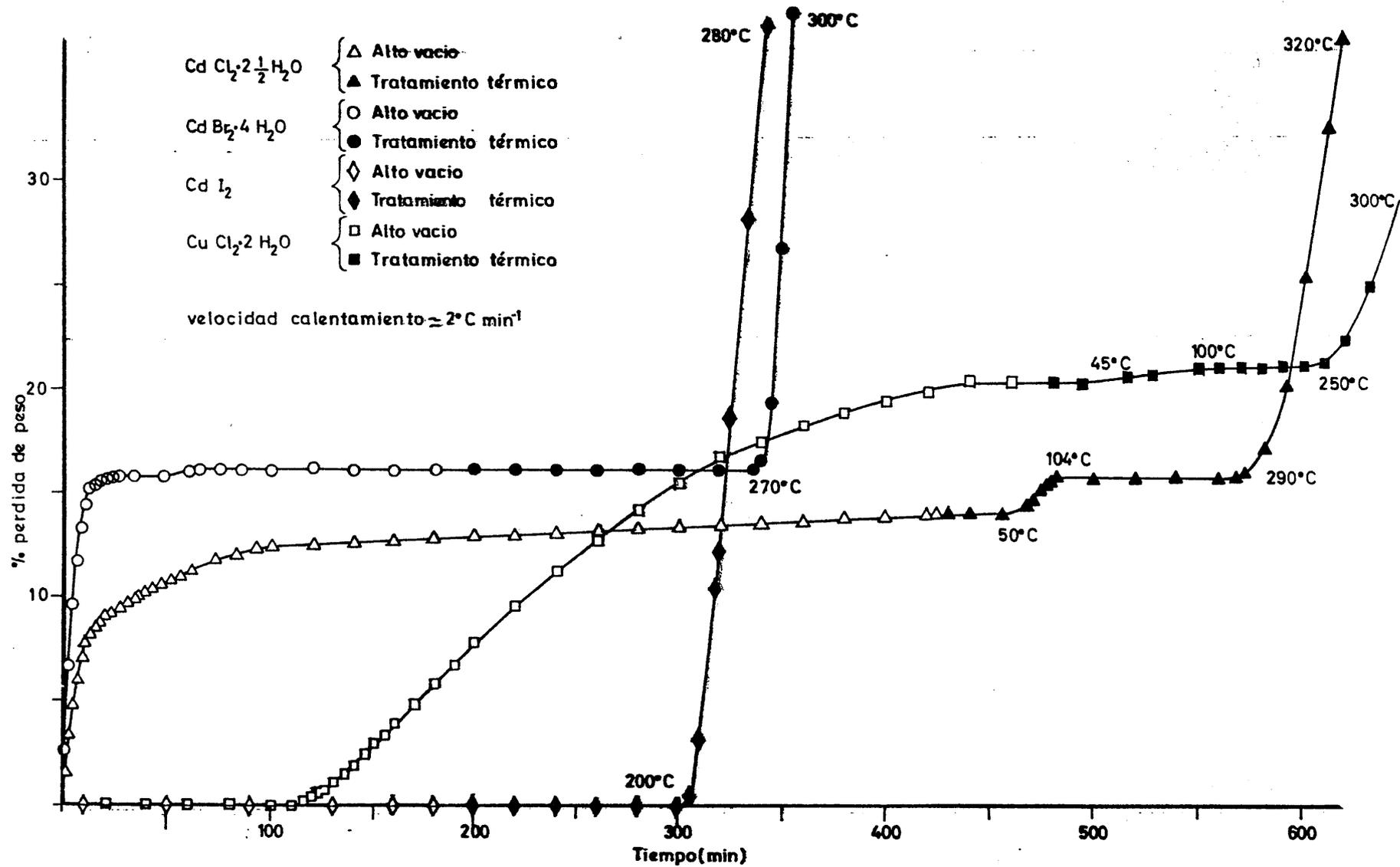


FIGURA 3.1.- Pérdida de peso de los haluros por calentamiento en alto vacío.

### 3.2. - ADSORCION FISICA DE GASES

Siguiendo el método experimental ya expuesto en el apartado 2.4, se ha procedido a la obtención de los datos de adsorción y desorción de los distintos gases en todas las muestras de haluros metálicos, los cuales, una vez corregidos, como se expondrá a continuación, han servido de base en la obtención de las correspondientes isothermas de adsorción.

#### 3.2.1. - Criterios de corrección de los datos de adsorción

##### 3.2.1.1. - Correcciones de presión

Todas las medidas de presión se han obtenido, como se indicó en los apartados correspondientes, por diferencia de altura, la cual se mide con ayuda del catetómetro, en el mercurio de las dos ramas del manómetro diferencial en U del sistema (Figura 2.1). A todos estos datos 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 primera corrección, es decir, la dilatación lineal de la escala del catetómetro, se obtiene mediante la ecuación:

$$P_i = P \left[ 1 + \alpha_s (T_a - 20) \right]$$

en la cual:

$P_i$  = Presión corregida

$P$  = Presión leida en el catetómetro

$\alpha_s$  = Coeficiente de expansión lineal de la escala de latón a 20°C,  
con un valor de  $18 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (61)

$T_a$  = Temperatura ambiente

Los tres efectos restantes, es decir, la depresión capilar, la dilatación térmica del mercurio y el efecto de la gravedad, pueden corregirse simultáneamente por aplicación de la ecuación:

$$P_{II} = (P_I + \delta_1 - \delta_2) \left[ \frac{1}{1 + \alpha_{Hg} \cdot T_{Hg}} \right] \cdot \frac{g_1}{g_n}$$

en la que:

- $P_{II}$  = Presión después de toda esta serie de correcciones.
- $P_I$  = Presión corregida con la primera ecuación.
- $\delta_1$  = Depresión capilar del menisco de mercurio en la rama del manómetro que esté en alto vacío.
- $\delta_2$  = Depresión capilar del menisco en la rama del manómetro conectada al sistema de adsorción.
- $g_n$  = Aceleración de la gravedad standard, tomada como 980'665 cm.s<sup>-2</sup> (62).
- $g_1$  = Valor de la aceleración local; en este caso se ha tomado 979'70 cm.s<sup>-2</sup> (63).
- $T_{Hg}$  = Temperatura del mercurio; en este caso igual a  $T_a$ .
- $\alpha_{Hg}$  = Coeficiente de expansión térmica del mercurio, desde 0°C hasta la temperatura ambiente, igual a 181'46 · 10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup>.

Se comprobó que el término de corrección ( $\delta_1 - \delta_2$ ) nunca ha sobrepasado el valor de 0'002 cm; por lo tanto, el término que incluye la depresión capilar sólo se ha tenido en cuenta a presiones muy altas (64).

En los valores de depresión capilar influyen dos factores, el diámetro interno del tubo, por un lado, y, por otro, la altura del menisco de mercurio; existen tablas (65) que permiten expresar aquel valor, en función de éstos.

3.2.1.2. - Correcciones debidas a la desviación del comportamiento ideal de los gases utilizados como adsorbatos

A elevadas presiones y a bajas temperaturas los gases no se pueden considerar como perfectos. Debido a este hecho, se debe introducir un coeficiente de corrección,  $(1 - \alpha p)$ , en el cálculo del volumen gaseoso no adsorbido que se encuentra sumergido en el baño criogénico. En este término,  $\alpha$  es el factor de corrección, el cual depende del adsorbato que se esté utilizando y de la temperatura de adsorción.

En la Tabla 3.1 se exponen los valores de  $\alpha$  correspondientes a los gases y temperaturas que se han utilizado en el presente trabajo; éstos corresponden a los calculados por Emmet y Brunauer (66) y Loebenstein y Deltz (67).

TABLA 3.1

VALORES DE  $\alpha$  PARA LOS GASES A LAS TEMPERATURAS UTILIZADAS

Gas	Temperatura K	
N <sub>2</sub>	} 77	6160. 10 <sup>-5</sup>
	{ 90	3178. 10 <sup>-5</sup>
Ar	} 77	11140. 10 <sup>-5</sup>
	{ 90	3190. 10 <sup>-5</sup>
CO <sub>2</sub>	195	2175. 10 <sup>-5</sup>

Esta corrección en el cálculo del volumen de gas que se encuentra a la temperatura de adsorción es efectiva para presiones elevadas, disminuyendo su influencia a medida que lo hace la presión; así se ha comprobado que para presiones absolutas inferiores a 10 torr, esta corrección se puede despreciar por ser inferior al error experimental.

En el presente trabajo no se ha tenido en cuenta la difusión termomolecular o transpiración térmica, ya que ésta (50)(68) sólo se pone de manifiesto a muy bajas presiones, cuya zona no se ha estudiado.

### 3.2.2. - Isotermas de adsorción

En este apartado se expondrán los datos de adsorción y las correspondientes gráficas de las isotermas. Estos los agruparemos en relación con las muestras estudiadas.

Se han aplicado todas las correcciones, expuestas en el apartado anterior, tanto a los valores de presión, como en la obtención del volumen adsorbido en condiciones normales de presión y temperatura, (CNPT). El volumen de gas adsorbido por gramo de muestra, en estas condiciones de presión y temperatura, se ha representado en función de la presión relativa de equilibrio  $P/P_0$ , donde  $P$  es la presión absoluta de equilibrio y  $P_0$ , la presión normal de saturación del gas a la temperatura a la que se ha realizado el proceso de adsorción en cada experiencia.

#### 3.2.2.1. - Isotermas de adsorción sobre las muestras de $CdCl_2$

##### 1. - Adsorción de $N_2$

Se ha realizado la adsorción de  $N_2$  a 77 y 90 K sobre las muestras  $CdCl_2$ -5,  $CdCl_2$ -20,  $CdCl_2$ -40 y  $CdCl_2$ -140. Los resultados experimentales obtenidos tanto en la adsorción como en la desorción de  $N_2$  a 77 K sobre estas muestras, se exponen en las Tablas 3.2 a 3.5, y se representan las correspondientes isotermas en las Figuras 3.2 a 3.5. Los datos de adsorción de  $N_2$  a 90 K en las mismas muestras se encuentran en las Tablas 3.6 y 3.7 y en las Figuras 3.6 a 3.9 se ha representado, para cada muestra la

TABLA 3.2.

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77K

$\text{CdCl}_2 \cdot 5$

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
5'50	$7'80 \cdot 10^{-3}$	0'295	300'33	$4'26 \cdot 10^{-1}$	1'489
7'24	$1'03 \cdot 10^{-2}$	0'345	342'13	$4'85 \cdot 10^{-1}$	1'636
9'05	$1'28 \cdot 10^{-2}$	0'402	358'26	$5'08 \cdot 10^{-1}$	1'720
10'17	$1'44 \cdot 10^{-2}$	0'437	367'08	$5'26 \cdot 10^{-1}$	1'767
10'81	$1'53 \cdot 10^{-2}$	0'458	425'10	$6'01 \cdot 10^{-1}$	1'912
15'53	$2'20 \cdot 10^{-2}$	0'591	448'01	$6'36 \cdot 10^{-1}$	2'041
21'58	$3'06 \cdot 10^{-2}$	0'678	505'64	$7'18 \cdot 10^{-1}$	2'342
30'33	$4'30 \cdot 10^{-2}$	0'746	527'95	$7'57 \cdot 10^{-1}$	2'553
32'57	$4'62 \cdot 10^{-2}$	0'745	538'08	$7'64 \cdot 10^{-1}$	2'569
37'98	$5'39 \cdot 10^{-2}$	0'776	606'17	$8'57 \cdot 10^{-1}$	3'202
43'19	$6'13 \cdot 10^{-2}$	0'797	640'69	$9'19 \cdot 10^{-1}$	4'017
47'82	$6'79 \cdot 10^{-2}$	0'811	693'78	$9'81 \cdot 10^{-1}$	7'379
68'27	$9'68 \cdot 10^{-2}$	0'881	718'76	1'00	13'984
88'52	$1'26 \cdot 10^{-1}$	0'922	Desorción		
101'54	$1'44 \cdot 10^{-1}$	0'952	696'79	$9'76 \cdot 10^{-1}$	8'048
101'64	$1'44 \cdot 10^{-1}$	0'956	684'32	$9'67 \cdot 10^{-1}$	7'858
109'47	$1'55 \cdot 10^{-1}$	0'975	635'02	$9'10 \cdot 10^{-1}$	4'283
149'96	$2'13 \cdot 10^{-1}$	1'065	597'70	$8'45 \cdot 10^{-1}$	3'747
163'06	$2'31 \cdot 10^{-1}$	1'092	522'80	$7'50 \cdot 10^{-1}$	2'889
189'50	$2'69 \cdot 10^{-1}$	1'160	466'84	$6'69 \cdot 10^{-1}$	2'435
216'94	$3'08 \cdot 10^{-1}$	1'231	411'78	$5'90 \cdot 10^{-1}$	2'186
233'73	$3'33 \cdot 10^{-1}$	1'283	382'68	$5'36 \cdot 10^{-1}$	1'944
249'84	$3'58 \cdot 10^{-1}$	1'346	358'05	$5'02 \cdot 10^{-1}$	1'763
289'36	$4'09 \cdot 10^{-1}$	1'426	316'48	$4'44 \cdot 10^{-1}$	1'531

TABLA 3.3

DATOS DE ADSORCIÓN DE NITRÓGENO A 77K

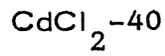
$\text{CdCl}_2 \cdot 20$

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
1'57	$2'20 \cdot 10^{-3}$	0'158	165'25	$2'35 \cdot 10^{-1}$	0'922
2'82	$4'00 \cdot 10^{-3}$	0'188	191'77	$2'72 \cdot 10^{-1}$	0'974
3'83	$5'40 \cdot 10^{-3}$	0'208	208'24	$2'96 \cdot 10^{-1}$	1'014
8'63	$1'23 \cdot 10^{-2}$	0'324	234'08	$3'32 \cdot 10^{-1}$	1'064
11'70	$1'66 \cdot 10^{-2}$	0'405	347'19	$4'89 \cdot 10^{-1}$	1'396
18'63	$2'65 \cdot 10^{-2}$	0'536	497'54	$7'08 \cdot 10^{-1}$	1'845
22'31	$3'17 \cdot 10^{-2}$	0'571	519'15	$7'31 \cdot 10^{-1}$	1'941
34'11	$4'85 \cdot 10^{-2}$	0'646	647'80	$9'12 \cdot 10^{-1}$	3'061
51'06	$7'26 \cdot 10^{-2}$	0'699	710'01	1'00	17'783
59'36	$8'43 \cdot 10^{-2}$	0'725	Desorción		
76'39	$1'08 \cdot 10^{-1}$	0'758	666'42	$9'48 \cdot 10^{-1}$	6'861
89'13	$1'27 \cdot 10^{-1}$	0'783	494'51	$7'04 \cdot 10^{-1}$	2'184
98'15	$1'39 \cdot 10^{-1}$	0'801	453'14	$6'45 \cdot 10^{-1}$	1'934
113'90	$1'62 \cdot 10^{-1}$	0'831	418'91	$5'96 \cdot 10^{-1}$	1'769
114'58	$1'63 \cdot 10^{-1}$	0'832	362'89	$5'14 \cdot 10^{-1}$	1'555
123'96	$1'76 \cdot 10^{-1}$	0'848	285'06	$4'06 \cdot 10^{-1}$	1'199
144'76	$2'06 \cdot 10^{-1}$	0'886			



TABLA 3.4

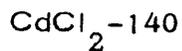
DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77K



$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
2'66	$3'80 \cdot 10^{-3}$	0'132	439'85	$6'22 \cdot 10^{-1}$	1'503
5'47	$7'70 \cdot 10^{-3}$	0'217	476'30	$6'74 \cdot 10^{-1}$	1'643
6'68	$9'50 \cdot 10^{-3}$	0'242	515'16	$7'28 \cdot 10^{-1}$	1'768
7'92	$1'12 \cdot 10^{-2}$	0'288	560'33	$7'92 \cdot 10^{-1}$	2'031
14'55	$2'06 \cdot 10^{-2}$	0'428	674'61	$9'55 \cdot 10^{-1}$	5'256
21'47	$3'04 \cdot 10^{-2}$	0'512	715'91	1'00	19'785
32'36	$4'61 \cdot 10^{-2}$	0'570	Desorción		
42'04	$5'99 \cdot 10^{-2}$	0'605	597'62	$8'46 \cdot 10^{-1}$	2'688
49'34	$7'03 \cdot 10^{-2}$	0'624	474'11	$6'71 \cdot 10^{-1}$	1'921
54'09	$7'71 \cdot 10^{-2}$	0'635	394'18	$5'58 \cdot 10^{-1}$	1'538
57'23	$8'16 \cdot 10^{-2}$	0'641	313'39	$4'44 \cdot 10^{-1}$	1'179
87'88	$1'25 \cdot 10^{-1}$	0'701	243'77	$3'46 \cdot 10^{-1}$	0'971
115'21	$1'64 \cdot 10^{-1}$	0'748	207'50	$2'94 \cdot 10^{-1}$	0'897
149'05	$2'12 \cdot 10^{-1}$	0'806	158'11	$2'24 \cdot 10^{-1}$	0'814
219'96	$3'11 \cdot 10^{-1}$	0'951	102'28	$1'45 \cdot 10^{-1}$	0'724
336'49	$4'76 \cdot 10^{-1}$	1'242	66'85	$9'49 \cdot 10^{-2}$	0'639

TABLA 3.5

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> )
5'46	$7'80 \cdot 10^{-3}$	0'192	201'02	$2'71 \cdot 10^{-1}$	0'747
7'87	$1'12 \cdot 10^{-2}$	0'227	246'99	$3'51 \cdot 10^{-1}$	0'818
8'83	$1'25 \cdot 10^{-2}$	0'248	282'70	$4'00 \cdot 10^{-1}$	0'875
10'86	$1'54 \cdot 10^{-2}$	0'284	308'47	$4'39 \cdot 10^{-1}$	0'944
12'49	$1'77 \cdot 10^{-2}$	0'309	365'72	$5'19 \cdot 10^{-1}$	1'054
12'98	$1'84 \cdot 10^{-2}$	0'327	402'67	$5'61 \cdot 10^{-1}$	1'140
14'40	$2'05 \cdot 10^{-2}$	0'353	403'63	$5'63 \cdot 10^{-1}$	1'142
17'66	$2'51 \cdot 10^{-2}$	0'393	431'29	$6'10 \cdot 10^{-1}$	1'178
18'59	$2'64 \cdot 10^{-2}$	0'404	472'43	$6'72 \cdot 10^{-1}$	1'285
22'40	$3'15 \cdot 10^{-2}$	0'431	516'73	$7'36 \cdot 10^{-1}$	1'400
25'50	$3'62 \cdot 10^{-2}$	0'452	581'83	$8'26 \cdot 10^{-1}$	1'652
27'76	$3'94 \cdot 10^{-2}$	0'462	648'28	$9'17 \cdot 10^{-1}$	2'045
27'79	$3'94 \cdot 10^{-2}$	0'459	700'24	$9'94 \cdot 10^{-1}$	2'902
39'91	$5'66 \cdot 10^{-2}$	0'497	717'46	1'00	23'279
42'15	$5'98 \cdot 10^{-2}$	0'504	Desorción		
43'56	$6'18 \cdot 10^{-2}$	0'509	698'82	$9'92 \cdot 10^{-1}$	1'1876
55'00	$7'80 \cdot 10^{-2}$	0'532	601'83	$8'54 \cdot 10^{-1}$	2'441
61'84	$8'79 \cdot 10^{-2}$	0'549	561'83	$7'98 \cdot 10^{-1}$	2'105
64'65	$9'17 \cdot 10^{-2}$	0'550	475'61	$6'75 \cdot 10^{-1}$	1'617
65'89	$9'34 \cdot 10^{-2}$	0'554	403'09	$5'72 \cdot 10^{-1}$	1'292
70'94	$1'01 \cdot 10^{-1}$	0'563	356'04	$5'05 \cdot 10^{-1}$	1'138
86'43	$1'22 \cdot 10^{-1}$	0'585	327'97	$4'66 \cdot 10^{-1}$	1'003
94'76	$1'35 \cdot 10^{-1}$	0'597	279'92	$3'97 \cdot 10^{-1}$	0'895
101'77	$1'44 \cdot 10^{-1}$	0'609	214'30	$3'04 \cdot 10^{-1}$	0'771
131'55	$1'87 \cdot 10^{-1}$	0'659	139'61	$1'98 \cdot 10^{-1}$	0'662
145'64	$2'07 \cdot 10^{-1}$	0'671	91'16	$1'29 \cdot 10^{-1}$	0'599
191'02	$2'71 \cdot 10^{-1}$	0'734	-	-	-

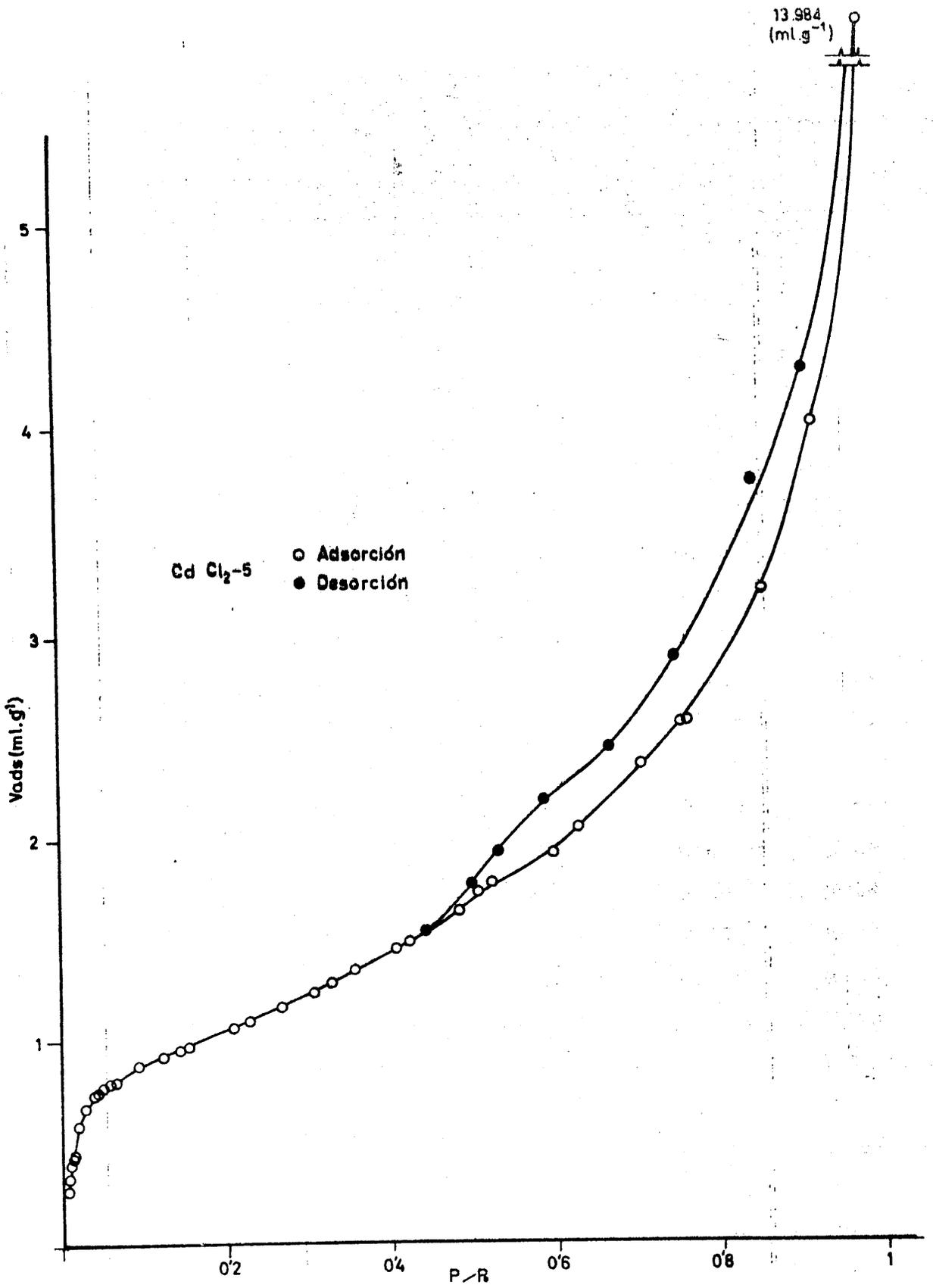


FIGURA 3.2. - ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE NITROGENO A 77K  
( $\text{CdCl}_2-5$ )

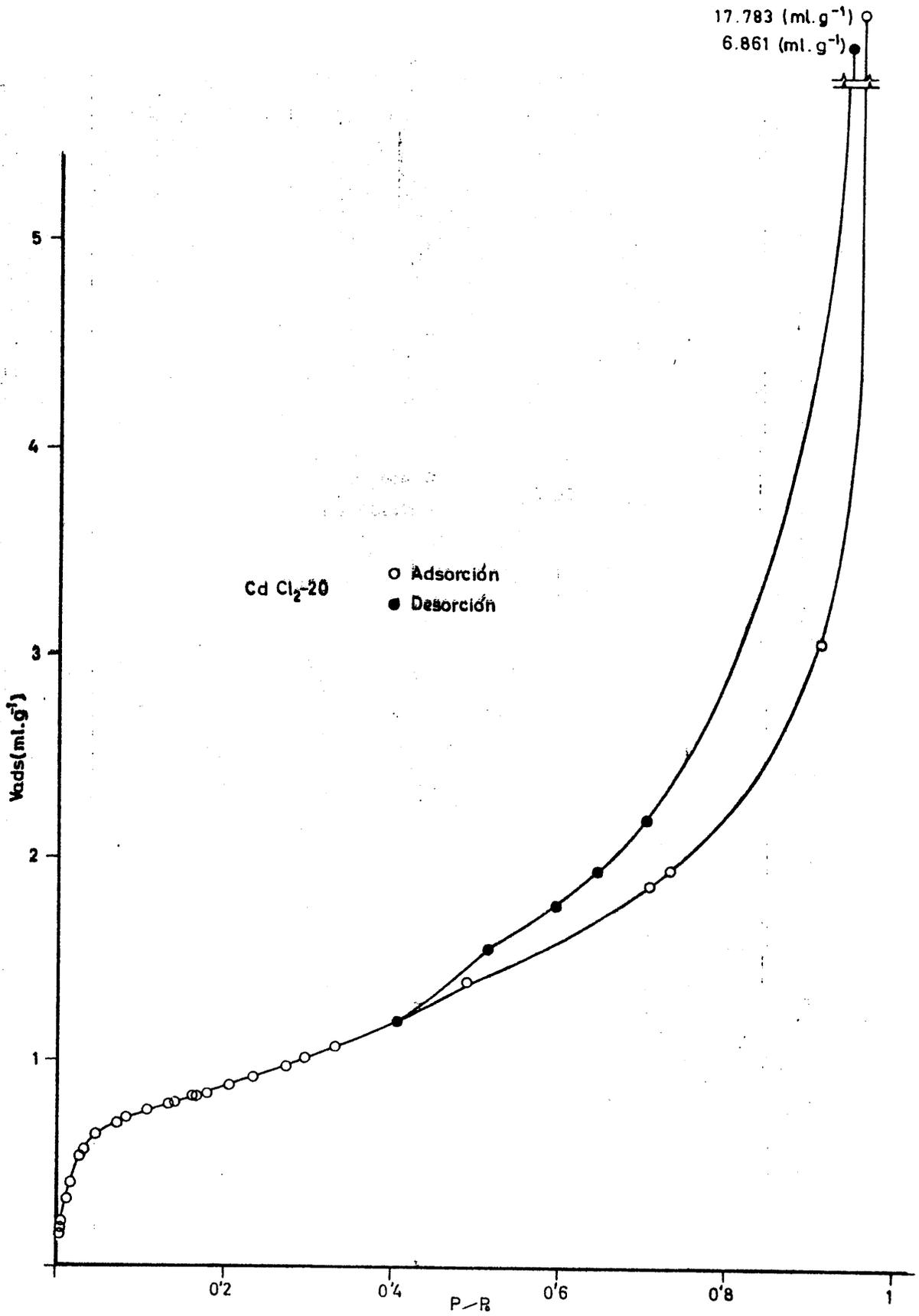


FIGURA 3.3. - ISOTERMA DE ADSORCION DE NITROGENO A 77K  
( $\text{CdCl}_2-20$ )

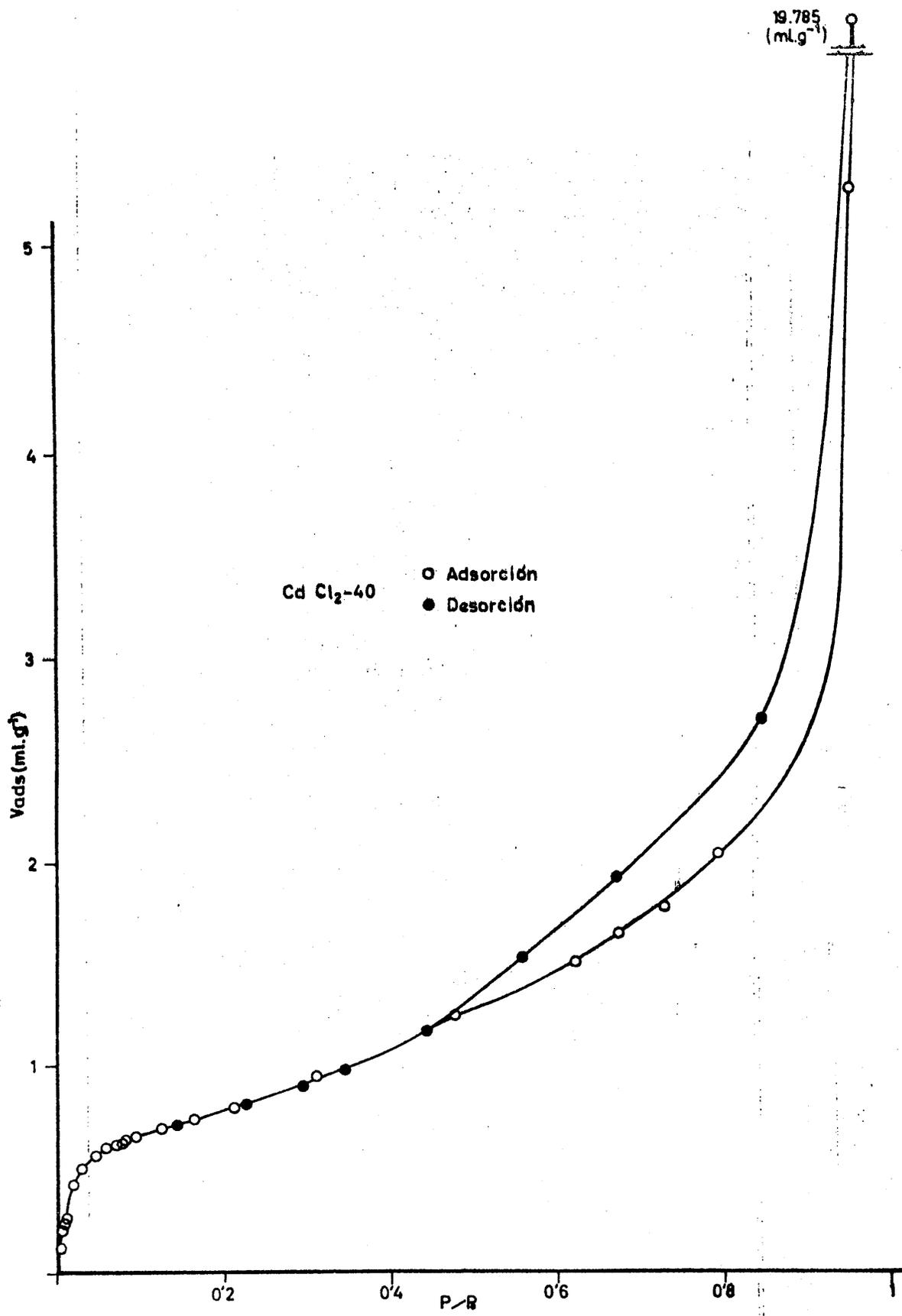


FIGURA 3.4. - ISOTERMA DE ADSORCION DE NITROGENO A 77K  
(CdCl<sub>2</sub>-40)

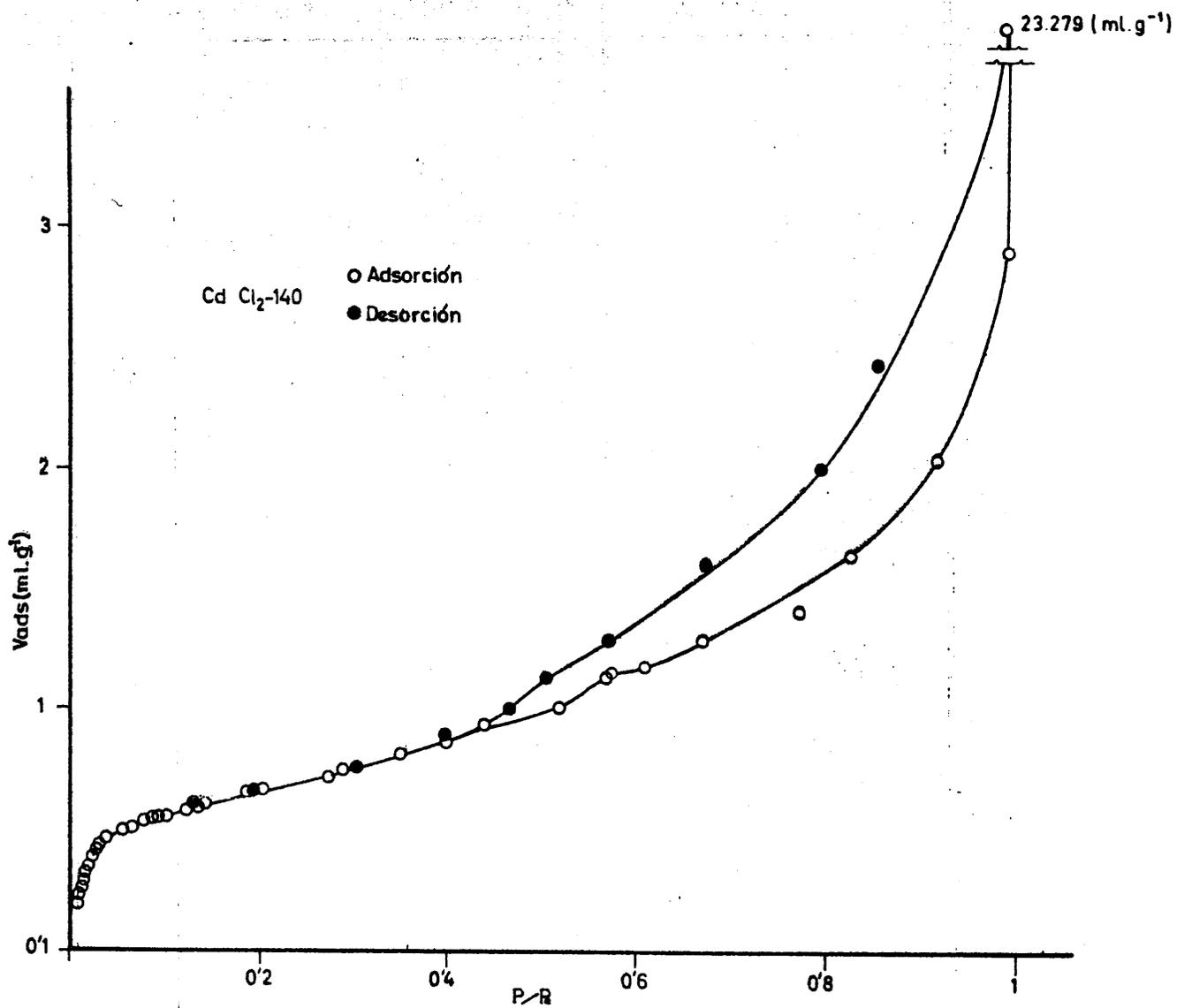


FIGURA 3.5. - ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE NITROGENO A 77K  
 ( $\text{CdCl}_2-140$ )

TABLA 3.6

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 90K

CdCl<sub>2</sub>-5

CdCl<sub>2</sub>-20

P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
9'74	3'60. 10 <sup>-3</sup>	0'109
14'39	5'30. 10 <sup>-3</sup>	0'129
17'74	6'50. 10 <sup>-3</sup>	0'146
21'23	7'80. 10 <sup>-3</sup>	0'150
26'86	9'90. 10 <sup>-3</sup>	0'167
26'51	9'80. 10 <sup>-3</sup>	0'169
30'88	1'14. 10 <sup>-2</sup>	0'179
39'16	1'44. 10 <sup>-2</sup>	0'206
49'75	1'83. 10 <sup>-2</sup>	0'235
53'64	1'98. 10 <sup>-2</sup>	0'252
79'32	2'92. 10 <sup>-2</sup>	0'325
119'01	4'39. 10 <sup>-2</sup>	0'406
179'00	6'60. 10 <sup>-2</sup>	0'479
193'02	7'11. 10 <sup>-2</sup>	0'473
231'11	8'52. 10 <sup>-2</sup>	0'523
268'83	9'91. 10 <sup>-2</sup>	0'556
292'34	1'08. 10 <sup>-1</sup>	0'537
439'28	1'02. 10 <sup>-1</sup>	0'608
442'07	1'62. 10 <sup>-1</sup>	0'622
570'40	2'10. 10 <sup>-1</sup>	0'715
663'65	2'45. 10 <sup>-1</sup>	0'778

P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
8'15	3'00. 10 <sup>-3</sup>	0'134
12'14	4'50. 10 <sup>-3</sup>	0'154
22'91	8'40. 10 <sup>-3</sup>	0'200
26'42	9'70. 10 <sup>-3</sup>	0'214
28'66	1'06. 10 <sup>-2</sup>	0'223
37'51	1'38. 10 <sup>-2</sup>	0'265
56'21	2'07. 10 <sup>-2</sup>	0'337
83'83	3'09. 10 <sup>-2</sup>	0'437
107'91	3'98. 10 <sup>-2</sup>	0'500
125'79	4'64. 10 <sup>-2</sup>	0'536
137'34	5'06. 10 <sup>-2</sup>	0'557
150'76	5'56. 10 <sup>-2</sup>	0'589
229'63	8'46. 10 <sup>-2</sup>	0'672
351'24	1'29. 10 <sup>-1</sup>	0'764
458'83	1'69. 10 <sup>-1</sup>	0'837
590'68	2'18. 10 <sup>-1</sup>	0'919

TABLA 3.7

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 90K

$\text{CdCl}_2-40$

$\text{CdCl}_2-140$

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
3'22	$1'20 \cdot 10^{-3}$	0'090	8'75	$3'20 \cdot 10^{-3}$	0'113
7'34	$2'70 \cdot 10^{-3}$	0'116	13'30	$4'90 \cdot 10^{-3}$	0'129
9'53	$3'50 \cdot 10^{-3}$	0'126	26'39	$9'70 \cdot 10^{-3}$	0'172
12'20	$4'50 \cdot 10^{-3}$	0'138	30'88	$1'14 \cdot 10^{-2}$	0'187
23'42	$8'60 \cdot 10^{-3}$	0'193	40'37	$1'49 \cdot 10^{-2}$	0'128
26'74	$9'9 \cdot 10^{-3}$	0'202	61'77	$2'27 \cdot 10^{-2}$	0'281
35'80	$1'32 \cdot 10^{-2}$	0'232	94'18	$3'47 \cdot 10^{-2}$	0'371
40'87	$1'51 \cdot 10^{-2}$	0'249	123'89	$4'57 \cdot 10^{-2}$	0'426
71'61	$2'64 \cdot 10^{-2}$	0'362	131'64	$4'85 \cdot 10^{-2}$	0'439
81'84	$3'02 \cdot 10^{-2}$	0'373	144'88	$5'34 \cdot 10^{-2}$	0'457
92'56	$3'41 \cdot 10^{-2}$	0'426	146'56	$5'40 \cdot 10^{-2}$	0'459
106'00	$3'91 \cdot 10^{-2}$	0'455	155'95	$5'75 \cdot 10^{-2}$	0'465
106'64	$3'93 \cdot 10^{-2}$	0'458	161'59	$5'96 \cdot 10^{-2}$	0'477
112'96	$4'16 \cdot 10^{-2}$	0'483	192'11	$7'08 \cdot 10^{-2}$	0'497
165'20	$6'09 \cdot 10^{-2}$	0'551	202'79	$7'47 \cdot 10^{-2}$	0'515
174'02	$6'41 \cdot 10^{-2}$	0'565	228'13	$8'41 \cdot 10^{-2}$	0'527
270'78	$9'98 \cdot 10^{-2}$	0'651	240'58	$8'87 \cdot 10^{-2}$	0'532
287'13	$1'06 \cdot 10^{-1}$	0'661	252'05	$9'29 \cdot 10^{-2}$	0'544
359'62	$1'32 \cdot 10^{-1}$	0'709	315'75	$1'16 \cdot 10^{-1}$	0'595
366'09	$1'35 \cdot 10^{-1}$	0'742	374'74	$1'38 \cdot 10^{-1}$	0'619
472'17	$1'74 \cdot 10^{-1}$	0'786	419'33	$1'54 \cdot 10^{-1}$	0'646
570'45	$2'10 \cdot 10^{-1}$	0'874	497'28	$1'83 \cdot 10^{-1}$	0'690
757'40	$2'79 \cdot 10^{-1}$	0'980	498'41	$1'84 \cdot 10^{-1}$	0'694
			550'02	$2'03 \cdot 10^{-1}$	0'724
			591'09	$2'18 \cdot 10^{-1}$	0'745
			652'52	$2'40 \cdot 10^{-1}$	0'786

isoterma de adsorción a 90 K junto con la correspondiente obtenida a 77 K. Dadas las diferentes temperaturas de adsorción y, por lo tanto, las distintas presiones de saturación del adsorbato, las isothermas representadas en estas figuras sólo alcanzan una presión relativa no superior a 0'3, siendo éste el límite marcado por la temperatura más elevada (90 K).

Se ha efectuado también la adsorción de  $N_2$  sobre una muestra de  $CdCl_2$  ( $CdCl_2-x$ ), a las temperaturas de 77'7, 83'3, 90'1, 93'5K. Este estudio se ha realizado una vez incorporado el criostato descrito en el apartado anterior, al aparato de adsorción; por lo tanto, el tratamiento térmico inicial al que ha sido sometido el adsorbente (40 horas a 150°C), así como los procesos de calentamiento necesarios para desgasificación de las muestra después de cada sesión de trabajo (12 horas a 90°C) se han efectuado con el propio criostato. Debido al hecho de que este sistema de calentamiento es distinto al utilizado en el tratamiento térmico de las demás muestras estudiadas, es por lo que estos resultados no son exactamente comparables con aquéllos.

En las Tablas 3.8 y 3.9 se exponen los datos obtenidos en la adsorción de  $N_2$  sobre  $CdCl_2-x$  a las temperaturas de adsorción citadas. En la Figura 3.10 se puede observar una representación conjunta de las correspondientes isothermas de adsorción.

## 2.- Adsorción de Ar

Se han estudiado por el proceso de adsorción física de Ar las muestras  $CdCl_2-20$  y  $CdCl_2-40$ ; las temperaturas de adsorción han sido 77 y 90 K.

Los datos de adsorción de Ar a 77 K se incluyen en la Tabla 3.10 y los correspondientes a la adsorción de este adsorbato a 90 K en la Tabla 3.11. Una representación conjunta, para cada muestra de las isothermas a estas dos temperaturas, se encuentran representadas en las Figuras 3.11 y 3.12.

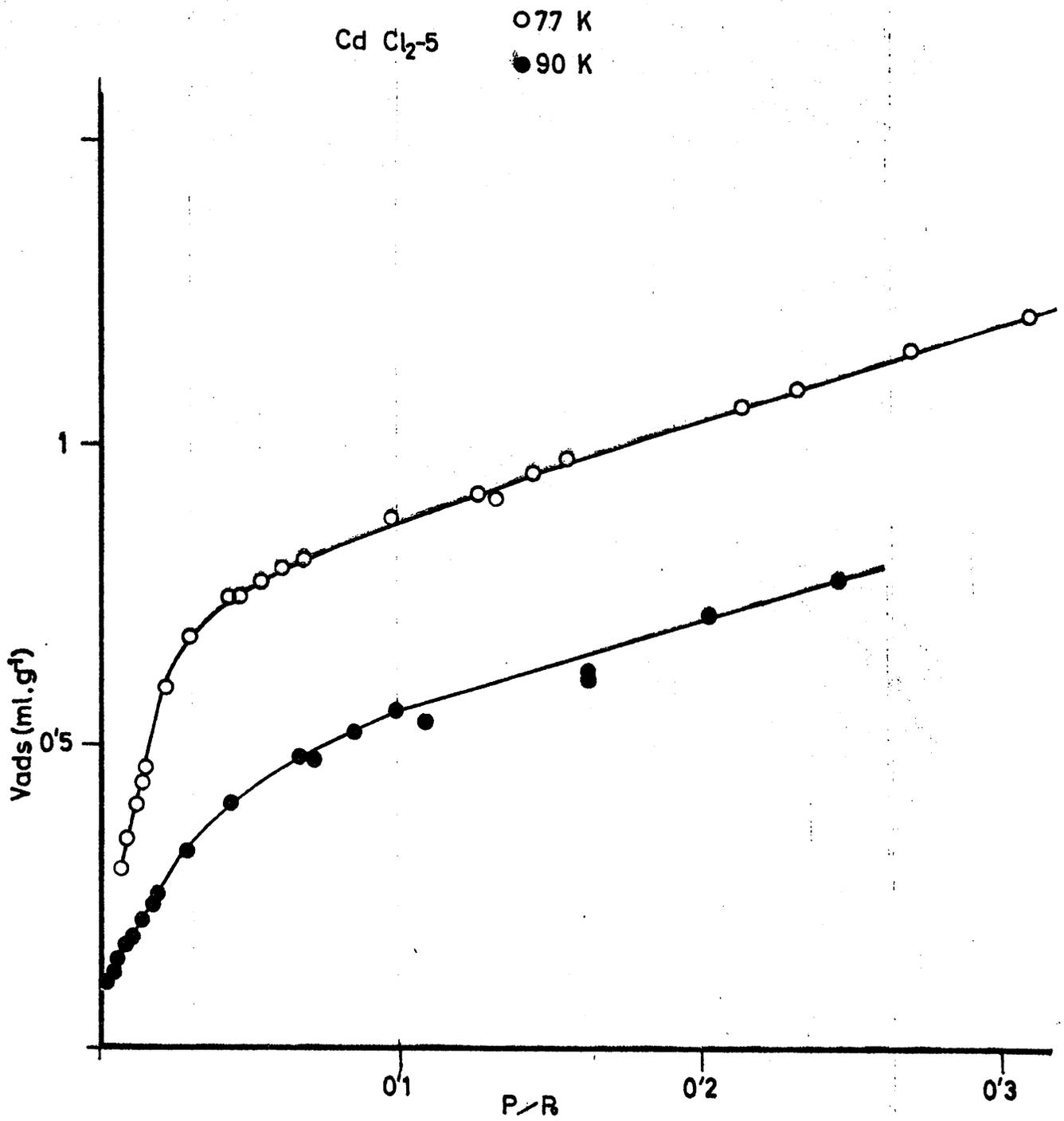


FIGURA 3.6.- Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 y 90 K  
(CdCl<sub>2</sub>-5)

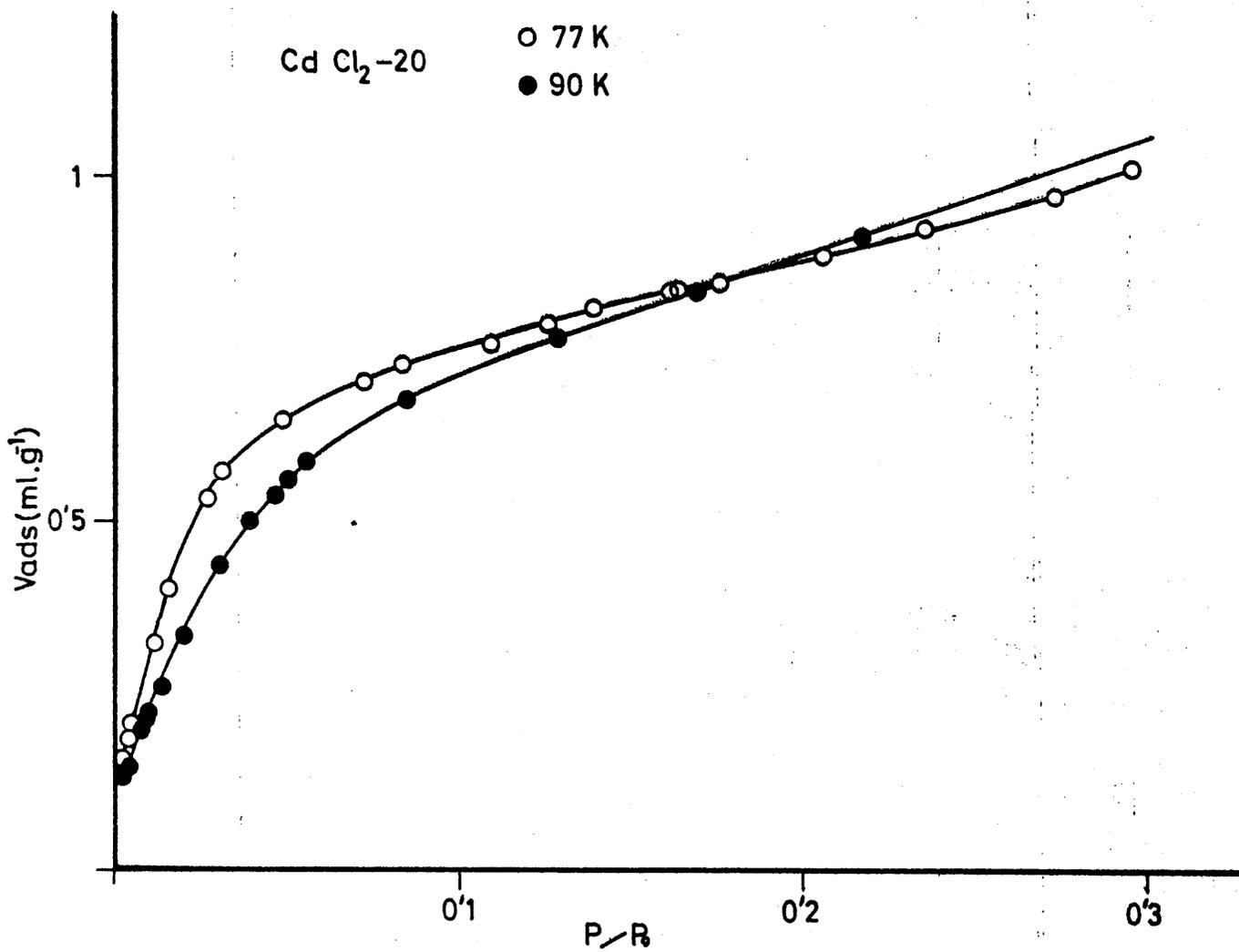


FIGURA 3.7. - Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 y 90 K  
(CdCl<sub>2</sub>-20)

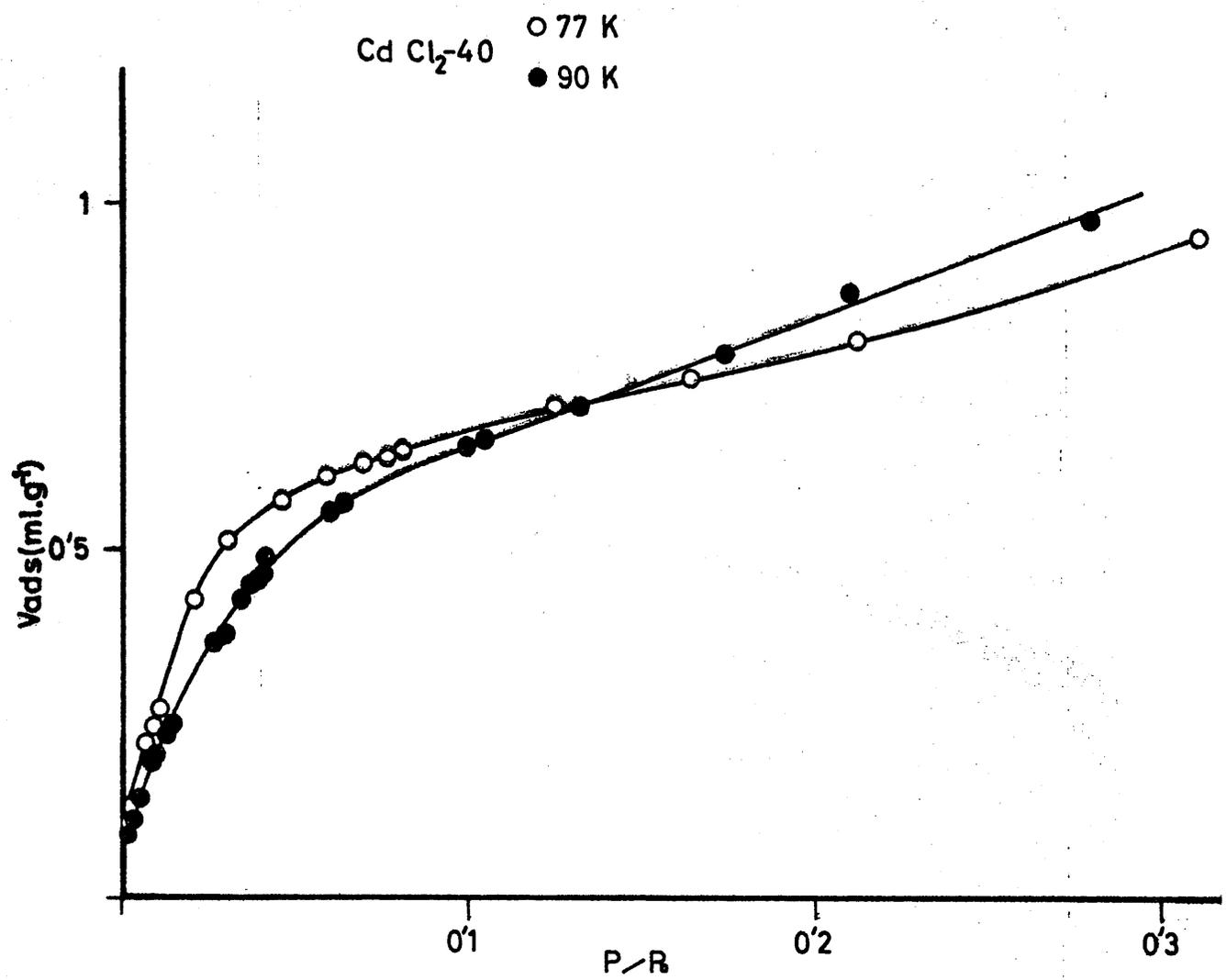


FIGURA 3. 8.- Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 y 90 K  
(CdCl<sub>2</sub>-40)

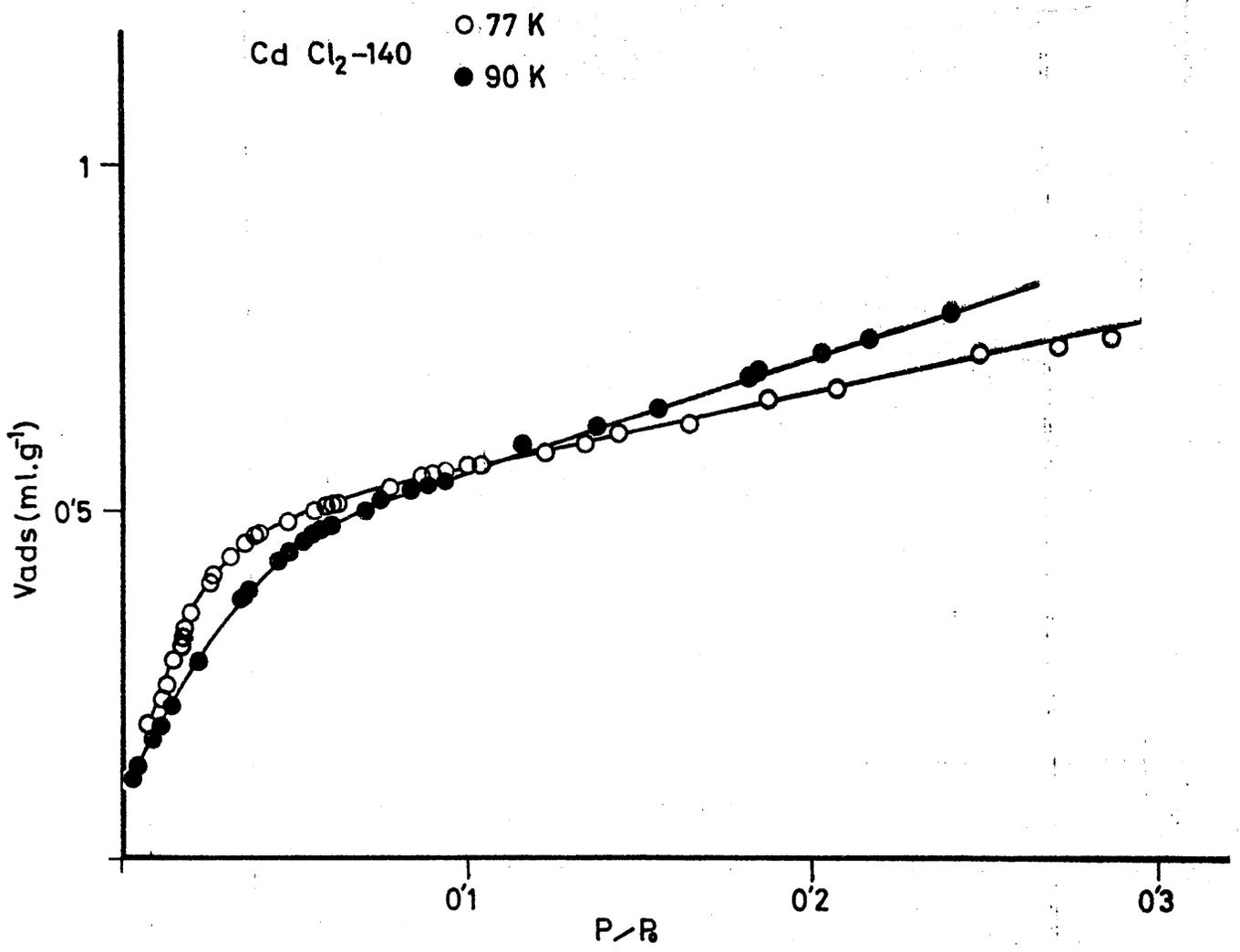


FIGURA 3.9.- Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 y 90 K  
 (CdCl<sub>2</sub>-140)

TABLA 3.8

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO EN LA  
MUESTRA  $\text{CdCl}_2\text{-X}$

7717 K

8313 K

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
3133	$4160 \cdot 10^{-3}$	0166	7133	$5130 \cdot 10^{-3}$	0155
8163	$1119 \cdot 10^{-2}$	01247	15109	$1109 \cdot 10^{-2}$	01214
18168	$2157 \cdot 10^{-2}$	01413	22127	$116 \cdot 10^{-2}$	01268
27107	$3173 \cdot 10^{-2}$	01470	69186	$5103 \cdot 10^{-2}$	01481
29143	$4105 \cdot 10^{-2}$	01479	156151	$1113 \cdot 10^{-1}$	01603
39133	$5142 \cdot 10^{-2}$	01516	200182	$1145 \cdot 10^{-1}$	01648
43143	$5198 \cdot 10^{-2}$	01536	252199	$1182 \cdot 10^{-1}$	01701
56190	$7184 \cdot 10^{-2}$	01555	322117	$2132 \cdot 10^{-1}$	01782
81174	$1113 \cdot 10^{-1}$	01614			
94127	$1130 \cdot 10^{-1}$	01635			
141106	$1194 \cdot 10^{-1}$	01705			
209150	$2189 \cdot 10^{-1}$	01823			

TABLA 3.9

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO EN LA  
MUESTRA  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{X}$

90°11 K

93°15 K

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
21'80	$8'00 \cdot 10^{-3}$	0'180
47'62	$1'74 \cdot 10^{-2}$	0'268
69'01	$2'52 \cdot 10^{-2}$	0'338
116'44	$4'25 \cdot 10^{-2}$	0'445
174'64	$6'38 \cdot 10^{-2}$	0'514
225'02	$8'22 \cdot 10^{-2}$	0'540
285'17	$1'04 \cdot 10^{-1}$	0'583
346'92	$1'27 \cdot 10^{-1}$	0'621
522'94	$1'91 \cdot 10^{-1}$	0'725
674'05	$2'46 \cdot 10^{-1}$	0'821
783'11	$2'86 \cdot 10^{-1}$	0'935

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
62'26	$1'68 \cdot 10^{-2}$	0'221
121'08	$3'27 \cdot 10^{-2}$	0'357
182'85	$4'93 \cdot 10^{-2}$	0'415
276'20	$7'45 \cdot 10^{-2}$	0'462
357'36	$9'64 \cdot 10^{-2}$	0'499
454'81	$1'23 \cdot 10^{-1}$	0'536
500'76	$1'35 \cdot 10^{-1}$	0'619
584'17	$1'58 \cdot 10^{-1}$	0'674
637'39	$1'72 \cdot 10^{-1}$	0'701
694'53	$1'87 \cdot 10^{-1}$	0'741
757'36	$2'04 \cdot 10^{-1}$	0'761

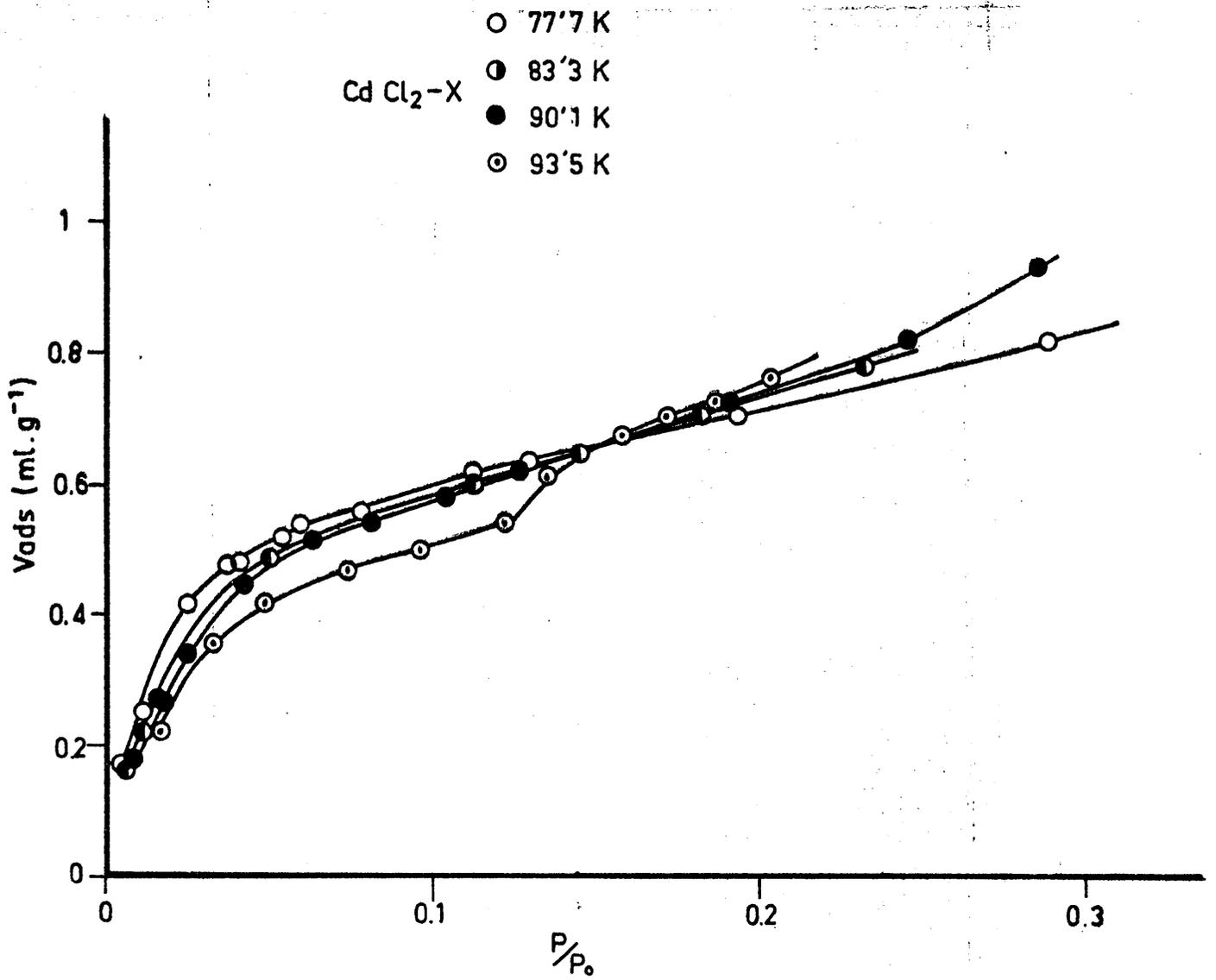


FIGURA 3.10. - Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77'7, 83'3, 90'1 y 93'5K  
( $\text{CdCl}_2\text{-X}$ )

TABLA 3.10

DATOS DE ADSORCION DE ARGON A 77 K

CdCl <sub>2</sub> -20			CdCl <sub>2</sub> -40		
P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
1'84	9'80. 10 <sup>-3</sup>	0'191	4'02	2'15. 10 <sup>-2</sup>	0'291
2'84	1'52. 10 <sup>-2</sup>	0'243	4'79	2'56. 10 <sup>-2</sup>	0'413
3'37	1'80. 10 <sup>-2</sup>	0'273	6'14	3'28. 10 <sup>-2</sup>	0'485
6'36	3'40. 10 <sup>-2</sup>	0'706	10'52	5'63. 10 <sup>-2</sup>	0'706
10'13	5'42. 10 <sup>-2</sup>	0'771	13'10	7'01. 10 <sup>-2</sup>	0'728
12'26	6'56. 10 <sup>-2</sup>	0'798	27'49	1'47. 10 <sup>-1</sup>	0'817
15'12	8'09. 10 <sup>-2</sup>	0'823	30'72	1'64. 10 <sup>-1</sup>	0'844
15'13	8'09. 10 <sup>-2</sup>	0'822	41'26	2'21. 10 <sup>-1</sup>	0'878
18'32	9'80. 10 <sup>-2</sup>	0'846	46'59	2'49. 10 <sup>-1</sup>	0'915
18'79	1'00. 10 <sup>-1</sup>	0'849	62'41	3'34. 10 <sup>-1</sup>	1'002
21'10	1'13. 10 <sup>-1</sup>	0'861	79'11	4'23. 10 <sup>-1</sup>	1'154
21'35	1'14. 10 <sup>-1</sup>	0'865	87'50	4'68. 10 <sup>-1</sup>	1'270
22'98	1'23. 10 <sup>-1</sup>	0'875	89'36	4'78. 10 <sup>-1</sup>	1'312
32'54	1'74. 10 <sup>-1</sup>	0'923	95'36	5'00. 10 <sup>-1</sup>	1'414
34'26	1'83. 10 <sup>-1</sup>	0'933	98'62	5'27. 10 <sup>-1</sup>	1'463
40'53	2'17. 10 <sup>-1</sup>	0'969	105'41	5'64. 10 <sup>-1</sup>	1'569
43'00	2'30. 10 <sup>-1</sup>	0'980	105'73	5'65. 10 <sup>-1</sup>	1'585
49'01	2'62. 10 <sup>-1</sup>	1'015	111'11	5'94. 10 <sup>-1</sup>	1'673
52'61	2'81. 10 <sup>-1</sup>	1'038	111'20	5'95. 10 <sup>-1</sup>	1'667
59'55	3'18. 10 <sup>-1</sup>	1'091	118'58	6'34. 10 <sup>-1</sup>	1'789
72'01	3'85. 10 <sup>-1</sup>	1'187	136'73	7'31. 10 <sup>-1</sup>	2'175
83'99	4'49. 10 <sup>-1</sup>	1'343	150'66	8'06. 10 <sup>-1</sup>	2'665
99'33	5'31. 10 <sup>-1</sup>	1'627	152'82	8'17. 10 <sup>-1</sup>	2'778
103'76	5'55. 10 <sup>-1</sup>	1'694	166'59	8'91. 10 <sup>-1</sup>	4'275
109'19	5'84. 10 <sup>-1</sup>	1'794	172'02	9'20. 10 <sup>-1</sup>	5'744
114'79	6'14. 10 <sup>-1</sup>	1'900	175'59	9'39. 10 <sup>-1</sup>	8'314
143'94	7'70. 10 <sup>-1</sup>	2'496	178'07	9'52. 10 <sup>-1</sup>	9'964
162'62	8'70. 10 <sup>-1</sup>	3'564			

TABLA 3.11

DATOS DE ADSORCION DE ARGON A 90 K

CdCl<sub>2</sub>-20

CdCl<sub>2</sub>-40

P <sub>(torr)</sub>	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	P <sub>(torr)</sub>	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
6'54	6'50. 10 <sup>-3</sup>	0'107	4'50	4'50. 10 <sup>-3</sup>	0'073
13'46	1'34. 10 <sup>-2</sup>	0'180	6'74	6'70. 10 <sup>-3</sup>	0'093
16'73	1'67. 10 <sup>-2</sup>	0'206	12'76	1'27. 10 <sup>-2</sup>	0'147
20'27	2'02. 10 <sup>-2</sup>	0'236	16'01	1'60. 10 <sup>-2</sup>	0'173
30'87	3'08. 10 <sup>-2</sup>	0'342	30'82	3'08. 10 <sup>-2</sup>	0'303
44'29	4'42. 10 <sup>-2</sup>	0'510	45'38	4'53. 10 <sup>-2</sup>	0'471
52'12	5'20. 10 <sup>-2</sup>	0'579	45'79	4'57. 10 <sup>-2</sup>	0'467
61'81	6'17. 10 <sup>-2</sup>	0'656	68'24	6'81. 10 <sup>-2</sup>	0'655
77'16	8'00. 10 <sup>-2</sup>	0'768	68'42	6'83. 10 <sup>-2</sup>	0'643
92'27	9'21. 10 <sup>-2</sup>	0'800	89'47	8'93. 10 <sup>-2</sup>	0'715
101'46	1'01. 10 <sup>-1</sup>	0'823	104'93	1'05. 10 <sup>-1</sup>	0'757
141'43	1'41. 10 <sup>-1</sup>	0'883	116'40	1'16. 10 <sup>-1</sup>	0'770
153'66	1'53. 10 <sup>-1</sup>	0'907	138'75	1'38. 10 <sup>-1</sup>	0'808
183'05	1'83. 10 <sup>-1</sup>	0'942	181'56	1'81. 10 <sup>-1</sup>	0'873
197'07	1'97. 10 <sup>-1</sup>	0'972	240'36	2'40. 10 <sup>-1</sup>	0'960
210'67	2'10. 10 <sup>-1</sup>	1'007	371'72	3'71. 10 <sup>-1</sup>	1'177
236'55	2'36. 10 <sup>-1</sup>	1'026	488'04	4'87. 10 <sup>-1</sup>	1'460
320'79	3'21. 10 <sup>-1</sup>	1'177	623'80	6'23. 10 <sup>-1</sup>	1'778
486'10	4'85. 10 <sup>-1</sup>	1'571	631'58	6'30. 10 <sup>-1</sup>	1'804
628'54	6'27. 10 <sup>-1</sup>	1'950	671'43	6'70. 10 <sup>-1</sup>	1'947
727'42	7'26. 10 <sup>-1</sup>	2'403	733'12	7'31. 10 <sup>-1</sup>	2'248
786'23	7'85. 10 <sup>-1</sup>	2'811			

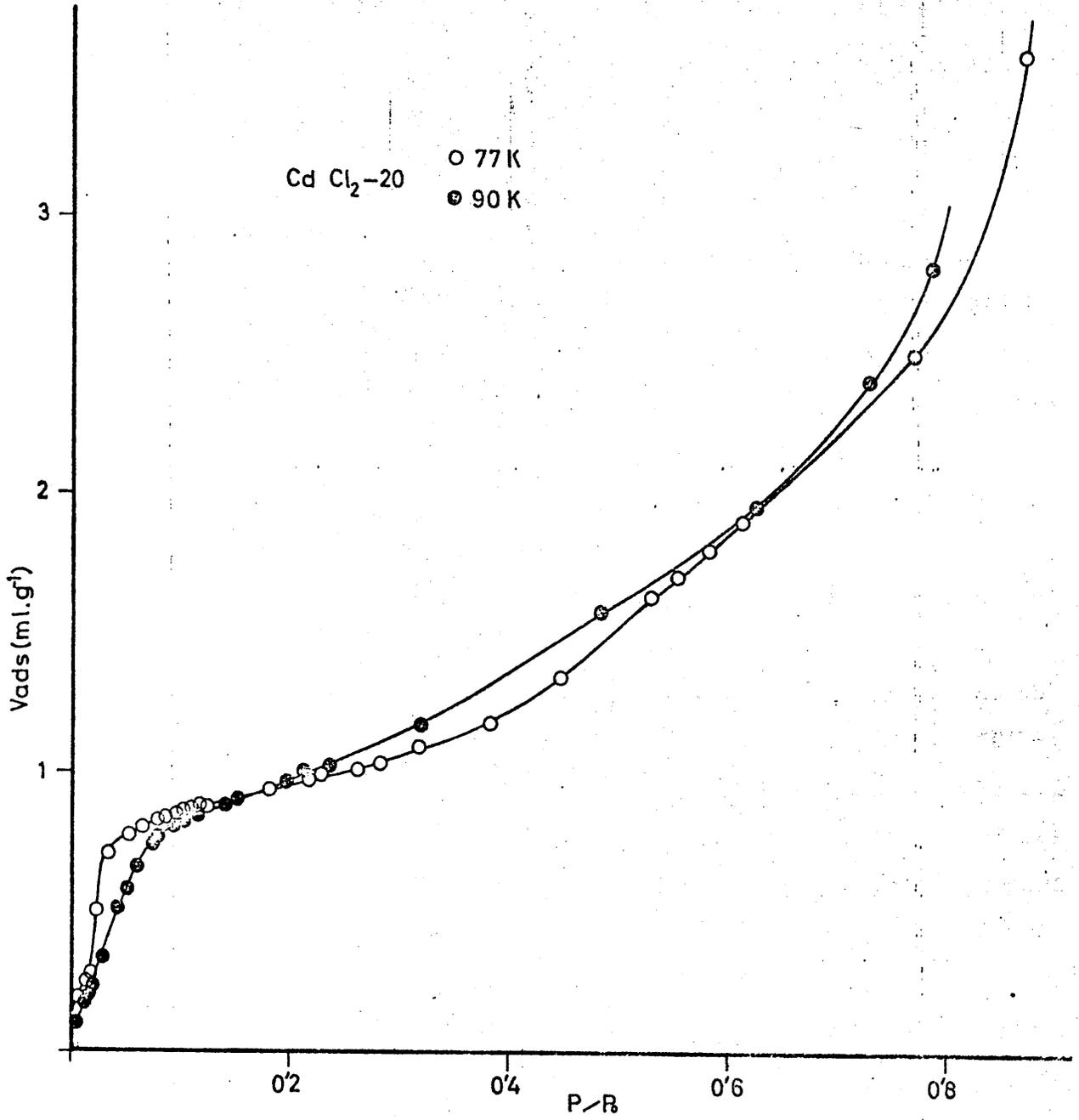


FIGURA 3.11. - Isotermas de adsorción de argón a 77 y 90 K  
 (CdCl<sub>2</sub>-20)

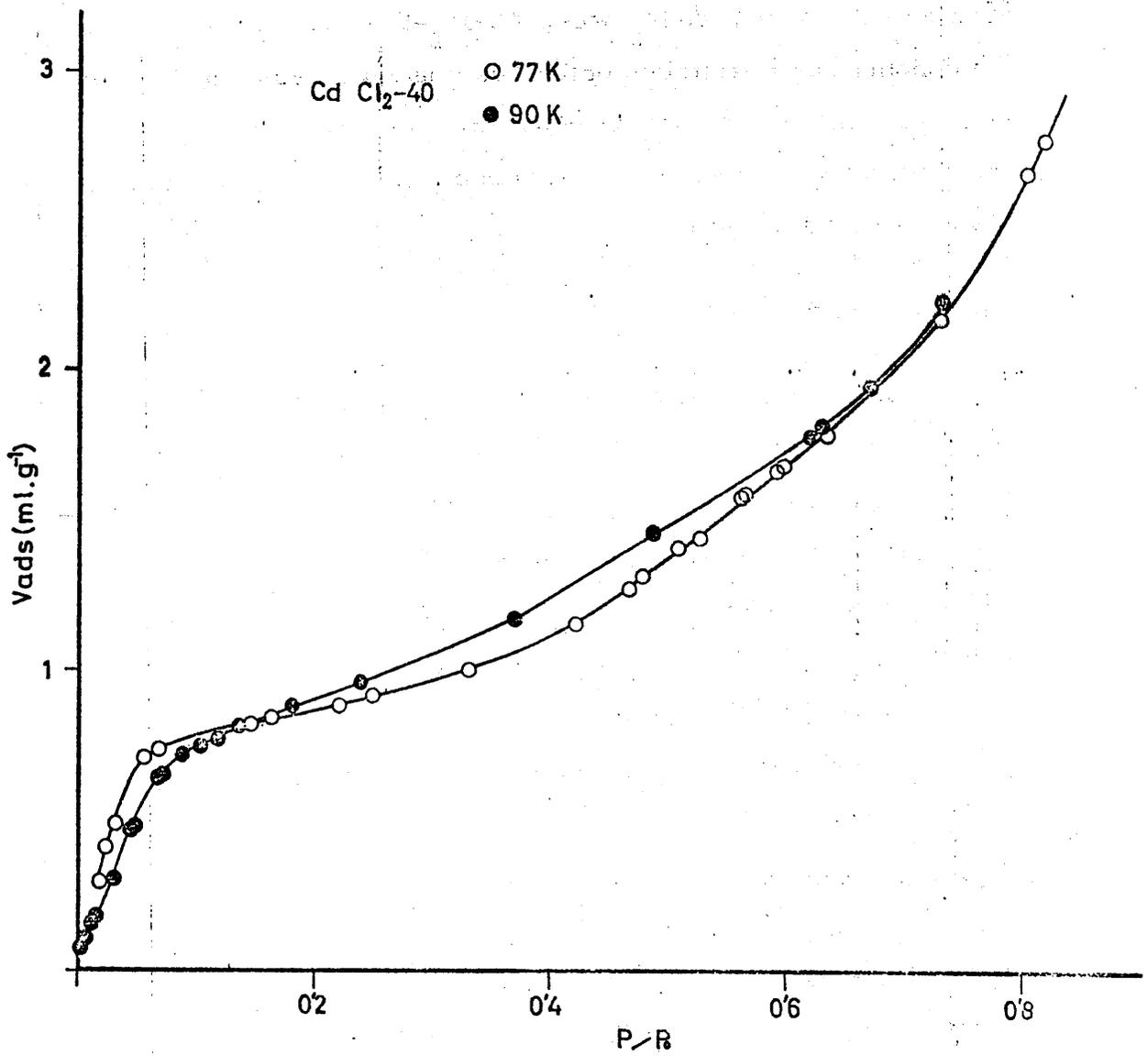


FIGURA 3.12.- Isothermas de adsorción de argón a 77 y 90 K  
 ( $\text{CdCl}_2-40$ )

### 3.2.2.2. - Isotermas de adsorción sobre las muestras de CdBr<sub>2</sub>

#### 1. - Adsorción de N<sub>2</sub>

Se ha seguido el proceso de adsorción de N<sub>2</sub> sobre las muestras CdBr<sub>2</sub>-5, CdBr<sub>2</sub>-20, CdBr<sub>2</sub>-40, CdBr<sub>2</sub>-80, CdBr<sub>2</sub>-S a las temperaturas de 77 y 90 K. Los datos correspondientes a la adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K se exponen en las Tablas 3.12 a 3.14. En la Figura 3.13 se muestra la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> a 77K sobre CdBr<sub>2</sub>-80 y en la Figura 3.14 la correspondiente adsorción de N<sub>2</sub> sobre CdBr<sub>2</sub>-S a 77K. En las Tablas 3.15 a 3.17 se exponen los resultados obtenidos cuando se adsorbe N<sub>2</sub> sobre estas muestras a la temperatura de 90K. En las Figuras 3.15 a 3.19 se representan para cada muestra, sus correspondientes isotermas a las dos temperaturas de adsorción.

#### 2. - Adsorción de Ar

Se ha utilizado el Ar como adsorbato sobre CdBr<sub>2</sub>-20, CdBr<sub>2</sub>-40 y CdBr<sub>2</sub>-S a las temperaturas de 77 y 90K. En las Tablas 3.18 y 3.19 se exponen los datos correspondientes a la adsorción de Ar a 77K en las muestras CdBr<sub>2</sub>-20 y CdBr<sub>2</sub>-40; en la Tabla 3.20 se incluyen los datos de adsorción a 77 y 90K en la muestra CdBr<sub>2</sub>-S; en la Tabla 3.21 los obtenidos para la adsorción a 90K en CdBr<sub>2</sub>-20 y CdBr<sub>2</sub>-40. La representación de las isotermas de adsorción a las dos temperaturas para cada una de las muestras se puede observar en las Figuras 3.20 a 3.22.

### 3.2.2.3. - Isotermas de adsorción sobre las muestras de CdI<sub>2</sub>

#### 1. - Adsorción de N<sub>2</sub>

Se ha realizado la adsorción de N<sub>2</sub> sobre las muestras: CdI<sub>2</sub>-8, CdI<sub>2</sub>-24 y CdI<sub>2</sub>-40 a las temperaturas de 77 y 90K. En las Tablas 3.22 a 3.24 se pueden observar los datos correspondientes a la adsorción de N<sub>2</sub>

TABLA 3.12

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77K

CdBr <sub>2</sub> -5			CdBr <sub>2</sub> -20		
P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
14'66	2'08.10 <sup>-2</sup>	0'198	3'13	4'50.10 <sup>-3</sup>	0'096
21'4	3'04.10 <sup>-2</sup>	0'228	4'61	6'60.10 <sup>-3</sup>	0'103
27'23	3'80.10 <sup>-2</sup>	0'250	6'63	9'40.10 <sup>-3</sup>	0'114
31'18	4'43.10 <sup>-2</sup>	0'255	8'23	1'17.10 <sup>-2</sup>	0'123
39'48	5'61.10 <sup>-2</sup>	0'269	9'93	1'41.10 <sup>-2</sup>	0'133
40'09	5'68.10 <sup>-2</sup>	0'275	13'35	1'90.10 <sup>-2</sup>	0'115
45'26	6'43.10 <sup>-2</sup>	0'279	16'41	2'32.10 <sup>-2</sup>	0'169
51'00	7'22.10 <sup>-2</sup>	0'287	19'79	2'82.10 <sup>-2</sup>	0'177
55'55	7'89.10 <sup>-2</sup>	0'300	24'55	3'48.10 <sup>-2</sup>	0'189
58'68	8'31.10 <sup>-2</sup>	0'298	29'57	4'21.10 <sup>-2</sup>	0'196
74'64	1'06.10 <sup>-1</sup>	0'317	36'86	5'22.10 <sup>-2</sup>	0'207
83'11	1'18.10 <sup>-1</sup>	0'329	38'03	5'41.10 <sup>-2</sup>	0'208
111'74	1'58.10 <sup>-1</sup>	0'349	44'13	6'28.10 <sup>-2</sup>	0'217
123'62	1'76.10 <sup>-1</sup>	0'363	47'52	6'73.10 <sup>-2</sup>	0'220
157'45	2'24.10 <sup>-1</sup>	0'396	48'18	6'85.10 <sup>-2</sup>	0'221
166'19	2'35.10 <sup>-1</sup>	0'389	48'95	6'96.10 <sup>-2</sup>	0'224
181'29	2'57.10 <sup>-1</sup>	0'422	55'37	7'84.10 <sup>-2</sup>	0'224
211'27	2'99.10 <sup>-1</sup>	0'439	74'11	1'05.10 <sup>-1</sup>	0'248
269'83	3'82.10 <sup>-1</sup>	0'467	112'32	1'60.10 <sup>-1</sup>	0'274
309'39	4'39.10 <sup>-1</sup>	0'499	145'49	2'07.10 <sup>-1</sup>	0'298
393'56	5'59.10 <sup>-1</sup>	0'576	185'19	2'63.10 <sup>-1</sup>	0'327
404'06	5'72.10 <sup>-1</sup>	0'601			
451'99	6'42.10 <sup>-1</sup>	0'614			
487'96	6'93.10 <sup>-1</sup>	0'707			
592'47	8'39.10 <sup>-1</sup>	0'857			
692'61	9'81.10 <sup>-1</sup>	2'635			

TABLA 3.13

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77K

CdBr <sub>2</sub> -40			CdBr <sub>2</sub> -5		
P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
4'15	6'00. 10 <sup>-3</sup>	0'092	5'22	7'40. 10 <sup>-3</sup>	0'014
6'03	8'70. 10 <sup>-3</sup>	0'103	11'82	1'67. 10 <sup>-2</sup>	0'021
8'46	1'22. 10 <sup>-2</sup>	0'121	17'79	2'51. 10 <sup>-2</sup>	0'026
10'28	1'48. 10 <sup>-2</sup>	0'135	26'60	3'76. 10 <sup>-2</sup>	0'032
11'45	1'64. 10 <sup>-2</sup>	0'144	43'01	6'08. 10 <sup>-2</sup>	0'037
12'15	1'75. 10 <sup>-2</sup>	0'149	66'00	9'33. 10 <sup>-2</sup>	0'039
12'62	1'81. 10 <sup>-2</sup>	0'154	101'90	1'44. 10 <sup>-1</sup>	0'042
18'56	2'67. 10 <sup>-2</sup>	0'179	134'13	1'89. 10 <sup>-1</sup>	0'046
27'59	3'96. 10 <sup>-2</sup>	0'199	158'41	2'24. 10 <sup>-1</sup>	0'048
35'40	5'08. 10 <sup>-2</sup>	0'211	174'50	2'47. 10 <sup>-1</sup>	0'050
38'05	5'38. 10 <sup>-2</sup>	0'222	237'78	3'32. 10 <sup>-1</sup>	0'062
41'15	5'91. 10 <sup>-2</sup>	0'218	302'81	4'28. 10 <sup>-1</sup>	0'072
44'82	6'44. 10 <sup>-2</sup>	0'222	364'81	5'10. 10 <sup>-1</sup>	0'077
56'21	8'07. 10 <sup>-2</sup>	0'233	465'96	6'58. 10 <sup>-1</sup>	0'090
57'56	8'14. 10 <sup>-2</sup>	0'241	561'59	7'85. 10 <sup>-1</sup>	0'109
85'14	1'22. 10 <sup>-1</sup>	0'254	608'37	8'60. 10 <sup>-1</sup>	0'128
87'18	1'23. 10 <sup>-1</sup>	0'263	700'82	9'79. 10 <sup>-1</sup>	0'251
110'42	1'59. 10 <sup>-1</sup>	0'270	708'51	9'90. 10 <sup>-1</sup>	0'376
112'56	1'59. 10 <sup>-1</sup>	0'281	715'54	1'00	1'763
128'91	1'85. 10 <sup>-1</sup>	0'283	Desorción		
131'79	1'86. 10 <sup>-1</sup>	0'292	707'42	9'89. 10 <sup>-1</sup>	0'388
142'11	2'01. 10 <sup>-1</sup>	0'299	592'67	8'28. 10 <sup>-1</sup>	0'112
183'97	2'60. 10 <sup>-1</sup>	0'328	417'88	5'84. 10 <sup>-1</sup>	0'081
214'68	3'04. 10 <sup>-1</sup>	0'347			

TABLA 3.14

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77K

CdBr<sub>2</sub>-80

P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
5'86	8'3 . 10 <sup>-3</sup>	0'072	129'00	1'83. 10 <sup>-1</sup>	0'213
8'61	1'22. 10 <sup>-2</sup>	0'084	135'29	1'93. 10 <sup>-1</sup>	0'224
12'35	1'75. 10 <sup>-2</sup>	0'105	141'72	2'01. 10 <sup>-1</sup>	0'219
15'53	2'20. 10 <sup>-2</sup>	0'117	165'77	2'36. 10 <sup>-1</sup>	0'230
17'49	2'48. 10 <sup>-2</sup>	0'129	179'36	2'55. 10 <sup>-1</sup>	0'254
17'80	2'52. 10 <sup>-2</sup>	0'123	180'59	2'57. 10 <sup>-1</sup>	0'242
32'64	4'57. 10 <sup>-2</sup>	0'149	205'54	2'93. 10 <sup>-1</sup>	0'260
33'72	4'78. 10 <sup>-2</sup>	0'153	266'54	3'80. 10 <sup>-1</sup>	0'296
47'23	6'71. 10 <sup>-2</sup>	0'168	272'40	3'88. 10 <sup>-1</sup>	0'307
49'47	6'93. 10 <sup>-2</sup>	0'165	311'43	4'44. 10 <sup>-1</sup>	0'321
51'17	7'26. 10 <sup>-2</sup>	0'166	412'85	5'88. 10 <sup>-1</sup>	0'395
71'77	1'02. 10 <sup>-1</sup>	0'183	534'24	7'62. 10 <sup>-1</sup>	0'525
75'20	1'05. 10 <sup>-1</sup>	0'182	620'25	8'83. 10 <sup>-1</sup>	0'630
77'68	1'10. 10 <sup>-1</sup>	0'184	671'56	9'56. 10 <sup>-1</sup>	0'688
97'73	1'37. 10 <sup>-1</sup>	0'195	709'59	1'00	2'107
100'84	1'43. 10 <sup>-1</sup>	0'198	Desorción		
109'04	1'55. 10 <sup>-1</sup>	0'203	706'25	9'95. 10 <sup>-1</sup>	1'278
114'21	1'60. 10 <sup>-1</sup>	0'203	582'08	8'20. 10 <sup>-1</sup>	0'580
118'03	1'67. 10 <sup>-1</sup>	0'206	472'02	6'65. 10 <sup>-1</sup>	0'451
124'64	1'74. 10 <sup>-1</sup>	0'209	369'55	5'21. 10 <sup>-1</sup>	0'354

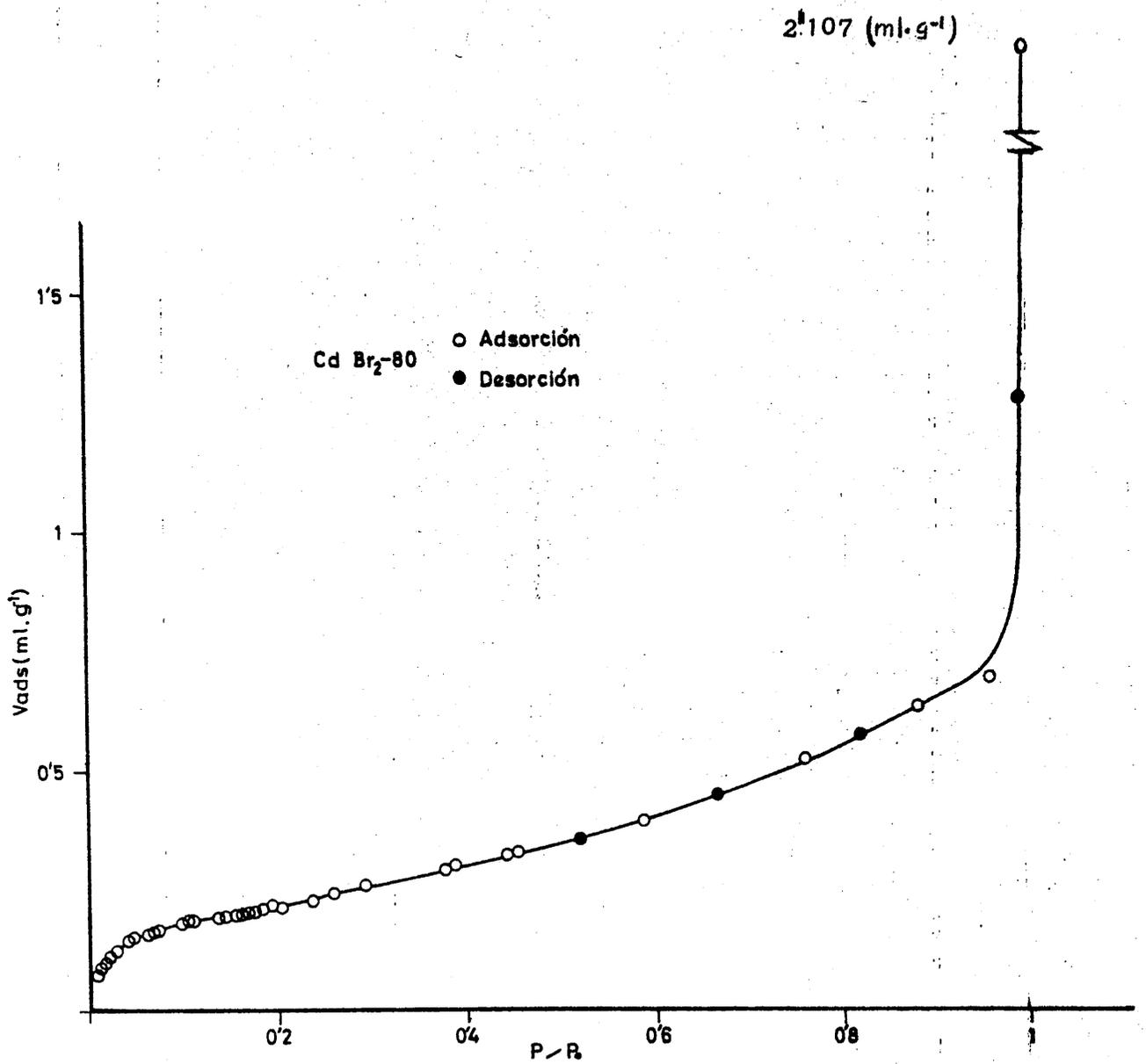


FIGURA 3.13. - Isotherma de adsorción de nitrógeno a 77 K  
(CdBr<sub>2</sub>-80)

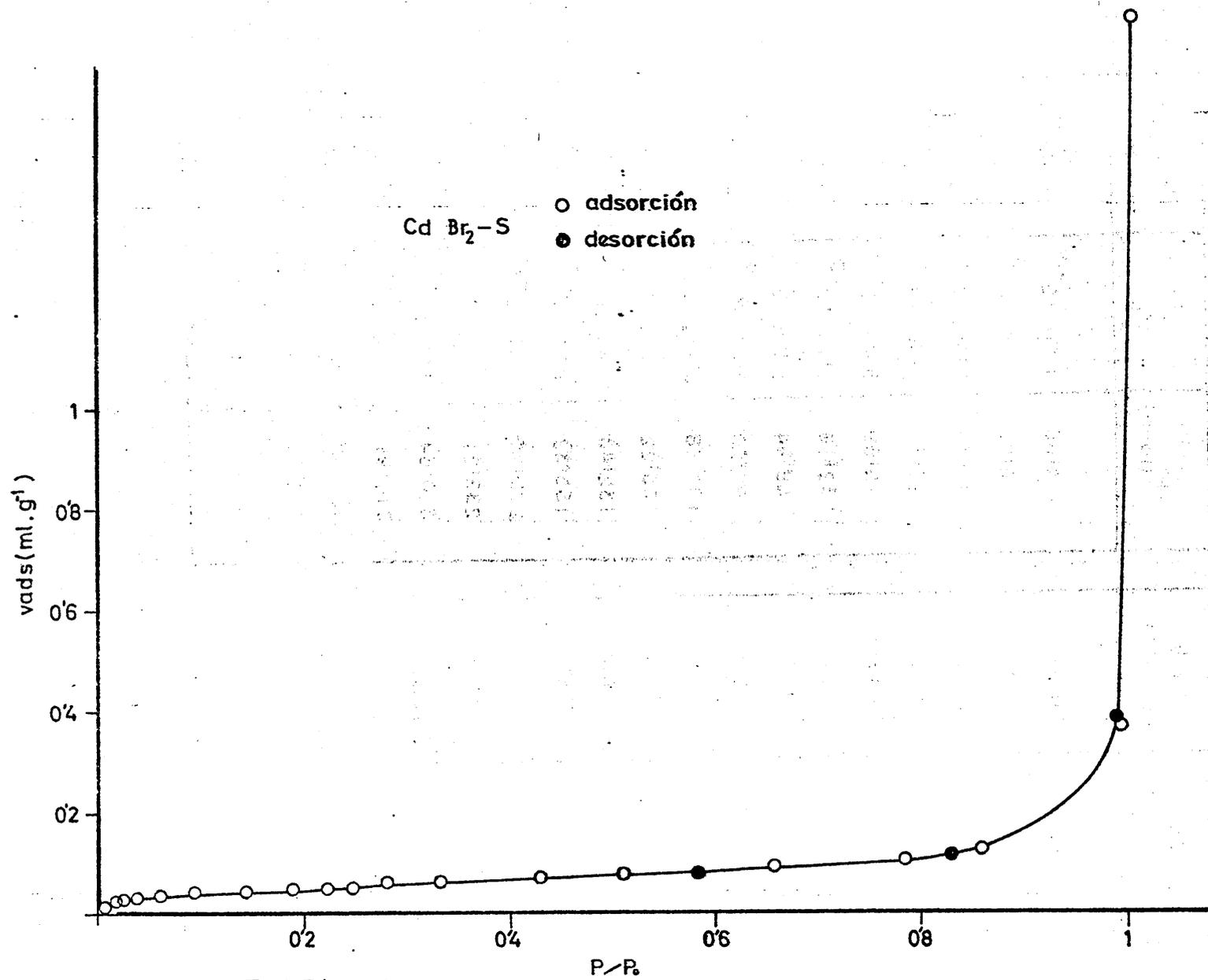


FIGURA 3.14.- Isotherma de adsorción de nitrógeno a 77 K  
(CdBr<sub>2</sub>-S)

TABLA 3.15

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 90K

CdBr <sub>2</sub> -5			CdBr <sub>2</sub> -20		
P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
9'88	3'60. 10 <sup>-3</sup>	0'074	4'60	1'70. 10 <sup>-3</sup>	0'059
14'74	5'40. 10 <sup>-3</sup>	0'085	6'93	2'60. 10 <sup>-3</sup>	0'064
21'81	8'00. 10 <sup>-3</sup>	0'100	10'33	3'80. 10 <sup>-3</sup>	0'074
27'80	1'00. 10 <sup>-2</sup>	0'111	13'39	4'90. 10 <sup>-3</sup>	0'078
32'12	1'20. 10 <sup>-2</sup>	0'188	15'59	5'70. 10 <sup>-3</sup>	0'082
46'81	1'70. 10 <sup>-2</sup>	0'145	32'16	1'19. 10 <sup>-2</sup>	0'109
70'27	2'60. 10 <sup>-2</sup>	0'179	48'94	1'80. 10 <sup>-2</sup>	0'124
105'22	3'90. 10 <sup>-2</sup>	0'219	97'20	3'58. 10 <sup>-2</sup>	0'168
158'96	5'90. 10 <sup>-2</sup>	0'231	101'68	3'75. 10 <sup>-2</sup>	0'184
170'57	6'30. 10 <sup>-2</sup>	0'249	125'22	4'61. 10 <sup>-2</sup>	0'185
258'10	9'50. 10 <sup>-2</sup>	0'283	132'43	4'88. 10 <sup>-2</sup>	0'196
390'01	1'40. 10 <sup>-1</sup>	0'325	155'32	5'72. 10 <sup>-2</sup>	0'208
504'04	1'90. 10 <sup>-1</sup>	0'359	202'49	7'46. 10 <sup>-2</sup>	0'223
586'79	2'20. 10 <sup>-1</sup>	0'387	238'21	8'78. 10 <sup>-2</sup>	0'241
			310'64	1'14. 10 <sup>-1</sup>	0'263
			311'91	1'15. 10 <sup>-1</sup>	0'266
			402'95	1'48. 10 <sup>-1</sup>	0'294
			526'23	1'94. 10 <sup>-1</sup>	0'325

TABLA 3.16

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 90K

CdBr<sub>2</sub>-40

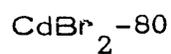
CdBr<sub>2</sub>-S

P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
3'54	1'30.10 <sup>-3</sup>	0'048
5'27	1'90.10 <sup>-3</sup>	0'054
10'03	3'70.10 <sup>-3</sup>	0'065
12'64	4'70.10 <sup>-3</sup>	0'070
22'97	8'50.10 <sup>-3</sup>	0'089
34'89	1'29.10 <sup>-2</sup>	0'103
52'83	1'95.10 <sup>-2</sup>	0'124
68'64	2'53.10 <sup>-2</sup>	0'141
87'78	3'24.10 <sup>-2</sup>	0'159
88'27	3'25.10 <sup>-2</sup>	0'160
103'80	3'83.10 <sup>-2</sup>	0'180
134'72	4'97.10 <sup>-2</sup>	0'189
158'70	5'85.10 <sup>-2</sup>	0'201
206'86	7'62.10 <sup>-2</sup>	0'211
236'03	8'70.10 <sup>-2</sup>	0'227
243'60	8'98.10 <sup>-2</sup>	0'229
271'37	1'00.10 <sup>-1</sup>	0'228
319'17	1'18.10 <sup>-1</sup>	0'247
319'43	1'18.10 <sup>-1</sup>	0'246
350'26	1'29.10 <sup>-1</sup>	0'258
361'31	1'33.10 <sup>-1</sup>	0'261
375'98	1'39.10 <sup>-1</sup>	0'263
554'36	2'04.10 <sup>-1</sup>	0'293
629'50	2'32.10 <sup>-1</sup>	0'310
726'29	2'68.10 <sup>-1</sup>	0'335

P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
8'55	3'20.10 <sup>-3</sup>	0'006
13'22	4'90.10 <sup>-3</sup>	0'007
27'00	1'00.10 <sup>-2</sup>	0'010
35'29	1'30.10 <sup>-2</sup>	0'011
48'86	1'80.10 <sup>-2</sup>	0'017
75'33	2'78.10 <sup>-2</sup>	0'020
116'96	4'31.10 <sup>-2</sup>	0'025
155'00	5'73.10 <sup>-2</sup>	0'027
166'36	6'13.10 <sup>-2</sup>	0'032
203'34	7'49.10 <sup>-2</sup>	0'029
259'05	9'55.10 <sup>-2</sup>	0'035
343'63	1'27.10 <sup>-1</sup>	0'039
408'09	1'50.10 <sup>-1</sup>	0'042
451'11	1'66.10 <sup>-1</sup>	0'040
568'13	2'09.10 <sup>-1</sup>	0'047
751'88	2'77.10 <sup>-1</sup>	0'048

TABLA 3.17

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 90K



P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
5'27	1'90. 10 <sup>-3</sup>	0'038	136'26	5'02. 10 <sup>-2</sup>	0'154
7'99	2'90. 10 <sup>-3</sup>	0'042	137'01	5'05. 10 <sup>-2</sup>	0'152
12'00	4'40. 10 <sup>-3</sup>	0'051	145'36	5'36. 10 <sup>-2</sup>	0'149
15'69	5'80. 10 <sup>-3</sup>	0'052	179'93	6'63. 10 <sup>-2</sup>	0'161
18'36	6'80. 10 <sup>-3</sup>	0'055	208'45	7'68. 10 <sup>-2</sup>	0'180
18'39	6'80. 10 <sup>-3</sup>	0'055	211'45	7'79. 10 <sup>-2</sup>	0'177
21'63	8'00. 10 <sup>-3</sup>	0'060	220'87	8'14. 10 <sup>-2</sup>	0'181
26'31	9'70. 10 <sup>-3</sup>	0'062	223'38	8'23. 10 <sup>-2</sup>	0'175
32'92	1'21. 10 <sup>-2</sup>	0'071	232'31	8'56. 10 <sup>-2</sup>	0'184
39'99	1'47. 10 <sup>-2</sup>	0'077	293'00	1'08. 10 <sup>-1</sup>	0'192
50'18	1'85. 10 <sup>-2</sup>	0'086	320'32	1'18. 10 <sup>-1</sup>	0'210
58'74	2'16. 10 <sup>-2</sup>	0'100	338'11	1'25. 10 <sup>-1</sup>	0'215
61'09	2'25. 10 <sup>-2</sup>	0'094	345'08	1'27. 10 <sup>-1</sup>	0'205
65'45	2'41. 10 <sup>-2</sup>	0'098	379'21	1'40. 10 <sup>-1</sup>	0'211
76'72	2'83. 10 <sup>-2</sup>	0'107	419'73	1'55. 10 <sup>-1</sup>	0'237
79'71	2'94. 10 <sup>-2</sup>	0'108	494'19	1'82. 10 <sup>-1</sup>	0'252
89'47	3'30. 10 <sup>-2</sup>	0'126	519'50	1'91. 10 <sup>-1</sup>	0'252
93'75	3'46. 10 <sup>-2</sup>	0'115	542'93	2'00. 10 <sup>-1</sup>	0'260
94'98	3'50. 10 <sup>-2</sup>	0'129	581'38	2'51. 10 <sup>-1</sup>	0'286
102'75	3'79. 10 <sup>-2</sup>	0'122	802'27	2'96. 10 <sup>-1</sup>	0'318

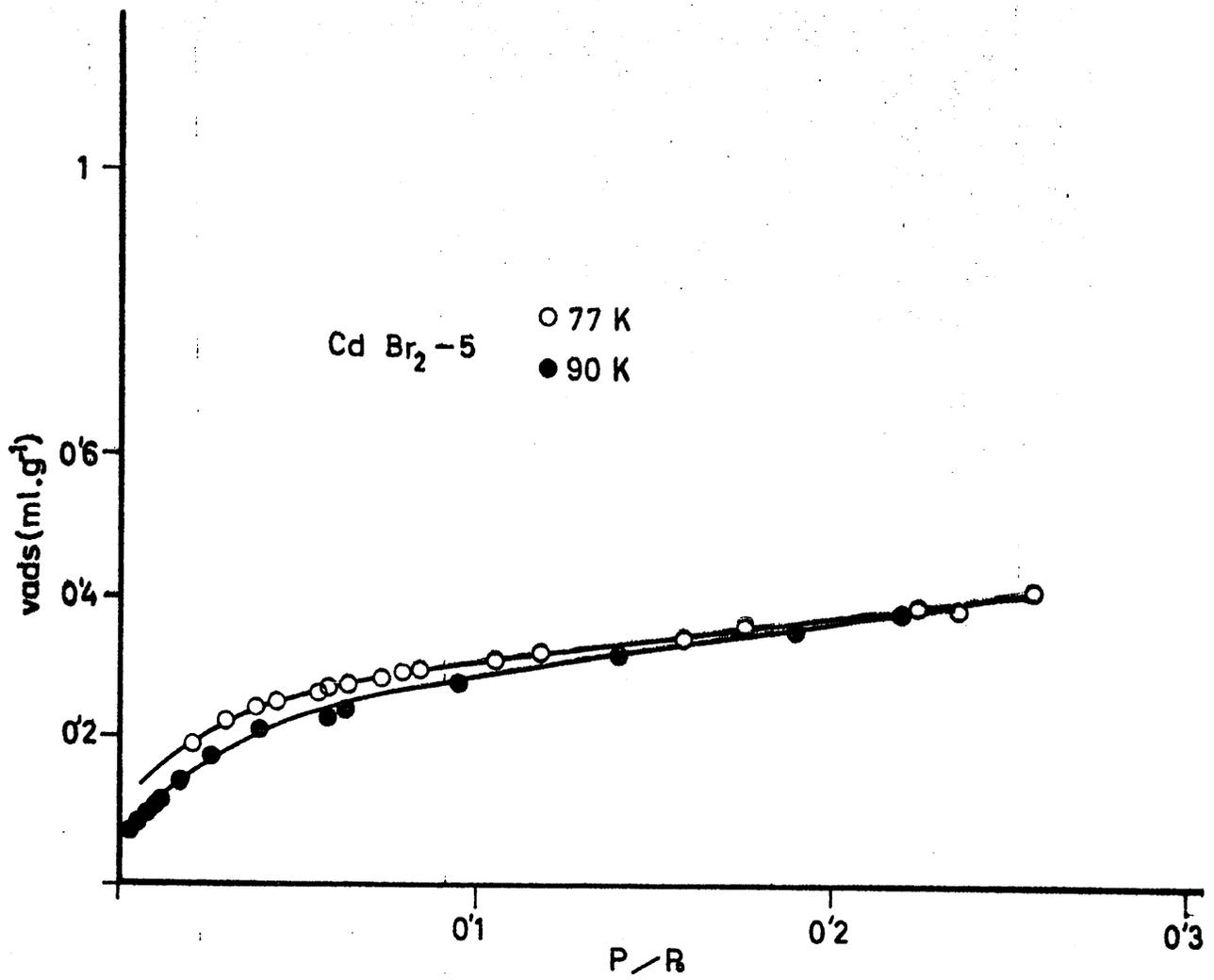


FIGURA 3.15.- Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77, y 90 K  
(CdBr<sub>2</sub>-5)

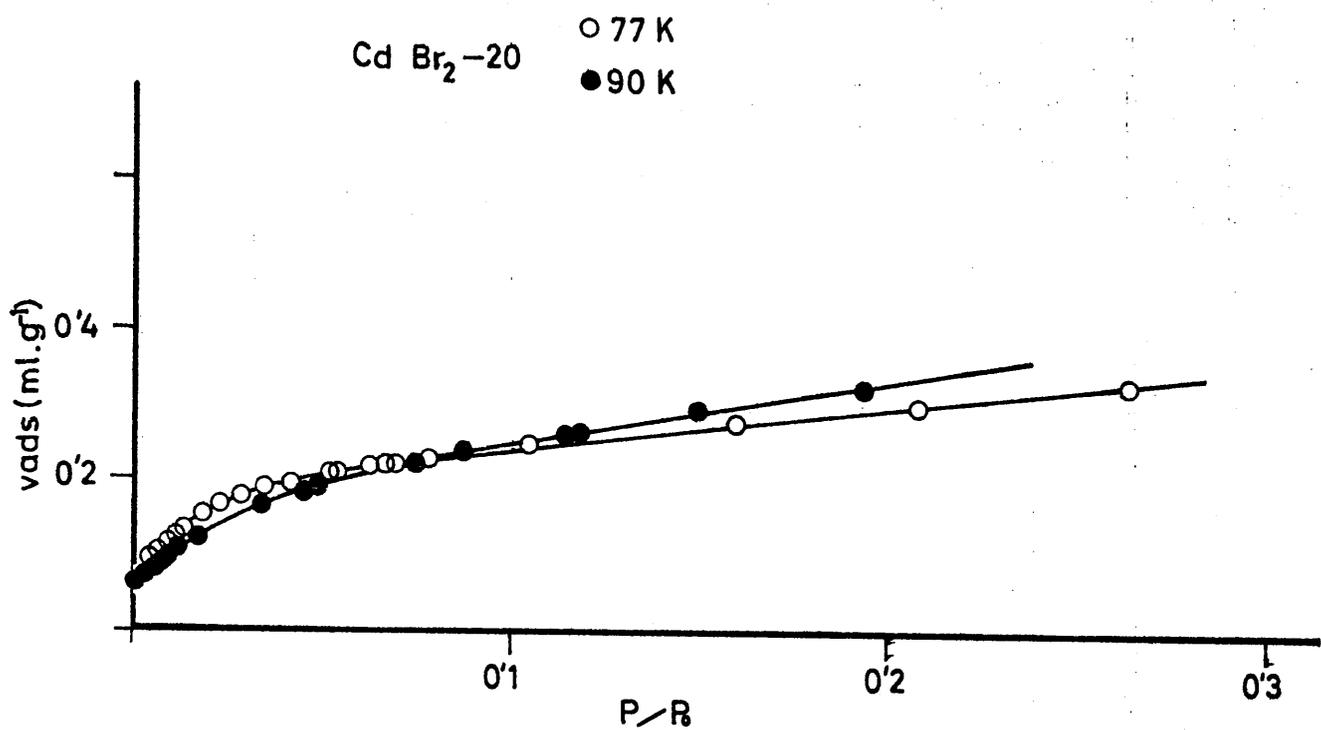


FIGURA 3.16.- Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 y 90 K  
(CdBr<sub>2</sub>-20)

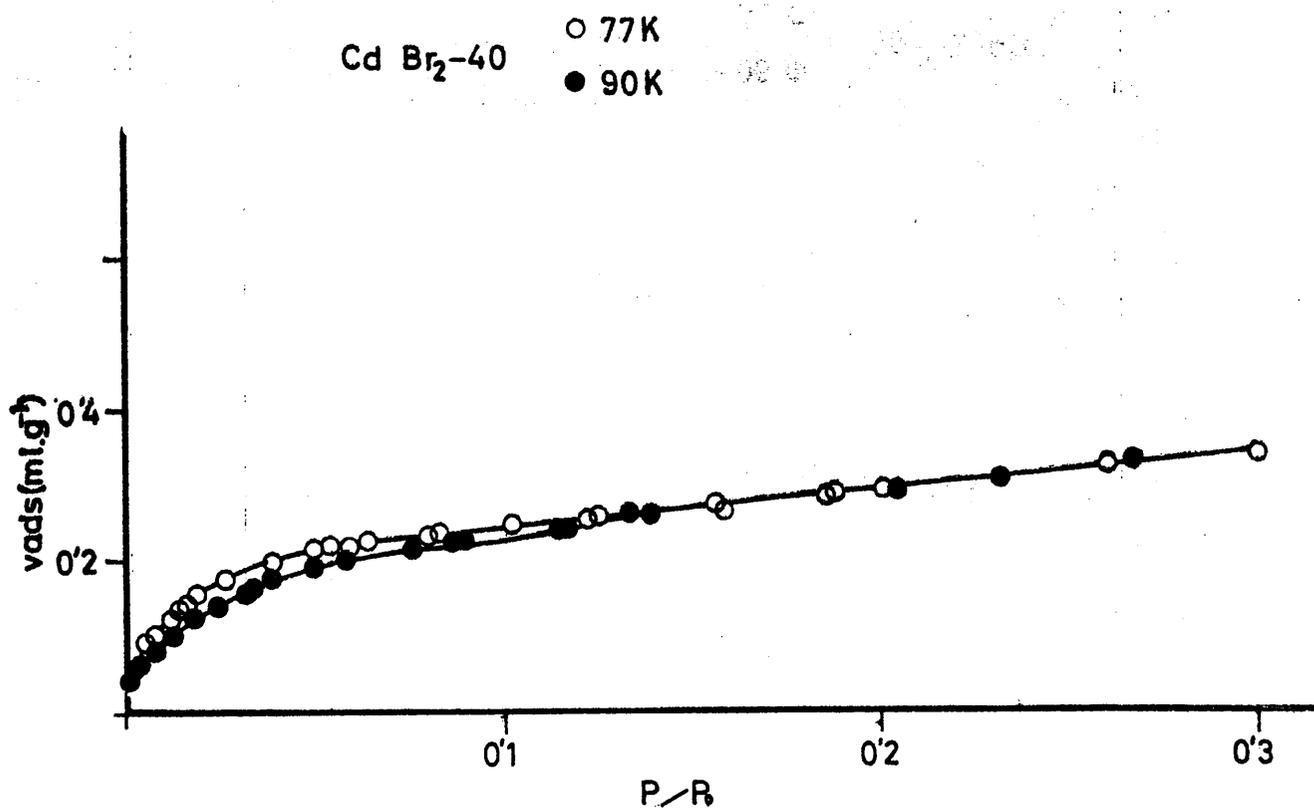


FIGURA 3.17. - Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 y 90 K  
(CdBr<sub>2</sub>-40)

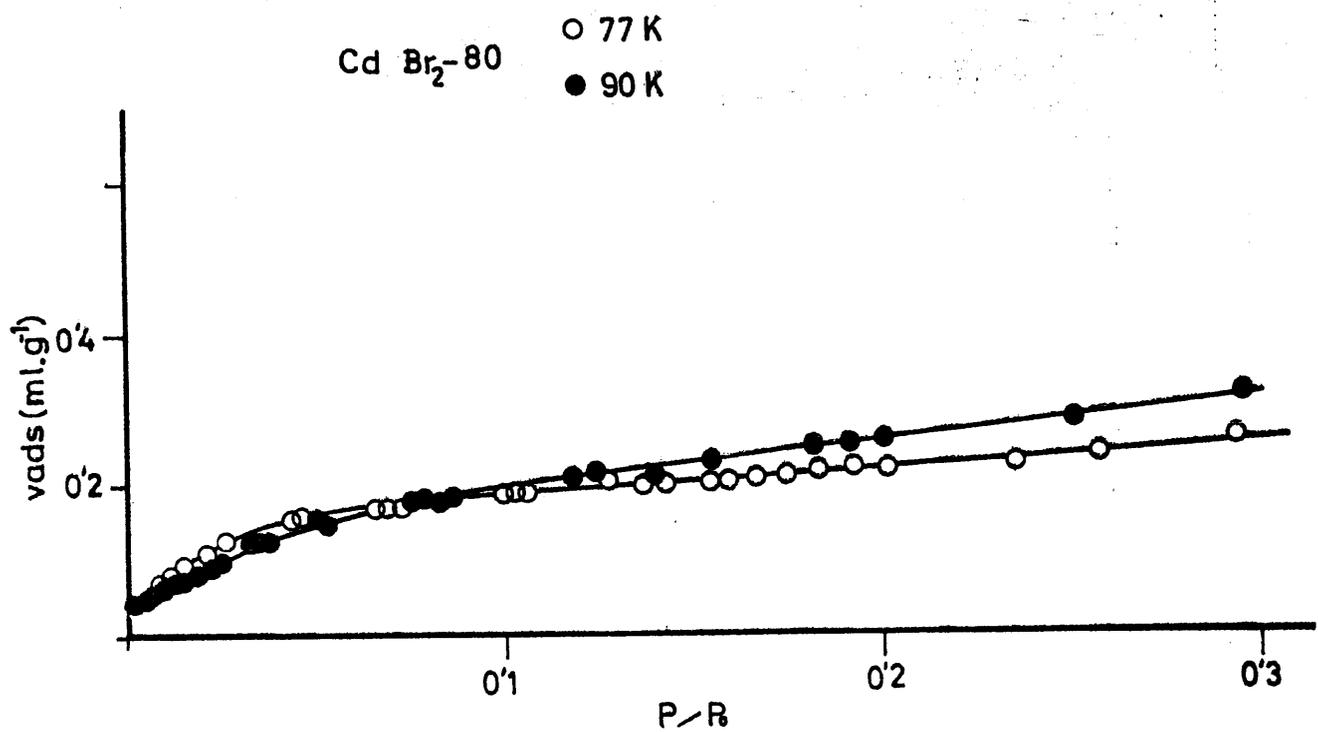


FIGURA 3. 18.- Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 y 90 K .  
(CdBr<sub>2</sub>-80 )

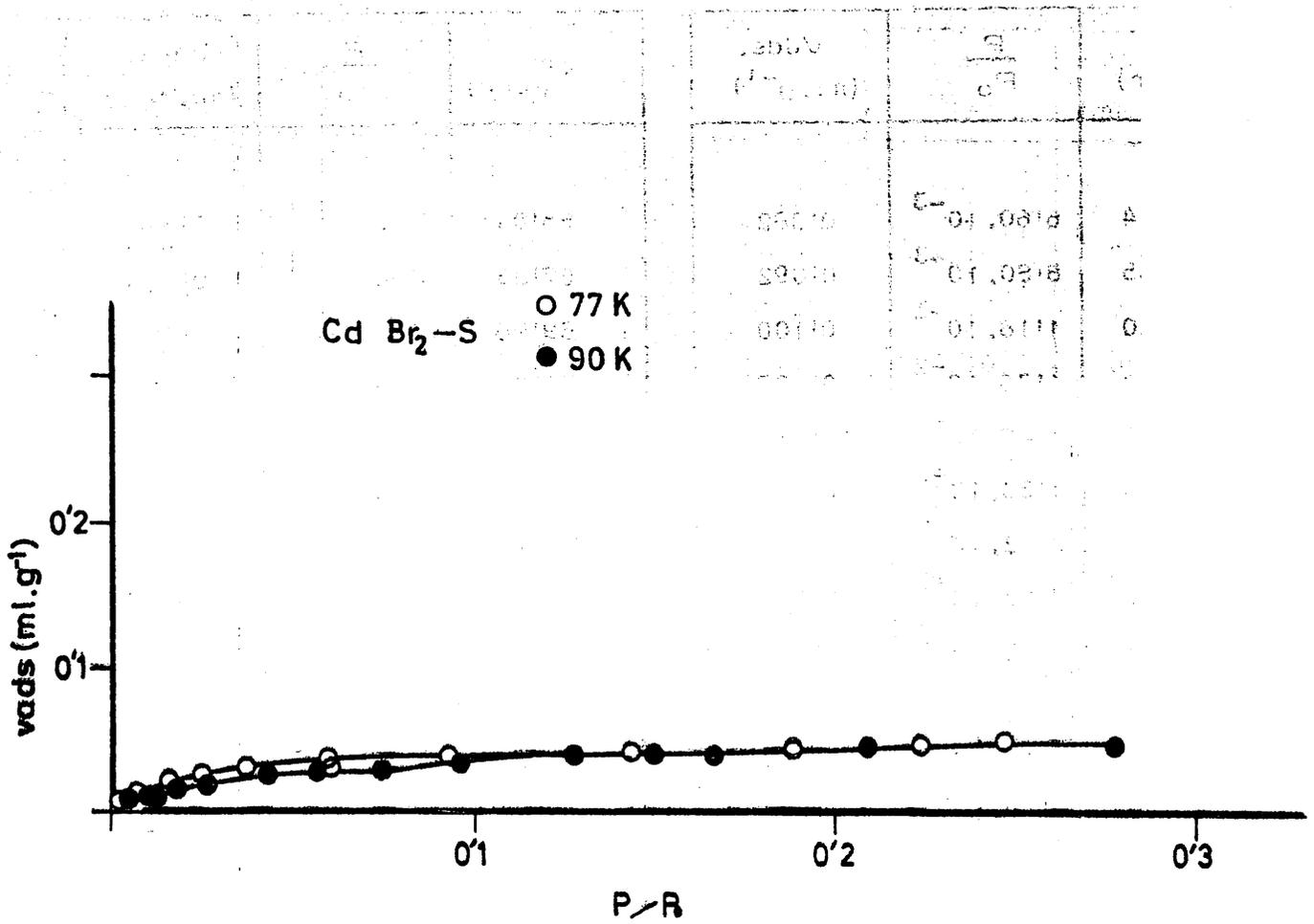
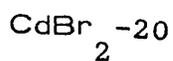


FIGURA 3.19. - Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 y 90 K  
 ( $\text{CdBr}_2\text{-S}$ )

TABLA 3.18

DATOS DE ADSORCION DE ARGON 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> )
1'24	$6'60 \cdot 10^{-3}$	0'082	65'04	$3'48 \cdot 10^{-1}$	0'354
1'65	$8'80 \cdot 10^{-3}$	0'092	67'33	$3'60 \cdot 10^{-1}$	0'363
2'20	$1'18 \cdot 10^{-2}$	0'100	69'96	$3'74 \cdot 10^{-1}$	0'366
2'54	$1'36 \cdot 10^{-2}$	0'107	72'94	$3'90 \cdot 10^{-1}$	0'377
2'74	$1'47 \cdot 10^{-2}$	0'111	74'90	$4'00 \cdot 10^{-1}$	0'380
2'86	$1'53 \cdot 10^{-2}$	0'113	77'75	$4'16 \cdot 10^{-1}$	0'391
4'71	$2'52 \cdot 10^{-2}$	0'180	79'87	$4'27 \cdot 10^{-1}$	0'386
6'79	$3'63 \cdot 10^{-2}$	0'196	81'01	$4'33 \cdot 10^{-1}$	0'397
9'76	$5'22 \cdot 10^{-2}$	0'213	83'23	$4'45 \cdot 10^{-1}$	0'395
11'84	$6'33 \cdot 10^{-2}$	0'221	102'49	$5'48 \cdot 10^{-1}$	0'485
12'26	$6'56 \cdot 10^{-2}$	0'223	104'27	$5'58 \cdot 10^{-1}$	0'485
14'00	$7'19 \cdot 10^{-2}$	0'23	113'62	$6'08 \cdot 10^{-1}$	0'531
20'57	$1'10 \cdot 10^{-1}$	0'255	116'71	$6'24 \cdot 10^{-1}$	0'528
22'84	$1'22 \cdot 10^{-1}$	0'260	119'52	$6'39 \cdot 10^{-1}$	0'534
26'03	$1'39 \cdot 10^{-1}$	0'263	128'67	$6'88 \cdot 10^{-1}$	0'569
30'76	$1'64 \cdot 10^{-1}$	0'281	129'27	$6'91 \cdot 10^{-1}$	0'579
34'22	$1'83 \cdot 10^{-1}$	0'287	142'17	$7'60 \cdot 10^{-1}$	0'655
41'55	$2'22 \cdot 10^{-1}$	0'298	145'58	$7'78 \cdot 10^{-1}$	0'664
45'75	$2'45 \cdot 10^{-1}$	0'314	146'58	$7'84 \cdot 10^{-1}$	0'668
50'97	$2'73 \cdot 10^{-1}$	0'323	156'03	$8'34 \cdot 10^{-1}$	0'740
53'33	$2'85 \cdot 10^{-1}$	0'326	158'83	$8'49 \cdot 10^{-1}$	0'793
56'03	$3'00 \cdot 10^{-1}$	0'331	162'08	$8'67 \cdot 10^{-1}$	0'814
58'41	$3'12 \cdot 10^{-1}$	0'342	169'03	$9'04 \cdot 10^{-1}$	0'948

TABLA 3.19

DATOS DE ADSORCION DE ARGON A 77K

CdBr<sub>2</sub>-40

P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
2'42	1'29. 10 <sup>-2</sup>	0'099	84'47	4'52. 10 <sup>-1</sup>	0'404
3'22	1'72. 10 <sup>-2</sup>	0'116	85'23	4'56. 10 <sup>-1</sup>	0'409
3'45	1'84. 10 <sup>-2</sup>	0'149	90'69	4'85. 10 <sup>-1</sup>	0'432
3'46	1'85. 10 <sup>-2</sup>	0'167	95'84	5'12. 10 <sup>-1</sup>	0'453
3'63	1'94. 10 <sup>-2</sup>	0'178	98'60	5'27. 10 <sup>-1</sup>	0'493
6'81	3'64. 10 <sup>-2</sup>	0'213	101'88	5'45. 10 <sup>-1</sup>	0'496
9'92	5'30. 10 <sup>-2</sup>	0'229	105'45	5'64. 10 <sup>-1</sup>	0'513
14'48	7'74. 10 <sup>-2</sup>	0'246	112'48	6'01. 10 <sup>-1</sup>	0'537
18'28	9'78. 10 <sup>-2</sup>	0'256	120'65	6'45. 10 <sup>-1</sup>	0'560
21'03	1'12. 10 <sup>-1</sup>	0'263	123'98	6'63. 10 <sup>-1</sup>	0'578
22'77	1'22. 10 <sup>-1</sup>	0'267	128'46	6'87. 10 <sup>-1</sup>	0'592
29'86	1'60. 10 <sup>-1</sup>	0'286	129'80	6'9 . 10 <sup>-1</sup>	0'593
38'36	2'05. 10 <sup>-1</sup>	0'308	137'86	7'37. 10 <sup>-1</sup>	0'632
44'77	2'39. 10 <sup>-1</sup>	0'314	149'64	8'00. 10 <sup>-1</sup>	0'710
57'52	3'08. 10 <sup>-1</sup>	0'345	152'51	8'16. 10 <sup>-1</sup>	0'741
61'47	3'29. 10 <sup>-1</sup>	0'353	167'75	8'97. 10 <sup>-1</sup>	0'911
66'57	3'56. 10 <sup>-1</sup>	0'360	172'76	9'24. 10 <sup>-1</sup>	1'060
67'97	3'63. 10 <sup>-1</sup>	0'369			

TABLA 3.20

DATOS DE ADSORCION DE ARGON EN LA  
MUESTRA  $\text{CdBr}_2\text{-S}$

90 K			77 K		
$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
6'61	$6'60 \cdot 10^{-3}$	0'006	3'80	$2'06 \cdot 10^{-2}$	0'030
10'22	$1'02 \cdot 10^{-2}$	0'006	8'70	$4'72 \cdot 10^{-2}$	0'034
20'62	$2'06 \cdot 10^{-2}$	0'011	14'55	$7'89 \cdot 10^{-2}$	0'037
26'68	$2'66 \cdot 10^{-2}$	0'013	32'41	$1'76 \cdot 10^{-1}$	0'043
38'71	$3'86 \cdot 10^{-2}$	0'026	44'70	$2'42 \cdot 10^{-1}$	0'048
59'44	$5'93 \cdot 10^{-2}$	0'032	49'55	$2'69 \cdot 10^{-1}$	0'048
71'78	$7'16 \cdot 10^{-2}$	0'033	51'22	$2'78 \cdot 10^{-1}$	0'051
92'32	$9'21 \cdot 10^{-2}$	0'036	68'45	$3'71 \cdot 10^{-1}$	0'055
110'80	$1'11 \cdot 10^{-1}$	0'038	78'41	$4'25 \cdot 10^{-1}$	0'059
122'46	$1'22 \cdot 10^{-1}$	0'039	97'69	$5'29 \cdot 10^{-1}$	0'074
160'56	$1'60 \cdot 10^{-1}$	0'041	103'58	$5'62 \cdot 10^{-1}$	0'080
172'45	$1'70 \cdot 10^{-1}$	0'042	118'92	$6'45 \cdot 10^{-1}$	0'087
228'45	$2'28 \cdot 10^{-1}$	0'047	125'49	$6'80 \cdot 10^{-1}$	0'088
270'93	$2'70 \cdot 10^{-1}$	0'048	134'97	$7'32 \cdot 10^{-1}$	0'094
298'74	$2'98 \cdot 10^{-1}$	0'051	154'08	$8'35 \cdot 10^{-1}$	0'112
362'66	$3'62 \cdot 10^{-1}$	0'062	157'02	$8'51 \cdot 10^{-1}$	0'112
562'27	$5'61 \cdot 10^{-1}$	0'082	169'43	$9'19 \cdot 10^{-1}$	0'132
741'57	$7'40 \cdot 10^{-1}$	0'109	181'21	$9'82 \cdot 10^{-1}$	0'243
			184'43	1'00	1'807
			Desorción		
			184'05	$9'98 \cdot 10^{-1}$	0'917
			163'20	$8'85 \cdot 10^{-1}$	0'127
			108'28	$5'87 \cdot 10^{-1}$	0'088

TABLA 3.21

DATOS DE ADSORCION DE ARGON A 90K

CdBr <sub>2</sub> -20			CdBr <sub>2</sub> -40		
P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
5'03	5'00. 10 <sup>-3</sup>	0'055	7'23	7'20. 10 <sup>-3</sup>	0'058
7'50	7'50. 10 <sup>-3</sup>	0'064	10'72	1'07. 10 <sup>-2</sup>	0'070
14'04	1'40. 10 <sup>-2</sup>	0'087	15'86	1'58. 10 <sup>-2</sup>	0'085
17'51	1'75. 10 <sup>-2</sup>	0'097	20'06	2'00. 10 <sup>-2</sup>	0'099
29'91	2'99. 10 <sup>-2</sup>	0'141	23'08	2'30. 10 <sup>-2</sup>	0'108
43'56	4'35. 10 <sup>-2</sup>	0'192	24'78	2'47. 10 <sup>-2</sup>	0'115
44'69	4'46. 10 <sup>-2</sup>	0'188	31'73	3'17. 10 <sup>-2</sup>	0'144
66'13	6'60. 10 <sup>-2</sup>	0'218	46'84	4'67. 10 <sup>-2</sup>	0'206
88'45	8'83. 10 <sup>-2</sup>	0'234	71'13	7'10. 10 <sup>-2</sup>	0'232
113'71	1'13. 10 <sup>-1</sup>	0'253	92'67	9'25. 10 <sup>-2</sup>	0'249
123'36	1'23. 10 <sup>-1</sup>	0'261	108'87	1'09. 10 <sup>-1</sup>	0'257
131'61	1'31. 10 <sup>-1</sup>	0'270	119'33	1'19. 10 <sup>-1</sup>	0'263
154'67	1'54. 10 <sup>-1</sup>	0'283	164'56	1'64. 10 <sup>-1</sup>	0'291
169'34	1'69. 10 <sup>-1</sup>	0'294	206'81	2'06. 10 <sup>-1</sup>	0'312
188'36	1'88. 10 <sup>-1</sup>	0'295	251'17	2'51. 10 <sup>-1</sup>	0'336
375'68	3'75. 10 <sup>-1</sup>	0'411	315'86	3'15. 10 <sup>-1</sup>	0'363
481'65	4'81. 10 <sup>-1</sup>	0'493	384'23	3'83. 10 <sup>-1</sup>	0'407
490'94	4'90. 10 <sup>-1</sup>	0'505	482'08	4'81. 10 <sup>-1</sup>	0'470
638'17	6'37. 10 <sup>-1</sup>	0'632	500'27	4'99. 10 <sup>-1</sup>	0'495
743'75	7'42. 10 <sup>-1</sup>	0'771	585'45	5'84. 10 <sup>-1</sup>	0'566
809'23	8'08. 10 <sup>-1</sup>	0'890	640'08	6'39. 10 <sup>-1</sup>	0'615
			731'18	7'30. 10 <sup>-1</sup>	0'705
			794'98	7'93. 10 <sup>-1</sup>	0'811

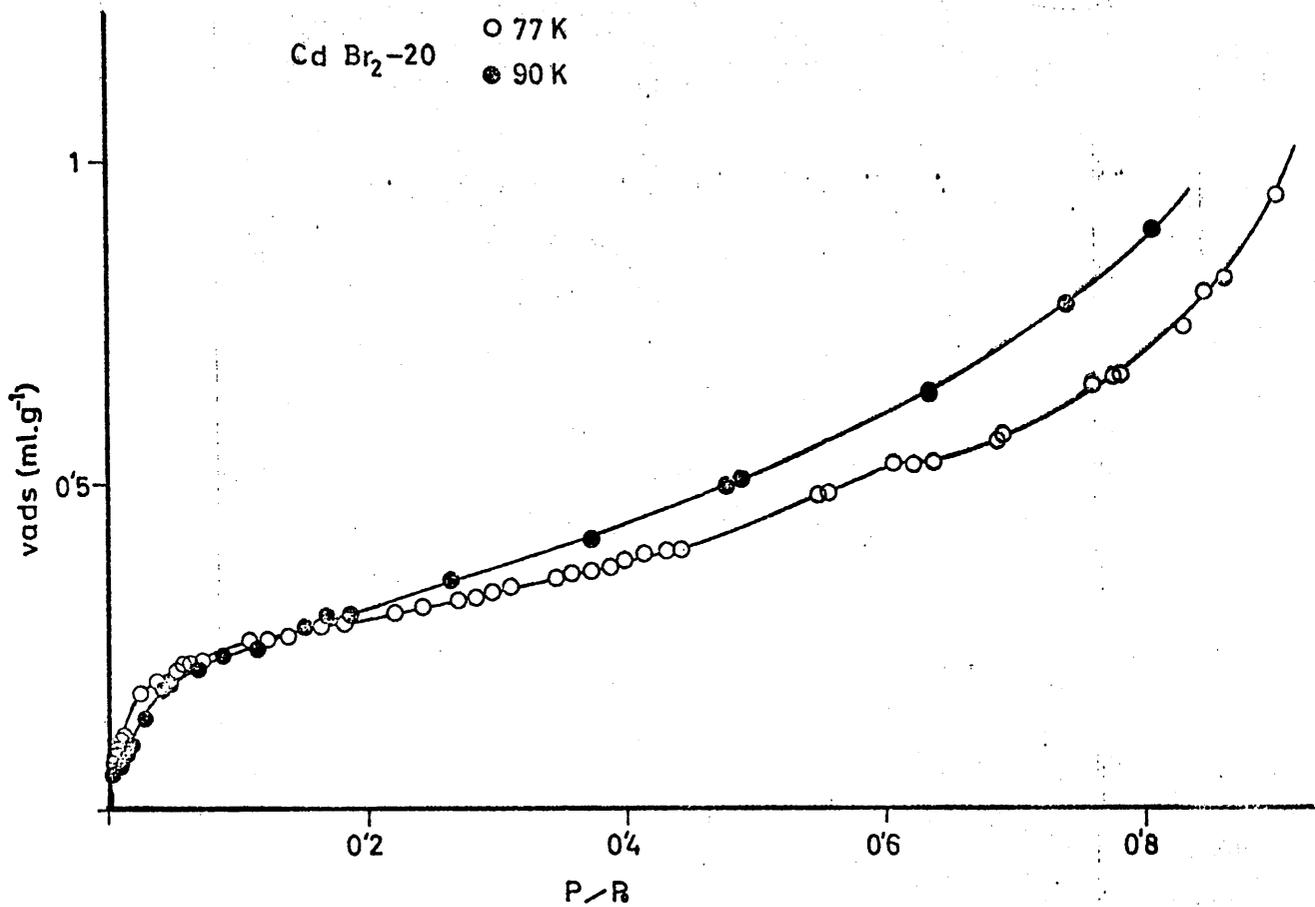


FIGURA 3.20.- Isothermas de adsorción de argon a 77 y 90 K  
 (CdBr<sub>2</sub>-20)

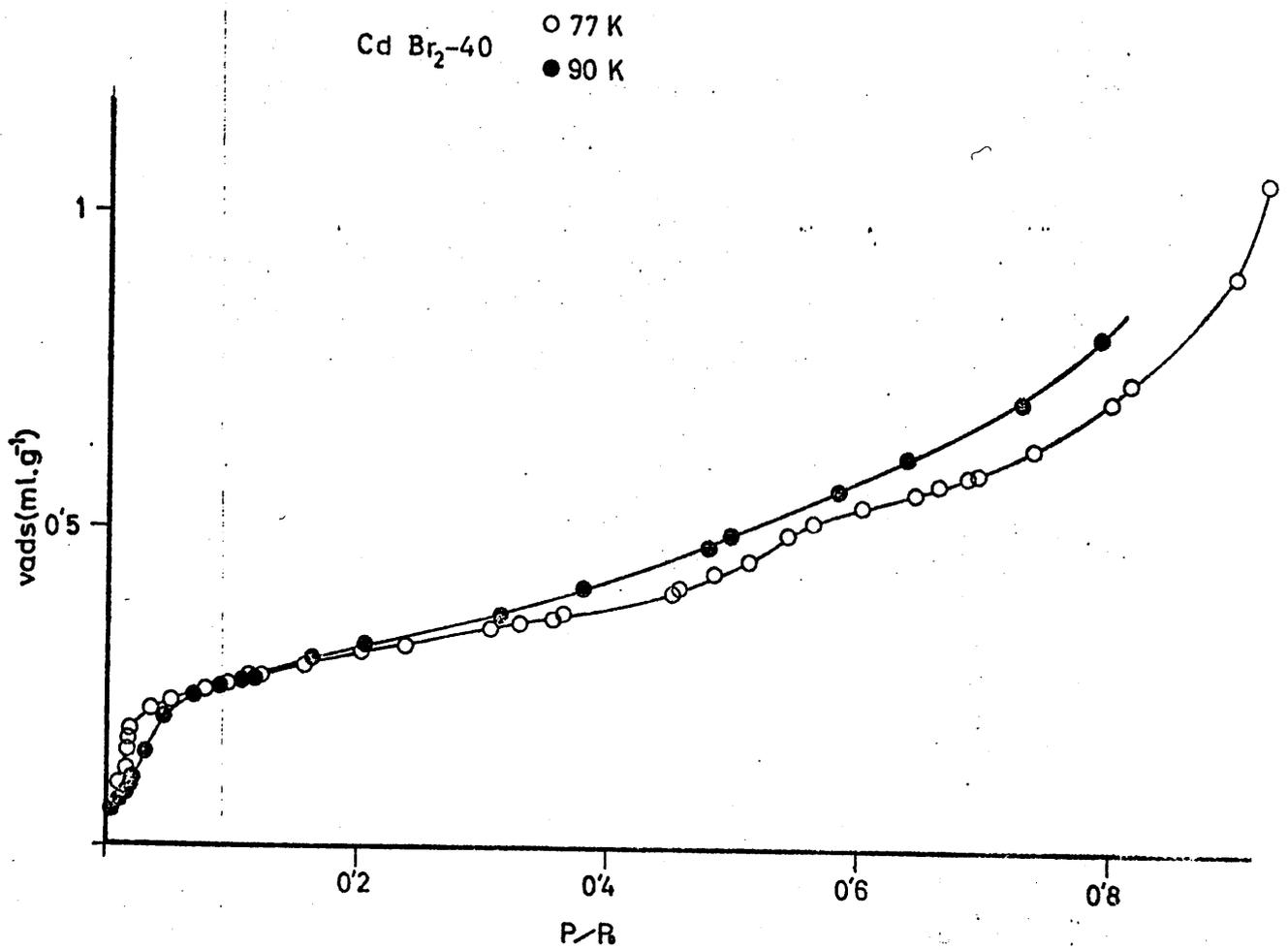


FIGURA 3.21.- Isotermas de adsorción de argon a 77 y 90 K  
(CdBr<sub>2</sub>-40)

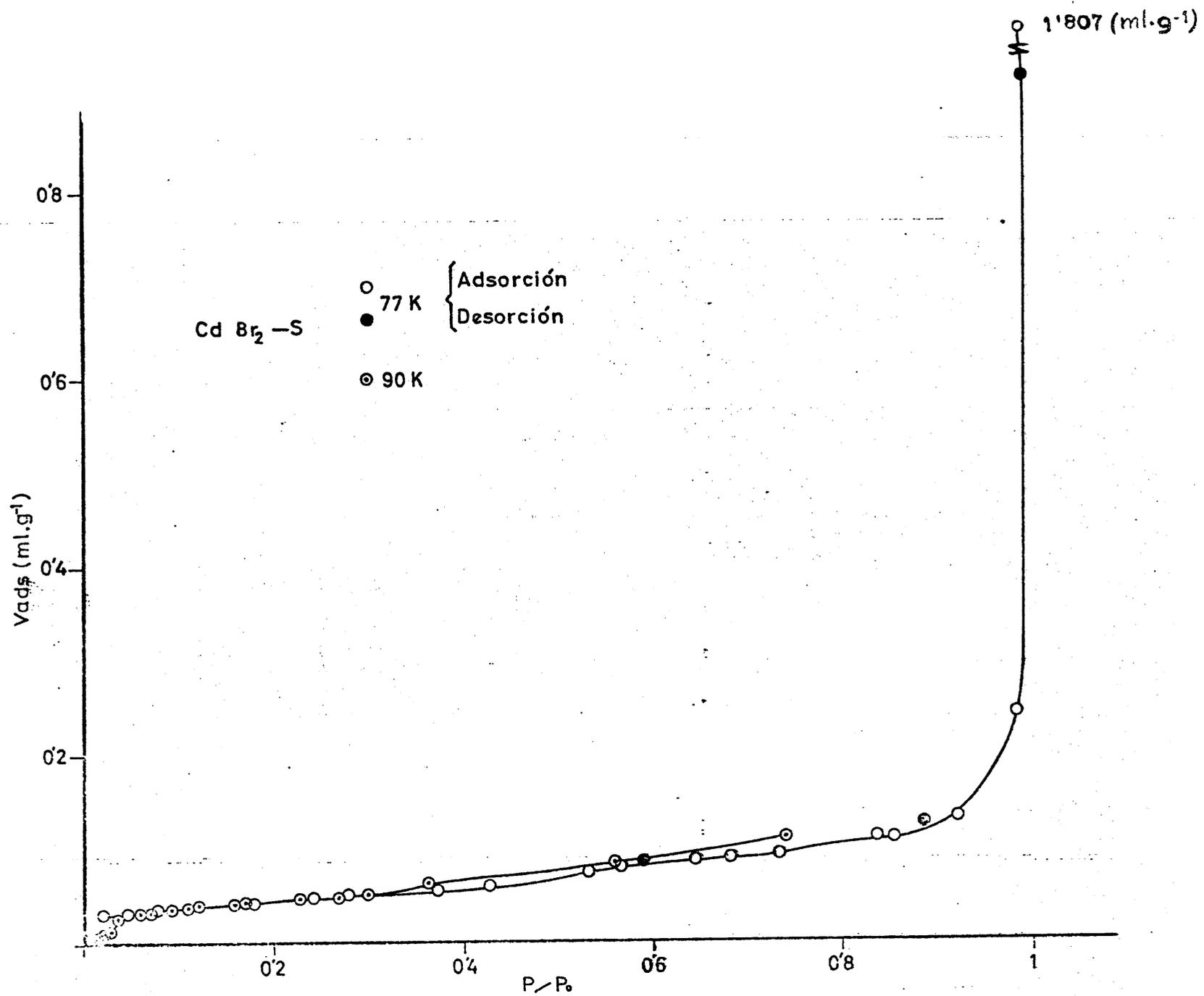


FIGURA 3.22. - Isotermas de adsorción de argón a 77 y 90 K  
(CdBr<sub>2</sub>-S)

a 77K sobre las respectivas muestras; una representación gráfica de estas isothermas se expone en la Figura 3.23. Los datos correspondientes al proceso de adsorción a la temperatura de 90K se exponen en las Tablas 3.25 y 3.26. En las Figuras 3.24 a 3.26 se representan, para cada muestra, las correspondientes isothermas a las dos temperaturas.

## 2.- Adsorción de Ar

La adsorción de Ar se ha efectuado sobre  $\text{CdI}_2$ -24 a las temperaturas de 77 y 90K. Los datos correspondientes a la adsorción-desorción a 77K se indican en la Tabla 3.27 y la isoterma de adsorción obtenida se expone en la Figura 3.27. Los datos correspondientes al proceso de adsorción a la temperatura de 90K se encuentran en la Tabla 3.28 y la representación de ambas isothermas se expone en la Figura 3.28.

## 3.- Adsorción de $\text{CO}_2$

Se ha efectuado la adsorción de  $\text{CO}_2$  sobre  $\text{CdI}_2$ -24 a la temperatura de 195K. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 3.28 y en la Figura 3.29 se representa la isoterma de adsorción correspondiente a este proceso.

### 3.2.2.4.- Isothermas de adsorción sobre el $\text{CuCl}_2$

#### 1.- Adsorción de $\text{N}_2$

En la muestra  $\text{CuCl}_2$ -5 se ha estudiado el proceso de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 y 90K, los datos obtenidos se exponen en la Tabla 3.29. Las isothermas obtenidas en estos dos procesos se representan conjuntamente en la Figura 3.30.

TABLA 3.22

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77K

CdI<sub>2</sub>-8

P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
4'87	7'00. 10 <sup>-3</sup>	0'006	212'98	3'06. 10 <sup>-1</sup>	0'088
7'54	1'08. 10 <sup>-2</sup>	0'006	250'92	3'60. 10 <sup>-1</sup>	0'105
10'59	1'50. 10 <sup>-2</sup>	0'008	330'53	4'74. 10 <sup>-1</sup>	0'130
11'68	1'67. 10 <sup>-2</sup>	0'009	387'25	5'55. 10 <sup>-1</sup>	0'146
15'47	2'22. 10 <sup>-2</sup>	0'011	437'68	6'28. 10 <sup>-1</sup>	0'168
16'31	2'31. 10 <sup>-2</sup>	0'011	518'01	7'43. 10 <sup>-1</sup>	0'212
18'36	2'63. 10 <sup>-2</sup>	0'112	571'30	8'20. 10 <sup>-1</sup>	0'234
25'40	3'59. 10 <sup>-2</sup>	0'015	601'19	8'62. 10 <sup>-1</sup>	0'234
33'75	4'77. 10 <sup>-2</sup>	0'018	707'75	1'00	4'765
40'04	5'66. 10 <sup>-2</sup>	0'021		Desorción	
51'01	7'21. 10 <sup>-2</sup>	0'027	601'47	8'63. 10 <sup>-1</sup>	0'232
78'79	1'11. 10 <sup>-1</sup>	0'039	491'18	6'94. 10 <sup>-1</sup>	0'197
101'52	1'44. 10 <sup>-1</sup>	0'047	387'03	5'55. 10 <sup>-1</sup>	0'161
122'67	1'74. 10 <sup>-1</sup>	0'054	329'42	4'72. 10 <sup>-1</sup>	0'129
138'02	1'98. 10 <sup>-1</sup>	0'064	297'85	4'27. 10 <sup>-1</sup>	0'125
162'43	2'30. 10 <sup>-1</sup>	0'070	250'93	3'60. 10 <sup>-1</sup>	0'107
192'57	2'72. 10 <sup>-1</sup>	0'081	232'14	3'28. 10 <sup>-1</sup>	0'096
212'51	3'00. 10 <sup>-1</sup>	0'091			

TABLA 3.23

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77K

CdI<sub>2</sub>-24

P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
2'18	3'10. 10 <sup>-3</sup>	0'004	56'98	8'16. 10 <sup>-2</sup>	0'026
3'38	4'80. 10 <sup>-3</sup>	0'004	69'96	9'89. 10 <sup>-2</sup>	0'031
4'54	6'40. 10 <sup>-3</sup>	0'006	72'91	1'03. 10 <sup>-1</sup>	0'029
5'29	7'60. 10 <sup>-3</sup>	0'004	88'82	1'27. 10 <sup>-1</sup>	0'037
7'04	1'00. 10 <sup>-2</sup>	0'006	96'85	1'37. 10 <sup>-1</sup>	0'037
10'99	1'56. 10 <sup>-2</sup>	0'007	109'01	1'54. 10 <sup>-1</sup>	0'043
13'91	1'97. 10 <sup>-2</sup>	0'011	115'34	1'63. 10 <sup>-1</sup>	0'042
14'57	2'06. 10 <sup>-2</sup>	0'008	117'83	1'69. 10 <sup>-1</sup>	0'046
21'47	3'04. 10 <sup>-2</sup>	0'014	127'59	1'80. 10 <sup>-1</sup>	0'046
30'20	4'74. 10 <sup>-2</sup>	0'019	139'92	2'00. 10 <sup>-1</sup>	0'055
33'45	5'28. 10 <sup>-2</sup>	0'021	144'67	2'04. 10 <sup>-1</sup>	0'055
36'88	4'27. 10 <sup>-2</sup>	0'019	171'83	2'43. 10 <sup>-1</sup>	0'065
44'45	6'30. 10 <sup>-2</sup>	0'022	178'21	2'52. 10 <sup>-1</sup>	0'069
45'28	6'40. 10 <sup>-2</sup>	0'024	200'22	2'84. 10 <sup>-1</sup>	0'077
46'76	6'61. 10 <sup>-2</sup>	0'022	277'67	3'93. 10 <sup>-1</sup>	0'098
49'98	7'09. 10 <sup>-2</sup>	0'023	368'23	5'21. 10 <sup>-1</sup>	0'130
52'82	7'49. 10 <sup>-2</sup>	0'025			

TABLA 3.24

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77K

CdI<sub>2</sub>-40

P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
3148	4190. 10 <sup>-3</sup>	01004	195198	2176. 10 <sup>-1</sup>	01068
6195	9180. 10 <sup>-3</sup>	01007	211163	3100. 10 <sup>-1</sup>	01074
16172	2135. 10 <sup>-2</sup>	01011	234172	3132. 10 <sup>-1</sup>	01085
22123	3112. 10 <sup>-2</sup>	01013	276186	3192. 10 <sup>-1</sup>	01103
26134	3170. 10 <sup>-2</sup>	01015	289170	4111. 10 <sup>-1</sup>	01105
36156	5114. 10 <sup>-2</sup>	01020	319111	4149. 10 <sup>-1</sup>	01112
50188	7118. 10 <sup>-2</sup>	01024	342143	4187. 10 <sup>-1</sup>	01120
56196	8100. 10 <sup>-2</sup>	01026	450173	6140. 10 <sup>-1</sup>	01155
66118	9138. 10 <sup>-2</sup>	01033	492163	6193. 10 <sup>-1</sup>	01163
75172	1106. 10 <sup>-1</sup>	01031	532121	7157. 10 <sup>-1</sup>	01188
78159	1111. 10 <sup>-1</sup>	01033	596185	8148. 10 <sup>-1</sup>	01211
89198	1126. 10 <sup>-1</sup>	01036	703148	9195. 10 <sup>-1</sup>	01265
102125	1145. 10 <sup>-1</sup>	01042	705196	9197. 10 <sup>-1</sup>	01275
112136	1158. 10 <sup>-1</sup>	01043	711101	1100	01886
122152	1173. 10 <sup>-1</sup>	01046	Desorción		
148167	2110. 10 <sup>-1</sup>	01053	662165	9132. 10 <sup>-1</sup>	01239
159145	2126. 10 <sup>-1</sup>	01056	492193	6193. 10 <sup>-1</sup>	01174
162166	2129. 10 <sup>-1</sup>	01059	407105	5173. 10 <sup>-1</sup>	01137
177112	2150. 10 <sup>-1</sup>	01065	342151	4182. 10 <sup>-1</sup>	01120
193129	2171. 10 <sup>-1</sup>	01070	258115	3163. 10 <sup>-1</sup>	01095

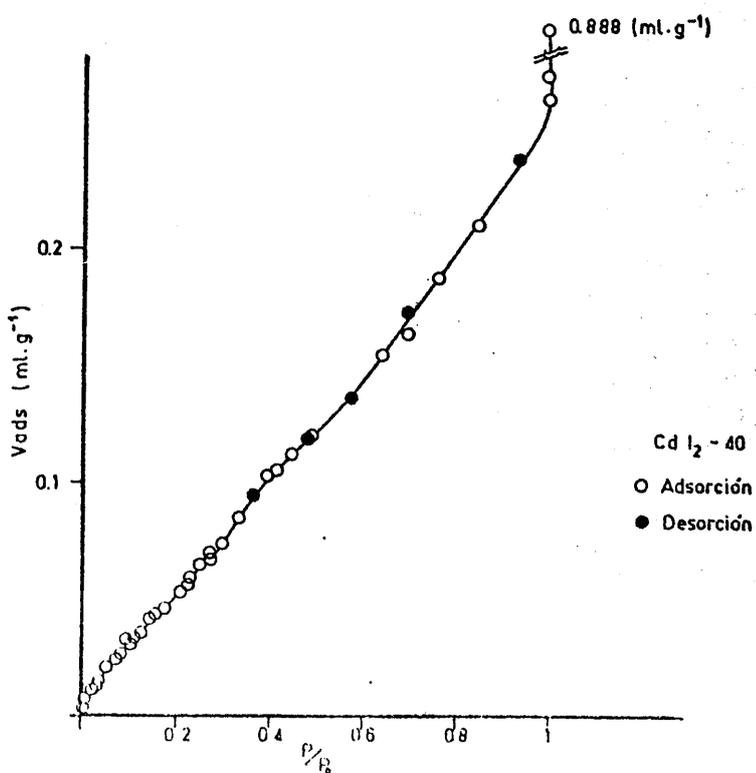
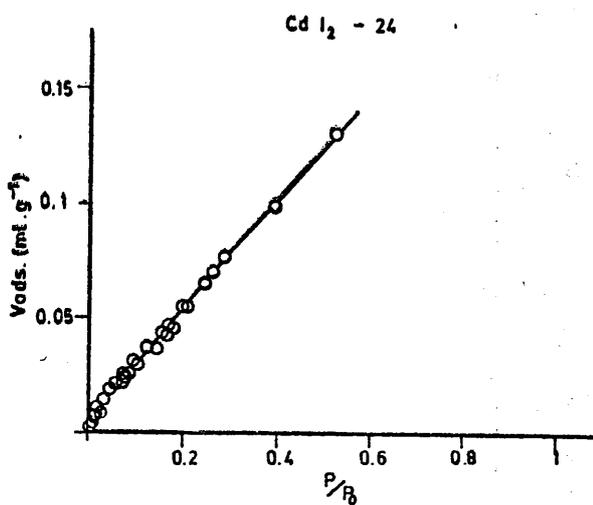
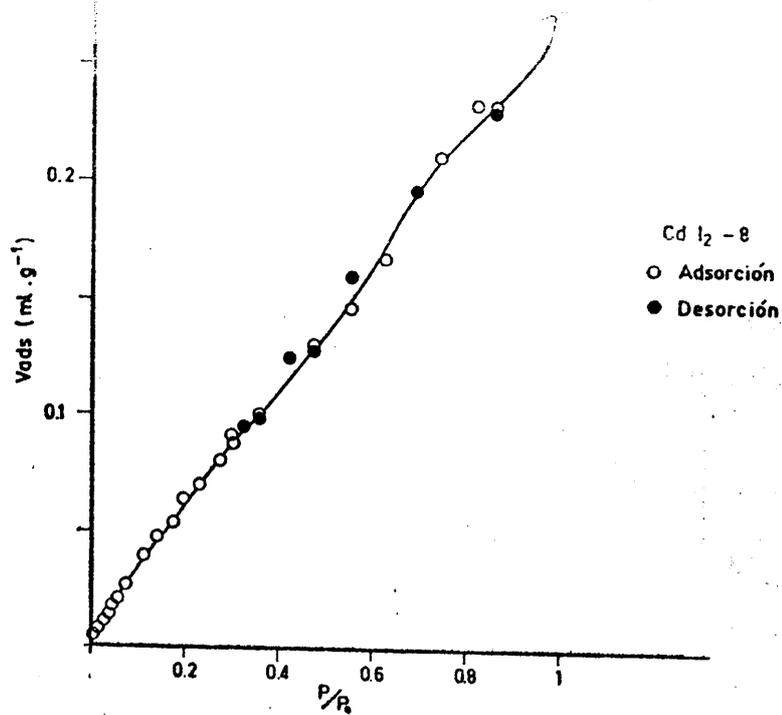


FIGURA 3.23. - Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K  
(muestras de  $\text{CdI}_2$ )

TABLA 3.25

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 90K

CdI<sub>2</sub>-8

CdI<sub>2</sub>-24

P <sub>i</sub> (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	P <sub>i</sub> (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
4'54	1'70. 10 <sup>-3</sup>	0'003	8'05	3'00. 10 <sup>-3</sup>	0'003
7'05	2'60. 10 <sup>-3</sup>	0'003	12'50	4'60. 10 <sup>-3</sup>	0'004
11'09	4'10. 10 <sup>-3</sup>	0'004	18'11	6'70. 10 <sup>-3</sup>	0'009
14'73	5'40. 10 <sup>-3</sup>	0'007	19'63	7'20. 10 <sup>-3</sup>	0'006
16'01	5'90. 10 <sup>-3</sup>	0'010	26'27	9'70. 10 <sup>-3</sup>	0'007
17'61	6'50. 10 <sup>-3</sup>	0'007	28'07	1'03. 10 <sup>-2</sup>	0'012
19'45	7'20. 10 <sup>-3</sup>	0'008	44'01	1'62. 10 <sup>-2</sup>	0'016
24'85	9'20. 10 <sup>-3</sup>	0'010	55'71	2'05. 10 <sup>-2</sup>	0'020
38'90	1'43. 10 <sup>-2</sup>	0'015	58'82	2'17. 10 <sup>-2</sup>	0'019
51'82	1'91. 10 <sup>-2</sup>	0'019	70'16	2'59. 10 <sup>-2</sup>	0'023
54'20	2'00. 10 <sup>-2</sup>	0'024	86'38	3'18. 10 <sup>-2</sup>	0'028
61'70	2'27. 10 <sup>-2</sup>	0'025	94'43	3'48. 10 <sup>-2</sup>	0'031
78'30	2'87. 10 <sup>-2</sup>	0'030	135'52	4'99. 10 <sup>-2</sup>	0'043
85'02	3'13. 10 <sup>-2</sup>	0'031	146'56	5'40. 10 <sup>-2</sup>	0'050
113'60	4'19. 10 <sup>-2</sup>	0'037	150'07	5'53. 10 <sup>-2</sup>	0'049
121'34	4'47. 10 <sup>-2</sup>	0'042	181'11	6'67. 10 <sup>-2</sup>	0'054
135'42	4'99. 10 <sup>-2</sup>	0'046	199'96	7'37. 10 <sup>-2</sup>	0'059
190'03	7'00. 10 <sup>-2</sup>	0'066	216'30	7'97. 10 <sup>-2</sup>	0'064
253'63	9'35. 10 <sup>-2</sup>	0'089	229'81	8'47. 10 <sup>-2</sup>	0'071
302'30	1'11. 10 <sup>-1</sup>	0'108	306'70	1'13. 10 <sup>-1</sup>	0'094
316'14	1'16. 10 <sup>-1</sup>	0'112	365'35	1'35. 10 <sup>-1</sup>	0'119
334'59	1'23. 10 <sup>-1</sup>	0'120	404'40	1'49. 10 <sup>-1</sup>	0'127
494'57	1'82. 10 <sup>-1</sup>	0'163	485'15	1'79. 10 <sup>-1</sup>	0'131
659'35	2'43. 10 <sup>-1</sup>	0'216	647'24	2'38. 10 <sup>-1</sup>	0'178
784'97	2'89. 10 <sup>-1</sup>	0'262	770'09	2'84. 10 <sup>-1</sup>	0'227

TABLA 3.26

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 90K

CdI<sub>2</sub>-40

P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
3'87	1'40. 10 <sup>-3</sup>	0'002	142'12	5'24. 10 <sup>-2</sup>	0'048
6'00	2'20. 10 <sup>-3</sup>	0'003	154'96	5'71. 10 <sup>-2</sup>	0'051
14'68	5'40. 10 <sup>-3</sup>	0'007	171'66	6'33. 10 <sup>-2</sup>	0'056
22'79	8'40. 10 <sup>-3</sup>	0'008	201'04	7'41. 10 <sup>-2</sup>	0'069
35'77	1'32. 10 <sup>-2</sup>	0'010	206'11	7'60. 10 <sup>-2</sup>	0'070
47'72	1'76. 10 <sup>-2</sup>	0'015	220'51	8'13. 10 <sup>-2</sup>	0'067
50'08	1'85. 10 <sup>-2</sup>	0'016	258'80	9'54. 10 <sup>-2</sup>	0'076
57'00	2'10. 10 <sup>-2</sup>	0'017	309'05	1'14. 10 <sup>-1</sup>	0'090
62'18	2'29. 10 <sup>-2</sup>	0'019	311'99	1'15. 10 <sup>-1</sup>	0'094
78'54	2'89. 10 <sup>-2</sup>	0'025	319'96	1'18. 10 <sup>-1</sup>	0'096
79'78	2'94. 10 <sup>-2</sup>	0'028	341'38	1'26. 10 <sup>-1</sup>	0'107
97'24	3'58. 10 <sup>-2</sup>	0'032	488'68	1'80. 10 <sup>-1</sup>	0'145
104'82	3'86. 10 <sup>-2</sup>	0'033	501'37	1'85. 10 <sup>-1</sup>	0'152
123'63	4'56. 10 <sup>-2</sup>	0'040	549'37	2'02. 10 <sup>-1</sup>	0'164
125'12	4'61. 10 <sup>-2</sup>	0'040	669'78	2'47. 10 <sup>-1</sup>	0'190
129'86	4'79. 10 <sup>-2</sup>	0'042	799'85	2'95. 10 <sup>-1</sup>	0'219
138'31	5'10. 10 <sup>-2</sup>	0'046			

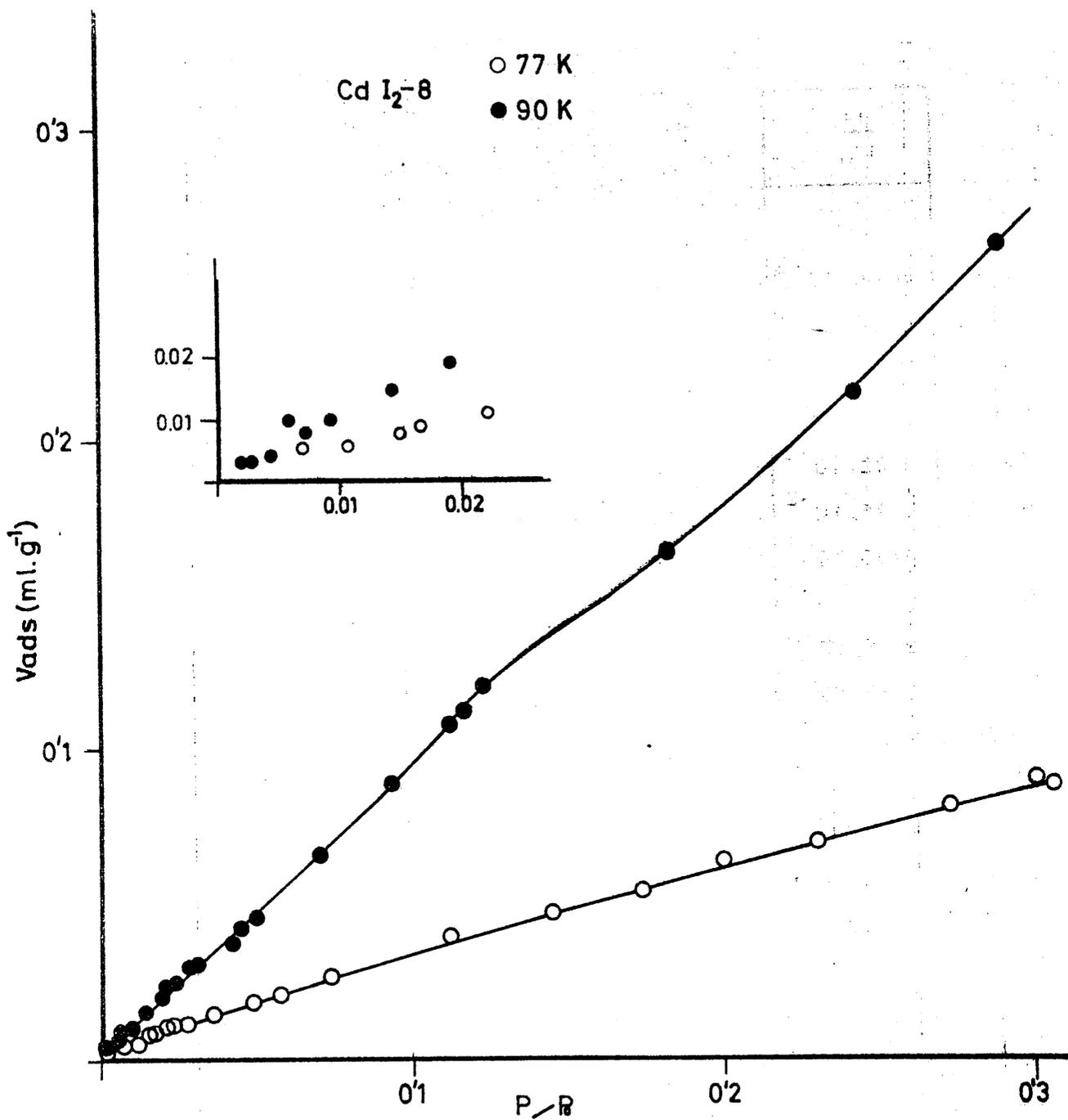


FIGURA 3.24. - Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 y 90 K  
( $\text{CdI}_2 \cdot 8$ )

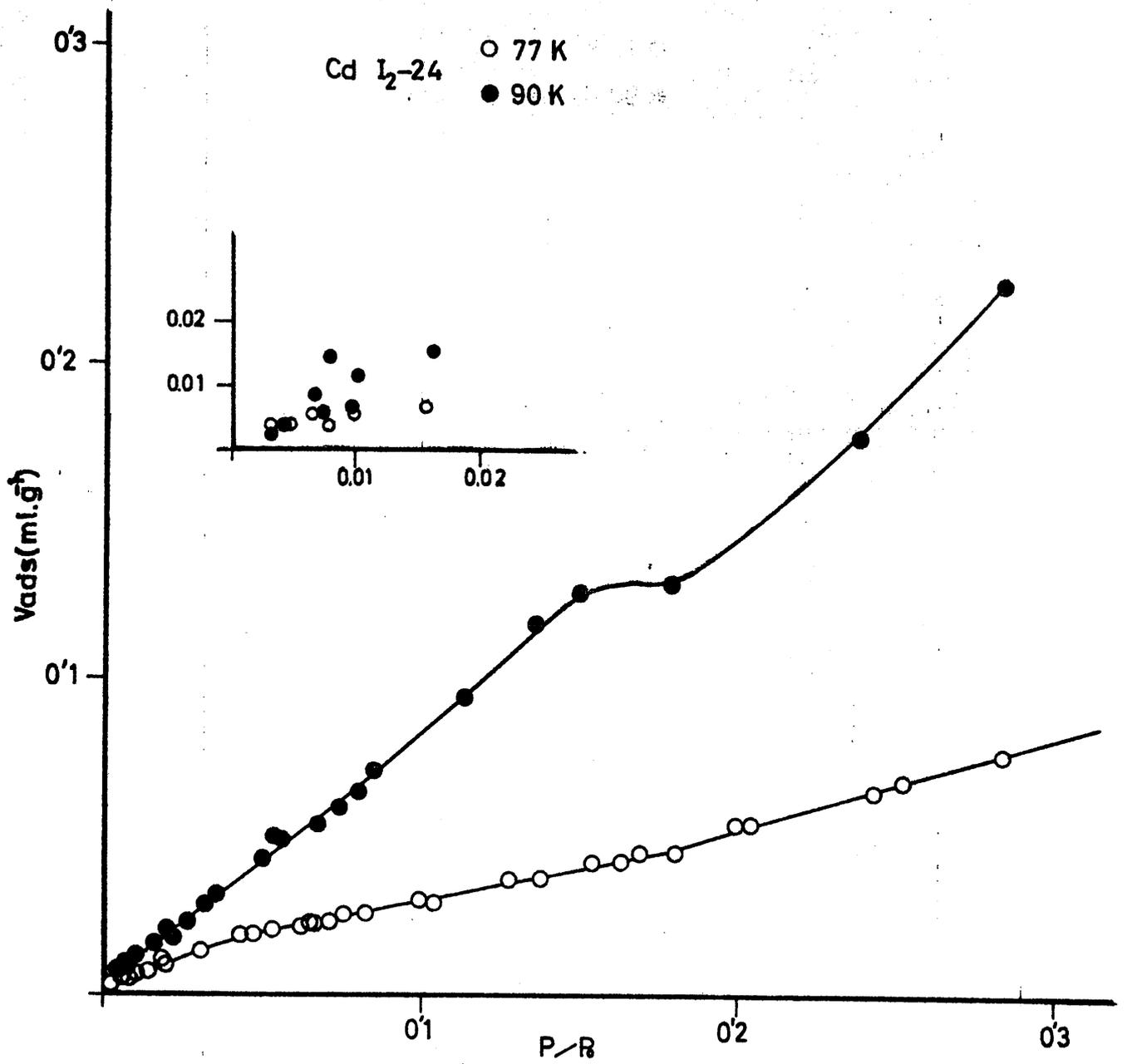


FIGURA 3.25. - Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 y 90 K  
 (CdI<sub>2</sub>-24)

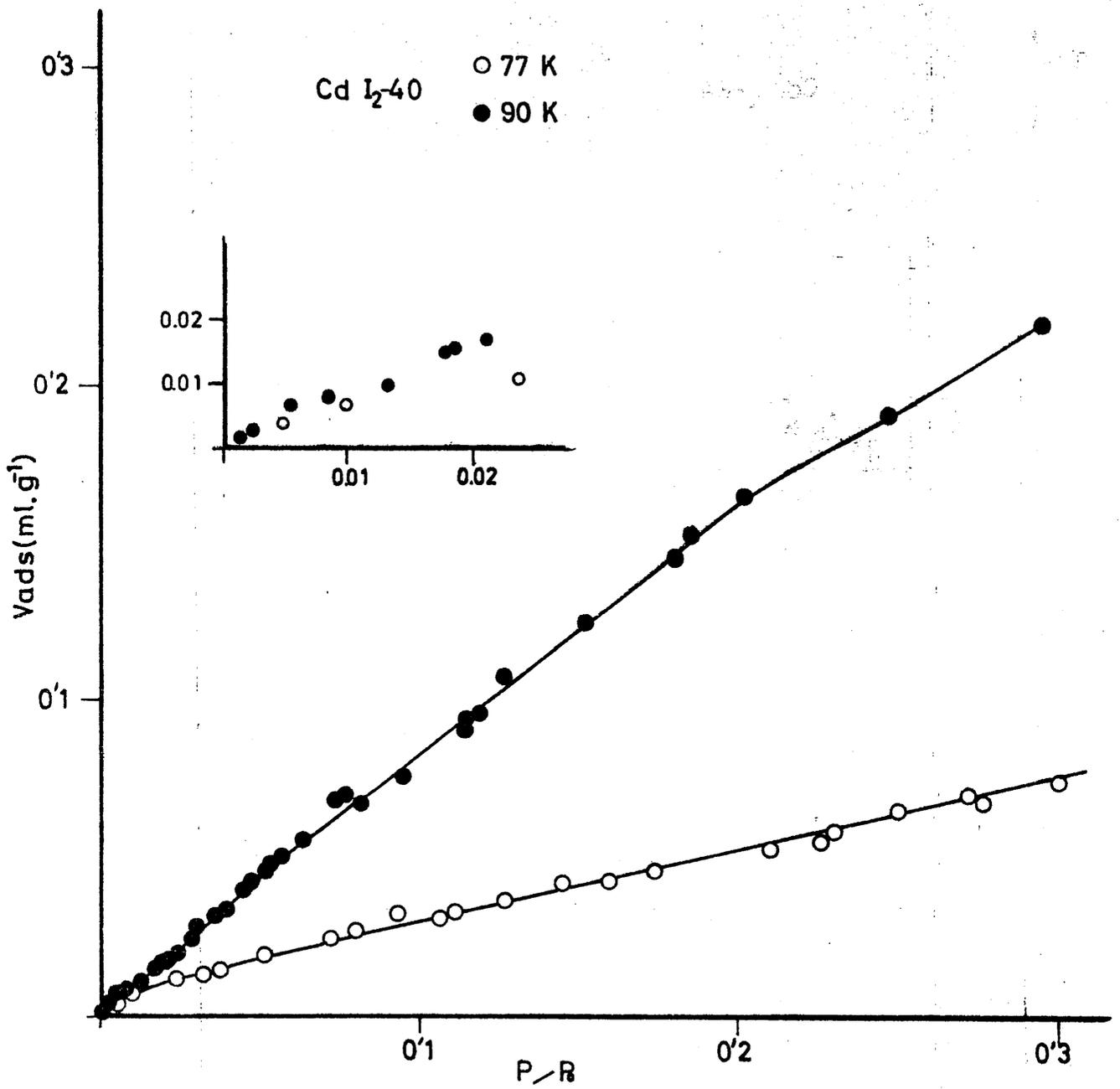


FIGURA 3.26. - Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 y 90 K  
(CdI<sub>2</sub>-40)

TABLA 3.27

DATOS DE ADSORCION DE ARGON A 77K

CdI<sub>2</sub>-24

P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
3'79	2'03. 10 <sup>-2</sup>	0'005	119'12	6'37. 10 <sup>-1</sup>	0'040
5'75	3'07. 10 <sup>-2</sup>	0'009	137'24	7'34. 10 <sup>-1</sup>	0'056
6'42	3'43. 10 <sup>-2</sup>	0'011	141'43	7'56. 10 <sup>-1</sup>	0'048
9'91	5'30. 10 <sup>-2</sup>	0'012	146'42	7'83. 10 <sup>-1</sup>	0'049
11'87	6'35. 10 <sup>-2</sup>	0'011	173'69	9'29. 10 <sup>-1</sup>	0'058
14'07	7'52. 10 <sup>-2</sup>	0'012	178'89	9'46. 10 <sup>-1</sup>	0'066
15'48	8'28. 10 <sup>-2</sup>	0'013	179'55	9'78. 10 <sup>-1</sup>	0'067
20'01	1'10. 10 <sup>-1</sup>	0'013	186'41	9'98. 10 <sup>-1</sup>	0'956
24'45	1'31. 10 <sup>-1</sup>	0'015	186'73	1'00	5'123
25'19	1'80. 10 <sup>-1</sup>	0'021	Desorción		
37'30	1'99. 10 <sup>-1</sup>	0'020	186'06	9'96. 10 <sup>-1</sup>	0'983
45'94	2'46. 10 <sup>-1</sup>	0'020	177'88	9'69. 10 <sup>-1</sup>	0'165
54'34	2'91. 10 <sup>-1</sup>	0'026	137'57	7'37. 10 <sup>-1</sup>	0'048
57'60	3'08. 10 <sup>-1</sup>	0'025	108'67	5'82. 10 <sup>-1</sup>	0'037
70'96	3'79. 10 <sup>-1</sup>	0'027	98'49	5'27. 10 <sup>-1</sup>	0'033
84'67	4'53. 10 <sup>-1</sup>	0'032	62'47	3'34. 10 <sup>-1</sup>	0'024
89'68	4'80. 10 <sup>-1</sup>	0'034	40'08	2'15. 10 <sup>-1</sup>	0'020
110'46	5'91. 10 <sup>-1</sup>	0'039	26'02	1'39. 10 <sup>-1</sup>	0'014

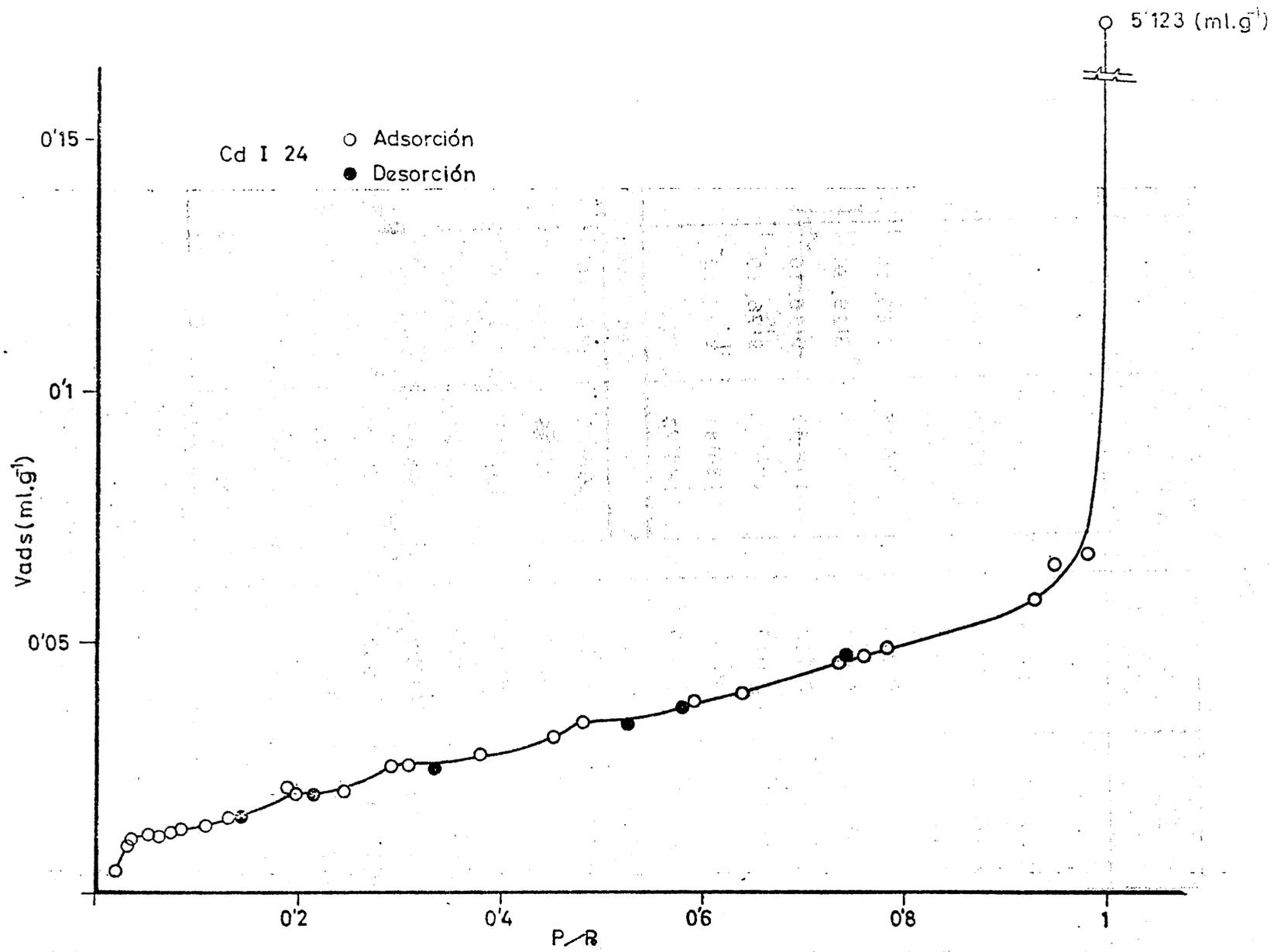


FIGURA 3.27. - Isotherma de adsorción de argon a 77 K  
(CdI<sub>2</sub>-24)

TABLA 3.28

DATOS DE ADSORCION EN LA MUESTRA CdI<sub>2</sub>-24

Argon a 90 K

CO<sub>2</sub> a 195 K

P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
9'23	9'20. 10 <sup>-3</sup>	0'003
14'32	1'43. 10 <sup>-2</sup>	0'004
22'42	2'24. 10 <sup>-2</sup>	0'006
29'94	2'99. 10 <sup>-2</sup>	0'008
35'79	3'57. 10 <sup>-2</sup>	0'009
44'25	4'42. 10 <sup>-2</sup>	0'015
47'37	4'73. 10 <sup>-2</sup>	0'015
68'77	6'86. 10 <sup>-2</sup>	0'017
73'52	7'34. 10 <sup>-2</sup>	0'018
107'74	1'07. 10 <sup>-1</sup>	0'027
115'33	1'15. 10 <sup>-1</sup>	0'026
144'01	1'44. 10 <sup>-1</sup>	0'034
154'17	1'54. 10 <sup>-1</sup>	0'033
172'11	1'72. 10 <sup>-1</sup>	0'038
184'31	1'84. 10 <sup>-1</sup>	0'036
190'77	1'90. 10 <sup>-1</sup>	0'042
212'58	2'12. 10 <sup>-1</sup>	0'045
333'51	3'33. 10 <sup>-1</sup>	0'066
445'90	4'45. 10 <sup>-1</sup>	0'081
532'09	5'31. 10 <sup>-1</sup>	0'101
589'37	5'88. 10 <sup>-1</sup>	0'116

P (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
18'18	2'29. 10 <sup>-2</sup>	0'002
28'59	3'61. 10 <sup>-2</sup>	0'003
45'87	5'78. 10 <sup>-2</sup>	0'005
62'53	7'88. 10 <sup>-2</sup>	0'007
70'31	8'87. 10 <sup>-2</sup>	0'008
110'40	1'39. 10 <sup>-1</sup>	0'014
167'36	2'11. 10 <sup>-1</sup>	0'014
241'29	3'04. 10 <sup>-1</sup>	0'025
246'57	3'11. 10 <sup>-1</sup>	0'026
262'72	3'31. 10 <sup>-1</sup>	0'027
292'36	3'69. 10 <sup>-1</sup>	0'036
327'28	4'13. 10 <sup>-1</sup>	0'040
387'52	4'89. 10 <sup>-1</sup>	0'042
572'73	7'22. 10 <sup>-1</sup>	0'072
619'41	7'81. 10 <sup>-1</sup>	0'089

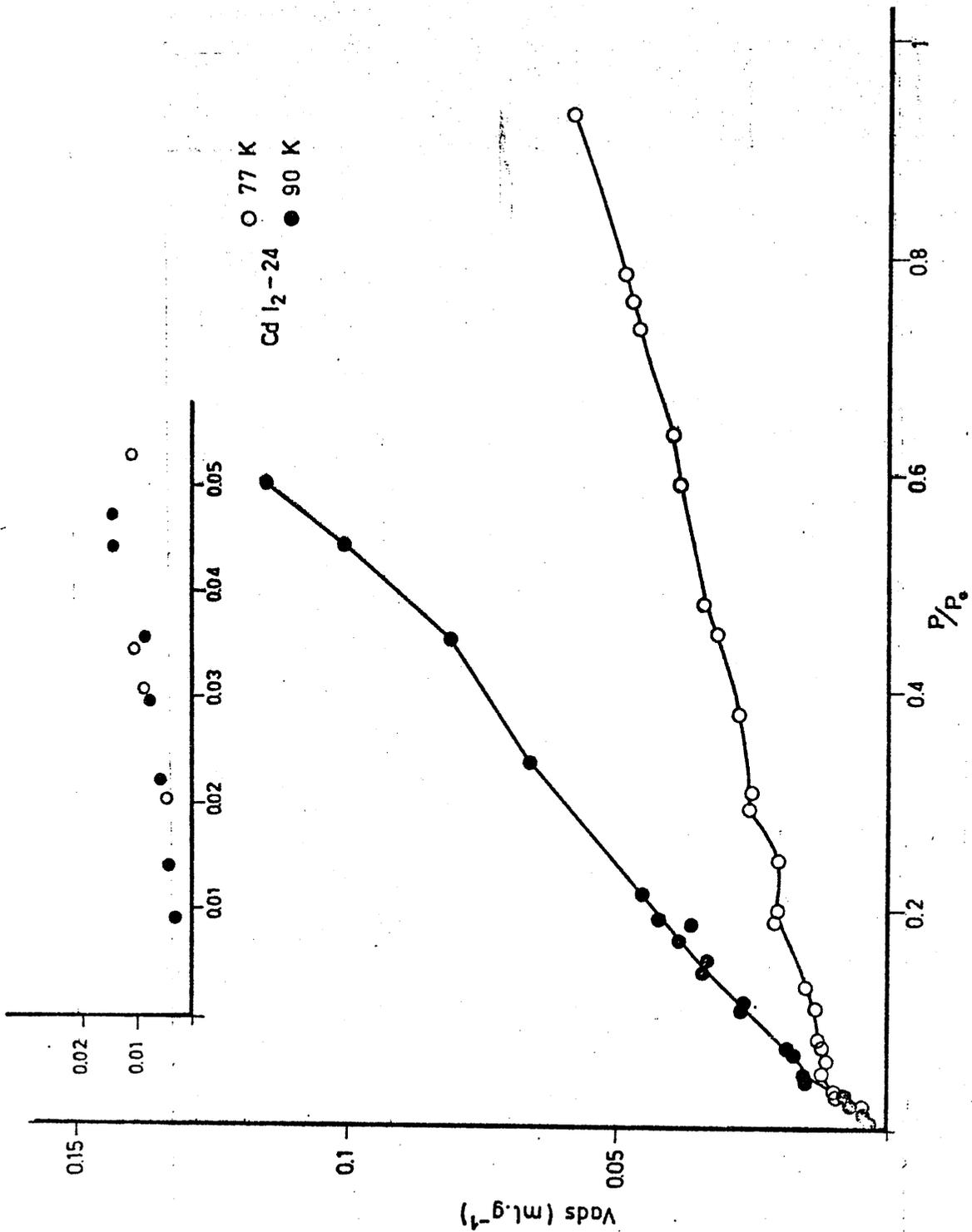


FIGURA 3.28. - Isotermas de adsorción de argón a 77 y 90 K (CdI<sub>2</sub>-24)

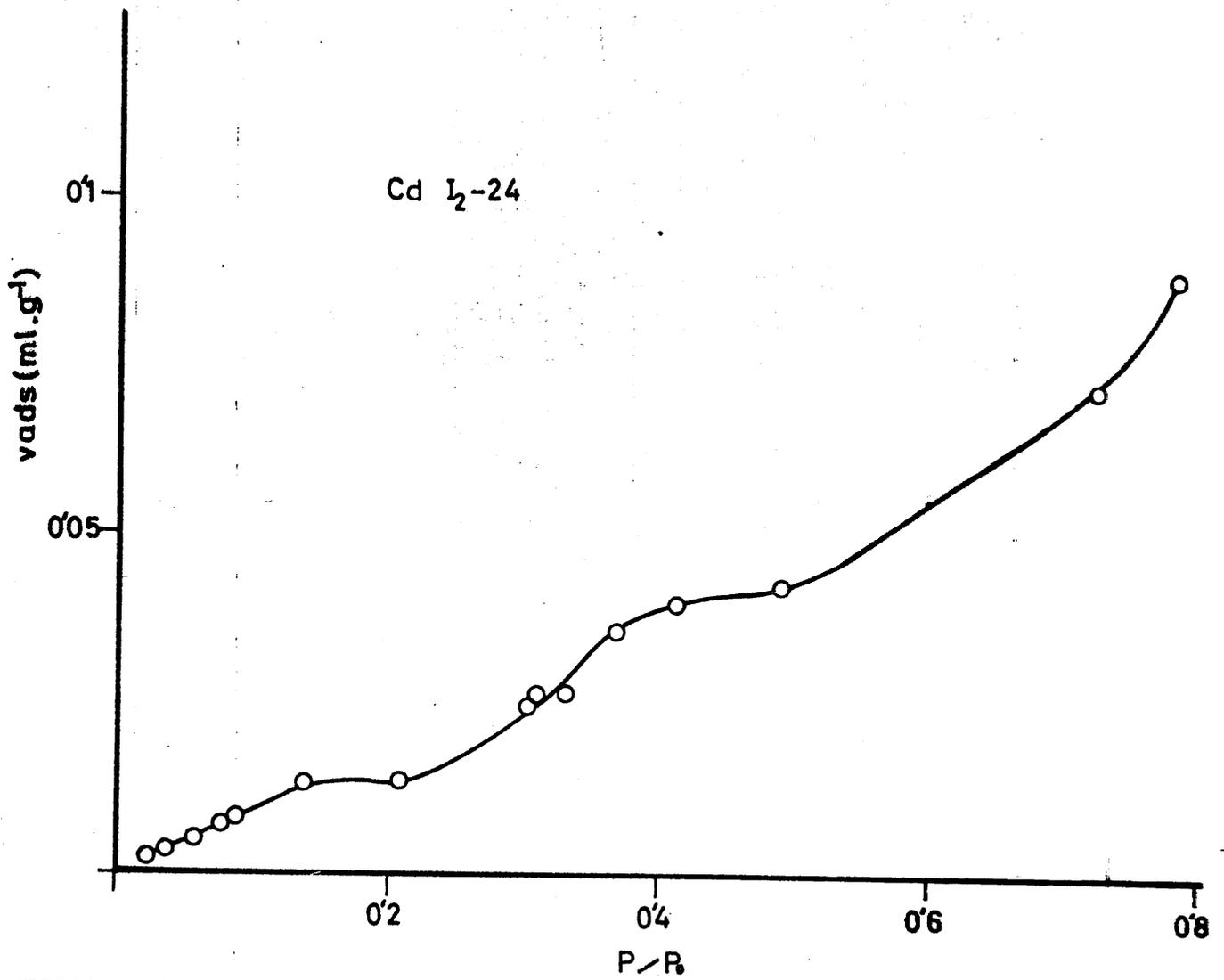


FIGURA 3.29.- Isotherma de adsorción de CO<sub>2</sub> a 195 K  
(CdI<sub>2</sub>-24)

TABLA 3.29

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO EN LA  
MUESTRA  $\text{CuCl}_2 \cdot 5$

77 K

90 K

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
9'80	$1'38 \cdot 10^{-2}$	0'999
12'91	$1'82 \cdot 10^{-2}$	1'138
13'87	$1'97 \cdot 10^{-2}$	1'177
17'01	$2'40 \cdot 10^{-2}$	1'257
19'43	$2'76 \cdot 10^{-2}$	1'310
20'20	$2'85 \cdot 10^{-2}$	1'322
22'47	$3'17 \cdot 10^{-2}$	1'354
27'16	$3'83 \cdot 10^{-2}$	1'413
27'31	$3'88 \cdot 10^{-2}$	1'420
33'58	$4'77 \cdot 10^{-2}$	1'490
38'15	$5'42 \cdot 10^{-2}$	1'522
39'42	$5'57 \cdot 10^{-2}$	1'539
52'08	$7'40 \cdot 10^{-2}$	1'622
56'84	$8'02 \cdot 10^{-2}$	1'651
71'02	$1'00 \cdot 10^{-1}$	1'729
76'88	$1'09 \cdot 10^{-1}$	1'761
80'92	$1'14 \cdot 10^{-1}$	1'778
93'56	$1'32 \cdot 10^{-1}$	1'854
112'68	$1'60 \cdot 10^{-1}$	1'915
142'47	$2'02 \cdot 10^{-1}$	2'014
163'28	$2'32 \cdot 10^{-1}$	2'083
192'88	$2'74 \cdot 10^{-1}$	2'244
203'10	$2'87 \cdot 10^{-1}$	2'262

$P$ (torr)	$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )
15'91	$5'90 \cdot 10^{-3}$	0'493
23'05	$8'50 \cdot 10^{-3}$	0'589
32'91	$1'21 \cdot 10^{-2}$	0'706
40'78	$1'50 \cdot 10^{-2}$	0'790
46'11	$1'70 \cdot 10^{-2}$	0'847
56'44	$2'08 \cdot 10^{-2}$	0'966
83'27	$3'07 \cdot 10^{-2}$	1'168
122'75	$4'52 \cdot 10^{-2}$	1'365
156'33	$5'76 \cdot 10^{-2}$	1'485
180'49	$6'65 \cdot 10^{-2}$	1'560
195'90	$7'22 \cdot 10^{-2}$	1'600
294'41	$1'08 \cdot 10^{-1}$	1'817
440'97	$1'62 \cdot 10^{-1}$	2'080
565'46	$2'08 \cdot 10^{-1}$	2'304
655'55	$2'41 \cdot 10^{-1}$	2'454

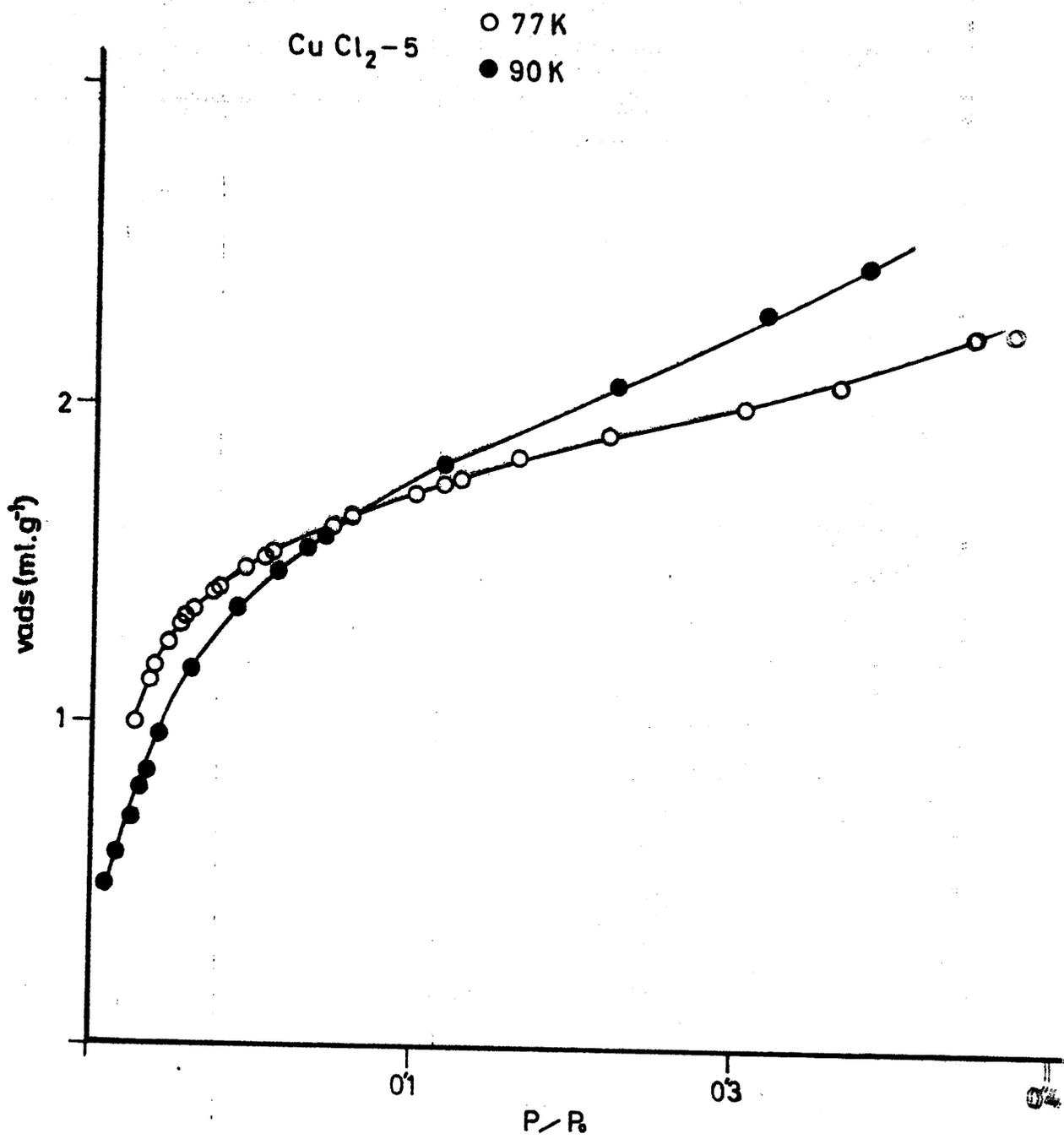


FIGURA 3.30.- Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 y 90 K  
( $\text{CuCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )

### 3.3. - POROSIMETRIA DE MERCURIO

Como se indicó en el apartado 2.5, para estudiar la distribución de tamaño de poros en la zona de macroporos y mesoporos, se ha utilizado la técnica de la porosimetría de mercurio. A partir de la curva integral del volumen de poros se puede calcular el volumen de mercurio penetrado en un intervalo de radio ( $\Delta V$ ). Tomando el radio medio de este intervalo ( $\bar{R}$ ) y representando  $\Delta V / \Delta \log R$  frente a  $\bar{R}$  para todos los intervalos tomados se obtendrá la citada distribución de tamaños de poros accesibles al mercurio.

Los valores obtenidos de la aplicación del citado método están incluidos en las Tablas 3.30 a 3.42. El volumen acumulado de mercurio por gramo de adsorbente en función del radio del poro (en  $\text{\AA}$ ) viene representado, para cada serie de estos haluros, en las Figuras 3.31 ( $\text{CdCl}_2$ ), 3.32 ( $\text{CdBr}_2$ ) y 3.33 ( $\text{CdI}_2$ ) y 3.34 ( $\text{CuCl}_2$ ).

### 3.4. - DIFRACCION DE RAYOS X

Los diagramas de Rayos X han sido realizados en el Departamento de Cristalografía y Mineralogía de esta Facultad, mediante el método de Debye-Scherrer, usando la radiación  $K\alpha_1$  del Cu y explorando una zona de  $2^\circ$  a  $68^\circ$ . La lectura de los espaciados de las diferentes muestras de un mismo haluro se indican en la Tabla 3.43 ( $\text{CdCl}_2$ ), Tabla 3.44 ( $\text{CdBr}_2$ ) y Tabla 3.45 ( $\text{CdI}_2$ ); algunos de los diagramas obtenidos se muestran, respectivamente, en las Figuras 3.35, 3.36 y 3.37.

Los valores de la constante  $\beta$  (anchura de la altura media del pico de máxima intensidad) para cada una de las muestras, una vez corregidos, se exponen en la Tabla 3.46. La ecuación de Scherrer (69) relaciona el valor de este parámetro con el tamaño de cristal,  $t$ , de la muestra mediante

TABLA 3.30

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA  
MUESTRA  $\text{CdCl}_2 \cdot 5$

Presión (Kg. $\text{cm}^{-2}$ )	Radio del poro (Å)	Volumen de poros ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
1	75000	0'0099
2	37500	0'0159
3	25000	0'0159
4	18750	0'0219
5	15000	0'0279
10	7500	0'0458
15	5000	0'0577
20	3750	0'0637
25	3000	0'0696
30	2500	0'0716
35	2142	0'0716
40	1875	0'0736
45	1666	0'0736
50	1500	0'0756
100	750	0'0895
150	500	0'0895
200	375	0'0935
250	300	0'0955
300	250	0'0955
350	214	0'0975
400	187	0'0995
450	166	0'0995
500	150	0'0995
600	125	0'1035
700	107	0'1035
800	94	0'1055
900	83	0'1075
1000	75	0'1094
1100	68	0'1094
1200	63	0'1094
1300	58	0'1094
1400	54	0'1114
1500	50	0'1134
1600	47	0'1154
1700	44	0'1154
1800	42	0'1154
1900	39	0'1154
2000	37	0'1154

TABLA 3.31

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA  
MUESTRA  $\text{CdCl}_2$ -20

Presión (Kg. $\text{cm}^{-2}$ )	Radio del poro (Å)	Volumen de poros ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
1	75000	0'0059
2	37500	0'0083
3	25000	0'0177
4	18750	0'0213
5	15000	0'0272
10	7500	0'0450
15	5000	0'0544
20	3750	0'0603
25	3000	0'0639
30	2500	0'0674
35	2142	0'0686
40	1875	0'0722
45	1666	0'0734
50	1500	0'0745
100	750	0'0876
150	500	0'0935
200	375	0'0970
250	300	0'0970
300	250	0'0982
350	214	0'0994
400	187	0'1027
450	166	0'1027
500	150	0'1039
600	125	0'1053
700	107	0'1053
800	94	0'1064
900	83	0'1064
1000	75	0'1086
1100	68	0'1086
1200	63	0'1098
1300	58	0'1100
1400	54	0'1124
1500	50	0'1124
1600	47	0'1124
1700	44	0'1124
1800	42	0'1124
1900	39	0'1136
2000	37	0'1136

TABLA 3.32

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA  
MUESTRA  $\text{CdCl}_2-4\text{H}_2\text{O}$

Presión (Kg. $\text{cm}^{-2}$ )	Radio del poro ( $\text{Å}$ )	Volumen de poros ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
1	75000	0'0025
2	37500	0'0112
3	25000	0'0150
4	18750	0'0187
5	15000	0'0225
10	7500	0'0462
15	5000	0'0575
20	3750	0'0612
25	3000	0'0675
30	2500	0'0700
35	2142	0'0712
40	1875	0'0737
45	1666	0'0762
50	1500	0'0775
100	750	0'0875
150	500	0'0925
200	375	0'0962
250	300	0'0987
300	250	0'0987
350	214	0'1025
400	187	0'1037
450	166	0'1037
500	150	0'1037
600	125	0'1062
700	107	0'1075
800	94	0'1100
900	83	0'1100
1000	75	0'1112
1100	68	0'1112
1200	63	0'1125
1300	58	0'1125
1400	54	0'1125
1500	50	0'1125
1600	47	0'1125
1700	44	0'1125
1800	42	0'1137
1900	39	0'1162
2000	37	0'1162

TABLA 3.33

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA  
MUESTRA  $\text{CdCl}_2-140$

Presión (Kg. $\text{cm}^{-2}$ )	Radio del poro (Å)	Volumen de poros ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
1	75000	0'0076
2	37500	0'0198
3	25000	0'0258
4	18750	0'0319
5	15000	0'0380
10	7500	0'0593
15	5000	0'0714
20	3750	0'0760
25	3000	0'0806
30	2500	0'0836
35	2142	0'0866
40	1875	0'0882
45	1666	0'0897
50	1500	0'0912
100	750	0'1003
150	500	0'1064
200	375	0'1110
250	300	0'1125
300	250	0'1155
350	214	0'1170
400	187	0'1170
450	166	0'1170
500	150	0'1186
600	125	0'1201
700	107	0'1216
800	94	0'1216
900	83	0'1216
1000	75	0'1231
1100	68	0'1231
1200	63	0'1246
1300	58	0'1246
1400	54	0'1262
1500	50	0'1307
1600	47	0'1307
1700	44	0'1307
1800	42	0'1307
1900	39	0'1307
2000	37	0'1307

TABLA 3.34

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA  
MUESTRA  $\text{CdBr}_2-5$

Presión (Kg. $\text{cm}^{-2}$ )	Radio del poro (Å)	Volumen de poros ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )
1	75000	0'0054
2	37500	0'0129
3	25000	0'0216
4	18750	0'0410
5	15000	0'0518
10	7500	0'0690
15	5000	0'0723
20	3750	0'0723
25	3000	0'0723
30	2500	0'0723
35	2142	0'0723
40	1875	0'0723
45	1666	0'0723
50	1500	0'0734
100	750	0'0734
150	500	0'0734
200	375	0'0744
250	300	0'0744
300	250	0'0744
350	214	0'0744
400	187	0'0744
450	166	0'0744
500	150	0'0744
600	125	0'0755
700	107	0'0755
800	94	0'0755
900	83	0'0755
1000	75	0'0755
1100	68	0'0755
1200	63	0'0766
1300	58	0'0766
1400	54	0'0777
1500	50	0'0788
1600	47	0'0788
1700	44	0'0788
1800	42	0'0788
1900	39	0'0799
2000	37	0'0799

TABLA 3.35

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA  
MUESTRA  $\text{CdBr}_2$ -20

Presión (Kg. $\text{cm}^{-2}$ )	Radio del poro (Å)	Volumen de poros ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
1	75000	0'0000
2	37500	0'0085
3	25000	0'0133
4	18750	0'0157
5	15000	0'0218
10	7500	0'0459
15	5000	0'0641
20	3750	0'0750
25	3000	0'0822
30	2500	0'0858
35	2142	0'0883
40	1875	0'0919
45	1666	0'0943
50	1500	0'0967
100	750	0'1016
150	500	0'1040
200	375	0'1076
250	300	0'1076
300	250	0'1088
350	214	0'1088
400	187	0'1088
450	166	0'1088
500	150	0'1088
600	125	0'1088
700	107	0'1088
800	94	0'1088
900	83	0'1088
1000	75	0'1088
1100	68	0'1100
1200	63	0'1112
1300	58	0'1112
1400	54	0'1137
1500	50	0'1149
1600	47	0'1149
1700	44	0'1149
1800	42	0'1149
1900	39	0'1149
2000	37	0'1149

TABLA 3.36

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA  
MUESTRA  $\text{CdBr}_2$ -40

Presión (Kg. $\text{cm}^{-2}$ )	Radio del poro (Å)	Volumen de poros ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
1	75000	0'0000
2	37500	0'0027
3	25000	0'0054
4	18750	0'0074
5	15000	0'0115
10	7500	0'0250
15	5000	0'0446
20	3750	0'0615
25	3000	0'0696
30	2500	0'0771
35	2142	0'0798
40	1875	0'0845
45	1666	0'0858
50	1500	0'0879
100	750	0'0946
150	500	0'0973
200	375	0'0980
250	300	0'0980
300	250	0'0980
350	214	0'0980
400	187	0'0980
450	166	0'0980
500	150	0'0980
600	125	0'0987
700	107	0'0987
800	94	0'0987
900	83	0'0987
1000	75	0'0994
1100	68	0'0994
1200	63	0'0994
1300	58	0'0994
1400	54	0'0994
1500	50	0'0994
1600	47	0'0994
1700	44	0'0994
1800	42	0'0994
1900	39	0'0994
2000	37	0'0994

TABLA 3. 37

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA  
MUESTRA  $\text{CdBr}_2$ -80

Presión (Kg. $\text{cm}^{-2}$ )	Radio del poro (Å)	Volumen de poros ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
1	75000	0'0000
2	37500	0'0028
3	25000	0'0112
4	18750	0'0167
5	15000	0'0251
10	7500	0'0600
15	5000	0'0851
20	3750	0'0907
25	3000	0'0977
30	2500	0'0990
35	2142	0'1004
40	1875	0'1004
45	1666	0'1004
50	1500	0'1004
100	750	0'1018
150	500	0'1018
200	375	0'1018
250	300	0'1018
300	250	0'1018
350	214	0'1018
400	187	0'1032
450	166	0'1032
500	150	0'1032
600	125	0'1060
700	107	0'1060
800	94	0'1060
900	83	0'1060
1000	75	0'1088
1100	68	0'1088
1200	63	0'1088
1300	58	0'1088
1400	54	0'1088
1500	50	0'1088
1600	47	0'1088
1700	44	0'1088
1800	42	0'1088
1900	39	0'1088
2000	37	0'1088

TABLA 3.38

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA  
MUESTRA  $\text{CdBr}_2\text{-S}$

Presión (Kg. $\text{cm}^{-2}$ )	Radio del poro (Å)	Volumen de poros ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
1	75000	0'0033
2	37500	0'0067
3	25000	0'0134
4	18750	0'0134
5	15000	0'0184
10	7500	0'0184
15	5000	0'0201
20	3750	0'0218
25	3000	0'0218
30	2500	0'0218
35	2142	0'0218
40	1875	0'0218
45	1666	0'0218
50	1500	0'0218
100	750	0'0234
150	500	0'0234
200	375	0'0234
250	300	0'0234
300	250	0'0251
350	214	0'0251
400	187	0'0251
450	166	0'0251
500	150	0'0268
600	125	0'0268
700	107	0'0268
800	94	0'0268
900	83	0'0268
1000	75	0'0268
1100	68	0'0268
1200	63	0'0285
1300	58	0'0285
1400	54	0'0285
1500	50	0'0285
1600	47	0'0301
1700	44	0'0301
1800	42	0'0301
1900	39	0'0301
2000	37	0'0301

TABLA 3.39

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA  
MUESTRA  $\text{CdI}_2-8$

Presión (Kg. $\text{cm}^{-2}$ )	Radio del poro (Å)	Volumen de poros ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
1	75000	0'000
2	37500	0'000
3	25000	0'000
4	18750	0'000
5	15000	0'0037
10	7500	0'0083
15	5000	0'0083
20	3750	0'0092
25	3000	0'0092
30	2500	0'0092
35	2142	0'0092
40	1875	0'0092
45	1666	0'0092
50	1500	0'0092
100	750	0'0102
150	500	0'0102
200	375	0'0102
250	300	0'0111
300	250	0'0111
350	214	0'0111
400	187	0'0111
450	166	0'0111
500	150	0'0120
600	125	0'0120
700	107	0'0129
800	94	0'0129
900	83	0'0129
1000	75	0'0129
1100	68	0'0129
1200	63	0'0129
1300	58	0'0129
1400	54	0'0129
1500	50	0'0129
1600	47	0'0129
1700	44	0'0139
1800	42	0'0148
1900	39	0'0148
2000	37	0'0157

TABLA 3.40

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA  
MUESTRA Cdl<sub>2</sub>-24

Presión (Kg. cm <sup>-2</sup> )	Radio del poro (Å)	Volumen de poros (cm <sup>3</sup> . g <sup>-1</sup> )
1	75000	0'0006
2	37500	0'0024
3	25000	0'0049
4	18750	0'0061
5	15000	0'0079
10	7500	0'0109
15	5000	0'0122
20	3750	0'0122
25	3000	0'0128
30	2500	0'0134
35	2142	0'0134
40	1875	0'0134
45	1666	0'0134
50	1500	0'0140
100	750	0'0140
150	500	0'0140
200	375	0'0140
250	300	0'0140
300	250	0'0140
350	214	0'0140
400	187	0'0140
450	166	0'0140
500	150	0'0140
600	125	0'0146
700	107	0'0146
800	94	0'0152
900	83	0'0152
1000	75	0'0158
1100	68	0'0158
1200	63	0'0158
1300	58	0'0158
1400	54	0'0158
1500	50	0'0158
1600	47	0'0158
1700	44	0'0158
1800	42	0'0158
1900	39	0'0164
2000	37	0'0164

TABLA 3.41

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA  
MUESTRA CdI<sub>2</sub>-40

Presión (Kg. cm <sup>-2</sup> )	Radio del poro (Å)	Volumen de poros (cm <sup>3</sup> . g <sup>-1</sup> )
1	75000	0'0008
2	37500	0'0024
3	25000	0'0040
4	18750	0'0056
5	15000	0'0064
10	7500	0'0096
15	5000	0'0104
20	3750	0'0104
25	3000	0'0112
30	2500	0'0112
35	2142	0'0112
40	1875	0'0112
45	1666	0'0120
50	1500	0'0120
100	750	0'0120
150	500	0'0120
200	375	0'0128
250	300	0'0128
300	250	0'0128
350	214	0'0128
400	187	0'0128
450	166	0'0128
500	150	0'0128
600	125	0'0128
700	107	0'0128
800	94	0'0128
900	83	0'0128
1000	75	0'0128
1100	68	0'0128
1200	63	0'0136
1300	58	0'0144
1400	54	0'0152
1500	50	0'0160
1600	47	0'0160
1700	44	0'0160
1800	42	0'0160
1900	39	0'0168
2000	37	0'0168

TABLA 3.42

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA  
MUESTRA  $\text{CuCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Presión (Kg. $\text{cm}^{-2}$ )	Radio del poro (Å)	Volumen de poros ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
1	75000	0'0088
2	37500	0'0132
3	25000	0'0132
4	18750	0'0154
5	15000	0'0176
10	7500	0'0286
15	5000	0'0330
20	3750	0'0396
25	3000	0'0462
30	2500	0'0506
35	2142	0'0550
40	1875	0'0572
45	1666	0'0616
50	1500	0'0660
100	750	0'0680
150	500	0'0990
200	375	0'1056
250	300	0'1078
300	250	0'1100
350	214	0'1122
400	187	0'1166
450	166	0'1166
500	150	0'1166
600	125	0'1188
700	107	0'1210
800	94	0'1210
900	83	0'1210
1000	75	0'1232
1100	68	0'1232
1200	63	0'1232
1300	58	0'1254
1400	54	0'1254
1500	50	0'1276
1600	47	0'1276
1700	44	0'1276
1800	42	0'1276
1900	39	0'1276
2000	37	0'1276

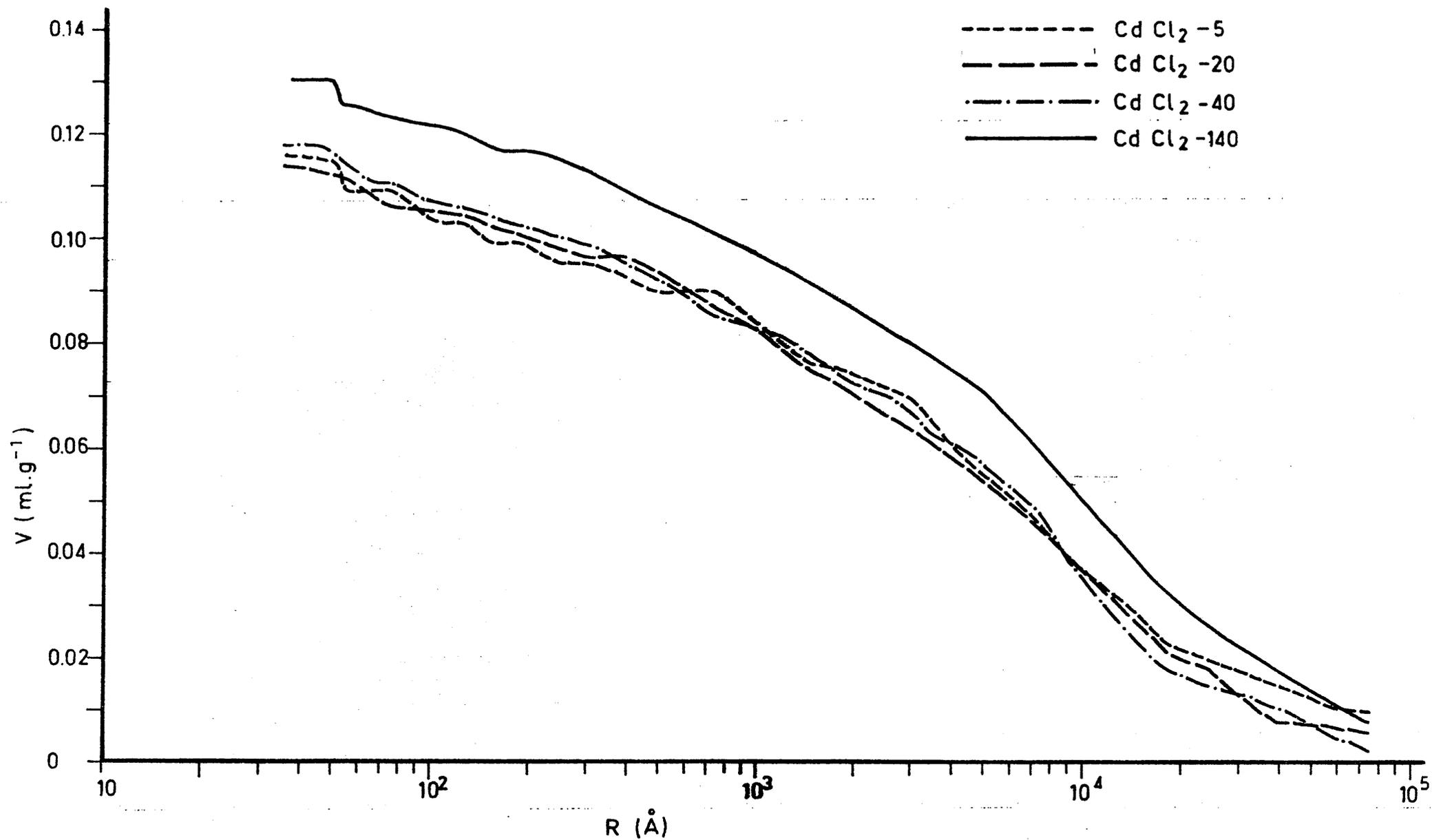


FIGURA 3.31.- Volumen de poros (porosimetría de mercurio en las muestras de  $\text{CdCl}_2$ ).

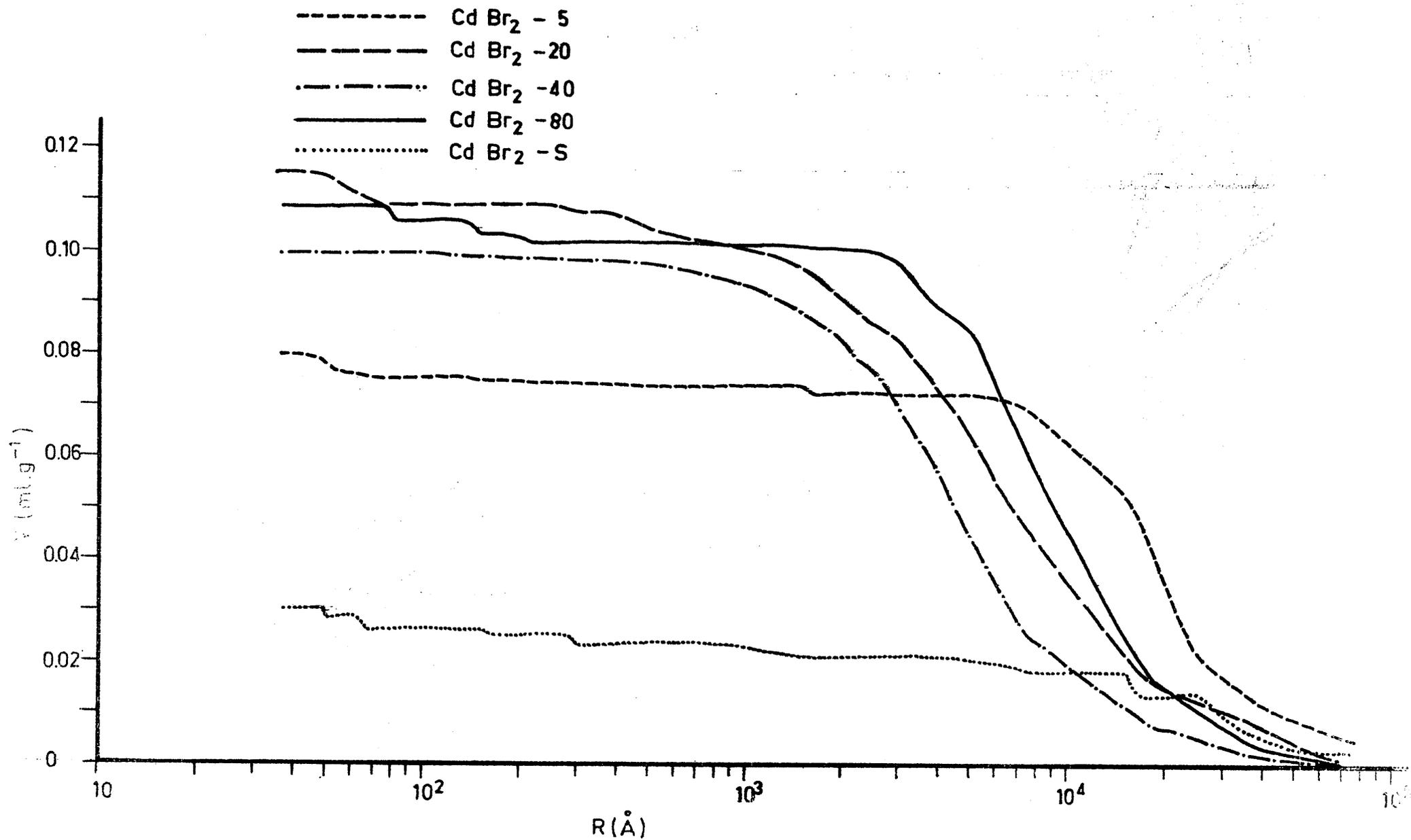


FIGURA 3.32. - Volumen de poros (porosimetría de mercurio) en las muestras de CdBr<sub>2</sub>.

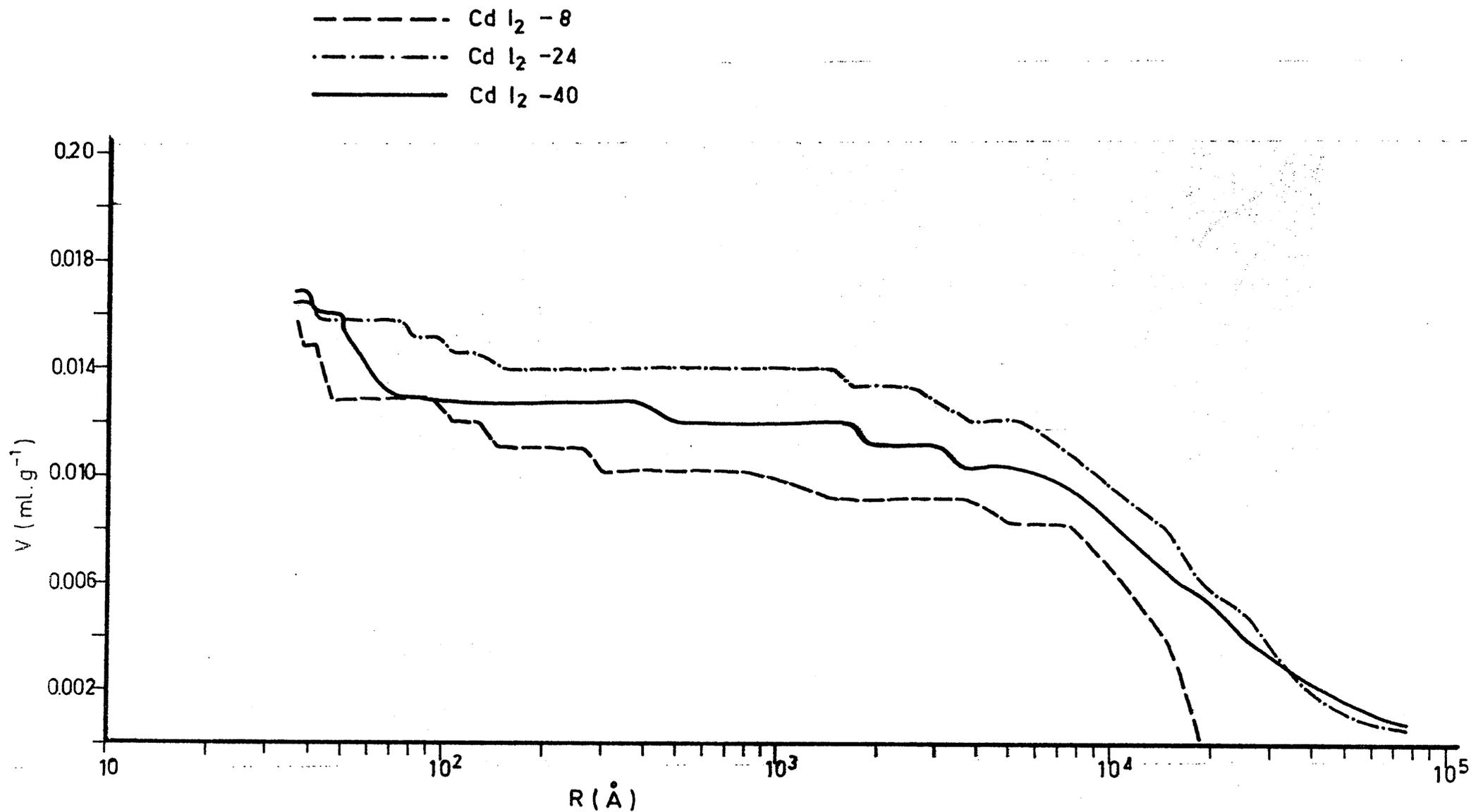


FIGURA 3.33. - Volumen de poros (porosimetría de mercurio) en las muestras  $\text{CdI}_2$ .

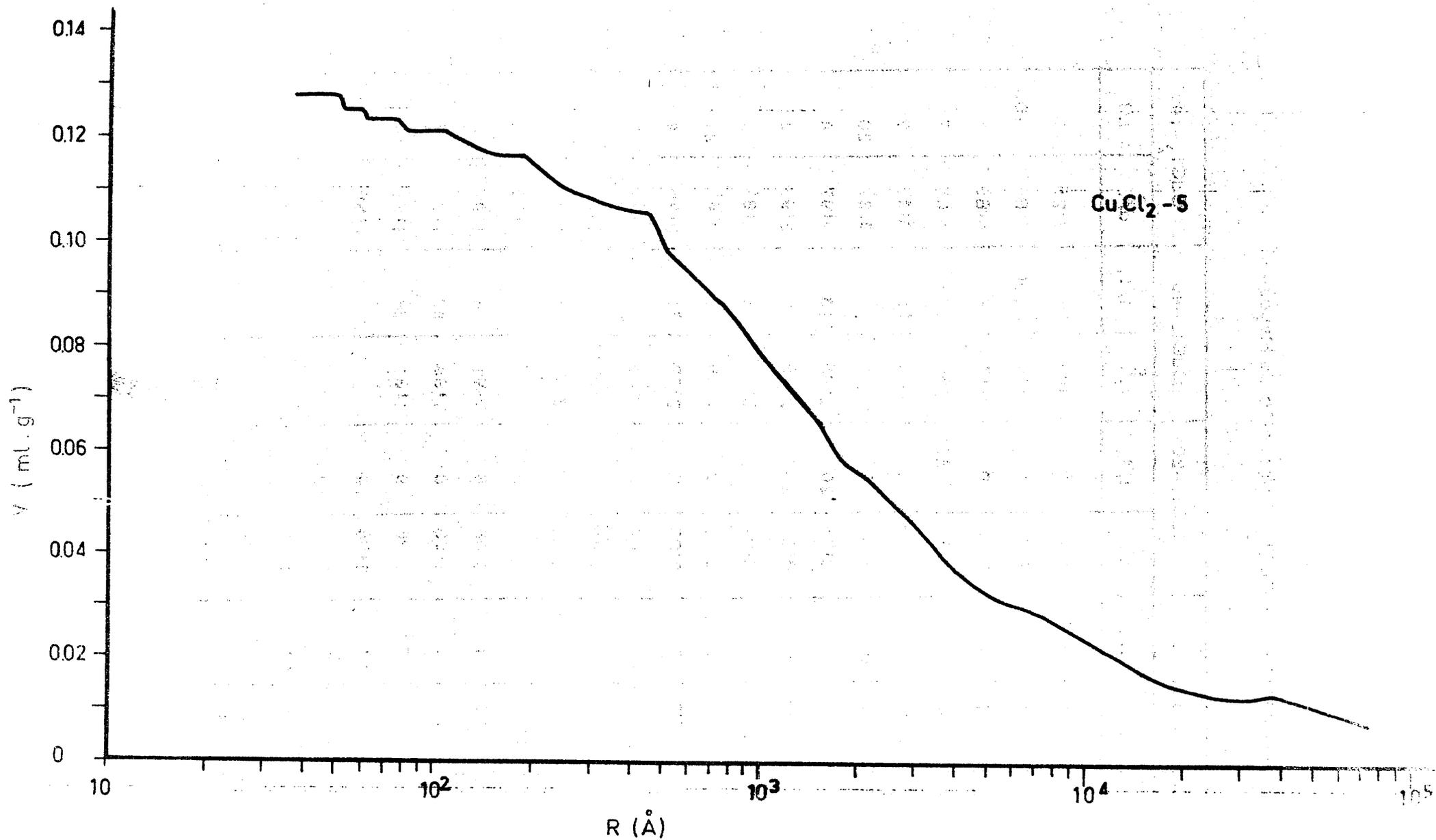


FIGURA 3.34.- Volumen de poros (porosimetría de mercurio en la muestra de  $\text{CuCl}_2 \cdot 5$ ).

TABLA 3.43

ESPACIADOS E INTENSIDADES RELATIVAS EN LAS  
MUESTRAS DE CdCl<sub>2</sub> (Difracción de Rayos-X)

CdCl <sub>2</sub> ·2½H <sub>2</sub> O		CdCl <sub>2</sub> -5		CdCl <sub>2</sub> -20		CdCl <sub>2</sub> -40		CdCl <sub>2</sub> -140	
dÅ	I/I <sub>1</sub>	dÅ	I/I <sub>1</sub>	dÅ	I/I <sub>1</sub>	dÅ	I/I <sub>1</sub>	dÅ	I/I <sub>1</sub>
7'25	48	7'25	10	13'88	17	7'07	44	7'25	11
6'60	6	5'79	100	9'99	21	5'71	100	5'82	100
5'85	100	4'62	4	7'10	29	4'55	16	4'89	5
4'63	24	3'63	7	5'77	100	3'58	22	3'63	7
4'31	3	3'36	6	4'58	14	3'33	22	3'36	7
3'64	36	3'26	20	3'61	19			3'27	20
3'36	19	3'11	3	3'33	20	2'95	13	2'97	4
3'01	8	2'99	4	3'25	24	2'89	10	2'92	3
2'98	18	2'97	4	2'97	12	2'81	9	2'84	2
2'93	9	2'85	3	2'91	9	2'69	7	2'65	21
2'85	5	2'73	3	2'83	7	2'59	31	2'48	4
2'73	4	2'65	22	2'62	29	2'45	9	2'41	9
2'62	19	2'48	4	2'46	6	2'39	22	2'34	3
2'48	12	2'41	9	2'40	18	2'32	9	2'07	3
2'42	30	2'34	3	2'33	8	1'94	18	1'99	5
2'34	9	2'07	3	2'06	8	1'91	16	1'97	4
2'07	7	2'00	4	1'98	8	1'85	17	1'94	6
1'99	5	1'95	7	1'96	9	1'81	18	1'92	14
1'98	11	1'92	14	1'94	14			1'89	3
1'95	16	1'87	6	1'91	18			1'87	5
1'89	5	1'82	13	1'88	8			1'83	14
1'86	16			1'86	12				
1'83	4			1'82	18				
1'80	4								
1'67	4								
1'65	7								

TABLA 3.44

ESPACIADOS E INTENSIDADES RELATIVAS EN LAS

MUESTRAS DE  $\text{CdBr}_2$  (Difracción de Rayos-X)

$\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		$\text{CdBr}_2 \cdot 5$		$\text{CdBr}_2 \cdot 20$		$\text{CdBr}_2 \cdot 40$		$\text{CdBr}_2 \cdot 80$		$\text{CdBr}_2 \cdot S$	
$d\text{Å}$	$I/I_1$	$d\text{Å}$	$I/I_1$	$d\text{Å}$	$I/I_1$	$d\text{Å}$	$I/I_1$	$d\text{Å}$	$I/I_1$	$d\text{Å}$	$I/I_1$
6'46	17	6'23	100	6'19	100	6'26	100	6'23	100	6'21	100
6'25	100	3'32	2	3'23	4	3'32	4	3'30	1	3'38	5
4'84	2	3'13	6	3'12	6	3'13	6	3'12	7	3'13	9
3'66	17	3'02	7	3'01	16	3'01	11	3'00	5	2'77	22
3'24	2	2'66	3	2'65	11	2'77	2	2'77	1	2'54	4
3'15	10	2'32	2	2'31	4	2'65	8	2'65	2	2'12	4
3'08	3	2'09	5	2'08	6	2'31	4	2'31	1	2'09	11
2'91	7	2'02	2	2'02	5	2'08	5	2'08	7	1'99	5
2'78	4	1'99	4	1'98	14	2'02	4	2'02	1	1'94	15
2'77	7	1'93	2	1'89	6	1'99	10	1'98	6	1'90	3
2'39	3	1'78	2	1'78	4	1'89	4	1'89	2	1'62	3
2'34	3	1'66	1	1'66	3	1'78	3	1'78	1	1'57	26
2'30	3	1'57	12	1'56	9	1'66	2	1'66	1		
2'09	7			1'44	3	1'59	2	1'56	14		
2'03	4					1'56	9				
1'99	11										
1'95	2										
1'90	3										
1'80	2										
1'75	2										
1'57	11										
1'56	6										

TABLA 3.45

ESPACIADOS E INTENSIDADES RELATIVAS EN LAS  
MUESTRAS DE  $\text{CdI}_2$  (Difracción de Rayos-X)

$\text{CdI}_2$		$\text{CdI}_2-8$		$\text{CdI}_2-24$		$\text{CdI}_2-40$	
$d\text{Å}$	$I/I_1$	$d\text{Å}$	$I/I_1$	$d\text{Å}$	$I/I_1$	$d\text{Å}$	$I/I_1$
6'68	100	6'74	100	6'75	100	6'76	100
3'44	66	3'40	56	3'41	73	3'40	56
2'29	12	2'27	12	2'28	14	2'28	11
1'72	51	1'71	50	1'71	58	1'71	48

TABLA 3.46

VALORES DE  $\beta_C$  PARA LAS DISTINTAS MUESTRAS

Muestra	$\beta_C$ (grados)
$\text{CdCl}_2-5$	0'24
$\text{CdCl}_2-20$	0'22
$\text{CdCl}_2-40$	0'20
$\text{CdCl}_2-140$	0'19
$\text{CdBr}_2-5$	0'13
$\text{CdBr}_2-20$	0'13
$\text{CdBr}_2-40$	0'07
$\text{CdBr}_2-80$	0'10
$\text{CdBr}_2-S$	0
$\text{CdI}_2-8$	0'14
$\text{CdI}_2-24$	0'14
$\text{CdI}_2-40$	0'13

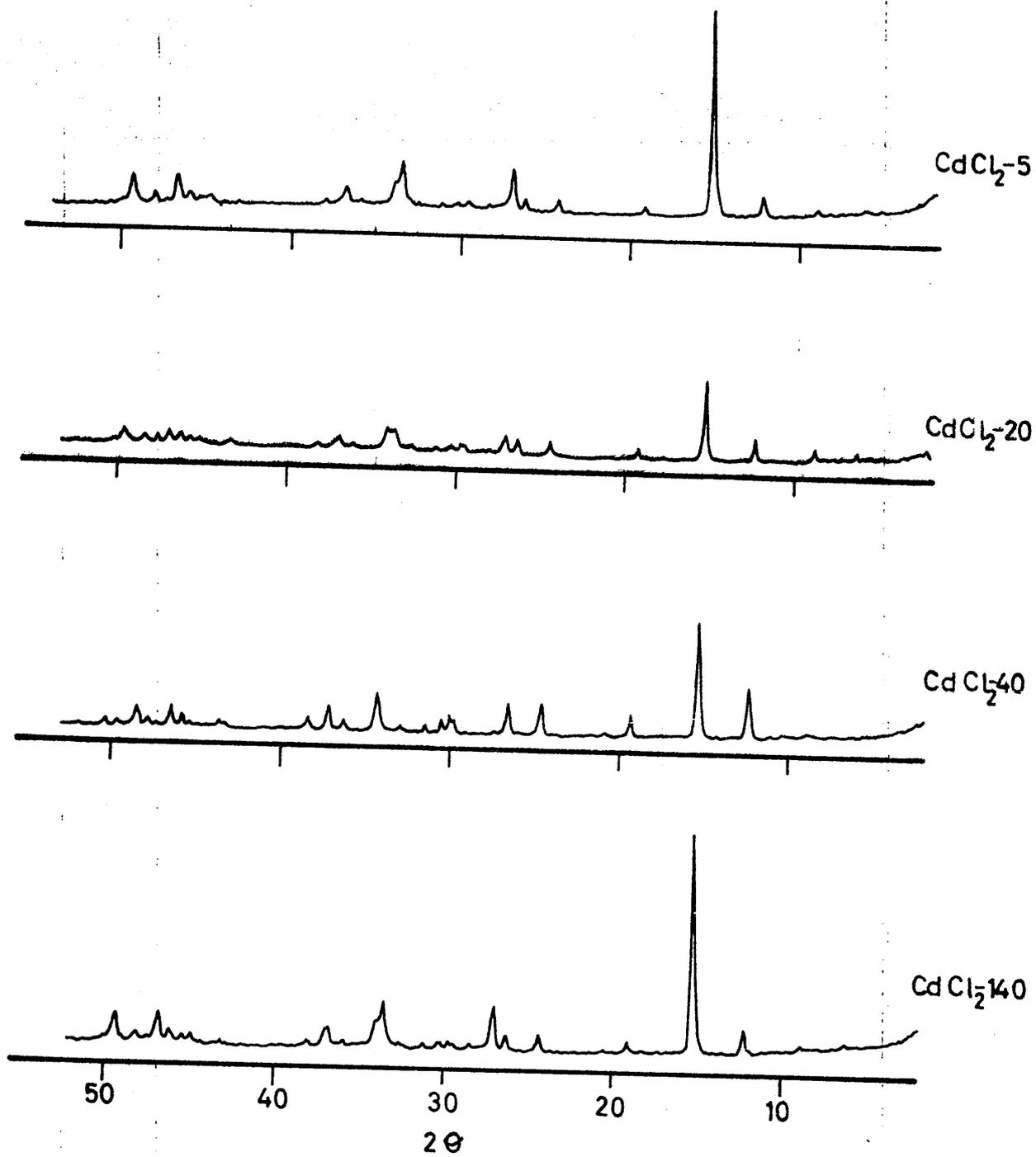


FIGURA 3.35. - Diagramas de rayos X (muestras de  $\text{CdCl}_2$ )

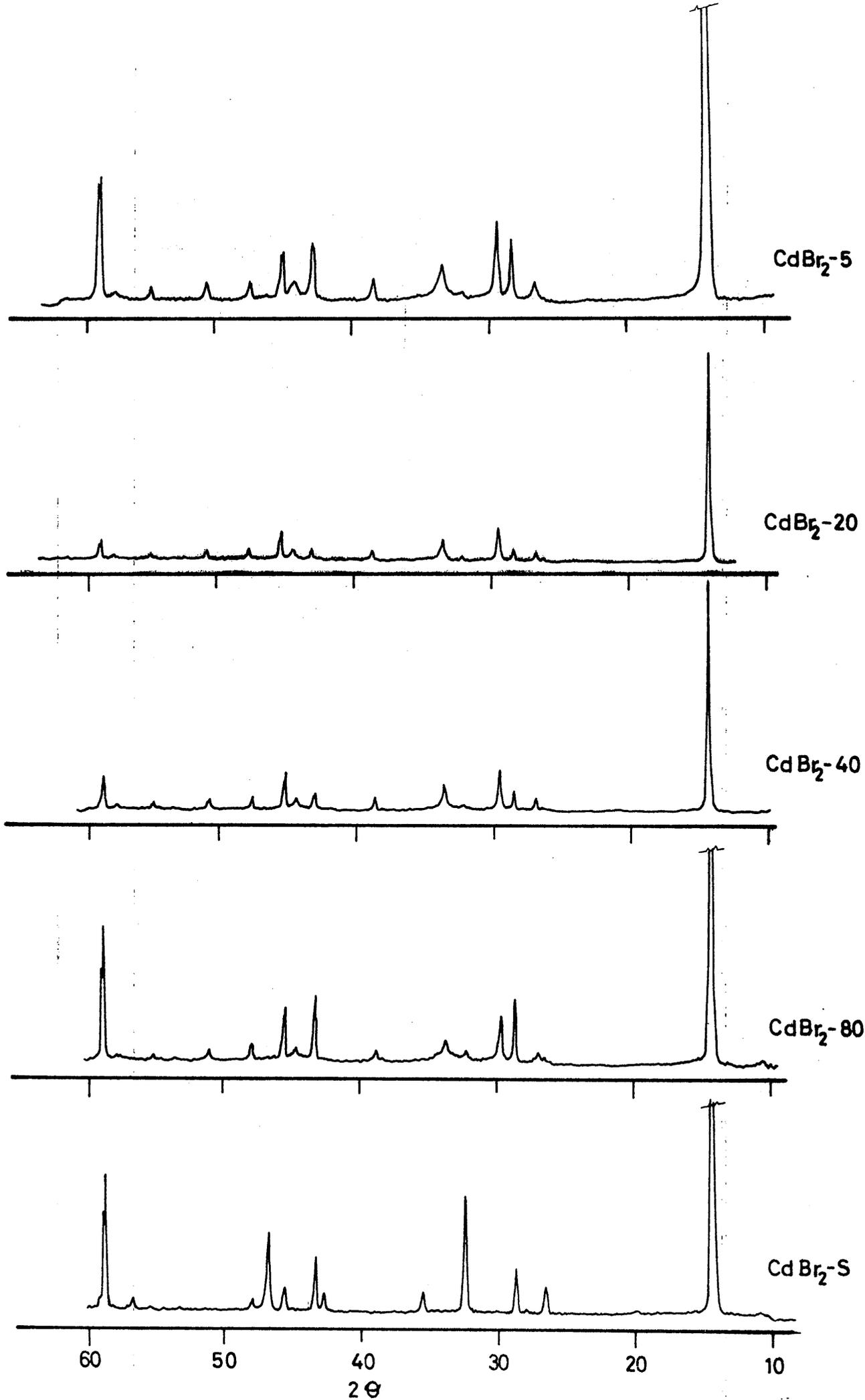


FIGURA 3.36.- Diagramas de rayos X (muestras de CdBr<sub>2</sub>).

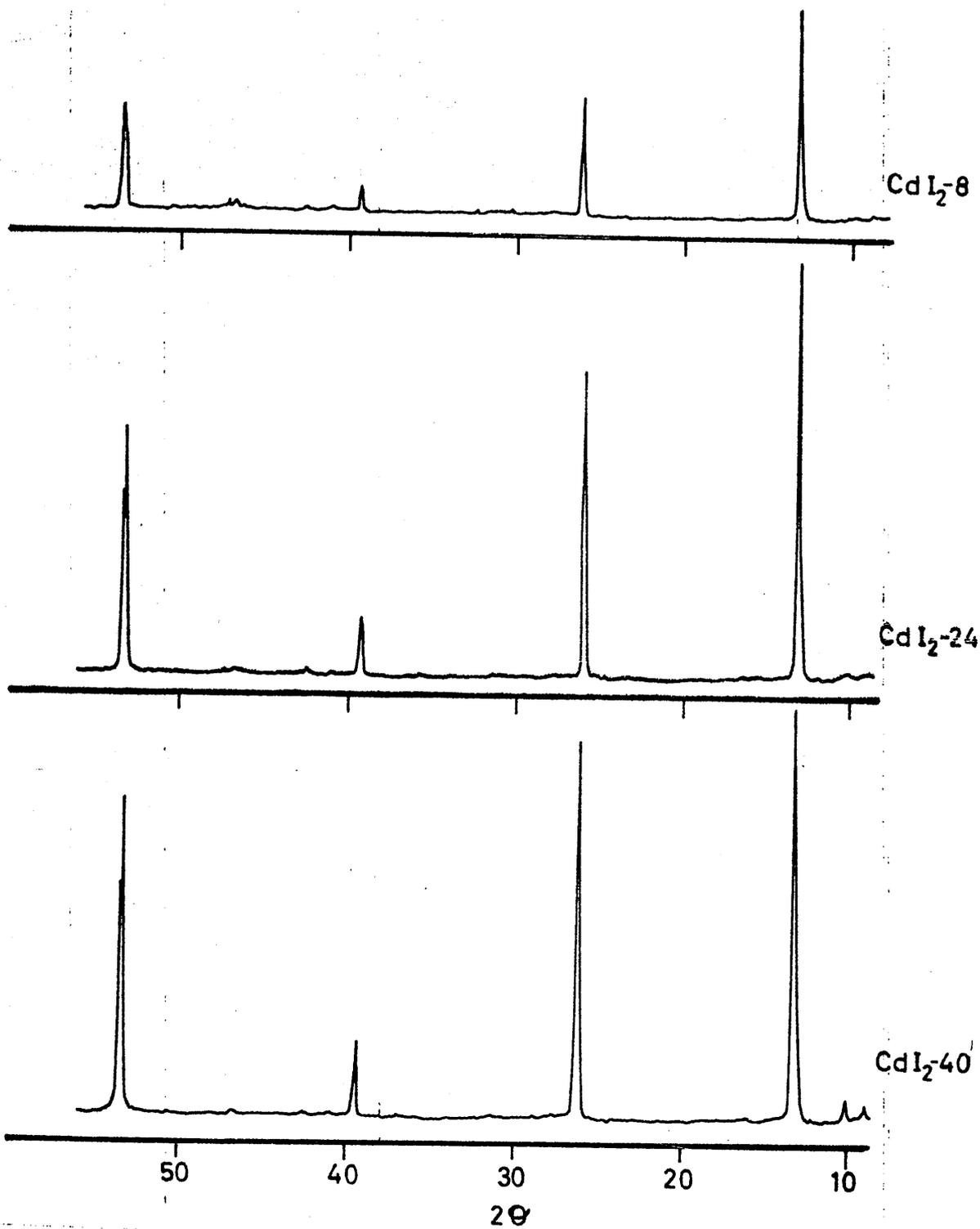


FIGURA 3.37.- Diagramas de rayos X (muestras de CdI<sub>2</sub>).

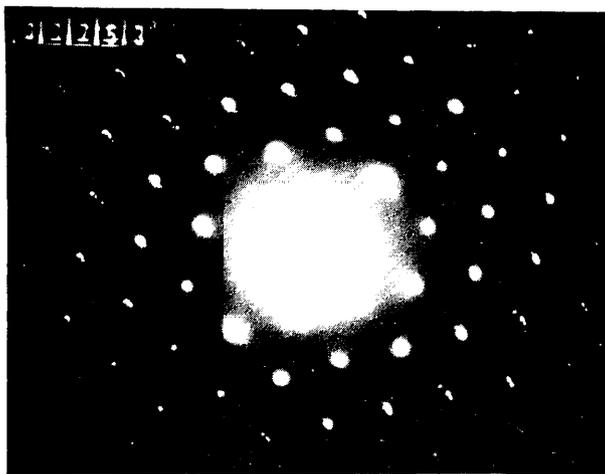
la expresión:

$$t = \frac{0.19 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Como se puede apreciar la constante  $\beta$  es inversamente proporcional al tamaño medio de cristal.

### 3.5.- DIFRACCION DE ELECTRONES

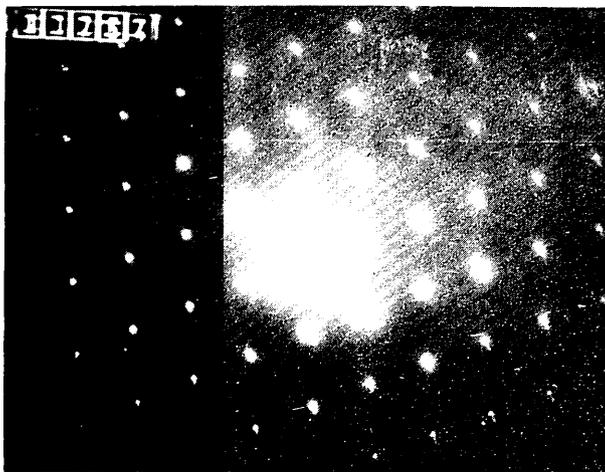
Se han realizado los diagramas de difracción de electrones de siete muestras de  $\text{CdBr}_2$ :  $\text{CdBr}_2$ -5,  $\text{CdBr}_2$ -10,  $\text{CdBr}_2$ -20,  $\text{CdBr}_2$ -40,  $\text{CdBr}_2$ -60,  $\text{CdBr}_2$ -80 y  $\text{CdBr}_5$ -S; sus correspondientes diagramas se exponen en la Figura 3.38.



d)



a)



e)



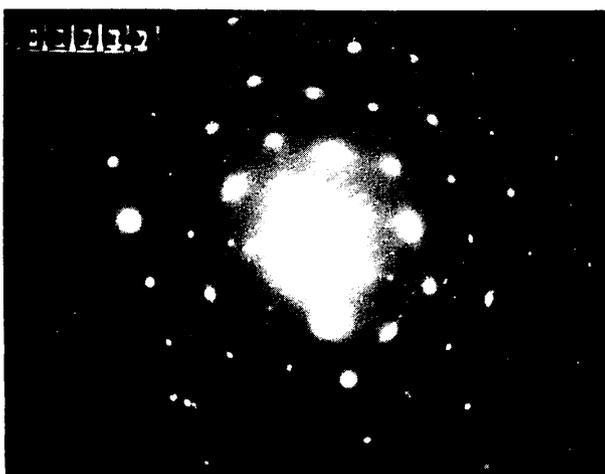
b)



f)



c)



g)

FIGURA 3.38 .- Difracción de electrones de las muestras de  $\text{CdBr}_2$ .

a)  $\text{CdBr}_2$ -5.

d)  $\text{CdBr}_2$ -40

b)  $\text{CdBr}_2$ -10

e)  $\text{CdBr}_2$ -60

c)  $\text{CdBr}_2$ -20

f)  $\text{CdBr}_2$ -80

g)  $\text{CdBr}_2$ -S

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

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

Con los resultados experimentales expuestos en el capítulo anterior, se ha procedido a efectuar los cálculos oportunos para estudiar aquellas magnitudes que definen las propiedades físico-químicas de los haluros objeto de estudio.

##### 4.1.- SUPERFICIE ESPECIFICA

La técnica de adsorción física de gases a bajas temperaturas proporciona los datos necesarios para determinar la cantidad de sustancia adsorbida (por unidad de masa de adsorbente) necesaria para la formación de una capa monomolecular y continua sobre el sólido; es decir, permite conocer el volumen de adsorbato correspondiente a la monocapa ( $V_m$ ), con el cual y supuesta conocida el área que ocupa la molécula de adsorbato ( $A_m$ ) en dicha monocapa, se puede obtener el valor de la superficie específica del adsorbente.

Son varios los valores de  $A_m$  que se encuentran en la bibliografía para los adsorbatos que se han empleado en el presente trabajo (70), habiéndose seleccionado los señalados en la Tabla 4.1 (71)(72)(73).

Uno de los primeros intentos en el cálculo de  $V_m$  fue el debido a Emmett y Brunauer (74), quienes consideraron el punto en que terminaba la parte convexa del principio de la isoterma de adsorción (punto B) como un punto característico e indicativo de la formación de la monocapa; estos investigadores se basaban en la suposición de que la energía de adsorción de la primera monocapa es muy superior a la energía de adsorción de las restantes

TABLA 4.1

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

Gases	T K	$\text{Å}^2$
N <sub>2</sub>	77	1612
	90	1710
Ar	77	1318
	90	1414
CO <sub>2</sub>	195	1710

capas. Esta aproximación semiempírica hizo que se diera un gran paso en el conocimiento de los valores de superficie específica. Todos los métodos desarrollados con posterioridad van encaminados a una determinación más exacta y precisa del llamado punto B.

Teniendo en cuenta la naturaleza de nuestros adsorbentes, para la determinación de su superficie específica se han utilizado los métodos siguientes:

- A. Método de BET
- 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. Método B. E. T.

La ecuación B. E. T. (66), expresada en forma lineal sería:

$$V = \frac{V_m \cdot C \cdot P}{(P_0 - P) \left[ 1 + (C-1) P/P_0 \right]}$$

que se puede escribir como

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

de modo que, al representar  $\frac{P}{V(P_0 - P)}$  frente a  $\frac{P}{P_0}$ , se debe obtener una línea recta; del cálculo de la pendiente y de la ordenada en el origen de dicha recta se puede deducir el valor de las constantes,  $V_m$  y  $C$ ; a partir del valor de  $V_m$  (volumen correspondiente a la monocapa) se puede obtener la superficie específica del adsorbente en estudio. La constante  $C$  viene relacionada con el calor medio de adsorción en la primera capa,  $E_1$ , y con el calor de condensación del vapor a líquido  $L$  (igual al calor de adsorción en todas las capas superiores a la primera) mediante la expresión:

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

Por tanto, el valor del calor de adsorción, influirá directamente en el valor de la constante  $C$ . En la práctica la linealidad de la representación gráfica de la ecuación BET se encuentra, generalmente, restringida a un pequeño intervalo de presiones relativas ( $0.05 < P/P_0 < 0.30$ ) próximo al valor de la presión relativa correspondiente al punto B.

Un estudio de la ecuación BET pone de manifiesto que ésta puede ser utilizada para obtener la capacidad de la monocapa,  $V_m$ , solo en el caso de que la isoterma de adsorción tenga una curvatura suficiente como para que el punto B quede perfectamente definido. En la práctica, esto significa que el valor de  $C$  debe ser lo suficientemente elevado, habiéndose comprobado que solo en aquellas isotermas de adsorción cuyo valor de  $C$  se encuentre comprendido entre 50 y 200 (para  $N_2$ ), se obtendrán valores de  $V_m$  más concordantes con la realidad.

A la vista de toda esta serie de limitaciones que tiene la ecuación de BET, y debido a que en algunas de las isotermas de adsorción obtenidas en el presente trabajo el intervalo de aplicabilidad de esta ecuación, es más

restringido del mencionado anteriormente, es por lo que se han aplicado otros métodos para el cálculo de la superficie específica, los cuales complementan los resultados obtenidos por aquel método. Al mismo tiempo se obtiene una valiosa información acerca de la naturaleza del adsorbente y de determinados aspectos del proceso de adsorción.

Al aplicar la ecuación de B.E.T. a los datos de adsorción de  $N_2$  en nuestras muestras se obtienen las gráficas expuestas en las Figuras: 4.1 (muestras de  $CdCl_2$ ), 4.2 (muestras de  $CdBr_2$ ), 4.3 (muestras de  $CdI_2$ ) y 4.4 (muestras de  $CuCl_2$ ). En estas figuras se han representado conjuntamente los valores obtenidos al aplicar este método, tanto a los datos correspondientes a la adsorción a 77 K como a 90 K. Por otra parte, en la figura 4.5 se han representado gráficamente los valores obtenidos al aplicar la ecuación B.E.T. a las isotermas de adsorción de  $N_2$  sobre la muestra  $CdCl_2-X$  a las temperaturas de 77,7, 83,3, 90,1 y 93,5 K.

Cuando se utiliza Ar como adsorbato, las representaciones gráficas que se obtienen al aplicar este método se exponen en las figuras: 4.6 (muestras de  $CdCl_2$ ), 4.7 (muestras de  $CdBr_2$ ) y 4.8 (muestras de  $CdI_2$ ).

#### B. Método de Dubinin-Radushkevich

Este método (D-R) se aplica fundamentalmente a sólidos microporosos (75). La ecuación propuesta por Dubinin-Radushkevich es de la forma

$$\log V = \log V_0 - D \log^2 \left( \frac{P}{P_0} \right)$$

de modo que, al representar  $\log V$  frente a  $\log^2 \left( \frac{P}{P_0} \right)$ , se obtiene una línea recta, de cuya ordenada en el origen ( $\log V_0$ ) se obtiene  $V_0$  (volumen de microporos) pudiéndose tomar este valor de  $V_0$  como el correspondiente a la capacidad de la monocapa (75). El valor de la pendiente correspondería a la constante "D", siendo ésta una medida del diámetro medio de los microporos del adsorbente.

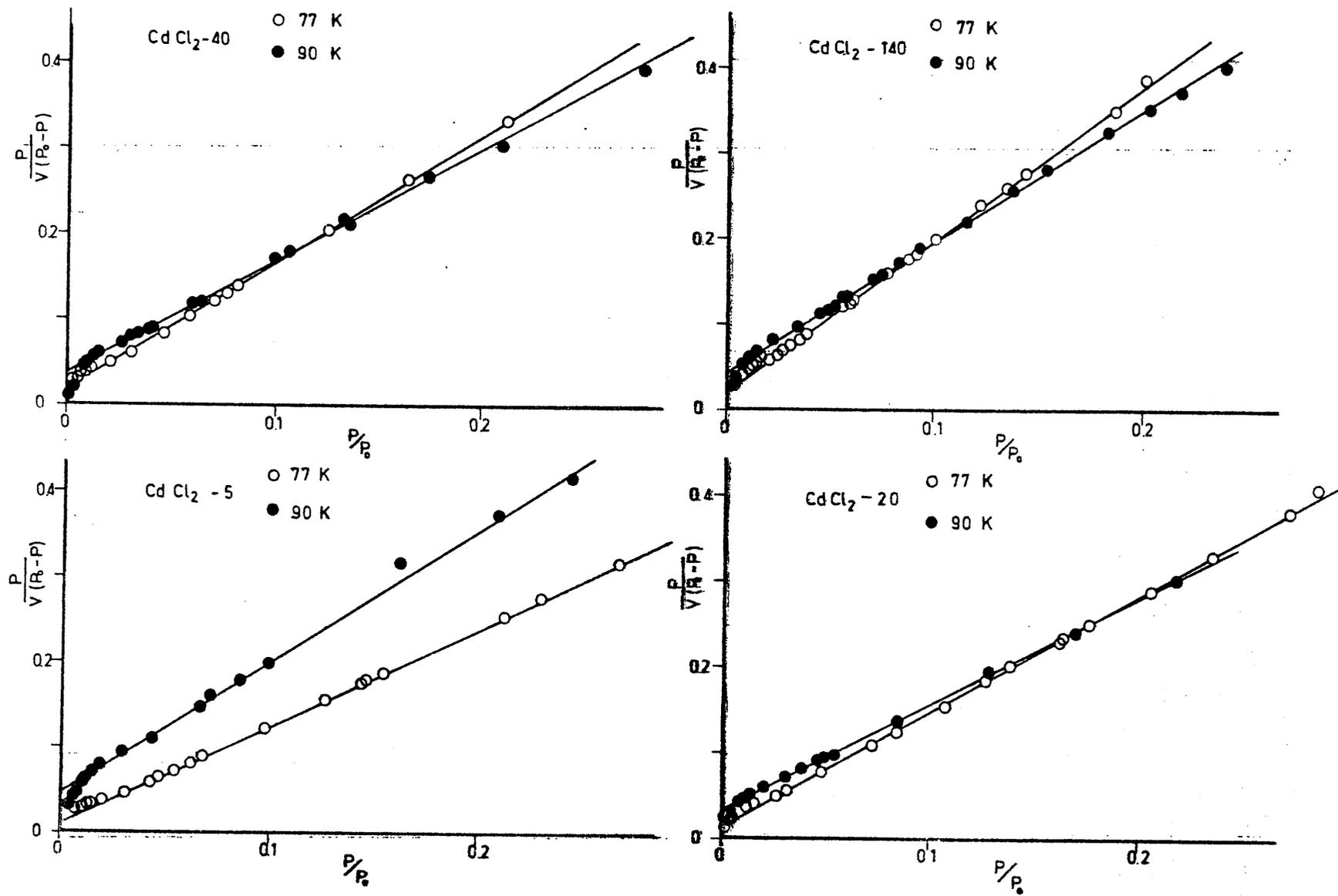


FIGURA 4.1. - Método B. E. T. aplicado a las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 y 90 K (muestras de CdCl<sub>2</sub>).

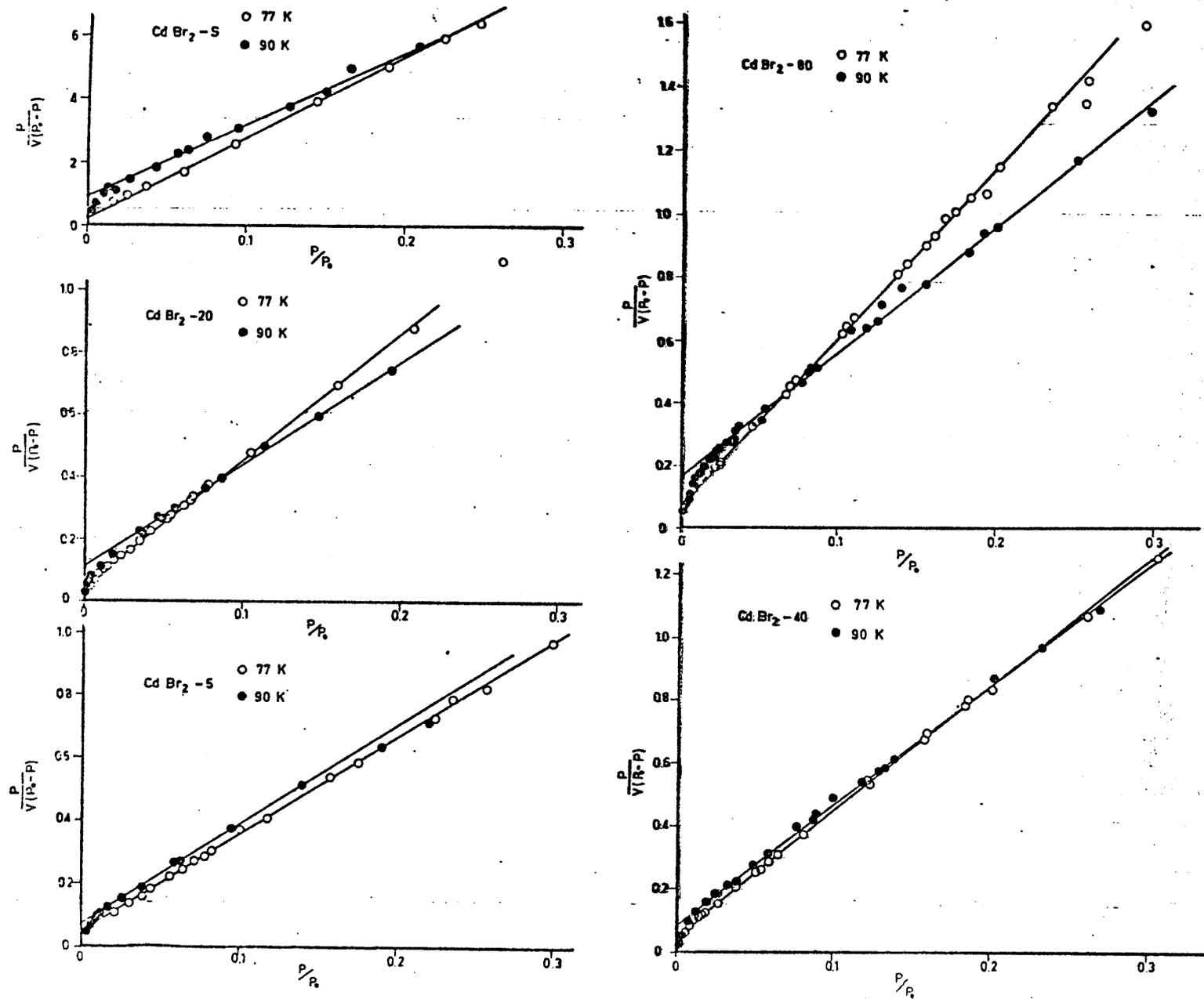


FIGURA 4.2. - Método B. E. T. aplicado a las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 y 90 K (muestras de CdBr<sub>2</sub>).

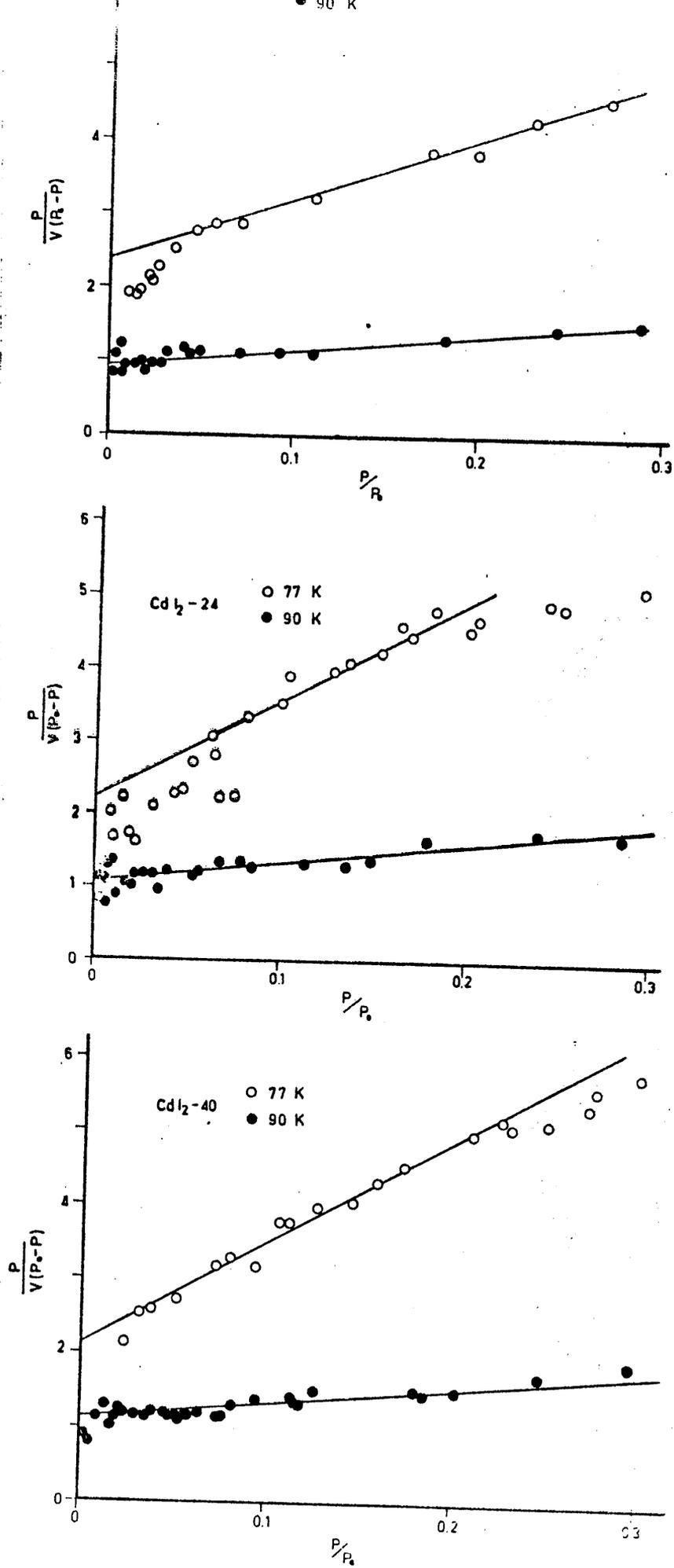


FIGURA 4.3. - Método B.E.T. aplicado a las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 y 90 K (muestras de  $\text{CdI}_2$ ).

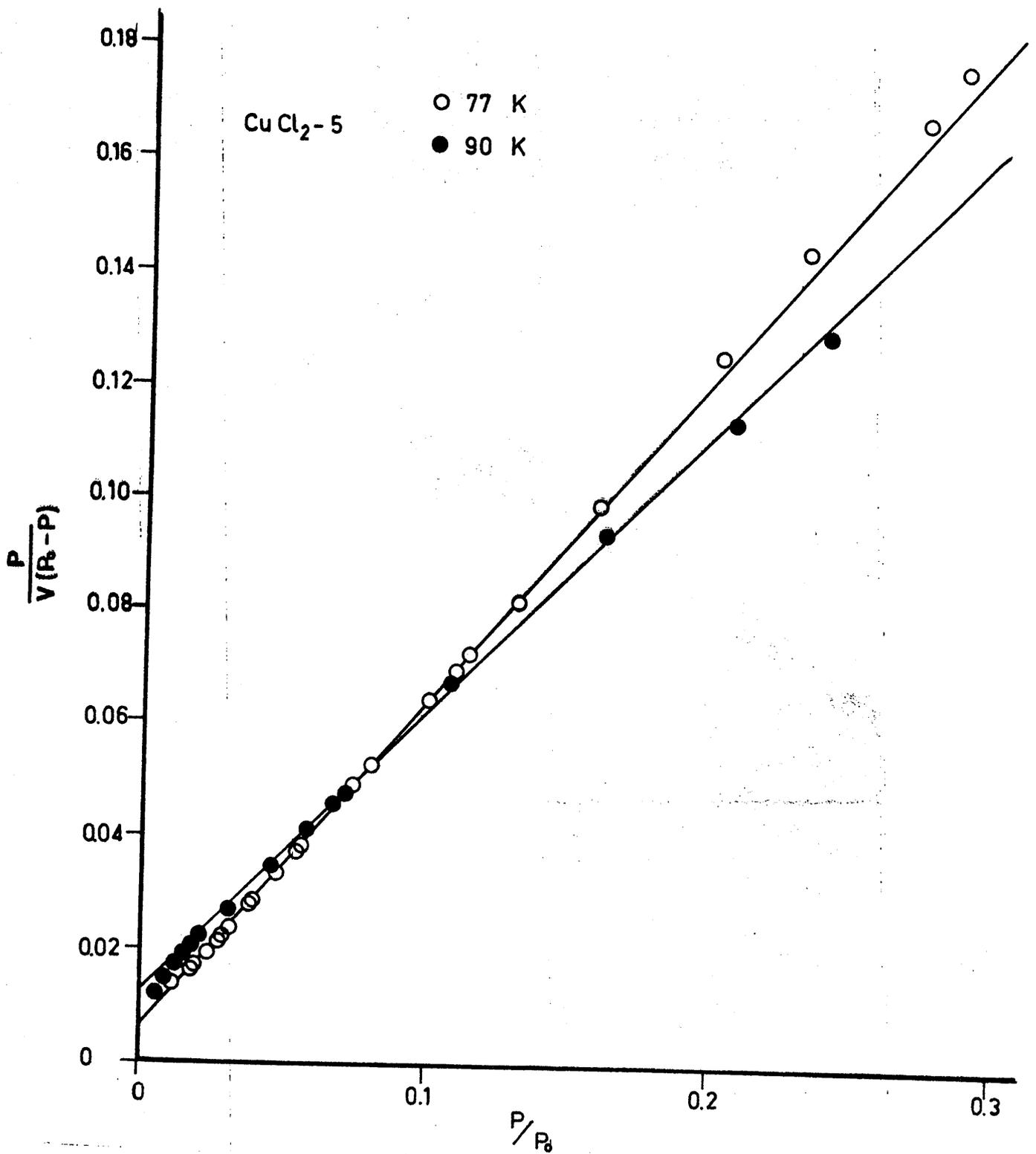


FIGURA 4.4. - Método B. E. T. aplicado a las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 y 90 K (  $\text{CuCl}_2 - 5$  ).

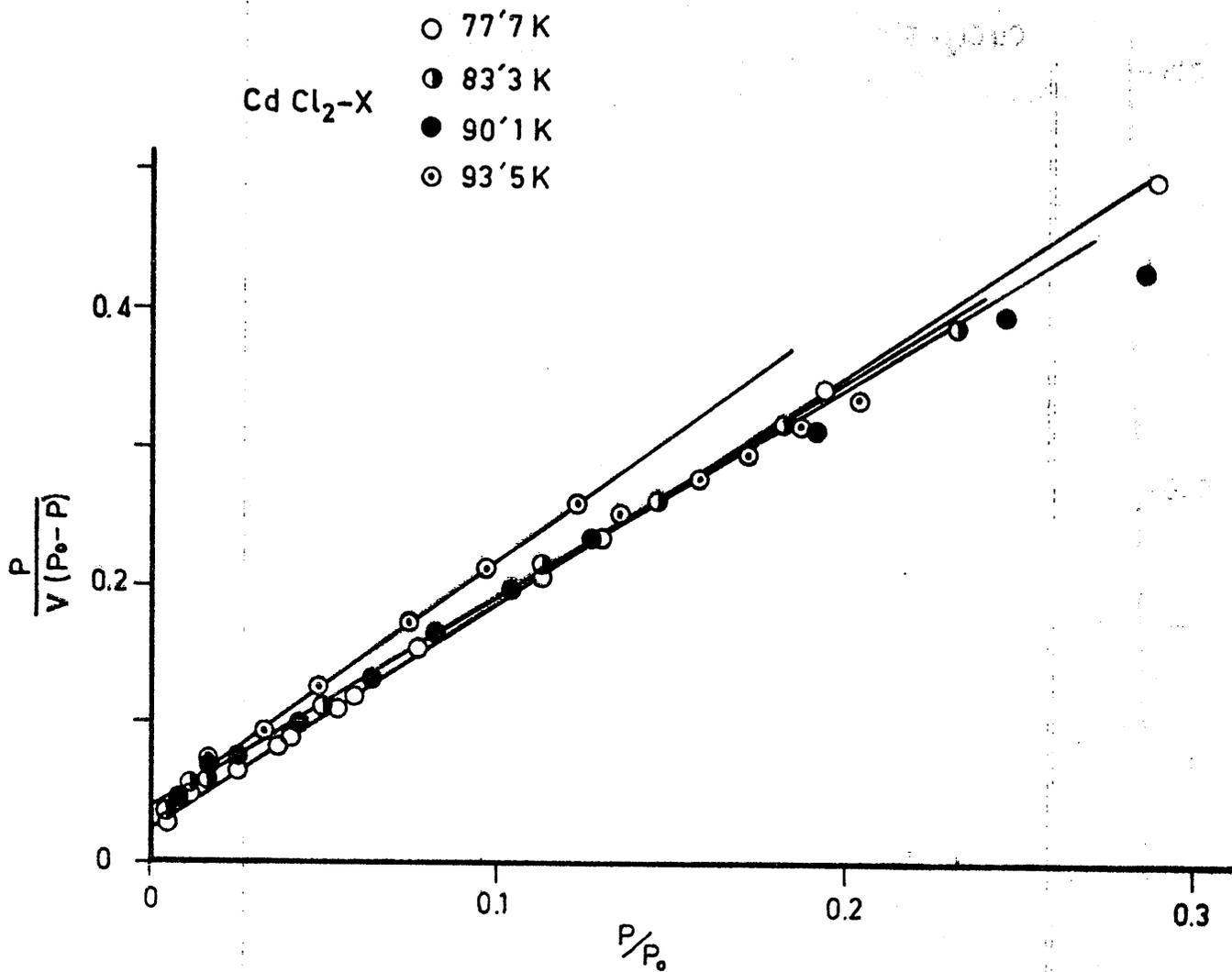


FIGURA 4.5.- Método B. E. T. aplicado a las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77'7, 83'3, 90'1 y 93'5 K(CdCl<sub>2</sub>-X).

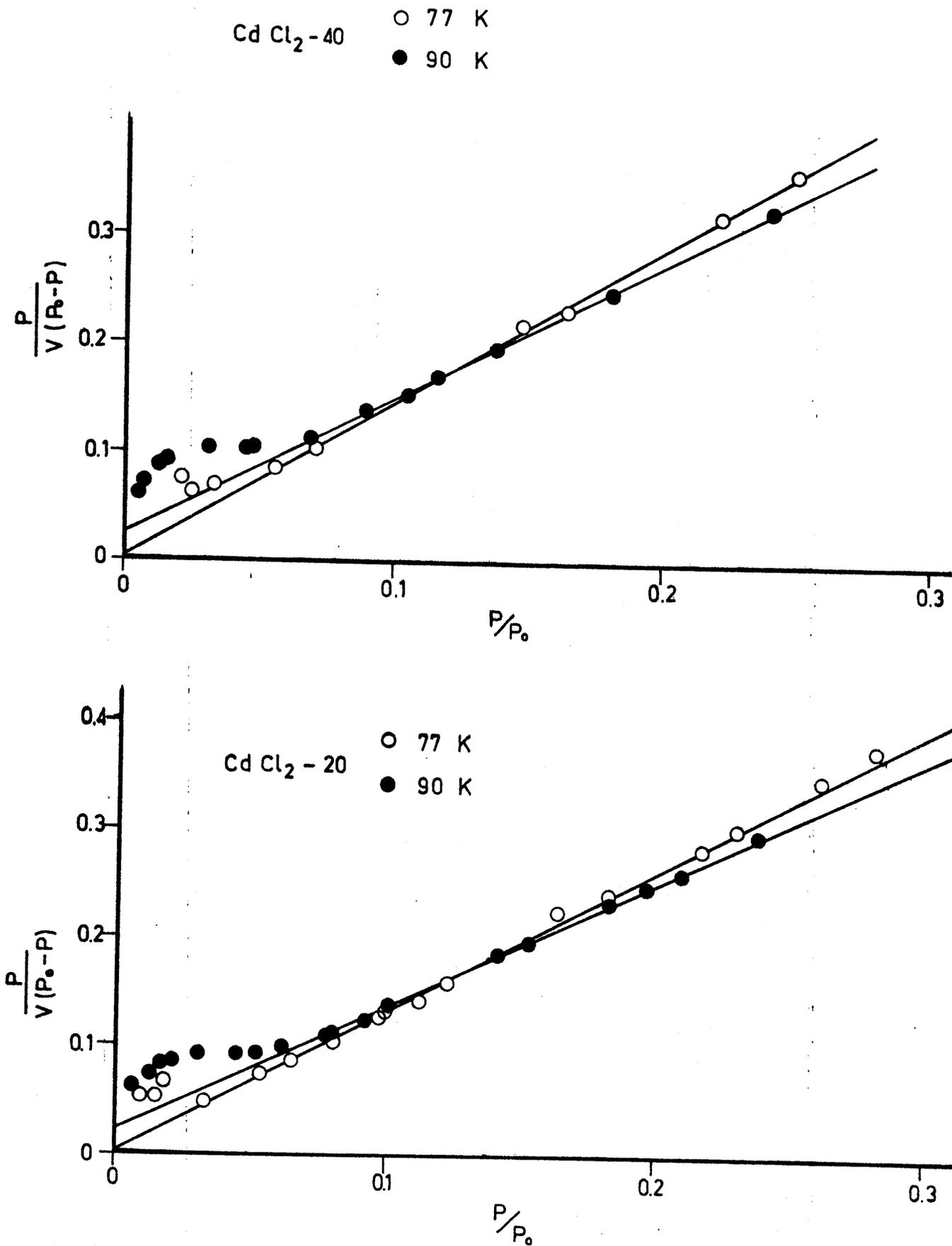


FIGURA 4.6. - Método B. E. T. aplicado a las isotermas de adsorción de Ar a 77 y 90 K (muestras de CdCl<sub>2</sub>).

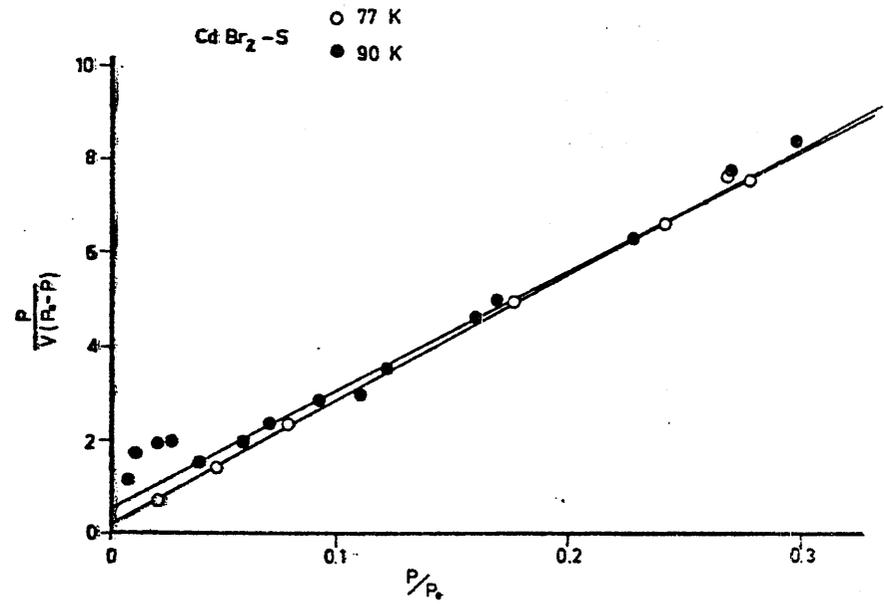
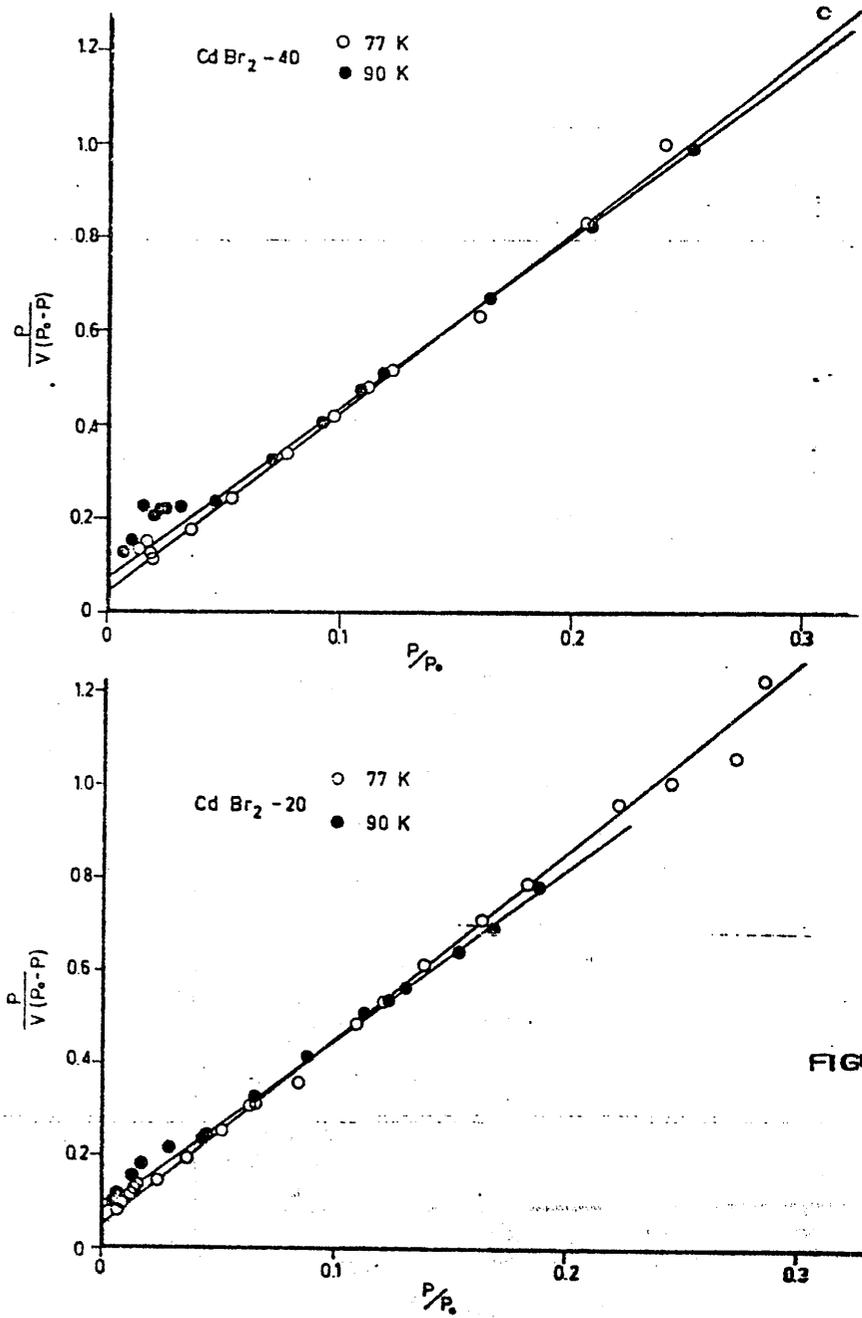


FIGURA 4.7. - Método B.E.T. aplicado a las isotermas de adsorción de Ar a 77 y 90 K (muestras de  $\text{CdBr}_2$ ).

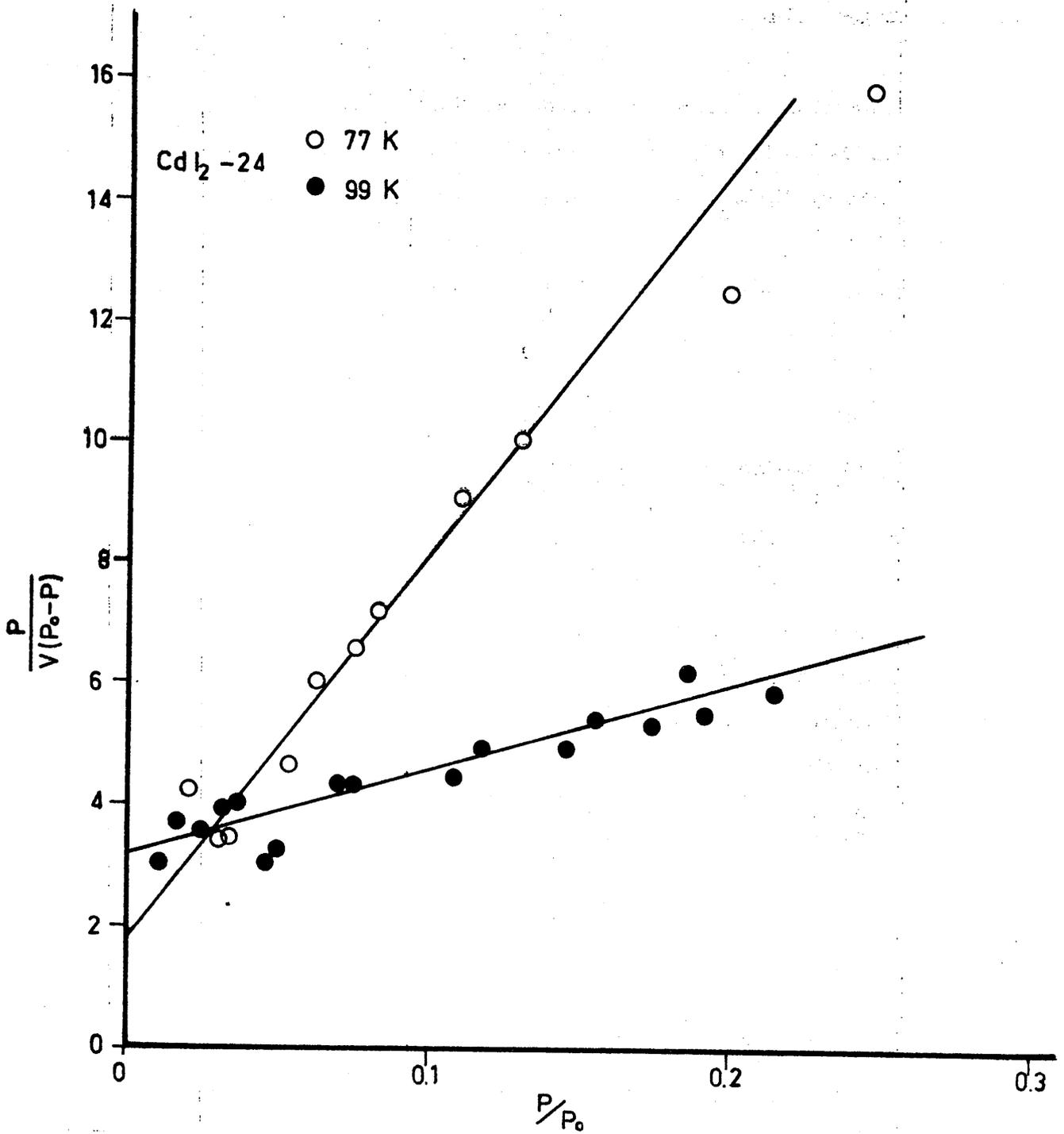


FIGURA 4.8. - Método B.E.T. aplicado a las isothermas de adsorción de Ar a 77 y 90 K ( $\text{CdI}_2 - 24$ ).

Aun cuando esta ecuación fue deducida para su uso en sólidos microporosos, su utilización en este trabajo tiene por objeto comprobar su validez en el caso de superficies mesoporosas y de elevado grado de homogeneidad superficial.

La representación gráfica de los valores obtenidos al aplicar la ecuación de D-R a las diferentes isothermas de  $N_2$  se exponen en las Figuras 4.9 (muestras de  $CdCl_2$ ), 4.10 (muestras de  $CdBr_2$ ), 4.11 (muestras de  $CdI_2$ ), 4.12 (muestras de  $CuCl_2$ ) y 4.13 ( $CdCl_2-X$ ); las correspondientes a la adsorción de Ar, se exponen en las Figuras: 4.14 (muestras de  $CdCl_2$ ), 4.15 (muestras de  $CdBr_2$ ) y 4.16 (muestras de  $CdI_2$ ).

### C. Método del punto de cruce

En algunos procesos de adsorción física las isothermas de adsorción de un mismo adsorbato a dos temperaturas próximas presentan un punto de cruce cuando ambas han sido representadas como volumen de gas adsorbido en función de la presión relativa de equilibrio ( $P/P_0$ ); este hecho, que se ha encontrado fundamentalmente en adsorbentes de gran homogeneidad superficial, ha sido utilizado en varios trabajos realizados en este Departamento (29)(32)(33)(35) para el cálculo de la superficie específica de los correspondientes adsorbentes, tomando como  $V_m$  (capacidad de la monocapa) el valor del volumen adsorbido que corresponde a este punto de cruce de las isothermas.

Al aplicar los tres métodos expuestos anteriormente a las distintas isothermas de adsorción de cada muestra, se han obtenido los valores de  $V_m$  (capacidad de la monocapa) expuestos en las Tablas: 4.2 y 4.3 (muestras de  $CdCl_2$ ); 4.4 y 4.5 (muestras de  $CdBr_2$ ) 4.6 y 4.7 (muestras de  $CdI_2$ ) y 4.8 (muestras de  $CuCl_2$ ).

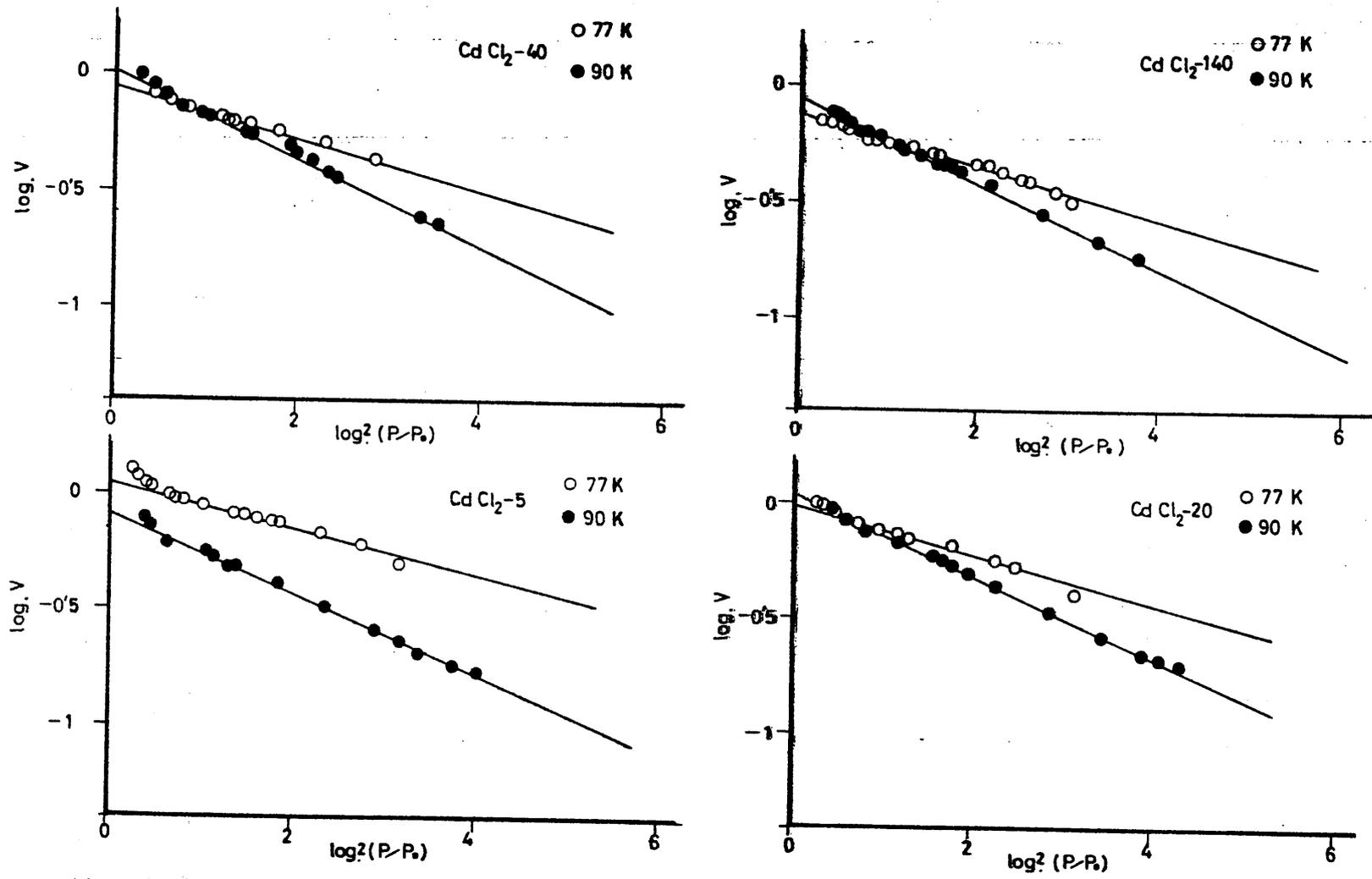


FIGURA 4.9. - Método D-R aplicado a las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 y 90 K (muestras de CdCl<sub>2</sub>).

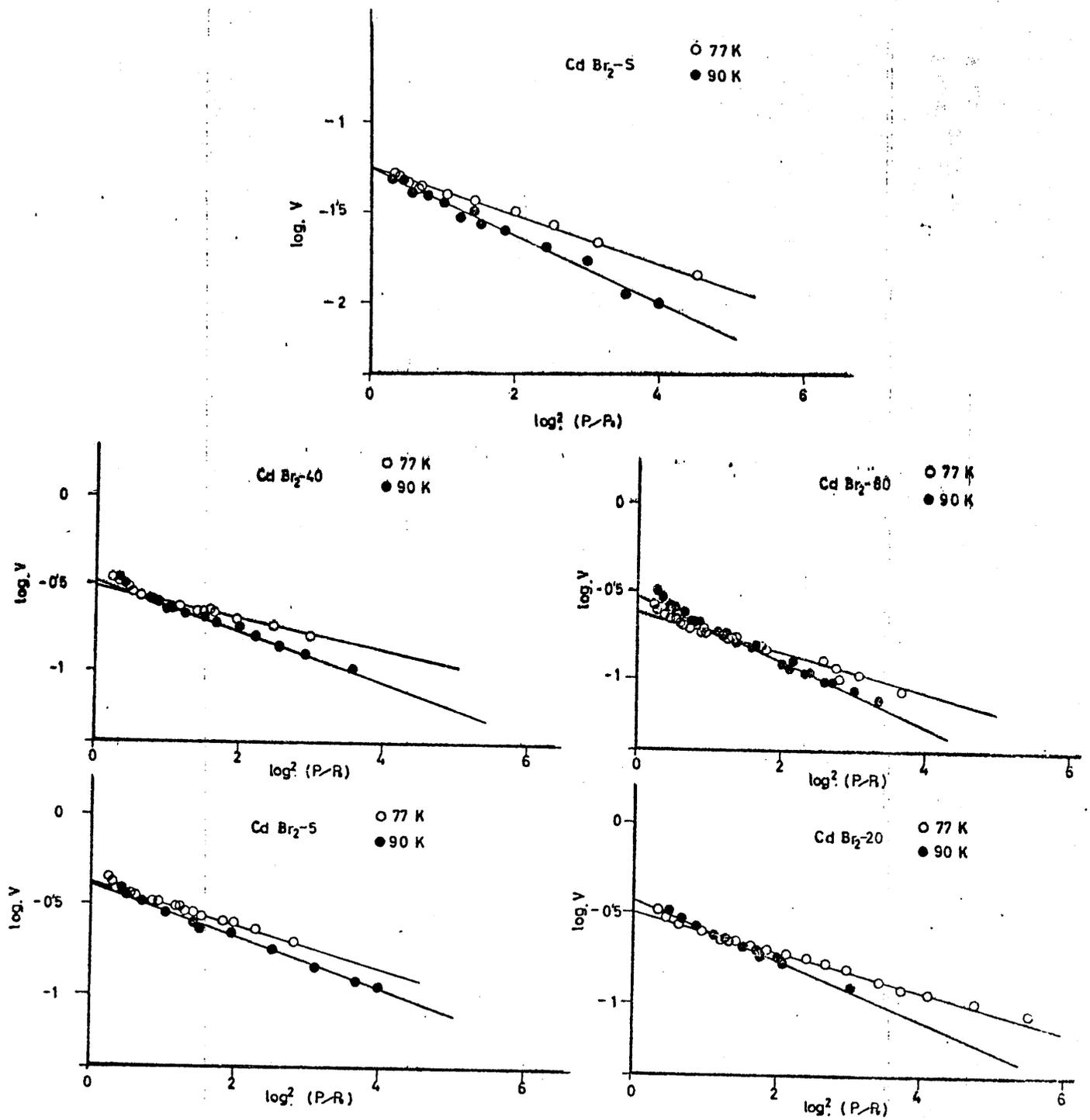


FIGURA 4. 10. - Método D-R aplicado a las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 y 90 K (muestras de  $\text{CdBr}_2$ ).

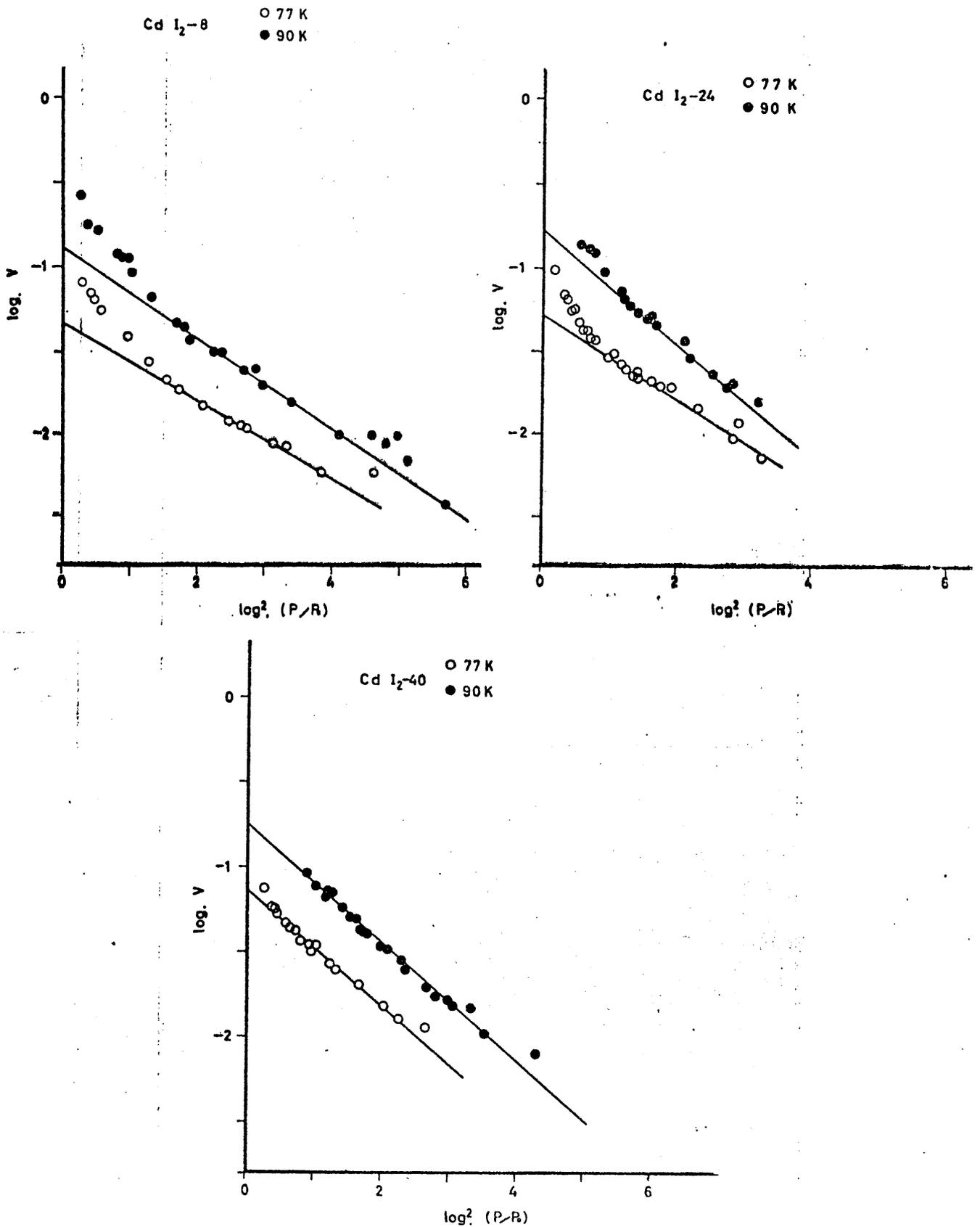


FIGURA 4.11.- Método D-R aplicado a las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 y 90 K (muestras de  $\text{CdI}_2$ ).



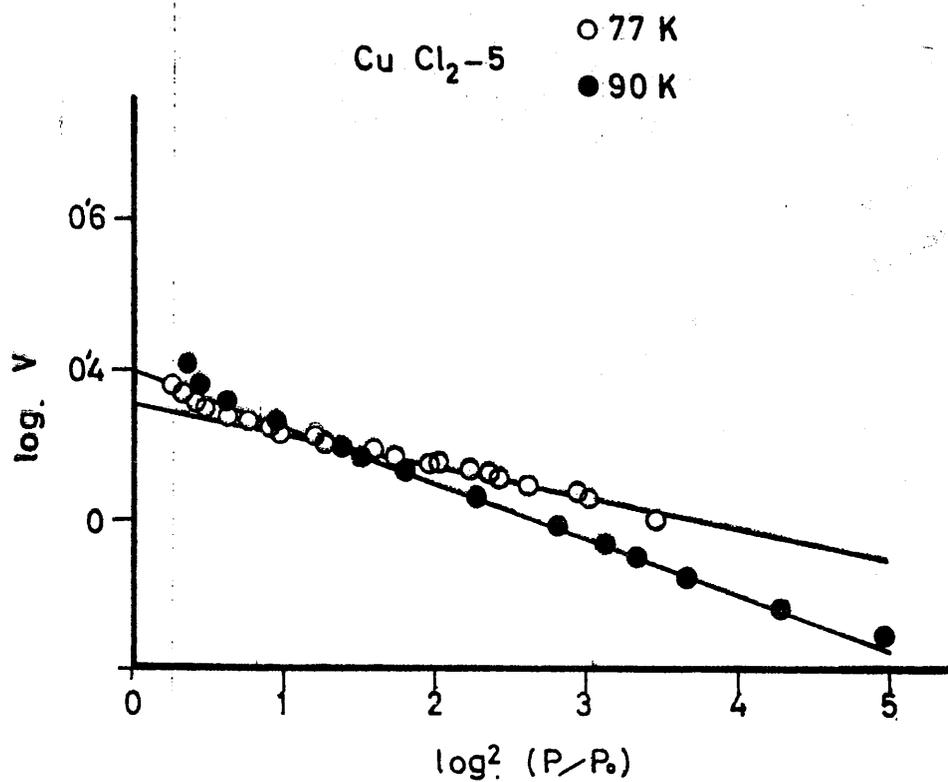


FIGURA 4.12.- Método D-R aplicado a las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 y 90 K (CuCl<sub>2</sub>-5).

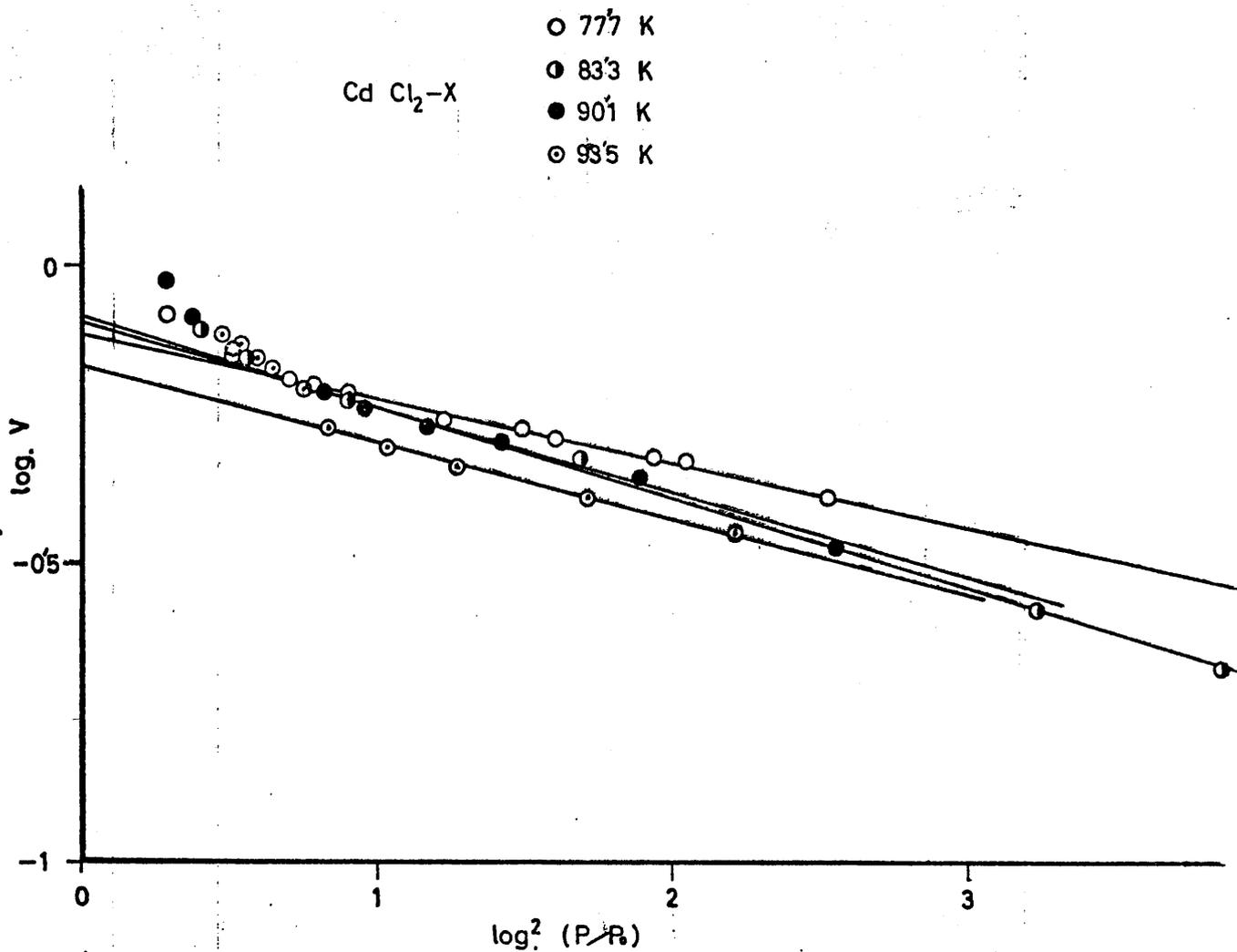


FIGURA 4.13.- Método D-R aplicado a las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 777, 833, 901 y 935 (CdCl<sub>2</sub>-X).

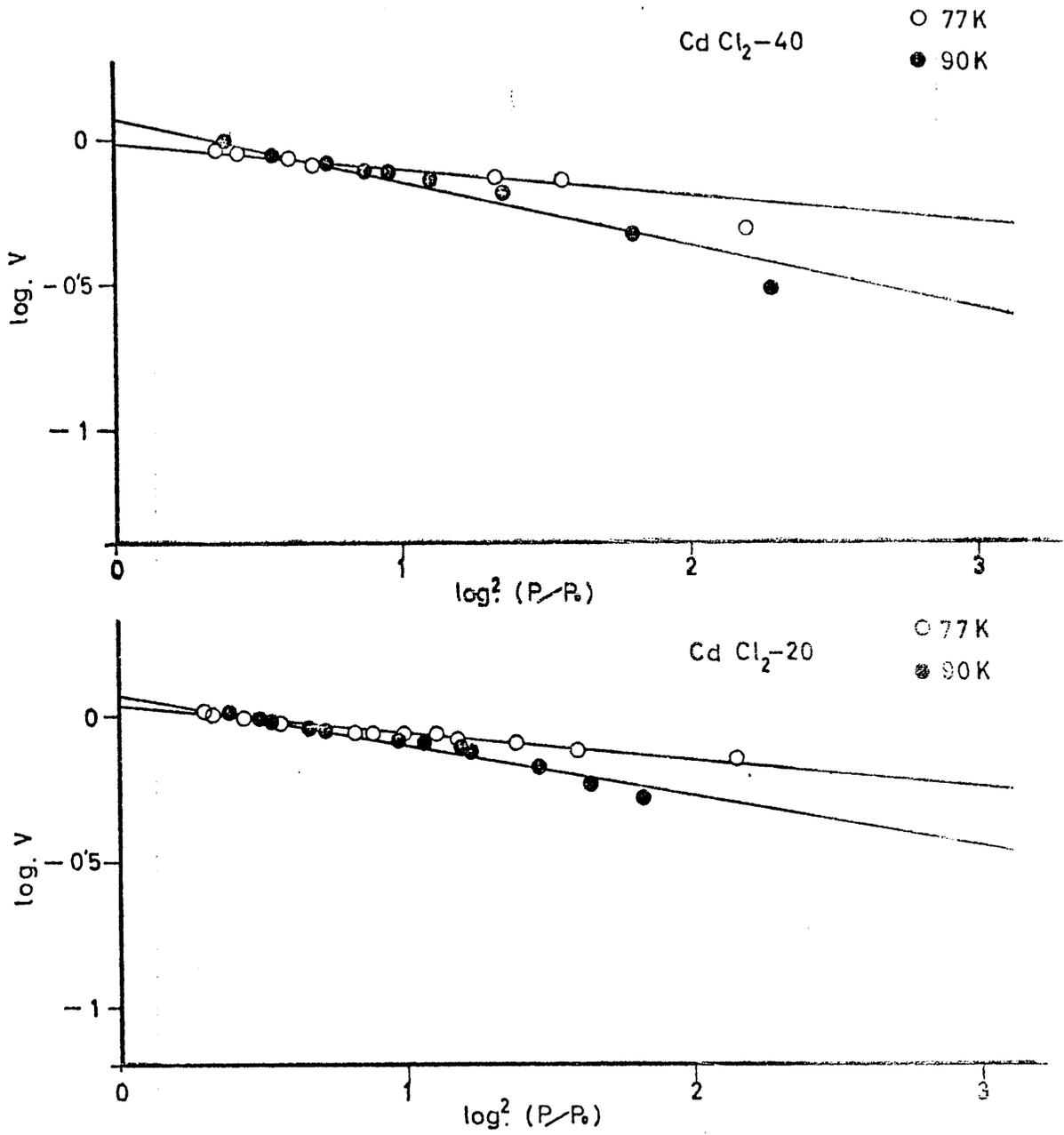


FIGURA 4. 14. - Método D-R aplicado a las isotermales de adsorción de Ar a 77 y 90 K (muestras de CdCl<sub>2</sub>).

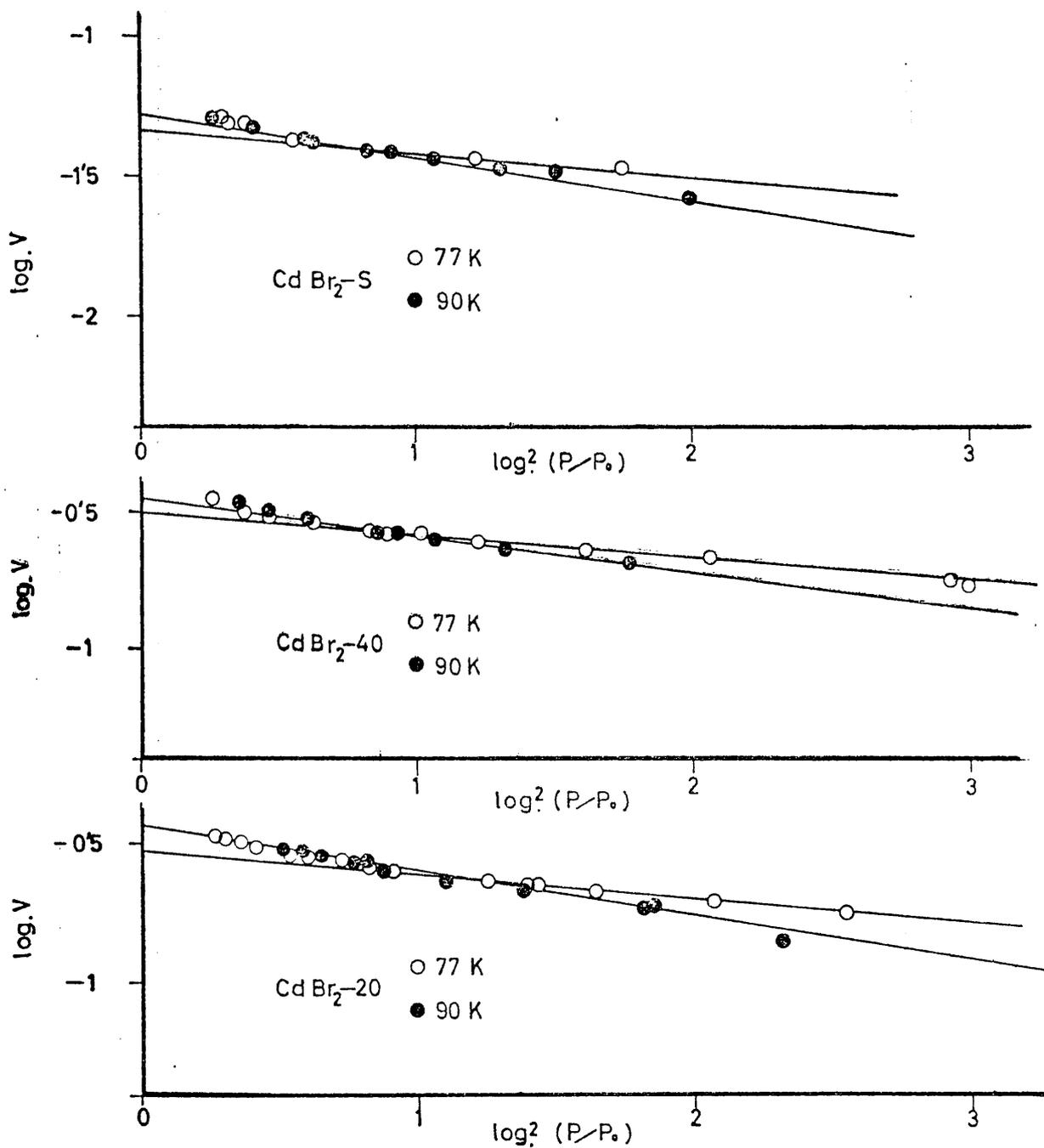


FIGURA 4. 15. - Método D-R aplicado a las isotermas de adsorción de Ar a 77 y 90 K (muestras de  $\text{CdBr}_2$ ).

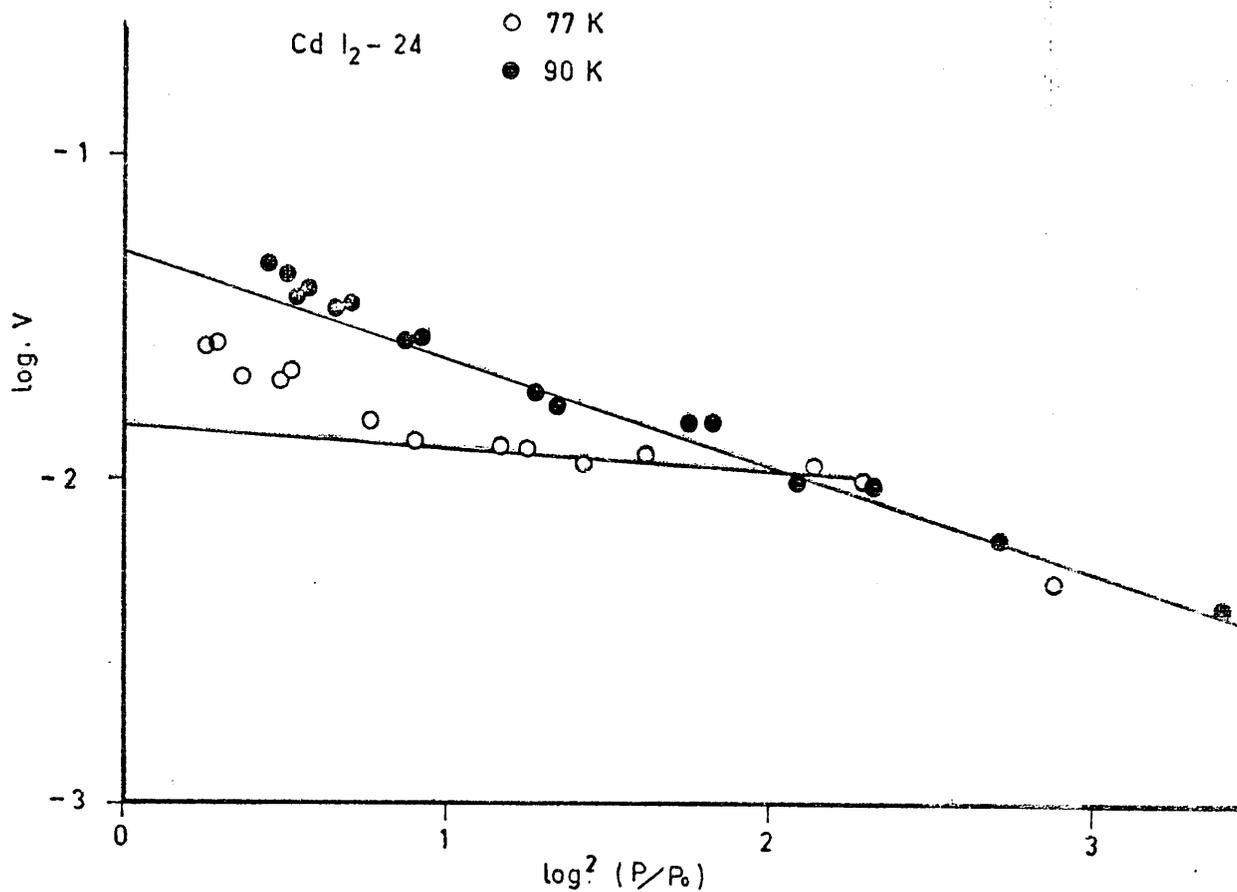


FIGURA 4.16.- Método D-R aplicado a las isothermas de adsorción de Ar a 77 y 90 K (CdI<sub>2</sub>-24).

TABLA 4.2

VALORES DE  $V_m(\text{ml. g}^{-1})$  DE LAS MUESTRAS DE  $\text{CdCl}_2$  (ADSORCION DE  $\text{N}_2$  A 77 Y 90K)

Muestra	B.E.T.		D-R		Punto de cruce
	77K	90K	77K	90K	
$\text{CdCl}_2$ -5	0'87	0'58	1'10	0'84	-
$\text{CdCl}_2$ -20	0'79	0'79	0'86	1'07	0'87
$\text{CdCl}_2$ -40	0'66	0'73	0'87	1'02	0'72
$\text{CdCl}_2$ -140	0'55	0'63	0'76	0'87	0'57

TABLA 4.3

VALORES DE  $V_m(\text{ml. g}^{-1})$  EN LAS MUESTRAS DE  $\text{CdCl}_2$  (ADSORCION DE ARGON A 77 Y 90K)

Muestra	B.E.T		D-R		Punto de cruce
	77K	90K	77K	90K	
$\text{CdCl}_2$ -20	0'82	0'83	1'10	1'17	0'94
$\text{CdCl}_2$ -40	0'74	0'89	0'94	1'15	0'84

TABLA 4.4

VALORES DE  $V_m(\text{ml. g}^{-1})$  EN LAS MUESTRAS DE  $\text{CdBr}_2$  (ADSORCION DE  $\text{N}_2$  A 77 Y 90K )

Muestra	B. E. T.		D-R		Punto de cruce
	77K	90K	77K	90K	
$\text{CdBr}_2$ -5	0'32	0'30	0'42	0'39	0'39
$\text{CdBr}_2$ -20	0'25	0'29	0'32	0'37	0'23
$\text{CdBr}_2$ -40	0'24	0'25	0'30	0'33	0'26
$\text{CdBr}_2$ -80	0'18	0'23	0'24	0'30	0'18
$\text{CdBr}_2$ -S	0'04	0'04	0'05	0'05	0'04

TABLA 4.5

VALORES DE  $V_m(\text{ml. g}^{-1})$  EN LAS MUESTRAS DE  $\text{CdBr}_2$  (ADSORCION DE ARGON A 77 Y 90K)

Muestra	B. E. T.		D-R		Punto de cruce
	77K	90K	77K	90K	
$\text{CdBr}_2$ -20	0'24	0'27	0'28	0'36	0'26
$\text{CdBr}_2$ -40	0'25	0'26	0'30	0'35	0'25
$\text{CdBr}_2$ -S	0'04	0'04	0'05	0'04	0'04

TABLA 4.6

VALORES DE  $V_m(\text{ml. g}^{-1})$  EN LAS MUESTRAS DE  $\text{CdI}_2$  (ADSORCION DE  $\text{N}_2$  A 77 Y 90K)

Muestra	B.E.T.		D-R	
	77K	90K	77K	90K
$\text{CdI}_2$ -8	0'09	0'34	0'05	0'13
$\text{CdI}_2$ -24	0'07	0'27	0'07	0'15
$\text{CdI}_2$ -40	0'06	0'24	0'08	0'17

TABLA 4.7

VALORES DE  $V_m(\text{ml. g}^{-1})$  PARA LA ADSORCION DE Ar y  $\text{CO}_2$  SOBRE  $\text{CdI}_2 - 24$

Adsorbato	T(K)	B.E.T.	D-R
Ar	77	0'02	0'02
Ar	90	0'04	0'05
$\text{CO}_2$	195	0'03	0'03

TABLA 4.8

VALORES DE  $V_m(\text{ml. g}^{-1})$  PARA LA ADSORCION DE  $\text{N}_2$  SOBRE  $\text{CuCl}_2$

T(K)	B.E.T.	D-R	Punto de cruce
77	1'69	2'05	1'64
90	1'90	2'51	

Los valores de la constante "C" de la ecuación de B. E. T. y "D" de la ecuación de D-R, obtenidos al aplicar estos métodos a las correspondientes isotermas de adsorción, se exponen en las Tablas: 4.9 (muestras de  $\text{CdCl}_2$ ), 4.10 (muestras de  $\text{CdBr}_2$ ), 4.11 (muestras de  $\text{CdI}_2$ ) y 4.12 (muestras de  $\text{CuCl}_2$ -5).

En la Tabla 4.13 se exponen los valores de  $V_m$  obtenidos al aplicar estos tres métodos a las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  de la muestra  $\text{CdCl}_2$ -X y en la Tabla 4.14 sus correspondientes valores de "C" y "D". Con estos valores de  $V_m$  y sustituyendo en la ecuación

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

se obtienen los valores de la superficie específica (42) de cada una de las muestras expuestas en las tablas sucesivas.

#### D. Método "t" de Lippens y De Boer

Una de las limitaciones de la ecuación de B. E. T. es que no puede ser utilizada para estimar, por separado, la superficie correspondiente a la zona de meso y microporos; sin embargo, el método "t" de Lippens y de Boer (76)(77), puede detectar la presencia de microporos, y ser utilizado para calcular el área de los mesoporos.

Fue Shull (78) quien comprobó por primera vez que en la adsorción de  $\text{N}_2$  la región de la multicapa puede describirse por una sola curva si se representa el número de capas estadísticas  $n$  ( $n = \frac{V}{V_m}$ ), en vez de la cantidad de gas adsorbido, en función de la presión relativa de equilibrio. Al utilizar esta relación empírica, Shull desarrolló una curva, en la que se representaba el espesor estadístico,  $t$ , de la capa de nitrógeno como una función de la presión relativa. Más tarde Cranston e Inkley (79), Pierce (80)

TABLA 4.9

VALORES DE LOS PARAMETROS C(B.E.T.) Y D(D-R) PARA LAS MUESTRAS DE CdCl<sub>2</sub> (ADSORCION DE N<sub>2</sub> Y Ar A 77 Y 90K)

Muestra	Nitrógeno				Argon			
	C		D		C		D	
	77K	90K	77K	90K	77K	90K	77K	90K
CdCl <sub>2</sub> -5	92	44	0'10	0'18	-	-	-	-
CdCl <sub>2</sub> -20	53	36	0'10	0'16	145	66	0'09	0'18
CdCl <sub>2</sub> -40	91	35	0'11	0'19	51	24	0'08	0'21
CdCl <sub>2</sub> -140	97	36	0'11	0'19	-	-	-	-

TABLA 4.10

VALORES DE LOS PARAMETROS C(B.E.T.) Y D(D-R) PARA LAS MUESTRAS DE  $\text{CdBr}_2$  (ADSORCION DE  $\text{N}_2$  Y Ar A 77 Y 90K)

Muestra	Nitrógeno				Argon			
	C		D		C		D	
	77K	90K	77K	90K	77K	90K	77K	90K
$\text{CdBr}_2$ -5	72	52	0'12	0'13	-	-	-	-
$\text{CdBr}_2$ -20	75	34	0'10	0'17	89	44	0'08	0'16
$\text{CdBr}_2$ -40	84	45	0'08	0'14	103	57	0'08	0'14
$\text{CdBr}_2$ -80	73	26	0'12	0'17	-	-	-	-
$\text{CdBr}_2$ -S	79	40	0'14	0'19	162	75	0'08	0'15

TABLA 4.11

VALORES DE LOS PARAMETROS C(B.E.T.) Y D(D-R) PARA LAS MUESTRAS DE  $\text{CdI}_2$  (ADSORCION DE  $\text{N}_2$ , Ar Y  $\text{CO}_2$ )

Muestra	Nitrógeno				Argon				$\text{CO}_2$	
	C		D		C		D		C	D
	77K	90K	77K	90K	77K	90K	77K	90K	195K	195K
$\text{CdI}_2$ -8	4	2	0'23	0'26	-	-	-	-	-	-
$\text{CdI}_2$ -24	7	3	0'30	0'31	23	10	0'09	0'35	2	0'49
$\text{CdI}_2$ -40	7	4	0'36	0'34	-	-	-	-	-	-

TABLA 4.12

VALORES DE LOS PARAMETROS C(B.E.T.) Y D(D-R) EN EL  $\text{CuCl}_2$   
(ADSORCION DE  $\text{N}_2$ )

T(°K)	C	D
77	106	0'04
90	45	0'15

TABLA 4.13

VALORES DE  $V_m(\text{ml. g}^{-1})$  EN LA MUESTRA  $\text{CdCl}_2 \cdot X$  (ADSORCION DE  $\text{N}_2$ )  
A 77'7, 83'3, 90'1 Y 93'5)

Temperatura de adsorción	B.E.T.	D-R	Punto de cruce
77'7	0'60	0'75	0'66
83'3	0'64	0'85	
90'1	0'62	0'78	
93'5	0'59	0'67	

TABLA 4.14

VALORES DE LOS PARAMETROS C(B.E.T.) Y D(D-R) PARA LA MUESTRA  $\text{CdCl}_2 \cdot X$  (ADSORCION DE  $\text{N}_2$ )

Temperatura de adsorción	C	D
77'7	72	0'10
83'3	43	0'15
90'1	45	0'13
93'5	37	0'12

y Lippens y de Boer (81) publicaron los datos correspondientes a curvas "n" o "t" standards para la adsorción de  $N_2$ , siendo algo diferentes unas de otras (82). La relación entre  $n = \frac{V_a}{V_m}$  y t viene dada por la expresión  $t = 3154 \cdot n (\text{Å})$ .

Para el cálculo de los valores de  $t$  se supone que las capas adsorbidas tienen la misma densidad que el líquido capilar condensado, que en nuestro caso es la del nitrógeno líquido.

Los correspondientes valores de "t" se pueden calcular a partir de la expresión (81):

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

siendo:

X = volumen adsorbido de adsorbato líquido en ml

S = superficie específica del adsorbente en  $m^2 \cdot g^{-1}$

M = peso molecular del adsorbato

$V_e$  = volumen específico del adsorbato en  $ml \cdot g^{-1}$

$V_a$  = volumen adsorbido, expresado en  $ml \cdot g^{-1}$  en C.N.P.T.

Al particularizar esta expresión al caso en que el adsorbato sea el  $N_2$ , esta expresión quedará como (81)

$$t = 15147 \cdot \left( \frac{V_a}{S} \right) \text{ Å}$$

Como valor de superficie específica, S, se utiliza el obtenido al aplicar a la isoterma standard de nitrógeno de la sustancia patrón el método B.E.T., ya que éste da valores muy aceptables cuando se trabaja con sólidos no porosos.

La cantidad de gas adsorbido (en C.N.P.T.) por gramo de adsorbente que se obtiene experimentalmente en función de  $P/P_0$ , se representa ahora frente a los correspondientes valores de  $t$ . Cuando el adsorbente es

un material no poroso, en la mencionada representación gráfica se obtiene una línea recta que pasa por el origen y de cuya pendiente ( $\frac{S}{15147}$ ) se puede obtener el valor de la superficie específica de la muestra. En la práctica, este tipo de representación generalmente no es una línea totalmente recta, sino que presenta ciertos cambios de pendiente, que indican el grado de desviación que existe entre el comportamiento de la sustancia patrón no porosa y la que se quiere estudiar.

Por tanto, el primer problema a la hora de utilizar el método "t" será la elección de la isoterma patrón o standard, ya que de este hecho dependerá en gran medida la veracidad de los resultados obtenidos. Una propiedad que debe de cumplir la isoterma standard es que haya sido determinada en una sustancia no porosa, químicamente similar a las sustancias objeto de estudio (83)(84); otra condición que debe cumplir esta isoterma standard es que el valor de la constante "C" obtenido al aplicar la ecuación B.E.T., sea del mismo orden que el correspondiente a las isotermas que se quieren comparar con ella (85)(86). Esta última condición, según algunos investigadores (87) no es necesaria, considerándose indispensable la no porosidad y la semejanza en la naturaleza de la muestra patrón con la muestra a estudiar.

En el presente trabajo, debido al hecho de que no existe en la bibliografía una isoterma standard que se adapte totalmente a nuestros adsorbentes, ha sido necesario tomar como muestra patrón la del  $\text{CdBr}_2$ -sublimado, ya que su isoterma de  $\text{N}_2$  a 77 K es la que más se asemeja a la teórica isoterma universal. También se han comparado los resultados obtenidos al utilizar como patrón la mencionada isoterma y la correspondiente isoterma universal de Lippens y de Boer (81), con lo cual se puede obtener una mayor información, ya que ambos resultados se complementan entre sí.

La utilización del método "t", además de proporcionar buenos resultados en el cálculo de la superficie específica de los adsorbentes, ayuda a conocer otras características superficiales como pueden ser, porosidad, homogeneidad superficial, etc., dando una amplia información acerca del

modo en que tiene lugar el proceso de adsorción en un amplio intervalo de presiones relativas ( $0.08 < P/P_0 < 0.9$ ).

Al representar gráficamente  $n (= \frac{V}{V_m})$  frente a  $P/P_0$  para cada muestra se obtiene su correspondiente curva  $n$ ; las curvas  $n$  obtenidas para nuestras muestras se exponen en las figuras 4.17 (muestras  $\text{CdCl}_2$ ), 4.18 (muestras  $\text{CdBr}_2$ ), 4.19 (muestras  $\text{CdI}_2$ ) y 4.20 (muestras  $\text{CuCl}_2$ ). Para todas estas curvas el  $V_m$  utilizado ha sido el obtenido al aplicar el método de B. E. T. a las isothermas correspondientes; en cada gráfica se han representado también las curvas  $n$  de las dos isothermas standard utilizadas (la de Lippens y de Boer, y la obtenida al adsorber  $\text{N}_2$  sobre  $\text{CdBr}_2\text{-S}$  a 77K).

En la Tabla 4.15, se indican los valores de  $t$  (espesor estadístico de la capa adsorbida) obtenidos de la isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  sobre  $\text{CdBr}_2\text{-S}$ , siendo ésta una de las isothermas patrón utilizadas.

Las representaciones gráficas obtenidas al aplicar el método "II" tomando como patrón los valores de  $t$  correspondientes a la isoterma universal de Lippens y de Boer, se exponen en las Figuras: 4.21 (muestras de  $\text{CdCl}_2$ ), 4.22 (muestras de  $\text{CdBr}_2$ ), 4.23 (muestras de  $\text{CdI}_2$ ) y 4.24 (muestra de  $\text{CuCl}_2$ ). Cuando se toma como isoterma universal la correspondiente a la adsorción de  $\text{N}_2$  sobre la muestra  $\text{CdBr}_2\text{-S}$  a la temperatura de 77 K, las representaciones gráficas obtenidas se exponen en las Figuras: 4.25 (muestras de  $\text{CdCl}_2$ ), 4.26 (muestras de  $\text{CdBr}_2$ ), 4.27 (muestras de  $\text{CdI}_2$ ) y 4.28 (muestra de  $\text{CuCl}_2$ ).

#### E. Método "α" de Sing

Este método presenta una gran analogía con el método  $t$ , variando tan solo en que en vez de representar  $n = \frac{V_a}{V_m}$  frente a  $P/P_0$ , como se hace en el caso del método  $t$  para obtener la curva  $n$  en el método  $\alpha$  se representa  $\frac{V}{V_s}$  frente a  $P/P_0$ , obteniéndose la llamada curva  $\alpha$ . La fracción  $\frac{V}{V_s}$

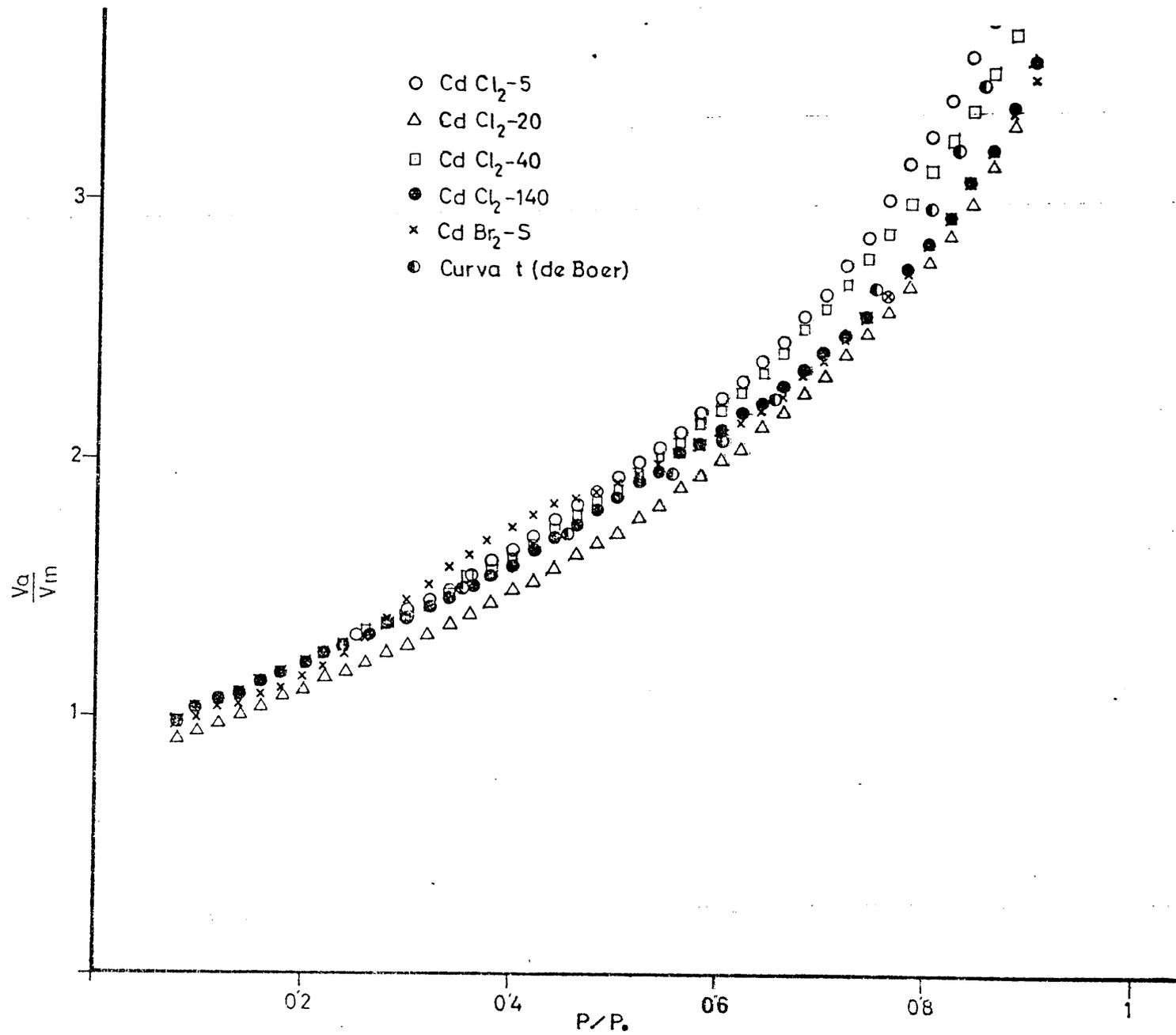


FIGURA 4. 17.- Curvas n ( $n = \frac{V_a}{V_m}$ ) (standards y muestras CdCl<sub>2</sub>)

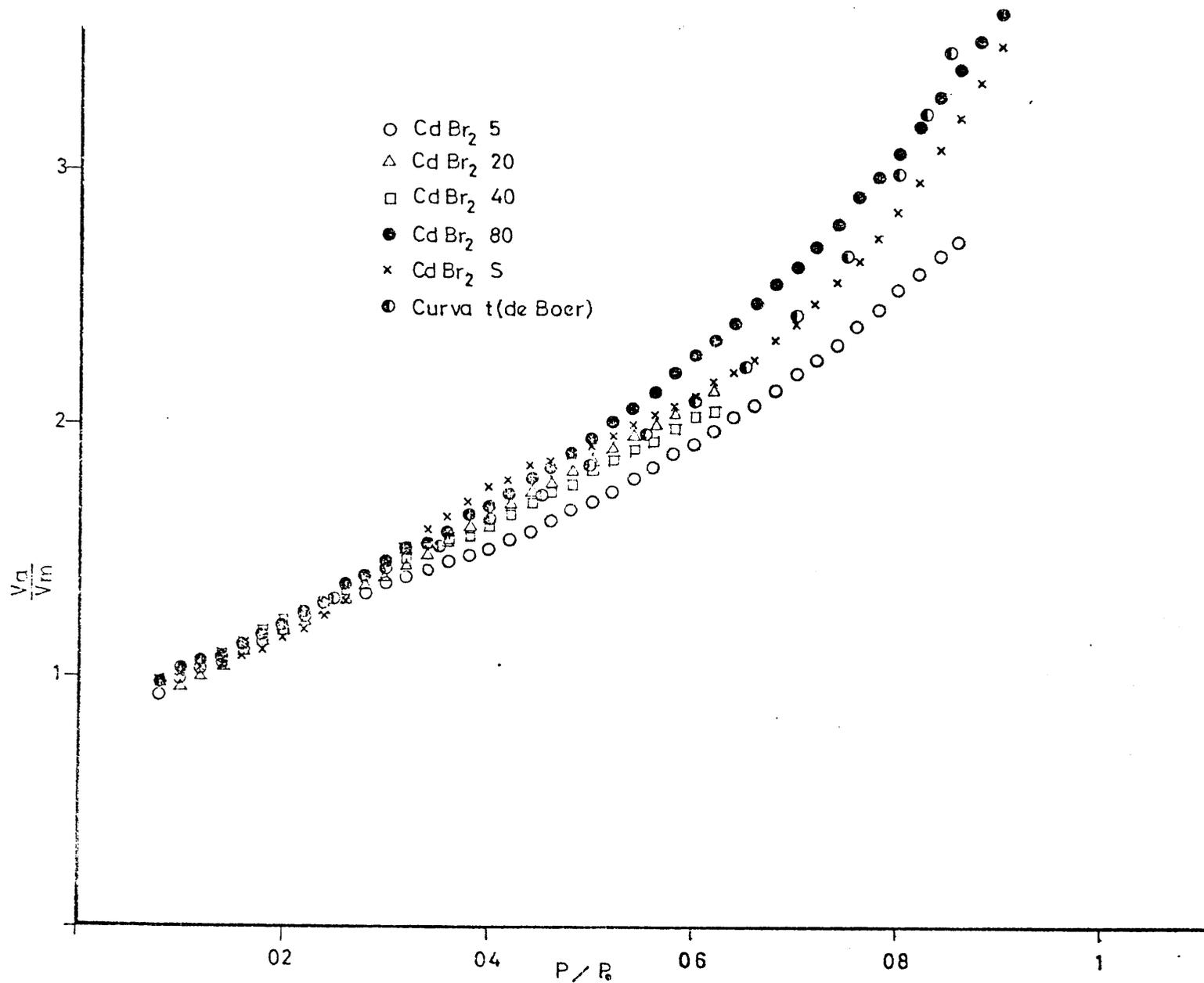


FIGURA 4.18. - Curvas  $n$  ( $n = \frac{V_a}{V_m}$ ) (Standards y muestras CdBr<sub>2</sub>).

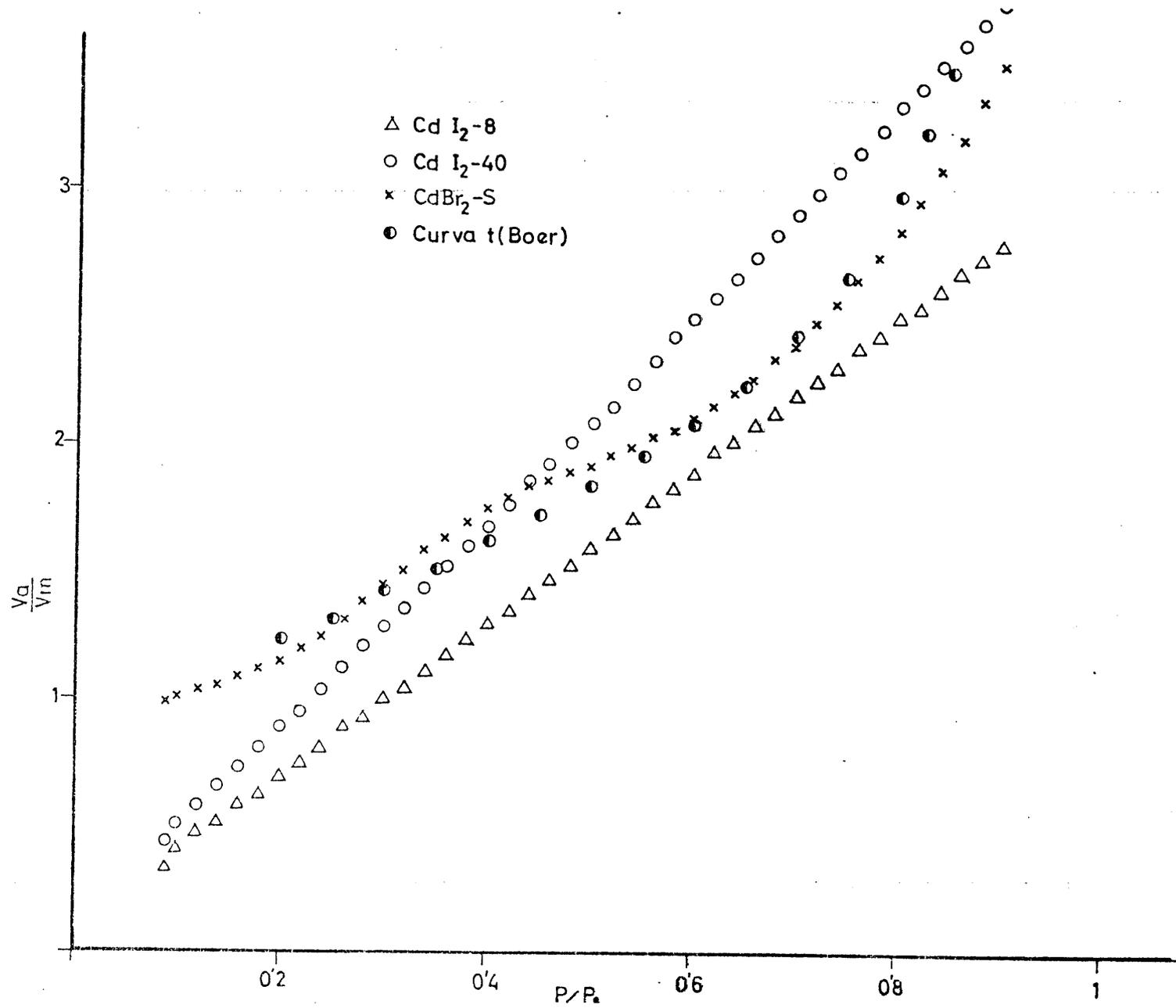


FIGURA 4.19. - Curvas  $n$  ( $n = \frac{V_a}{V_m}$ ) (standards y muestras CdI<sub>2</sub>).

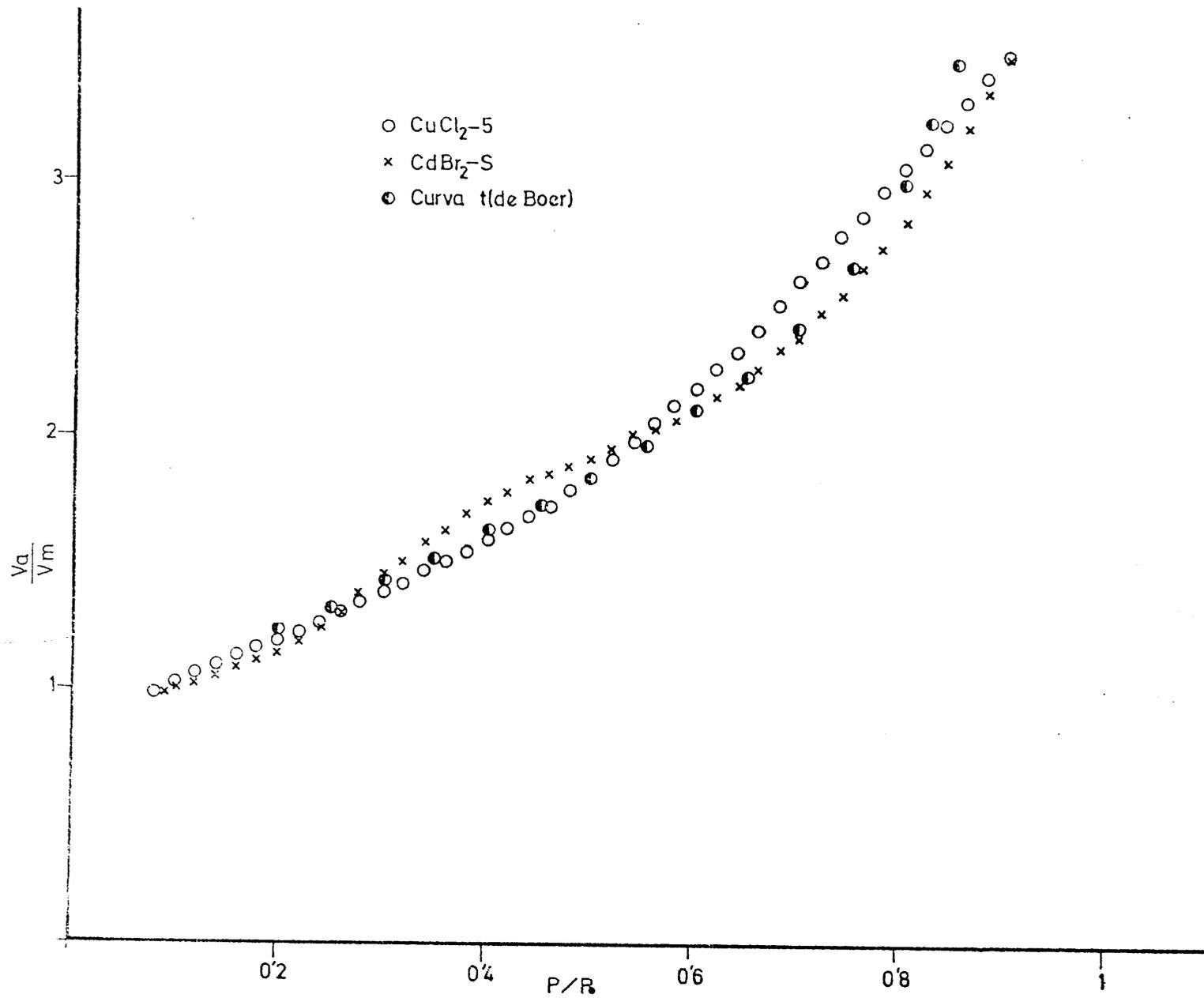


FIGURA 4.20.- Curvas n ( $n = \frac{V_a}{V_m}$ ) (standards y  $\text{CuCl}_2-5$ ).

TABLA 4.15

DATOS OBTENIDOS DE LA ISOTERMA DE ADSORCION  
DE NITROGENO A 77 K SOBRE  $\text{CdBr}_2\text{-S}$  (Standard).

$\frac{P}{P_0}$	Vads. (ml. g <sup>-1</sup> )	$\frac{V}{V_m}$	$\alpha = \frac{V}{V_0^{14}}$	t(Å)
0'08	0'039	0'98	0'56	3'55
0'10	0'040	1'00	0'58	3'64
0'12	0'041	1'03	0'59	3'73
0'14	0'042	1'05	0'60	3'82
0'16	0'043	1'08	0'62	3'93
0'18	0'044	1'11	0'64	4'05
0'20	0'046	1'15	0'66	4'19
0'22	0'047	1'19	0'68	4'32
0'24	0'049	1'24	0'72	4'52
0'26	0'052	1'30	0'75	4'73
0'28	0'055	1'38	0'79	5'01
0'30	0'057	1'44	0'83	5'23
0'32	0'060	1'50	0'86	5'47
0'34	0'063	1'58	0'91	5'74
0'36	0'065	1'63	0'94	5'93
0'38	0'067	1'69	0'97	6'14
0'40	0'069	1'74	1'00	6'32
0'42	0'071	1'78	1'02	6'47
0'44	0'073	1'83	1'05	6'64
0'46	0'074	1'85	1'06	6'73
0'48	0'075	1'88	1'08	6'84
0'50	0'076	1'91	1'10	6'96
0'52	0'078	1'95	1'12	7'10
0'54	0'079	1'99	1'14	7'23
0'56	0'081	2'03	1'17	7'37
0'58	0'082	2'06	1'19	7'51
0'60	0'084	2'11	1'22	7'69
0'62	0'086	2'15	1'24	7'83
0'64	0'088	2'20	1'27	8'01
0'66	0'090	2'25	1'29	8'19
0'68	0'093	2'33	1'34	8'46
0'70	0'095	2'39	1'37	8'69
0'72	0'098	2'47	1'42	8'98
0'74	0'102	2'55	1'47	9'28
0'76	0'105	2'64	1'52	9'60
0'78	0'109	2'73	1'57	9'92
0'80	0'113	2'83	1'63	10'28
0'82	0'118	2'95	1'70	10'74
0'84	0'123	3'08	1'77	11'19
0'86	0'128	3'20	1'84	11'65
0'88	0'133	3'34	1'92	12'15
0'90	0'139	3'48	2'00	12'65

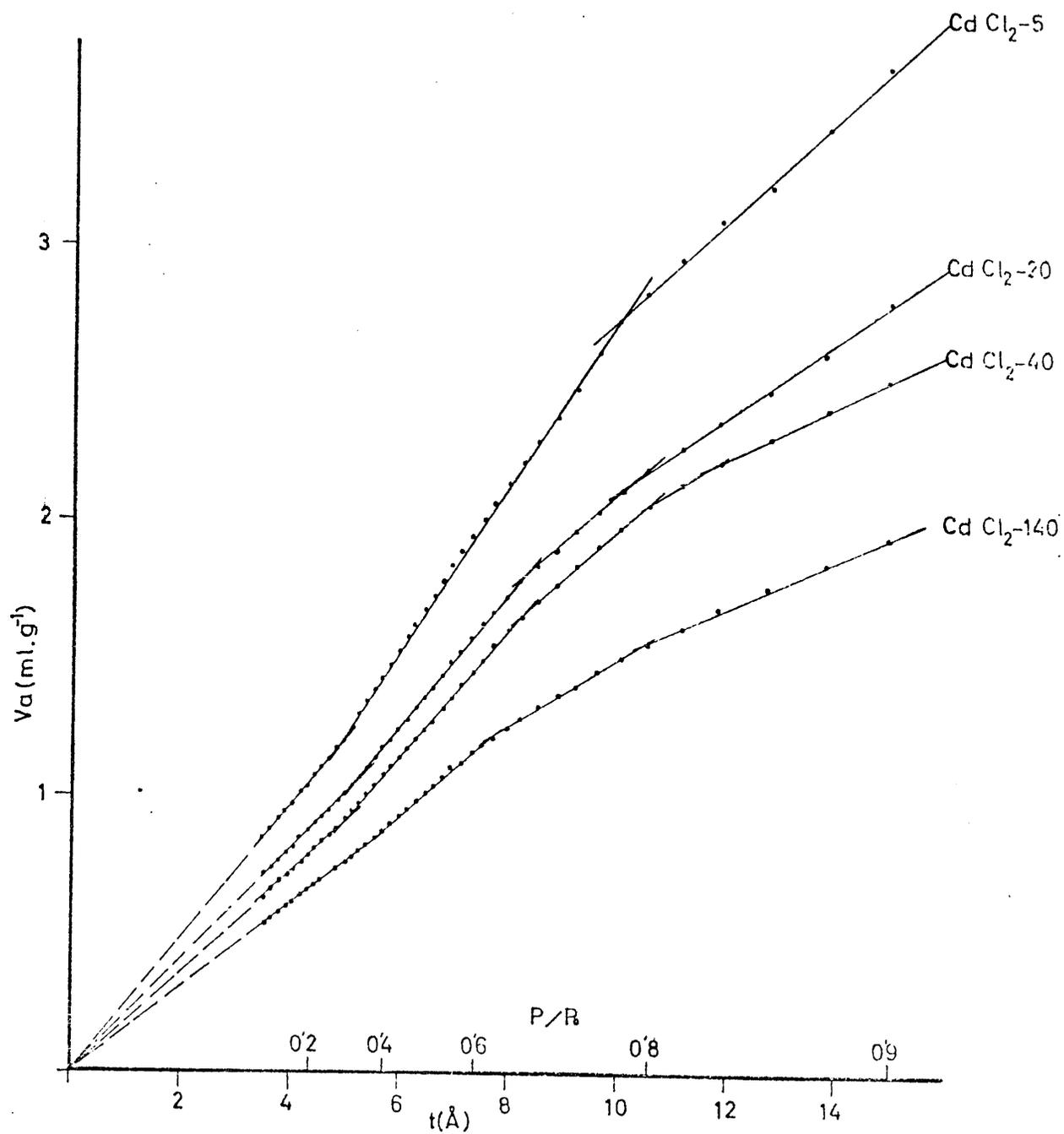


FIGURA 4.21. - Método  $t$  aplicado a las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K sobre las muestras de  $\text{CdCl}_2$  ( $t$  - De Boer).

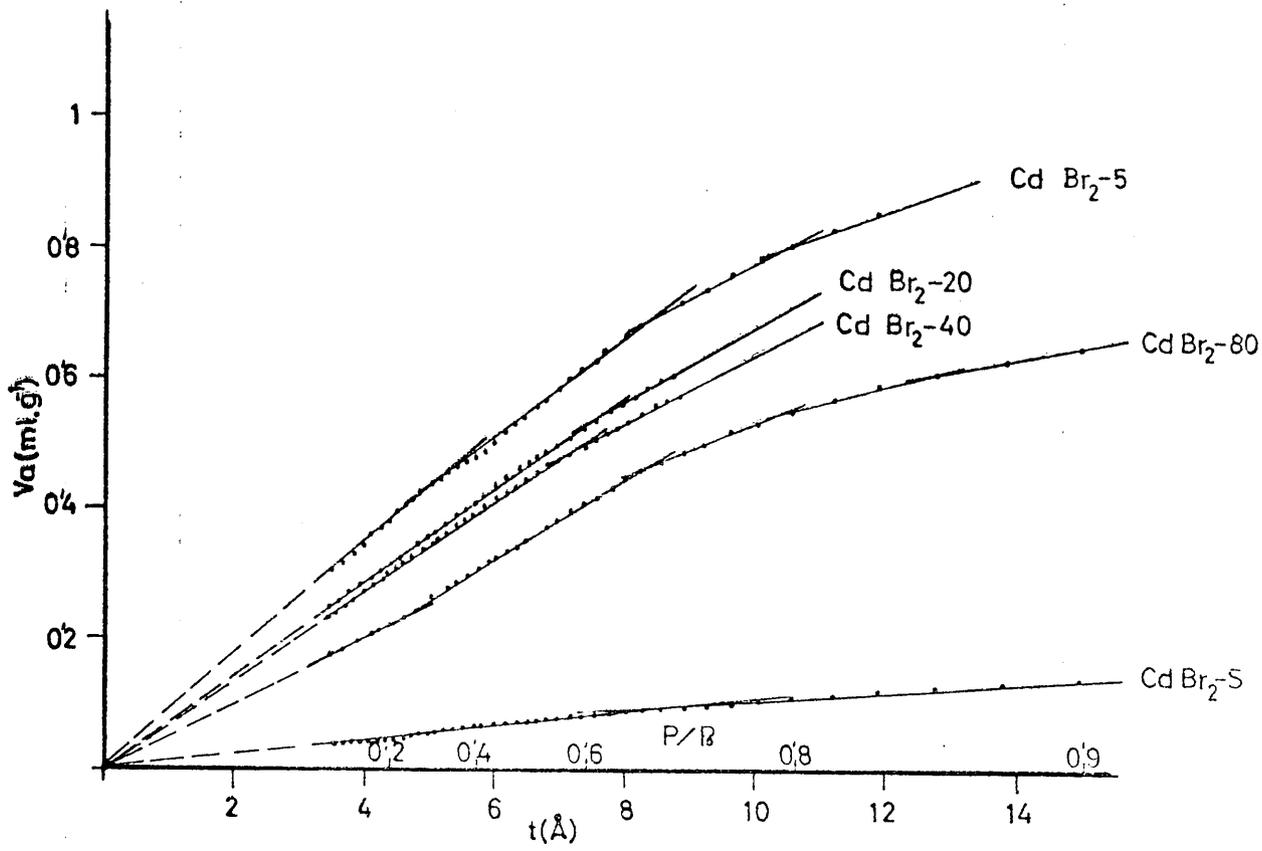


FIGURA 4.22. - Método  $t$  aplicado a las isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K sobre las muestras de  $CdBr_2$  ( $t$ -De Boer).

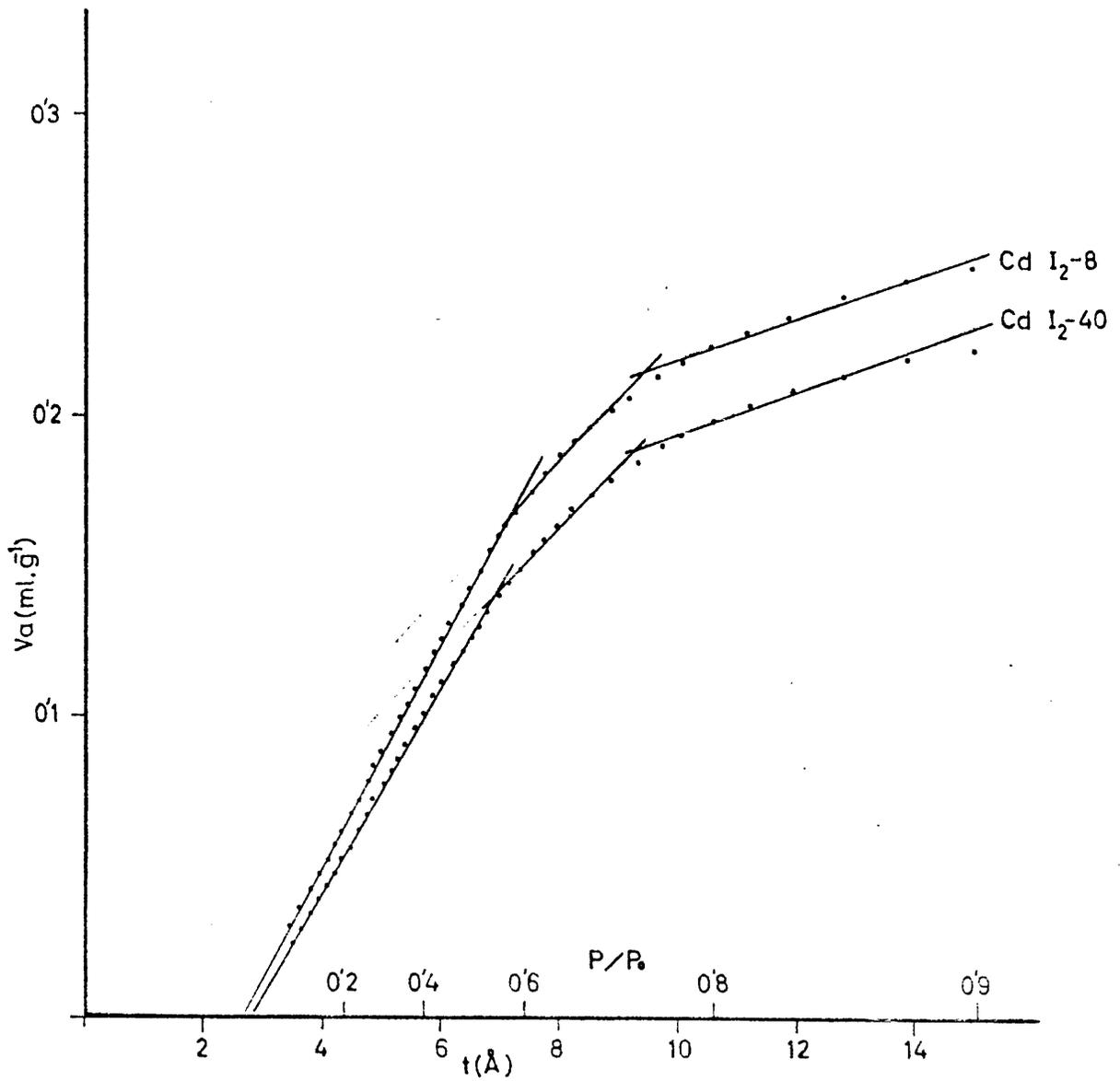


FIGURA 4.23.- Método  $t$  aplicado a las isoterms de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K sobre las muestras de  $\text{CdI}_2$  ( $t$  - De Bour).

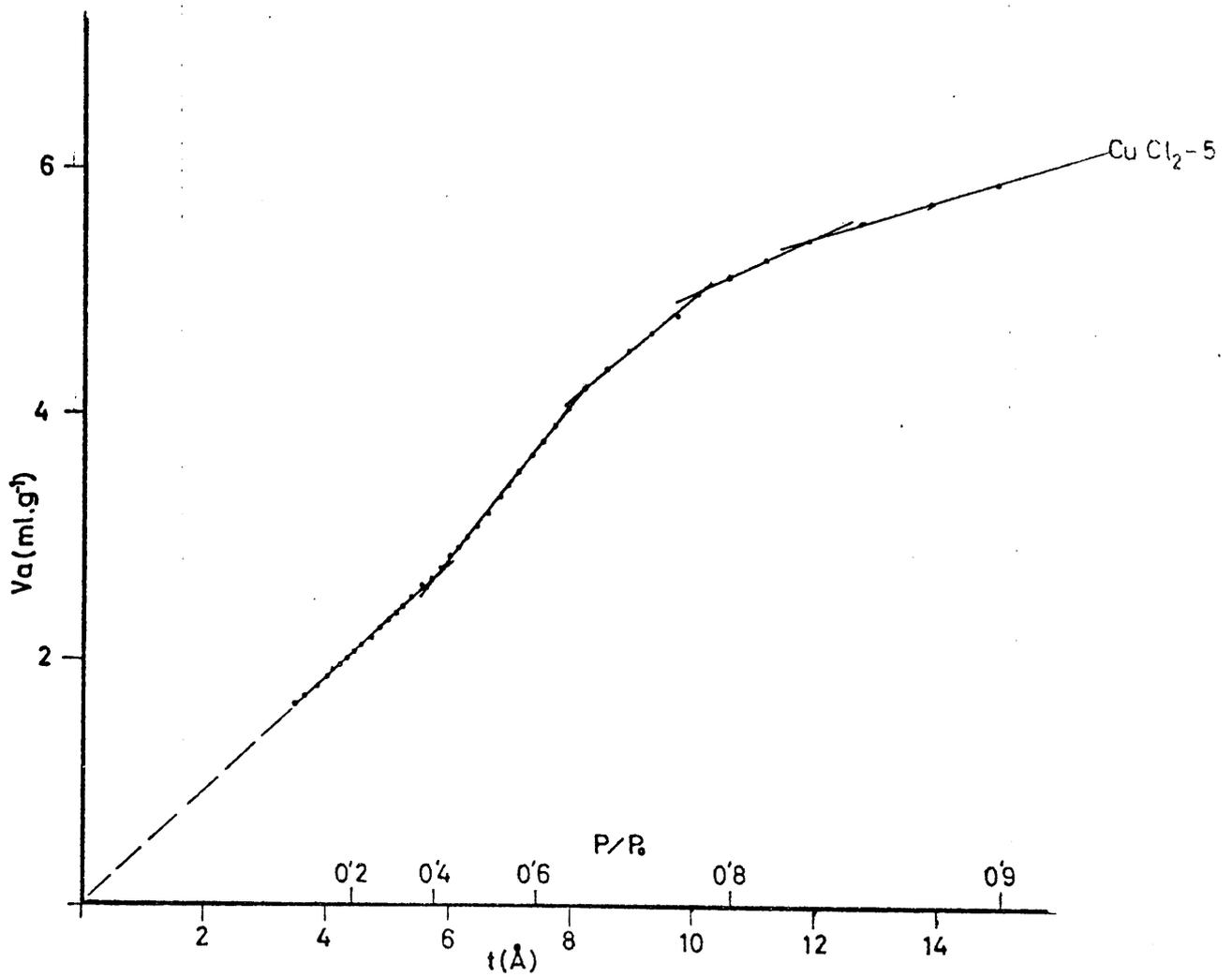


FIGURA 4.24. - Método  $t$  aplicado a las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K sobre  $CuCl_2 \cdot 5H_2O$  ( $t$  - De Boer).

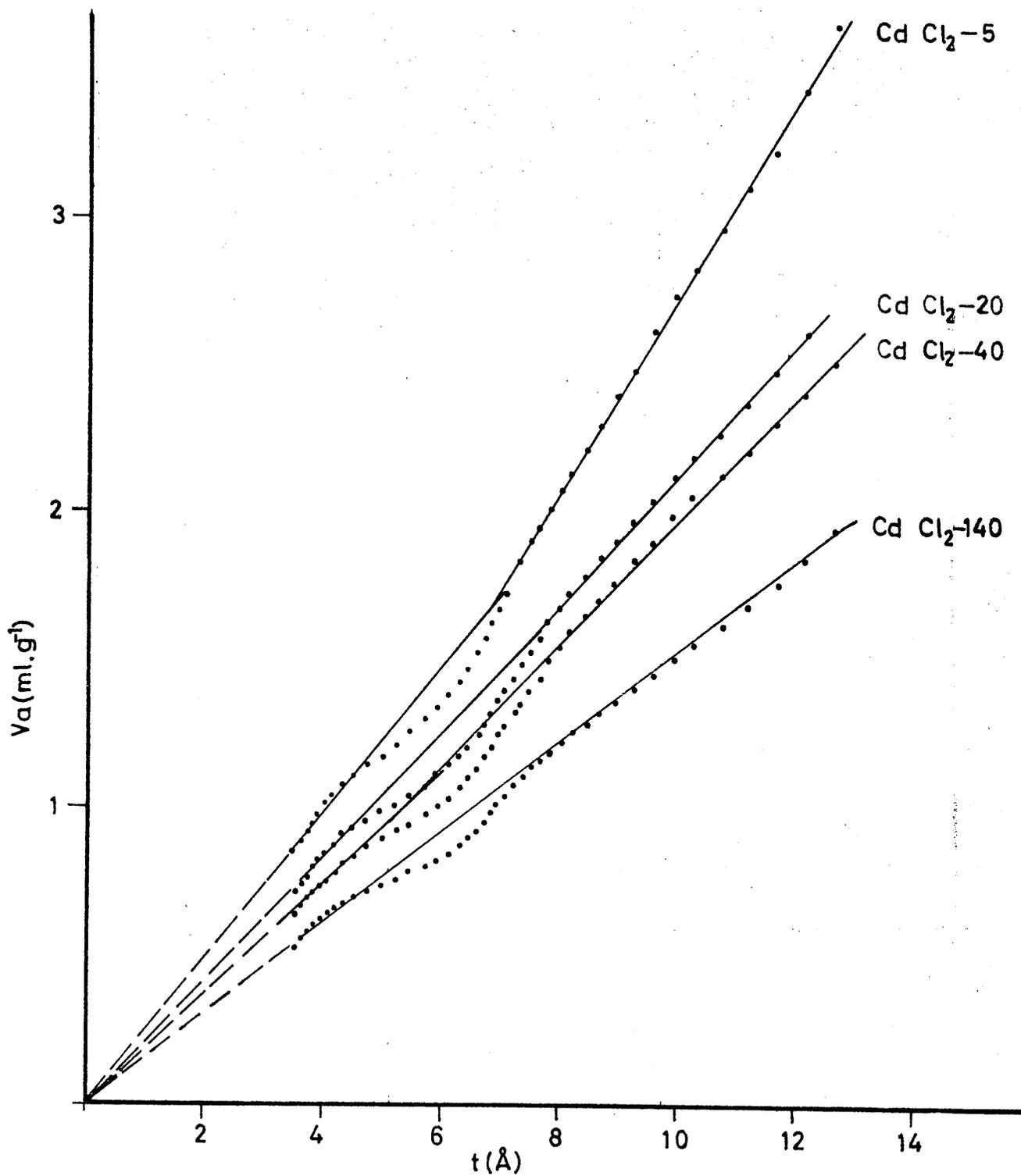


FIGURA 4.25.- Método  $t$  aplicado a las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K sobre las muestras de  $\text{CdCl}_2$  ( $t$  -  $\text{CdBr}_2$ -S).

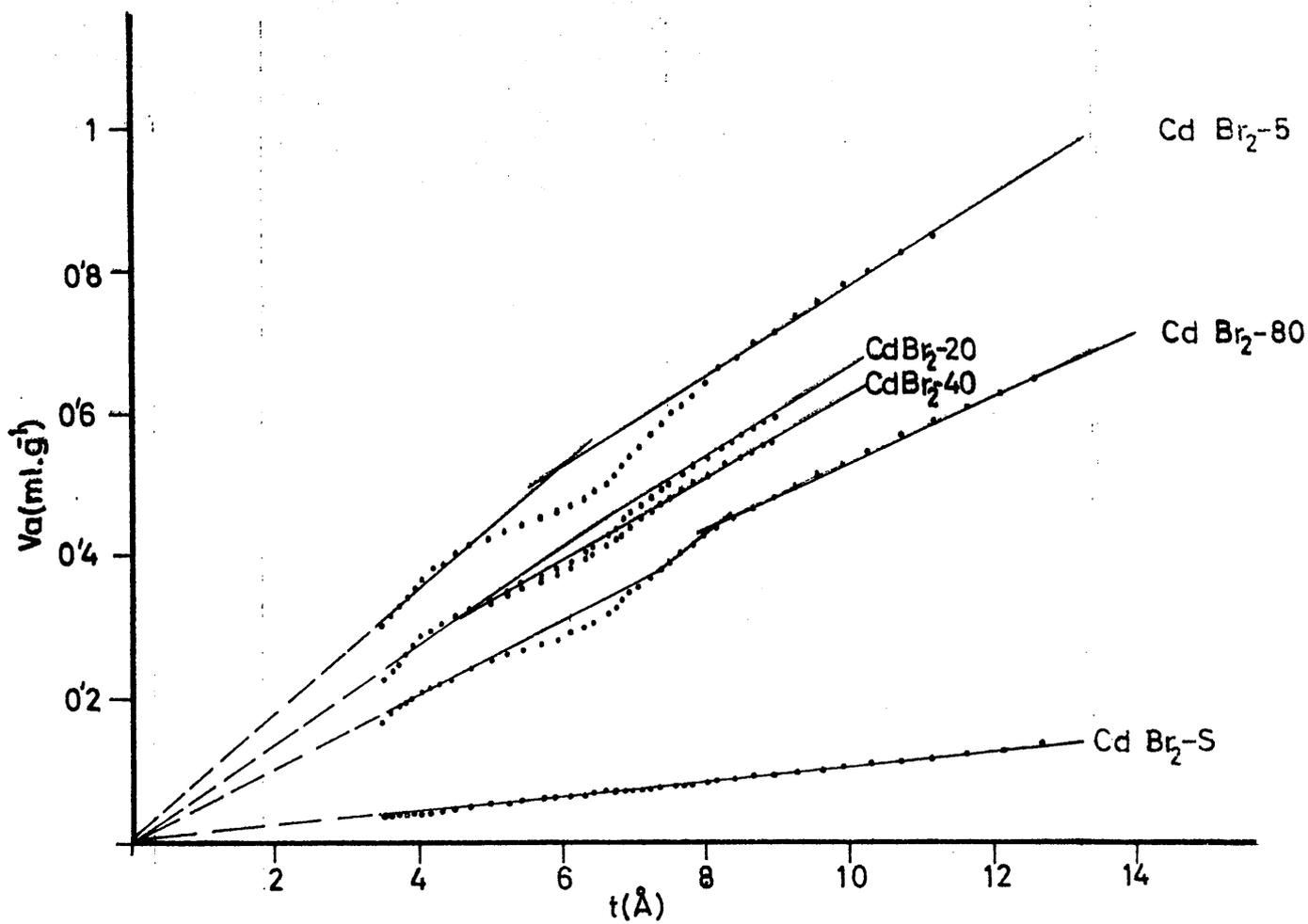


FIGURA 4.26.- Método  $t$  aplicado a las isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K sobre las muestras de  $CdBr_2$  ( $t$  -  $CdBr_2$ -S).

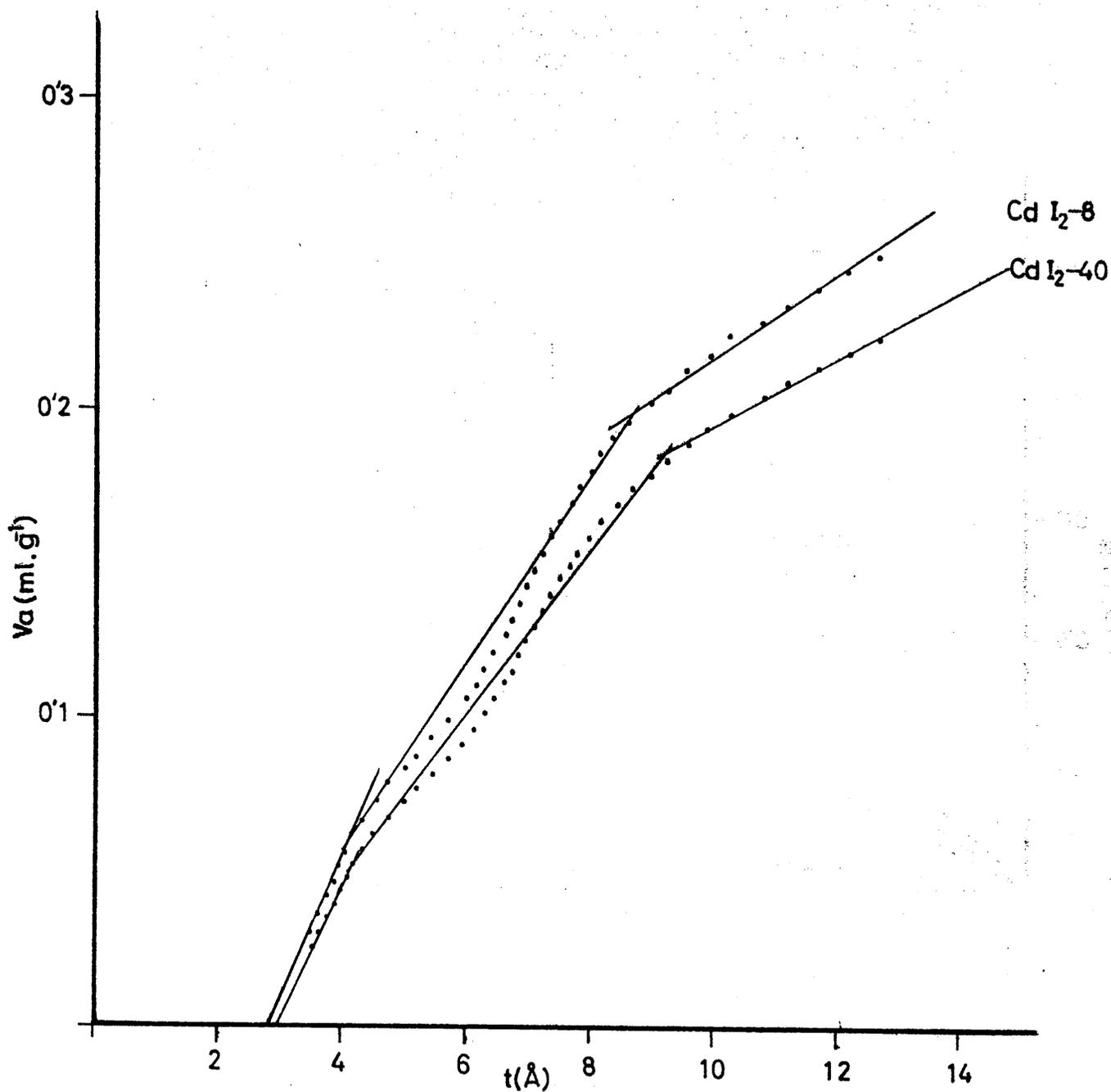


FIGURA 4.27.- Método  $t$  aplicado a las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K sobre las muestras  $\text{CdI}_2$  ( $t$  -  $\text{CdBr}_2$ -S).

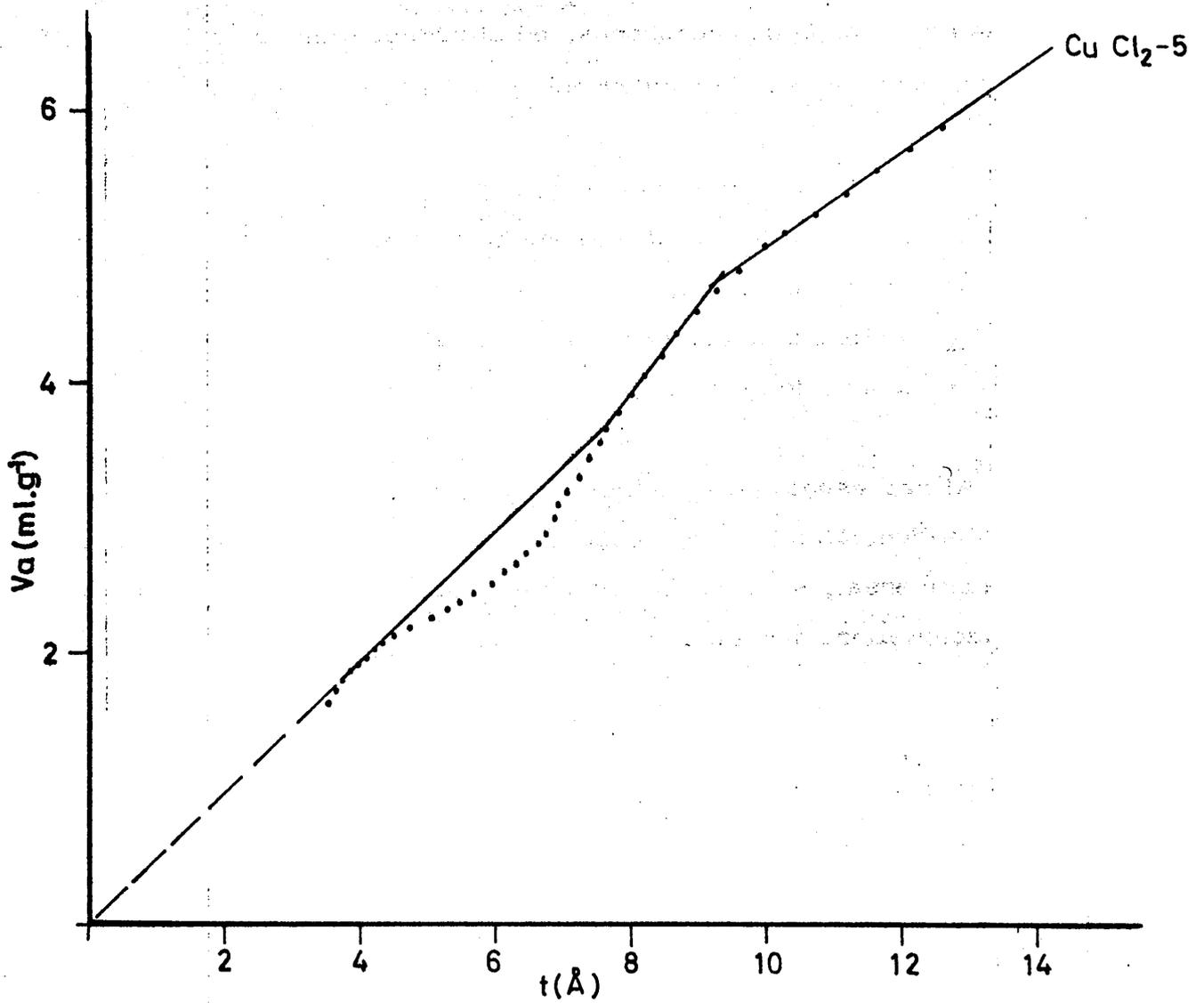


FIGURA 4.28.- Método  $t$  aplicado a las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K sobre la muestra  $CuCl_2$  ( $t - CdBr_2-S$ ).

es designada por Sing (88)(89) como  $\alpha_s$ , seleccionando en la práctica para el subíndice  $s$  el valor de 0.14, de modo que  $\alpha_{0.14} = \frac{V}{V_{0.14}}$ , siendo  $V_{0.14}$  el volumen de gas adsorbido cuando la presión de equilibrio es  $P/P_0 = 0.14$ . La razón por la que Sing elige este volumen es como consecuencia de que en el proceso de adsorción de  $N_2$  a 77 K, a la presión relativa  $P/P_0 = 0.14$  el proceso de llenado de microporos, en el supuesto de que existan, está ya terminado, mientras que la condensación capilar aún no ha comenzado.

La curva  $\alpha$  se utiliza del mismo modo que la curva  $t$ , aunque a diferencia de ésta se construye utilizando directamente los valores de los diferentes parámetros procedentes de la isoterma experimental; por lo tanto, la curva  $\alpha$  no viene afectada por ningún tipo de error, que pueda introducir un determinado método de cálculo.

Al representar los valores de volumen adsorbido en las diferentes muestras en función de los correspondientes valores de  $\alpha$  obtenidos de la isoterma universal, se debería de obtener, teóricamente, una línea recta, cuya ecuación puede ser escrita en la forma

$$V = b_s \alpha_s$$

Si la línea es totalmente recta, indicaría que en el proceso de adsorción la muestra en estudio tiene igual comportamiento que la muestra patrón. Generalmente, en este tipo de representaciones se pueden observar ciertas desviaciones de la línea recta teórica, proporcionando, como se verá en el próximo capítulo, una valiosa información acerca de la naturaleza del adsorbente y proceso de adsorción.

Al utilizar este método se puede obtener también la superficie específica de las muestras, basándose en el hecho de que la pendiente de la línea recta correspondiente a la sustancia patrón guarda con la superficie específica de esta sustancia (calculada siguiendo un método apropiado) la misma proporción que los correspondientes valores de las muestras en estudio. Lógicamente, el cálculo de la superficie específica mediante la utiliza-

ción de este método, viene afectado del mismo error cometido en el cálculo de la superficie específica de la sustancia patrón.

En la Tabla 4.15 se incluyeron los valores de  $\alpha$  obtenidos para la adsorción de  $N_2$  sobre el  $CdBr_2-S$ ; esta isoterma ha sido la utilizada en el presente trabajo como isoterma universal.

Las curvas  $\alpha$  obtenidas para las diferentes muestras se exponen en las Figuras: 4.29 (muestras de  $CdCl_2$ ), 4.30 (muestras de  $CdBr_2$ ), 4.31 (muestras de  $CdI_2$ ) y 4.32 (muestras de  $CuCl_2$ ). En todas ellas, se ha representado la curva  $\alpha$  correspondiente a nuestra isoterma standard.

Al aplicar el método  $\alpha$  a las diferentes isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K se han obtenido las representaciones gráficas que se exponen en las Figuras: 4.33 (muestras de  $CdCl_2$ ), 4.34 (muestras de  $CdBr_2$ ), 4.35 (muestras de  $CdI_2$ ) y 4.36 (muestra de  $CuCl_2$ ).

Los valores obtenidos para las superficies específicas de las muestras al aplicar los diferentes métodos expuestos anteriormente a las correspondientes isotermas de adsorción, se exponen en las Tablas: 4.16 y 4.17 (muestras de  $CdCl_2$ ), 4.18 y 4.19 (muestras de  $CdBr_2$ ), 4.20 y 4.21 (muestras de  $CdI_2$ ), 4.22 ( $CuCl_2-5$ ) y 4.23 ( $CdCl_2-X$ ).

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

Frenkel(90), Halsey (3) (91) y Hill (92, 93), independientemente, basándose en la teoría potencial de Polanyi (94) 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 próxima a  $0.3$  ó  $0.4$ , el efecto de la heterogeneidad superficial del adsorbente en la

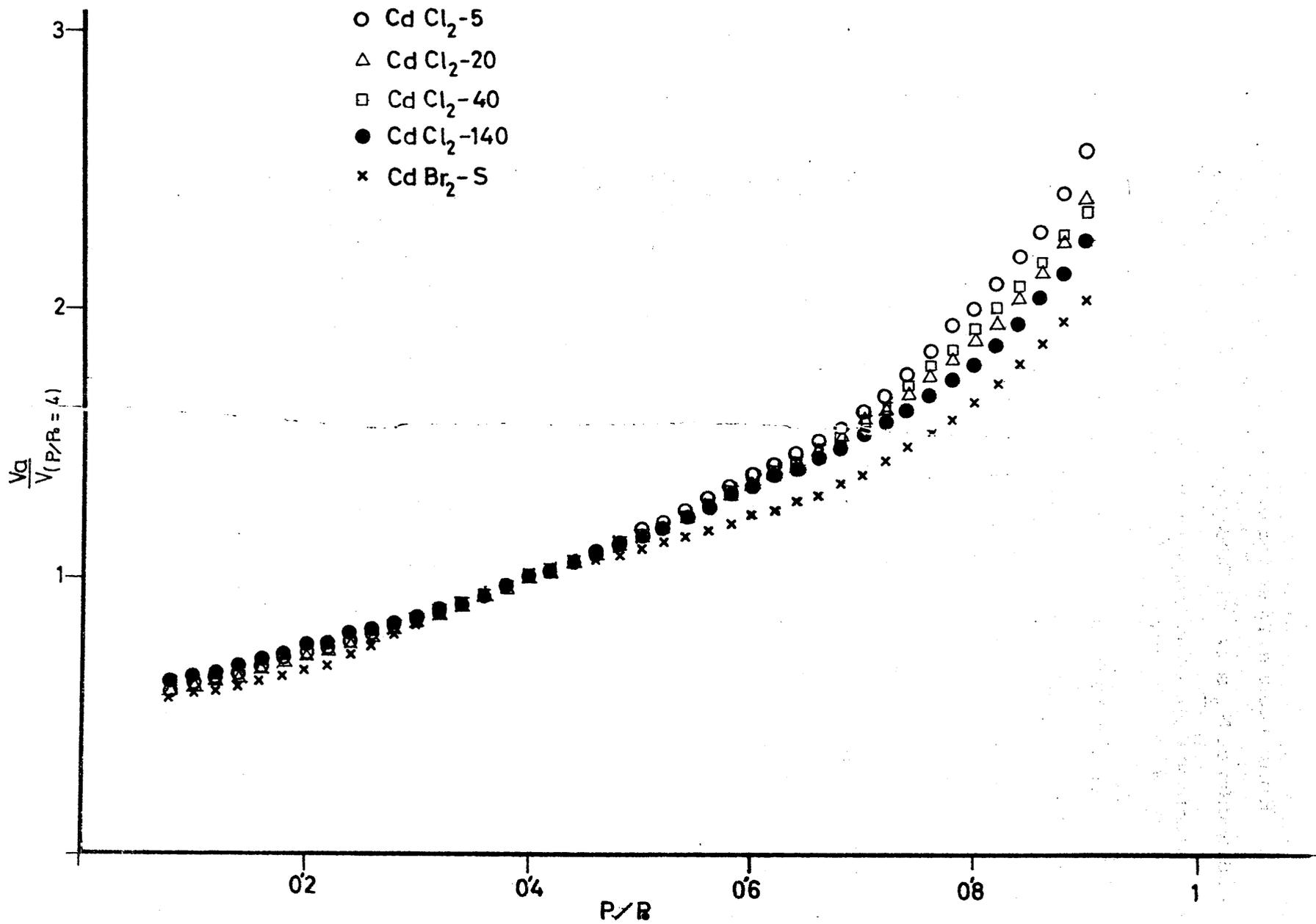


FIGURA 4.29. - Curvas  $\alpha$  (CdBr<sub>2</sub>-S y muestras CdCl<sub>2</sub>).

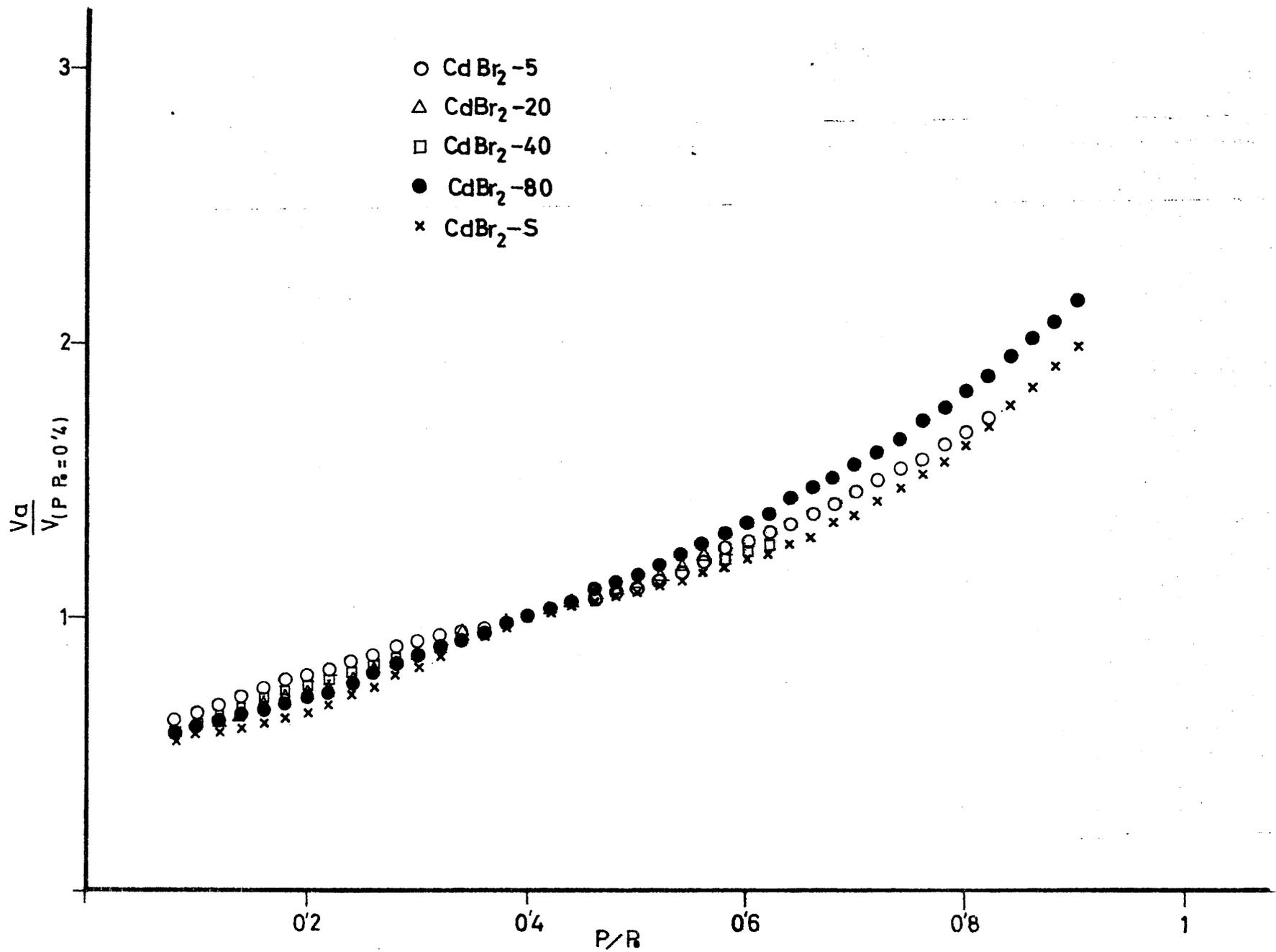


FIGURA 4.30.- Curvas  $\alpha$  (muestras CdBr<sub>2</sub>).

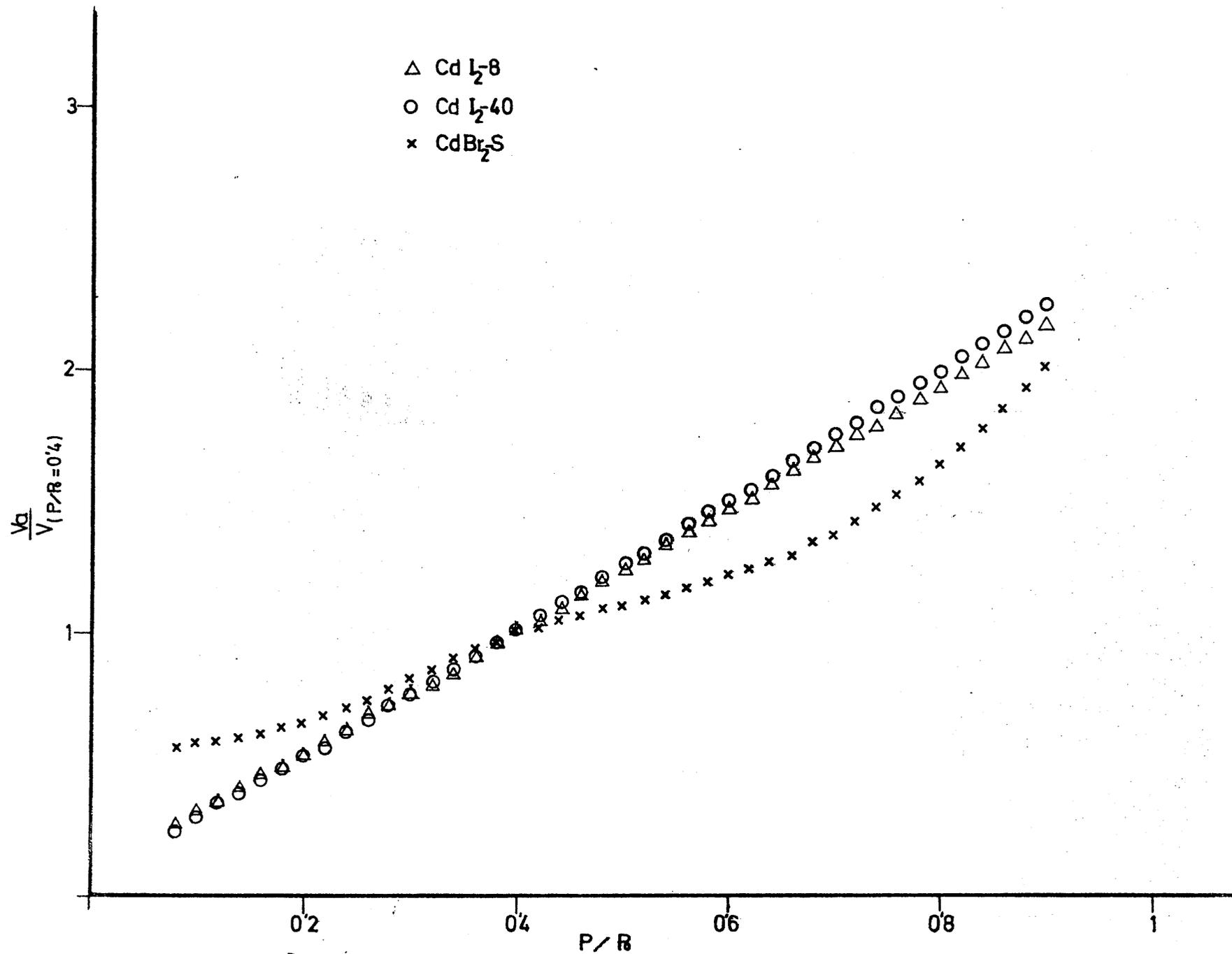


FIGURA 4.31.- Curvas  $\alpha$  (CdBr<sub>2</sub>-S y muestras CdI<sub>2</sub>).

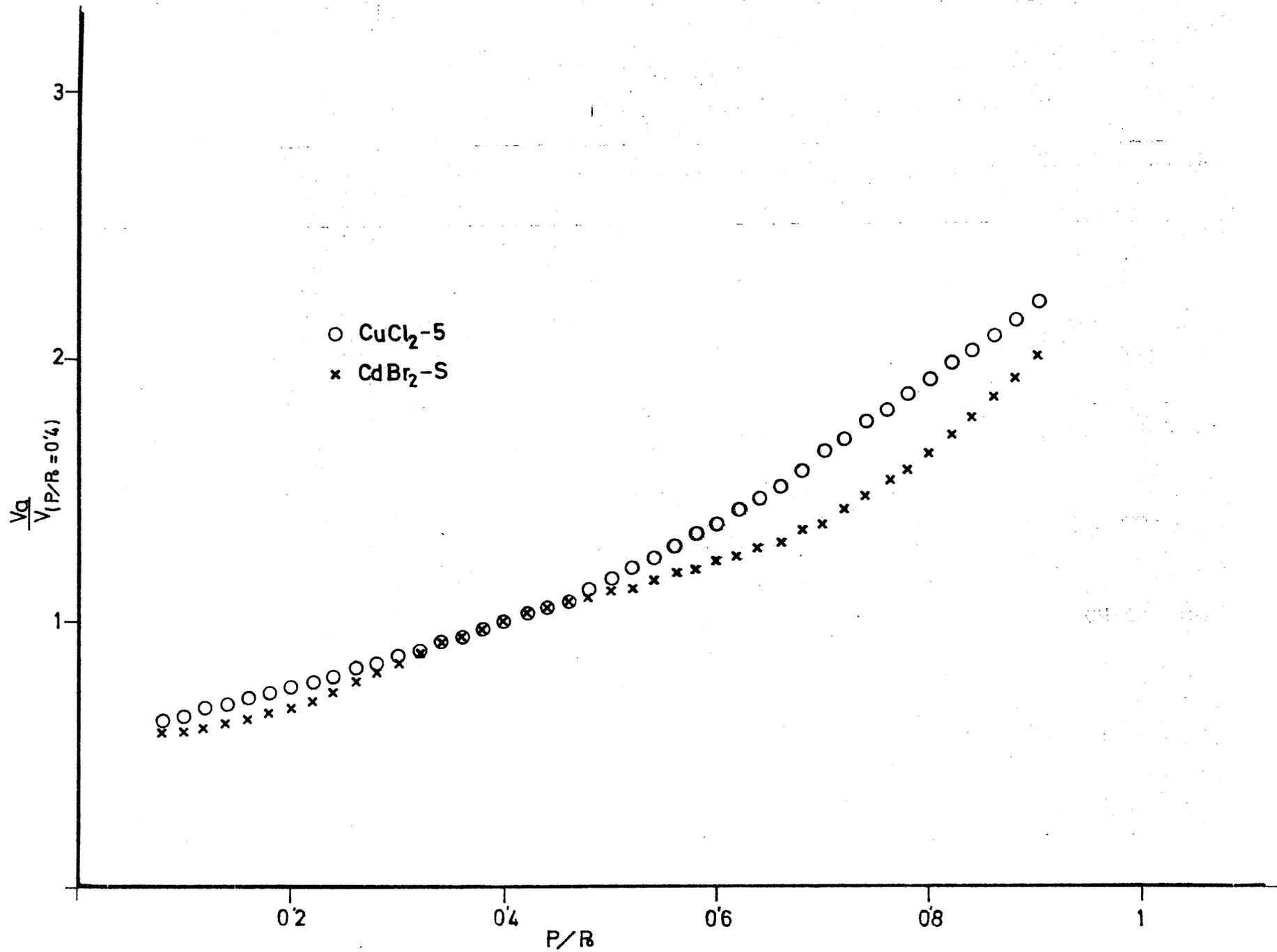


FIGURA 4.32.- Curvas  $\alpha$  ( $\text{CdBr}_2-S$  y  $\text{CuCl}_2-5$ ).

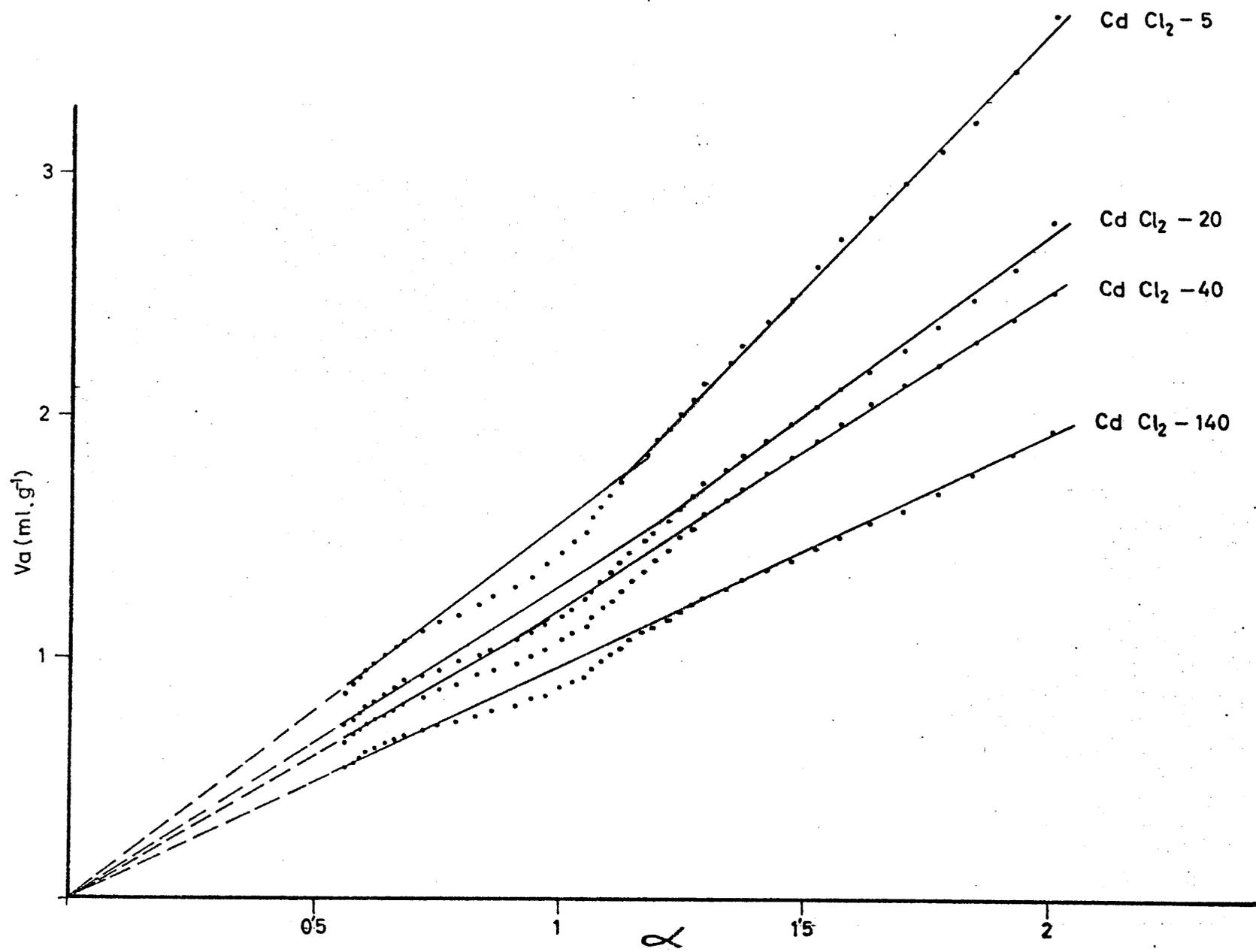


FIGURA 4.33. - Método  $\alpha$  aplicado a las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K (muestras de  $\text{CdCl}_2$ ).

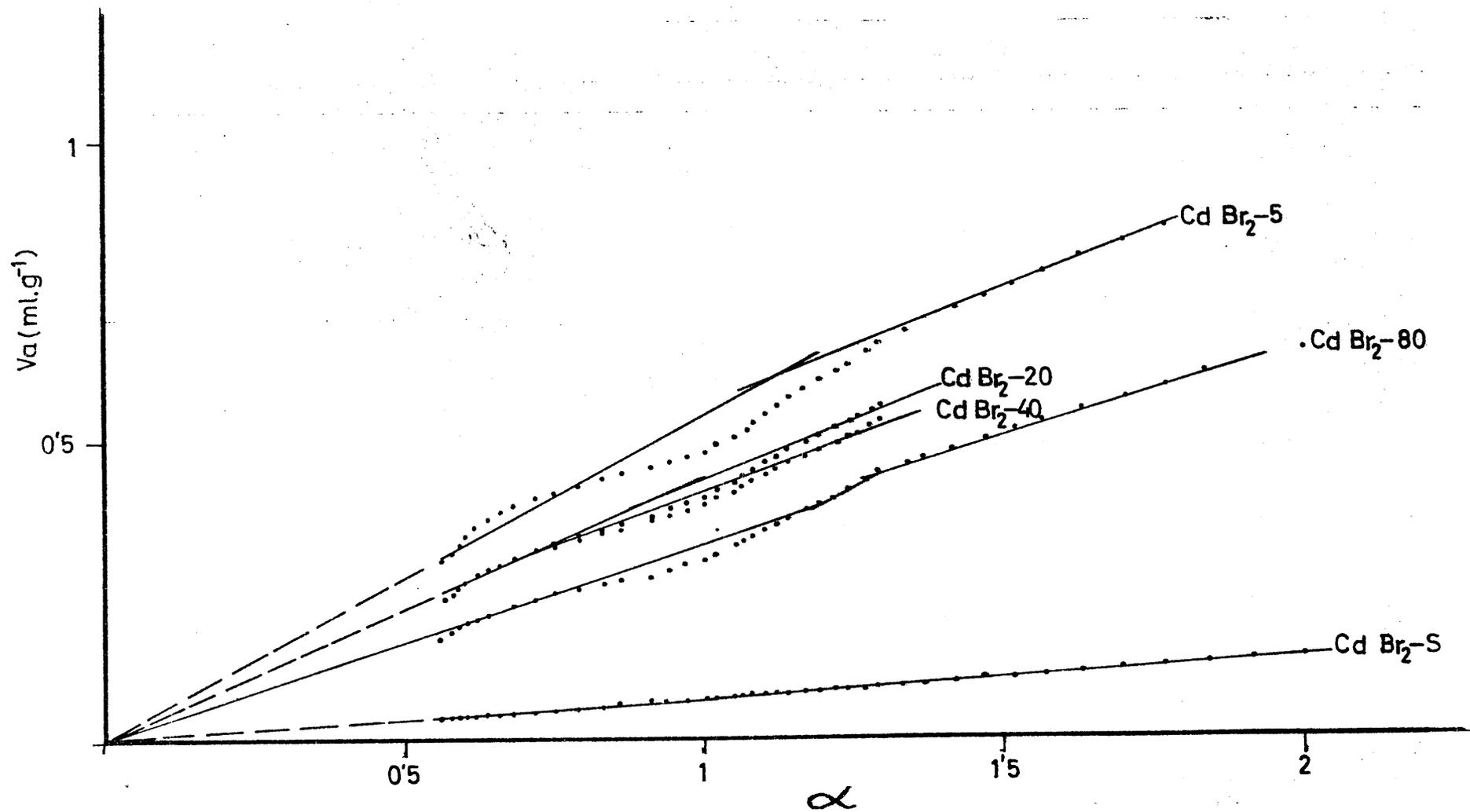


FIGURA 4.34. - Método  $\alpha$  aplicado a las isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K (muestras  $CdBr_2$ ).

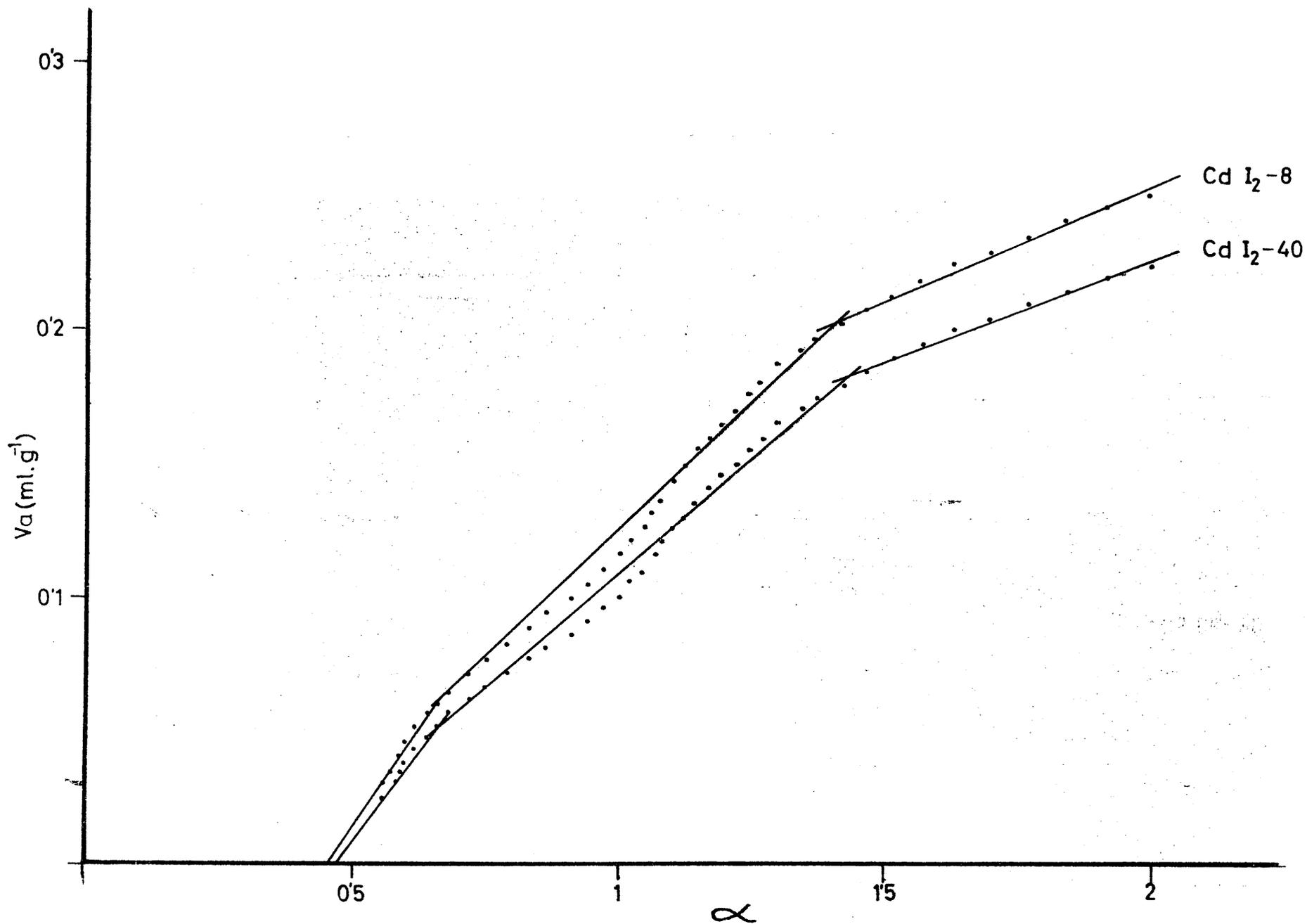


FIGURA 4.35. - Método  $\alpha$  aplicado a las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K (muestras  $\text{CdI}_2$ ).

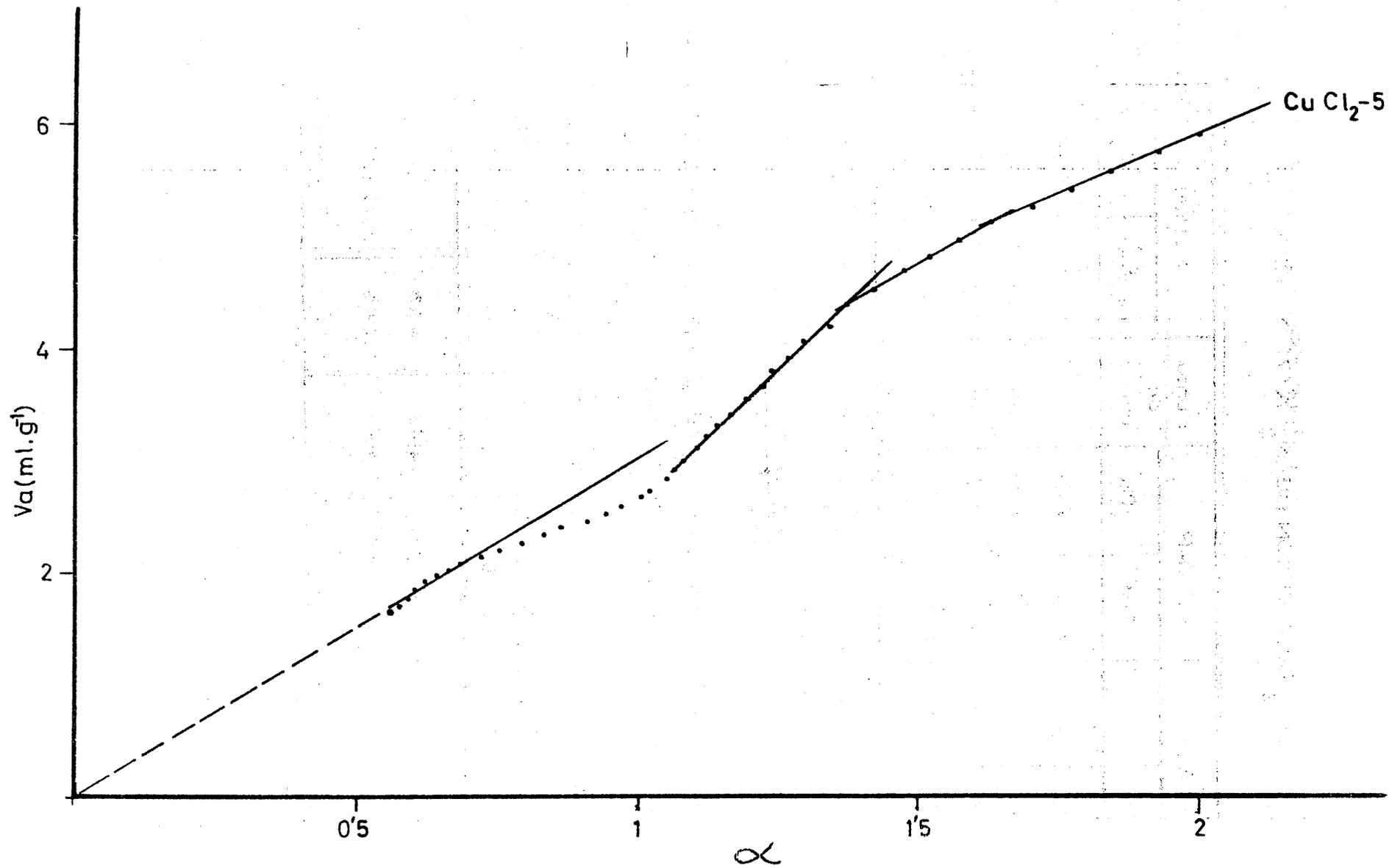


FIGURA 4.36. - Método  $\alpha$ . aplicado a la isoterma de adsorción de  $N_2$  a 77 K ( $CuCl_2 \cdot 5H_2O$ ).

TABLA 4.16

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

Muestra	B.E.T.		D-R		Punto de cruce	Método t		Método $\frac{18}{18}$
	77K	90K	77K	90K		t(de Boer)	t( $CdBr_2S$ )	
$CdCl_2$ -5	3'78	2'65	4'78	3'84	-	3'76	3'82	3'79
$CdCl_2$ -20	3'44	3'61	4'15	4'90	3'88	3'09	3'14	3'18
$CdCl_2$ -40	2'88	3'35	3'79	4'68	3'21	2'82	2'82	2'82
$CdCl_2$ -140	2'39	2'88	3'30	3'98	2'52	2'43	2'40	2'52

TABLA 4.17

VALORES DE SUPERFICIE ESPECIFICA ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) DE LAS MUESTRAS DE  
 $CdCl_2$  (ADSORCION DE ARGON A 77 Y 90K)

Muestra	B.E.T.)		D-R		Punto de cruce
	77K	90K	77K	90K	
$CdCl_2$ -20	3'04	3'20	4'08	4'53	3'56
$CdCl_2$ -40	2'75	3'44	3'49	4'44	3'18

TABLA 4.18

VALORES DE SUPERFICIE ESPECIFICA ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) DE LAS MUESTRAS DE  
 $CdBr_2$  (ADSORCION DE  $N_2$  A 77 Y 90K )

Muestra	B.E.T.		D-R		Punto de cruce	Método t		Método
	77K	90K	77K	90K		t(de Boer)	t( $CdBr_2$ -S)	
$CdBr_2$ -5	1'39	1'37	1'82	1'78	1'74	1'27	1'30	1'34
$CdBr_2$ -20	1'09	1'32	1'41	1'70	1'03	0'99	1'05	1'09
$CdBr_2$ -40	1'04	1'14	1'28	1'51	1'16	0'99	1'05	1'04
$CdBr_2$ -80	0'78	1'05	1'04	1'35	0'80	0'79	0'80	0'75
$CdBr_2$ -S	0'17	0'18	0'22	0'23	0'18	0'19	0'17	0'17

TABLA 4.19

VALORES DE SUPERFICIE ESPECIFICA ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) DE LAS MUESTRAS DE  
 $CdBr_2$  (ADSORCION DE ARGON A 77 Y 90K)

Muestra	B.E.T.		D-R		Punto de cruce
	77K	90K	77K	90K	
$CdBr_2$ -20	0'89	1'04	1'07	1'35	0'98
$CdBr_2$ -40	0'92	1'00	1'11	1'34	0'95
$CdBr_2$ -S	0'14	0'14	0'18	2'88	0'14

TABLA 4.20

VALORES DE SUPERFICIE ESPECIFICA ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) DE LAS MUESTRAS DE  $CdI_2$  (ADSORCION DE  $N_2$  A 77 Y 90K)

Muestra	B.E.T.		D-R	
	77K	90K	77K	90K
$CdI_2$ -8	0'39	1'55	0'20	0'59
$CdI_2$ -24	0'31	1'23	0'30	0'69
$CdI_2$ -40	0'26	1'10	0'35	0'78

TABLA 4.21

VALORES DE SUPERFICIE ESPECIFICA ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) DEL  $CdI_2$ -24 (ADSORCION DE Ar Y  $CO_2$ )

Adsorbato	T(K)	B.E.T.	D-R
Ar	777	0'06	0'06
Ar	90	0'16	0'19
$CO_2$	195	0'14	0'14

TABLA 4.22

VALORES DE SUPERFICIE ESPECIFICA ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) DEL  $CuCl_2$  (ADSORCION DE  $N_2$ )

T(K)	B.E.T.	D-R	Método $\alpha$	Método t		Punto de cruce
				t de Boer	t CdBr-S	
77	7'35	8'92	7'61	7'27	7'27	7'31
90	8'68	11'48	-	-	-	

TABLA 4.23

VALORES DE SUPERFICIE ESPECIFICA ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) DE LA MUESTRA  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{X}$   
(ADSORCION DE  $\text{N}_2$ )

Temperatura de adsorción	B. E. T.	D-R	Punto de cruce
77°K	2161	3126	2197
83°K	2185	3179	
90°K	2183	3156	
93°K	2173	3110	

isoterma se ve enormemente suavizado. Si se supone que el adsorbato, en estas condiciones, tiene la misma densidad que en su estado líquido, la capa adsorbida se puede considerar como una "placa" uniforme de líquido que se encuentra sometida al campo potencial creado por la superficie del sólido, la cual, matemáticamente se considera uniforme.

Basándose en este modelo, Frenkel-Halsey-Hill (FHH), llegan a la ecuación

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

donde  $V_a$  es el volumen adsorbido a la presión relativa de equilibrio  $P/P_0$ ;  $K$  es una constante que depende del sistema de adsorción y de la superficie específica del adsorbente; y el exponente  $r$  es una constante característica para los adsorbentes no porosos.

Según Halsey (91) el valor de  $r$  da una idea del tipo de interacción entre el vapor y el sólido de modo que, cuando el valor de  $r$  es muy elevado, la atracción del sólido para con el vapor es muy específica, sin extenderse lejos de la superficie, mientras que, si por el contrario, el valor de  $r$  es pequeño, las fuerzas de atracción sólido-vapor son más típicamente de Van der Waals teniendo la posibilidad de actuar a grandes distancias.

Al utilizar la ecuación FHH representando gráficamente  $\lg \lg \frac{P_0}{P}$  en función de  $\lg V$ , se obtendrá una línea recta de pendiente igual a  $r$ . El intervalo de aplicabilidad de esta ecuación es muy variable, dependiendo exclusivamente del sistema en estudio. Teóricamente, los resultados obtenidos serán coherentes solo cuando la ecuación se aplique a los datos de adsorción obtenidos a presiones relativas superiores a 0.13 ( $P/P_0 > 0.13$ ).

En las Figuras 4.37 y 4.38, se exponen las representaciones gráficas obtenidas al aplicar la ecuación FHH a las isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K (Figura 4.37) y a las isothermas de Ar a 77 K (Figura 4.38). En

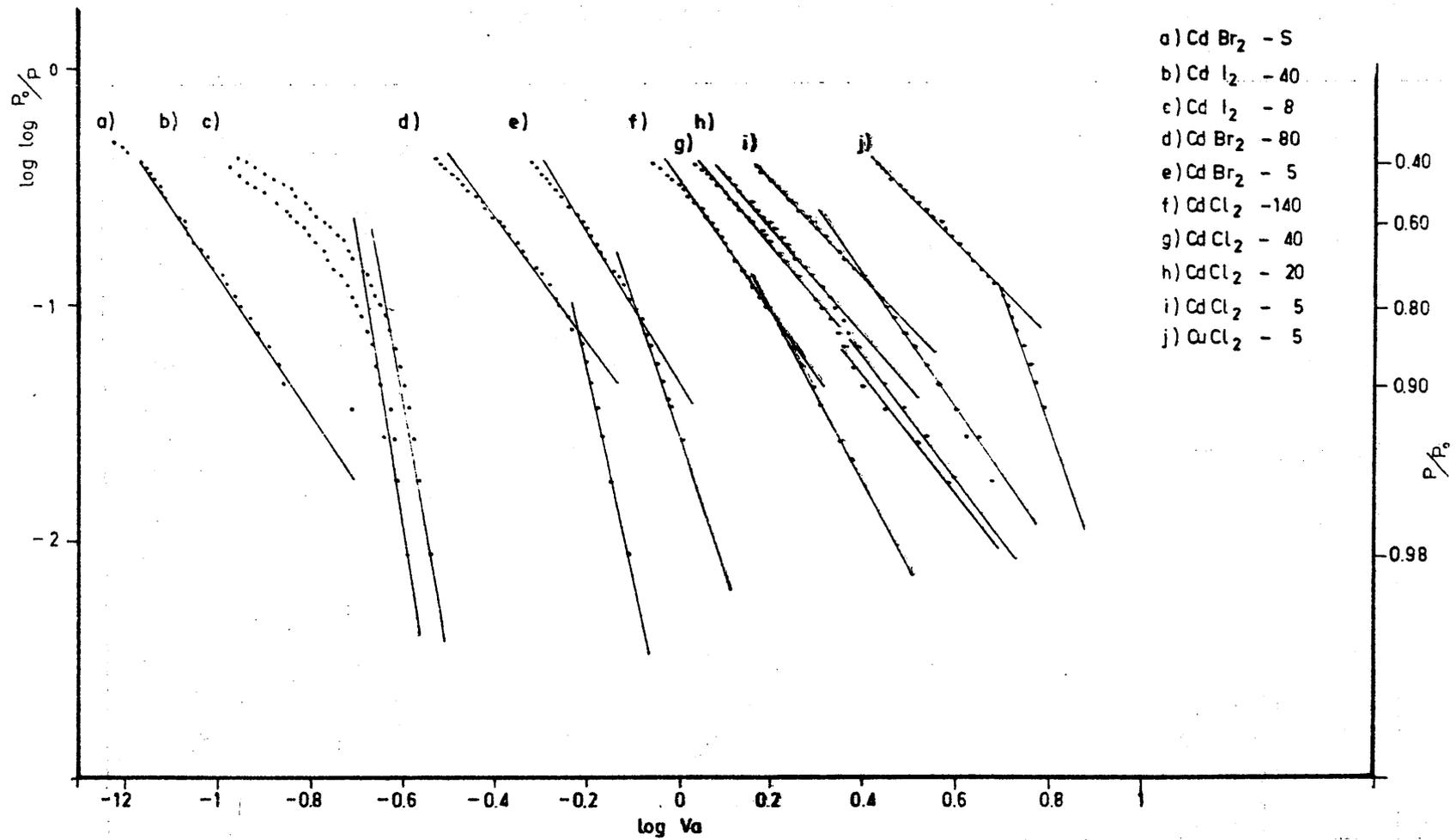


FIGURA 4.37. - Ecuación FHH aplicada a las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K.

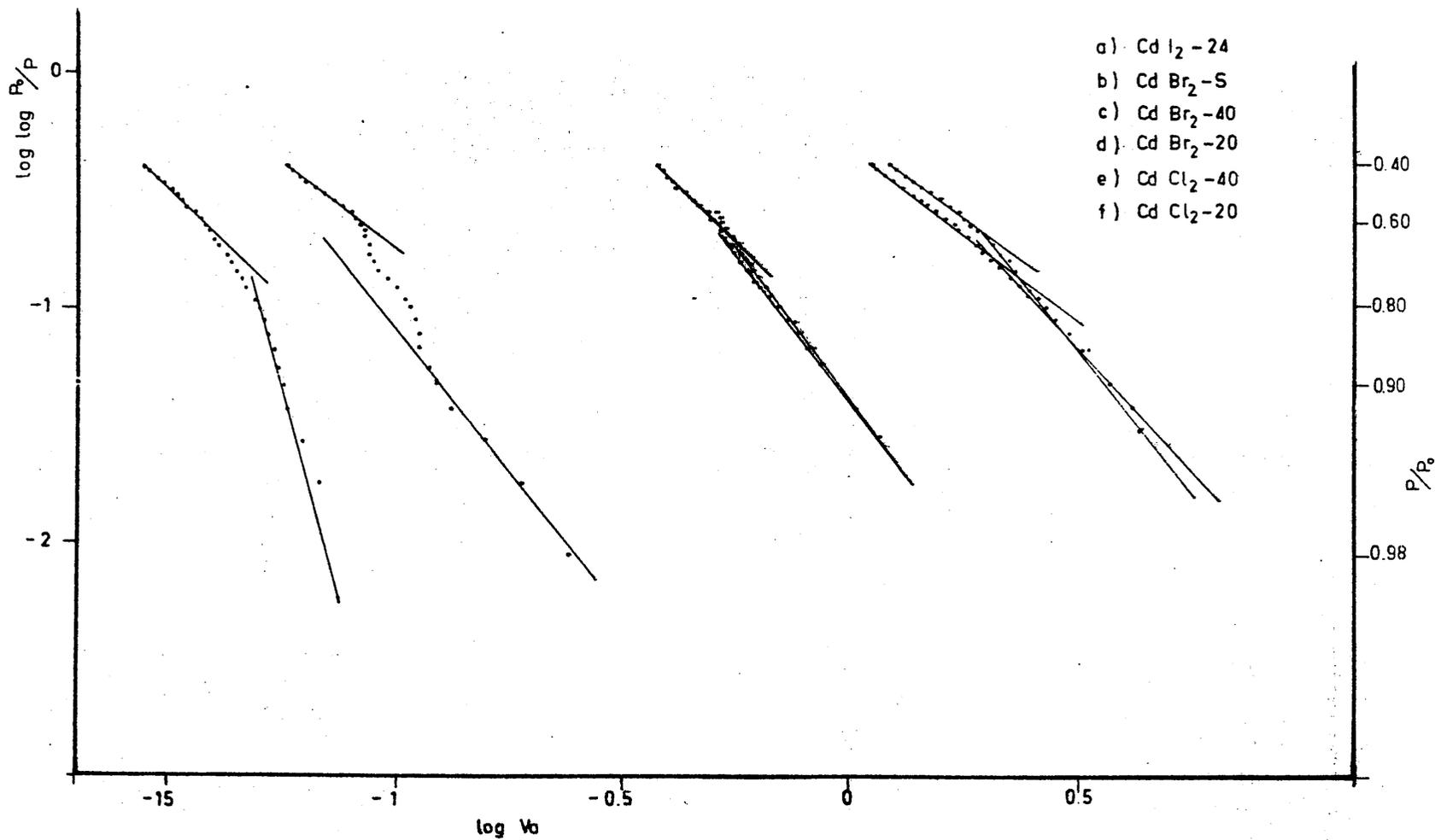


FIGURA 4.38.- Ecuación FHH aplicada a las isothermas de adsorción de Ar a 77 K.

estas gráficas se indican las presiones relativas a las que aparecen los cambios de pendiente en las diferentes representaciones y, por tanto, dan una idea del rango de aplicabilidad de la ecuación de Frenkel-Halsey-Hill en las isótermas estudiadas.

En la Tabla 4.24 se indican los valores de  $\tilde{n}$  obtenidos al aplicar la ecuación F,H,H a las isótermas de adsorción de  $N_2$  y Ar a la temperatura de 77 K sobre las diferentes muestras.

#### 4.3.- FUNCIONES TERMODINAMICAS

El estudio de las variaciones del calor y entropía de adsorción de la fase adsorbida, suministra una valiosa información acerca de la naturaleza de la superficie de los sólidos (95)(96). Para el cálculo de estas funciones a partir de las isótermas de adsorción se utiliza, generalmente, la ecuación de Clausius-Clapeyron (40):

$$\left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{\tilde{n}} = \frac{S_g - \bar{S}_s}{RT} = \frac{q_{st}}{RT^2}$$

en donde:

- P = presión de equilibrio
- T = temperatura absoluta
- $\tilde{n}$  = concentración superficial  $\left( \frac{N_s}{A} \right)$
- $S_g$  = entropía molar del gas
- $\bar{S}_s$  = entropía molar diferencial del gas adsorbido
- $q_{st}$  = calor isostérico de adsorción
- R = constante de los gases

Hill (97) y Everett (98), al calcular las funciones termodinámicas, consideran que la adsorción física es un proceso que tiene lugar en un sistema de un solo componente (gas que se adsorbe) frente a un campo poten-

TABLA 4.24

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

Muestra	N <sub>2</sub>		Ar			
	Intervalo de linealidad	r	Intervalo de linealidad	r		
CdCl <sub>2</sub> -5	} 0'45-0'80 { 0'80-0'95	2'05	} 0'40-0'65 { 0'65-0'90 } 0'40-0'65 { 0'75-0'90	1'40 2'30 1'40 2'00		
		3'00				
CdCl <sub>2</sub> -20	} 0'40-0'75 { 0'85-0'97	2'20				
		2'60				
CdCl <sub>2</sub> -40	} 0'50-0'80 { 0'85-0'97	2'35				
		2'70				
CdCl <sub>2</sub> -140	} 0'55-0'85 { 0'85-0'96	2'80				
		3'60				
CdBr <sub>2</sub> -5	} 0'55-0'80 { 0'80-0'95	3'25			} 0'40-0'60 { 0'60-0'90 } 0'40-0'65 { 0'65-0'90 } 0'40-0'60 { 0'85-0'99	2'00 2'60 2'00 2'50 1'48 2'42
		6'25				
CdBr <sub>2</sub> -20						
CdBr <sub>2</sub> -40						
CdBr <sub>2</sub> -80	} 0'55-0'80 { 0'85-0'99	2'60				
		9'10				
CdBr <sub>2</sub> -S	0'40-0'90	3'00				
CdI <sub>2</sub> -8	0'85-0'99	12'20	} 0'40-0'60 { 0'80-0'92	1'89 7'20		
CdI <sub>2</sub> -24						
CdI <sub>2</sub> -40	0'85-0'99	12'50				
CuCl <sub>2</sub> -5	} 0'40-0'75 { 0'80-0'93	2'00				
		5'70				

cial constituido por el adsorbente, de modo que el gas adsorbido no altere las propiedades termodinámicas del sólido.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, la integración de dicha ecuación a volumen constante ( $\tilde{V} = \text{constante}$ ), después de una serie de transformaciones adecuadas (41) lleva a las ecuaciones que dan el calor diferencial de adsorción  $\Delta \bar{H}$ , así como la entropía diferencia de adsorción  $\Delta \bar{S}$ ;

$$Q_{st} = \Delta \bar{H} = (H_1' - \bar{H}_s) = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \left( \frac{X_2}{X_1} \right)$$

$$\Delta \bar{S} = (\bar{S}_s - S_1') = \frac{R}{T_2 - T_1} (T_1 \cdot \ln X_1 - T_2 \ln X_2)$$

Siendo:

$H_1'$  = Entalpía molar del líquido

$\bar{H}_s$  = Entalpía molar diferencial del gas adsorbido

$S_1'$  = Entropía molar del líquido

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

$T_1$  y  $T_2$ , las temperaturas de adsorción.

Como las temperaturas a las que se realizan las experiencias están comprendidas entre el punto triple y la temperatura crítica del adsorbato, se considera, el proceso líquido  $\longrightarrow$  adsorbato, y se relacionan todos los cambios en el estado líquido (l).

Al ser  $T_1$  y  $T_2$  temperaturas cercanas, los valores  $\Delta \bar{H}$  y de  $\Delta \bar{S}$ , calculados mediante la aplicación de estas ecuaciones, se pueden considerar como pertenecientes a una isoterma intermedia realizada a la temperatura:

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

y con unas presiones de equilibrio dadas por:

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

En el presente trabajo, las funciones termodinámicas de los diferentes procesos de adsorción se han obtenido siguiendo el método citado. Para ello, se ha representado, a una escala apropiada la isoterma de adsorción a 77 K de un determinado adsorbato junto con la correspondiente isoterma obtenida a 90 K. De esta gráfica se obtienen los valores de  $X_1$  y  $X_2$  (presiones relativas de equilibrio  $X_1$  (77K),  $X_2$  (90K) correspondientes al mismo valor de volumen de gas adsorbido).

Con estos datos y aplicando las ecuaciones mencionadas, se obtienen los correspondientes valores de los calores y entropías diferenciales de los diferentes procesos de adsorción.

Los valores de  $\Delta \bar{H}$  (calor diferencial de adsorción) y de  $\Delta \bar{S}$  (entropía diferencial de adsorción) para la adsorción de  $N_2$  se exponen en las Tablas: 4.25 a 4.28 (muestras de  $CdCl_2$ ), 4.29 a 4.31 (muestras de  $CdBr_2$ ), 4.32 a 4.34 (muestras de  $CdI_2$ ) y 4.35 ( $CuCl_2$ -5).

Los valores correspondientes a la adsorción de Ar, se pueden observar en las Tablas: 4.36 y 4.37 (muestras de  $CdCl_2$ ), 4.38 a 4.40 (muestras de  $CdBr_2$ ) y 4.41 ( $CdI_2$ -24).

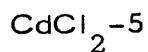
Los valores de  $\theta = \frac{V}{V_m}$  (fracción de recubrimiento) que se exponen en todas las tablas, son los obtenidos al utilizar como  $V_m$  (capacidad de la monocapa) la media aritmética de los valores que se obtienen al aplicar el método B. E. T. a las isotermas de adsorción a 77 y 90K.

Los calores diferenciales de adsorción se representan tanto en función de  $\theta$  (P. C.) ( $V_m$  correspondiente al punto de cruce de las isotermas), como de  $\theta$  (B. E. T.) ( $V_m$  obtenido por el método B. E. T.). La variación del

TABLA 4.25

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE

ADSORCION DE NITROGENO A 90 y 77K



$\theta_{\text{(BET)}}$	$\Delta \bar{H}^*$ (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}^{**}$ (Cal/grado. mol)
0'41	1209'39	- 6'2481
0'44	1172'07	- 5'9758
0'47	1275'70	- 7'3524
0'50	1305'18	- 7'8826
0'52	1297'51	- 7'9565
0'55	1360'05	- 8'8446
0'58	1437'97	- 9'9279
0'61	1465'47	-10'4300
0'63	1507'58	-11'1104
0'66	1559'96	-11'9144
0'69	1662'91	-13'3631
0'72	1746'99	-14'5617
0'74	1816'66	-15'5889
0'77	1879'09	-16'5245
0'80	1921'22	-17'2085
0'83	1939'43	-17'5910
0'86	1937'76	-17'7381
0'88	1953'80	-18'0946
0'91	1953'93	-18'2466
0'94	1960'91	-18'4648
0'97	1893'84	-17'8224
0'99	1868'92	-17'6710
1'02	1821'77	-17'2560
1'05	1757'88	-16'6505
1'08	1678'16	-15'8560

$$*\Delta \bar{H} = Q_{st} = (H_l - \bar{H}_s)$$

$$**\Delta \bar{S} = (\bar{S}_s - S_l)$$

TABLA 4.26

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE  
 ADSORCION DE NITROGENO A 90 y 77 K

CdCl<sub>2</sub> -20

$\theta$ (BET)	$\Delta \bar{H}^*$ (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}^{**}$ (Cal/grado. mol)	$\theta$ (BET)	$\Delta \bar{H}^*$ (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}^{**}$ (Cal/grado. mol)
0'20	562'34	4'2833	0'75	536'88	-0'2683
0'22	763'04	1'6936	0'76	532'17	-0'3179
0'21	534'46	4'0715	0'77	505'14	-0'0989
0'24	691'99	2'0389	0'78	497'56	-0'1231
0'25	633'38	2'5612	0'80	482'85	-0'0481
0'27	647'06	2'1755	0'81	446'35	0'2724
0'28	562'34	2'9065	0'82	460'93	0'0032
0'29	527'93	3'1914	0'88	418'83	0'3936
0'30	497'56	3'4361	0'85	413'68	0'3526
0'32	474'22	3'5223	0'86	390'83	0'5127
0'33	534'46	2'6946	0'87	353'59	0'8367
0'34	495'28	3'0109	0'89	320'56	1'1179
0'35	525'02	2'5826	0'90	291'05	1'3636
0'37	446'35	3'3883	0'91	251'00	1'7293
0'38	517'40	2'4716	0'92	225'45	1'9188
0'39	479'21	2'775	0'94	200'71	2'0860
0'40	446'35	3'0262	0'95	181'63	2'2124
0'42	469'77	2'6588	0'96	152'08	2'4586
0'43	474'22	2'5076	0'97	144'58	2'4480
0'44	486'39	2'2756	0'99	145'85	2'3298
0'46	497'56	2'0592	1'00	122'90	2'5133
0'47	530'88	1'6011	1'01	109'39	2'5810
0'48	539'64	1'4194	1'02	112'05	2'4597
0'49	562'34	1'0864	1'04	71'05	2'8517
0'51	538'69	1'2633	1'05	40'78	3'1265
0'52	601'30	0'4431	1'06	39'32	3'0718
0'53	587'94	0'5074	1'08	18'82	3'2308
0'54	574'64	0'5877	1'09	6'03	3'3065
0'56	538'91	0'9190	1'10	0'00	3'3094
0'57	607'74	0'0310	1'11	-33'53	3'6296
0'58	584'13	0'2336	1'13	-32'38	3'5465
0'59	594'67	0'0198	1'14	-46'85	3'6486
0'61	582'35	0'0855	1'15	-55'43	3'6871
0'62	607'43	-0'2563	1'16	-63'48	3'7213
0'63	609'19	-0'3673	1'18	-71'05	3'7516
0'65	589'52	-0'1980	1'19	-73'72	3'7290
0'66	597'01	-0'3758	1'20	-80'58	3'7542
0'67	603'88	-0'5423	1'21	-82'87	3'7300
0'68	570'17	-0'2546	1'23	-85'38	3'7173
0'70	559'29	-0'1839	1'24	-79'11	3'5924
0'71	566'73	-0'3472	1'25	-85'51	3'6248
0'72	590'38	-0'7176	1'27	-79'52	3'5056
0'73	562'34	-0'4798			

$$*\Delta \bar{H} = Q_{st} = (H_1 - \bar{H}_s)$$

$$**\Delta \bar{S} = (\bar{S}_s - S_1)$$

TABLA 4.27

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE  
 ADSORCION DE NITROGENO A 90 y 77K

CdCl<sub>2</sub>-40

$\theta$ (BET)	$\Delta\bar{H}$ *	$\Delta\bar{S}$ **	$\theta$ (BET)	$\Delta\bar{H}$ *	$\Delta\bar{S}$ **
	(Cal/mol)	(Cal/grado. mol)		(Cal/mol)	(Cal/grado. mol)
0'19	316'69	7'4529	0'79	427'85	0'8733
0'20	331'47	6'8457	0'80	384'83	1'2834
0'22	446'35	5'2085	0'82	363'54	1'4255
0'23	404'80	5'5106	0'83	349'76	1'4376
0'24	370'40	5'7452	0'85	350'38	1'3102
0'26	474'22	4'3277	0'86	331'08	1'4184
0'27	446'35	4'4031	0'87	312'17	1'5277
0'29	424'55	4'4357	0'89	274'83	1'8232
0'30	497'56	3'4361	0'90	215'48	2'3915
0'32	409'03	4'3131	0'92	175'50	2'7279
0'33	450'76	3'7015	0'93	153'30	2'8724
0'34	404'80	4'1337	0'95	121'82	3'1248
0'36	386'02	4'1669	0'96	114'88	3'0915
0'37	341'43	4'5528	0'97	88'11	3'2840
0'39	316'69	4'6992	0'99	65'05	3'4569
0'40	321'02	4'5308	1'00	52'85	3'4969
0'42	358'24	4'0000	1'02	25'12	3'7286
0'43	336'18	4'1416	1'03	0'00	3'9197
0'44	377'03	3'5963	1'05	-7'62	3'9341
0'46	380'84	3'4283	1'06	-43'18	4'2476
0'47	415'14	2'9206	1'08	-68'40	4'4497
0'49	446'35	2'4547	1'09	-104'92	4'8047
0'50	444'15	2'3981	1'10	-131'88	5'0428
0'52	471'95	2'0040	1'12	-145'38	5'1333
0'53	486'83	1'7207	1'13	-157'11	5'1947
0'54	525'02	1'2057	1'15	-168'83	5'2690
0'56	532'17	1'0590	1'16	-179'79	5'3366
0'57	566'96	0'5571	1'18	-179'48	5'2701
0'59	607'74	0'1310	1'19	-189'47	5'3299
0'60	584'13	0'2336	1'20	-194'33	5'3340
0'62	593'35	0'1178	1'22	-198'93	5'3366
0'63	572'30	0'1970	1'23	-198'12	5'2708
0'65	581'32	-0'0076	1'25	-202'39	5'2721
0'66	584'13	-0'1285	1'26	-202'35	5'2266
0'67	562'34	0'0558	1'28	-202'31	5'1822
0'69	549'90	0'0015	1'29	-197'57	5'0778
0'70	541'70	0'0128	1'30	-197'63	5'0366
0'72	524'89	0'2396	1'32	-197'69	4'9962
0'73	519'61	0'11956	1'33	-197'75	4'9565
0'75	500'59	0'3169	1'35	-197'81	4'9177
0'76	477'36	0'4997	1'36	-190'74	4'8005
0'77	428'83	0'9626			

\* $\Delta\bar{H} = Q_{st} = (H_1^1 - H_1^2)$

\*\* $\Delta\bar{S} = (\bar{S}_s - S_1^1)$

TABLA 4.28

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE  
 ADSORCION DE NITROGENO A 90 y 77 K

CdCl<sub>2</sub>-140

$\theta$ (BET)	$\Delta \bar{H}^*$ (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}^{**}$ (Cal/grado. mol)	$\theta$ (BET)	$\Delta \bar{H}^*$ (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}^{**}$ (Cal/grado. mol)
0'34	404'80	4'1337	0'80	355'32	1'7123
0'36	370'40	4'2683	0'81	334'89	1'8389
0'37	351'48	4'4413	0'83	288'82	2'2240
0'39	344'56	4'3899	0'85	249'64	2'5402
0'41	415'3	3'4263	0'86	194'77	3'0102
0'42	446'35	2'9933	0'88	151'04	3'3911
0'44	474'22	2'5076	0'90	136'08	3'3631
0'46	392'64	3'4130	0'92	113'33	3'4817
0'47	486'94	2'1681	0'93	58'26	3'9878
0'49	494'22	1'9653	0'95	21'80	4'2926
0'51	512'13	1'6436	0'97	0'00	4'3845
0'53	531'83	1'3394	0'98	-28'11	4'5910
0'54	536'43	1'1487	1'00	-61'91	4'8823
0'56	525'02	1'2057	1'02	-83'44	5'0251
0'58	538'91	0'9190	1'03	-102'66	5'1468
0'59	517'40	1'0948	1'05	-119'94	5'2509
0'61	530'42	0'8297	1'07	-127'98	5'2426
0'63	542'14	0'5862	1'08	-136'08	5'2524
0'64	515'08	0'7791	1'10	-149'61	5'3257
0'66	489'53	1'0111	1'12	-162'00	5'3892
0'68	501'40	0'7800	1'14	-172'45	5'4222
0'69	512'29	0'5645	1'15	-178'59	5'4331
0'71	183'67	0'7919	1'17	-202'71	5'6233
0'73	458'12	0'9890	1'19	-207'52	5'6231
0'75	450'76	0'9478	1'20	-210'07	5'5789
0'76	404'80	1'3800	1'22	-222'40	5'6554
0'78	407'03	1'2439	1'24	-229'57	5'6766

$$*\Delta \bar{H} = Q_{st} = (H'_l - \bar{H}_s)$$

$$**\Delta \bar{S} = (\bar{S}_s - S'_l)$$

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE  
 ADSORCION DE NITROGENO A 90 Y 77K

CdBr<sub>2</sub>-5

CdBr<sub>2</sub>-20

$\theta_{(BET)}$	$\Delta \bar{H}^*$ (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}^{**}$ (Cal/grado.mol)	$\theta_{(BET)}$	$\Delta \bar{H}^*$ (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}^{**}$ (Cal/grado.mol)
0'48	822'56	-1'2567	0'37	837'52	-0'2822
0'52	763'04	-0'8873	0'41	616'04	1'6420
0'55	719'87	-0'6620	0'44	501'40	2'6001
0'46	576'01	0'7817	0'48	474'22	2'5076
0'61	538'91	0'9190	0'52	517'40	1'6662
0'65	562'34	0'4180	0'56	473'63	1'8037
0'68	534'46	0'5124	0'59	534'88	0'8396
0'71	497'56	0'6823	0'63	505'87	0'8813
0'74	491'29	0'4980	0'67	396'30	1'8518
0'77	517'40	-0'0169	0'70	339'39	2'2240
0'81	500'06	-0'0584	0'74	200'71	3'5703
0'84	415'34	0'6726	0'78	134'18	4'0665
0'87	373'16	0'8755	0'81	48'22	4'7472
0'90	350'57	0'9369	0'85	0'00	5'0421
0'94	279'87	1'5078	0'89	-162'52	6'6316
0'97	263'63	1'4950	0'93	-169'69	6'4179
1'00	213'73	1'8561	0'96	-184'64	6'3455
1'03	180'87	2'0149	1'00	-238'52	6'7938
1'06	154'61	2'1197	1'04	-209'97	6'2645
1'10	151'83	1'9182	1'07	-255'94	6'6223
1'13	84'97	2'5191	1'11	-275'14	6'6693
1'16	116'63	2'0149	1'15	-302'36	6'8295
1'19	90'84	2'1690	1'19	-300'47	6'6547
1'23	57'81	2'4117	1'22	-313'94	6'6813
1'26	0'00	2'9987	1'26	-323'19	6'6777
1'29	0'00	2'8682	1'30	-332'55	6'6627
1'32	0'00	2'7697			
1'35	0'00	2'6606			

$$*\Delta \bar{H} = Q_{st} = (H'_l - \bar{H}_s)$$

$$**\Delta \bar{S} = (\bar{S}_s - S'_l)$$

TABLA 4.30

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE  
 ADSORCION DE NITROGENO A 90 y 77K

CdBr<sub>2</sub>-40

CdBr<sub>2</sub>-80

$\theta_{(BET)}$	$\Delta \bar{H}^*$ (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}^{**}$ (Cal/grado. mol)
0'40	620'53	1'8494
0'44	446'35	3'3883
0'48	427'85	3'2649
0'52	462'19	2'5442
0'56	491'29	1'8749
0'60	525'02	1'2057
0'64	551'27	0'6577
0'68	490'36	1'1064
0'72	497'56	0'6823
0'76	479'21	0'5927
0'80	436'90	0'8068
0'84	511'12	-0'3905
0'88	439'66	0'0884
0'92	383'43	0'2789
0'96	260'23	1'4254
1'00	131'88	2'6882
1'04	0'00	4'0527
1'08	0'00	3'8358
1'12	0'00	3'5671
1'16	0'00	3'3199
1'20	0'00	3'1191
1'24	0'00	2'9367
1'28	0'00	2'7697
1'32	0'00	2'6231
1'36	0'00	2'4796

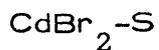
$\theta_{(BET)}$	$\Delta \bar{H}^*$ (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}^{**}$ (Cal/grado. mol)
0'33	486'39	3'0811
0'38	383'43	3'838
0'43	421'61	2'9021
0'48	404'80	2'7568
0'52	377'53	2'7102
0'57	401'41	2'1481
0'62	419'22	1'6854
0'67	324'53	2'4718
0'71	330'37	2'1312
0'76	200'71	3'3610
0'81	66'74	4'5992
0'86	0'00	5'0674
0'90	-220'91	7'2349
0'95	-303'38	7'8631
1'00	-343'87	8'0283
1'05	-418'62	8'6387
1'10	-426'87	8'4798
1'14	424'55	8'2318
1'19	-430'45	8'1187
1'24	-424'55	7'8697

$$*\Delta \bar{H} = Q_{st} = (H'_l - \bar{H}_s)$$

$$**\Delta \bar{S} = (\bar{S}_s - S'_l)$$

TABLA 4.31

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE  
 ADSORCION DE NITROGENO A 90 Y 77K



$\theta(\text{BET})$	$\Delta \bar{H}^*$ (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}^{**}$ (Cal/grado.mol)	$\theta(\text{BET})$	$\Delta \bar{H}^*$ (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}^{**}$ (Cal/grado.mol)
0'38	691'99	0'6620	0'78	747'20	-2'9821
0'40	675'92	0'5917	0'80	733'68	-2'9710
0'43	601'65	1'1951	0'83	776'72	-3'6282
0'45	667'26	0'1758	0'85	775'48	-3'8015
0'48	662'13	-0'0213	0'88	717'17	-3'2629
0'50	687'09	-0'5234	0'90	613'18	-2'1506
0'53	661'35	-0'4399	0'93	521'90	-1'1785
0'55	640'60	-0'3931	0'95	365'96	0'5321
0'58	677'22	-0'9675	0'98	110'47	3'3578
0'60	658'12	-0'9104	1'00	0'00	4'5739
0'63	641'95	-0'8745	1'03	0'00	4'1789
0'65	694'93	-1'6392	1'05	0'00	3'8495
0'68	721'50	-2'1349	1'08	0'00	3'6778
0'70	704'58	-2'0585	1'10	0'00	3'5198
0'73	708'44	-2'2409	1'13	0'00	3'3843
0'75	729'17	-2'6325	1'25	0'00	2'7777

$$*\Delta \bar{H} = Q_{st} = (H_l - \bar{H}_s)$$

$$**\Delta \bar{S} = (\bar{S}_s - S_l)$$

TABLA 4.32

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE  
 ADSORCION DE NITROGENO A 90 Y 77K

Cdl<sub>2</sub> - 8

$\theta_{(BET)}$	$\Delta \bar{H}^*$ (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}^{**}$ (Cal/grado.mol)	$\theta_{(BET)}$	$\Delta \bar{H}^*$ (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}^{**}$ (Cal/grado.mol)
0'06	-647'06	17'7061	0'50	-1180'23	19'0105
0'08	-838'99	19'1680	0'53	-1174'88	18'8376
0'10	-932'74	19'7092	0'55	-1189'56	18'9282
0'12	-1067'15	20'8025	0'57	-1209'39	19'0787
0'14	-1121'28	21'0714	0'59	-1209'39	19'0113
0'16	-1062'40	20'0054	0'61	-1221'17	19'0769
0'19	-1079'73	19'9638	0'63	-1224'74	19'0504
0'21	-1086'42	19'7798	0'65	-1322'05	20'0663
0'27	-1073'73	19'4103	0'67	-1225'23	18'9095
0'25	-1101'53	19'5532	0'69	-1229'87	18'9043
0'27	-1109'89	19'4932	0'72	-1239'15	18'9520
0'29	-1117'05	10'4307	0'74	-1250'17	19'0420
0'31	-1148'56	19'6479	0'76	-1258'37	19'0801
0'33	-1152'34	19'5657	0'78	-1254'89	18'9698
0'36	-1135'62	19'2073	0'80	-1265'18	19'0393
0'38	-1121'28	18'8891	0'82	-1265'42	18'9885
0'40	-1169'32	19'3671	0'84	-1282'72	19'1521
0'42	-1147'97	18'9914	0'86	-1292'98	19'2193
0'44	-1159'35	19'0273	0'89	-1375'24	20'2316
0'46	-1169'65	19'0553	0'91	-1306'87	19'2879
0'48	-1149'06	18'7039			

$$*\Delta \bar{H} = q_{st} = (H'_1 - \bar{H}_s)$$

$$**\Delta \bar{S} = (\bar{S}_s - S'_1)$$

TABLA 4.33

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE  
 ADSORCION DE NITROGENO A 90 Y 77K

CdI<sub>2</sub>-24

$\theta$ (BET)	$\Delta \bar{H}$ * (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}$ ** (Cal/grado.mol)	$\theta$ (BET)	$\Delta \bar{H}$ * (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}$ ** (Cal/grado.mol)
0'08	-1325'38	26'2493	0'80	-1270'91	19'7614
0'10	-1113'61	23'3275	0'83	-1268'91	19'6719
0'13	-1209'39	23'5852	0'86	-1260'60	19'4828
0'16	- 983'95	20'2776	0'90	-1248'22	19'2832
0'20	- 932'74	19'1378	0'93	-1246'53	19'1749
0'23	- 910'04	18'5786	0'96	-1251'59	19'2178
0'26	- 885'48	17'9214	1'00	-1234'24	18'8976
0'30	- 842'65	17'1233	1'03	-1238'36	18'8896
0'33	- 925'56	17'8542	1'06	-1228'05	18'6973
0'35	-1017'46	18'6201	1'10	-1232'09	18'6918
0'40	-1048'72	18'8142	1'13	-1222'58	18'5131
0'43	-1144'23	19'7324	1'16	-1217'89	18'3906
0'46	-1102'54	19'7400	1'20	-1217'70	18'3428
0'50	-1155'68	19'4859	1'23	-1209'39	18'1840
0'53	-1199'43	19'8610	1'26	-1213'33	18'1845
0'56	-1209'39	19'8168	1'30	-1201'72	17'9926
0'60	-1243'80	20'1017	1'33	-1194'47	17'8509
0'63	-1265'04	20'2004	1'36	-1198'44	17'8553
0'66	-1277'51	20'5224	1'40	-1198'65	17'8187
0'70	-1280'44	20'1620	1'43	-1191'95	17'6873
0'73	-1283'03	20'0751	1'46	-1185'57	17'5611
0'76	-1292'88	20'1108	1'50	-1189'38	17'5672

$$*\Delta \bar{H} = Q_{st} = (H'_l - \bar{H}_s)$$

$$**\Delta \bar{S} = (\bar{S}_s - S'_l)$$

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE  
 ADSORCION DE NITROGENO A 90 Y 77 K

CdI<sub>2</sub> -40

$\theta_{(BET)}$	$\Delta \bar{H}^*$ (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}^{**}$ (Cal/grado. mol)	$\theta_{(BET)}$	$\Delta \bar{H}^*$ (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}^{**}$ (Cal/grado. mol)
0'06	0'00	10'9678	1'03	-1319'33	19'8419
0'06	0'00	10'9678	1'06	-1325'38	19'8554
0'10	-316'69	13'6773	1'10	-1316'88	19'6831
0'13	-350'56	13'4818	1'13	-1304'80	19'4741
0'16	-542'14	14'9750	1'16	-1314'71	19'3570
0'20	-804'59	17'5560	1'20	-1303'40	19'3396
0'23	-963'75	19'0386	1'23	-1302'76	19'2755
0'26	-932'74	18'3320	1'26	-1305'85	19'2545
0'30	-1008'69	18'9661	1'30	-1299'31	19'1175
0'33	-1022'01	18'8367	1'33	-1304'54	19'1337
0'36	-1085'22	19'3726	1'36	-1301'77	19'0419
0'40	-1124'67	19'6571	1'40	-1295'84	18'9168
0'43	-1120'26	19'3990	1'43	-1290'22	18'7868
0'46	-1162'54	19'7401	1'46	-1295'13	18'8138
0'50	-1187'59	19'8972	1'50	-1289'78	18'6995
0'53	-1209'39	20'0260	1'53	-1294'48	18'7210
0'56	-1209'39	19'8674	1'56	-1289'38	18'7159
0'60	-1218'30	19'8660	1'60	-1284'51	18'5016
0'63	-1243'00	20'0460	1'63	-1289'00	18'5181
0'66	-1253'37	20'0360	1'66	-1284'35	18'4173
0'70	-1268'91	20'1150	1'70	-1282'62	18'3503
0'73	-1258'64	19'8807	1'73	-1278'30	18'2556
0'76	-1289'49	20'1470	1'76	-1285'15	18'3011
0'80	-1305'18	20'2473	1'80	-1289'20	18'3159
0'83	-1304'11	20'1472	1'83	-1284'98	18'2248
0'86	-1323'52	20'2947	1'86	-1283'40	18'1639
0'90	-1327'15	20'2532	1'90	-1287'25	18'1782
0'93	-1321'98	20'1020	1'93	-1283'30	18'0926
0'96	-1333'56	20'1703	1'96	-1279'50	18'0095
1'00	-1323'80	19'9750	2'00	-1283'20	18'0237

$$*\Delta \bar{H} = Q_{st} = (H'_l - \bar{H}_s)$$

$$**\Delta \bar{S} = (\bar{S}_s - S'_l)$$

TABLA 4.35

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE  
 ADSORCION DE NITROGENO A 90 Y 77K



$\theta(\text{BET})$	$\Delta \bar{H}^*$ (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}^{**}$ (Cal/grado. mol)	$\theta(\text{BET})$	$\Delta \bar{H}^*$ (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}^{**}$ (Cal/grado. mol)
0'56	546'50	1'4278	0'91	0'00	5'0802
0'57	551'50	1'3210	0'92	- 13'51	5'1423
0'58	529'33	1'5254	0'93	- 38'63	5'3489
0'59	573'86	0'9113	0'94	- 61'52	5'5332
0'60	547'09	1'1548	0'96	- 73'92	5'5882
0'61	542'14	1'1577	0'97	-100'65	5'8139
0'62	546'78	1'0269	0'98	-128'40	6'0594
0'63	520'42	1'2431	0'99	-134'38	6'0475
0'64	535'35	0'9648	1'00	-150'41	6'1558
0'66	513'95	1'1392	1'01	-164'61	6'2388
0'67	497'56	1'2538	1'02	-187'52	6'4300
0'68	485'67	1'3148	1'03	-189'67	6'3671
0'69	487'07	1'2085	1'04	-214'27	6'5733
0'70	471'94	1'3109	1'06	-219'47	6'5507
0'71	440'65	1'5793	1'07	-220'14	6'4808
0'72	432'68	1'5918	1'08	-252'47	6'7799
0'73	400'34	1'9017	1'09	-270'52	6'9080
0'74	396'30	1'8518	1'10	-290'58	7'0746
0'76	363'00	2'1533	1'11	-299'88	7'1167
0'77	356'44	2'1176	1'12	-305'84	7'1236
0'78	322'00	2'4374	1'13	-320'19	7'2316
0'79	305'19	2'5319	1'14	-326'05	7'2466
0'80	272'17	2'8330	1'16	-334'07	7'2868
0'81	270'95	2'7542	1'17	-339'26	7'2969
0'82	243'23	2'9909	1'18	-341'85	7'2792
0'83	219'46	3'1795	1'19	-342'67	7'2316
0'84	193'97	3'3738	1'20	-345'12	7'2093
0'86	147'00	3'8289	1'21	-345'74	7'1678
0'87	121'48	4'0211	1'22	-343'73	7'1035
0'88	82'81	4'3919	1'23	-345'94	7'0868
0'89	54'86	4'6175	1'24	-348'05	7'0699
0'90	22'39	4'9101			

$$*\Delta \bar{H} = Q_{st} = (H'_l - \bar{H}_s)$$

$$**\Delta \bar{S} = (\bar{S}_s - S'_l)$$

TABLA 4.36

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE

ADSORCION DE ARGON A 90 K y 77K

CdCl<sub>2</sub>-20

$\theta$ (BET)	$\Delta \bar{H}$ *	$\Delta \bar{S}$ **	$\theta$ (BET)	$\Delta \bar{H}$ *	$\Delta \bar{S}$ **
	(Cal/mol)	(Cal/grado.mol)		(Cal/mol)	(Cal/grado.mol)
0'24	584'13	1'6105	1'07	140'37	2'3194
0'27	658'12	0'4665	1'10	51'90	3'1661
0'29	421'61	2'9021	1'12	32'86	3'1551
0'32	424'55	2'6156	1'15	0'00	3'4063
0'34	345'29	3'4174	1'17	- 81'58	4'1527
0'37	330'37	3'5081	1'19	-126'67	4'5538
0'39	381'85	2'7947	1'22	-149'50	4'6669
0'41	392'64	2'6076	1'24	-143'51	4'4526
0'44	377'53	2'7102	1'27	-185'63	4'8541
0'46	446'35	1'8222	1'29	-197'10	4'9020
0'49	511'12	0'9864	1'32	-187'67	4'6911
0'51	493'20	1'1293	1'34	-197'42	4'7198
0'54	505'87	0'8813	1'37	-189'97	4'5537
0'56	526'24	0'5534	1'39	-223'55	4'8595
0'59	544'58	0'3008	1'41	-202'47	4'5608
0'61	584'13	-0'2096	1'44	-196'71	4'4312
0'63	671'25	-1'3337	1'46	-182'88	4'2200
0'66	674'93	-1'4591	1'49	-175'67	4'0869
0'68	678'32	-1'5778	1'51	-166'09	3'9288
0'71	681'46	-1'6906	1'54	-162'64	3'8456
0'73	704'58	-2'0585	1'56	-161'52	3'7839
0'76	725'72	-2'3987	1'58	-155'77	3'6772
0'78	763'04	-2'8803	1'61	-147'00	3'5275
0'80	799'14	-3'3460	1'63	-143'51	3'4379
0'83	815'06	-3'6166	1'66	-136'33	3'3233
0'85	714'82	-2'5643	1'68	-123'99	3'1424
0'88	717'48	-2'7090	1'71	-114'41	2'9930
0'90	638'29	-1'9389	1'73	-110'30	2'9145
0'93	475'32	-0'1825	1'76	-106'07	2'8308
0'95	439'89	0'0144	1'78	- 97'23	2'6920
0'98	372'75	0'5597	1'80	- 91'30	2'5951
1'00	338'49	0'7777	1'83	- 85'52	2'5003
1'02	177'77	2'3405	1'85	- 81'91	2'4259
1'05	140'72	2'5687	1'88	- 74'09	2'3052

$$*\Delta \bar{H} = Q_{st} = (H'_l - \bar{H}_s)$$

$$**\Delta \bar{S} = (\bar{S}_s - S'_l)$$

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE

ADSORCION DE ARGON A 90 y 77K

CdCl<sub>2</sub>-20 (Continuación)

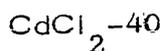
$\theta$ (BET)	$\Delta \bar{H}$ * (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}$ ** (Cal/grado.mol)	$\theta$ (BET)	$\Delta \bar{H}$ * (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}$ ** (Cal/grado.mol)
1'90	-75'34	2'2941	2'71	-14'22	0'8892
1'93	-63'30	2'1195	2'73	-15'70	0'8942
1'95	-51'81	1'9699	2'75	-17'14	0'8959
1'97	-51'01	1'9194	2'78	-18'58	0'9006
2'00	-41'94	1'7837	2'80	-18'48	0'8882
2'02	-47'47	1'8181	2'83	-21'44	0'9126
2'05	-40'78	1'7137	2'85	-22'07	0'9086
2'07	-36'29	1'6379	2'88	-24'20	0'9211
2'10	-29'78	1'5289	2'90	-24'06	0'9086
2'12	-33'39	1'5509	2'93	-26'17	0'9224
2'15	-29'10	1'4747	2'95	-28'25	0'9359
2'17	-23'01	1'3790	2'97	-29'55	0'9396
2'19	-22'74	1'3516	3'00	-33'83	0'9816
2'22	-24'36	1'3490	3'02	-35'09	0'9849
2'24	-22'24	1'3017	3'05	-36'33	0'9880
2'27	-18'35	1'2350	3'07	-37'56	0'9910
2'29	-16'34	1'1894	3'10	-37'47	0'9846
2'32	- 9'00	1'0850	3'12	-36'57	0'9641
2'34	-12'46	1'1039	3'14	-39'98	0'9968
2'36	-12'36	1'0867	3'17	-38'43	0'9717
2'39	- 8'74	1'0243	3'19	-36'84	0'9436
2'41	- 3'46	0'9405	3'22	-39'52	0'9682
2'44	-10'32	1'0104	3'24	-37'99	0'9434
2'46	- 6'82	0'9498	3'27	-40'70	0'9709
2'49	- 8'45	0'9525	3'29	-37'75	0'9278
2'52	- 8'37	0'9334	3'32	-39'02	0'9368
2'54	- 8'31	0'9176	3'34	-38'92	0'9306
2'56	- 8'25	0'9019	3'36	-41'55	0'9547
2'58	- 8'18	0'8863	3'39	-41'44	0'9484
2'61	- 8'12	0'8709	3'41	-39'93	0'9241
2'63	- 9'67	0'8734	3'44	-42'58	0'9509
2'66	-11'21	0'8788	3'46	-44'55	0'9702
2'68	-12'73	0'8841	3'49	-42'37	0'9385
			3'51	-49'39	0'9831
			3'54	-47'66	0'9947

\* $\Delta \bar{H} = Q_{st} = (H' - \bar{H}_s)$

\*\* $\Delta \bar{S} = (\bar{S}_s - S')$

TABLA 4.37

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE  
 ADSORCION DE ARGON A 90 Y 77K



$\theta(\text{BET})$	$\Delta \bar{H}^*$ (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}^{**}$ (Cal/grado. mol)	$\theta(\text{BET})$	$\Delta \bar{H}^*$ (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}^{**}$ (Cal/grado. mol)
0'37	482'45	1'5457	0'95	279'18	1'0321
0'39	534'46	0'8745	0'98	168'33	2'1243
0'42	562'34	0'4180	1'00	93'74	2'7681
0'44	517'40	0'8608	1'03	0'00	2'6402
0'46	552'72	0'3613	1'05	-119'13	4'7844
0'49	517'40	0'6515	1'08	-161'39	5'0901
0'51	501'40	0'7800	1'10	-197'10	5'3453
0'54	499'41	0'7307	1'13	-209'21	5'3753
0'56	483'67	0'7919	1'15	-240'74	5'6350
0'59	434'82	1'2266	1'17	-238'28	5'4795
0'61	424'55	1'2387	1'20	-238'63	5'3864
0'64	414'44	1'3116	1'22	-237'34	5'2647
0'66	466'55	0'5833	1'25	-213'73	4'9008
0'69	441'45	0'8261	1'27	-222'63	4'9298
0'71	446'35	0'6346	1'30	-206'71	4'6529
0'73	455'26	0'4705	1'32	-196'08	4'4521
0'76	446'35	0'4453	1'35	-189'53	4'3058
0'78	446'35	0'3570	1'37	-189'86	4'2502
0'81	431'57	0'3820	1'39	-181'25	4'0857
0'83	453'52	0'0595	1'42	-176'62	3'9787
0'86	439'66	0'0884	1'44	-159'50	3'7345
0'88	358'24	0'8072	1'47	-153'10	3'6108
0'91	331'47	0'8950	1'49	-141'00	3'4278
0'93	283'83	1'2344	1'52	-133'91	3'2965

$$*\Delta \bar{H} = Q_{st} = (H'_l - \bar{H}_s)$$

$$**\Delta \bar{S} = (\bar{S}_s - S'_l)$$

TABLA 4.37

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE  
 ADSORCION DE ARGON A 90 Y 77K  
 CdCl<sub>2</sub>-40 (Continuación)

$\theta$ (BET)	$\Delta \bar{H}^*$ (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}^{**}$ (Cal/grado.mol)	$\theta$ (BET)	$\Delta \bar{H}^*$ (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}^{**}$ (Cal/grado.mol)
1'54	-131'45	3'2300	0'13	-19'80	1'2147
1'57	-121'48	3'0714	2'15	-21'34	1'2090
1'59	-112'13	2'9256	2'18	-17'61	1'1451
1'62	-114'97	2'9250	2'20	-13'96	1'0822
1'64	-106'04	2'7853	2'23	-12'07	1'0360
1'66	-101'83	2'6988	2'25	-11'97	1'0194
1'69	- 97'97	2'6212	2'28	-10'18	0'9809
1'71	- 92'07	2'5216	2'30	-10'10	0'9647
1'74	- 88'65	2'4543	2'32	- 6'65	0'8992
1'76	- 84'97	2'3764	2'35	- 8'26	0'9050
1'79	- 75'21	2'2316	2'37	- 3'28	0'8319
1'81	- 74'19	2'1924	2'40	0'00	0'7749
1'84	- 70'91	2'1207	2'42	0'00	0'7544
1'86	- 61'75	1'9843	2'45	- 3'20	0'7842
1'88	- 52'72	1'8463	2'47	- 4'77	0'7871
1'91	- 50'00	1'7863	2'50	- 3'16	0'7549
1'93	- 49'37	1'7537	2'52	- 6'27	0'7781
1'96	- 42'95	1'6534	2'54	- 6'23	0'7635
1'98	- 38'63	1'5805	2'57	- 4'64	0'7318
2'01	- 32'35	1'4757	2'59	- 6'16	0'7403
2'03	- 33'82	1'4677	2'62	- 7'66	0'7486
2'06	- 27'87	1'3743	2'64	-10'65	0'7708
2'08	- 22'05	1'2828	2'67	- 7'57	0'7228
2'10	- 20'00	1'2367	2'69	- 7'51	0'7085

$$*\Delta \bar{H} = Q_{st} = (H'_l - \bar{H}_s)$$

$$**\Delta \bar{S} = (\bar{S}_s - S'_l)$$

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE  
 ADSORCION DE ARGON A 90 y 77K

CdBr<sub>2</sub>-20

$\theta$ (BET)	$\Delta \bar{H}$ * (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}$ ** (Cal/grado.mol)	$\theta$ (BET)	$\Delta \bar{H}$ * (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}$ ** (Cal/grado.mol)
0'27	763'04	0'6789	1'99	-181'00	3'3938
0'31	681'46	1'0632	2'03	-175'23	3'2824
0'35	562'34	2'1011	2'07	-166'07	3'1345
0'39	647'06	0'7986	2'11	-207'90	3'5536
0'43	562'34	1'5296	2'15	-219'07	3'6371
0'47	674'93	-0'0822	2'19	-223'61	3'6513
0'51	681'46	-0'3137	2'23	-220'02	3'5760
0'55	687'09	-0'5234	2'27	-212'72	3'4533
0'59	730'18	-1'3280	2'31	-209'42	3'3826
0'63	672'51	-0'8048	2'35	-209'92	3'3612
0'66	623'51	-0'3713	2'39	-207'94	3'2695
0'70	571'11	-0'0415	2'43	-198'92	3'1702
0'74	423'17	1'3769	2'46	-193'34	3'0795
0'78	288'82	2'6673	2'50	-190'55	3'0169
0'82	292'50	2'3422	2'54	-191'52	3'0060
0'86	169'69	3'3990	2'58	-183'12	2'8820
0'90	213'73	2'5245	2'62	-177'99	2'7978
0'94	218'46	2'1492	2'66	-174'38	2'7309
0'98	187'39	2'2165	2'70	-171'09	2'6708
1'04	0'00	4'0224	2'74	-165'10	2'5810
1'06	-61'17	4'5844	2'78	-160'38	2'5027
1'10	-68'02	4'4672	2'82	-157'53	2'4512
1'13	-162'27	5'3208	2'86	-153'18	2'3804
1'17	-205'65	5'6344	2'89	-148'91	2'3108
1'21	-212'45	5'5352	2'93	-144'91	2'2471
1'25	-225'45	5'5098	2'97	-140'96	2'1842
1'29	-250'32	5'6549	3'01	-136'91	2'1176
1'33	-271'75	5'7699	3'05	-136'04	2'0947
1'37	-290'42	5'8613	3'09	-133'89	2'0575
1'41	-276'66	5'5992	3'13	-131'60	2'0162
1'45	-299'88	5'7399	3'17	-128'05	1'9612
1'49	-262'98	5'2134	3'21	-122'97	1'8840
1'53	-252'30	5'0024	3'25	-122'22	1'8628
1'56	-280'20	5'2238	3'29	-119'08	1'8132
1'6	-266'13	4'9721	3'32	-116'82	1'7749
1'64	-268'82	4'9266	3'36	-109'45	1'6730
1'68	-255'76	4'7090	3'40	-107'55	1'6394
1'72	-242'92	4'4916	3'44	-104'42	1'5923
1'76	-228'74	4'2619	3'48	-99'97	1'5281
1'80	-218'82	4'0959	3'52	-98'26	1'4994
1'84	-204'40	3'8725	3'56	-96'46	1'4672
1'88	-196'71	3'7257	3'60	-94'78	1'4389
1'92	-188'20	3'5801	3'64	-91'90	1'3973
1'96	-187'39	3'5171			

\* $\Delta \bar{H} = Q_{st} = (H_l - \bar{H}_s)$

\*\* $\Delta \bar{S} = (\bar{S}_l - \bar{S}_s)$

TABLA 4.39

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE  
 ADSORCION DE ARGON A 90 Y 77K

CdBr<sub>2</sub> -40

$\theta$ (BET)	$\Delta \bar{H}$ *	$\Delta \bar{S}$ **	$\theta$ (BET)	$\Delta \bar{H}$ *	$\Delta \bar{S}$ **
	(Cal/mol)	(Cal/grado.mol)		(Cal/mol)	(Cal/grado.mol)
0'39	562'34	1'5296	1'86	-108'01	2'6362
0'43	517'40	1'6662	1'90	- 95'42	2'4478
0'46	562'34	1'0864	1'93	- 87'45	2'3159
0'50	647'06	-0'0068	1'97	- 81'58	2'2044
0'54	691'99	-0'7149	2'01	- 89'71	2'2568
0'58	671'96	-0'5767	2'05	-104'37	2'3713
0'62	732'03	-1'4654	2'09	- 94'96	2'2235
0'66	677'22	-0'9675	2'13	-111'10	2'3672
0'70	658'12	-0'9104	2'17	-124'55	2'4782
0'73	571'11	-0'0415	2'20	-127'16	2'4662
0'77	470'55	0'8939	2'24	-129'66	2'4538
0'81	435'82	1'0358	2'28	-130'86	2'4343
0'85	366'74	1'5182	2'32	-133'60	2'4323
0'89	265'48	2'3359	2'36	-139'32	2'4641
0'93	104'92	3'9285	2'40	-137'28	2'4101
0'97	0'00	4'7831	2'44	-136'79	2'3739
1'00	0'00	4'3845	2'48	-122'62	2'1803
1'04	0'00	4'0527	2'51	-117'62	2'0891
1'08	0'00	3'7684	2'55	-119'21	2'0833
1'12	- 64'77	4'2980	2'59	-114'71	2'0045
1'16	-115'98	4'6936	2'63	-112'05	1'9521
1'20	-129'66	4'6361	2'67	-110'69	1'9117
1'24	-118'48	4'3227	2'71	-108'27	1'8653
1'28	-149'86	4'4981	2'75	-108'37	1'8415
1'32	-157'53	4'4242	2'78	-104'65	1'7812
1'35	-147'00	4'1601	2'82	- 99'50	1'7024
1'39	-185'31	4'4483	2'86	- 98'73	1'6779
1'43	-174'60	4'2012	2'90	- 95'30	1'6238
1'47	-191'93	4'2967	2'94	- 93'01	1'5774
1'51	-198'12	4'2561	2'98	- 92'42	1'5579
1'55	-209'55	4'2900	3'02	- 88'99	1'5017
1'59	-190'23	3'9970	3'06	- 88'44	1'4828
1'62	-176'31	3'7621	3'09	- 87'90	1'4640
1'66	-163'66	3'5491	3'13	- 83'17	1'3913
1'70	-160'92	3'4533	3'17	- 82'67	1'3732
1'74	-150'08	3'2741	3'21	- 82'17	1'3552
1'78	-142'17	3'1334	3'25	- 81'68	1'3374
1'82	-121'34	2'8380			

\* $\Delta \bar{H} = Q_{st} = (H_l - \bar{H}_s)$

\*\* $\Delta \bar{S} = (\bar{S}_s - S_l)$

TABLA 4.40

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE  
 ADSORCION DE ARGON A 90 Y 77K  
 $\text{CdBr}_2\text{-S}$

$\theta$ (BET)	$\Delta \bar{H}^*$ (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}^{**}$ (Cal/grado. mol)	$\theta$ (BET)	$\Delta \bar{H}^*$ (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}^{**}$ (Cal/grado. mol)
0'75	1051'86	-5'8016	1'70	-156'67	3'4385
0'78	867'96	-3'8719	1'73	-165'32	3'5021
0'80	763'04	-2'8803	1'75	-151'04	3'2981
0'83	653'65	-1'8853	1'78	-148'52	3'2346
0'85	438'52	0'4154	1'80	-130'19	2'9788
0'88	331'87	1'5156	1'83	-121'82	2'8519
0'90	174'60	3'2075	1'85	-109'08	2'6686
0'93	14'20	4'9097	1'88	-96'72	2'4905
0'95	0'00	4'8967	1'90	-88'79	2'3623
0'98	0'00	4'5739	1'93	-85'28	2'2880
1'00	0'00	4'2117	1'95	-67'73	2'0507
1'03	0'00	3'9777	1'98	-56'67	1'8901
1'05	0'00	3'7033	2'00	-43'96	1'7119
1'08	0'00	3'4063	2'03	-39'32	1'6239
1'10	0'00	3'2473	2'05	-42'42	1'6226
1'13	0'00	3'1479	2'08	-47'25	1'6410
1'15	0'00	3'0077	2'10	-52'16	1'6713
1'18	0'00	2'8766	2'13	-63'97	1'7750
1'20	0'00	2'7537	2'15	-71'62	1'8263
1'23	0'00	2'6009	2'18	-72'30	1'8039
1'25	0'00	2'5286	2'20	-115'98	2'2627
1'28	0'00	2'4250	2'23	-122'16	2'2990
1'30	-104'92	3'5561	2'25	-123'82	2'2920
1'33	-140'72	3'9012	2'28	-125'43	2'2849
1'35	-162'18	4'0947	2'30	-120'74	2'2049
1'38	-155'48	3'9705	2'33	-113'13	2'0930
1'40	-199'58	4'4355	2'35	-107'33	2'0046
1'43	-208'89	4'4908	2'38	-107'75	1'9885
1'45	-219'43	4'5784	2'40	-100'50	1'8815
1'48	-223'21	4'5798	2'43	-98'19	1'8384
1'50	-220'34	4'5195	2'45	-92'61	1'7506
1'53	-223'97	4'5207	2'48	-88'72	1'6846
1'55	-239'55	4'6771	2'50	-85'01	1'6238
1'58	-233'74	4'5585	2'53	-82'79	1'5797
1'60	-217'26	4'3074	2'55	-80'50	1'5322
1'63	-203'03	4'0984	2'58	-76'95	1'4738
1'65	-191'61	3'9221	2'60	-71'98	1'3970
1'68	-182'88	3'7767	2'63	-74'37	1'4128

$$*\Delta \bar{H} = Q_{st} = (H'_l - \bar{H}_s)$$

$$**\Delta \bar{S} = (\bar{S}_s - S'_l)$$

TABLA 4.41

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE  
ADSORCION DE ARGON A 90 Y 77K

CdI<sub>2</sub>-24

$\theta$ (BET)	$\Delta \bar{H}$ *	$\Delta \bar{S}$ **	$\theta$ (BET)	$\Delta \bar{H}$ *	$\Delta \bar{S}$ **
	(Cal/mol)	(Cal/grado.mol)		(Cal/mol)	(Cal/grado.mol)
0'28	0'00	8'3423	1'60	-1305'44	18'7508
0'34	0'00	7'7708	1'65	-1318'13	18'8085
0'40	0'00	7'5815	1'71	-1327'11	18'8284
0'45	0'00	7'1025	1'77	-1317'07	18'6252
0'50	0'00	6'9654	1'82	-1321'35	18'6139
0'57	0'00	6'6592	1'88	-1328'45	18'6076
0'62	- 129'66	7'8330	1'94	-1347'62	18'7655
0'68	- 511'12	11'8775	2'00	-1353'97	18'7696
0'74	- 678'78	13'5863	2'05	-1344'71	18'5899
0'80	- 824'79	15'0269	2'11	-1335'34	18'3997
0'85	- 925'56	16'0340	2'17	-1332'39	18'2845
0'91	- 967'70	16'3223	2'22	-1349'02	18'4348
0'97	-1025'49	16'8113	2'28	-1339'28	18'2596
1'02	-1069'86	17'1565	2'34	-1345'79	18'2671
1'08	-1121'69	17'6214	2'40	-1341'79	18'1600
1'14	-1161'31	17'9566	2'45	-1292'41	17'5412
1'20	-1164'82	17'8482	2'51	-1344'01	18'0648
1'25	-1192'58	18'0640	2'57	-1421'29	18'8558
1'31	-1201'56	18'0326	2'62	-1335'48	17'8571
1'37	-1231'63	18'2836	2'68	-1330'28	17'7364
1'42	-1237'26	18'2281	2'74	-1330'15	17'6824
1'48	-1236'00	18'1208	2'80	-1334'71	17'6903
1'54	-1266'34	18'3860	2'85	-1339'05	17'6967

\* $\Delta \bar{H} = Q_{st} = (H_l - \bar{H}_s)$

\*\* $\Delta \bar{S} = (\bar{S}_s - S_l)$

calor diferencial en función de la fracción de recubrimiento (adsorción de  $N_2$ ) se exponen en las Figuras: 4.39 (muestras de  $CdCl_2$ ), 4.40 (muestras de  $CdBr_2$ ), 4.41 (muestras de  $CdI_2$ ) y 4.42 (muestras de  $CuCl_2$ ). Las gráficas correspondientes a la adsorción de Ar se pueden observar en las figuras: 4.43 (muestras de  $CdCl_2$ ), 4.44 (muestras de  $CdBr_2$ ) y 4.45 (muestras de  $CdI_2$ ).

Del mismo modo, se han representado los valores de las entropías diferenciales de adsorción en función de  $\theta$  (P.C.) y de  $\theta$  (B.E.T.), las gráficas obtenidas en el caso de la adsorción de  $N_2$  se exponen en las Figuras: 4.46 (muestras de  $CdCl_2$ ), 4.47 (muestras de  $CdBr_2$ ), 4.48 (muestras de  $CdI_2$ ) y 4.49 (muestra de  $CuCl_2$ ). Para la adsorción de Ar, la variación de las entropías diferenciales en función de la fracción de recubrimiento se representa en las Figuras: 4.50 (muestras de  $CdCl_2$ ), 4.51 (muestras de  $CdBr_2$ ) y 4.52 (muestras de  $CdI_2$ ).

Como se indicó en el apartado 2.3 y 3.2, se ha seguido el proceso de adsorción de  $N_2$  sobre una muestra de  $CdCl_2$ , denominada  $CdCl_2-X$ , a las temperaturas de 77'7, 83'3, 90'1 y 93'5; por tanto, para el estudio termodinámico de este sistema se ha podido utilizar un método de cálculo distinto al expuesto anteriormente. Los dos métodos parten de la ecuación de Clasius-Clapeyron:

$$q_{st} = (S_g - \bar{S}_s) T = RT^2 \left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{\tilde{\nu}} = -R \left( \frac{\partial \ln P}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \right)_{\tilde{\nu}}$$

Para este sistema particular, al existir varias temperaturas de adsorción, el calor isostérico de adsorción puede ser calculado gráficamente, para cualquier valor de  $\tilde{\nu}$ , sin más que representar la correspondiente isótera de adsorción como  $\ln P$  en función de  $\frac{1}{T}$ ; de modo que en el supuesto de que el calor isostérico de adsorción no varíe en el intervalo de temperaturas considerado, dicha representación será una línea recta de pendiente  $\frac{-q_{st}}{R}$ .

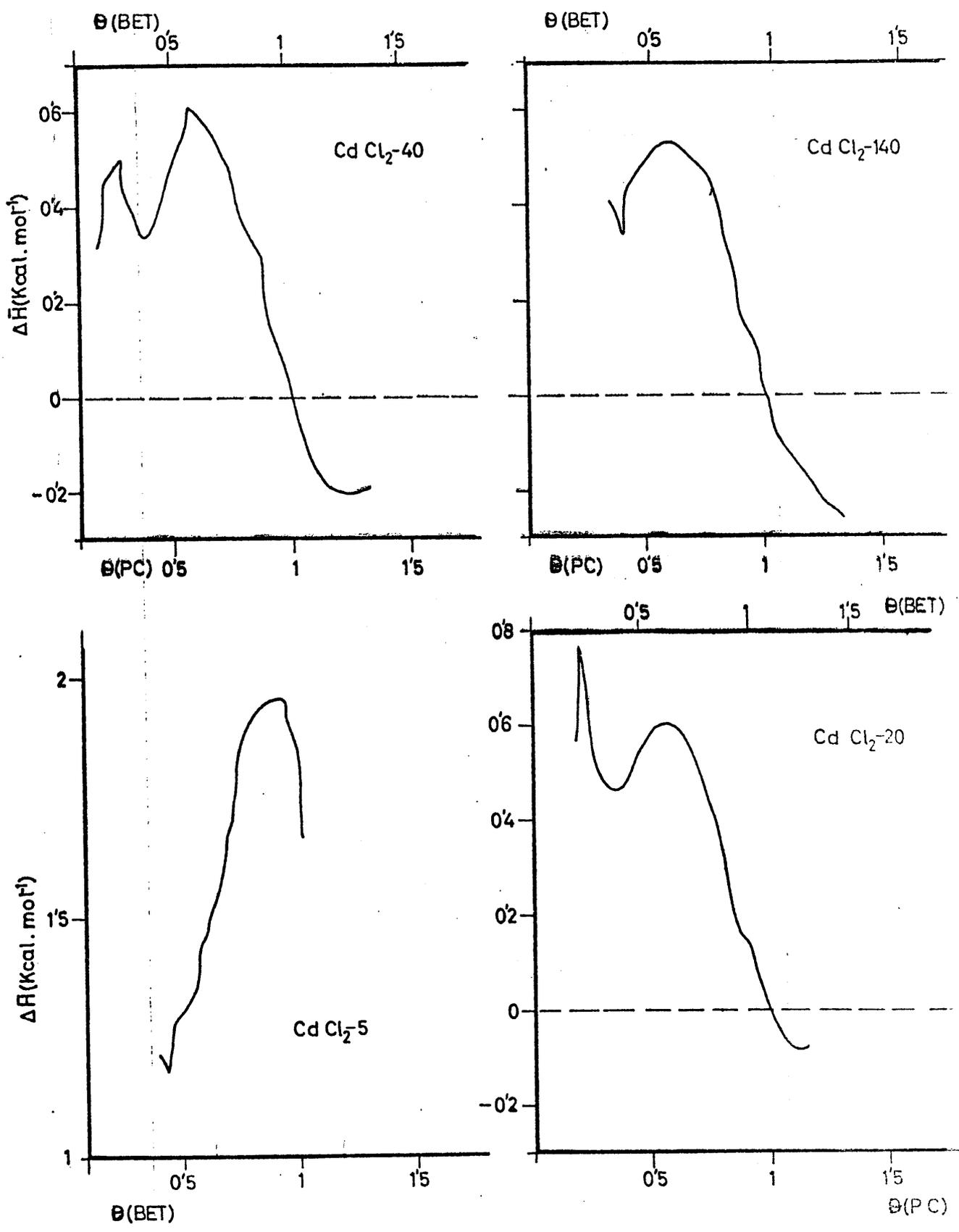


FIGURA 4. 39. - Calor diferencial de adsorción ( $Q_{st}$ ) de nitrógeno (muestras  $\text{CdCl}_2$ ).

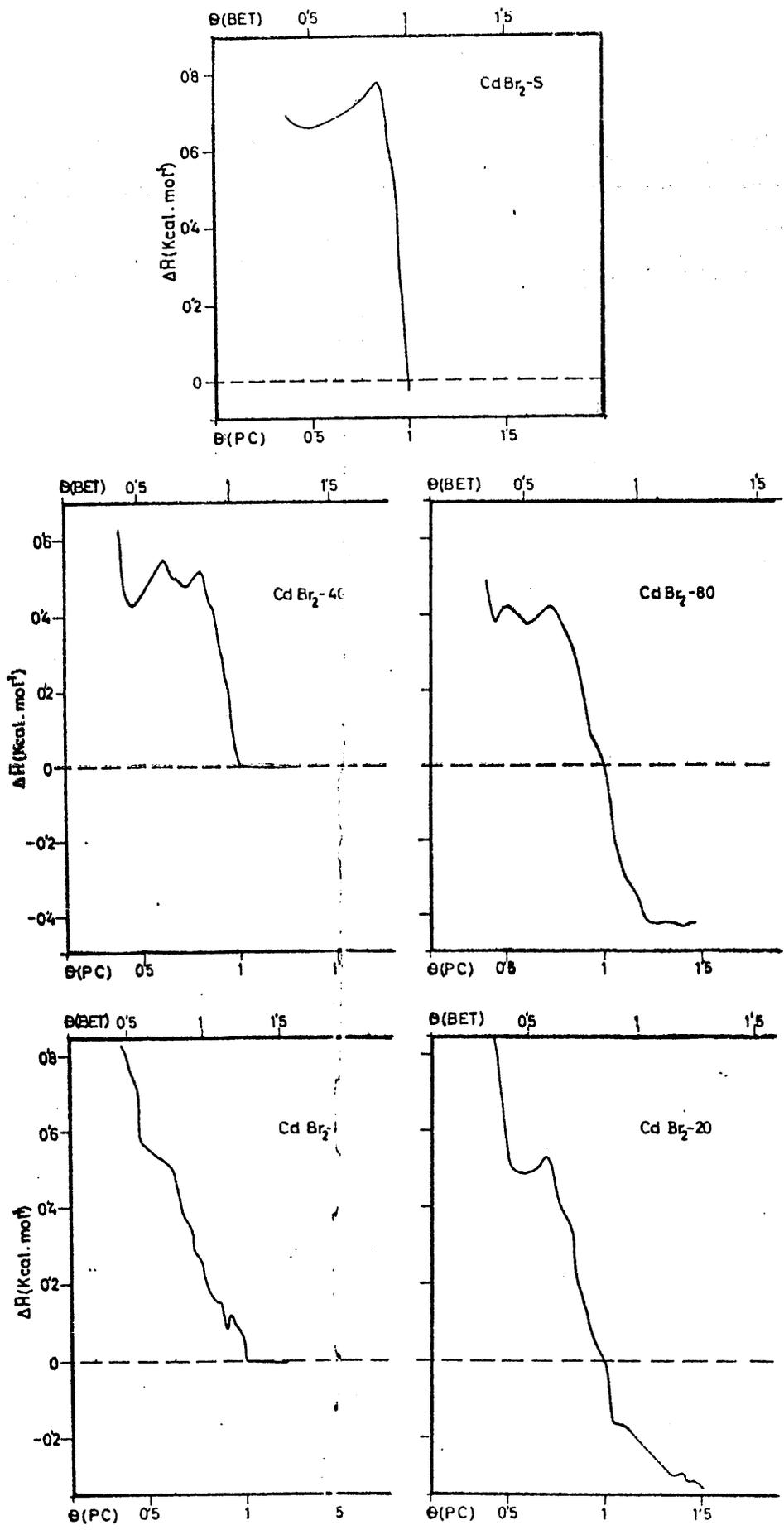


FIGURA 4.40. - Calor difeencial de adsorción ( $Q_{st}$ ) de nitrógeno (muestras  $CdBr_2$ ).

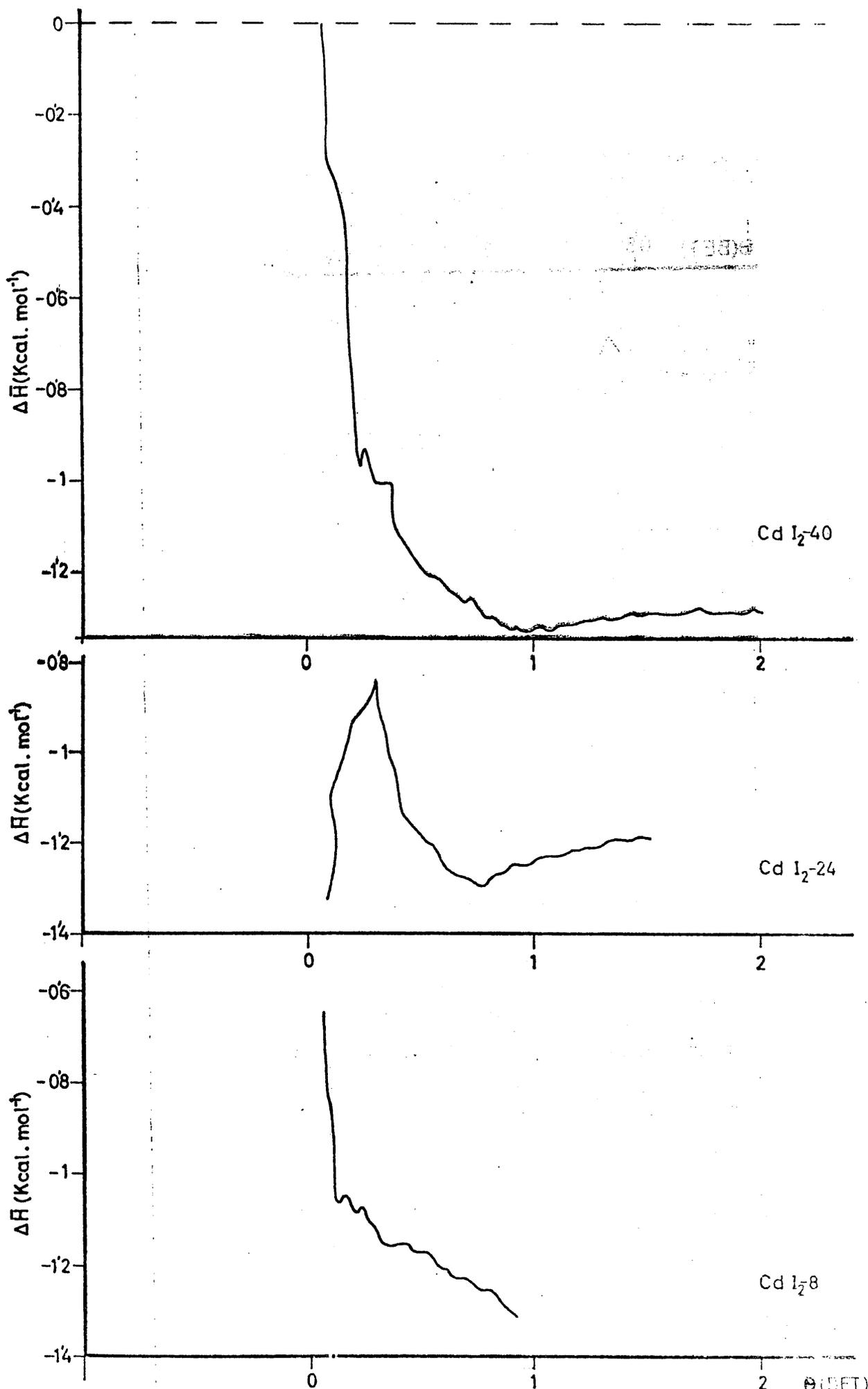


FIGURA 4.41.- Calor diferencial de adsorción ( $Q_{st}$ ) de nitrógeno (muestras  $\text{CdI}_2$ ).

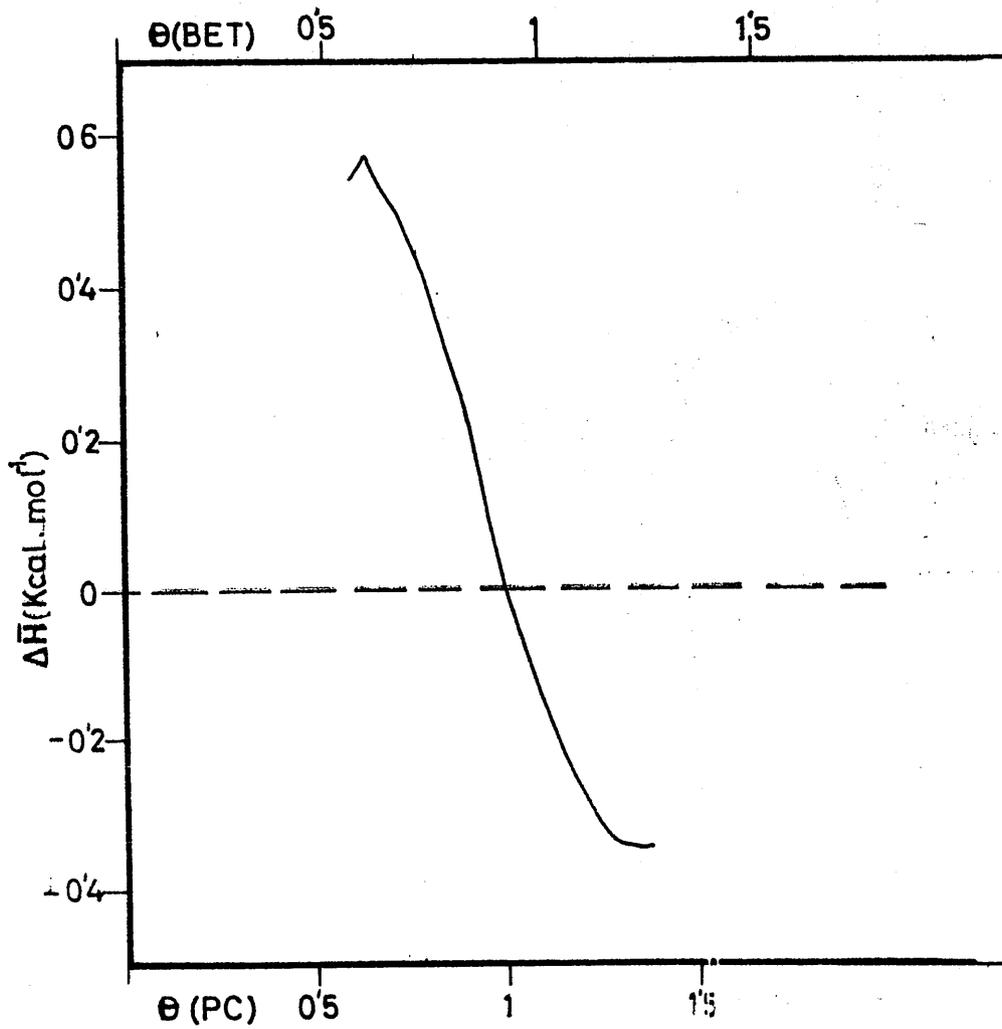


FIGURA 4.42. - Calor diferencial de adsorción ( $Q_{st}$ ) de nitrógeno  
( $\text{CuCl}_2 \cdot 5$ )

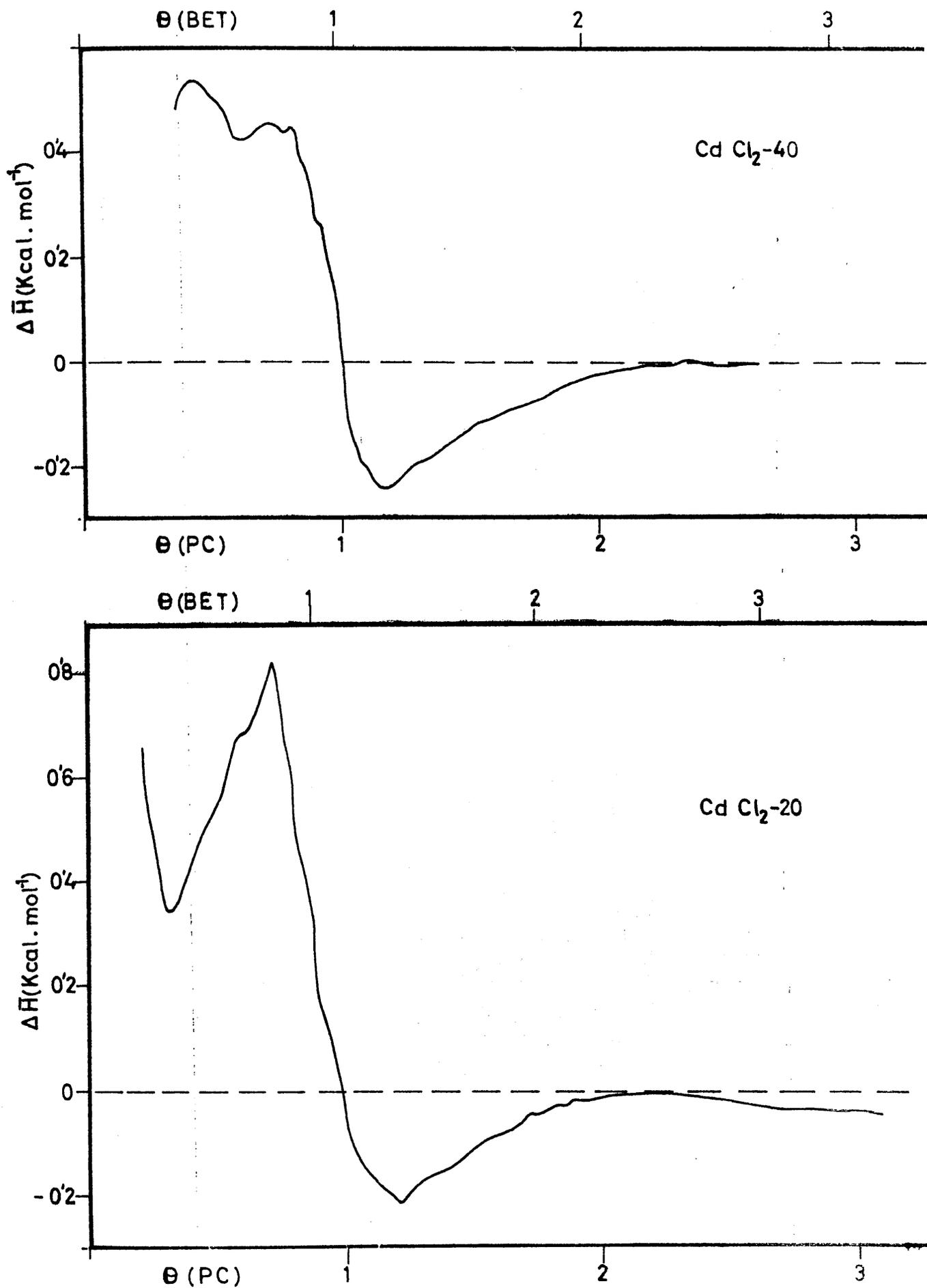


FIGURA 4.43. - Calor diferencial de adsorción ( $Q_{st}$ ) de argón (muestras  $\text{CdCl}_2$ ).

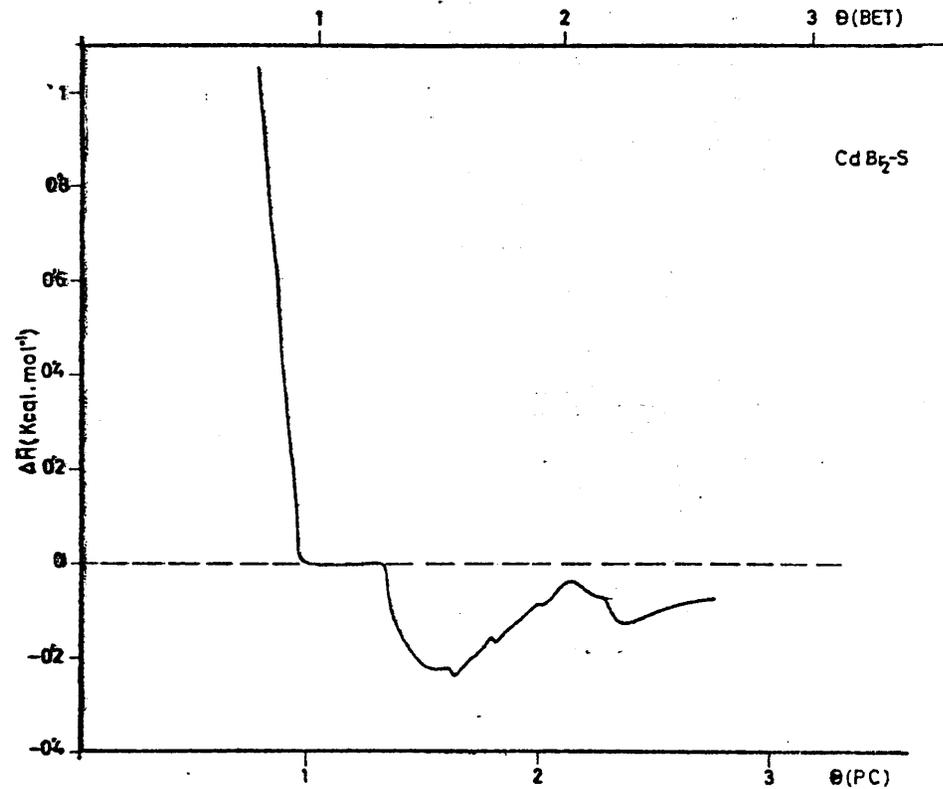
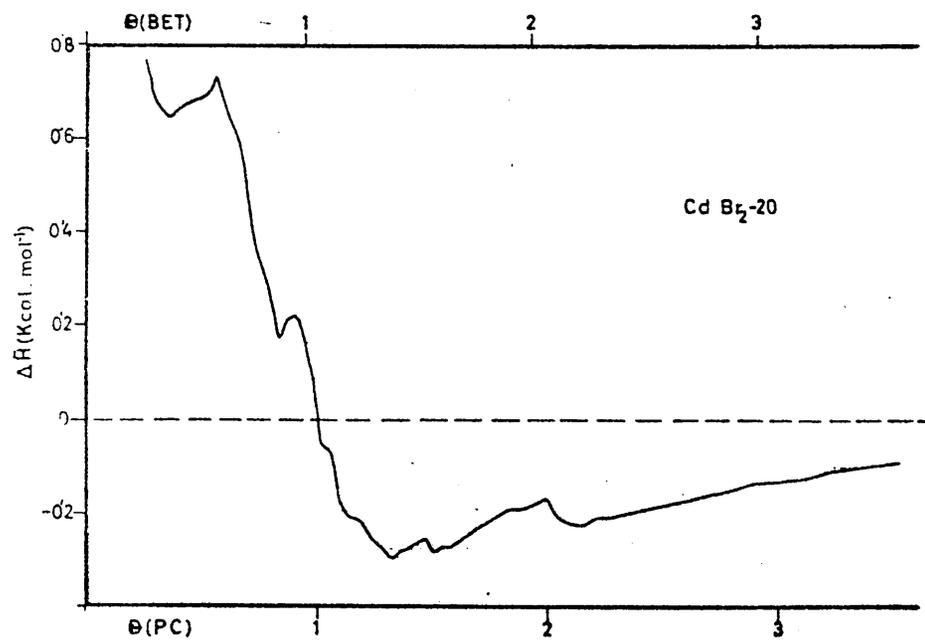
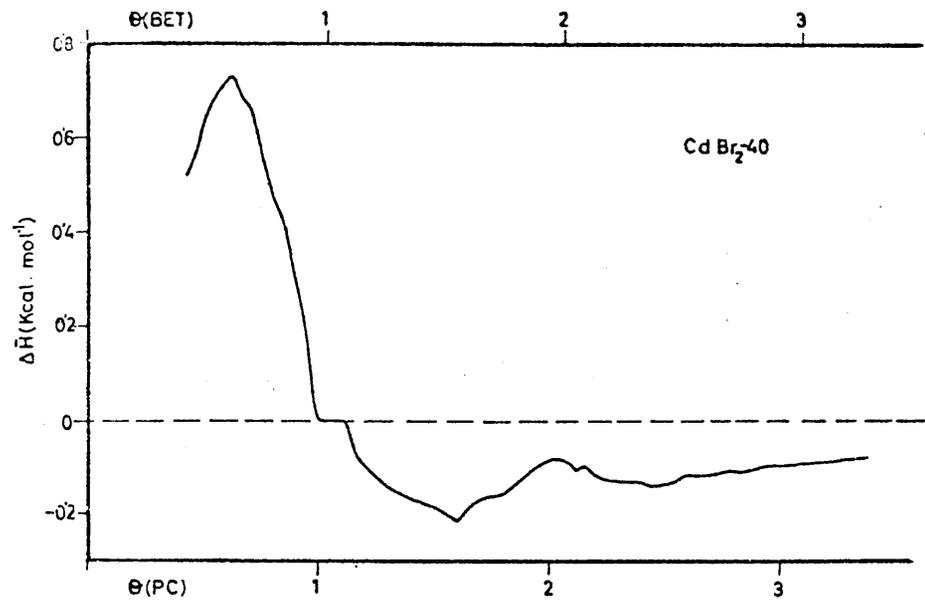


FIGURA 4.44.- Calor diferencial de adsorción ( $Q_{st}$ ) de argon (Muestras  $\text{CdBr}_2$ ).

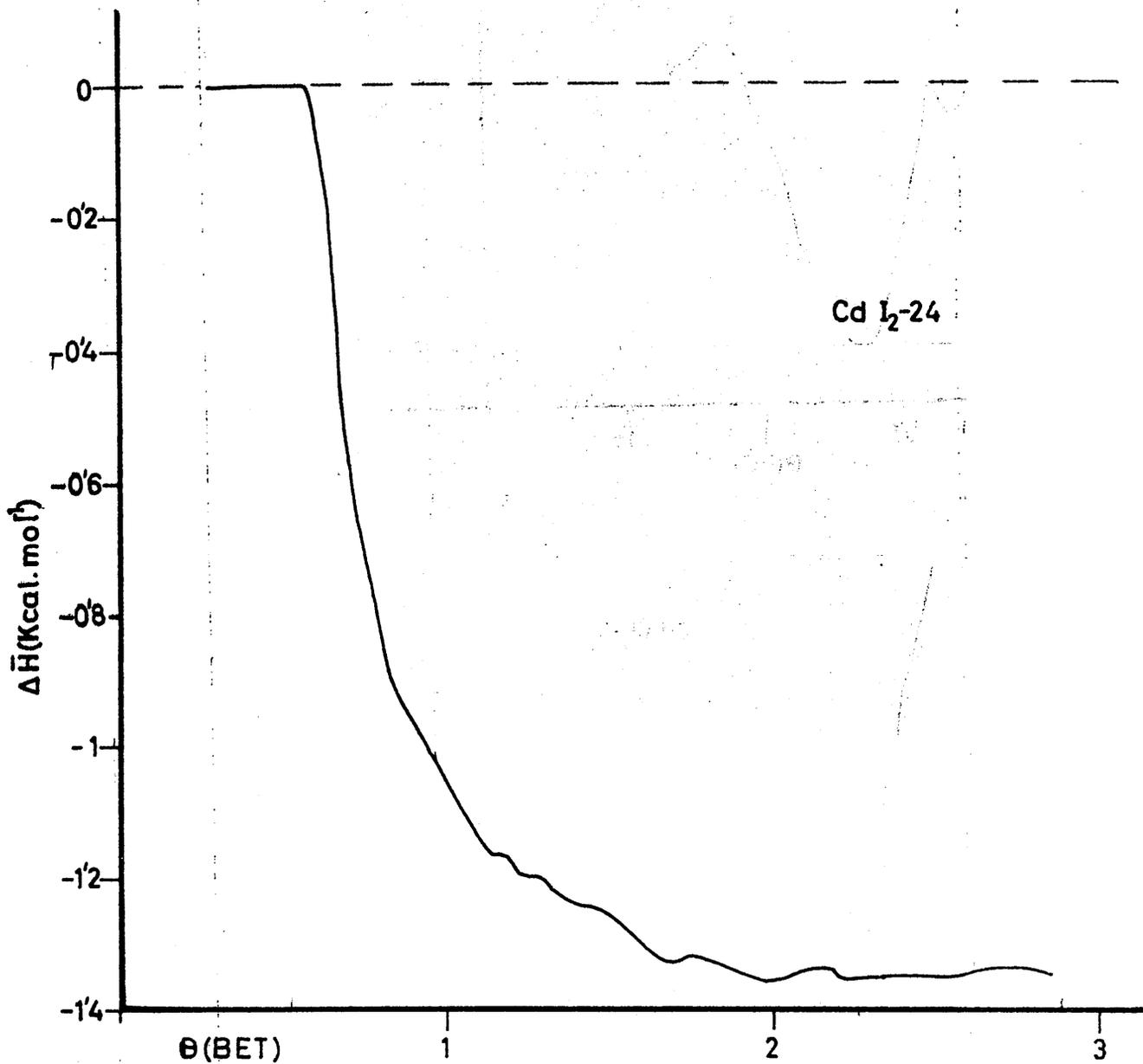


FIGURA 4.45.- Calor diferencial de adsorción ( $Q_{st}$ ) de argon  
(CdI<sub>2</sub>-24)

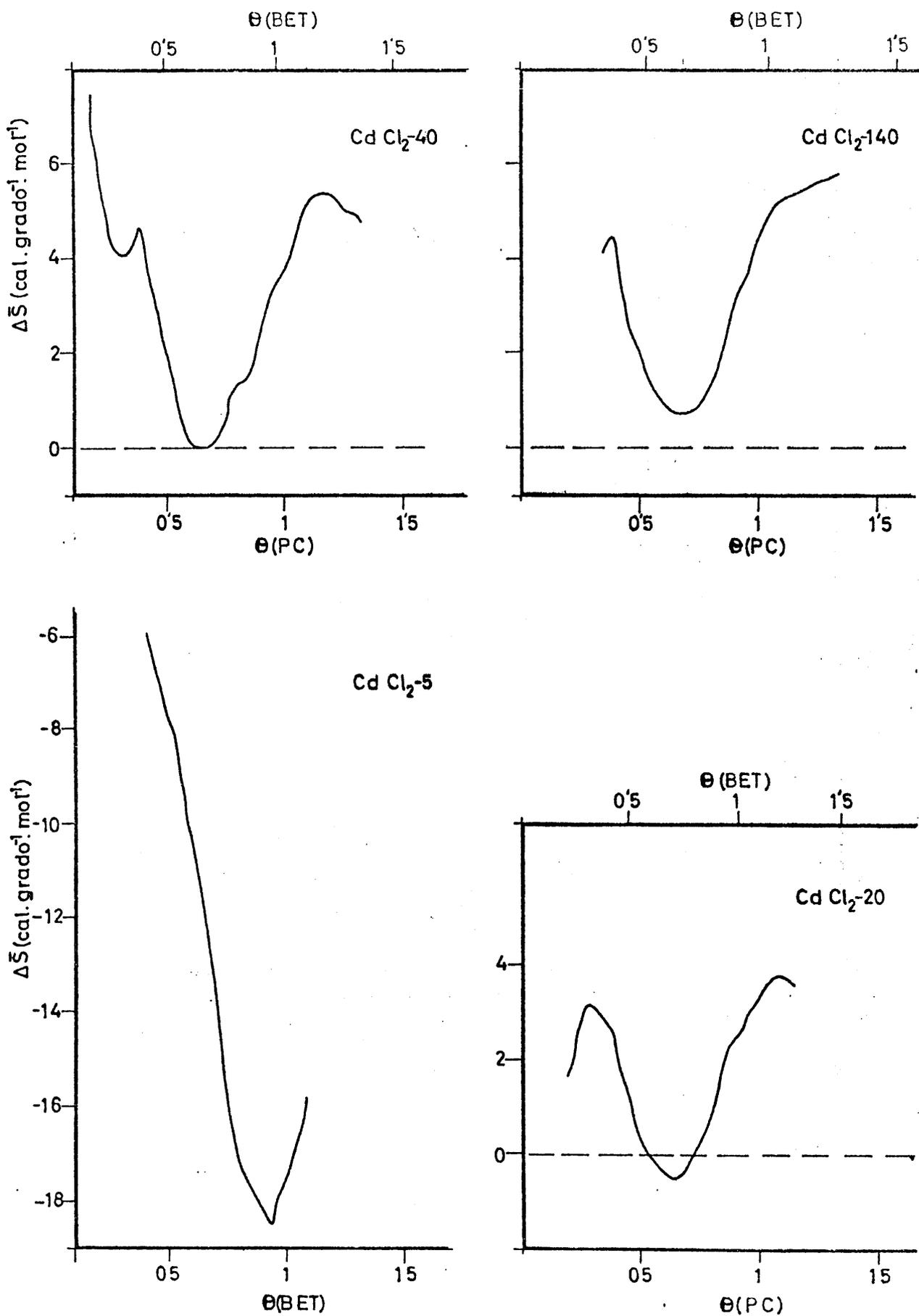


FIGURA 4.46.- Entropía diferencial de adsorción ( $\bar{S}_s - S_l^1$ ) de nitrógeno (muestras CdCl<sub>2</sub>).

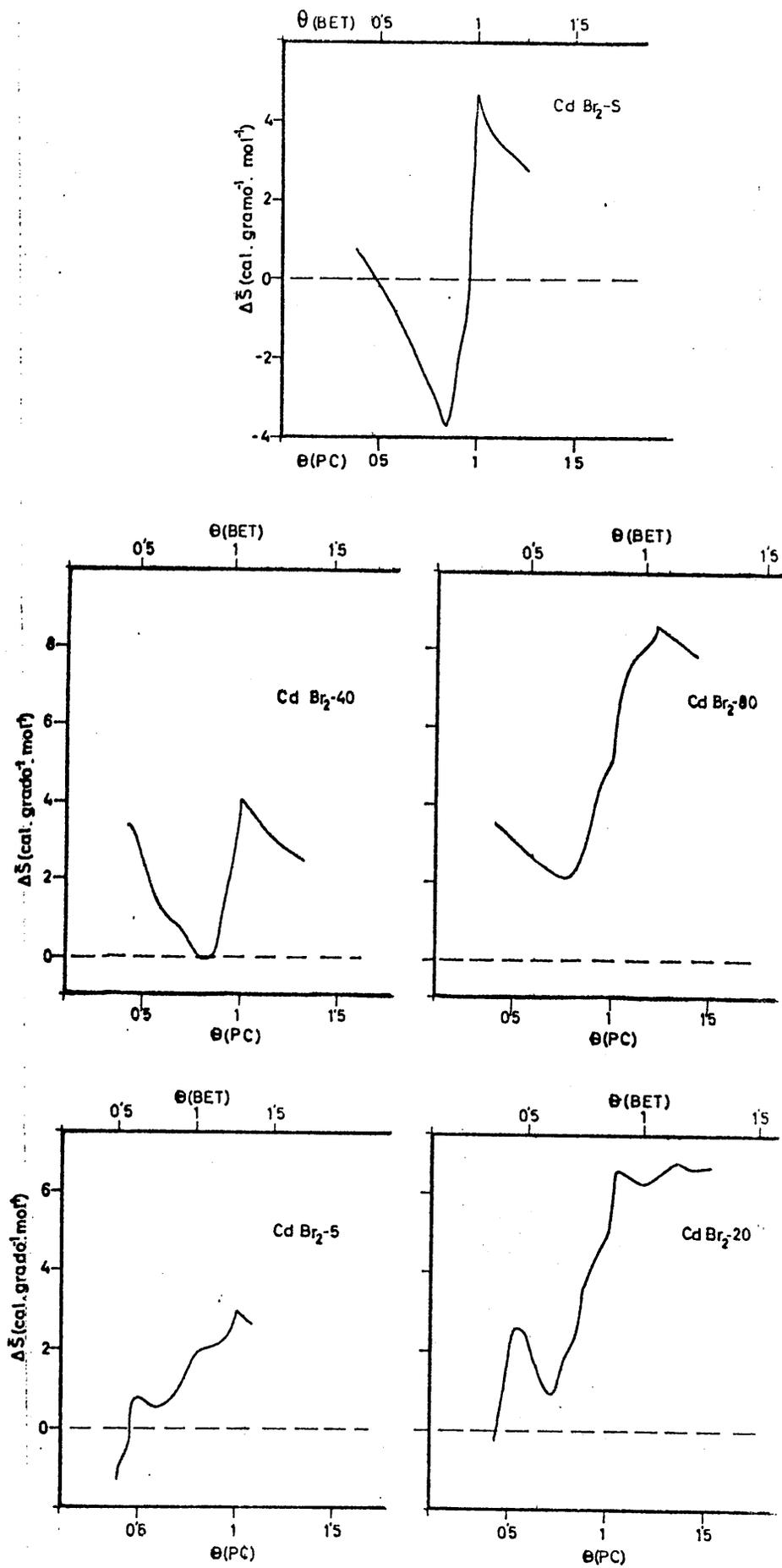


FIGURA 4.47.- Entropía diferencial de adsorción ( $\bar{S}_s - S_1$ ) de nitrógeno (muestras CdBr<sub>2</sub>).

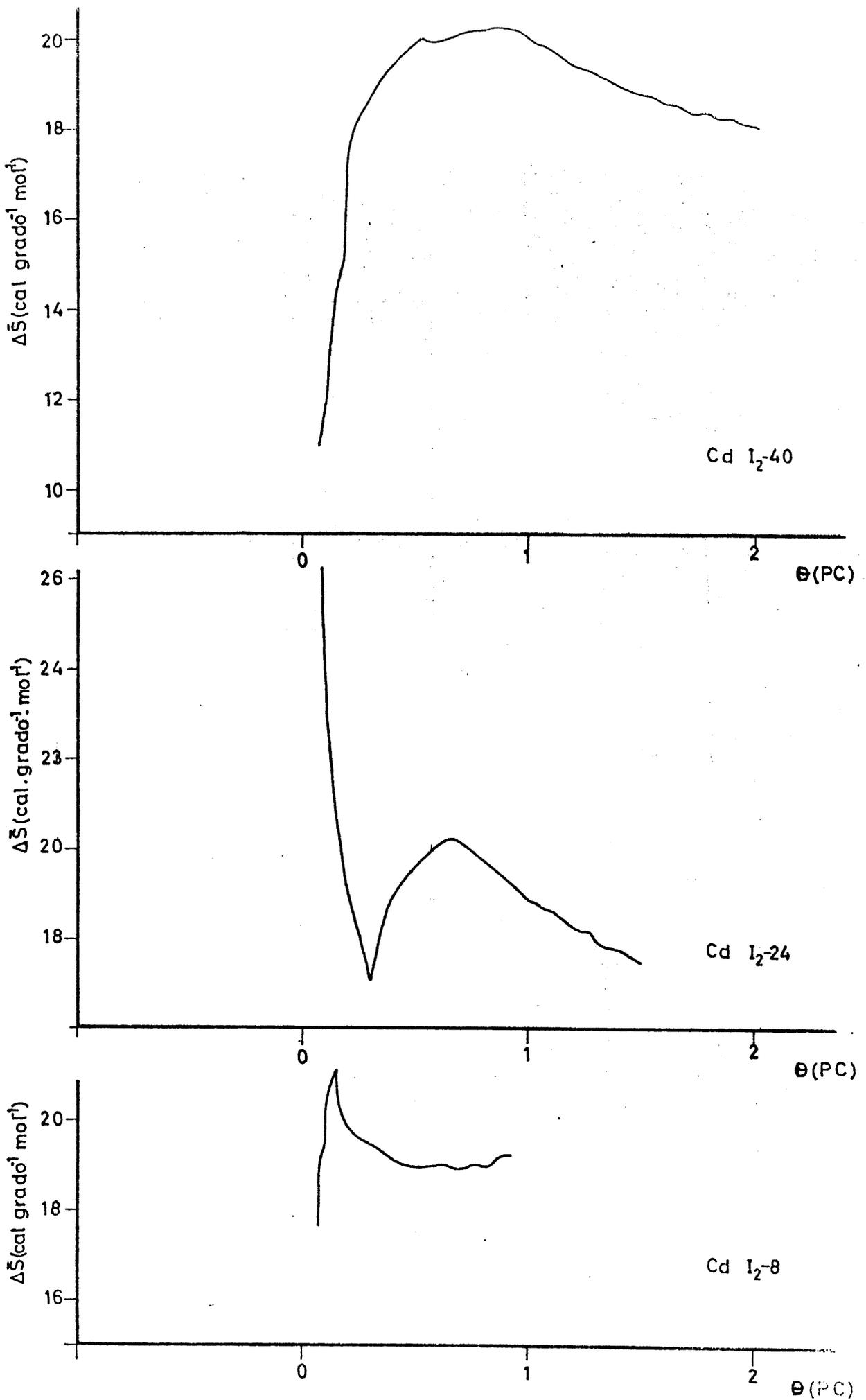


FIGURA 4.48. - Entropía diferencia de adsorción ( $\bar{S}_s - S_l$ ) de nitrógeno (muestras  $\text{CdI}_2$ ).

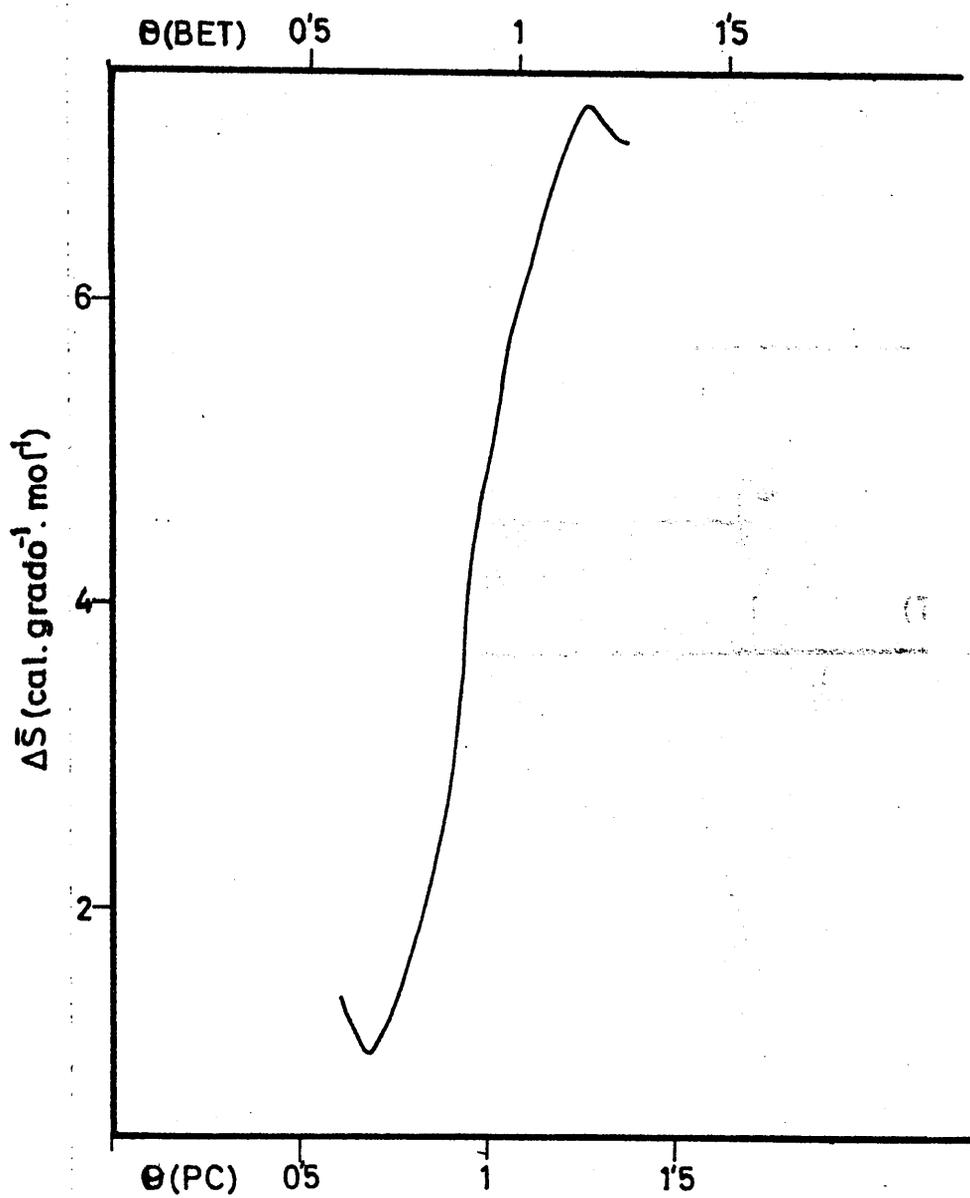


FIGURA 4.49. - Entropía diferencial de adsorción ( $\bar{S}_s - S'_l$ ) de nitrógeno ( $\text{CuCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

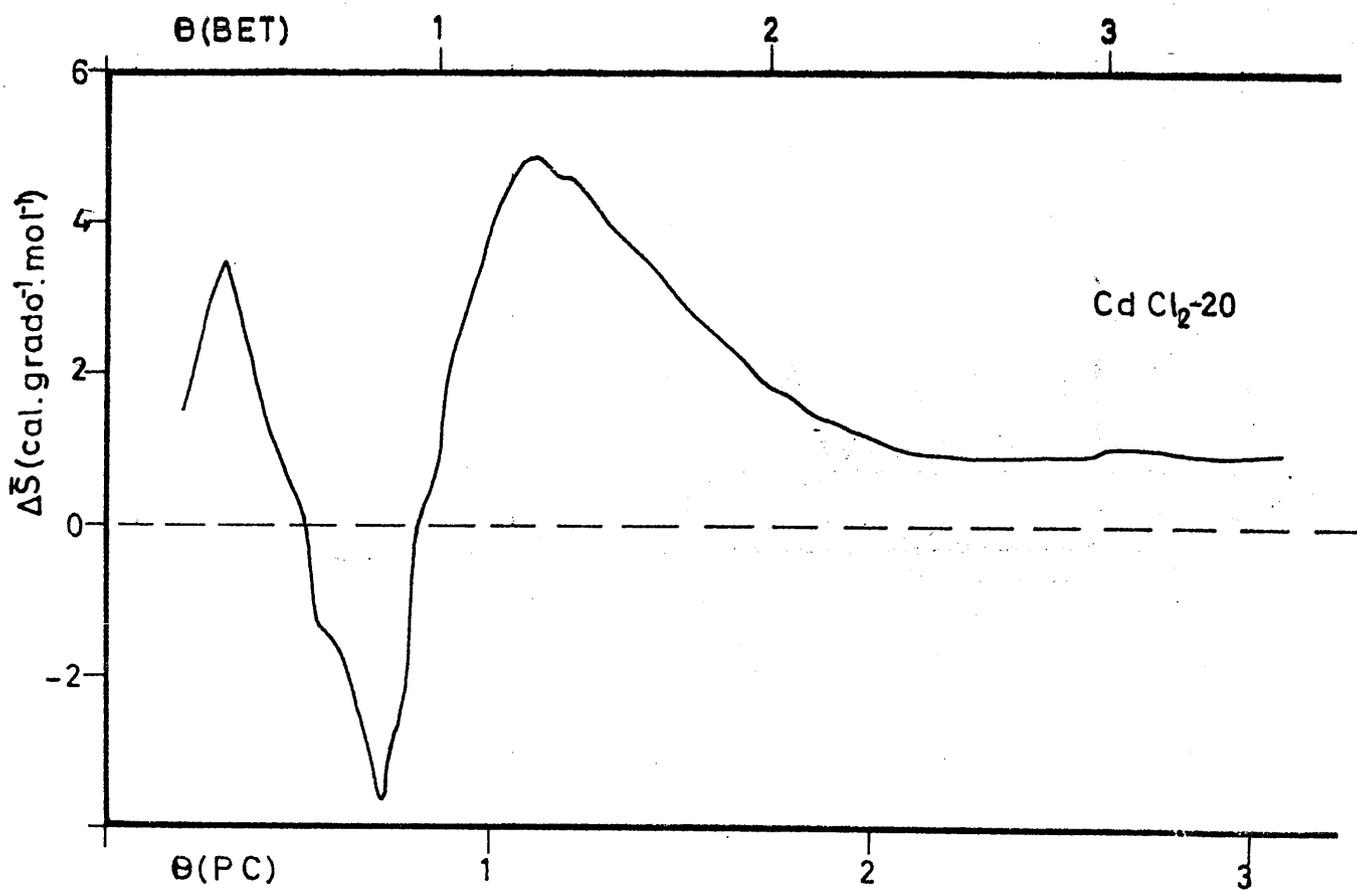
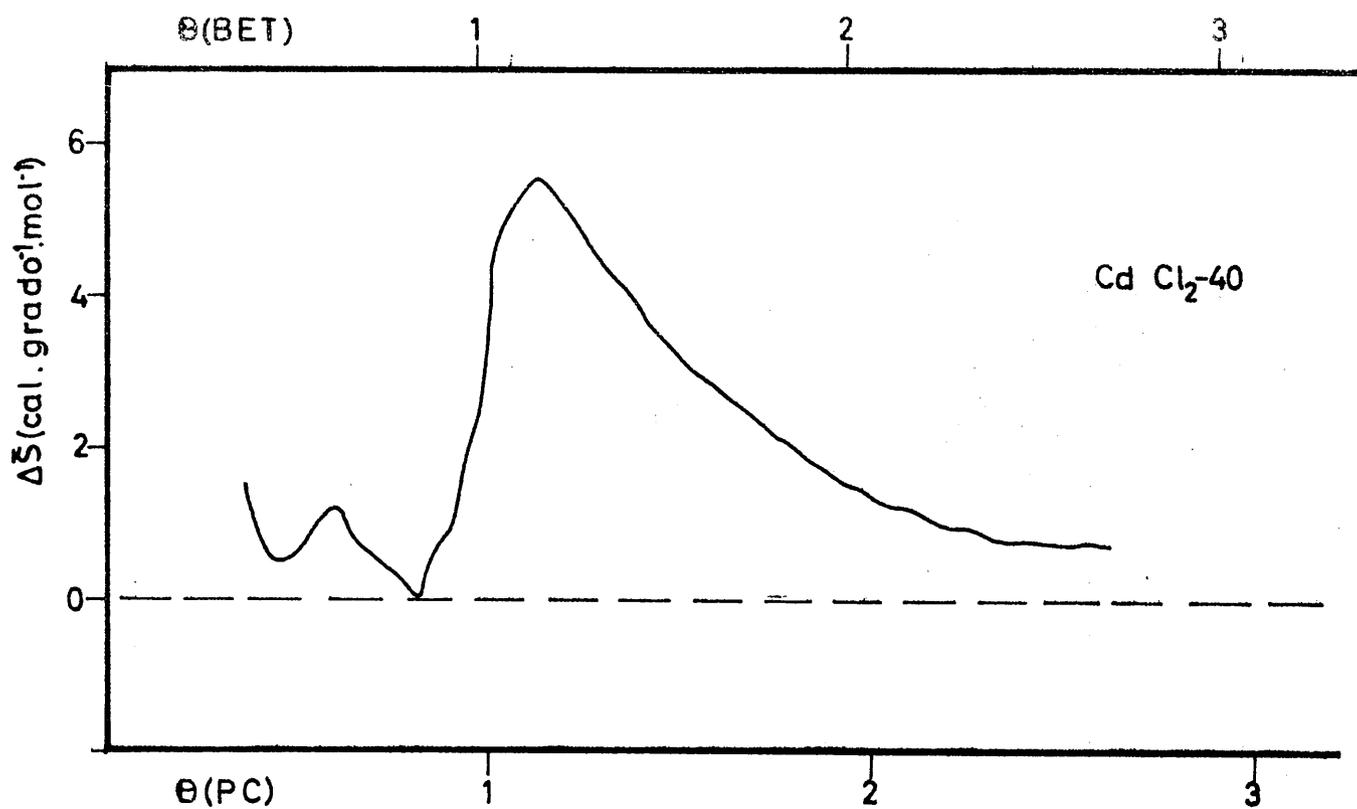


FIGURA 4. 50.- Entropía diferencial de adsorción ( $\bar{S}_s - S'_l$ ) de argon (muestras CdCl<sub>2</sub>).

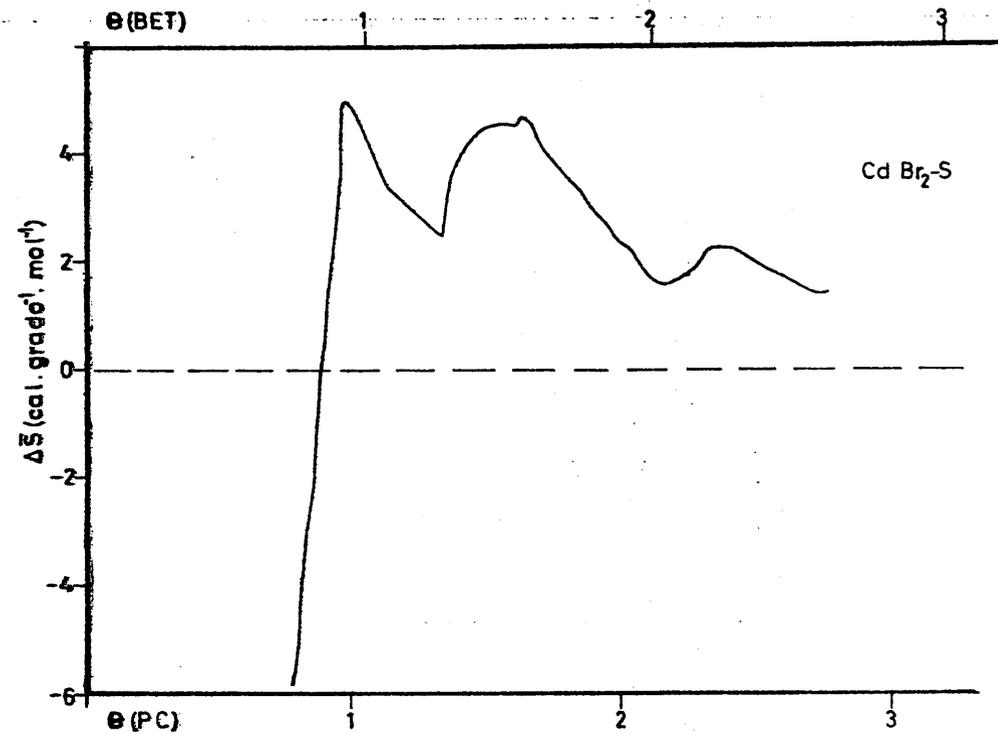
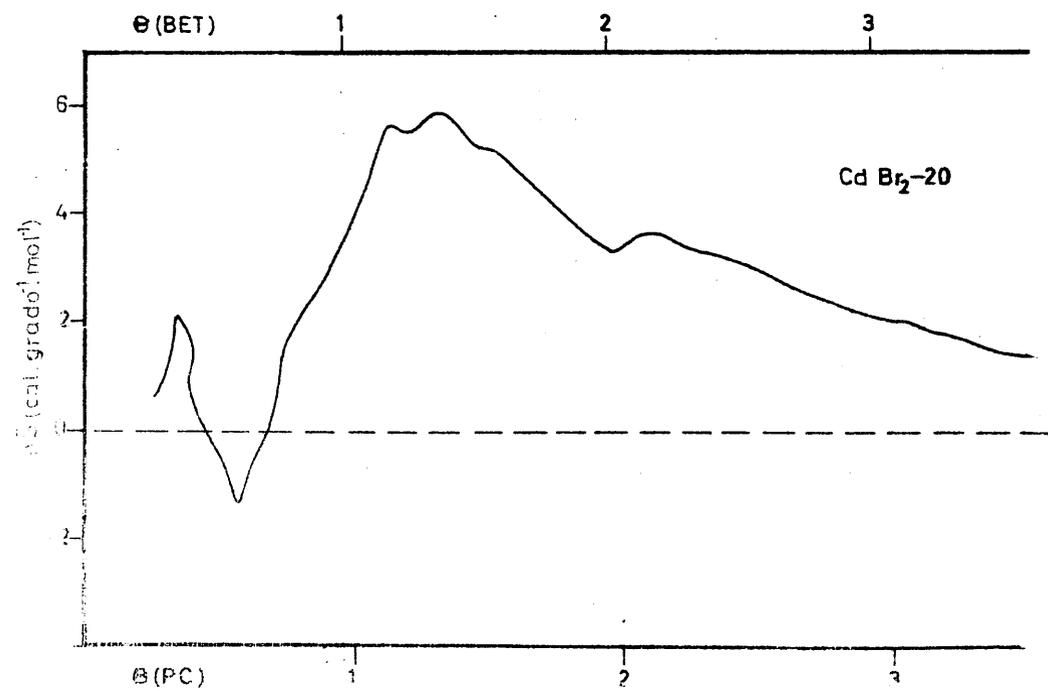
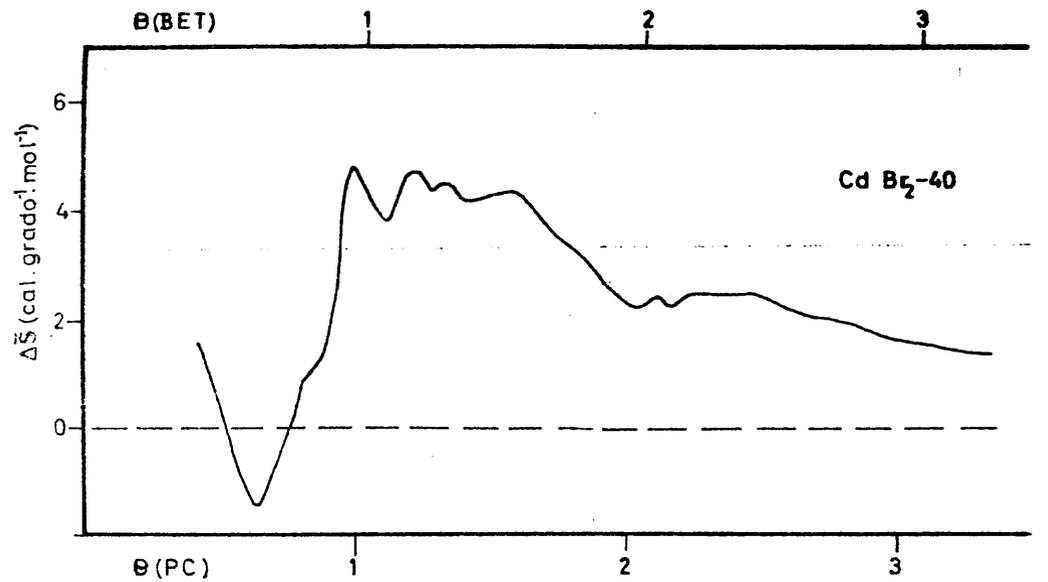


FIGURA 4.51.- Entropía diferencial de adsorción ( $\bar{S}_s - S_1^1$ ) de argón (muestras CdBr<sub>2</sub>).

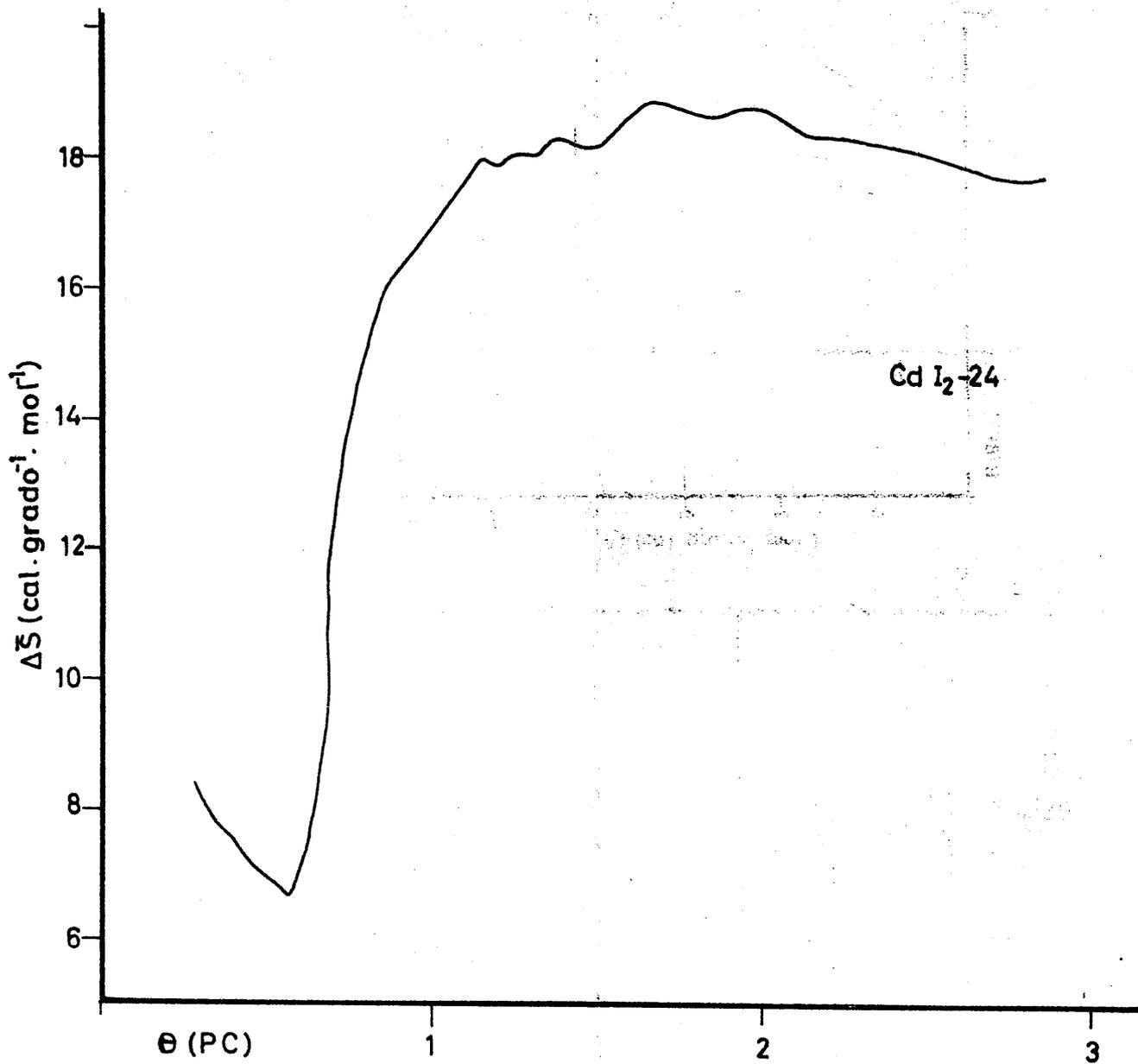


FIGURA 4. 52.- Entropía diferencial de adsorción ( $\bar{S}_s - S'_l$ ) de argon (CdI<sub>2</sub>-24).

En la figura 4.53 se han representado algunas de las isósteras correspondientes al mencionado proceso de adsorción de  $N_2$  sobre la muestra  $CdCl_2-X$ ; los valores de las presiones utilizados corresponden a las presiones absolutas de adsorción. En la Figura 4.54 se representan otro grupo de isósteras en donde los valores de la presión son los correspondientes a la presión relativa  $P/P_o$ , siendo  $P_o$  la presión de saturación del  $N_2$  a la temperatura de adsorción.

Hallando la pendiente de cada una de las isósteras que se exponen en la Figura 4.53 y multiplicando estos valores por la constante ( $R = 119872 \frac{\text{Cal}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$ ) se obtendrá, para cada valor de volumen de gas adsorbido, el correspondiente calor isostérico de adsorción  $q_{st} = (H_g - \bar{H}_s)$ . Este viene dado como diferencia entre el valor de la entalpía molar del gas sin adsorber ( $H_g$ ) y el de la entalpía molar diferencial del gas adsorbido ( $\bar{H}_s$ ); los valores obtenidos se exponen en la Tabla 4.42. Junto con estos valores se muestran los correspondientes de  $\theta$  (fracción de recubrimiento) y los de la entropía ( $S_g - \bar{S}_s$ ) obtenidos, a partir de los valores del calor isostérico, mediante la expresión (72)

$$S_g - \bar{S}_s = \frac{q_{st}}{T}$$

En la Figura 4.55 se representa la variación de estas dos funciones termodinámicas frente a los valores de  $\theta$ . En la Figura 4.54, donde se representan las isósteras de adsorción en función de la presión relativa de equilibrio  $P/P_o$ , se ha calculado la pendiente de cada isóstera, de modo que, al multiplicar el valor de dicha pendiente por la constante ( $R = 119872 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), se obtendrá el calor diferencia de adsorción  $Q_{st} = (H'_1 - \bar{H}_s)$  para dicha fracción de recubrimiento. Matemáticamente estas magnitudes están relacionadas mediante la ecuación (72)

$$\Delta \bar{H} = H'_1 - \bar{H}_s = Q_{st} = RT^2 \left( \frac{\partial \ln P/P_o}{\partial T} \right)_\Gamma = -R \left( \frac{\partial \ln P/P_o}{\partial (1/T)} \right)_\Gamma$$

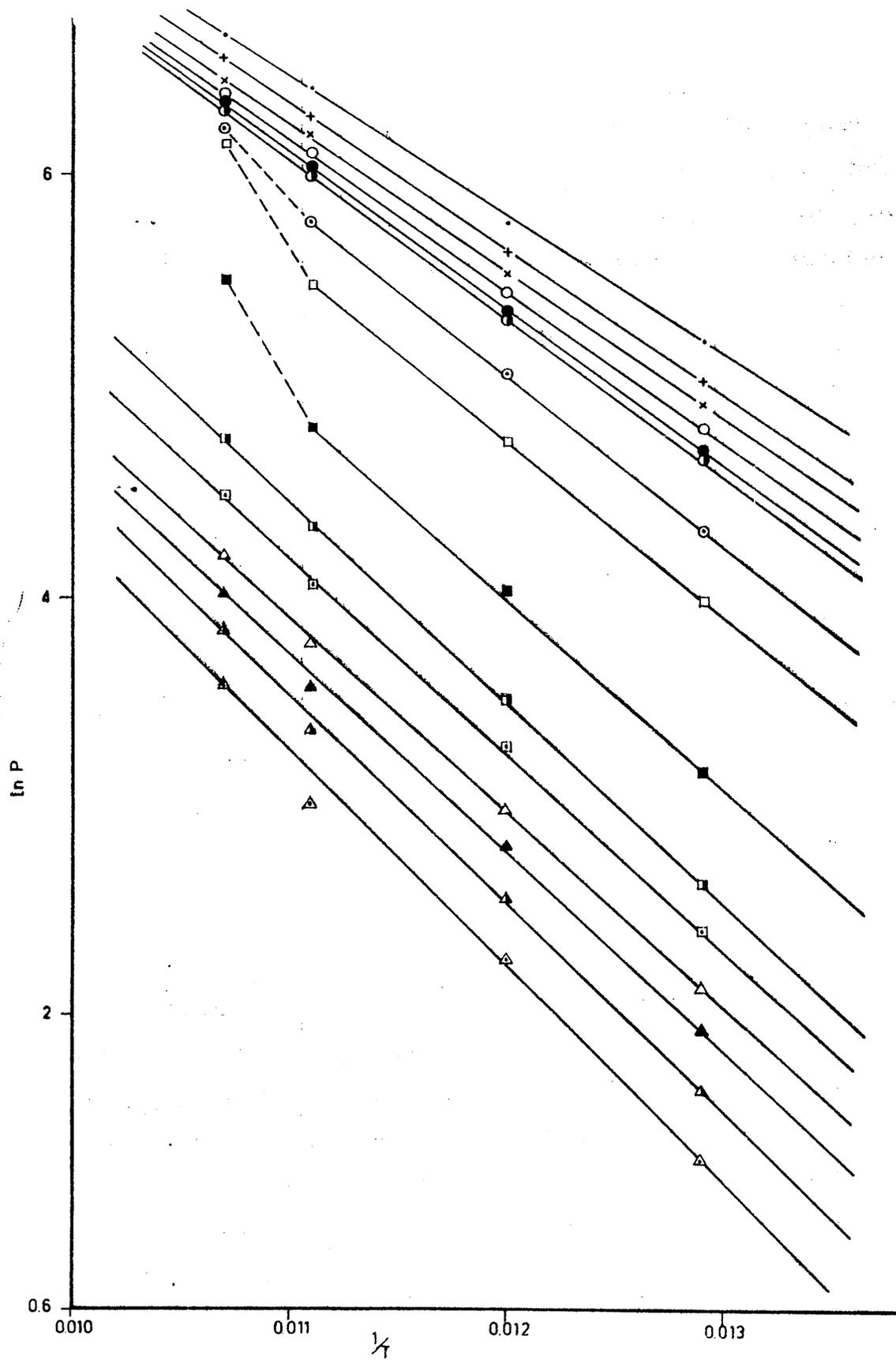


FIGURA 4. 53.- Isósteras de adsorción ( $\ln P$  frente a  $1/T$ ) de nitrógeno sobre la muestra  $\text{CdCl}_2-x$ .

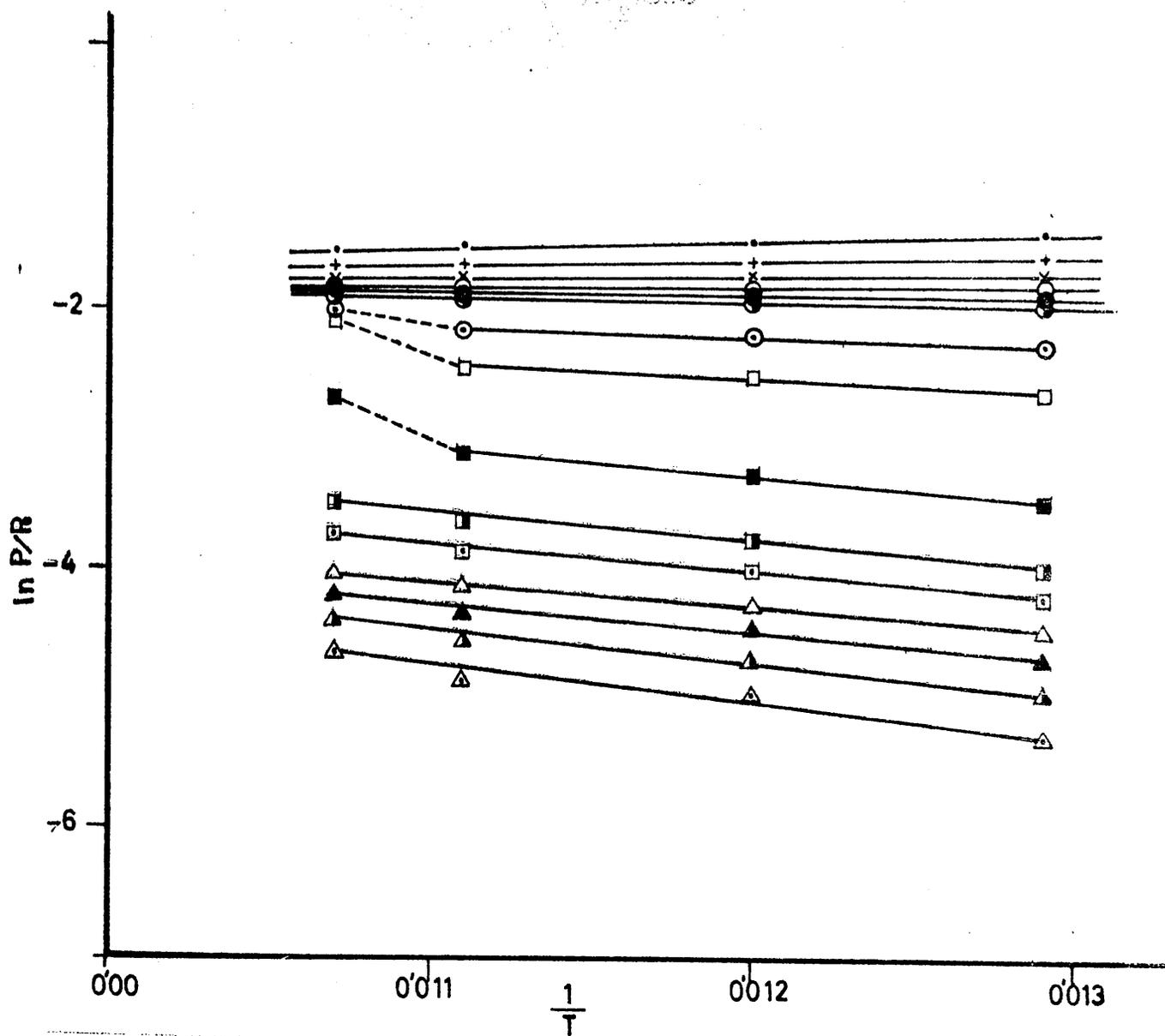
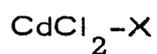


FIGURA 4.54. - Isósteras de adsorción ( $\ln P/P_0$  frente  $1/T$ ) de nitrógeno sobre la muestra  $\text{CdCl}_2-X$ .

TABLA 4.42

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE ADSORCION DE  
NITROGENO A 77'7, 83'3, 90'1 Y 93'5 K.



$\theta$ (B.E.T.)	$\theta$ (P.C.)	$q_{st} = \bar{H}_g - \bar{H}_s$ (cal. mol <sup>-1</sup> )	$S_g - \bar{S}_s$ (cal. grado <sup>-1</sup> . mol <sup>-1</sup> )
0'29	0'27	2050'43	24'1951
0'33	0'31	1996'23	23'5555
0'37	0'34	1896'87	22'3831
0'41	0'38	1860'74	21'9567
0'49	0'46	1878'81	22'1688
0'57	0'53	1854'72	21'8857
0'74	0'69	1810'56	21'3635
0'90	0'84	1700'16	20'0609
0'98	0'92	1600'80	18'885
1'07	0'99	1468'32	17'3253
1'07	1'00	1435'20	16'9345
1'10	1'03	1391'04	16'4135
1'19	1'11	1372'97	16'2002
1'27	1'18	1300'71	15'3476

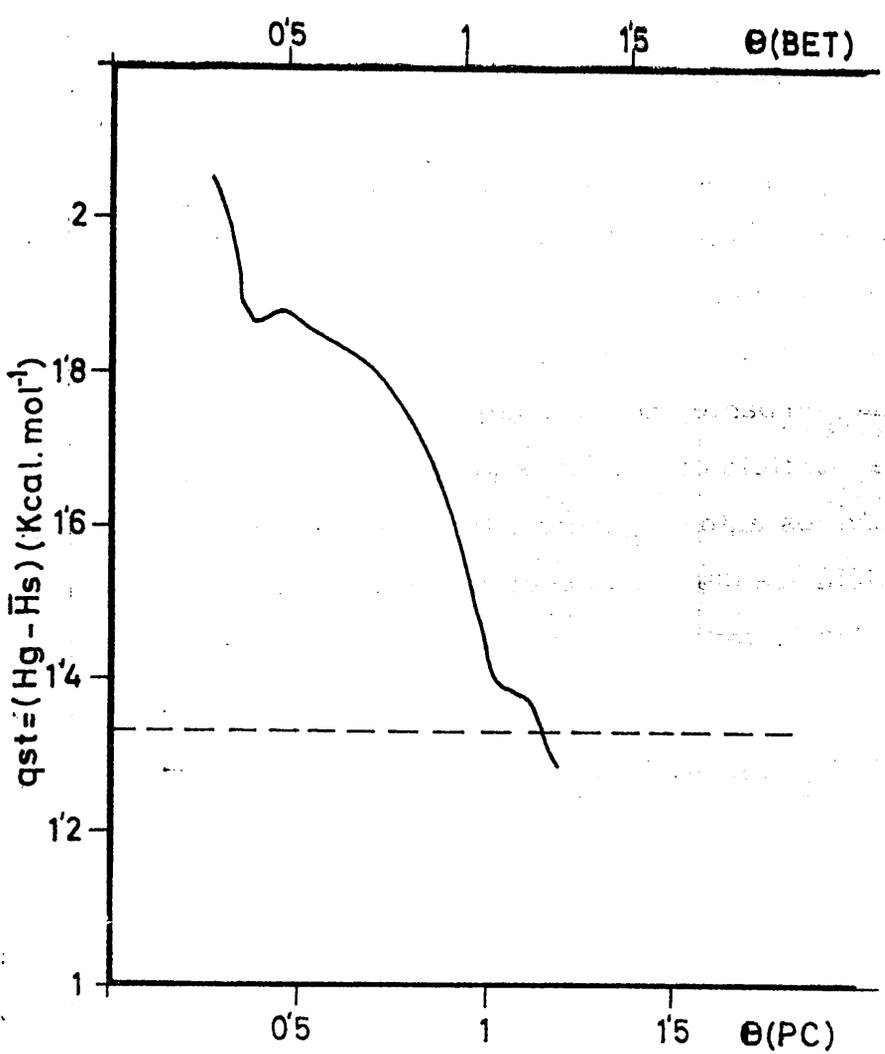
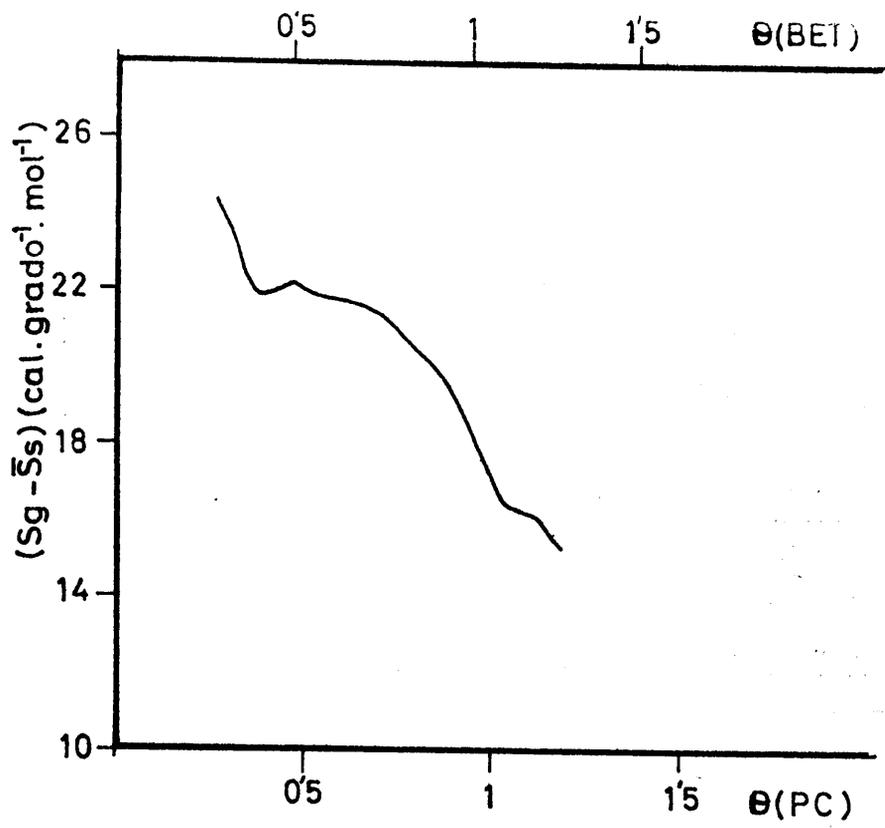


FIGURA 4.55. - Calor ( $q_{st}$ ) y entropía ( $S_g - \bar{S}_s$ ) diferenciales de adsorción de nitrógeno de la muestra  $\text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Para cada valor de  $\theta$  (fracción de recubrimiento) se obtendrá un valor de  $Q_{st}$  que al sustituirlo en la ecuación

$$T (\bar{S}_s - S'_l) = -Q_{st} - RT \ln P/P_0$$

dará el correspondiente valor de la entropía diferencial de adsorción.

En la Tabla 4.43 se exponen los valores de  $\Delta \bar{H}$  y de  $\Delta \bar{S}$  obtenidos al aplicar este método a las cuatro isothermas de adsorción de  $N_2$  sobre  $CdCl_2-X$ . La variación del calor y entropía diferencial de adsorción en función de la fracción de recubrimiento,  $\theta$ , se puede apreciar en la gráfica de la Figura 4.56.

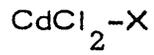
#### 4.4. - DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS

Son muchos los métodos, propuestos para obtener el área y volumen de los poros a partir de las isothermas de adsorción (78)(99)(100); en el presente trabajo se ha seguido el método de Cranston e Inkley (79), éste toma como base el hecho de que para una presión determinada el adsorbato queda retenido, en parte, en los capilares internos por condensación, y, en parte, en la superficie de los poros por adsorción. Este método puede ser aplicado, según los autores, tanto a las isothermas de adsorción a como a las de desorción. La distribución de tamaños de poros obtenida al aplicar este método a las isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77K de cada una de las muestras se exponen en las Figuras: 4.57 (muestras de  $CdCl_2$ ), 4.58 ( $CdBr_2-5$ ,  $CdBr_2-80$  y  $CdBr_2-S$ ), 4.59 ( $CdI_2-8$  y  $CdI_2-40$ ) y 4.60 ( $CuCl_2-5$ ).

De los datos obtenidos al aplicarle a las muestras la técnica de porosimetría de mercurio (expuestos en las Tablas 3.30 a 3.42), se ha podido obtener la distribución de macro y mesoporos de cada una de las mues-

TABLA 4.43

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE ADSORCION DE  
NITROGENO A 77'7, 83'3, 90'1 Y 93'5 K.



$\theta$ (B.E.T.)	$\theta$ (P.C.)	$\Delta \bar{H} = Q_{st} = (H_l - \bar{H}_s)$ (cal. mol <sup>-1</sup> )	$\Delta \bar{S} = (\bar{S}_s - S_l)$ (cal. grado <sup>-1</sup> . mol <sup>-1</sup> )
0'29	0'27	576'29	3'0566
0'33	0'31	435'20	4'1849
0'37	0'34	437'18	3'6448
0'41	0'38	337'82	4'4993
0'49	0'46	397'44	3'1798
0'57	0'53	417'31	2'4882
0'74	0'69	397'44	1'6894
0'90	0'84	238'46	2'1344
0'98	0'92	139'10	2'6908
1'07	0'99	19'87	3'5810
1'07	1'00	0'00	3'7359
1'10	1'03	- 39'74	4'0657
1'15	1'07	- 79'49	4'3162
1'19	1'11	- 99'36	4'3917
1'27	1'18	-119'23	4'3082

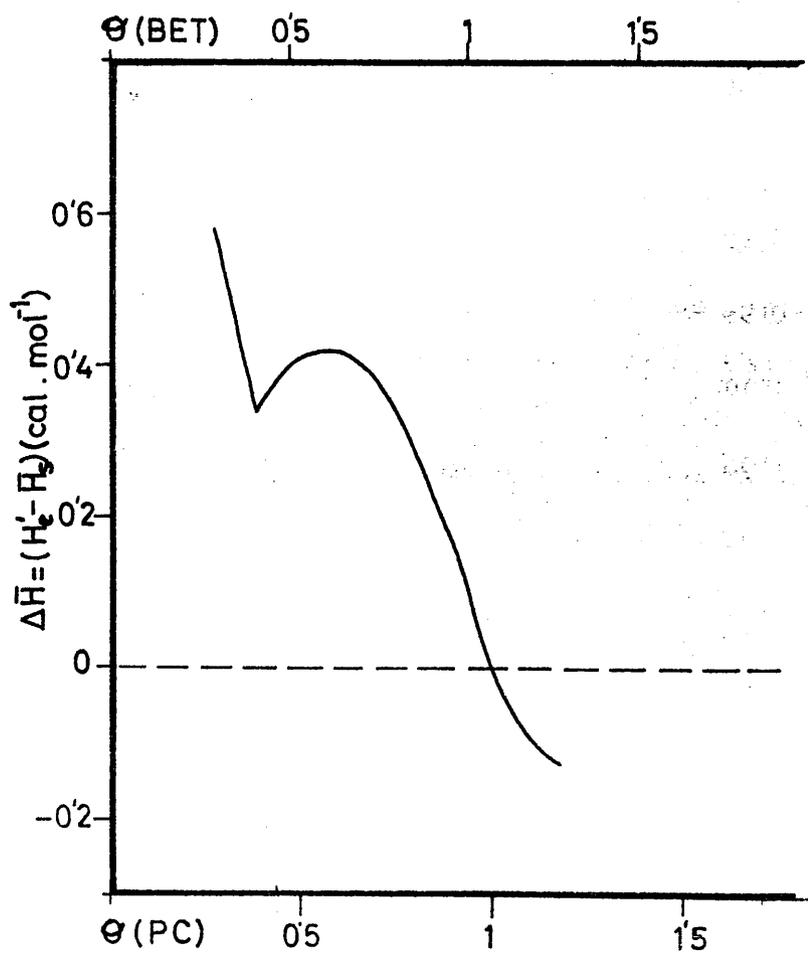
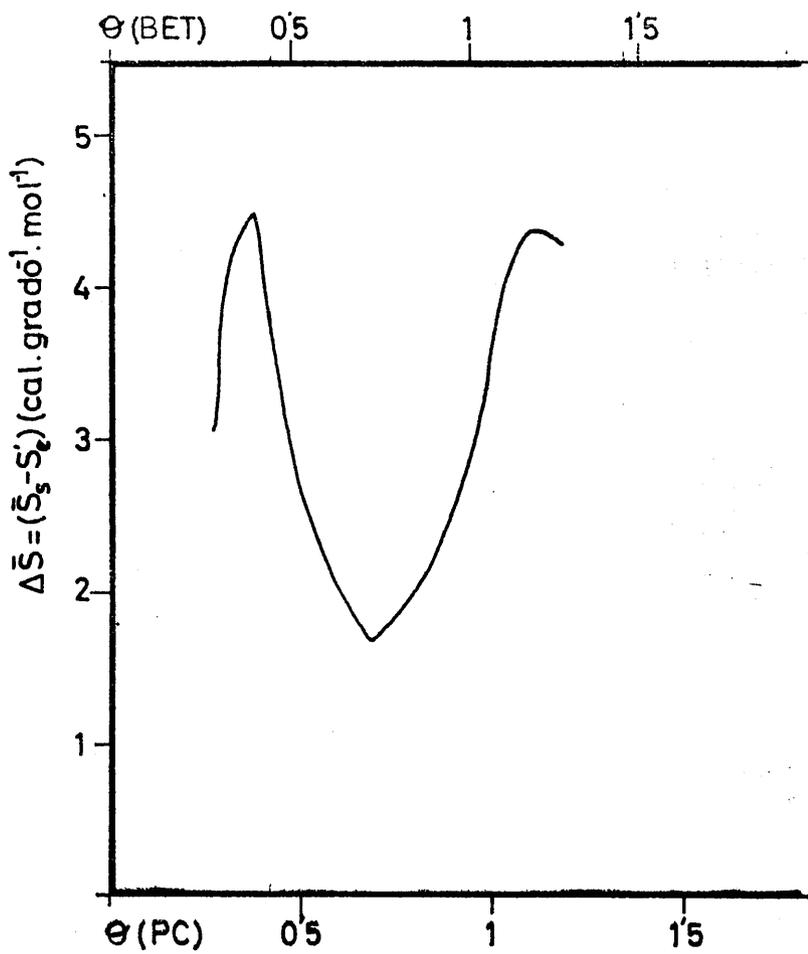


FIGURA 4.56.- Calor ( $Q_{st}$ ) y entropía ( $\bar{S}_s - \bar{S}_l$ ) diferencial de adsorción de nitrógeno de la muestra  $CdCl_2 \cdot X$ .

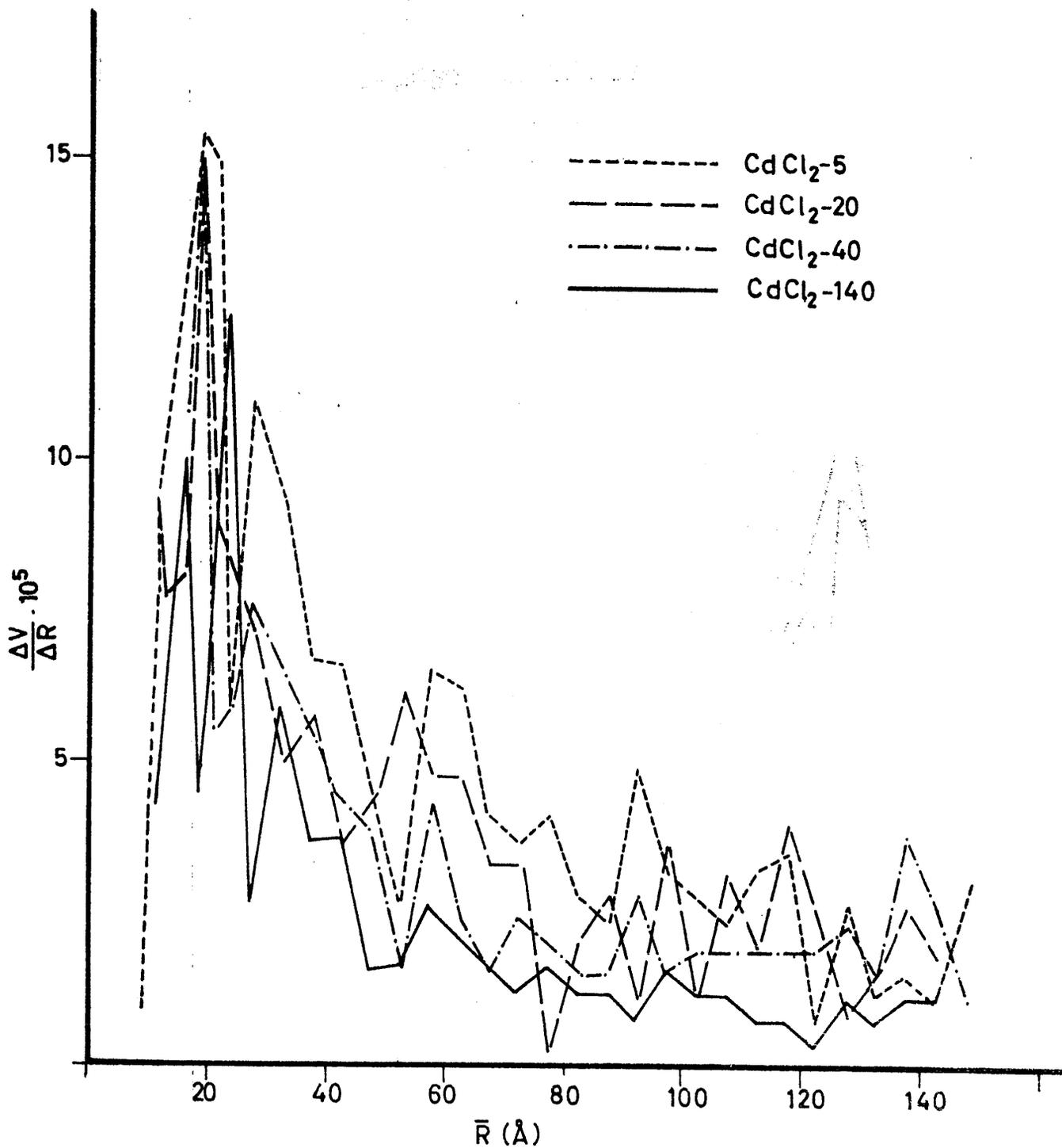


FIGURA 4.57.- Distribución del tamaño de poros en las muestras de CdCl<sub>2</sub> (Método de Cranston e Inkley).

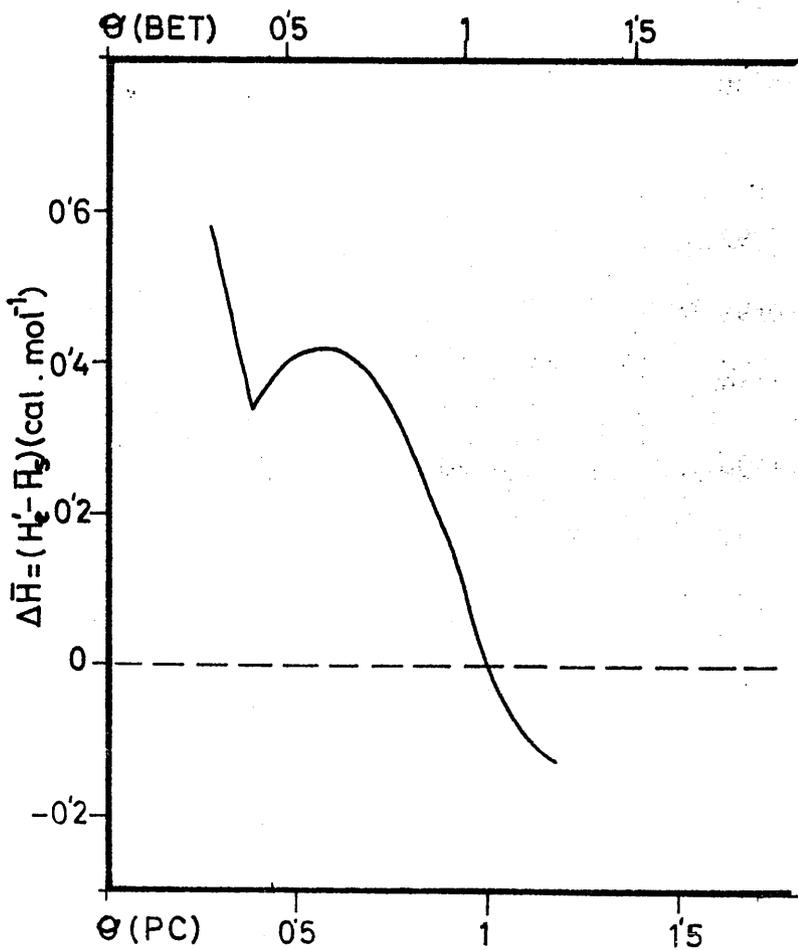
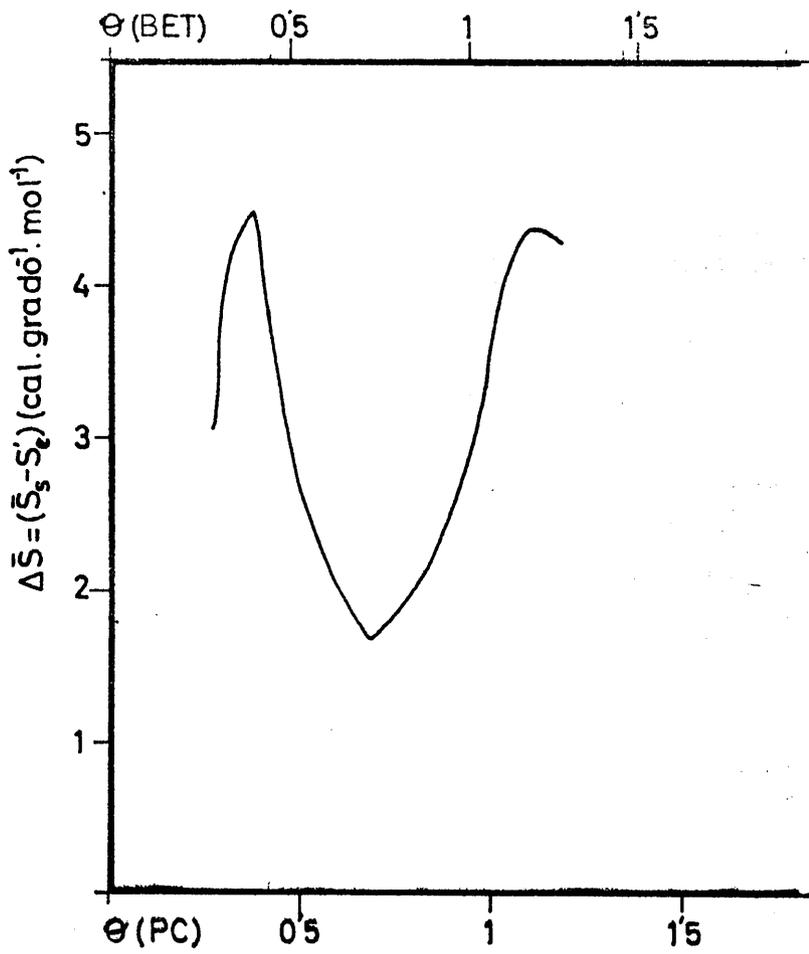


FIGURA 4. 56. - Calor ( $Q_{st}$ ) y entropía ( $\bar{S}_s - \bar{S}'_s$ ) diferencial de adsorción de nitrógeno de la muestra  $\text{CdCl}_2 \cdot X$ .

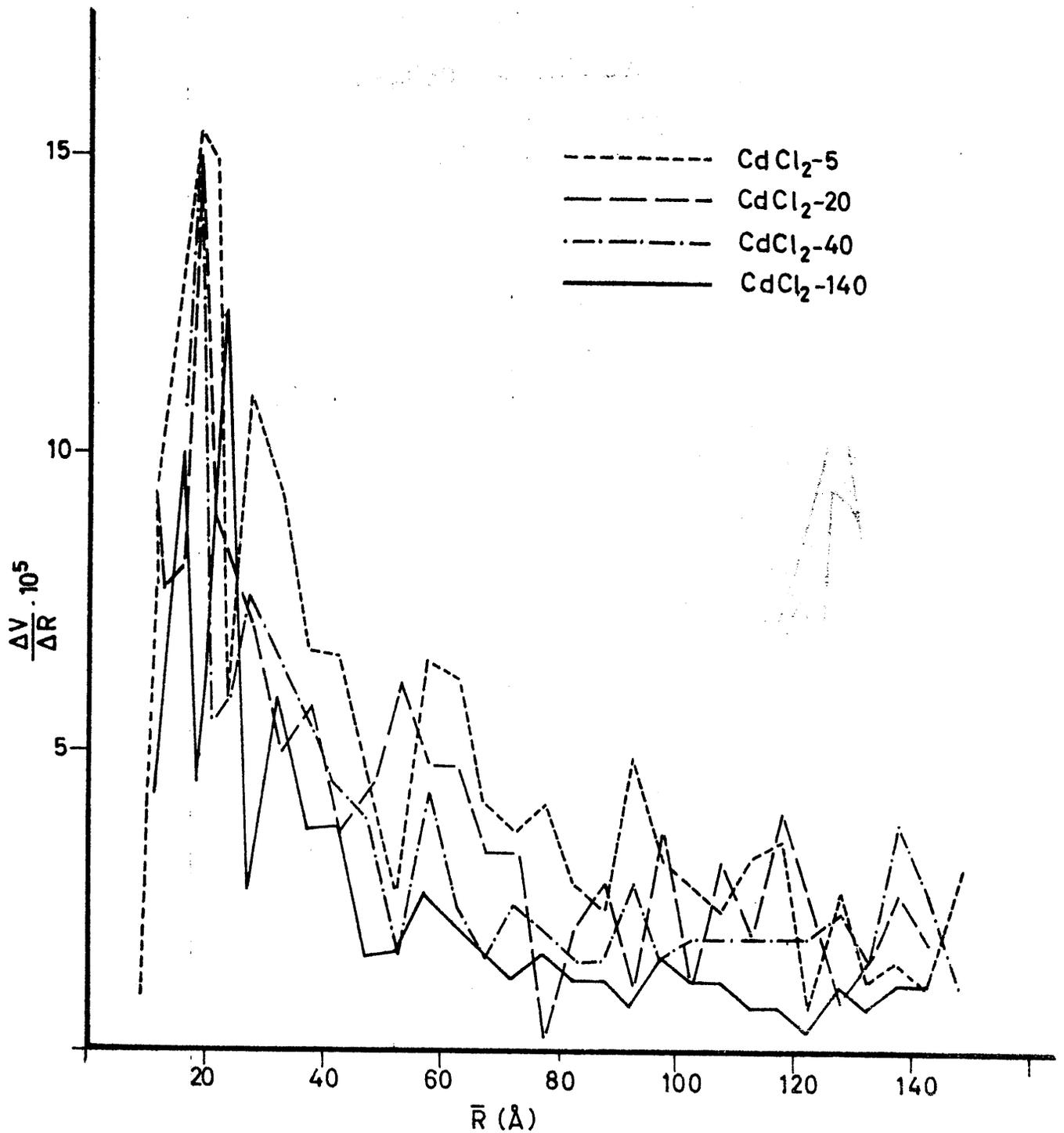


FIGURA 4.57.- Distribución del tamaño de poros en las muestras de CdCl<sub>2</sub> (Método de Cranston e Inkley).

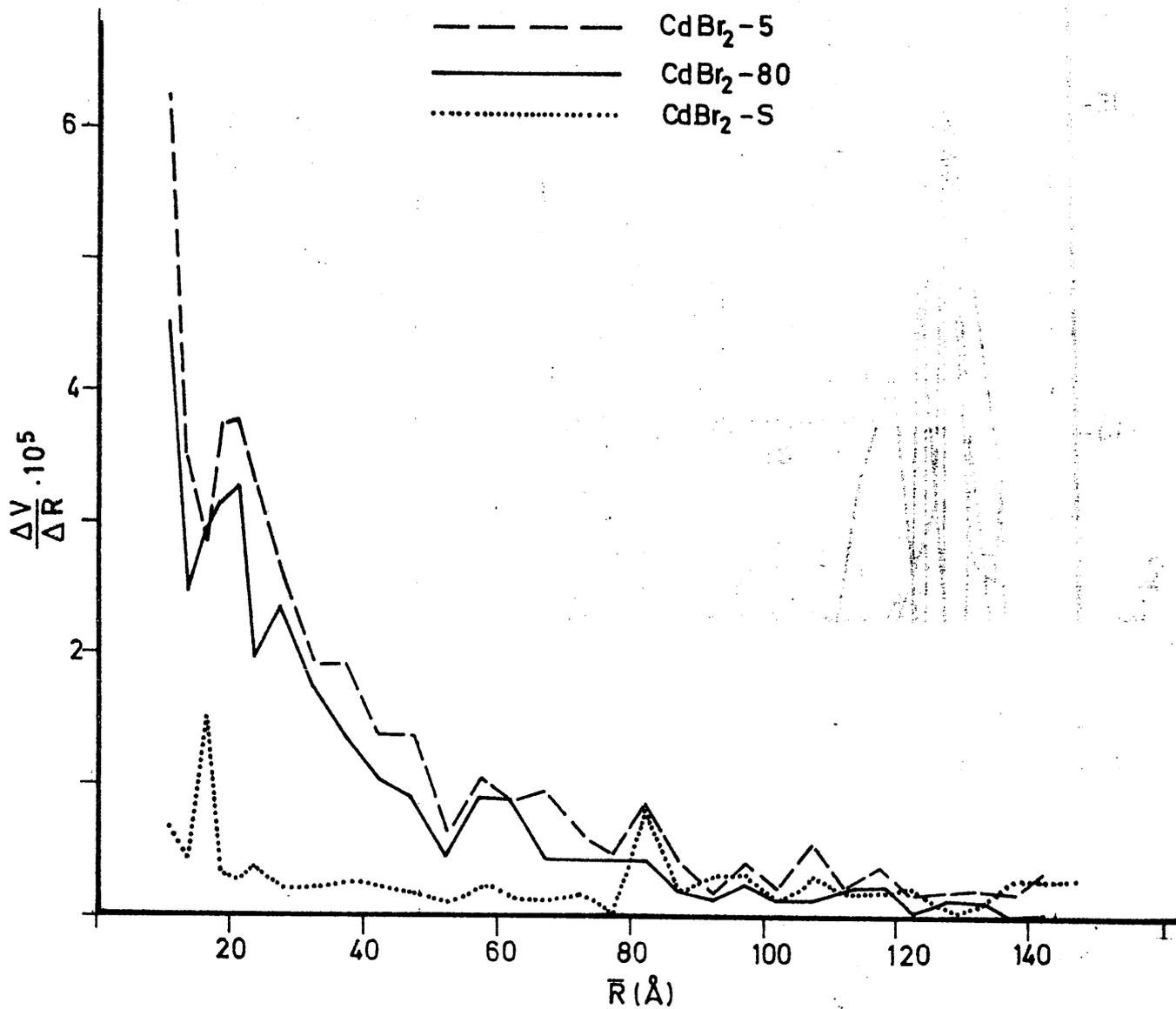


FIGURA 4.58.- Distribución del tamaño de poros en las muestras de CdBr<sub>2</sub> (Método de Cranston e Inkley).

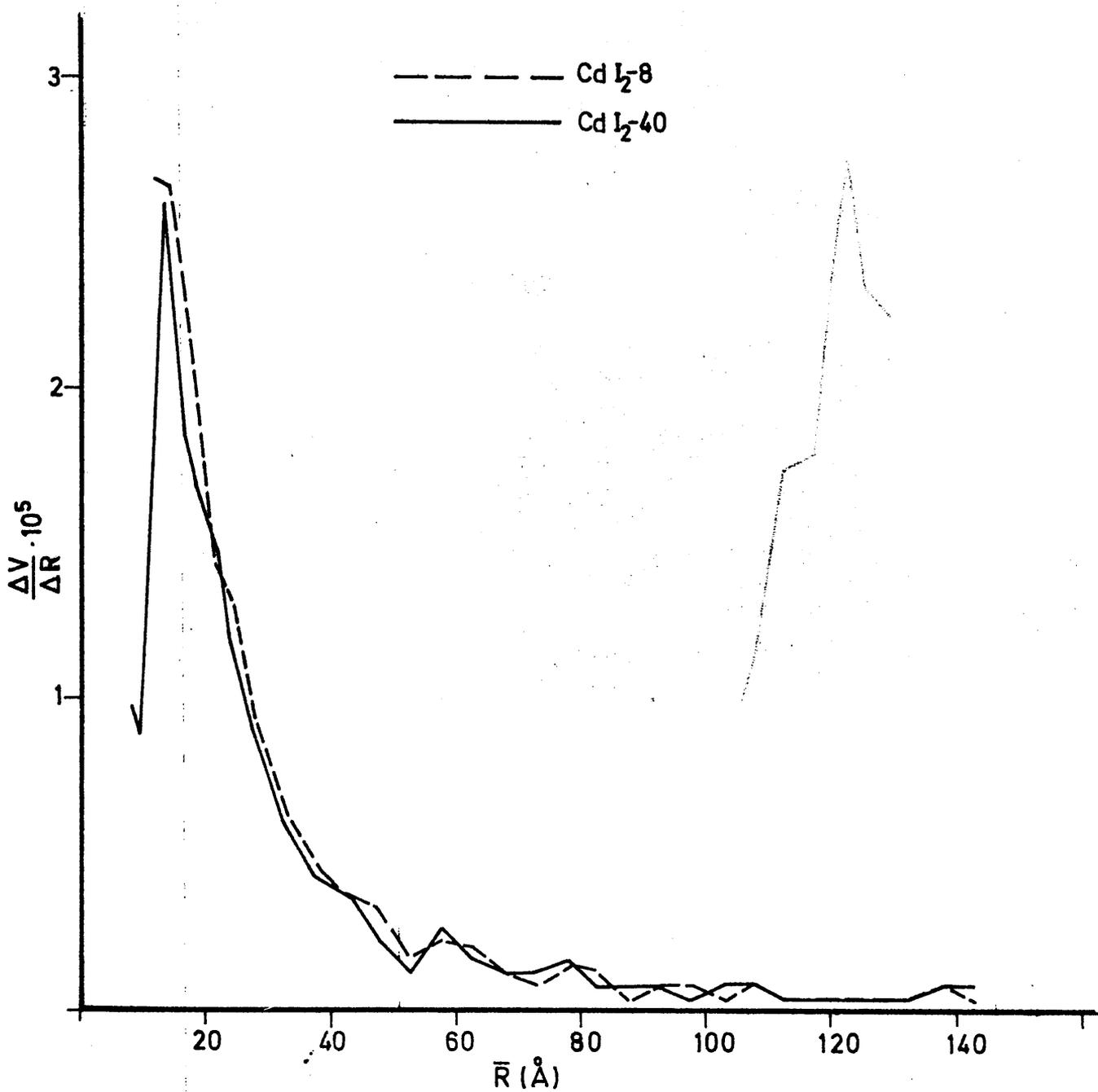


FIGURA 4.59.- Distribución del tamaño de poros en las muestras de CdI<sub>2</sub> (Método de Cranston e Inkley).

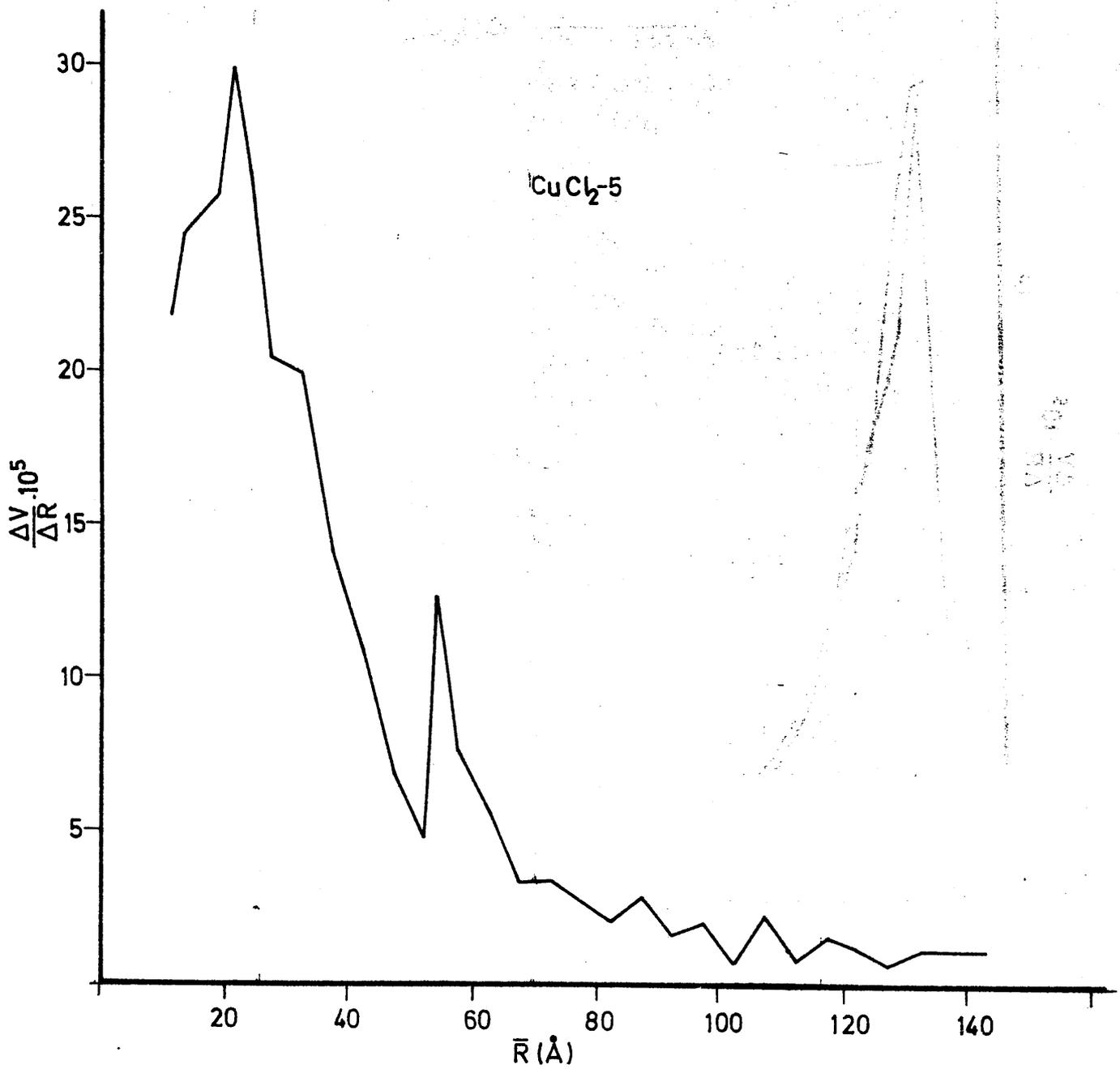


FIGURA 4.60.- Distribución del tamaño de poros en la muestra  $\text{CuCl}_2-5$  (Método de Cranston e Inkley).

tras, las cuales se exponen en las Figuras: 4.61 (muestras de  $\text{CdCl}_2$ ), 4.62 (muestras de  $\text{CdBr}_2$ ), 4.63 (muestras de  $\text{CdI}_2$ ) y 4.64 ( $\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

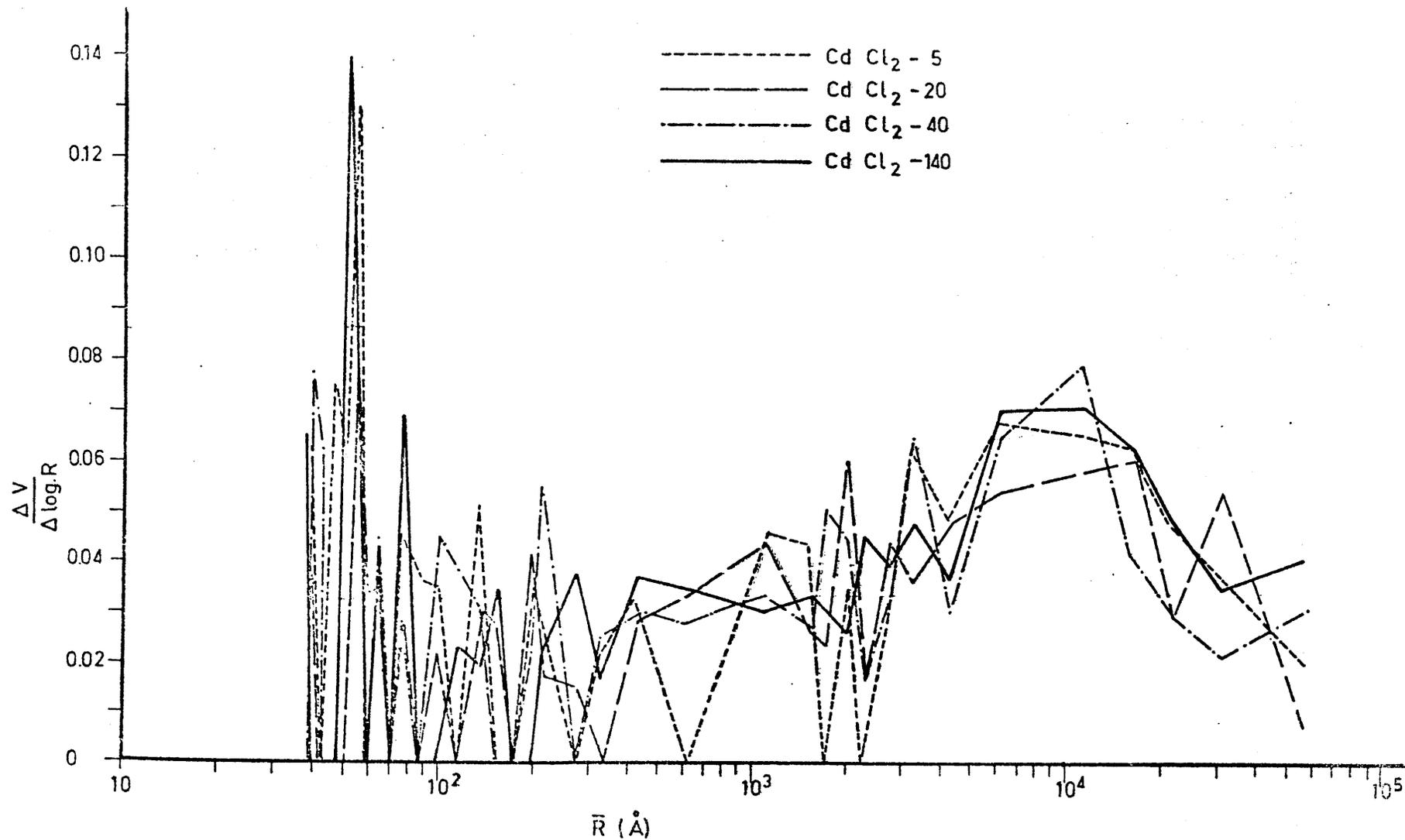


FIGURA 4.61. - Distribución del tamaño de poros en las muestras de CdCl<sub>2</sub> (porosimetría de mercurio).

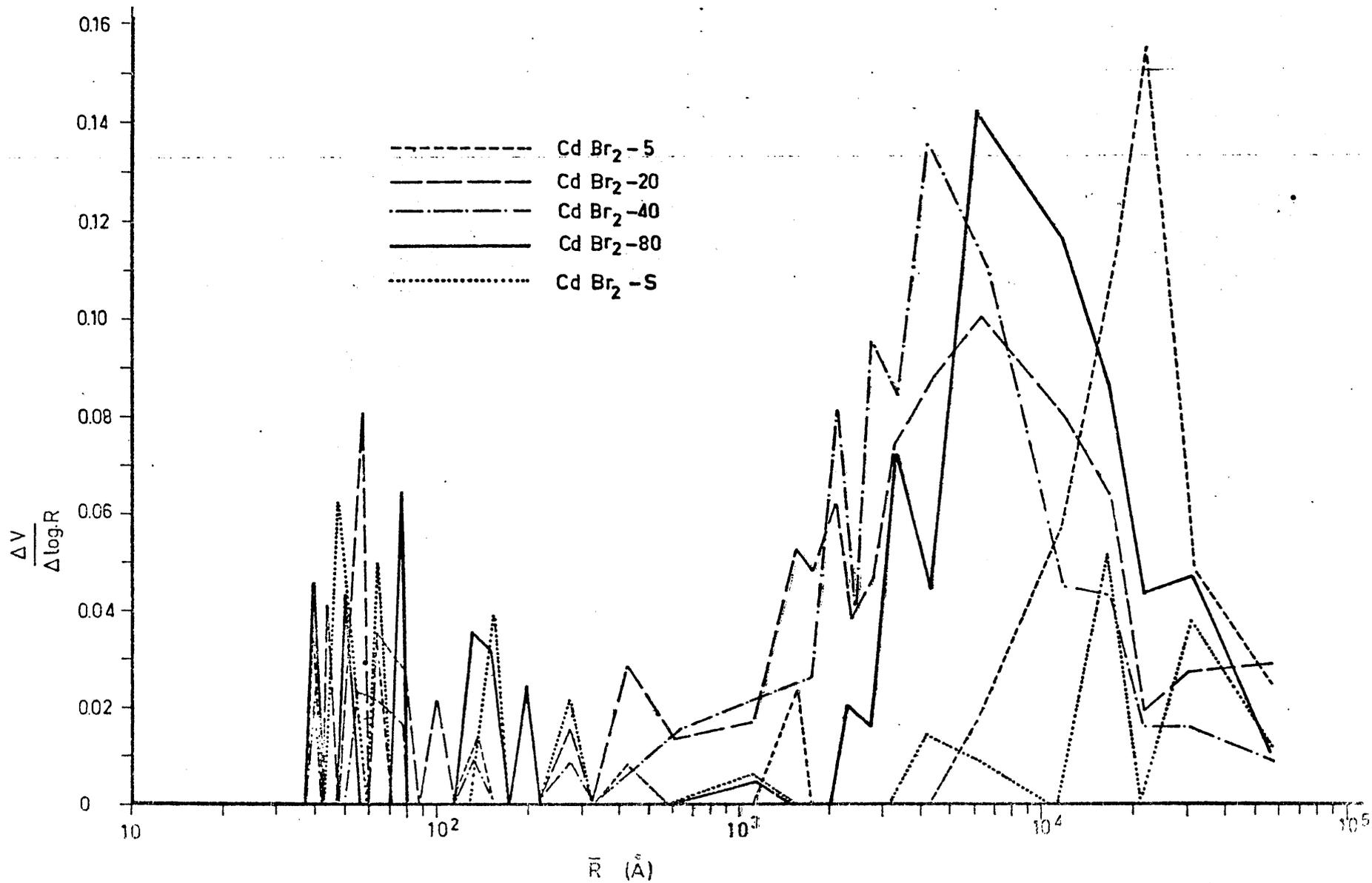


FIGURA 4. 62. - Distribución del tamaño de poros en las muestras  
 de CdBr<sub>2</sub> (porosimetría de mercurio).

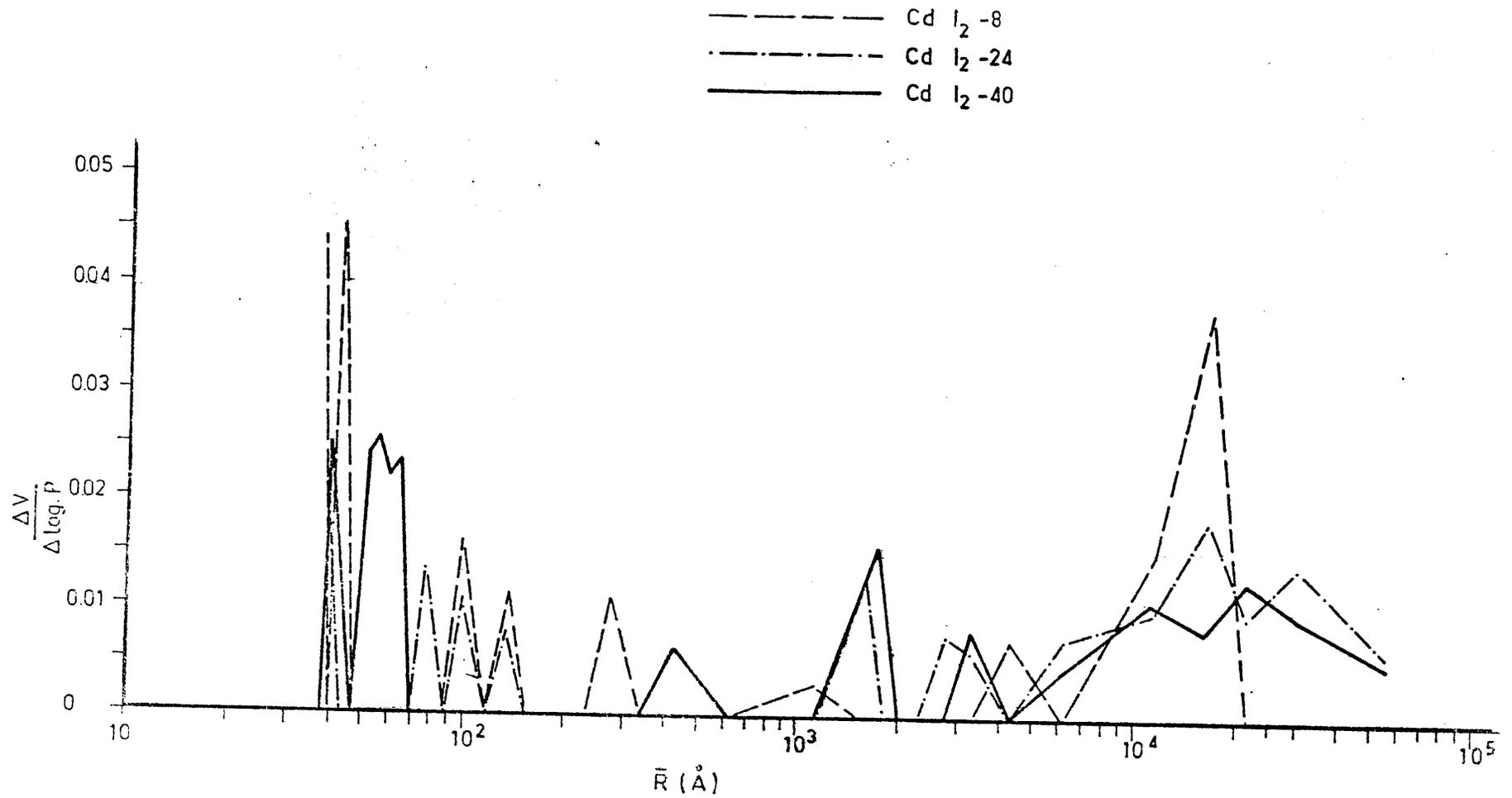


FIGURA 4.63. - Distribución del tamaño de poros en las muestras de CdI<sub>2</sub> (porosimetría de mercurio).

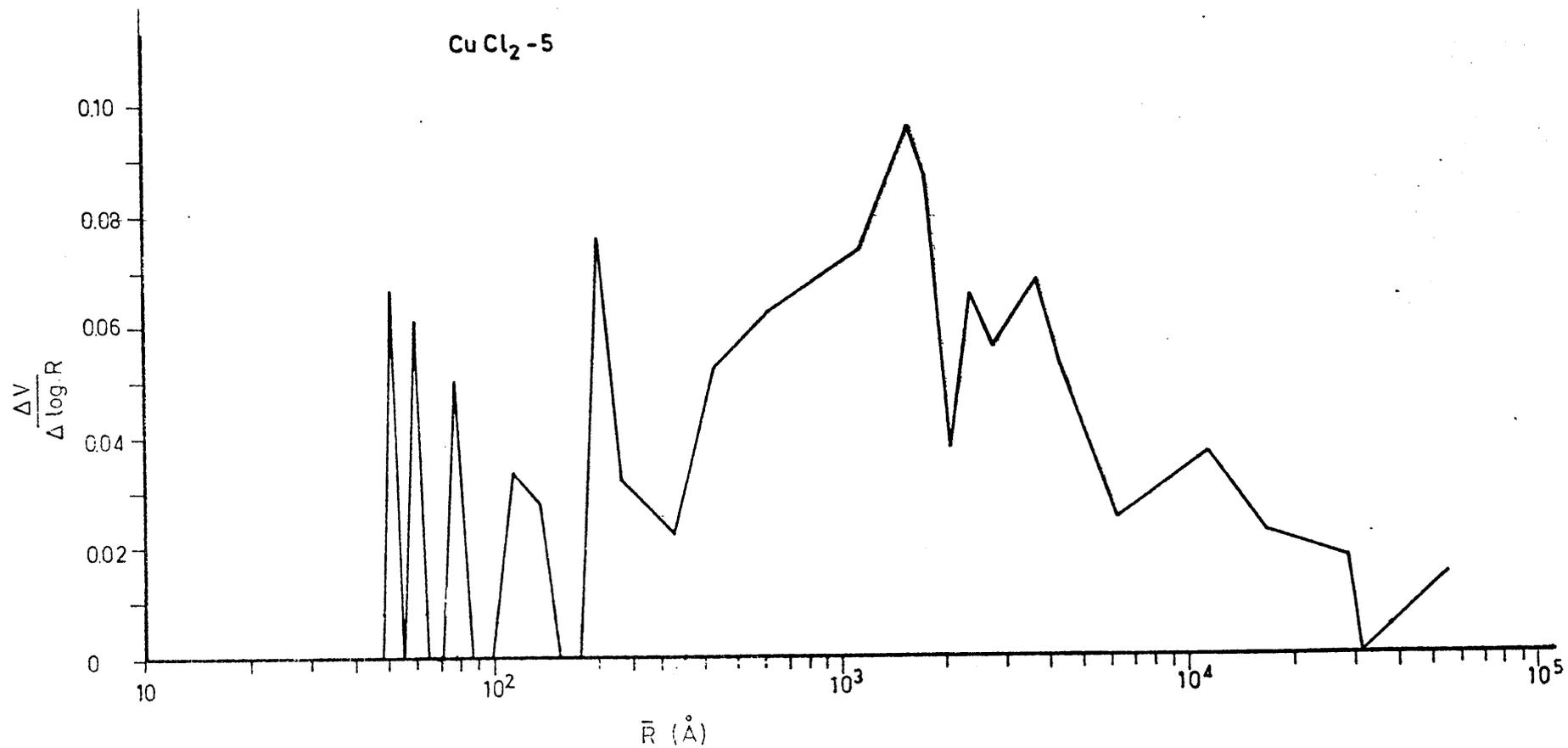
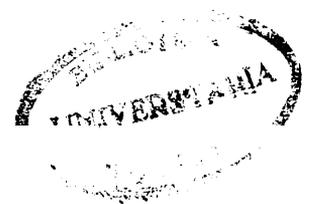


FIGURA 4.64. - Distribución del tamaño de poros en la muestra  
CuCl<sub>2</sub>-5 (porosimetría de mercurio).

V. - DISCUSION DE RESULTADOS



## V. - DISCUSION DE RESULTADOS

A la vista de los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la caracterización de la superficie de algunos haluros metálicos con estructura en capas ( $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{CdI}_2$  y  $\text{CuCl}_2$ ), así como de los cálculos efectuados con los mismos, expuestos en los dos capítulos anteriores, se procederá ahora a su detallada discusión, tratando de compararlos con aquellos otros encontrados en la bibliografía que estén directa o indirectamente relacionados con ellos.

### 5.1. - ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO DE LOS HALUROS

Dado que en el presente trabajo se ha pretendido estudiar la superficie de los citados haluros metálicos con estructura laminar y el efecto que sucesivos tratamientos térmicos pueden tener en dicha superficie, lo primero es conocer lo mejor posible el comportamiento de dichos haluros en condiciones similares a aquellas en que se van a realizar dichos tratamientos. Además, este estudio permite fijar las condiciones de tratamiento de los haluros (previo a los procesos de adsorción) que eviten las modificaciones estructurales con lo que los resultados obtenidos en la adsorción de gases puedan ser reproducibles. Para ello se ha considerado necesario realizar un análisis termogravimétrico de los haluros en las mismas condiciones de presión y temperatura que se van a utilizar en el tratamiento previo a la adsorción física de gases. Este estudio se ha llevado a cabo mediante una electrobalanza Cahn conectada a un sistema de alto vacío, tal como se describió en el apartado 2.1. En dicho sistema se podía seguir la pérdida de peso experimentada por cada haluro en función de la presión y de la temperatura. En un principio, se registra la pérdida de peso en función del tiempo, manteniendo una presión de  $10^{-6}$  torr. Cuando el peso del haluro llega a ser constante se procede a iniciar el tratamiento térmico, manteniendo

la desgasificación y utilizando una velocidad de calentamiento de  $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ; en estas condiciones se va registrando la pérdida de peso experimentada por el haluro hasta que éste sublima. Los resultados obtenidos en estos análisis termogravimétricos se expusieron en la Figura 3.1.

Como puede deducirse de la Figura 3.1, el comportamiento de los cuatro haluros metálicos es distinto. Lo primero a destacar es que en el caso del  $\text{CdI}_2$ , la primera etapa del proceso (en alto vacío pero sin calentamiento, es decir, a temperatura ambiente) no supone pérdida de peso alguna, hecho lógico si se tiene en cuenta que este haluro no tiene ninguna molécula de agua de cristalización, tampoco se produce ninguna pérdida de peso al calentar este haluro desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente  $200^{\circ}\text{C}$ , momento en el que el  $\text{CdI}_2$  sufre una repentina pérdida de peso. De hecho, entre  $200$  y  $280^{\circ}\text{C}$  pierde aproximadamente el  $37\%$  de peso solo 40 minutos. El correspondiente diagrama de A.T.D. realizado para comprobar estos resultados (Figura 5.1) muestra que no se produce ningún efecto hasta alcanzar los  $380^{\circ}\text{C}$  cuando se inicia la pirólisis del haluro (efecto endotérmico a  $390^{\circ}\text{C}$ ) y su posterior combustión (efecto exotérmico a alrededor de  $400^{\circ}\text{C}$ ). Teniendo en cuenta las diferencias en las condiciones experimentales (el análisis termogravimétrico se ha realizado en vacío y el A.T.D. en aire), es fácil comprender la diferencia de temperaturas de un caso a otro. No obstante, ambos resultados indican que las condiciones de tratamiento térmico elegidos para el  $\text{CdI}_2$  ( $70^{\circ}\text{C}$  y alto vacío) son adecuadas para nuestros propósitos.

En los demás haluros, todos ellos con agua de cristalización, la situación es diferente, aunque también son notables las diferencias de unos a otros. Así, en el caso del  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , el peso de muestra se mantiene invariable en los primeros 100 minutos de evacuación, produciéndose posteriormente una lenta pérdida de peso que alcanza hasta un  $20\%$  al cabo de 450 minutos aproximadamente, en las mismas condiciones experimentales. El posterior calentamiento hace que la muestra termine de perder todo el agua de cristalización ( $21\%$  en peso, correspondiente a  $2\text{H}_2\text{O}$ ); el haluro no vuelve a perder más peso en el intervalo de temperaturas comprendido entre  $100$  y

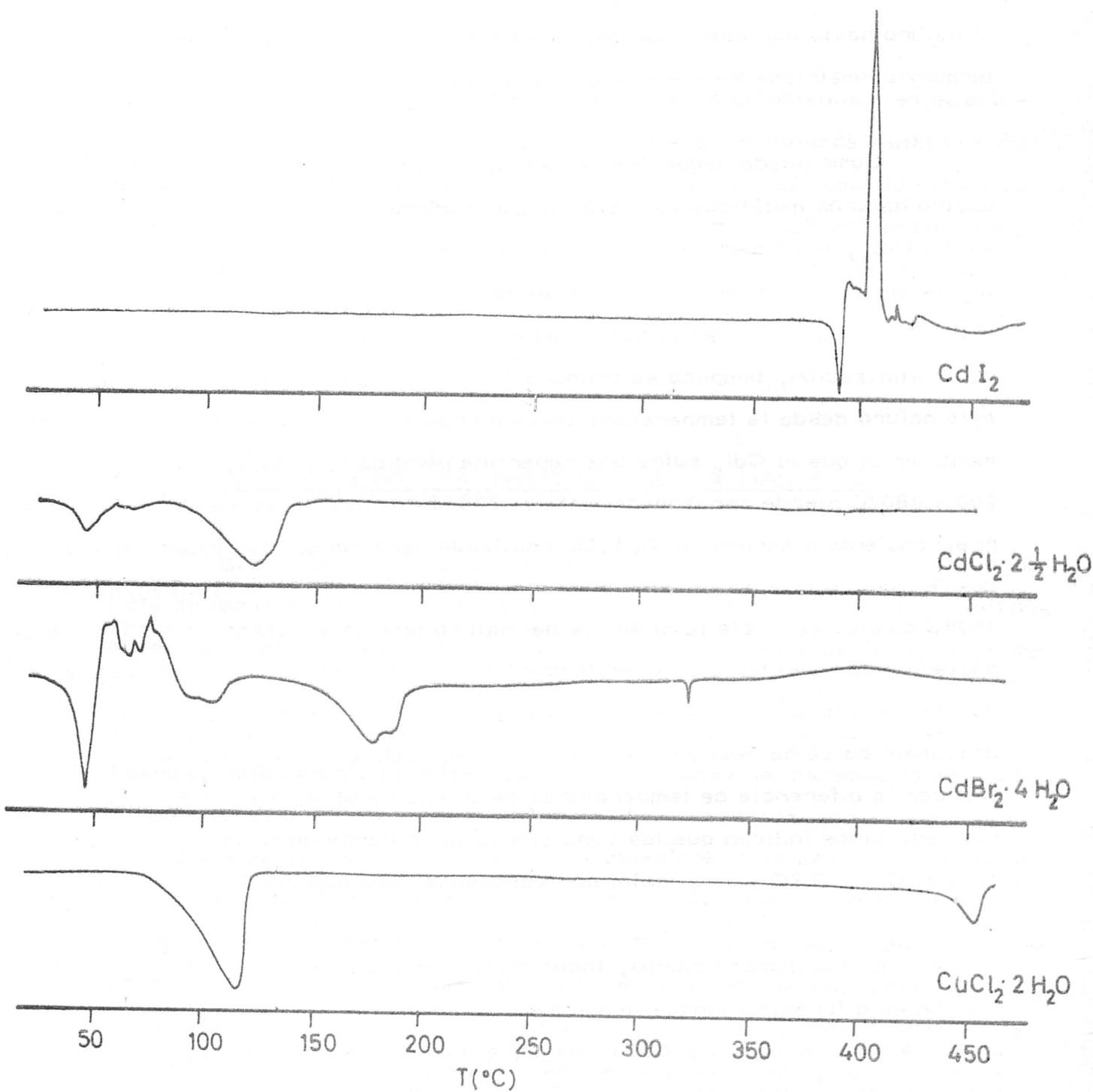


FIGURA 5.1.- Diagramas de A.T.D. de los haluros.

250°C, lo cual es importante para nosotros. A esta última temperatura se inicia la descomposición del  $\text{CuCl}_2$ . Con el objeto de comprobar estos resultados, se ha realizado el análisis térmico diferencial de esta muestra, cuyo diagrama se puede apreciar en la Figura 5.1; en este diagrama se puede comprobar la existencia de un pico endotérmico que se inicia a 70°C y que debe corresponder a la pérdida de las dos moléculas de agua. No aparece después ninguna discontinuidad hasta temperaturas superiores a los 400°C, cuando tiene lugar una pirólisis del haluro, seguida de la combustión. Hay que hacer constar que el diagrama de A.T.D. está realizado en las condiciones usuales, es decir en atmósfera de aire y, por lo tanto, las temperaturas no se van a corresponder con las del análisis termogravimétrico. De todas formas es claro que las condiciones de tratamiento térmico utilizados en el presente trabajo (100°C y alto vacío) son adecuados en el sentido de que permiten trabajar con el  $\text{CuCl}_2$  anhidro y evitando cualquier posterior descomposición durante el tratamiento.

La situación en los dos restantes haluros de cadmio es más compleja. De hecho, en el caso del  $\text{CdCl}_2$ , según el análisis termogravimétrico (Figura 3.1) se producía fácilmente la pérdida de la primera molécula de agua durante la evacuación a temperatura ambiente; la pérdida total de la segunda molécula de agua se termina de producir a 104°C y el resto del agua ( $\frac{1}{2}$  molécula) se pierde durante la descomposición del haluro. Con el objeto de comprobar estos resultados, se realizó el correspondiente diagrama de A.T.D. (Figura 5.1) en el que se puede comprobar tan solo la presencia de dos efectos endotérmicos a 45 y 120°C, que deben corresponder a la pérdida de todo el agua del  $\text{CdCl}_2$ ; posteriormente no se produce ninguna modificación en el compuesto. Teniendo en cuenta las diferencias (ya mencionadas) en las condiciones experimentales de los dos análisis se puede llegar fácilmente a la conclusión de que las condiciones experimentales seleccionadas para el tratamiento térmico (150°C en alto vacío) son adecuadas. La única duda que podría tenerse con respecto a la media molécula de agua que, según el análisis termogravimétrico, se pierde a una temperatura superior a la del tratamiento térmico, se pudo resolver al comprobar que, una vez realizados las expe-

riencias de adsorción el peso de muestra resultante correspondía, exactamente, al  $\text{CdCl}_2$  anhidro.

En el caso del  $\text{CdBr}_2$  se presentó una situación análoga. De acuerdo con el diagrama del análisis termogravimétrico (Figura 3.1), las tres primeras moléculas de agua se pierden fácilmente en vacío y a temperatura ambiente; no se produce posterior modificación incluso al iniciar el calentamiento y el producto descompone a  $270^\circ\text{C}$  produciéndose entonces la pérdida de la cuarta molécula de agua, casi simultáneamente. La comprobación de estos resultados mediante el diagrama de A.T.D. (Figura 5.1) indica que la pérdida de las moléculas de agua no se produce hasta los  $180^\circ\text{C}$ , iniciándose una ligera descomposición del haluro a unos  $250^\circ\text{C}$ . Teniendo en cuenta que uno de los análisis se realiza en vacío (el termogravimétrico) y el otro en aire (A.T.D.) se puede pensar que las condiciones elegidas para el tratamiento térmico ( $160^\circ\text{C}$  en alto vacío) no sean las más adecuadas. No obstante, hay que indicar que aquí como en los demás casos, el análisis termogravimétrico se ha realizado con un aumento constante de temperatura, mientras que en las condiciones del tratamiento térmico la temperatura se mantiene constante, y esto puede cambiar la situación real. De hecho, cuando después de realizar las experiencias de adsorción se procedía a pesar el haluro, se pudo comprobar que el peso correspondía al compuesto anhidro. Así pues, de acuerdo con esto, y dada la forma de la curva del análisis termogravimétrico (constancia de peso en el intervalo de temperaturas desde la ambiente hasta  $270^\circ\text{C}$ ), las condiciones de tratamiento térmico parecen ser las correctas.

## 5.2. - ADSORCION FISICA DE GASES Y POROSIMETRIA DE MERCURIO

Como se deduce de lo expuesto en el apartado anterior, las condiciones experimentales elegidos para los tratamientos de los distintos haluros como paso previo a realizar los procesos de adsorción son adecuadas

en el sentido de permitir una buena reproducibilidad de datos experimentales. De esta forma, no solo se puede estudiar el proceso de adsorción de gases en cada uno de los haluros metálicos seleccionados, sino que, además, se podrá estudiar el efecto que ejerce el tratamiento térmico previo sobre las propiedades de superficie de dichos haluros.

Como se hizo constar en la introducción a esta Memoria, uno de los objetivos de este trabajo consistía en comprobar el efecto antes mencionado y relacionarlo con la información obtenida mediante técnicas físicas diferentes a la propia adsorción de gases. En este sentido, en el presente apartado se va a proceder a analizar toda la información suministrada por la adsorción física de gases y porosimetría de mercurio, que posteriormente será comparada con aquella obtenida mediante difracción de rayos X y de electrones, etc. Con el objeto de que este análisis sea lo más sistemático posible se va a proceder a la discusión por separado de los siguientes aspectos de la adsorción física de gases:

- a) isothermas de adsorción
- b) superficie específica
- c) porosidad
- d) homogeneidad superficial

En el apartado c) se incluirá además, la discusión de los resultados obtenidos mediante porosimetría de mercurio.

#### 5.2.1. - Isoterma de adsorción

Dado el elevado número de isothermas de adsorción descritas en la presente Memoria, la discusión de las mismas se va a realizar por familias, atendiendo a cada uno de los haluros metálicos con sus correspondientes muestras obtenidas por tratamientos térmicos previos diferentes.

### 5.2.1.1. - Muestras de CdCl<sub>2</sub>

Las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77K sobre cada una de las cuatro muestras de CdCl<sub>2</sub> se expusieron en las Figuras 3.2 a 3.5. Todas ellas son del tipo II de la clasificación de BDDT (101) presentando un valor elevado de volumen de gas adsorbido a presiones relativas próximas a la unidad y un ciclo de histéresis del tipo B de la clasificación de De Boer (57, 102) como consecuencia de que el proceso de desorción tiene lugar de forma diferente al de adsorción.

En las cuatro isothermas de las Figuras 3.2 a 3.5 se puede apreciar cómo alrededor de una presión relativa de 0,5 se produce una especie de peldaño tanto más marcado cuanto mayor es el tiempo de tratamiento térmico del haluro. Es de destacar que la formación de peldaños en las isothermas de adsorción, que se atribuye a la elevada homogeneidad superficial del adsorbente, suele ser bastante normal cuando el adsorbato es un gas inerte, pero no tanto cuando se trata de nitrógeno; a pesar de ello, dicho peldaño aparece en las cuatro isothermas, aunque con distinto grado de intensidad, lo que ya puede suministrar una información cualitativa sobre la homogeneidad de la superficie del CdCl<sub>2</sub> y cómo aquélla se modifica en función del tratamiento térmico en vacío. Además, el mencionado peldaño viene a ser prácticamente igual al doble del valor de V<sub>m</sub> calculado mediante la ecuación de BET (ver Tabla 4.2), lo que indica que corresponde a la formación de la segunda monocapa de gas adsorbido sobre la superficie, como cabría esperar (3, 4, 5).

Hay que hacer constar también que las muestras de CdCl<sub>2</sub> son las únicas de todas las estudiadas que presentan ciclo de histéresis como consecuencia de que el proceso de desorción está "retardado" con respecto al de adsorción. Este hecho, como se verá al analizar más detalladamente las isothermas de adsorción puede estar relacionado con que las fuerzas del campo de adsorción son de mayor alcance (se extienden más lejos de la superficie) que en los demás haluros, reteniendo más fuertemente a las moléculas adsorbidas en la multicapa.

También es de destacar de estas isothermas de adsorción el que, una vez que el ciclo de desorción se une al de adsorción (cierre del ciclo de histéresis), lo que ocurre alrededor de una presión relativa próxima a 0.4, los restantes puntos experimentales correspondientes al proceso de desorción se hacen coincidentes con los de adsorción, aun a bajas presiones relativas. Esto quiere decir que el proceso de adsorción en la zona de presiones relativas inferiores a 0.4 es reversible, lo que tiene una gran importancia, por ejemplo, a la hora de estudiar la termodinámica de dicho proceso.

La comparación de las cuatro isothermas de adsorción también permite comprobar que, aun cuando la forma de ellas es muy similar, sin embargo la cantidad de gas adsorbido para una presión relativa dada va disminuyendo en el orden:  $\text{CdCl}_2^{-5} > \text{CdCl}_2^{-20} > \text{CdCl}_2^{-40} > \text{CdCl}_2^{-140}$ . Esto está también de acuerdo con lo ya mencionado anteriormente en el sentido de que al aumentar el tratamiento térmico se produce un aumento de homogeneidad superficial que se traduce en una menor cantidad de gas adsorbido por unidad de peso.

En el caso de la adsorción de  $\text{N}_2$  a 90K sobre las mismas cuatro muestras de  $\text{CdCl}_2$ , no se puede hacer un estudio totalmente paralelo puesto que la presión de saturación del  $\text{N}_2$  a esa temperatura es muy superior ( $P_0 = 2713$ ) y, por lo tanto, la máxima presión relativa alcanzada no supera al valor de 0.13. Esta es la razón de que en este caso la isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$  a 90K no pueda representarse completa ni se pueda realizar el proceso de desorción convencional, desde la saturación. Las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 90K sobre las cuatro muestras de  $\text{CdCl}_2$  se representaron en las Figuras 3.6 a 3.9; con el objeto de comparación, en las mismas figuras se han incluido las correspondientes isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77K, procurando seleccionar los puntos experimentales que corresponden al mismo intervalo de presiones relativas. En las Figuras 3.6 a 3.9 puede comprobarse cómo, en el intervalo de presiones relativas desde cero hasta 0.3, la forma de las isothermas de adsorción en cada caso es similar, variando tan solo la curvatura de la zona de la

isoterma que corresponde a la formación de la primera monocapa de gas adsorbido. Lógicamente, por la mayor temperatura, el radio de curvatura de la isoterma de adsorción de  $N_2$  a 90K es algo mayor que el correspondiente a 77K.

No obstante, el hecho a destacar de los pares de isotermas de adsorción representados en las Figuras 3.6 a 3.9 es la relación existente para cada una de las cuatro muestras. Así en el caso de la muestra menos tratada ( $CdCl_2-5$ ), las dos isotermas son paralelas en el tramo prácticamente recto posterior a la curvatura, situación que no se da en las otras tres muestras. En éstas, cada dos isotermas presentan un punto de cruce de los mencionados tramos rectos de forma que, a presiones relativas superiores, la cantidad de gas adsorbido a 90K es superior a la correspondiente a 77K. Además de la existencia del punto de cruce de las muestras  $CdCl_2-20$ ,  $CdCl_2-40$  y  $CdCl_2-140$ , hay que destacar que dicho punto de cruce no aparece a la misma presión relativa sino que esta es tanto menor cuanto más prolongado es el tratamiento térmico del haluro; por supuesto que dicho punto de cruce corresponde a un volumen de gas adsorbido tanto menor cuanto más prolongado ha sido el tratamiento térmico.

El fenómeno del cruce de isotermas de adsorción a dos temperaturas próximas no es nuevo; se ha encontrado en otros sistemas sólido-gas estudiados previamente, especialmente en trabajos desarrollados en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada. Aun cuando no se conoce todavía el fundamento teórico de este cruce de isotermas, la revisión bibliográfica efectuada al efecto (de la que se da un ejemplo en la Tabla 1.1) pone de manifiesto que dicho fenómeno aparece en los procesos de adsorción de gases en superficies muy homogéneas. En la mayoría de los casos, por lo tanto, el fenómeno del punto de cruce de isotermas es coincidente con la formación de peldaños en las isotermas. De nuevo se confirma la elevada homogeneidad superficial de algunas de las muestras de  $CdCl_2$  y, más aun, confirma que la

homogeneidad superficial aumenta a medida que lo hace la duración del tratamiento térmico previo, puesto que dicho punto de cruce no aparece en la muestra  $\text{CdCl}_2-5$  pero sí en las demás y, sobre todo, el punto de cruce se desplaza a presiones relativas inferiores a medida que se intensifica el tratamiento térmico.

Como se hizo constar en el apartado 3.2.2.1, con el objeto de llevar a cabo un estudio más minucioso del fenómeno del punto de cruce, una muestra adicional de  $\text{CdCl}_2$  (la denominada  $\text{CdCl}_2-X$ ) se ha utilizado como adsorbente frente al nitrógeno a cuatro temperaturas diferentes. Esta muestra, que se ha desgasificado también a  $150^\circ\text{C}$  pero durante 40 horas sería equivalente a la  $\text{CdCl}_2-40$ ; no obstante, dado que la desgasificación se ha realizado en el criostato, la temperatura medida puede ser algo diferente a la de los otros tratamientos realizados en la forma convencional (es decir, utilizando un horno auxiliar, que se retira una vez terminado la desgasificación, para ser sustituido por el dewar que contiene el líquido criogénico). Esta es la razón por lo que la muestra se designa como  $\text{CdCl}_2-X$  y no  $\text{CdCl}_2-40$ . Dada la naturaleza de este estudio auxiliar, el intervalo de presiones relativas utilizado ha sido tal que permita observar solo la zona de las isothermas correspondiente a la formación de la primera monocapa de gas adsorbido, como consecuencia de las limitaciones impuestas por el intervalo de temperaturas utilizado.

En la Figura 3.10 se representaron las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77.17, 83.13, 90.11 y 93.15K sobre la muestra  $\text{CdCl}_2-X$ . Como puede comprobarse, la secuencia de las cuatro isothermas se corresponde con lo mencionado en aquellas muestras que presentan cruce de las isothermas de adsorción; es decir, aparece un punto de cruce común a las cuatro isothermas. La secuencia de volumen adsorbido en la región anterior al punto de cruce es  $77.17 > 83.13 > 90.11 > 93.15$ , orden que se invierte a presiones relativas superiores a la que corresponde al punto de cruce.

La existencia de este punto de cruce común a las cuatro isotermas de adsorción es un hecho de gran importancia puesto que confirma muchas de las suposiciones realizadas en trabajos previos de este Departamento en los que, por dificultades técnicas, solo se podían utilizar dos temperaturas de adsorción próximas. A su vez, como se verá en un apartado posterior, también va a permitir confirmar la validez del estudio termodinámico de la fase adsorbida.

En lo que respecta a la adsorción de argón sobre las muestras de  $\text{CdCl}_2$ , en este caso particular se han seleccionado dos de dichas muestras  $\text{CdCl}_2$ -20 y  $\text{CdCl}_2$ -40, y la zona de presiones relativas estudiada abarca hasta alrededor de 0'8 puesto que se buscaba fundamentalmente una confirmación de lo deducido por adsorción de nitrógeno. Las parejas de isotermas (a 77 y 90K) correspondientes a ambas muestras se representaron en las Figuras 3.11 y 3.12, respectivamente. De nuevo se vuelve a encontrar que las isotermas de adsorción a 77K muestran el peldaño correspondiente a la formación de la segunda monocapa aunque, sorprendentemente, dicho peldaño no es más marcado que el de las correspondientes isotermas de nitrógeno; también aquí el segundo peldaño equivale a un volumen adsorbido doble del  $V_m$  calculado por BET (ver Tabla 4.3).

En la Figura 3.11 y 3.12 hay que destacar la existencia del punto de cruce de isotermas que es, en cierto modo, similar al de las isotermas de nitrógeno; no obstante hay que indicar que, posteriormente el punto de cruce, las isotermas de adsorción se aproximan mucho (aunque sin cruzarse), algo que no se podía apreciar con el  $\text{N}_2$  como adsorbato por la limitación de la presión de saturación a 90K). Ambas parejas de isotermas de adsorción de Ar se han repetido varias veces y en todos los casos se ha comprobado la reproducibilidad de los datos, no apareciendo el segundo punto de cruce que cabría esperar (de hecho el punto de aproximación de las dos parejas de isotermas se da a un volumen solo un poco superior al doble del correspondiente al punto de cruce).

En cualquiera de los casos en que aparece punto de cruce de las isothermas de adsorción de  $N_2$  o Ar el volumen indicado por dicho punto de cruce parece ser bastante próximo al teórico punto B(74) que, a su vez, es próximo al valor de  $V_m$  deducido por el método de BET. Una discusión más detallada de este aspecto de las isothermas de adsorción se hará en el próximo apartado cuando se discuta la superficie específica de los haluros.

#### 5.2.1.2. - Muestras de $CdBr_2$

En el caso de las muestras de  $CdBr_2$  en el apartado 3.2.2.2. se incluyeron tan solo las isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77K correspondientes a las muestras  $CdBr_2-80$  y  $CdBr_2-S$  (Figuras 3.13 y 3.14, respectivamente). Tanto en éstas como en aquellas otras realizadas en estudios previos y no incluidas en la presente Memoria, se ha comprobado que la forma es parecida a las de  $CdCl_2$ ; sin embargo, a diferencia de éstas, no aparece en ningún caso ciclo de histéresis, ya que el proceso de desorción es totalmente coincidente con el de adsorción en todo el intervalo de presiones relativas. De nuevo, la cantidad adsorbida, para cualquier presión relativa dada, disminuye a medida que aumenta la intensidad del tratamiento térmico de la muestra; así, en el caso de la muestra sublimada ( $CdBr_2-S$ ) la capacidad adsorbente es del orden de la décima parte de la correspondiente a la muestra  $CdBr_2-5$ . Así pues, en principio parece confirmarse también en este haluro que el tratamiento térmico produce un aumento de "homogeneidad" superficial que se traduce en una disminución de la capacidad adsorbente.

Con el objeto de comprobar esta hipótesis, se han determinado las parejas de isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77 y 90K para cada una de las muestras, las cuales están representadas en las Figuras 3.15 a 3.19. La situación es ligeramente distinta a la encontrada con el  $CdCl_2$ ; como se comprueba en la Figura 3.15, en el caso de la muestra  $CdBr_2-5$  las isothermas no presentan un punto de cruce claro sino que se hacen coincidentes a una

presión relativa de 0.22. Al aumentar la intensidad del tratamiento térmico (muestra  $\text{CdBr}_2-20$ , Figura 3.16) aparece ya un claro punto de cruce a una presión relativa de 0.08. En las restantes muestras de  $\text{CdBr}_2$ , o bien aparece un claro punto de cruce o bien las isothermas se hacen coincidentes a partir de una determinada presión relativa. Ahora bien, mientras que en las muestras de  $\text{CdCl}_2$ , el punto de cruce se desplazaba sistemáticamente hacia presiones relativas más bajas a medida que se intensifica el tratamiento térmico, en las muestras de  $\text{CdBr}_2$  la variación no es tan sistemática. Así, en los tres casos en que hay coincidencia de las isothermas pero no cruce claro de ellas, la secuencia de presiones relativas a las que dichas isothermas comienzan a hacerse coincidentes es:  $\text{CdBr}_2-5$  (0.23) >  $\text{CdBr}_2-40$  (0.13) >  $\text{CdBr}_2-S$  (0.10), es decir se sigue el orden esperado. A medida que se intensifica el tratamiento térmico aumenta la homogeneidad superficial del haluro y el punto de cruce se desplaza hacia presiones relativas más bajas. Por el contrario, en las dos muestras en que se presenta un punto de cruce de las isothermas ( $\text{CdBr}_2-20$  y  $\text{CdBr}_2-80$ ), éste se produce a una misma presión relativa de 0.075, la cual es inferior a cualquiera de los correspondientes a la coincidencia de las isothermas en las otras tres muestras. Por lo tanto, de todo lo anterior se deduce que aunque la secuencia no es tan clara como en el caso del  $\text{CdCl}_2$ , parece confirmarse el aumento de "homogeneidad" superficial con la intensificación del tratamiento térmico.

Las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  sobre las muestras de  $\text{CdBr}_2$  también indican que la capacidad adsorbente de éstas es inferior a las correspondientes de  $\text{CdCl}_2$ . Por otra parte, como se discutirá en un apartado posterior, el volumen de gas adsorbido, correspondiente al punto de cruce, es más parecido al  $V_m$  determinado por el método BET que en el caso de las muestras de  $\text{CdCl}_2$ .

En lo que respecta a la adsorción de Ar sobre las muestras de  $\text{CdBr}_2$ , en las Figuras 3.20 a 3.22 se han representado las correspondientes a las muestras  $\text{CdBr}_2-20$ ,  $\text{CdBr}_2-40$  y  $\text{CdBr}_2-S$ , respectivamente.

También en este caso el ciclo de desorción es coincidente con el de adsorción (Figura 3.22) y el peldaño correspondiente a la formación de la segunda monocapa de gas adsorbido está mucho más claramente marcado que en las correspondientes isotermas de adsorción de nitrógeno. Dicho segundo peldaño corresponde a un volumen adsorbido doble del  $V_m$  determinado por el método de BET. Por otra parte, en las tres muestras se presenta un claro punto de cruce, el cual aparece a una presión relativa tanto más baja cuanto más intenso ha sido el tratamiento térmico:  $\text{CdBr}_2-20$  (0.14)  $>$   $\text{CdBr}_2-40$  (0.11)  $>$   $\text{CdBr}_2-S$  (0.08). En este sentido, la adsorción de Ar presenta ventajas sobre la de  $\text{N}_2$ , como era de esperar: más clara formación de los peldaños y, por lo tanto, del punto de cruce.

### 5.2.1.3. Muestras de $\text{CdI}_2$

Las muestras de  $\text{CdI}_2$  son las que han presentado mayores dificultades en el presente trabajo en el sentido de que su capacidad adsorbente es muy inferior a la de los otros haluros. Pese a la elevada precisión del sistema volumétrico de adsorción utilizado, la cantidad adsorbida para una presión dada es tan pequeña que la dispersión de datos es inevitable.

En este caso se han utilizado tres muestras de  $\text{CdI}_2$ , cuyas isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77K están representadas en la Figura 3.23. En esta figura puede comprobarse que la forma de las isotermas es distinta a la encontrada con las muestras de  $\text{CdCl}_2$  y  $\text{CdBr}_2$ , en el sentido de que la curvatura propia de las isotermas tipo II a presiones relativas bajas es muy poco marcada; además las isotermas presentan un tramo prácticamente rectilíneo que abarca la región de presiones relativas comprendidas entre 0.1 y 0.9. Como consecuencia de ello, el ciclo de desorción es prácticamente coincidente con el de adsorción, no mostrando ninguna histéresis. En lo que respecta a la capacidad adsorbente, la observación de la Figura 3.23 parece poner de manifiesto que dicha capacidad disminuye a medida que aumenta la intensidad del tratamiento térmico, hecho que es coincidente con

lo que ocurría con los otros haluros ya mencionados.

Al obtener las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 90K y representarlas conjuntamente con las de  $N_2$  a 77K (Figuras 3.24 a 3.26) se comprueba un fenómeno que no se ha observado en ningún otro haluro y que no se encuentra descrito en la bibliografía. En las tres muestras de  $CdI_2$  se da el hecho de que, a presiones relativas muy bajas ( $P/P_0 < 0.01$ ), las isotermas son prácticamente coincidentes pero que, después, la cantidad de  $N_2$  adsorbida a 90K y para la misma presión relativa es bastante superior a la que corresponde a 77K. Es decir, en estas muestras parece como si el cruce (o coincidencia) de las isotermas tuviese lugar a presiones relativas mucho más bajas y si esto es así, entonces el comportamiento es, en cierto modo, similar al de los otros haluros estudiados. No obstante, la observación de los valores de  $V_m$  (método BET) correspondientes a estas tres muestras (Tabla 4.6), pone de manifiesto que dichos valores son muy superiores (del orden de unas diez veces mayores) a los que indicarían el posible cruce o coincidencia de las isotermas. Es por otra parte cierto que, dado el tipo de isoterma (valores extremadamente bajos de  $C$ , como se puede comprobar en la Tabla 4.11), los valores deducidos mediante la aplicación del método BET no pueden considerarse fiables, pero, por otra parte, aquellos obtenidos por los otros métodos son incluso superiores. Como consecuencia de todo esto, la adsorción de  $N_2$  sobre las muestras de  $CdI_2$  parece seguir una pauta muy diferente a la que cabría esperar en un proceso de adsorción física de gases. Hay que hacer constar que las isotermas de adsorción se han realizado en repetidas experiencias y que siempre se han obtenido los mismos resultados. Más aún, una experiencia de adsorción realizada últimamente en la muestra  $CdI_2$ -24 a una temperatura intermedia entre 77 y 90K, ha venido a mostrar que la correspondiente isoterma es intermedia entre las dos representadas en la Figura 3.25. Por lo tanto, el proceso de adsorción de  $N_2$  sobre las muestras de  $CdI_2$  deberá estudiarse más profundamente en futuros trabajos, aumentando la precisión del sistema de adsorción y con la ayuda del criostato para poder ver si la referida a iguales presiones relativas de equilibrio, aumenta con la temperatura o llega un

momento en que esta secuencia se deja de cumplir.

En lo que respecta a la adsorción de Ar sobre estas muestras de  $\text{CdI}_2$ , en la Figura 3.27 se muestra la isoterma completa (adsorción y desorción) de la muestra  $\text{CdI}_2$ -24 a 77K, en la que se comprueba un mayor parecido al tipo II que la correspondiente de  $\text{N}_2$ ; también se observa la ausencia total de histéresis en el proceso de desorción, ya que los ciclos de adsorción y desorción son coincidentes, en todo el intervalo de presiones relativas. También aparecen varios peldaños, pero éstos hay que tomarlos con cierta reserva porque en este caso dichos peldaños no presentan coincidencias con múltiplos de  $\underline{V}_m$ . Por otra parte, en la pareja de isotermas (77 y 90K) de Ar sobre la muestra  $\text{CdI}_2$ -24 (Figura 3.28) se vuelve a comprobar que el primer tramo a las presiones relativas más bajas es prácticamente común a las dos temperaturas pero que, posteriormente la adsorción a 90K es muy superior, para iguales presiones relativas, a la correspondiente a 77K, no pudiéndose asegurar si hay punto de cruce o no a presiones relativas muy pequeñas.

Finalmente, dado que la adsorción a 90K es superior a la correspondiente a 77K (tanto con  $\text{N}_2$  como con Ar, para iguales presiones relativas), puede pensarse que en este material se esté produciendo un fenómeno de adsorción activada que se favorezca con un aumento de temperatura (102). Para comprobar esta ligera posibilidad se ha realizado la adsorción de  $\text{CO}_2$  a 195K, temperatura muy superior a las de 77 y 90K. La correspondiente isoterma de adsorción puede verse en la Figura 3.29; esta isoterma es bastante parecida (especialmente en lo que respecta a la cantidad adsorbida), por ejemplo, a la de Ar a 77K, de modo que hay que descartar que se está produciendo una adsorción activada. Por otra parte esto no es de extrañar, si se tiene en cuenta que la adsorción activada suele presentarse en aquellos adsorbentes que poseen microporos de dimensiones similares a las de las de las moléculas de adsorbato, y la forma de las isotermas o los valores de  $\underline{C}$  muy bajos descartan la existencia de microporos en el  $\text{CdI}_2$ .

#### 5.2.1.4. - Muestras de $\text{CuCl}_2$

En el caso del  $\text{CuCl}_2$  solo se han realizado las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 y 90K en la muestra  $\text{CdCl}_2$ -5 con el objeto de comprobar si se presentaba punto de cruce. Dichas isotermas pueden verse en la Figura 3.30, en la que se comprueba la existencia de un claro punto de cruce a una presión relativa de 0.08 que es muy próximo al valor de  $V_m$  deducido por el método de BET (ver Tabla 4.8). Es decir, en este caso aparece el punto de cruce aun en la muestra menos tratada, como ocurría con el  $\text{CdBr}_2$ . En consecuencia, y si se toma como referencia de "homogeneidad" superficial la existencia del punto de cruce, el  $\text{CuCl}_2$ -5 y el  $\text{CdBr}_2$ -5 han de presentar una "homogeneidad" superficial superior a la del  $\text{CdCl}_2$ -5. Es difícil, en este momento, el establecer la comparación con el  $\text{CdI}_2$ . En un apartado posterior se procederá a una discusión más detallada de este aspecto de la homogeneidad superficial de los haluros metálicos aquí estudiados.

#### 5.2.2. - Superficie específica

El conocimiento de la superficie específica es imprescindible cuando se desea describir el comportamiento físico-químico de un determinado sólido. Este parámetro se determina mediante el cálculo previo del volumen de monocapa,  $V_m$ , siempre que se conozca el área ocupada por cada molécula de adsorbato,  $A_m$ .

El problema del cálculo de la superficie específica de los sólidos ha sido objeto de numerosas investigaciones en los últimos años, especialmente en el sentido de buscar un modelo o ecuación que permita conocer de forma más realística dicha superficie específica. A pesar de todos los esfuerzos realizados, no se ha podido encontrar una solución totalmente satisfactoria a este problema y la mejor prueba de esto es que, a pesar de todos sus inconvenientes, y de las críticas a las que viene siendo sometida,

es la ecuación de BET la que más se sigue usando en la actualidad. Hay que entender que la solución del problema sea muy compleja con solo considerar que cuando se habla de adsorbentes, se incluyen todo tipo de superficies, desde aquellas que son prácticamente no porosas hasta otras en que la porosidad es muy compleja. Ejemplos de estos casos extremos los podemos encontrar en cristales casi perfectos de algunos metales y sustancias inorgánicas, con ausencia prácticamente total de porosidad, y en los carbones activos. En estos últimos no solo suele haber micro, meso y macroporos, sino que, además, dentro de cada uno de estos tres grupos suele haber un espectro muy amplio de dimensiones de poros. Así pues, el encontrar un modelo o ecuación que defina y caracterice por igual a todo tipo de adsorbentes debe ser muy difícil. A pesar de ello, se han realizado varios intentos y en el presente trabajo se han utilizado aquellos métodos que parecen más adecuados a la naturaleza de las isotermas de adsorción obtenidas.

Ya se ha mencionado que el paso previo al cálculo de la superficie específica es la determinación de  $V_m$  y el conocimiento de  $A_m$ . En lo que respecta a este último, se han seleccionado para los distintos adsorbatos, los valores que vienen siendo más generalmente admitidos en los últimos años (70). Normalmente no suele haber problemas al utilizar estos valores de  $A_m$  correspondientes a temperaturas de adsorción ya normalizadas, como 77 y 90K. El problema se presenta cuando las temperaturas de adsorción son diferentes, porque entonces no se dispone de los datos necesarios en la bibliografía. En nuestro caso, para las temperaturas de adsorción distintas de 77 y 90K (77'7, 83'3 y 93'5K) se han utilizado valores de  $A_m$  interpolados o extrapolados de los de 77 y 90K. Dada la proximidad de temperaturas parece lógico admitir que el posible error cometido al operar así sea prácticamente despreciable.

En lo que respecta al otro parámetro,  $V_m$ , se ha calculado mediante los diferentes métodos expuestos en el apartado 4.1. Dado que para obtener la superficie específica basta con utilizar la ecuación:

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

a la hora de proceder a su discusión es igualmente válido hacerlo directamente con las superficies específicas o con los valores de  $V_m$ . Como, en la práctica, el valor de  $A_m$  puede presentar alguna, aunque mínima incertidumbre, que afectaría a la superficie específica, aquí se procederá a la discusión de los valores de  $V_m$ , con lo que la comparación parece más simple y directa.

Ahora bien, en algunos de los métodos utilizados en el presente trabajo no es necesario el cálculo previo de  $V_m$  para la determinación de la superficie específica; tanto el método  $t$  como el método  $\alpha$ , cuando se utiliza el nitrógeno como adsorbato, suministran directamente la superficie específica del sólido. 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 que requieren la determinación de  $V_m$  como paso previo para el cálculo de la superficie específica son: BET, D-R y punto de cruce. Los valores de  $V_m$  así calculados para todos los haluros metálicos estudiados se expusieron en las Tablas 4.2 ( $CdCl_2$ ); 4.4 ( $CdBr_2$ ), 4.6 ( $CdI_2$ ) y 4.8 ( $CuCl_2$ ), en el caso de que el adsorbato utilizado es  $N_2$ ; y en las Tablas: 4.3 ( $CdCl_2$ ), 4.5 ( $CdBr_2$ ) y 4.7 ( $CdI_2$ ), cuando el adsorbato es Ar.

En el caso de las muestras de  $CdCl_2$ , cuando se utiliza  $N_2$  como adsorbato (Tabla 4.2), se observa que los valores de  $V_m$  deducidos por aplicación de los tres métodos, para una muestra dada no son muy coincidentes, siendo el obtenido por el punto de cruce intermedio entre el correspondiente al método BET y al D-R. Dado que la comparación global de los tres métodos se hará más adelante, en este momento nos limitaremos a analizar la secuencia de los valores de  $V_m$  correspondientes a las distintas muestras

del haluro. También se puede comprobar en la Tabla 4.2 que, en general, el valor de  $V_m$  disminuye a medida que se prolonga el tratamiento térmico del  $CdCl_2$ ; la única excepción a esta secuencia general es el valor de  $V_m$  obtenido a 90K. Así pues, los valores de  $V_m$  confirman la disminución de la capacidad adsorbente del  $CdCl_2$  al aumentar el tiempo del tratamiento térmico, como se había adelantado ya en el apartado anterior al comparar las isotermas de adsorción; esta disminución es considerable puesto que el valor de  $V_m$  (método BET) de la muestra  $CdCl_2-140$  es el 63% del correspondiente a la muestra  $CdCl_2-5$ . Parece pues claro que durante el tratamiento térmico se ha debido producir una intensa sinterización de los cristales de  $CdCl_2$  lo que, presumiblemente, se va a manifestar en un aumento de la cristalinidad del haluro y, por último, esto va a hacer que aumente su "homogeneidad" superficial, como consecuencia de que se estarán eliminando bordes grietas de cristales que son realmente las zonas más activas de la superficie.

Cuando se comparan los valores anteriores con aquellos obtenidos mediante adsorción del Ar (Tabla 4.3), se puede comprobar que son bastante semejantes entre sí, siguiendo la misma secuencia en función del tratamiento térmico.

En lo que respecta a las distintas muestras de  $CdBr_2$  (Tablas 4.4 y 4.5) se pueden utilizar, en términos generales, los mismos razonamientos ya realizados sobre las correspondientes de  $CdCl_2$ . En este caso, el tratamiento térmico hace que el valor de  $V_m$  de la muestra  $CdBr_2-80$  llegue a ser el 56% del de la muestra  $CdBr_2-5$ . Ahora bien, la gran reducción de la capacidad adsorbente se produce en la muestra sublimada,  $CdBr_2-5$ , cuyo  $V_m$  es aproximadamente el 12% del correspondiente a la muestra  $CdBr_2-5$ . Así pues, cuando los tratamientos son comparables en lo que respecta a la duración de los mismos, el descenso relativo de  $V_m$  producido es muy similar en el  $CdCl_2$  y en el  $CdBr_2$ , aunque los valores absolutos sean bastante diferentes; de hecho, el valor de  $V_m$  correspon-

diente a una muestra de  $\text{CdCl}_2$  es del orden de tres veces superior al de la muestra equivalente de  $\text{CdBr}_2$ . El valor de  $\underline{V_m}$  obtenido por el método del punto de cruce difiere del obtenido por el método BET menos que en el caso de las muestras de  $\text{CdCl}_2$ .

También en este caso son muy parecidos los valores de  $\underline{V_m}$  deducidos de la adsorción de nitrógeno y de argón, aun más de lo que lo eran en las muestras de  $\text{CdCl}_2$ .

En el caso de las muestras de  $\text{CdI}_2$ , solo se han podido utilizar los métodos de BET y D-R (ver Tablas 4.6 y 4.7). De estas muestras hay que destacar, además del hecho de que  $\underline{V_m}$  disminuye al intensificar el tratamiento térmico, el que los valores obtenidos por adsorción a 90K son muy superiores a los correspondientes determinados por adsorción a 77K. Esto no es de extrañar si se tienen en cuenta los comentarios realizados acerca de los correspondientes isoterma de adsorción puesto que, en este caso, la isoterma de 90K está en prácticamente todo el intervalo de presiones relativas por encima de la correspondiente de 77K. Como se hizo constar en el apartado anterior, este hecho es difícil de explicar y requiere que se realicen investigaciones complementarias, ya que no hay antecedente alguno de una situación similar.

Finalmente, y con referencia al  $\text{CuCl}_2$ , hemos de destacar que el valor de  $\underline{V_m}$  (Tabla 4.8) deducido por adsorción de  $\text{N}_2$  (único adsorbato utilizado) es bastante superior a cualquiera de los obtenidos para los otros tres haluros metálicos y que es el único caso en que el valor de  $\underline{V_m}$  (punto de cruce) es algo inferior al obtenido mediante los métodos de BET y D-R.

Con el objeto de hacer una comparación global de los valores de  $\underline{V_m}$  deducidos por los tres métodos, en la Figura 5.2 se han representado unos frente a otros para los tres haluros de cadmio, tomando la temperatura de adsorción de 77K. Como se puede deducir de las tres representa-

- Cd Cl<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>)
- Cd Cl<sub>2</sub> (Ar)
- △ Cd Br<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>)
- Cd Br<sub>2</sub> (Ar)
- ⊙ Cd I<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>)
- \* Cd I<sub>2</sub> (Ar)

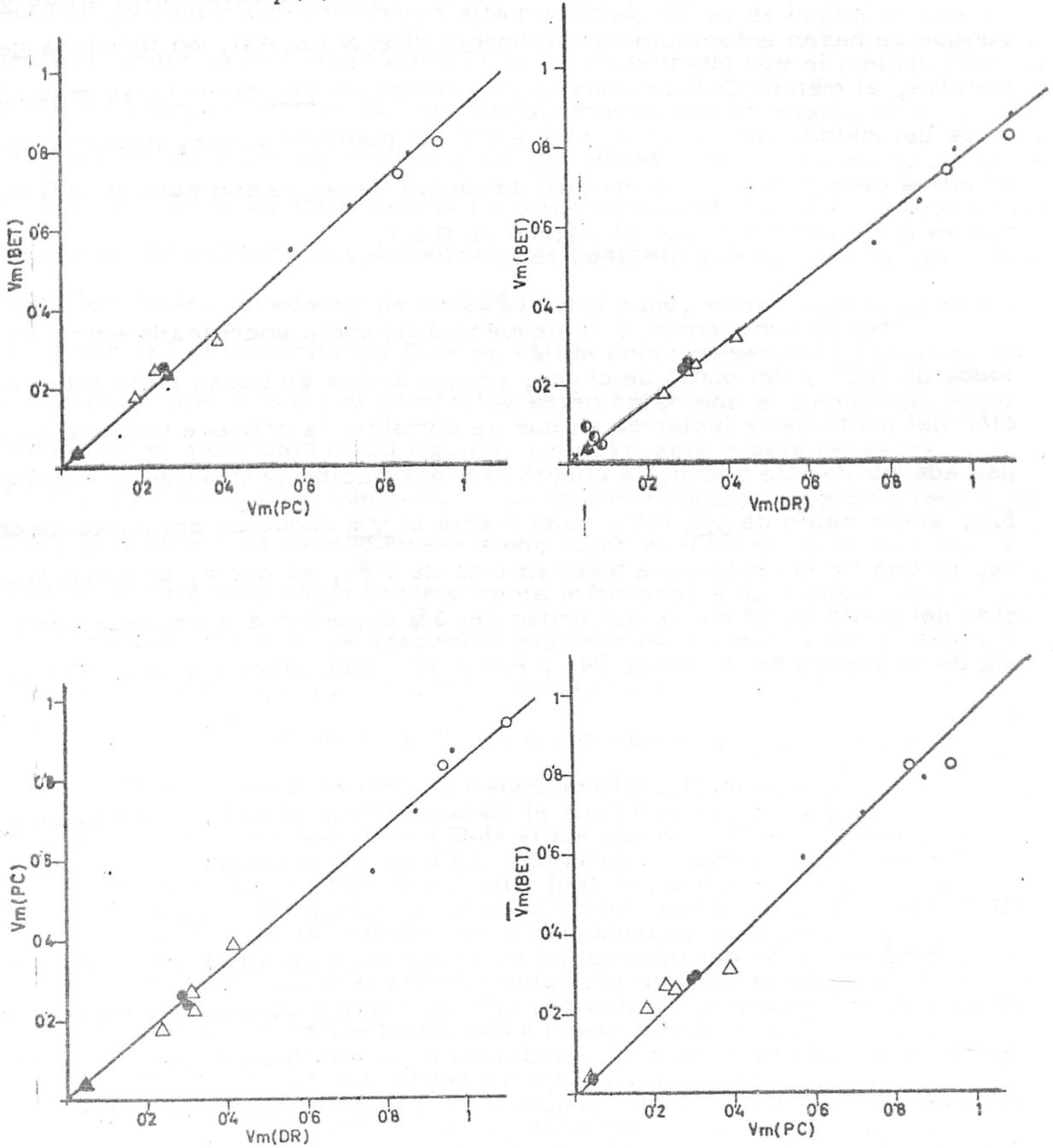


FIGURA 5.2.- Comparación de los valores de  $V_m$  obtenidos por los distintos métodos.

ciones gráficas, existe una relación lineal entre los valores de  $\underline{V_m}$  determinados por los tres métodos, siendo el del punto de cruce intermedio entre los otros dos. No obstante, y a pesar de que estos valores difieran entre sí, lo destacable de la relación entre los tres métodos es que cualquiera de ellos puede considerarse satisfactorio para la determinación de  $\underline{V_m}$ , aunque se basan en principios totalmente diferentes. Así, en términos generales, el método D-R proporcionar valores de  $\underline{V_m}$  superiores en un 28% a los del método BET y en un 15% a los del punto de cruce, mientras que aquellos determinados por el método del punto de cruce son solo el 11% superiores a los obtenidos por el método de BET.

No es sorprendente 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. De hecho, la cuarta representación gráfica de la Figura 5.2, valor medio de  $\overline{V_m}$  (77 y 90K) frente al  $\underline{V_m}$  deducido del punto de cruce, es una línea recta cuya pendiente es de 0'97, es decir, el valor deducido del punto de cruce es del orden del 3% superior al calculado como media de la adsorción de gases ( $N_2$  y Ar) a 77 y 90K usando la ecuación de BET.

Tampoco es extraño que el método D-R suministre valores de  $\underline{V_m}$  que se desvíen en aproximadamente el 28% de los obtenidos por el método BET. De hecho, y como es bien conocido, el método D-R se desarrolló para la determinación del volumen de microporos de un adsorbente (104) de modo que, en principio, no debería ser aplicable a sólidos que no poseen microporos. Los haluros aquí estudiados no son microporosos, como se deduce de los valores tan bajos del parámetro  $\underline{C}$  de la ecuación de BET (ver Tablas 4.9, 4.10, 4.11, 4.12 y 4.14), de la forma de las isotermas de adsorción y del estudio de la porosidad que se discutirá en el próximo apartado. Sin embargo, y aun cuando el valor de  $\underline{V_m}$  deducido por el método D-R se desvíe del calculado por el método BET, la aplicación del método

D-R (ver Figuras 4.9 a 4.16) da líneas rectas al representar  $\log V$  frente a  $\log^2 (P/P_0)$ . Esto viene a indicar que el método D-R puede ser relativamente útil para la determinación de superficies específicas de sólidos no microporosos, especialmente cuando se trate de un estudio comparativo de muestras sometidas a diferentes tratamientos, aunque los valores absolutos no responden totalmente a la realidad. Sí es de destacar que en trabajos anteriores (105)(106)(107) se ha encontrado que el método D-R suministra siempre valores de  $V_m$  (considerando que es equivalente al  $V_0$  de la ecuación de D-R) superiores a los del método BET y, sobre todo, que en un amplio margen de adsorbentes (incluyendo sustancias esencialmente microporosas) la diferencia encontrada es bastante semejante a la aquí descrita (es decir, alrededor de un 28%). Así pues, cabe hacerse la pregunta de por qué la ecuación de D-R es válida prácticamente en todos los adsorbentes, pese a que sus principios están referidos al llenado de microporos con el adsorbato como líquido. La respuesta a esta pregunta es muy difícil, pero se pueden adelantar algunos comentarios. Según la teoría de D-R, en sustancias microporosas tiene lugar el llenado de microporos a presiones relativas bajas (normalmente inferiores a 0,1) como consecuencia de que el potencial de adsorción exaltado de los microporos impediría la formación de monocapa en ellos. Una vez llenos los microporos, se produce la adsorción mediante la formación de capas de gas adsorbido al igual que ocurre en sustancias meso y macroporosas. Cuando la sustancia no es microporosa, la ecuación de D-R sigue siendo válida en el sentido de que la representación gráfica sea una línea recta hasta la región de presiones relativas medias (alrededor de 0,3) cuando se produce la condensación capilar. De hecho, un análisis más detallado de las representaciones gráficas de la ecuación de D-R aplicada a nuestros haluros muestra que en realidad se podrían trazar dos líneas rectas, una correspondiente a las presiones relativas más bajas (es decir, solo los primeros puntos de cada gráfica) y otra a presiones relativas medias (la recta trazada en las mencionadas figuras). La extrapolación de la primera línea recta conduce siempre a un valor de  $V$  adsorbido algo inferior que la de la segunda, siendo la diferencia análoga a la encontrada entre el  $V_m$  (BET) y el  $V_m$  (D-R). Este

hecho no viene a aclarar la pregunta anteriormente expuesta, pero indica que la ecuación de D-R, en la práctica, no distingue entre sustancias microporosas y no microporosas sino que más bien es una consecuencia matemática de la forma de la isoterma de adsorción. De hecho, en la gran mayoría de los casos en que las ecuaciones de BET y D-R dan resultados comparables, la isoterma de adsorción presenta un codo relativamente marcado a presiones relativas bajas, es decir es del tipo I o II de la clasificación de BDDT. En el caso de las muestras de  $\text{CdI}_2$ , cuyas isotermas de adsorción no son del tipo II (a diferencia de los demás haluros) los valores de  $\underline{V_m}$  obtenidos por el método D-R difieren hasta casi un 100% de los calculados por el método de BET. Ahora bien, en este caso particular no hay que olvidar que es precisamente en este tipo de isotermas (más próximo al III que al II, con unos valores de  $\underline{C}$  extraordinariamente bajos) cuando el método de BET deja de ser aplicable, y por lo tanto, podría ocurrir que el fallo se diera precisamente en este método. Así pues, parece deducirse de todo esto que la diferencia real de la aplicación de la ecuación D-R a un sólido microporoso a otro que no lo sea depende, fundamentalmente, de la región de presiones relativas en que se encuentren los puntos experimentales que se extrapolan hacia la ordenada ( $\log V$ ).

Como consecuencia de la comparación de los valores de  $\underline{V_m}$  deducidos mediante las ecuaciones de BET y D-R y los obtenidos directamente del punto de cruce se deduce que son el método de BET y el del punto de cruce los que suministran valores más concordantes entre sí; de hecho, esto no es sino una confirmación de lo encontrado ya en otros trabajos realizados anteriormente en este Departamento.

También es interesante el comparar los valores de  $\underline{V_m}$  correspondientes a 77 y 90K, como se hace en la Figura 5.3; en ella se puede comprobar cómo, en términos generales, y con la excepción de las muestras de  $\text{CdI}_2$ , existe una concordancia relativamente buena entre los valores obtenidos a ambas temperaturas, tanto por el método BET como por el D-R.



También, en general, los valores de  $\underline{V_m}$  calculados a 90K son ligeramente superiores a los correspondientes a 77K, especialmente en el método D-R.

Una vez analizados y comparados los valores de  $\underline{V_m}$ , se puede pasar a un análisis de los valores de la superficie específica, incluyendo ahora los otros métodos utilizados que no requieren el cálculo previo de  $\underline{V_m}$ . Con el objeto de facilitar la discusión nos referiremos tan solo al método de BET de aquellos que requieren el cálculo previo de  $\underline{V_m}$ , puesto que ya se ha comparado previamente con los otros dos (punto de cruce y D-R). Se puede comprobar en la Tabla: 4.16, 4.18 y 4.22 que los valores de superficie específica calculados mediante los métodos  $\underline{t}$  o  $\underline{\alpha}$ , y los de la ecuación BET son bastante coincidentes. Una comparación más aclarativa se puede ver en la Figura 5.4, donde se han representado los valores de superficie específica obtenidos por el método de BET frente a los del método  $\underline{t}$  (utilizando las dos isothermas standard, la de De Boer y la del  $\text{CdBr}_2\text{-S}$ ) y los del método  $\underline{\alpha}$ . Como puede comprobarse, hay una relación lineal en todos los casos, con pendientes que son muy próximas a la unidad. A la hora de distinguir entre utilizar como isoterma standard en el método  $\underline{t}$  la de Lippens y De Boer o la del  $\text{CdBr}_2\text{-S}$ , las representaciones gráficas de la Figura 5.4 indican que, desde el punto de vista de la superficie específica, no se aprecia una diferencia notable; de hecho, la desviación respecto a la superficie específica calculada por el método de BET es del 5% cuando se usa la isoterma standard de Lippens y De Boer y del 4% cuando se utiliza como standard la del  $\text{CdBr}_2\text{-S}$ .

Finalmente, es necesario comentar las diferencias existentes entre las distintas muestras de un haluro dado así como entre unos haluros y otros, en lo que respecta a su superficie específica. Con el objeto de simplificar la comparación, y teniendo en cuenta las consideraciones anteriores acerca de los diferentes métodos, utilizamos los valores de superficie específica obtenidos mediante el método de BET. También hay que hacer constar que, al estudiar el proceso de adsorción de gases en todos los haluros, el tama-

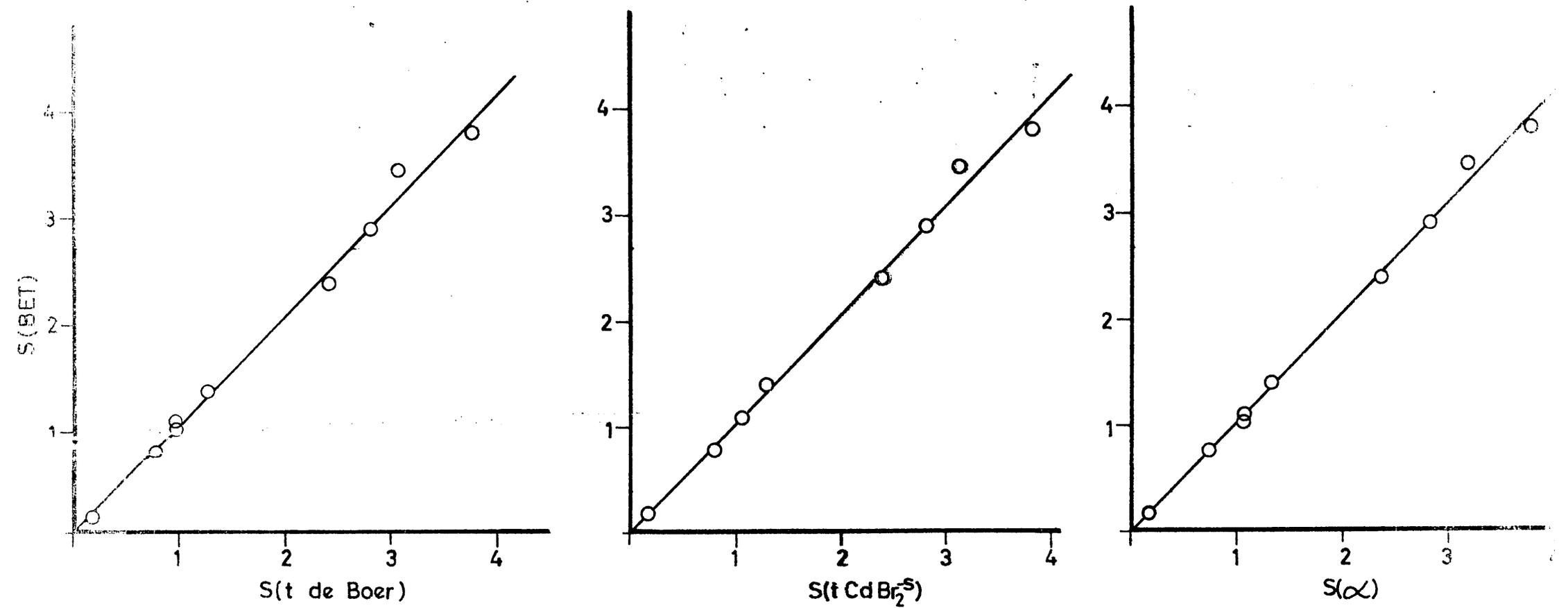


FIGURA 5.4.- Comparación de los valores de superficies específica obtenidos por el método BET y los métodos t y  $\alpha$ .

ño de partícula ha sido el mismo en todas las muestras, con el objeto de eliminar un posible error a la hora de compararlos entre sí.

Como se puede deducir de la comparación de los datos de las Tablas 4.16, 4.18 y 4.20, la superficie específica de los haluros de cadmio decrece en el orden  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ , como cabría esperar teniendo en cuenta que en este mismo sentido debe aumentar el tamaño medio de cristal. De todas formas, la variación de superficie específica de un haluro a otro es muy notable (por ejemplo la del  $\text{CdCl}_2$  es unas diez veces mayor que la del  $\text{CdI}_2$ ) de modo que esta variación debe estar íntimamente relacionada con las respectivas estructuras cristalinas. Sin embargo, cuando dentro de un haluro dado, se modifica la superficie por tratamiento térmico en vacío, se produce también una disminución de superficie específica, que no es tan marcada como la que hay entre dos haluros determinados. En la Tabla 5.1 se expresan las variaciones relativas de superficie específica de cada uno de los haluros como consecuencia de los tratamientos térmicos (en todos los casos se ha tomado el valor de superficie obtenido por el método BET). En dicha Tabla se puede comprobar que el efecto del tratamiento térmico es muy semejante en los tres haluros de cadmio; así, para las muestras tratadas durante 40 horas, la superficie específica es del orden del 70% de la original (tomando como tal la tratada durante 5 horas). Este porcentaje disminuye algo más para tratamientos térmicos más prolongados (alrededor del 60% para las muestras tratadas durante los periodos de tiempo más largos). En el caso especial de la muestra de  $\text{CdBr}_2$  sublimada, la superficie ha reducido casi al 10% de la original, pero esta es una situación totalmente distinta a la de los demás tratamientos térmicos. Por otra parte, los datos de la Tabla 5.1 indican que, para un mismo periodo de calentamiento, la superficie se reduce en el orden  $\text{CdCl}_2 < \text{CdBr}_2 < \text{CdI}_2$ .

En el caso del  $\text{CuCl}_2$  no se puede hacer una comparación de superficies específicas por no haber utilizado muestras con distintos tratamientos térmicos. Tan solo comentaremos el hecho de que éste es el haluro con

TABLA 5.1

Variaciones relativas de la superficie específica de cada uno de los haluros con referencia al original ( $MX_2-5$ ).

Tiempo de tratamiento térmico en horas	$CuCl_2$	$CdCl_2$	$CdBr_2$	$CdI_2$
5	1	1	1	1
20	-	0'91	0'78	0'67
40	-	0'76	0'74	0'67
80	-	-	0'56	-
140	-	0'63	-	-
Sublimado	-	-	0'12	-

mayor superficie específica de todos los estudiados aquí (aproximadamente el doble de la correspondiente al  $\text{CdCl}_2$ ).

Por último, en la Figura 5.5, se han representado las superficies específicas obtenidas por adsorción de  $\text{N}_2$  y Ar a 77K utilizando los métodos de BET y punto de cruce, con el objeto de comparar un gas con otro. De nuevo se comprueba que existe una buena relación lineal de los valores experimentales, aunque la pendiente de las rectas es algo superior a la unidad. Esto quiere decir que el área calculada por adsorción de  $\text{N}_2$  a 77K es ligeramente superior a la obtenida por adsorción de Ar a la misma temperatura.

### 5.2.3. Porosidad

El término porosidad en los haluros metálicos objeto del presente estudio se ha de tomar en un sentido muy amplio. De hecho, hay que poner muy en duda que en estos materiales existan poros en su sentido más estricto; más bien habría que hablar de defectos reticulares, bordes de láminas, fallas estructurales y grietas, etc., que juegan un papel análogo al de una porosidad en la superficie. Por supuesto que el comportamiento de todas estas "zonas activas" frente al adsorbato va a ser semejante, en todos los sentidos, al de una porosidad de dimensiones análogas. Ahora bien, dado que lo que en este momento interesa es el conjunto de todas las imperfecciones superficiales, en este apartado se utilizará el término de porosidad y cuando se hable de poros de unas determinadas dimensiones nos estaremos refiriendo a cualquier imperfección (por ejemplo, fallas o grietas) que sea de dimensiones semejantes.

Para el estudio de la porosidad de las muestras se pueden utilizar diferentes métodos de análisis de las isotermas de adsorción; posteriormente, este análisis se puede complementar con los resultados obtenidos por porosimetría de mercurio, que da una idea directa en la distribución de

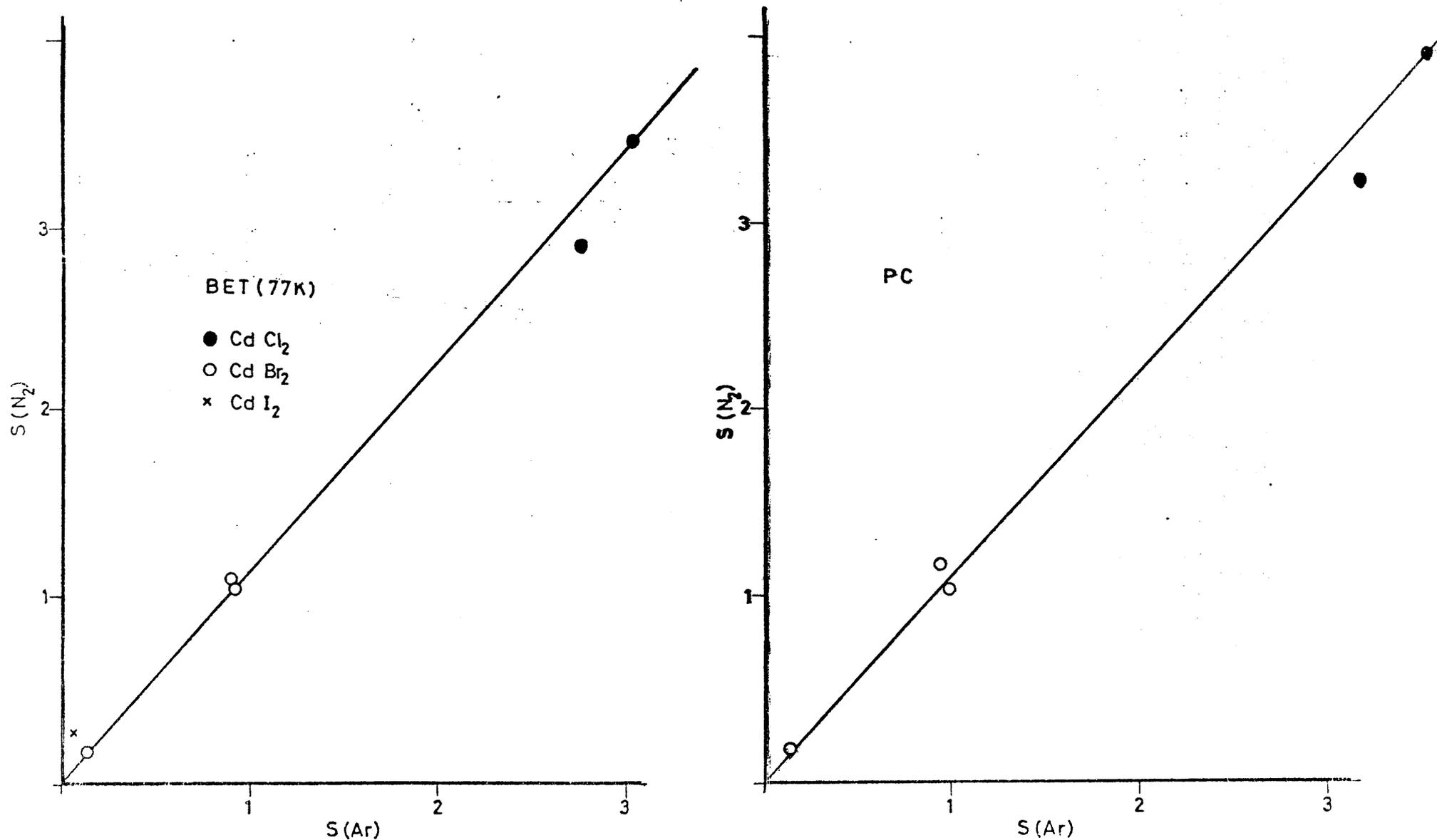


FIGURA 5.5. - Comparación de los valores de superficie específica obtenidos con  $N_2$  y Ar.

tamaños de los poros cuyas dimensiones sean superiores a los 75 Å.

En lo que respecta a las isotermas de adsorción, la información acerca de la porosidad se puede obtener, bien mediante la aplicación de la ecuación de Kelvin a la isoterma de desorción, es decir al ciclo de histéresis (método de Pierce), directamente a partir de la isoterma de adsorción (método de Cranston e Inkley), o bien mediante el análisis de las isotermas según el método  $\underline{t}$  o el método  $\alpha$  (76)(89).

Aun cuando son muchos los inconvenientes que presentan tanto el método de Pierce como el de Cranston e Inkley (79)(108), ambos pueden utilizarse cuando se trata de establecer comparaciones entre muestras de naturaleza parecida y, sobre todo, entre muestras de un mismo material sometidas a distintos tratamientos térmicos. En el caso concreto de los haluros metálicos estudiados aquí, se ha aplicado solo el método de Cranston e Inkley, puesto que solamente las muestras de  $\text{CdCl}_2$  presentan ciclo de histéresis.

En el caso de las muestras de  $\text{CdCl}_2$  (Figura 4.57), se puede comprobar que las curvas de distribución de tamaños de poros presentan un máximo para poros de dimensiones próximas a los 40 Å de diámetro. Dicho máximo es más pronunciado para la muestra sometida al tratamiento térmico más suave y va disminuyendo a medida que se intensifica dicho tratamiento. Además, las curvas de la Figura 4.57 indican que a medida que se intensifica dicho tratamiento térmico se produce un descenso en el volumen de poros de dimensiones comprendidos entre 60 y 300 Å de diámetro.

En los demás haluros (Figuras 4.58 a 4.60), la situación es muy parecida, apareciendo el máximo para poros de dimensiones comprendidas entre 20 y 40 Å de diámetro según los casos. Lo que si hay que destacar es que el volumen de poros disminuye en el orden  $\text{CuCl}_2 > \text{CdCl}_2 > \text{CdBr}_2 > \text{CdI}_2$ , como se deduce de la comparación de las Figuras 4.57 a 4.60 puesto que

mientras en el caso de, por ejemplo, el  $\text{CdI}_2$  el máximo más marcado corresponde a un valor de  $\frac{\Delta V}{\Delta r}$  de  $216 \cdot 10^{-5}$  el equivalente del  $\text{CdBr}_2$  corresponde a un valor de  $612 \cdot 10^{-5}$ , el del  $\text{CdCl}_2$  a un valor de  $15 \cdot 10^{-5}$  y el del  $\text{CuCl}_2$  a un valor de  $30 \cdot 10^{-5}$ . Esto confirma que el  $\text{CuCl}_2$  es mucho más poroso (en la región de tamaños de poros estudiado por estos métodos) que cualquiera de los otros haluros, razón por lo que presenta una superficie específica más elevada que los demás. En cualquier caso, para un haluro metálico dado, el tratamiento térmico supone una disminución de la porosidad y, por lo tanto, de la superficie específica.

Hay que hacer constar de nuevo aquí que, tanto el método de Pierce como el de Cranston e Inkley parten de la base de un sólido en el que los poros son cilíndricos, situación que parece muy difícil sea aplicable a estos haluros metálicos, en los que la porosidad debe consistir fundamentalmente en defectos, fallas, rendijas, etc. No obstante, como se trata de una comparación cualitativa, los métodos pueden ser aplicables y, de hecho, confirman la evolución de la "porosidad" que cabía esperar a la vista de las isoterms de adsorción y de los resultados de superficie específica.

Así pues, parece claro que el orden de superficies específicas sea el comentado en el apartado anterior y, sobre todo, el que dentro de cada haluro en particular, a medida que se intensifica el tratamiento térmico se va produciendo una sinterización de los cristales del haluro, con una correspondiente disminución en el número de defectos, fallas, rendijas, etc. porque se produce un aumento del tamaño de los cristales. Así, se debe producir un descenso en la porosidad y, como consecuencia, un descenso en la superficie específica.

También cabría comentar aquí la variación del parámetro  $\underline{D}$  de la ecuación de Dubinin-Radushkevich; ahora bien, dicho parámetro es una medida semicuantitativa de la microporosidad y ya se ha visto que estas muestras no presentan microporos. De hecho, y con ligeras desviaciones

aisladas, dicho parámetro varía muy poco, dentro de cada haluro, a medida que se modifica el tratamiento térmico (ver Tabla 4.9 a 4.12). Si es interesante el hacer constar que cuando se comparan los valores de  $\underline{D}$  para las muestras originales (entendiendo como tales las muestras tratadas durante 5 horas), este valor aumenta sensiblemente en el orden  $\text{CuCl}_2 < \text{CdCl}_2 < \text{CdBr}_2 < \text{CdI}_2$ ; es decir, en este orden aumenta el tamaño de los poros, como cabría esperar, puesto que ya se ha indicado que la porosidad disminuye desde el  $\text{CuCl}_2$  hacia el  $\text{CdI}_2$ . Así pues, en este sentido la aplicación de la ecuación D-R a los haluros, aunque no sean microporosos, puede ser cualitativamente válida en el sentido de apreciar las diferencias de unos a otros. No lo es tanto cuando se trata de muestras de un haluro sometidas a distintos tratamientos.

Dados los inconvenientes que presentan estos dos métodos para el estudio de la porosidad, se puede completar la información, mediante el análisis de las curvas  $\underline{t}$  y  $\underline{\alpha}$ .

El primer paso en la aplicación del método  $\underline{t}$  es tratar de representar las isotermas en su forma reducida, es decir, representando  $V/V_m$  en función de la presión relativa y comparando las curvas resultantes con la isoterma standard. Este se ha realizado en las Figuras 4.17 a 4.19 para las muestras de los cuatro haluros metálicos estudiados. En el caso del método  $\underline{\alpha}$ , la isoterma reducida se representa como  $\frac{V}{V(P/P_0 = 0.4)}$  frente a la presión relativa, y las Figuras 4.29 a 4.32 contienen las representaciones gráficas correspondientes a todas las muestras.

Como puede apreciarse en las Figuras 4.17 a 4.19 (método  $\underline{t}$ ), las isotermas reducidas son bastante similares a la standard de De Boer, especialmente en la zona de presiones relativas medias. La única excepción es la de las muestras de  $\text{CdI}_2$  (Figura 4.19), cuyas desviaciones son muy notables, como se discutirá más adelante. También llama la atención la isoterma reducida correspondiente al  $\text{CdBr}_2$ -S, que también se utiliza como standard; esta isoterma presenta una desviación en el intervalo de presiones

relativas comprendido entre 0.3 y 0.5, que no es sino una consecuencia de que, dado el pequeño valor de  $V_m$ , el pequeño escalón que aparece en la isoterma normal (Figura 3.14), se acentúa mucho al calcular  $\frac{V}{V_m}$ . Por lo demás, las desviaciones de las isotermas reducidos son mínimos y tan solo a presiones relativas superiores a 0.7. Como se verá más adelante, estas desviaciones indicarán la diferencia de porosidad de unas muestras a otras.

En el caso del método  $\underline{\lambda}$ , las representaciones de las Figuras 4.29 a 4.32 son en esencia parecidas a las del método  $\underline{t}$  puesto que las diferencias de los métodos son pequeños, como se hizo constar en el apartado 4.1 (E) ahora se ha tomado como isoterma standard la correspondiente a la muestra  $\text{CdBr}_2\text{-S}$ , observándose también que las diferencias (salvo en el caso del  $\text{CdI}_2$ ) se dan a presiones relativas superiores a 0.6-0.7.

El primer hecho que hay que destacar de la aplicación de estos métodos a los distintos haluros así como a las muestras resultantes de los tratamientos térmicos es que se confirma la ausencia de microporosidad. De hecho, las representaciones gráficas del volumen adsorbido en función del espesor estadístico  $\underline{t}$ , utilizando como isoterma standard la de Lippens y De Boer (Figuras 4.21, 4.22 y 4.24) la del  $\text{CdBr}_2\text{-S}$  (Figuras 4.25, 4.26 y 4.28) en función de  $\underline{\alpha}$  (Figuras 4.33, 4.34 y 4.36), pueden extrapolarse al origen en todas las muestras de  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$  y  $\text{CuCl}_2$ . Como es bien conocido (77)(109) cuando esto ocurre los adsorbentes en cuestión no presentan microporosidad alguna. En el caso del  $\text{CdI}_2$ , la representación gráfica no es extrapolable al origen pero la ordenada en el origen es negativa lo que también demuestra la ausencia de microporosidad en este haluro (87)(110).

Así pues, tanto el método  $\underline{t}$  como el  $\underline{\alpha}$ , aplicados a nuestros haluros confirman que se trata de muestras no microporosas, como ya se había adelantado en un apartado anterior al comentar los valores del parámetro  $\underline{C}$  de la ecuación de BET. Estos valores (Tablas 4.9, 4.10, 4.11 y 4.12)

son muy bajos en todos los casos lo que indicó que la interacción sólido-gas no es tan fuerte, desde el punto de vista energético, como lo sería si existiesen microporos.

Para proceder de forma sistemática a la discusión de los resultados de aplicar los métodos  $\underline{t}$  y  $\underline{\alpha}$  a las isothermas de adsorción, será conveniente agrupar las muestras según el tipo de comportamiento que presentan. Así, de la observación de las Figuras 4.21 a 4.36 se deduce que el método  $\underline{t}$  o el  $\underline{\alpha}$ , aplicados a las muestras de  $\text{CdCl}_2$  y  $\text{CuCl}_2$ , suministran resultados análogos. De hecho, al representar el volumen de gas adsorbido frente a los valores de  $\underline{t}$  (utilizando la isoterma standard de Lippens y De Boer, Figuras 4.21 y 4.24, o la standard de  $\text{CdBr}_2\text{-S}$ , Figuras 4.25 y 4.28) o frente a los valores de  $\underline{\alpha}$  (Figuras 4.33 y 4.36), se obtienen unas líneas que presentan una porción recta inicial (valores bajos de  $\underline{t}$  o de  $\underline{\alpha}$ ) extrapolable al origen. Este hecho, además de confirmar la ausencia de microporosidad, viene a indicar que el proceso de adsorción tiene lugar en ese intervalo de  $\underline{t}$  o de  $\underline{\alpha}$  de la misma forma que en el material standard elegido. Aquí se pueden apreciar ya las primeras diferencias derivadas de la utilización de una u otra de las dos isothermas standard. Así, cuando se utiliza la standard de Lippens y De Boer, el intervalo de  $\underline{t}$  en el que la línea es recta va desde 3.51 hasta 5 ó 6, dependiendo de la muestra (Figuras 4.21 y 4.24), mientras que al utilizar la standard de  $\text{CdBr}_2\text{-S}$ , dicho intervalo es mucho más reducido (Figuras 4.25 y 4.28), al menos aparentemente. Esta diferencia es tan solo aparente, puesto que como se puede comprobar en las curvas  $\underline{n}$  de las Figuras 4.17 a 4.20 ( $n = \frac{V_a}{V_m}$  frente a  $P/P_0$ ) la correspondiente a la muestra  $\text{CdBr}_2\text{-S}$  presenta un comportamiento anómalo, respecto a las de las demás muestras, en el intervalo de presiones relativas de 0.25 a 0.55. Esta anomalía no es sino consecuencia de que la correspondiente isoterma de adsorción presenta un pequeño escalón a una presión relativa de 0.25 y como el valor de  $V_m$  es tan pequeño ( $V_m = 0.04 \text{ ml g}^{-1}$ ) al dividir todos los puntos experimentales de la isoterma por  $V_m$  se producen valores elevados de  $V/V_m$  en ese intervalo de presiones relativas. Así pues, pequeñas diferencias de adsorción en la isoterma se multiplican por 25 al

al calcular  $V/V_m$  y por ello aparece tan marcado el escalonamiento. Como consecuencia de todo esto, el intervalo de  $t$  en el que la representación gráfica es una línea recta extrapolable al origen puede considerarse mayor si se ignora la depresión al representar  $V$  frente a  $t$  (Figuras 4.25 y 4.28). Entonces dicho intervalo de  $t$  se hace aun mayor que en el caso de utilizar la isoterma standard de Lippens y De Boer como referencia.

Por otra parte, el intervalo de  $t$  en que la representación gráfica es una línea recta extrapolable al origen, se va haciendo, en general, tanto mayor cuanto más intenso es el tratamiento térmico del  $\text{CdCl}_2$  (Figuras 4.21 y 4.25). Esto indica que, en cualquier caso, al intensificar el tratamiento térmico la muestra del haluro se va aproximando más al comportamiento ideal del adsorbente correspondiente a la isoterma standard y parece lógico pensar que se aproxime más a la muestra de  $\text{CdBr}_2\text{-S}$  standard, que es de naturaleza química parecida además de presentar un valor de  $C$  muy próximo al de las muestras de  $\text{CdCl}_2$ . Dada la similitud de principios de los métodos  $t$  y  $\alpha$ , lo anterior es perfectamente aplicable a las representaciones gráficas de la Figura 4.33 correspondiente a la aplicación del método  $\alpha$ .

Las porciones restantes de las representaciones gráficas resultantes de aplicar los métodos  $t$  o  $\alpha$ , también suministran una información interesante. Como puede comprobarse en dichas representaciones gráficas, a partir del valor de  $t$  (o de  $\alpha$ ) en que la representación deja de ser una línea recta extrapolable al origen, se producen desviaciones positivas y/o negativas de la correspondiente a la isoterma standard. Cuando se toma como standar la isoterma de Lippens y De Boer, se produce un aumento de la pendiente, desplazándose la representación gráfica hacia valores superiores de volumen de gas adsorbido; además, esta desviación es tanto mayor cuanto menor ha sido el tratamiento térmico a que se ha sometido la muestra (ver Figura 4.21). Esto quiere decir que en estas muestras hay presente una mesoporosidad (considerando el intervalo de  $t$  o de presiones relativas a que ocurre) que hace que se produzca una condensación capilar del adsorbente a esas presiones relativas en que se produce el cambio de pendiente. Dicha

condensación capilar no se produce en la isoterma standard de Lippens y De Boer.

Las representaciones gráficas de las Figuras 4.21 y 4.24 indican que, después de la desviación mencionada anteriormente, se vuelven a producir cambios de pendiente, ahora en el sentido contrario, de modo que a ciertos valores de  $t$  la representación gráfica corta a la teórica de la isoterma standard. Esto es lo que cabría esperar en materiales como los haluros metálicos estudiados aquí. De hecho, la desviación positiva anterior es normalmente atribuida (111) a la existencia de una mesoporosidad que adsorbe más adsorbato del que corresponde al volumen de la multicapa; en el posterior cambio de pendiente, al disminuir la cantidad de volumen adsorbido, lo que ocurre es que la condensación capilar no es posible a menos que la presión relativa sea elevada. Esto es normalmente atribuido a la existencia de poros en forma de rendija o hendidura, bastante probables en los haluros metálicos. Pues bien, a medida que el tratamiento térmico del  $\text{CdCl}_2$  se ha hecho más prolongado, el teórico cruce con la isoterma standard se produce a valores tanto más bajos de  $t$ , es decir, va disminuyendo la mesoporosidad presente como consecuencia de la sinterización producida por el tratamiento térmico que hace que se vaya produciendo un aumento en el tamaño de cristal del haluro. Por otra parte, una vez que la condensación capilar ha tenido lugar en los mesoporos, la adsorción en las muestras de  $\text{CdCl}_2$  pasa a ser inferior a la correspondiente a la standard, no teniendo lugar condensación capilar, sino una adsorción en multicapa como consecuencia de que ahora los poros son de mayores dimensiones y, posiblemente, en forma de incisión o hendidura. En estos poros no puede darse la condensación capilar, pero puede ocurrir que en un momento dado estén llenos por las capas adsorbidas en las paredes. La superficie específica en estos poros ya no es accesible por encima de una presión relativa dada y la pendiente se hace menor, correspondiendo a la superficie específica que es todavía accesible. Efectivamente, y con la excepción de la muestra  $\text{CdCl}_2$ -40, esta superficie específica accesible disminuye a medida que el tratamiento térmico se intensifica, como se deduce de la extrapolación a la ordenada de la última porción recta de las representaciones gráficas de la Figura 4.21.

Todo lo anteriormente comentado confirma que en el  $\text{CdCl}_2$  (el más poroso de los haluros de cadmio) se produce una disminución de la porosidad como consecuencia de la intensificación del tratamiento térmico.

Cuando se utiliza como standard la isoterma del  $\text{CdBr}_2\text{-S}$  se obtienen las Figuras 4.25 ( $\text{CdCl}_2$ ) y 4.28 ( $\text{CuCl}_2$ ). En términos generales, la información es paralela a la ya comentada con la standard de Lippens y De Boer, pero se pone de manifiesto unas diferencias que merecen resaltarse. Como se puede comprobar en la Figura 4.25, y teniendo en cuenta lo ya mencionado acerca de la depresión a valores medios de  $t$ , la condensación capilar también disminuye a medida que se intensifica el tratamiento térmico; de hecho, en el caso de la muestra  $\text{CdCl}_2\text{-140}$ , la representación gráfica viene a significar una línea recta (si no se tiene en cuenta la mencionada depresión) en todo el intervalo de  $t$ , que es extrapolable al origen. Es decir, la muestra  $\text{CdCl}_2\text{-140}$  se comporta como la standard y la adsorción tiene lugar en multicapa en toda la superficie. No ocurre así en las demás muestras que presentan una porción recta con pendiente superior a la de la standard, indicativa de condensación capilar, disminuyendo la pendiente al aumentar la duración del tratamiento térmico.

La diferencia existente entre usar un standard u otro está en la distinta naturaleza de estos. Así, cuando se utiliza el  $\text{CdBr}_2\text{-S}$ , como éste presenta una estructura bastante parecida a la del  $\text{CdCl}_2$ , no se ponen de manifiesto las pendientes inferiores a la de la standard porque la porosidad del  $\text{CdCl}_2$  y  $\text{CdBr}_2$  son más parecidas entre sí que con la standard de Lippens y De Boer. Es decir, la existencia de hendiduras y rendijas, que debe ser común a los dos haluros hace que en la muestra menos porosa del  $\text{CdCl}_2$  (el  $\text{CdCl}_2\text{-140}$ ) la representación gráfica sea una línea recta. En las demás muestras se pone de manifiesto tan solo la existencia de una mesoporosidad más marcada que en el  $\text{CdBr}_2\text{-S}$ .

Sin embargo, en el caso del  $\text{CuCl}_2$  (figura 4.28), se observa que hay una mesoporosidad mayor que en la standard ( $\text{CdBr}_2\text{-S}$ ), la cual ocasiona condensación capilar, pero posteriormente se producen cambios de pen-

diente similares a los ya comentados para el  $\text{CdCl}_2$  cuando se utiliza de standard de Lippens y De Boer. Así pues, en el caso del  $\text{CuCl}_2$ , además de ser más mesoporosa que el  $\text{CdBr}_2\text{-S}$ , existen hendiduras y rendijas en mayor proporción que en éste último, con lo que la porosidad total es mayor que en las muestras de  $\text{CdCl}_2$ .

Dado que en el método  $\alpha$ , aplicado a las muestras de  $\text{CdCl}_2$  y  $\text{CuCl}_2$  se utiliza como patrón la isoterma del  $\text{CaBr}_2\text{-S}$ , la información obtenida es prácticamente coincidente con lo ya comentado del método  $t$ .

Una vez discutida con detalle la información suministrada por los métodos  $t$  y  $\alpha$  respecto a las isotermas de adsorción de las muestras de  $\text{CdCl}_2$  se puede resumir lo que ocurre con los demás haluros. Así, en el caso de las muestras de  $\text{CdBr}_2$ , el método  $t$  pone de manifiesto que cuando se utiliza la standard de Lippens y De Boer (Figura 4.22) la representación gráfica correspondiente a la muestra  $\text{CdBr}_2\text{-S}$  presenta dos tramos rectos con pendientes casi coincidentes. El primer tramo, extrapolable al origen (como en las demás muestras de  $\text{CdBr}_2$ ) indica, además de que la muestra no es microporosa, que la adsorción tiene lugar en multicapa y de la misma forma que en la standard. El que el segundo tramo presenta una pendiente algo menor indica la presencia de rendijas y hendiduras en el  $\text{CdBr}_2\text{-S}$  que no están presentes en el adsorbente utilizado por Lippens y De Boer. De todas formas es claro que el  $\text{CdBr}_2\text{-S}$  se comporta prácticamente como el adsorbente standard y, dada la similitud con los otros haluros (ya comentada), está perfectamente justificado su utilización como standard frente a ellos.

Por lo demás, es claro que las muestras de  $\text{CdBr}_2$  son menos porosas que las de  $\text{CdCl}_2$  y que la porosidad total disminuye a medida que se prolonga el tratamiento térmico. Esta información es la que también suministra el método  $\alpha$  (Figura 4.34) y el método  $t$  utilizando el  $\text{CdBr}_2\text{-S}$  como standard (Figura 4.26). La única excepción, en cualquiera de los tres casos, parece ser la de la muestra  $\text{CdBr}_2\text{-80}$  que no sigue la secuencia que le correspondría por la duración del tratamiento térmico, sin embargo, tal anomalía no

aparecía, al menos de forma apreciable, ni al calcular la superficie específica ni en las curvas de distribución de tamaños de poros.

En el caso de las muestras de  $\text{CdI}_2$  la situación es mucho más compleja. Como se puede deducir de las representaciones gráficas obtenidas al aplicar el método  $\underline{t}$  (Figuras 4.23 y 4.27, dependiendo del standard utilizado) y  $\underline{\alpha}$  (Figura 4.35), aquellas no se parecen a las de los otros haluros estudiados.

Cuando se utiliza la isoterma standard de Lippens y De Boer (Figura 4.23) aparecen, para las dos muestras de  $\text{CdI}_2$ , tres tramos rectos bien diferenciados. El primero de ellos no es extrapolable al origen, sino que la extrapolación tendría ordenada en el origen; este hecho, como se ha expuesto anteriormente, es indicativo de la ausencia de microporosidad en estas muestras. A partir de este primer tramo recto se producen dos cambios de pendiente, el primero de los cuales hace que la representación gráfica sea extrapolable al origen; así pues, en este segundo tramo la adsorción tiene lugar de forma similar a cómo se hace en el material standard. Posteriormente se vuelve a producir una disminución de la pendiente, como ocurría con los demás haluros, como consecuencia de la presencia de poros en forma de rendija o hendidura. De la forma de las dos representaciones gráficas de la Figura 4.23 se deduce, de nuevo que la intensificación del tratamiento térmico supone una disminución de la porosidad; de hecho, la superficie accesible determinada por extrapolación del tercer tramo recto, disminuye también al pasar de la muestra  $\text{CdI}_2$ -8 a la  $\text{CdI}_2$ -40.

Cuando se utiliza como standard la isoterma de  $\text{CdBr}_2$ -S, tanto en el método  $\underline{t}$  como en el  $\underline{\alpha}$ , la información suministrada es muy coincidente, por las razones dadas ya anteriormente.

En definitiva, tanto el método  $\underline{t}$  como el  $\underline{\alpha}$ , vienen a indicar que la porosidad disminuye con el tratamiento térmico y permiten comprobar que en estos haluros metálicos, además de una mesoporosidad más o menos desarro-

llada (excepto en el  $\text{CdI}_2$ ), que puede ser debida a defectos estructurales, dislocaciones y superficies de bordes de los cristales, existe otra porosidad de mayores dimensiones formada fundamentalmente por rendijas y hendiduras. Esta porosidad, inherente al haluro metálico o producido por la salida de las moléculas de agua durante el tratamiento térmico, se va reduciendo al prolongar dicho tratamiento, como consecuencia de la sinterización producida, que hace que aumente el tamaño de cristal (y por tanto, la superficie basal) y por consiguiente la perfección cristalina del mismo. A esta reducción de la porosidad le ha de corresponder una disminución de la superficie específica, tal como se vio en el apartado anterior. Además, como se discutía en el apartado 5.2.1, esta sinterización lleva consigo un lógico aumento de la homogeneidad superficial, aspecto que se analizará más detalladamente en el próximo apartado.

Un método que puede ser muy útil para poder comparar la isoterma de adsorción y la porosidad, no solo de las muestras de un determinado haluro, sino también de los distintos haluros, es el método  $f$  de Gregg (112) en el que se representa  $f$  (la razón entre los volúmenes de gas adsorbido para un mismo valor de presión relativa) en función de la presión relativa. Normalmente se aplica a parejas de isotermas, pero tomando una como referencia se puede hacer extensivos a cualquier número de isotermas.

Teniendo en cuenta todas las consideraciones expuestas respecto a la aplicación de los métodos  $t$  y  $\alpha$  (ver por ejemplo la Figura 4.21), se ha tomado como referencia la isoterma de  $\text{N}_2$  a 77K sobre la muestra  $\text{CdCl}_2-140$  y al hacer la representación de  $f$  en función de la presión relativa para todas las muestras se ha obtenido la Figura 5.6. Como lo que se representa es la razón de volúmenes para las distintas presiones relativas, si dos isotermas son paralelas, la representación  $f$  deberá ser una línea recta paralela al eje de abscisas y la desviaciones de la línea recta vendrán a indicar las modificaciones de la isoterma, respecto a la de referencia, causadas por diferencias de porosidad (113).

Muestra Standard  $\text{CdCl}_2$ -140

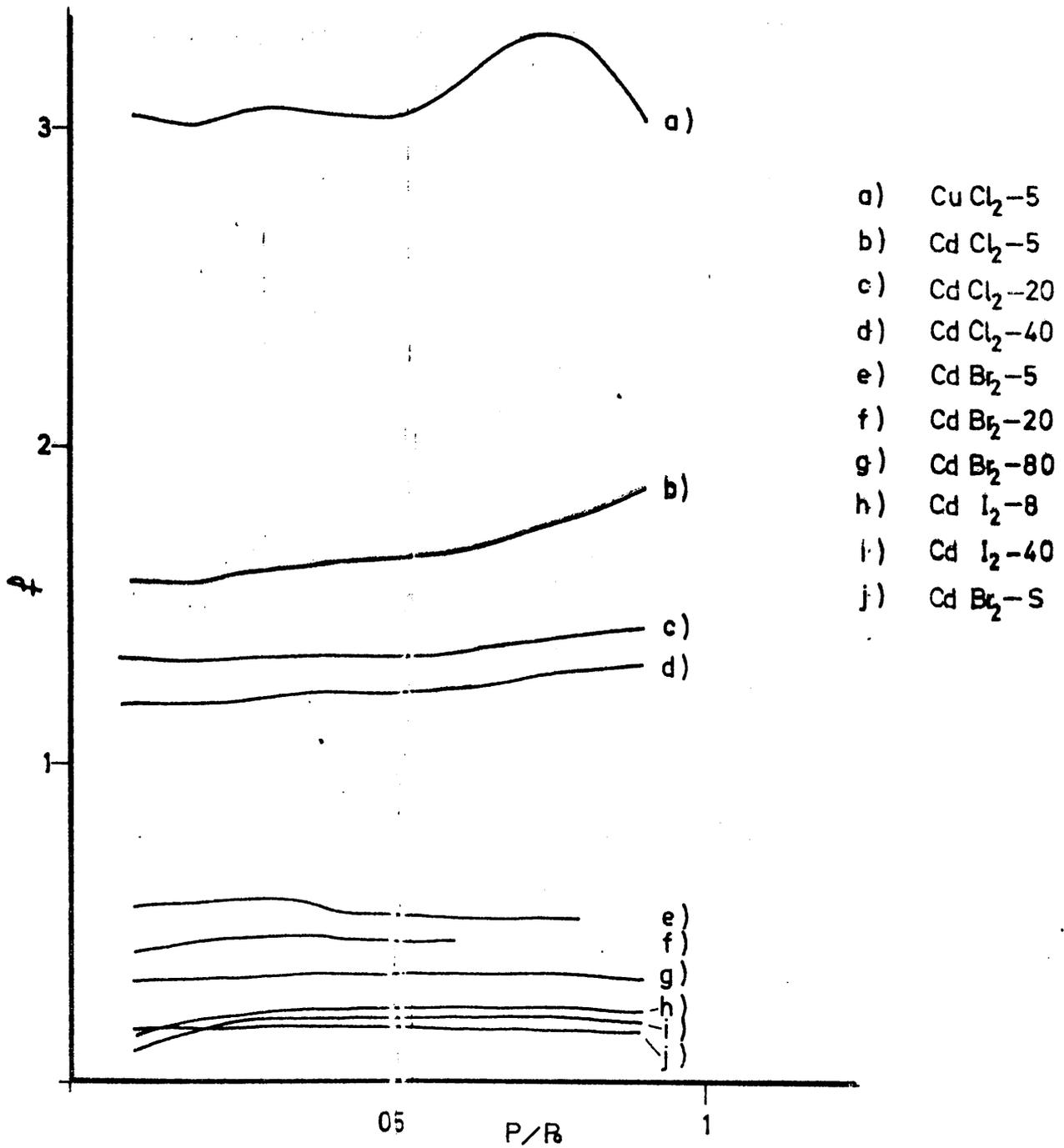


FIGURA 5.6. - Método aplicado a las isotermas de  $\text{N}_2$  a 77 K de las diversas muestras (standard  $\text{CdCl}_2$ -140).

Lo primero que se deduce de las representaciones gráficas de la Figura 5.6 es que el orden de capacidad adsorbente y de porosidad es coincidente con el ya discutido:  $\text{CuCl}_2 > \text{CdCl}_2 > \text{CdBr}_2 > \text{CdI}_2$  y que, dentro de cada uno de ellos, disminuye a medida que se intensifica el tratamiento térmico. Veamos ahora que ocurre con cada uno de los haluros individualmente.

La curva  $f$  correspondiente al  $\text{CuCl}_2$  indica que, con respecto al  $\text{CdCl}_2$ -140, hay una porosidad que se pone claramente de manifiesto; aparece un pequeño máximo a una presión relativa de 0.3, donde empieza la zona de mesoporos, y otro más pronunciado a una presión relativa de 0.7. Así pues, la muestra de  $\text{CuCl}_2$  presenta una mesoporosidad muy desarrollada en comparación con el  $\text{CdCl}_2$ -140, lo que se traduce en una mayor superficie específica.

Las desviaciones no son tan grandes en los demás haluros y así, en el caso del  $\text{CdCl}_2$  se comprueba que la desviación de la horizontal se inicia a  $P/P_0 \cong 0.3$ , pero que dicha desviación se va reduciendo considerablemente a medida que se intensifica el tratamiento térmico. Para presiones relativas inferiores, la constancia de  $f$  indica que el proceso de adsorción en dicho margen de presión transcurre del mismo modo en todas las muestras. Esto no hace sino corroborar el hecho de que en las representaciones gráficas resultantes de aplicar los métodos  $t$  y  $\alpha$ , toda esta zona de presiones relativas (o sus equivalentes valores de  $t$  y  $\alpha$ ) sea extrapolable al origen.

En el caso de las muestras de  $\text{CdBr}_2$ , con la excepción de la  $\text{CdBr}_2$ -5 la representación  $f$  es prácticamente una línea recta paralela al eje de abscisas. El que no lo sea para el  $\text{CdBr}_2$ -5 es también una confirmación de lo discutido sobre el método  $t$  en el sentido de que en esta muestra se produce (dentro de la serie) el descenso más brusco de pendiente a  $t = 6$  ( $P/P_0 \cong 0.4$ ) como consecuencia de no llenarse las rendijas o hendiduras con el adsorbato, sino hasta valores superiores de presión relativa; en las demás muestras de  $\text{CdBr}_2$ , este descenso no es tan marcado. Así pues, también en este caso se

aprecia la disminución de porosidad debido a rendijas y hendiduras a medida que progresa el tratamiento térmico. Como es lógico, por todos los razonamientos efectuados a lo largo de este apartado, la representación  $f$  del  $\text{CdBr}_2\text{-S}$  será una línea recta y horizontal, ya que es la menos porosa de todas las muestras estudiadas y de un tipo de porosidad prácticamente coincidente con el de la muestra  $\text{CdCl}_2\text{-140}$ .

Finalmente, dentro de este apartado de porosidad, puede ser interesante el completar la información obtenida con aquella suministrada por la porosimetría de mercurio. Las curvas de volumen acumulado de poros en función del radio de los mismos se expusieron en las Figuras 3.31 ( $\text{CdCl}_2$ ), 3.32 ( $\text{CdBr}_2$ ), 3.33 ( $\text{CdI}_2$ ) y 3.34 ( $\text{CuCl}_2$ ), mientras que las correspondientes distribuciones de tamaños de poros están incluidos en las Figuras 4.61 a 4.64. La información que los resultados de porosimetría de mercurio proporcionan sobre la porosidad de las muestras de los haluros metálicos, no ha resultado tan satisfactoria como se esperaba, puesto que aunque permite distinguir entre los distintos haluros, no lo hace entre las distintas muestras de cualquiera de ellos. Hay dos posibles razones para que esto sea así; la primera de ellas es que, como se deduce de las Figuras 3.31 a 3.34, el volumen de poros medido es relativamente bajo y, como consecuencia, las necesarias correcciones debidas a la compresibilidad del mercurio pueden ser importantes y dependientes de la cantidad de muestra depositada en el dilatómetro. La segunda razón puede ser que, como consecuencia de que las muestras son deshidratadas, en el proceso de manipulación se produzca una hidratación parcial que no sea igual en todas las muestras. Si estas dos circunstancias se dan simultáneamente, se entiende que sea difícil el poder distinguir entre las distintas muestras procedentes de un mismo haluro.

En el caso del  $\text{CdCl}_2$ , se observa en la Figura 3.31 que las diferencias entre las cuatro muestras son mínimas y que la variación de porosidad en el intervalo cubierto por la porosimetría de mercurio (radio de poros entre 37.5 y 75.000 Å) es inapreciable; de hecho, esto se confirma en las curvas de distribución de tamaños de poros (Figura 4.61).

Cuando se trata del  $\text{CdBr}_2$  la situación es más compleja puesto que en la Figura 4.32 se pueden ver diferencias de una muestra a otra; de todas formas no se sigue una secuencia que esté relacionada con el tratamiento térmico de cada muestra, posiblemente por las razones dadas anteriormente. Lo que sí está claro de todas formas es que en la muestra sublimada se ha producido un gran descenso en la macroporosidad respecto a las demás muestras de  $\text{CdBr}_2$  (ver también la Figura 4.62). Si puede ser interesante el comprobar que en todas las muestras (Figura 3.32) el volumen de poros por debajo de la zona de los macroporos se mantiene prácticamente constante (aunque a distintos valores absolutos) excepto en el caso de la muestra  $\text{CdBr}_2$ -80 que muestra un desarrollo de la mesoporosidad en la zona comprendida entre los 75 y 100 Å de radio. Como se recordará, al discutir la aplicación del método t a las muestras de  $\text{CdBr}_2$ , era precisamente en la muestra de  $\text{CdBr}_2$ -80 en la que se produce un comportamiento relativamente anómalo en el sentido de mostrar una mayor condensación capilar en mesoporos que en todas las demás muestras de  $\text{CdBr}_2$ . Aunque se trate de una zona de mesoporosidad más elevada, posiblemente sea notable aun el mismo efecto aquí, debido a alguna anomalía ocurrida en la preparación de esta muestra. Como se verá posteriormente, esta anomalía se da también en el análisis de las muestras mediante difracción de electrones.

En las muestras de  $\text{CdI}_2$  vuelve a ocurrir algo semejante a lo descrito para el  $\text{CdBr}_2$ , aunque de forma menos apreciable, pudiendo comprobarse (Figuras 3.33 y 4.62) que se establecen cambios mínimos en los tratamientos térmicos efectuados.

Como se hacía constar anteriormente, los datos de porosimetría sí permiten establecer comparaciones entre los distintos haluros y así si nos fijamos en la muestra menos tratada de cada serie (la única que es común a los haluros de cadmio y de cobre) se puede comprobar que la porosidad disminuye en el sentido  $\text{CuCl}_2 > \text{CdCl}_2 > \text{CdBr}_2 > \text{CdI}_2$ , de acuerdo con lo encontrado mediante adsorción física de gases.

Es de lamentar que por las razones dadas ya anteriormente, la porosimetría de mercurio no permita establecer distinciones entre las muestras de un mismo haluro. Precisamente el uso de la porosimetría de mercurio se basó en el intento de poder demostrar directamente el efecto de la sinterización de los cristales de los haluros como consecuencia del tratamiento térmico. Tan solo ha sido posible esto en el caso de la muestra sublimada de  $\text{CdBr}_2$ .

#### 5.2.4. - Homogeneidad superficial

El problema de la "homogeneidad" superficial de un adsorbente y su efecto en los procesos de adsorción física de gases es uno de los que más atención está recibiendo en todo el mundo durante los últimos años, por parte de los investigadores dedicados al estudio de la superficie de los sólidos. Aun cuando se está progresando a buen ritmo en este sentido, se está aun lejos de poder explicar muchos de los hechos que relacionan la homogeneidad superficial con la adsorción de gases.

La mayor parte de la información que se puede obtener sobre la homogeneidad superficial de los haluros metálicos estudiados aquí, se deduce de las isotermas de adsorción de nitrógeno y argón. Ahora bien, para analizar dicha información distinguiremos según que se obtenga directamente del análisis de las isotermas de adsorción o del estudio termodinámico de la fase adsorbida.

##### 5.2.4.1. - Isotermas de adsorción

Como se hizo constar en el apartado 5.2.1, la simple observación de las formas de las isotermas de adsorción puede dar una información cualitativa sobre el grado de homogeneidad superficial de los haluros. Tanto en las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77K como en las de argón a

la misma temperatura, se pueden apreciar peldaños correspondientes a la formación de capas superiores a la primera adsorbida en las muestras de  $\text{CdCl}_2$  y  $\text{CdBr}_2$  pero no en el  $\text{CdI}_2$  (que solo presenta peldaños en las isothermas de adsorción de argón). Ahora bien, dentro de cada haluro (excepto  $\text{CdI}_2$ ) el peldaño se intensifica a medida que se prolonga el tratamiento térmico y esto indica que dicho tratamiento está produciendo un aumento del grado de homogeneidad superficial. En el caso del  $\text{CuCl}_2$  (Figura 3.30) no se aprecia la formación de peldaños porque el intervalo de presiones relativas estudiado no es lo suficientemente amplio, recuérdese que en este caso particular se pretendía tan solo estudiar la zona correspondiente a la formación de la primera monocapa de gas adsorbido.

Dado que la aparición de peldaños en las isothermas de adsorción es mucho más clara en el caso de utilizar como adsorbato Kr o Xe, la información sobre la homogeneidad es tan solo cualitativa cuando se utiliza  $\text{N}_2$  o Ar; no obstante, la adsorción de estos gases también puede dar información más completa si se lleva a cabo a diferentes temperaturas.

Como se señalaba en el apartado 5.2.1, al representar conjuntamente las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  y Ar a 77 y 90K en función de la presión relativa de equilibrio, aparece en algunas muestras el fenómeno del cruce de isothermas, y dicho cruce puede suministrar una información bastante útil sobre la homogeneidad superficial de los haluros metálicos estudiados y sobre su contenido energético superficial.

Como se hacía constar en la introducción de la presente Memoria, el fenómeno del cruce de isothermas obtenidas a temperaturas próximas entre sí no es nuevo. Solo hay que añadir aquí que en todos los casos encontrados en la bibliografía, referentes a trabajos no realizados en este Departamento, el cruce de isothermas aparece en sistemas formados por un adsorbente de superficie muy homogénea; además, en dichos trabajos, la temperatura de adsorción seleccionada siempre estaba por debajo del punto de fusión del adsorbato. Solo 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 (29)(33)(34)(36); en algunos casos como el de Ar, el punto de fusión es intermedio a la dos temperaturas de adsorción. Todos los casos descritos en esta Memoria corresponden al  $N_2$  (temperaturas de adsorción superiores al punto de fusión, 63K) y Ar (temperaturas de adsorción por debajo y por encima del punto de fusión 83.6K).

Prácticamente en todos los casos en que se ha comprobado la existencia de cruce de isothermas, el adsorbente utilizado ha sido de naturaleza carbonosa, especialmente grafito (8)(29)(30)(33), negro de carbón (37)(38)(39)(40), etc., y el cruce de las isothermas estaba asociado además de a una superficie muy homogénea, a una elevada localización del adsorbato en la superficie del adsorbente. Un caso típico, el de la adsorción de benceno en grafito (114) a temperaturas por debajo del punto de fusión del benceno, indicaba que la adsorción presentaba una fuerte localización en el retículo del grafito como consecuencia de la similitud de los anillos del benceno y los reticulares del grafito. En este trabajo (114) se postula incluso que dicho efecto parece poco probable cuando las temperaturas de adsorción son superiores a la de fusión y la capa adsorbida es, por lo tanto, parecida a un líquido en vez de a un sólido.

El cruce de isothermas se ha encontrado en trabajos de este Departamento en los que también se han utilizado materiales carbonosos, pero a temperaturas superiores a la de fusión del adsorbato (29)(30)(32)(34)(35). Dado que los haluros metálicos como los de Cd,  $CuCl_2$ , y otros, presentan una estructura laminar muy parecida a la del grafito, aunque con notables diferencias desde el punto de vista de la energía superficial, ya que en lugar de átomos de carbono, la superficie basal presenta átomos de halógeno (más voluminosos), estos haluros se utilizaron como adsorbentes, para comprobar, fundamentalmente, si se producía el cruce de las isothermas de adsorción.

Como se ha visto ya en apartados anteriores, el cruce de las isothermas de adsorción se produce claramente en la mayoría de las muestras estudiadas, pero aún más, dentro de las muestras de algunos de los haluros, el cruce de las isothermas sigue una secuencia sistemática que puede ser muy significativa. Veamos estos casos.

Cuando se trata del  $\text{CdCl}_2$ , la observación de las Figuras 3.6 a 3.9 pone de manifiesto lo siguiente. En la muestra menos tratada térmicamente ( $\text{CdCl}_2$ -5) no aparece punto de cruce alguno, cumpliéndose el comportamiento normal de la adsorción física de gases, es decir, la adsorción se ve favorecida por un descenso en la temperatura de adsorción. Sin embargo, en todas las demás muestras de  $\text{CdCl}_2$  aparece el cruce de las isothermas, que tiene lugar a una presión relativa tanto más baja cuanto más prolongada es el tratamiento térmico.

El que se pase de una situación como la del  $\text{CdCl}_2$ -5 (sin cruce de isothermas) a la de las demás muestras de  $\text{CdCl}_2$ , cabe interpretarse en el sentido de que, en el primer caso, la superficie de la muestra es mucho más heterogénea, como consecuencia de que el breve tratamiento térmico no ha producido la suficiente sinterización y homogeneización de la superficie de los cristales. La isoterma de adsorción se determina en la muestra tratada térmicamente durante solo 5 horas, tiempo suficiente para la eliminación del agua pero no para que la superficie se haya homogeneizado lo suficiente. Al prolongar el tratamiento térmico tiene lugar una mayor sinterización con el consiguiente aumento de los planos basales de los cristales del haluro, aumentando la homogeneidad superficial. De hecho, Larher y col. (17) encontraron que tratamientos análogos a los aquí realizados, producían un considerable aumento en la "homogeneidad" superficial del haluro. Por ello, la aparición del punto de cruce de las isothermas de  $\text{N}_2$  y Ar en estas muestras debe estar directamente relacionado con el aumento de la "homogeneidad" de la superficie de las mismas.

Además de que aparezca el cruce de isoterma en las muestras  $\text{CdCl}_2-20$  y sucesivas, es interesante ver cómo se modifica dicho punto de cruce. Por una parte, a medida que se produce mayor sinterización, se está aumentando la homogeneidad superficial, como se pone de manifiesto en la mejor definición del peldaño correspondiente a la segunda monocapa. Lahrer (17), estudiando la adsorción de Kr en haluros de este tipo a presiones bajas, encontraba que el peldaño correspondiente a la primera monocapa se intensificaba también a medida que se aumentaba la temperatura del tratamiento térmico previo. En este sentido es necesario hacer constar que los trabajos de Lahrer ponen de manifiesto que la zona de bajas presiones de las isotermas de adsorción es ligeramente cóncava hacia el eje de presión pero tanto menos cuanto más homogénea era la superficie y más marcado el peldaño correspondiente a la posterior formación de la primera monocapa. Esto no ha podido comprobarse aquí porque la región de presiones relativas estudiada es bastante superior a la de Lahrer.

Por otra parte, a medida que aumenta la homogeneidad superficial del  $\text{CdCl}_2$ , el punto de cruce de las isotermas se va desplazando a presiones relativas más bajas, es decir, se llena antes la monocapa de gas adsorbido. Esto, que en principio pudiera parecer contrario al hecho de que vaya aumentando la homogeneidad superficial, es perfectamente lógico que ocurra si se tienen en cuenta las siguientes consideraciones.

En la Figura 5.7 se han representado, separadamente, las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 y 90K sobre cuatro muestras de  $\text{CdCl}_2$  sometidas a diferentes tratamientos térmicos. Puede comprobarse que la curvatura del codo de la isoterma de 77K se va acentuando, aunque sea ligeramente, a medida que se intensifica el tratamiento térmico; este comportamiento es paralelo a lo que ocurre con la variación del parámetro  $C$  (para 77K) de la ecuación de BET, que, excepto para  $\text{CdCl}_2-5$ , aumenta a medida que lo hace el tratamiento térmico. Sin embargo, los valores de  $C$

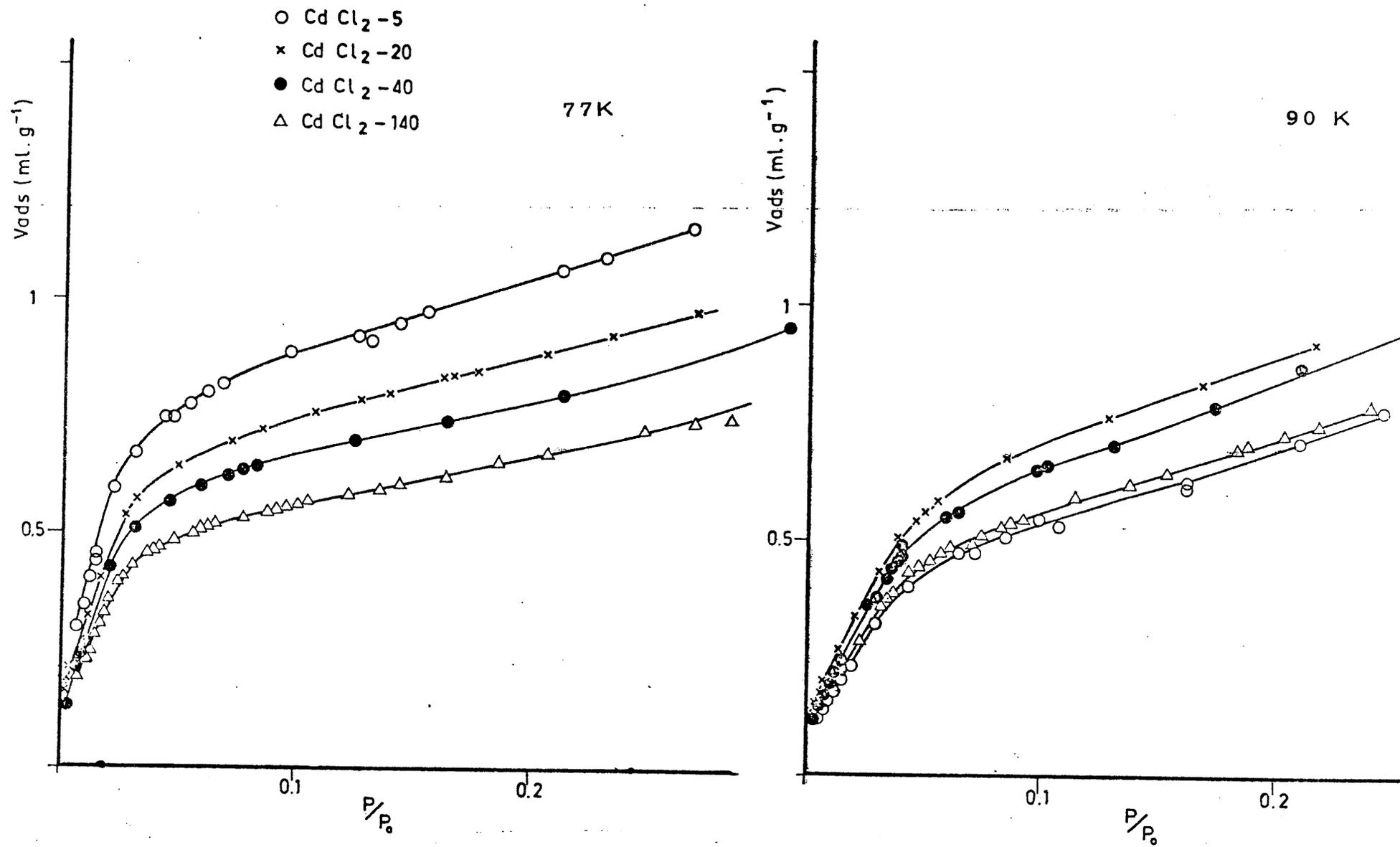


FIGURA 5.7.- Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 y 90 K (muestras de CdCl<sub>2</sub>).

correspondientes a 90K permanecen prácticamente invariables al aumentar el tratamiento térmico; como consecuencia de ello es por lo que el punto de cruce se va desplazando a presiones relativas más bajas porque, al mismo tiempo, la adsorción a 77K varía de forma más sensible con el tratamiento térmico que la correspondiente a 90K. Los valores de  $C$  (Tabla 4.9) son bastante próximos entre sí, y aun cuando es bien sabido que dichos valores sufren notables cambios por pequeñas variaciones de los puntos experimentales de adsorción, las variaciones que presentan en nuestro caso son muy sistemáticas y pueden tomarse, por tanto, como válidas. El aumento del valor de  $C$  y de la curvatura del codo de la isoterma vienen a indicar, conjuntamente, que la superficie del haluro interactúa más fuertemente con el adsorbato, o lo que es lo mismo, que va aumentando el contenido energético de la superficie; a su vez, esto lleva consigo que la capa de gas que se está adsorbiendo lo haga de una forma más localizada, de forma similar a la localización del adsorbato en los sitios activos de una superficie heterógena. Esto es concretamente el caso de la adsorción de benceno en superficies grafíticas (37)(39)(114)

Al aumentar el contenido energético de la superficie y la localización de la adsorción, la formación de la monocapa se ha de producir forzosamente a presiones relativas más bajas. Esto es lo que ocurre en nuestro caso, como se comprueba de la variación de valores de  $V_m$  a medida que se intensifica el tratamiento térmico (Tabla 4.2). Por otra parte, como el punto de cruce de la isoterma es aquel en el que teóricamente se acaba de llenar la primera monocapa (como se verá después, el calor de adsorción se hace en un punto igual al de condensación del nitrógeno), al aumentar el tratamiento térmico se deberá desplazar hacia presiones relativas más bajas.

Una información bastante completa sobre el contenido energético de la superficie la puede suministrar la ecuación FHH(90), mediante la comparación de los valores del parámetro  $\mu$  para los distintas muestras de

un haluro. Para continuar con la misma línea ya establecida, fijaremos nuestra atención especialmente en las muestras de  $\text{CdCl}_2$ . Las representaciones gráficas de  $\log \log P_0/P$  frente a  $\log V$  se hicieron en la Figura 4.37, y los valores de  $\underline{r}$  de las distintas zonas de presiones relativas en que la línea es recta se expusieron en la Tabla 4.24. Antes de comparar los valores de  $\underline{r}$ , 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  $\underline{r}$  implican fuerzas específicas que no se extienden lejos de la superficie; por el contrario, cuando  $\underline{r}$  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 (que es a su vez la consecuencia del campo de adsorción del sólido); de ese modo, 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.

Como puede comprobarse en la Figura 4.37, en todas las muestras estudiadas suele ocurrir que las representaciones gráficas presentan dos zonas diferentes de linealidad, pudiéndose deducir dos valores de  $\underline{r}$  para cada muestra. En el caso de las muestras de  $\text{CdCl}_2$ , los valores de  $\underline{r}$  de las dos regiones son bajos e indican que las fuerzas de interacción sólido-gas son del tipo de las de dispersión, los cuales se extienden lejos de la superficie; por otra parte, al aumentar el tratamiento térmico aumenta, en general, el valor de  $\underline{r}$ , lo que supone una disminución del campo de acción de las fuerzas de dispersión. Esto es lo que cabría esperar a la vista de lo encontrado al aplicar el método  $\underline{t}$  a estas muestras de  $\text{CdCl}_2$  (Figuras 4.21, 4.25 y 4.33), puesto que la condensación capilar producida por los mesoporos desciende a medida que se intensifica el tratamiento térmico. El hecho de que los valores de  $\underline{r}$  en

la zona de presiones relativas más altas sean superiores a los de las bajas es también lógico, porque es una consecuencia del cambio de pendiente de la representación de  $V$  frente a  $t$  (Figura 4.22) una vez finalizada la condensación capilar y correspondiente a la zona en que se adsorbe menos que en la isoterma standard. Por ello, los valores de  $\underline{r}$  a presiones relativas altas son del mismo orden o de orden superior a los dados por Pierce para la isoterma teórica standard (115), es decir,  $\underline{r} = 2.75$ .

Aun cuando nos estamos refiriendo principalmente a las muestras de  $\text{CdCl}_2$ , quizás sea este el momento para establecer una comparación global de los valores de  $\underline{r}$  para todos los demás muestras. En el  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$  (excepto la muestra  $\text{CdBr}_2\text{-S}$ ) y el  $\text{CdI}_2$ , las diferencias entre los valores de  $\underline{r}$  determinados en las dos regiones lineales, para cada muestra en particular, son bastante superiores a las encontradas en las muestras de  $\text{CdCl}_2$ . Desde el punto de vista práctico (72) los valores de  $\underline{r}$  más interesantes son aquellos que corresponden a las presiones relativas más altas (de hecho, son los que suelen darse en la bibliografía), pero en nuestro caso, dado que son dos las pendientes encontradas (excepto en el  $\text{CdI}_2$ , en que los valores de  $\underline{r}$  a presiones relativas más bajas hay que tomarlos con cierta reserva, por no dar una zona totalmente lineal), ambas pueden suministrar buena información. Así, en el caso del  $\text{CdBr}_2$  se pueden distinguir dos casos:  $\text{CdBr}_2\text{-S}$ , que presenta una sola zona de linealidad y  $\text{CdBr}_2\text{-5}$  y  $\text{CdBr}_2\text{-80}$  que presentan dos. El valor de  $\underline{r}$  para el  $\text{CdBr}_2\text{-S}$  es 3, próximo al teórico, de modo que se trata de una superficie prácticamente coincidente con la standard de Pierce (como se comprobó en el método  $\underline{t}$ , al compararlo con la isoterma standard de De Boer) en casi todo el intervalo de presiones relativas. En las otras dos muestras de  $\text{CdBr}_2$  la situación es diferente. En el  $\text{CdBr}_2\text{-5}$  los valores de  $\underline{r}$  son 3.25 y 6.25 mientras que en el  $\text{CdBr}_2\text{-80}$  son 2.6 y 9.10, respectivamente. Es claro que hay una disminución del campo de adsorción de la superficie en la zona de presiones relativas altas ( $\underline{r}$  aumenta de 6.25 a 9.10), mientras que ocurre lo contrario a presiones relativas bajas ( $\underline{r}$  varía desde

3.2 a 2.6), cuando se intensifica el tratamiento térmico. Ahora puede explicarse por qué al aplicar el método  $t$  (Figuras 4.22 y 4.26) se presentaba la anomalía de que se detectaba condensación capilar de mesoporos en la muestra  $\text{CdBr}_2$ -80, puesto que en dicha zona de presiones relativas se produce una disminución de  $\underline{r}$ . Por otra parte, el aumento de  $\underline{r}$  en la zona de presiones relativas altas es lo que cabría esperar porque al intensificar el tratamiento térmico se ha visto que aumenta el contenido energético y la localización de la capa adsorbida, haciendo que el efecto del campo de adsorción del sólido se haga más específico, no extendiéndose lejos de la superficie.

En el caso de las muestras de  $\text{CdI}_2$  se debe hablar tan solo de un valor de  $\underline{r}$ , pues solo hay una zona realmente lineal. Los valores encontrados para las muestras  $\text{CdI}_2$ -8 (12.2) y  $\text{CdI}_2$ -40 (12.5), son muy superiores a los de cualquier otra muestra y, aunque poco, muestran el aumento de  $\underline{r}$  con la intensificación del tratamiento térmico. Estos valores de  $\underline{r}$  están prácticamente en el límite superior de los descritos en la bibliografía (116)(117)(118)(119) y no hacen sino indicar que, al ser las fuerzas del campo de adsorción de intervalo muy corto, no se manifiestan lejos de la superficie, no dejando sentir su efecto en la multicapa. De hecho, esto es lo que se podía ver en la representación del método  $t$  correspondiente a las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  en  $\text{CdI}_2$ , en las que los tramos caían por debajo del correspondiente a la isoterma standard.

En lo que respecta a la muestra de  $\text{CuCl}_2$ , su comportamiento es parecido al de las muestras de  $\text{CdBr}_2$ . Los dos valores de  $\underline{r}$  calculados (2,0 para la región de presiones relativas bajas y 5.70 para las altas) son muy diferentes entre sí e indican el efecto que las capas adsorbidas producen sobre el campo de adsorción del sólido; así, a una  $P/P_0$  próxima a 0,8 se produce el cambio de valor de  $\underline{r}$  (presión relativa a la que se produce el cambio de pendiente en la aplicación del método  $t$ , Figura 4.24), lo que quiere decir que a esa presión relativa el campo de adsorción de la

superficies es muy corto y por ello la adsorción es menor de la teórica referida a la standard.

Así pues, el método FHH indica que el orden en que disminuye el campo de acción de las fuerzas superficiales en los haluros, atendiendo al valor de  $\underline{r}$  correspondiente al tramo recto de presiones relativas más elevadas (que además de ser el más comúnmente utilizado es el común a todas las muestras), sería:  $\text{CdCl}_2 < \text{CdBr}_2 < \text{CdI}_2$ . El  $\text{CuCl}_2$ , del que solo se ha utilizado una muestra, estaría intermedio entre el  $\text{CdCl}_2$  y el  $\text{CdBr}_2$ . El orden de los haluros de cadmio coincide, como era de esperar, con el orden de aumento del contenido energético superficial ya discutido y comprobado por otros autores (17)(24). Hay que hacer constar que la muestra  $\text{CdBr}_2\text{-S}$  no sigue esta secuencia, pero no es de extrañar puesto que su preparación ha sido totalmente diferente a lo de los demás bromuros de cadmio.

La Figura 4.37, además de suministrar información sobre la magnitud de la interacción sólido-adsorbato, da una información global interesante e independiente de los valores de  $\underline{r}$ . Al hacer la representación de  $\log \log P_0/P$  frente a  $\log V$ , lo que se está haciendo es comparar también, de forma simultánea, todas las isothermas de adsorción y, por lo tanto, permite ver globalmente la secuencia de capacidad adsorbente de las distintas muestras, de una forma más clara que lo permitiría la representación conjunta de todas las isothermas en la forma convencional. Se confirma lo ya discutido en apartados anteriores respecto a que la secuencia de la capacidad adsorbente es  $\text{CuCl}_2 > \text{CdCl}_2 > \text{CdBr}_2 > \text{CdI}_2$ .

Otra forma distinta de comparar las isothermas de adsorción es realizar la llamada "representación de comparación" (120)(121). Para ello se representa la cantidad adsorbida en un sólido frente a la correspondiente de otro sólido, a la misma presión; de esta forma se pueden apreciar claramente las diferencias en la formación de las multicapas en las dos super-

ficies. De acuerdo con el principio básico del método  $t_{\text{c}}$  de que la adsorción en multicapa, para un sistema dado, es solamente una función de la temperatura y de la presión, la representación de comparación en la zona de la multicapa debería ser una línea recta que se extrapolase al origen. Además, la pendiente de dicha recta debería ser solo una medida de la razón entre las superficies específicas de los dos adsorbentes,

Las representaciones de comparación se han efectuado para los tres haluros de cadmio, eligiendo una muestra de cada uno de ellos como referencia. Las tres representaciones se han incluido en las Figuras 5.8 a 5.10; en las mismas figuras se han incluido los datos necesarios para completar la comparación.

Cuando se comparan las muestras de  $\text{CdCl}_2$  (utilizando como referencia la muestra  $\text{CdCl}_2$ -140) se obtienen las tres representaciones de la Figura 5.8, que son parecidas entre sí, pero que muestran una secuencia interesante. Como puede comprobarse, en los tres casos, 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. Ahora bien, mientras que en la muestra  $\text{CdCl}_2$ -5 la zona extrapolable en el origen comienza prácticamente en la tercera monocapa, en las muestras de  $\text{CdCl}_2$ -20 y  $\text{CdCl}_2$ -40 comienza antes, aunque siempre después de la segunda monocapa. Así pues, es claro que a medida que se intensifica el tratamiento térmico el efecto de la superficie sobre el adsorbato se hace patente a menor distancia de ella; esto es totalmente coincidente con lo deducido de la aplicación del método FHH. Además, los valores de la pendiente de la región extrapolable al origen vuelven a indicar que la formación de la tercera monocapa no es insensible a la naturaleza del adsorbente; si la pendiente fuese igual al cociente de superficies específicas si sería insensible pero en la Figura 5.8 se puede comprobar que no es este el caso. Ahora bien, mientras que en la muestra  $\text{CdCl}_2$ -5

Muestra	Pendiente	$\frac{S_e \text{ (muestra)}}{S_e \text{ (CdCl}_2\text{-140)}}$	2 Vm	3 Vm
CdCl <sub>2</sub> -5	1'82	1'58	1'74	2'61
CdCl <sub>2</sub> -20	1'41	1'44	1'58	2'37
CdCl <sub>2</sub> -40	1'29	1'21	1'32	1'98
CdCl <sub>2</sub> -140	-	-	1'10	1'65

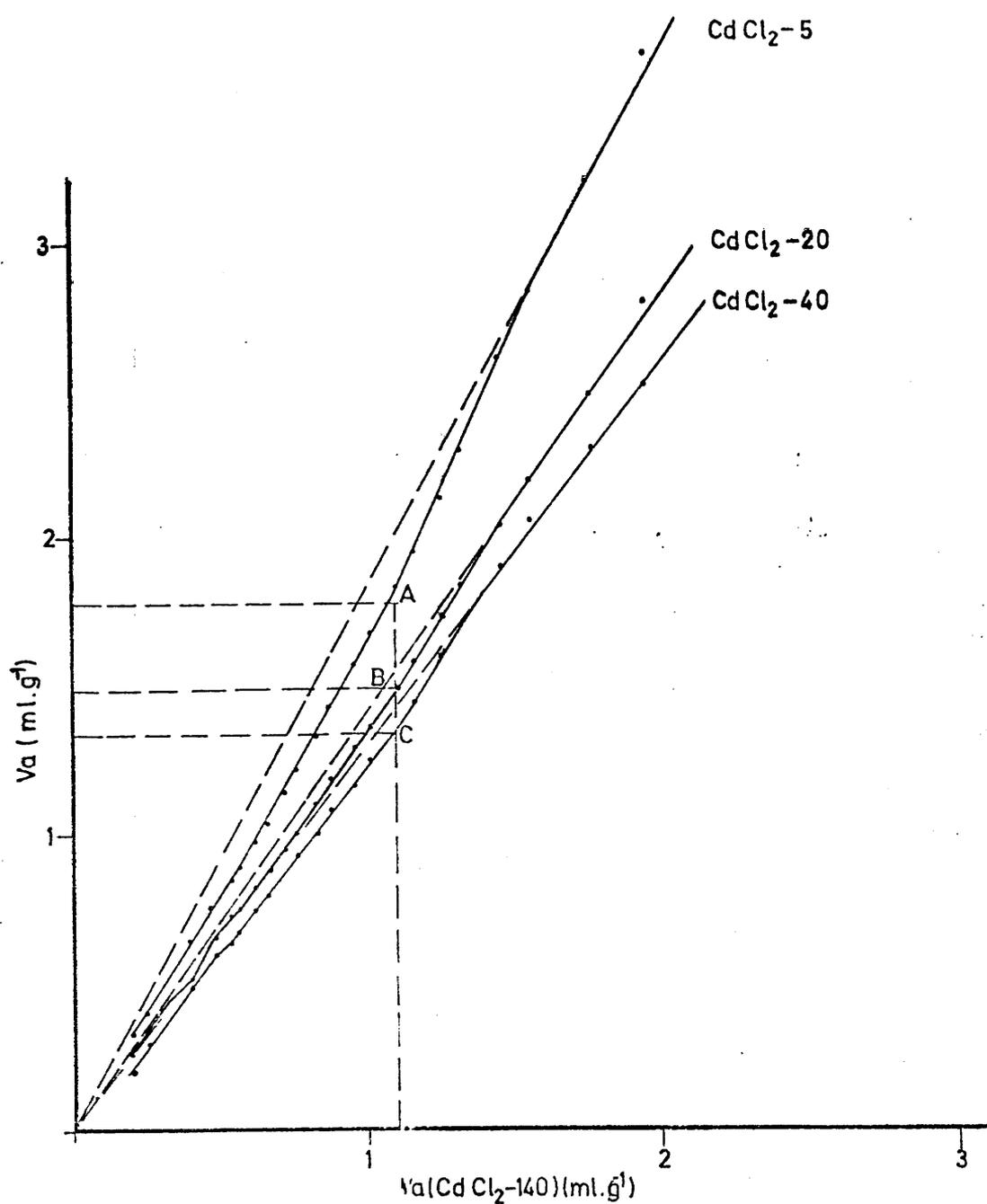


FIGURA 5. 8. - Representaciones de comparación de las muestras de CdCl<sub>2</sub>.

Muestra	Pendiente	$\frac{S_e \text{ (muestra)}}{S_e \text{ (CdBr}_2\text{-80)}}$	2 Vm
CdBr <sub>2</sub> -5	1'45	1'78	0'64
CdBr <sub>2</sub> -S	0'21	0'21	0'08

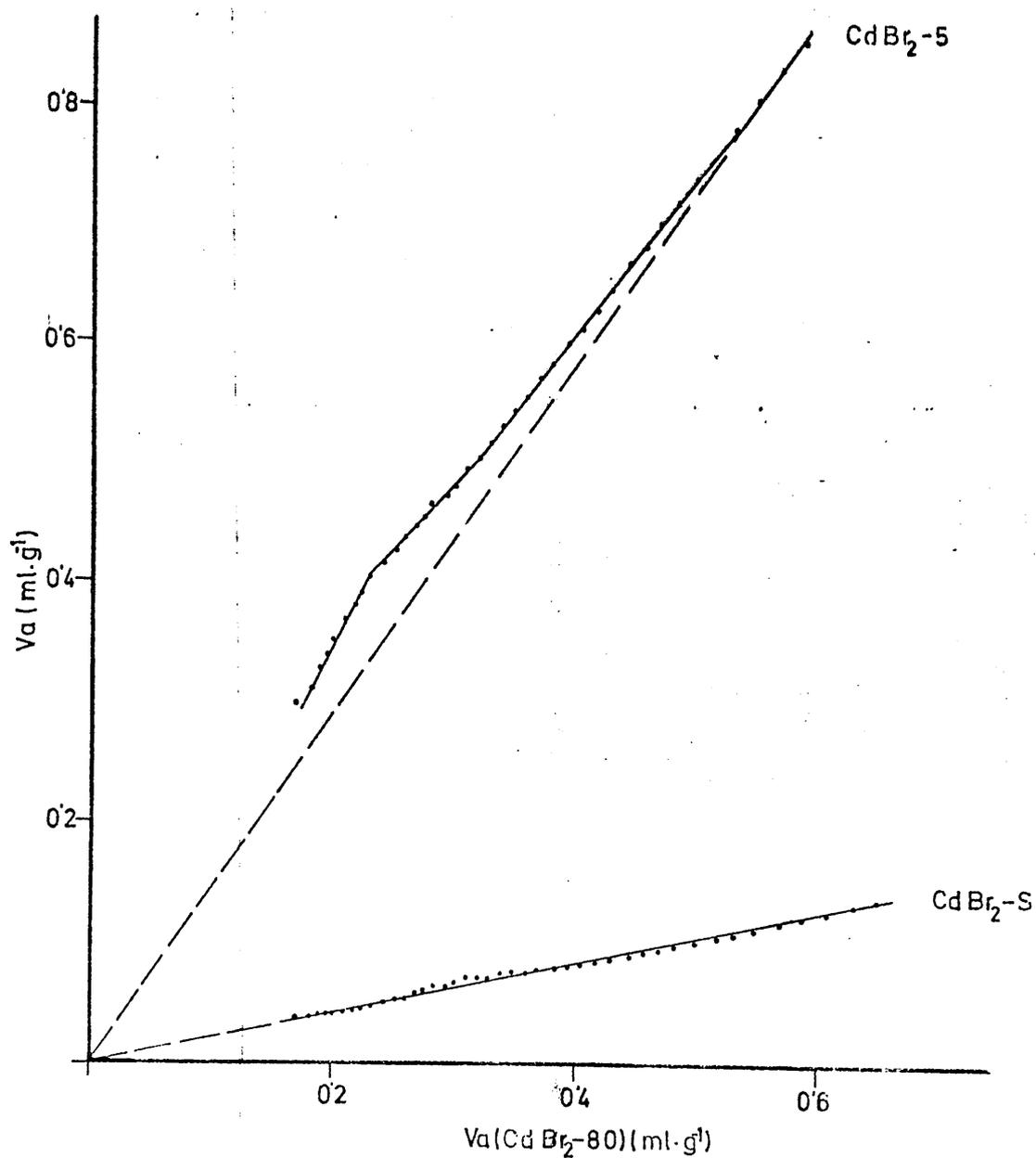


FIGURA 5.9.- Representaciones de comparación de las muestras de CdBr<sub>2</sub>.

pendiente = 1'14

$$\frac{V_m (\text{CdI}_2-8)}{V_m (\text{CdI}_2-40)} = 1'15$$

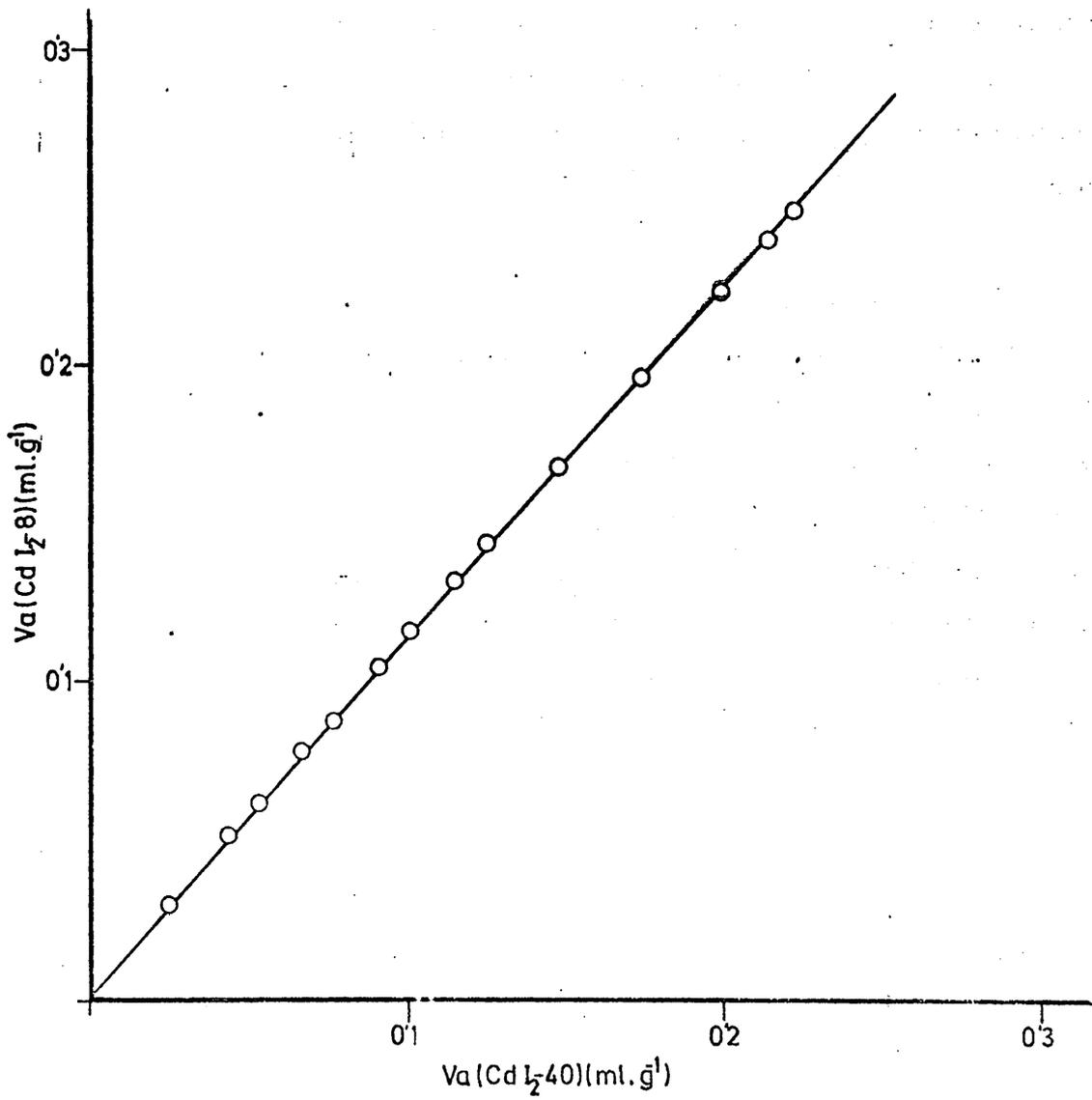


FIGURA 5. 10.- Representaciones de comparación de las muestras de  $\text{CdI}_2$ .

la diferencia es relativamente grande, disminuye considerablemente en las otras muestras. Aun cuando la tercera monocapa no es totalmente insensible a la naturaleza del adsorbente lo es en menor medida en las muestras más tratadas, que se van acercando en comportamiento a la muestra  $\text{CdCl}_2-140$ .

También es de destacar en la Figura 5.8 que el llenado de la segunda monocapa tiene lugar, en las cuatro muestras de  $\text{CdCl}_2$ , a la misma presión relativa, pero que posteriormente la adsorción en multicapa tiene lugar a presiones relativas tanto más bajas cuanto más intenso ha sido el tratamiento térmico. De nuevo, esto parece estar relacionado con el hecho de que en este mismo sentido decrece la condensación capilar en los mesoporos.

En el caso de las muestras de  $\text{CdBr}_2$  (Figura 5.9) las representaciones se han podido realizar tan solo en las muestras  $\text{CdBr}_2-5$  y  $\text{CdBr}_2-S$  frente a la  $\text{CdBr}_2-80$ ; en las demás no se dispone de datos a presiones relativas suficientemente elevadas. Es de notar lo que ocurre con la muestra  $\text{CdBr}_2-S$ ; salvo una ligera desviación en la región comprendida entre la primera y segunda monocapa (al igual que ocurría con las representaciones del método  $\underline{t}$  o  $\underline{\alpha}$ ), resulta una línea recta extrapolable al origen. Esto quiere decir que la muestra  $\text{CdBr}_2-S$  presenta una mayor energía de interacción con el nitrógeno, como ya se ha visto al confirmar el elevado grado de localización de la capa adsorbida. Por lo demás, el que resulte una línea recta extrapolable al origen indica, además de la similitud entre  $\text{CdBr}_2-S$  y  $\text{CdBr}_2-80$ , que en ambos casos la formación de multicapa es insensible a la naturaleza del adsorbente; de hecho, el valor de la pendiente es idéntico al cociente entre las superficies específicas. Así pues, se trata de sólidos en los que las fuerzas del campo de adsorción son de muy corto alcance, favoreciendo una adsorción muy localizada, propia de superficies de un grado de homogeneidad muy elevado.

La situación de  $\text{CdBr}_2$ -5 es diferente; ahora se puede comprobar que la formación de la tercera monocapa si es sensible a la superficies del sólido. Ahora bien, si se compara la situación con la del  $\text{CdCl}_2$ -5 se puede comprobar que el efecto es menos acusado en la muestra de  $\text{CdBr}_2$ -5 puesto que deja de manifestarse a 2.5 monocapas mientras que en el  $\text{CdCl}_2$ -5 lo hace a 3.2 capas. De nuevo, se vuelve a confirmar lo encontrado por el método FHH en el sentido de que en el  $\text{CdBr}_2$  las fuerzas del campo de adsorción son de menor alcance que en el  $\text{CdCl}_2$ , favoreciendo más una adsorción localizada, por ser una superficie más homogénea.

En las muestras de  $\text{CdI}_2$  la situación es mucho más compleja, por el posible error en la determinación de  $V_m$  dado que las isothermas no son del tipo II sino más bien III. En la Figura 5.10 se ha realizado la comparación de las muestras  $\text{CdI}_2$ -5 y  $\text{CdI}_2$ -40. Sin embargo, la representación es una línea recta que pasa por el origen, lo que indica que los sólidos presentan un mismo comportamiento. Pero, sobre todo, lo que la representación de comparación está indicando es que ahora la superficie del adsorbente no tiene ningún efecto sobre la formación de la multicapa. Estamos pues frente a un caso ideal de sólidos con unas fuerzas superficiales de muy corto alcance; de hecho se trata de unas superficies que son extraordinariamente homogéneas y que suponen una adsorción muy localizada.

De todo lo anterior se deduce que este método de comparación confirma todo lo discutido a lo largo de este apartado acerca del contenido energético de los distintos haluros metálicos estudiados. Lo que si es necesario puntualizar es que los términos de contenido energético superficial, homogeneidad superficial y adsorción localizada no están, como puede parecer de una primera impresión, en contraposición. Es bien conocido que el problema de la adsorción de gases en sólidos de elevada homogeneidad superficial no se ha podido llevar a cabo sino hasta recientemente (en los últimos quince años) cuando se ha dispuesto de sólidos especialmente preparados; entre ellos, los más estudiados han sido grafitos y negros de carbón grafitizados, en los que se ha podido demostrar existe una

adsorción muy localizada de  $N_2$ ,  $C_6H_6$ , etc. como consecuencia del alto grado de homogeneidad superficial. En estos sólidos suele darse, a veces simultáneamente (no se puede afirmar que siempre, puesto que ya se ha indicado que el punto de cruce no suele darse en las publicaciones, aunque exista, si no se ha representado las isoterma en función de la presión relativa de equilibrio), la formación de peldaños y del cruce de isoterma. La elevada localización no es sino consecuencia de que los átomos o moléculas de adsorbato se sitúan en ciertas posiciones reticulares, al igual que lo hacía en "sitios" activos de una superficie heterogénea. Es decir, desde el punto de vista del contenido energético de la superficie, tales "sitios" son activos en el sentido de que fijan fuertemente al adsorbato. Se puede decir entonces que en esos "sitios" el sólido presenta un elevado contenido energético.

Esto es lo que precisamente ocurre en los haluros metálicos como los de cadmio; se trata de superficies de un buen grado de homogeneidad y, al mismo tiempo, de un elevado contenido energético. Ahora bien, ni los tres haluros presentan la misma homogeneidad superficial y contenido energético, ni tampoco las diferentes muestras preparadas de cada uno de ellos. Como se ha comprobado en la discusión anterior, el contenido energético y el grado de homogeneidad superficial aumenta en el orden  $CdCl_2 < CdBr_2 < CdI_2$  y, dentro de cada uno de ellos, aumentan a medida que se intensifica el tratamiento térmico. Esto es totalmente lógico puesto que, por una parte, el tamaño de cristal aumenta en el sentido  $CdCl_2 < CdBr_2 < CdI_2$  y, por otra, cuando se someten a tratamiento térmico, a medida que este se intensifica va aumentando la sinterización de cristales con la consiguiente soldadura de defectos y disminución de superficies relativas de bordes de cristales que actúan como "sitios" heterogéneos.

Tampoco hay que confundir el contenido energético superficial con el término superficie específica, porque de hecho, dentro de un haluro dado, a medida que aumenta el tratamiento se debe producir una disminución de superficie específica (por la sinterización) sin que ello signifique

que disminuya el contenido energético. Es claro que lo que se produce es un aumento de dicho contenido energético y de la homogeneidad superficial, aumentando la localización del adsorbato.

Tanto el método FHH como el  $f$  y las representaciones de comparación vienen a confirmar lo que se podía pensar en un principio del proceso de adsorción en la superficie de los haluros metálicos. Las desviaciones a presiones relativas bajas, especialmente en las representaciones de  $\log \log P_0/P$  frente a  $\log V$  (FHH) y de las curvas de comparación están indicando que cuando se forma la primera monocapa de gas adsorbido, lo hace con una densidad menor de la normal correspondiente a un cubrimiento por molécula de  $N_2$  de  $16.2 \text{ \AA}^2$ ; en la práctica, entonces, el área cubierta por cada molécula debería ser bastante mayor, como se ha pensado que ocurriría en superficies de gran homogeneidad tipo grafito. A medida que la presión relativa aumenta prosigue la adsorción fundamentalmente en dos formas: a) llenando la primera monocapa hasta que se alcanza la densidad normal y b) iniciándose la formación de la segunda monocapa. A partir de una cierta presión relativa la película adsorbida alcanza la densidad normal y puede empezar la formación de la multicapa como en cualquier otra superficie. Según el contenido energético y la localización de la adsorción, este efecto se hará notar a mayor o menor distancia de la superficie, es decir a mayor o menor número de monocapas adsorbidas. Por otra parte, este efecto de la superficie del adsorbente sobre el adsorbato será tanto mayor cuando mayor sea su homogeneidad, efecto que se ha podido comprobar mediante adsorción de gases y vapores sobre varios grafitos y negros de carbón grafitizados (37)(38)(39)(114)(122). Esto es lógico porque en el mismo sentido aumenta la localización del proceso de adsorción, llevando consigo la formación de peldaños en las isotermas y, como se ha visto, en algunos casos, el fenómeno del cruce de las isotermas. En este contexto hay que insistir en el hecho de que, de acuerdo con las teorías de adsorción, cuando la superficie es muy homogénea se ha de dar la formación de peldaños en las isotermas de adsorción.

Sin embargo hay que indicar que en un gran número (la mayoría) de publicaciones en que se muestran estas isothermas con peldaños, la temperatura de adsorción suele estar por debajo del punto de congelación del adsorbato y pueden existir dudas sobre si la capa adsorbida es líquida o sólida. Así pues, los peldaños que aparecen en nuestras isothermas de adsorción, aun cuando no son muy marcadas por tratarse de un adsorbato como nitrógeno (en el caso del argón la temperatura de adsorción es próxima a la de congelación), pueden tomarse como verdaderos ejemplos de peldaños en isothermas de adsorción en superficies homogéneas.

De todo lo anteriormente expuesto se puede hacer un intento de explicación del cruce de las isothermas de adsorción a temperaturas próximas. En nuestra opinión dicho cruce es una consecuencia de que la superficie adsorbente posee un grado de homogeneidad muy elevado y de que, como consecuencia, la adsorción de la primera monocapa de adsorbato tiene lugar de una forma muy localizada por el elevado contenido energético por unidad de superficie.

Como se ha comprobado al comparar los distintos haluros de cadmio, y especialmente las distintas muestras de cada uno de ellos, se produce una disminución de la superficie específica en el sentido  $\text{CdCl}_2 > \text{CdBr}_2 > \text{CdI}_2$  y a medida que, para cada uno de ellos, se intensifica el tratamiento térmico. Al mismo tiempo, el valor del parámetro  $C$  de la ecuación de BET varía de forma contraria, es decir, aumentando. También se produce un acortamiento del campo de adsorción creado por la superficie del sólido, haciendo que la adsorción sea más localizada, por aumentar el contenido energético relativo (por unidad de superficie). Finalmente, también varía en el mismo sentido el aumento de homogeneidad superficial.

Así pues, cuanto mayor es el grado de homogeneidad superficial, mayor es 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 ( $16.2 \text{ \AA}^2$  en el caso del nitrógeno). De esta forma, una vez que se forma la monocapa con un determinado valor de  $V_m$  y la presión continúa aumentando, unas moléculas llegan a la superficie en la forma que se mencionaba anteriormente. Ahora bien, dada la localización de las moléculas de adsorbato, el aumento de temperatura, que favorece el desorden, debe favorecer el reagrupamiento de las moléculas de la capa adsorbida con nuevas moléculas que van llegando, y produciendo un aumento de 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 de  $P/P_0$  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 una serie de muestras de un haluro dado. Ya se ha mencionado que dicho desplazamiento se produce a presiones relativas tanto más bajas cuanto más intenso es el tratamiento térmico, es decir, cuanto mayor es la homogeneidad superficial del haluro. Como va aumentando la localización como consecuencia del aumento de contenido energético por unidad de superficie, el depósito de la primera monocapa se produce a menores presiones relativas, dando lugar a que el efecto del aumento de temperatura se haga notar también antes, produciendo el cruce de las isothermas.

En este mismo sentido cabe pues preguntarse qué ocurre en el caso de las muestras de  $\text{CdI}_2$  en las que las isothermas de adsorción presentan una pequeña zona común a las presiones relativas más bajas, para después producirse, en todo el intervalo, mayor adsorción relativa a la mayor temperatura. En nuestra opinión, esta situación no es sino casi una extrapolación de lo que ocurre en los demás casos. La superficie del  $\text{CdI}_2$  es la menor de los haluros de cadmio (excepto la muestra  $\text{CdBr}_2\text{-S}$  por las razones ya dadas anteriormente), pero la más homogénea y de

mayor contenido energético por unidad de superficie. Esto es coincidente con lo encontrado por Lahrer( 17 ). Así pues, en este caso, el efecto de un aumento de la temperatura de adsorción se hace sentir mucho antes que en las demás muestras de los haluros, haciendo que en la mayor parte del intervalo de presiones relativas, la adsorción relativa a 90 K sea superior a la correspondiente a 77K.

#### 5.2.4.2. Termodinámica del proceso de adsorción

Finalmente, una información complementaria sobre la homogeneidad superficial y sobre la energía de interacción entre la superficie de los haluros metálicos y el 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 discuten los resultados expuesto allí. Como se hizo constar entonces, este estudio termodinámico se ha realizado para todas las muestras en la forma convencional, es decir, aplicando la ecuación de Claysius-Clapeyron a dos isotermas de adsorción de  $N_2$  o Ar a 77 y 90K, tomando como referencia el estado líquido del adsorbato ( 41 ). 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. Con el objeto de poder comprobar la bondad de la utilización de solo dos temperaturas de adsorción, lo que no siempre es cierto porque el calor de adsorción puede depender de la temperatura, se ha procedido al estudio termodinámico de la adsorción de  $N_2$  a cuatro temperaturas diferentes sobre una muestra de  $CdCl_2$ , la  $CdCl_2 \cdot X$ .

La variación del calor isostérico o diferencial de adsorción, calculado a partir de las parejas de isotermas de adsorción, para los distintos haluros metálicos se expusieron en las Figuras 4.39 a 4.42 (adsorción de nitrógeno) y en las figuras 4.43 a 4.45 (adsorción de argón).

En la adsorción de nitrógeno sobre las diferentes muestras de  $\text{CdCl}_2$ , la variación del calor isostérico de adsorción puede verse en la Figura 4.39. Lo primero que se deduce de la observación de las gráficas del calor isostérico o diferencial de adsorción es la diferencia existente entre la muestra  $\text{CdCl}_2-5$  (la menos tratada) y las demás. Ante todo, en el  $\text{CdCl}_2-5$ , el calor de adsorción es siempre mucho mayor que el calor latente de condensación del nitrógeno, aunque se produce un cierto descenso en el mismo cuando tiene lugar la formación de la primera monocapa de gas adsorbido ( $\theta = 1$ ). En las otras muestras de  $\text{CdCl}_2$  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, desde ese punto, superior a la mayor temperatura, pasando después, una vez cubierta la primera monocapa, a ser menor que dicho calor latente de condensación.

Por otra parte, y aun cuando las curvas de calores isostéricos de adsorción no abarcan un intervalo amplio de cubrimiento, parece claro que a medida que se intensifica el tratamiento térmico aumenta sustancialmente la homogeneidad superficial del  $\text{CdCl}_2$ . De hecho, en la muestra  $\text{CdCl}_2-5$ , antes del máximo que es común a todas las muestras (previo al descenso de calor que se produce cuando se va a completar la monocapa) hay un mínimo muy acusado, que va haciéndose menor al intensificar el tratamiento térmico; además, el mencionado máximo va apareciendo a valores de calor de adsorción tanto más bajos cuanto mayor es el tratamiento previo. Por otra parte, al prolongarse el tratamiento térmico se aprecia una disminución en la intensidad de las interacciones laterales de las moléculas adsorbidas como consecuencia de que va aumentando la localización del proceso de adsorción. Sin embargo, la caída vertical del calor de adsorción, que se debe producir en la formación de la monocapa es bastante similar en todos los casos (excepto en el  $\text{CdCl}_2-5$ , del que no se dispone de datos superiores a  $\theta = 1$ ). Así pues, parece que las interacciones laterales y la presencia de heterogeneidad van disminuyendo a medida que se

prolonga el tratamiento térmico. En el caso de la adsorción de Ar (Figura 4.43), solo se dispone de datos de las muestras  $\text{CdCl}_2-20$  y  $\text{CdCl}_2-40$  pero éstos confirman que en la segunda muestra no se aprecia la caída inicial (a bajos cubrimientos) del calor de adsorción presente en la  $\text{CdCl}_2-20$ , atribuible a un cierto grado de heterogeneidad superficial(11,123). De hecho, se puede comprobar que para fracciones de cubrimiento comprendidas entre  $\theta = 0.5$  y  $\theta = 0.9$ , los valores de  $\Delta \bar{H}$  son superiores para la muestra  $\text{CdCl}_2-20$  como consecuencia de un mayor grado de heterogeneidad superficial y de las mayores interacciones entre las moléculas adsorbidas(124). Tampoco en este caso se aprecian diferencias marcadas en la verticalidad del descenso del calor de adsorción al aproximarse la formación de la monocapa.

En lo que respecta a la entropía diferencial de adsorción en las muestras de  $\text{CdCl}_2$  (Figuras 4.46 para nitrógeno y Figura 4.50 para 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 que a medida que se intensifica el tratamiento térmico 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 el tratamiento térmico hace que las fuerzas del sólido se hagan más cortas, afectando menos a la multicapa. Las entropías diferenciales de adsorción de Ar (Figura 4.50) 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 ejerce acción específica sobre las moléculas de la multicapa (125).

Las curvas de calores isostéricos de adsorción correspondientes a las muestras de  $\text{CdBr}_2$  se expusieron en la Figuras 4.40 (adsorción de nitrógeno) y 4.44 (adsorción de argon). De nuevo se comprueba que a medida que se intensifica el tratamiento térmico se produce un aumento de

homogeneidad superficial puesto que se intensifica la caída de valores de  $\Delta\bar{H}$  correspondiente a la formación de la primera monocapa. En el caso del  $\text{CdBr}_2\text{-S}$  dicha caída es prácticamente vertical. La única excepción a esta secuencia es la muestra  $\text{CdBr}_2\text{-80}$ , confirmando lo ya repetido varias veces acerca de su anomalía como adsorbente dentro de la serie. Como puede comprobarse en la Figura 4.40, en algunas muestras el calor isostérico o diferencial de adsorción se mantiene igual a cero (es decir, igual al calor latente de condensación) después de la formación de la monocapa. Esto no es sino una consecuencia de que las isotermas de adsorción después de unirse a una presión relativa dada, se mantienen coincidentes para presiones relativas superiores. Las curvas correspondientes a la adsorción de argón (Figura 4.44) confirman totalmente el aumento de homogeneidad mencionado(66).

Las curvas de entropía diferencial de adsorción correspondientes a las muestras de  $\text{CdBr}_2$  se representan en las Figuras 4.47 (nitrógeno) y 4.51 (argón). Dado que en este caso hay dos muestras ( $\text{CdBr}_2\text{-5}$  y  $\text{CdBr}_2\text{-40}$ ) en las que las isotermas de adsorción no se cruzan sino que se mantienen coincidentes a partir de  $V_m$ , la comparación de los valores de entropías es más compleja. De todas formas la comparación de las dos parejas (con punto de cruce y con isotermas coincidentes) confirma que al intensificar el tratamiento térmico el máximo de la entropía posterior de llenado de la primera monocapa tiene lugar a mayor valor de entropía; es decir, el efecto del campo de adsorción de la superficie se hace más corto y la libertad de las moléculas de la multicapa es superior.

En lo que respecta a los valores de adsorción de  $\text{N}_2$  y Ar sobre las muestras de  $\text{CdI}_2$  (Figuras 4.41 y 4.45, respectivamente), lo primero que hay que destacar es que a fracciones de cubrimiento bajas, son iguales al calor latente de condensación, haciéndose inmediatamente inferiores a él y permaneciendo así el resto del intervalo estudiado. Esto es lo que cabría esperar puesto que las isotermas de adsorción son coincidentes en su región inicial y posteriormente la adsorción relativa a 90 K es

superior a la correspondiente a 77 K. También es de destacar que en estas muestras se produce una muy brusca caída de calor de adsorción, parecida (e incluso en mayor escala) a la que ocurre con el  $\text{CdBr}_2\text{-S}$ , por lo que han de ser éstas precisamente las muestras con más homogeneidad superficial de todas las estudiadas. En lo que respecta a las entropías diferenciales de adsorción (Figuras 4.48 y 4.52), estas son positivas en todo el intervalo, como consecuencia de la mayor adsorción relativa a 90 K, siendo el máximo que aparece a  $\theta > 1$  tanto más marcado cuanto más se prolonga el tratamiento térmico de la muestra.

Finalmente, las curvas de variación de calor isostérico de adsorción (Figura 4.42) y de entropía diferencial de adsorción (Figura 4.49) de  $\text{N}_2$  sobre  $\text{CuCl}_2$ , indican que se trata de una muestra de menos homogeneidad superficial que  $\text{CdBr}_2$  y  $\text{CdI}_2$  e intermedia entre la  $\text{CdCl}_2\text{-5}$  y las demás muestras de  $\text{CdCl}_2$  tratadas más prolongadamente. Ahora, el descenso del calor de adsorción al formarse la monocapa es mucho más paulatino, así como el incremento correspondiente de entropía(66).

Finalmente, como se hizo constar anteriormente, en la muestra  $\text{CdCl}_2\text{-X}$  se realizó la adsorción de  $\text{N}_2$  a cuatro temperaturas diferentes con el objeto de comprobar si el calor de adsorción variaba con la temperatura. Para ello se han representado las isosteras de adsorción, bien en la forma de  $\ln P$  frente a  $1/T$  (Figura 4.53) o como  $\ln P/P_0$  frente a  $1/T$  (Figura 4.54), las cuales demuestran que para casi todas las fracciones de cubrimiento el calor isostérico sería independiente de la temperatura, puesto que los puntos experimentales de las isosteras proporcionan líneas rectas. Hay una pequeña zona de fracciones de cubrimiento en que tres puntos experimentales, correspondientes a las temperaturas de 77'7, 83'3 y 90'1 K forman una línea recta pero el cuarto punto (93'5 K) se desvía de ella. Esto no es sorprendente a la vista de las isotermas de la Figura 3.10, puesto que la de 93'5 K se desvía ligeramente de la secuencia general en la zona justamente por debajo del punto de cruce. En nuestra opinión, esta desviación podría ser debida a algún error experimental

en la isoterma obtenida a 9315 K. No se podría afirmar esto si la desviación ocurriera en un intervalo mayor de fracciones de cubrimiento.

Como es lógico, en el caso de que se utilice como ordenada  $\ln P/P_0$  la isoterma que corresponde a la fracción de cubrimiento dada por el punto de cruce será paralela al eje de abscisas, presentando las demás pendiente positiva o negativa según se trate de la región de presiones relativas superiores o inferiores a la que corresponde al punto de cruce. Como consecuencia de que las isosteras son líneas rectas, el calor de adsorción no varía con la temperatura y, por lo tanto, no se cometerá un error apreciable al utilizar solo dos temperaturas de adsorción para el cálculo de la termodinámica del gas adsorbido, tal como se ha hecho en las muestras ya discutidas (41)(72).

Las curvas de calores isostéricos y entropías diferenciales de adsorción calculados a partir de las isosteras de adsorción se han representado en la Figura 4.55 (a partir de la Figura 4.53) y en la Figura 4.56 (a partir de la Figura 4.54); así pues, en el primer caso se obtiene el calor isostérico  $q_{st} = (H_g - \bar{H}_s)$ , mientras que en el segundo se obtiene el calor isostérico  $Q_{st}$  (o calor diferencia  $\Delta\bar{H}$ ),  $(H_l - \bar{H}_s)$ .

Las dos curvas de calor isostérico de adsorción son, además de parecidas entre sí, muy similares a las calculadas a partir de las parejas de isothermas. La única diferencia entre ellas es que en el caso de la Figura 4.55 ( $q_{st} = (H_g - \bar{H}_s)$ ) el calor de adsorción se hace igual al latente de condensación ( $11335 \text{ Kcal. mol}^{-1}$ )(126) del nitrógeno mientras que en la Figura 4.56 ( $Q_{st} = \Delta\bar{H} = (H_l - \bar{H}_s)$ ) se hace igual a cero, porque se toma como referencia el estado líquido (es decir se toma como cero el valor del calor latente de condensación). En lo que respecta a las entropías, las diferencias son más marcadas porque ahora en la Figura 4.55 se ha calculado la entropía directamente de los valores de  $q_{st}$  según la expresión  $S = \frac{q_{st}}{T}$ ; por ello, la forma de la curva es similar a la del calor isostérico

de adsorción correspondiente. No obstante, el significado físico de ambas curvas es el mismo (72).

Lo que sí que hay que destacar es que el estudio termodinámico del proceso de adsorción a partir de las isosteras de adsorción ha permitido comprobar que el calor de adsorción no varía con la temperatura en el intervalo estudiado y que, por lo tanto, en estos sistemas adsorbente-adsorbato puede ser completamente válido el uso de tan solo una pareja de isotermas de adsorción para el cálculo de la termodinámica de la fase adsorbida.

En definitiva, el estudio termodinámico de la fase adsorbida ha puesto de manifiesto, como ya se había probado en la discusión previa, que el tratamiento térmico produce un aumento de la homogeneidad superficial de los haluros metálicos y una reducción en el alcance del campo de adsorción creado por la superficie.

### 5.3.- DIFRACCION DE RAYOS X

A lo largo de los apartados anteriores se ha venido insistiendo en que el tratamiento térmico a que se ha sometido cada haluro metálico ha producido un aumento de la homogeneidad superficial del mismo, tal como se deduce de los resultados de adsorción de gases. El aumento de homogeneidad puede ser el resultado de que durante dicho tratamiento térmico se produce una sinterización de los cristales del haluro que, no solo pasan a ser de mayores dimensiones, especialmente en su superficie basal, sino que, además, verán disminuidos los defectos reticulares tales como fallas, hendiduras, etc. Una forma de comprobar si esto está teniendo lugar tal como indican los resultados de adsorción es obtener los diagramas de difracción de rayos X, no solo de los distintos haluros, sino también de las distintas muestras de cada uno de ellos, sometidas a diferentes tratamientos térmicos.

Los diagramas de difracción de rayos X de los haluros de cadmio se expusieron en las Figuras 3.35 ( $\text{CdCl}_2$ ), 3.36 ( $\text{CdBr}_2$ ) y 3.37 ( $\text{CdI}_2$ ) y los datos de espaciados correspondientes a los picos de difracción y las intensidades relativas de estos se expusieron en las Tablas 3.43 a 3.45. Los datos de estas tablas demuestran que tanto los espaciados medidos como las intensidades relativas de los picos de difracción se corresponden muy bien con los de las fichas ASTM (127) lo que habla de la pureza óptima de estos haluros.

El aspecto que más interesa de la difracción de rayos X de los haluros de cadmio es el relativo a la cristalinidad y cómo ésta se afecta con el tratamiento térmico. Ya se indicó en el apartado 3.4 cómo se calculaba  $\beta_c$  (corregido), que da una medida directa del grado de cristalinidad de los sólidos. Lo primero que hay que hacer constar es que, a la vista de los diagramas de difracción de rayos X, se deduce que en todos los casos el grado de cristalinidad es muy elevado, prácticamente en el límite que puede detectar el sistema de difracción. Ahora bien, dentro de los tres haluros hay diferencias que se pueden apreciar fácilmente, sobre todo al comparar los valores de  $\beta_c$  (Tabla 3.46) para cada haluro. De dichos valores se deduce que la cristalinidad decrece en el orden  $\text{CdBr}_2 > \text{CdI}_2 > \text{CdCl}_2$  pero sobre todo, que la cristalinidad aumenta, para cada haluro, a medida que se prolonga el tratamiento térmico de cada haluro. La única excepción a este comportamiento general es la muestra  $\text{CdBr}_2-80$ , lo que no es de extrañar puesto que ya se ha mencionado en varias ocasiones que presenta también un comportamiento anómalo respecto a la adsorción de gases. Da la impresión de que durante el tratamiento térmico del  $\text{CdBr}_2$  durante 80 horas se ha producido algún fenómeno extraño que hace que su cristalinidad disminuya, lo que se traducía en una condensación capilar que no aparecía en las otras muestras del mismo haluro.

También es un poco sorprendente que el  $\text{CdI}_2$  presente una menor cristalinidad que el  $\text{CdBr}_2$  puesto que todos los resultados de adsorción de gases sugieren que debería ocurrir lo contrario. Además, parece que el

orden debería ser  $\text{CdBr}_2 < \text{CdI}_2$  si se tiene en cuenta que tanto en el primero como en el  $\text{CdCl}_2$  se produce la pérdida de moléculas de agua que, aun cuando no tenga lugar de forma muy violenta dadas las condiciones de tratamiento térmico, puede dar lugar a irregularidades en los cristales que solo disminuirían con el tratamiento prolongado. No es este el caso del  $\text{CdI}_2$  que no tiene agua en su estructura cristalina.

Así pues, con la posible duda de lo que ocurre con el  $\text{CdI}_2$ , la difracción de rayos X, en términos generales, confirma la suposición de que a medida que se prolonga el tratamiento térmico de cualquiera de los haluros se produce un aumento de la perfección cristalina, consecuencia del proceso de sinterización que está teniendo lugar. Esto hace que la superficie del haluro se modifique en lo que respecta a la posible interacción sólido-adsorbato, haciéndolo más homogénea, como se ha comprobado mediante adsorción de gases.

#### 5. 4. - DIFRACCION DE ELECTRONES

También se ha utilizado la difracción de electrones para comprobar el efecto del tratamiento térmico en la estructura de los haluros metálicos. En este caso, el estudio se ha realizado solamente sobre una serie de muestras de  $\text{CdBr}_2$ , concretamente siete, incluida la del sublimado. Los correspondientes diagramas se expusieron en la Figura 3.38. De nuevo se confirma lo que se había supuesto a partir de los datos de adsorción de gas y mediante la difracción de rayos X.

Puede comprobarse en la Figura 3.38 que los diagramas de difracción de electrones correspondientes a las muestras menos tratadas ( $\text{CdBr}_2$ -5 y  $\text{CdBr}_2$ -10) muestran la presencia de policristales en forma de anillos concéntricos, efecto que va desapareciendo a medida que se intensifica el

tratamiento térmico. De hecho en los diagramas de difracción de electrones de las muestras tratadas durante 20, 40 y 60 horas se va acentuando la existencia de monocristales, consecuencia del aumento de la cristalinidad producido por la sinterización. Sin embargo, de nuevo, la muestra  $\text{CdBr}_2$ -80 muestra un comportamiento anómalo dentro de la secuencia general, en el sentido de que es mucho más policristalina que las anteriores (especialmente que  $\text{CdBr}_2$ -40 y  $\text{CdBr}_2$ -60). Esto justificaría que su comportamiento frente a la adsorción de gases signifique una marcada condensación capilar en su superficie, no tan apreciable en las demás muestras. Finalmente, el diagrama de difracción de la muestra sublimada,  $\text{CdBr}_2$ -S ha resultado más complejo de lo que en un principio cabría esperar, en el sentido de que no muestra la existencia de monocristales más perfectos que el de las demás muestras. Tampoco es de extrañar esto sí, como se ha mencionado en anteriores ocasiones a lo largo del presente capítulo, se tiene en cuenta que esta muestra se ha obtenido por sublimación, pero después no se ha tratado térmicamente por un tiempo prolongado (la desgasificación se realizaba a  $100^\circ\text{C}$  durante 12 horas, es decir en condiciones más suaves que el resto de las muestras de  $\text{CdBr}_2$ ). Muy probablemente, si además de la sublimación, esta muestra se hubiera desgasificado a  $160^\circ\text{C}$ , entonces el diagrama de difracción de electrones hubiera mostrado aun más la superior homogeneidad superficial de esta muestra respecto a todos los demás.

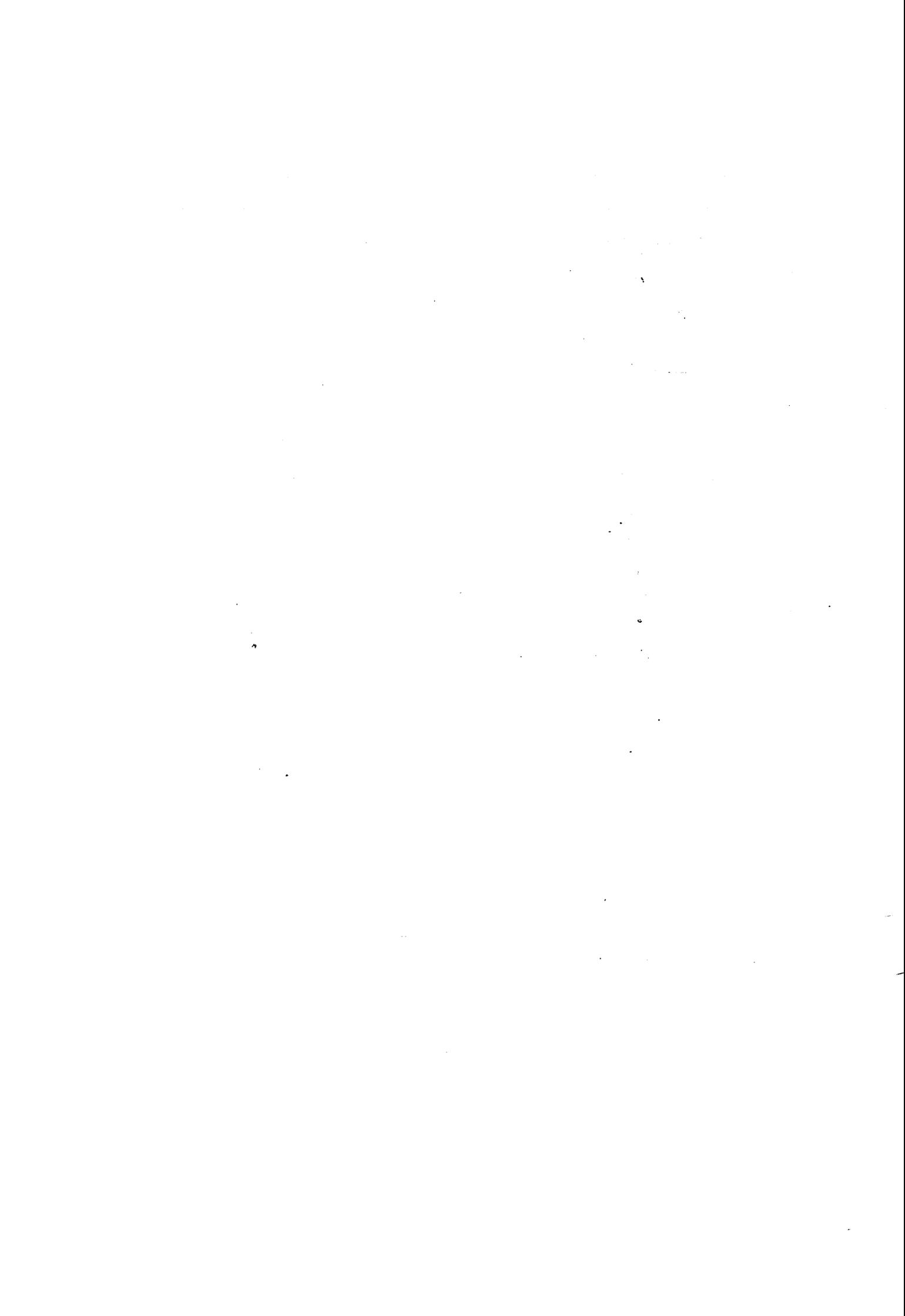
No obstante, la difracción de electrones vuelve a confirmar el aumento de cristalinidad que ya se ha mencionado en apartados anteriores.

-----

Como se deduce de todo lo expuesto a lo largo de la presente Memoria, el estudio de los haluros metálicos con estructura laminar mediante adsorción física de gases y otras técnicas físicas ha respondido a las esperanzas iniciales. Se ha podido comprobar que la superficie de estos haluros se asemeja en un cierto grado a la del grafito, en lo que respecta

a la adsorción física de gases. Independientemente del grado de homogeneidad superficial y de la intensidad de las interacciones sólido-gas, para los haluros, especialmente los de cadmio, que siguen el orden  $\text{CdCl}_2 < \text{CdBr}_2 < \text{CdI}_2$ , coincidente con estudios previos, se ha podido demostrar que el tratamiento térmico en vacío de los haluros proporciona superficies más homogéneas, que producen una interacción sólido gas más localizada sobre ellas y que, como consecuencia hacen que el cruce de las isoterms de adsorción se desplace a presiones relativas tanto más bajas cuanto más intenso ha sido el tratamiento térmico. También se ha comprobado que el cruce de las isoterms de adsorción ocurre en un punto común para varias temperaturas de adsorción y que el calor de adsorción en estas muestras no varía con la temperatura, dentro del intervalo estudiado. Los resultados de adsorción física de gases se han confirmado satisfactoriamente mediante difracción de rayos X y de electrones.

## VI. - CONCLUSIONES



## VI. - CONCLUSIONES

A la vista de los resultados encontrados en el estudio de la superficie de algunos haluros metálicos con estructura laminar ( $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$  y  $\text{CdI}_2$ ), así como de la discusión de los mismos, teniendo en cuenta todos aquellos datos encontrados en la bibliografía que están directa o indirectamente relacionados con ellos, se ha podido llegar, entre otras, a las siguientes conclusiones:

- 1ª. - El análisis termogravimétrico y térmico diferencial de los cuatro haluros estudiados ha permitido seleccionar las condiciones más adecuadas para realizar los tratamientos térmicos previos de cada uno de ellos, con vistas a la obtención de las correspondientes isotermas de adsorción de gases. Se ha podido comprobar que en estas condiciones experimentales de tratamiento térmico, los haluros metálicos están totalmente deshidratados y no sufren una posterior modificación estructural al prolongar la duración del tratamiento a la temperatura seleccionada, resultando una serie de muestras para cada haluro, con unas propiedades superficiales totalmente reproducibles.
- 2ª. - Las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  y Ar a 77 y 90 K son del tipo II de la clasificación de BDDT, excepto en las muestras de  $\text{CdI}_2$ , que son más bien del tipo III.

En las isotermas correspondientes a las muestras de  $\text{CdCl}_2$  y  $\text{CdBr}_2$ , aparecen unos peldaños indicativos de la formación de la segunda monocapa de gas adsorbido, los cuales se hacen tanto más marcados cuanto más prolongado ha sido el tratamiento térmico. Esto indica que en el mismo sentido va aumentando la homogeneidad superficial del sólido.

Las únicas muestras que presentan un ciclo de histéresis son las de  $\text{CdCl}_2$  en las que el proceso de desorción está "re-tardado" respecto al de adsorción, probablemente como consecuencia de su mayor mesoporosidad y de que el campo de adsorción creado por la superficie del sólido se manifiesta hasta mayores distancias de la misma que en los demás haluros de cadmio.

En todas las muestras, excepto en la de  $\text{CdCl}_2$ -5 se produce un cruce de las isoterms de adsorción de un mismo adsorbato a las dos temperaturas. Cuando se han utilizado cuatro temperaturas de adsorción distintas, se sigue dando el cruce de las isoterms con un punto común a todas ellas, a partir del cual la adsorción relativa se ve favorecida por un aumento de la temperatura. Además, para cada haluro, el punto de cruce de las isoterms de adsorción se desplaza hacia presiones relativas tanto más bajas cuanto más prolongado ha sido el tratamiento térmico, sentido en el que aumenta la homogeneidad superficial. En este trabajo se confirma que el cruce de isoterms de adsorción es debido a la existencia de una superficie sólida con un elevado grado de homogeneidad.

3ª.- Las isoterms de adsorción de gases 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  $\infty$ . Se ha podido comprobar que los resultados son bastante coincidentes en todos los casos, destacando el hecho de que, por ejemplo, al aplicar el método  $t$  utilizando la isoterma standard de Lippens y De Boer se obtienen resultados muy análogos a aquellos determinados utilizando como standard la isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$  sobre la muestra  $\text{CdBr}_2$ -S. La superficie específica obtenida por cualquiera de los métodos de análisis de las isoterms de adsorción, varía en el orden  $\text{CuCl}_2 > \text{CdCl}_2 > \text{CdBr}_2 > \text{CdI}_2$ , disminuyendo siempre, para cualquier

haluro, a medida que se prolonga el tratamiento térmico, como consecuencia del proceso de sinterización. El proceso de sinterización parece muy similar en los tres haluros de cadmio puesto que la superficie específica se reduce en proporciones muy similares para los mismos tiempos de tratamiento térmico.

4a. - Aun cuando el término porosidad no pueda ser aplicado en un sentido estricto a los haluros metálicos estudiados, puesto que en ellos mas que de poros hay que hablar de defectos reticulares (fallas, hendiduras, etc.) se han aplicado métodos convencionales de análisis de las isotermas de adsorción con el objeto de deducir cómo afectan los tratamientos térmicos a los "sitios" de la superficie en que se produce la adsorción de gases. El método de Granston e Inkley ha puesto de manifiesto que tal porosidad disminuye en el orden  $\text{CuCl}_2 > \text{CdCl}_2 > \text{CdBr}_2 > \text{CdI}_2$ , y, sobre todo, que para un haluro dado disminuye a medida que se prolonga el tratamiento térmico, como consecuencia del proceso de sinterización.

La aplicación de los métodos 1 y 2 ha permitido, además de corroborar la ausencia de microporos en estos haluros, comprobar que la porosidad disminuye en el mismo sentido ya mencionado. Sin embargo, estos métodos suministran una información mucho más completa sobre la superficie de los distintos haluros, porque pone de manifiesto que se produce una condensación capilar en "mesoporos" que es notable en las muestras de  $\text{CdCl}_2$  y que disminuye al pasar a  $\text{CdBr}_2$  y  $\text{CdI}_2$ . Además, dicha condensación capilar disminuye con el tratamiento térmico, siendo la única excepción la de la muestra de  $\text{CdBr}_2$  tratada durante 80 horas. Junto a esa mesoporosidad existe en estos haluros otra porosidad de dimensiones superiores formada fundamentalmente por rendijas y hendiduras superficiales; también en este caso es notable la reducción de esa porosidad en función del tratamiento térmico.

También el método  $f$  de Gregg confirma la variación de porosidad, no solo de los haluros metálicos entre sí, sino entre las muestras de un mismo haluro sometido a los distintos tratamientos térmicos.

- 5a. - La homogeneidad superficial de los haluros metálicos estudiados aumenta a medida que se prolonga el tratamiento térmico, como se ha podido comprobar por la formación de peldaños en las isotermas de adsorción y de la evolución del punto de cruce. Además el estudio termodinámico de la fase adsorbida, una vez comprobado que el calor isostérico de adsorción no varía con la temperatura, dentro del intervalo utilizado, ha confirmado la evolución de la homogeneidad superficial.

La aplicación de la ecuación de Frenkel-Hill-Halsey a las isotermas de adsorción de nitrógeno ha permitido comprobar que mientras que en el  $\text{CdCl}_2$  las fuerzas de interacción sólido-adsorbato son del tipo de dispersión de Van der Waals, llegando su campo de acción hasta la multicapa, en las muestras de  $\text{CdBr}_2$  y, especialmente en los de  $\text{CdI}_2$ , dichas fuerzas son mucho más específicas y de corto alcance, dando lugar a una adsorción más localizada en la monocapa. En cualquiera de estos haluros de cadmio, a medida que se prolonga el tratamiento térmico, el campo de acción de estas fuerzas se va acortando y, por lo tanto, va aumentando la localización de la adsorción de las moléculas de nitrógeno en la monocapa. Así pues, estos resultados confirman el cambio de homogeneidad superficial de un haluro a otro y el que ocurre como consecuencia al tratamiento térmico. A su vez, la aplicación del método  $f$  de Gregg y la utilización de las representaciones de comparación viene a confirmar, más aun, esta secuencia de homogeneidad superficial.

6ª. - 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.

7ª. - Las técnicas de difracción de rayos X y de difracción de electrones han puesto de manifiesto lo certero de las deducciones realizadas de los procesos de adsorción de gases en el sentido de que han permitido comprobar el aumento del orden cristalino experimentado por los haluros como consecuencia de la sinterización producida por el tratamiento térmico en vacío.

## VII. - BIBLIOGRAFIA

## VII. - BIBLIOGRAFIA

- 1.- JOYNER, L.G. y EMMETT, P.H.; J. Am. Chem. Soc., 70, 2353(1948)
- 2.- HILL, T.L.; J. Chem. Phys., 15, 767 (1947)
- 3.- HALSEY, G.D.; J. Chem. Phys., 16, 931 (1948)
- 4.- POLLEY, M.H., CHAEFFER, W.D. y SMITH, W.R.; J. Phys. Chem. 57, 469 (1953)
- 5.- SINGLETON, J.H. y HALSEY, G.D.; J. Phys. Chem., 58, 330 (1954)
- 6.- AMBERG, C.H.; SPENCER, W.B. y BEEBE, R.A.; Can. J. Chem; 33, 305 (1955)
- 7.- SINGLETON, J.H. y HALSEY, G.D.; Canad. J. Chem., 33, 184 (1955)
- 8.- PRENZLOW, C.F. y HALSEY, G.D.; J. Phys. Chem. 61, 1158(1957)
- 9.- PIEROTTI, R.A. y HALSEY, G.D.; J. Phys. Chem., 63, 680(1959)
- 10.- PIEROTTI, R.A.; J. Phys. Chem., 66, 1810 (1962)
- 11.- ISIRIKYAN, A.A. y KISELEV, A.V.; J. Phys. Chem., 65, 601 (1961); 66, 210 (1962)
- 12.- DUVAL, X. y THOMY, A.; C.R. Acad. Sci. Paris, 259, 4007 (1964).
- 13.- THOMY, A.; Tesis 3<sup>er</sup> Ciclo, Facultad de Ciencias. Nancy (1959)
- 14.- REGNIER, J.; THOMY, A. y DUVAL, X.; J. Colloid Interface Sci., 70 106 (1979)

- 15.- PRENZLOW, C.F.; J. Colloid Interface Sci., 37, 849 (1971)
- 16.- LARHER, Y.; J. Chem.Soc. Faraday Trans. I, 70, 320 (1974)
- 17.- LARHER, Y.; Tesis Doctoral, Orsay (1970)
- 18.- LARHER, Y.; J. Phys. Chem., 72, 1842 (1968)
- 19.- LARHER, Y.; Le Vide, 139, 22 (1959)
- 20.- LARHER, Y.; J. Chim. Phys., 68, 796 (1971)
- 21.- MATECKI, M.; THOMY, A. y DIJVAL, X.; Surface Sci., 75, 142(1978)
- 22.- LARHER, Y.; J. Colloid Interface Sci., 37, 836 (1971)
- 23.- ROSS, S.; OLIVIER, J.P. y HINCHEN, J.J.; Advances in Chemistry Series, 33, 317 (1961)
- 24.- NARDON, Y.; Tesis Doctoral, Nancy (1972)
- 25.- NARDON, Y. y LARHER, Y.; Le Vide, 167, 209 (1973)
- 26.- LARHER, Y y HARANGER, D.; Surf. Sci., 39, 100 (1973)
- 27.- NARDON, Y. y LARHER, Y.; Surf.Sci., 42, 299 (1974)
- 28.- ENAULT, A. y LARHER, Y.; Surf.Sci., 62, 233 (1977)
- 29.- LOPEZ GONZALEZ, J.D.; CARPENTER, F.G. y DEITZ, V.R.; J.Phys. Chem., 65, 1112 (1961)

- 30.- LOPEZ GONZALEZ, J.D. y BAÑARES MUÑOZ, M.A.; An. Quim. 60B,  
793 (1964)
- 31.- LOPEZ GONZALEZ, J.D.; BAÑARES MUÑOZ, M.A. y RAMIREZ  
SAENZ, A.; Química e Industria, 16, 10 (1970)
- 32.- LOPEZ GONZALEZ, J.D. y BAÑARES MUÑOZ, M.A.; An. Quim., 60B,  
771 (1964)
- 33.- MORENO CASTILLA, C.; Tesis Doctoral. Universidad de Granada,  
Granada (1975)
- 34.- LOPEZ GONZALEZ, J.D.; RODRIGUEZ REINOSO, F. y MORENO  
CASTILLA, C.; An. Quim. 73, 497 (1977)
- 35.- LOPEZ GONZALEZ, J.D.; BAÑARES MUÑOZ, M.A. y RAMIREZ  
SAENZ, A.; Química e Industria, 17, 4 (1971)
- 36.- RAMIREZ SAENZ, A.; Tesis Doctoral, Universidad de Granada, Gra-  
nada (1969)
- 37.- DAVIS, B.V. y PIERCE, C.; J. Phys. Chem. 70, 1051 (1966)
- 38.- PIERCE, C.; J. Phys. Chem., 72, 1955 (1968)
- 39.- PIERCE, C.; J. Phys. Chem., 73, 813 (1969)
- 40.- PUTNAM, F.A. y FORT, T.; J. Phys. Chem., 79, 5 (1975)
- 41.- LOPEZ GONZALEZ, J.D.; 3<sup>ra</sup> Reunión Internacional sobre reactivi-  
dad de sólidos, Madrid (1956)

- 42.-- GREGG, S.J. y SING, K.S.W.; "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London (1967)
- 43.-- LINARES SOLANO, A.; Tesis Doctoral, Universidad de Granada, Granada (1974)
- 44.-- LOPEZ GONZALEZ, J.D.; BAREA CUESTA, E. y BAÑARES MUÑOZ, M.A.; An.Quim. 64B, 699 (1968)
- 45.-- ADAMS, D.M.; "Inorganic Solids", John Wiley and Sons, New York (1974)
- 46.-- HANNAY, N.B. y SMYTH, C.P.; J. Am. Chem. Soc., 68, 171 (1946)
- 47.-- WELLS, A.F.; "Structural Inorganic Chemistry", Clarendon Press, Oxford (1975)
- 48.-- BLOSS, F.D.; "Crystallography and Crystal Chemistry", Holt, Rinehart and Winston, Inc. New York (1971)
- 49.-- BAILAR, J.C.; EMELEUS, H.J.; NYHOLM, R. y TROTMAN-DICKENSON, A.F.; "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon Press, New York (1973)
- 50.-- CROWELL, A.D. y YOUNG, D.M.; Trans. Faraday Soc., 49, 1080 (1953)
- 51.-- PACE, E.L.; J. Chem. Phys., 27, 1341 (1957)
- 52.-- THOMY, A. y DUVAL, X.; J. Chim. Phys. Physicochim. Biol., 67, 1101 (1970)

- 53.- ZURITA HERRERA, L.; Tesis Doctoral, Universidad de Granada, Granada (1976)
- 54.- FRANKLIN, R.E.; Trans. Faraday Soc., 45, 274 (1949)
- 55.- LASON, M.; CZUCHAJOWSKI, L. y ZYLA, M.; Fuel, 39, 366(1960)
- 56.- BAREA CUESTA, E.; Tesis Doctoral, Universidad de Granada, Granada (1966)
- 57.- DE BOER, J.H.; "The Structure and Properties of Porous Solids", 189, Butterworth, London (1958)
- 58.- WIGGS, P.R.C.; "The Structure and Properties of Porous Solids"; 183, Butterworth, London (1958)
- 59.- FRIPIAT, J.; CAUSSIDON, J. y JELLY, A.; "Chimie Physique des Phenomenes de Surface", Masson y Cia., Paris (1971)
- 60.- WASHBURN, E.W.; Proc. National Acad. Sci., 7, 115 (1959)
- 61.- BLAS, L.; "Agenda del Químico", 3ª Ed. Aguilar, Madrid (1963)
- 62.- N.B.S. Technical News Bulletin, octubre (1963)
- 63.- Dato suministrado por el Observatorio Meteorológico de la Universidad de Granada.
- 64.- KISTAMAKER; Physica, 11, 270 (1945)
- 65.- CAWOOD y PATTERSON; Trans. Faraday Soc., 29, 514 (1933)

- 66.- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H. y TELLER, E.; J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938)
- 67.- LOEBESTEIN, W.V. y DEITZ, V.R.; J. Res. Natl. Bur. Stand, 46, 51 (1951)
- 68.- GARDEN, KINGTON y LIANG; trans. Faraday Soc. 51, 1558 (1958)
- 69.- CULLITY, B.D.; "Elements of X-Ray Diffraction", 2<sup>a</sup> Ed., Wesley Pub. Co., London (1959)
- 70.- McCLELLAN, A.L. y HARNSBERGER, H.F.; J. Colloid Interface Sci., 23, 577 (1967)
- 71.- BRUNAUER, S.; "The adsorption of gases and vapours", Princenton University Press, Princenton (1945)
- 72.- YOUNG, D.M. y CROWELL, A.D.; "Physical adsorption of gases", Butterworths, London (1962)
- 73.- FLOOD, E.A.; "The Solid-Gas Interface", Marcel Dekker, Inc. New York (1967)
- 74.- EMMETT, P.H. y BRUNAUER, S.; J. Am. Chem. Soc., 59, 1553 (1937)
- 75.- DUBININ, M.M.; Chemistry and Physics of Carbon (Edited by P.L. Ealken, Jr.), Vol. 2, Edward Arnold, London (1966)
- 76.- LIPPENS, B.C. y DE BOER, J.H.; J. Catal., 4, 319 (1965)
- 77.- DE BOER, J.H.; LINSEN, B.G.; VAN DER PLAS, Th. y ZONDERVAN G. J.; J. Catal. 4, 649 (1965)

- 78.- SHULL, C.G.; J. Am. Chem. Soc., 70, 1405 (1948)
- 79.- CRANSTON, R.W. e INKLEY, F.A.; Advan. Catal., 9, 143 (1957)
- 80.- PIERCE, C.; J. Phys. Chem., 63, 1077 (1959)
- 81.- LIPPENS, B.C.; LINSEN, B.G. y DE BOER, J.H.; J. Catal., 3,  
32 (1964)
- 82.- PIERCE, C.; J. Phys. Chem., 72, 3673 (1968)
- 83.- LAMOND, T.G. y PRICE, C.G.; J. Colloid Interface Sci., 31, 104  
(1969)
- 84.- BHAMBHANI, M.R.; CUTTING, P.A.; SING, K.S.W. y TURK, D.G.;  
J. Colloid Interface Sci., 38, 109 (1972)
- 85.- MIKHAIL, R.S.; BRUNAUER, S. y BODOR, E.E.; J. Colloid Interface  
Sci., 26, 45 (1968)
- 86.- BRUNAUER, S.; "Surface Area Determination", (D.H. Everett and R.H.  
Ottewill, Eds.) pag. 63, Butterworths, London (1970)
- 87.- PARFITT, G.D.; SING, K.S.W. y URWIN, D.; J. Colloid Interface Sci.  
53, 187 (1975)
- 88.- SING, K.S.W.; Chem. Ind., 1520 (1968)
- 89.- SING, K.S.W.; Surface Area Determination, (D.H. Everett and R.H.  
Ottewill, Eds.) P. 25, Butterworths, London (1970)
- 90.- FRENKEL, J.; "Kinetic Theory of Liquids". Clarendon Press, Oxford  
(1946)

- 91.- HALSEY, G.D.; J. Am. Chem. Soc., 73, 2693 (1951)
- 92.- HILL, T.L.; J. Chem. Phys., 17, 668 (1949)
- 93.- HILL, T.L.; Advan. Catal., 4, 211 (1952)
- 94.- POLANYI, M.; Verh. dtsh. Physic Ges., 16, 1012 (1914)
- 95.- HILL, T.L.; J. Chem. Phys., 18, 246 (1950)
- 96.- EVERETT, D.H.; Trans. Faraday Soc., 46, 453 (1950)
- 97.- HILL, T.L.; Advan. Catal., 4, 212 (1959)
- 98.- EVERETT, D.H.; Trans. Faraday Soc., 46, 942 (1950)
- 99.- WHEELER, A.; Communications aux Catalysis Simposia, Gibson  
Island, A.A.A.S., Junio (1946)
- 100.- OULTON, T.D.; J. Phys. Coll. Chem., 52, 1296 (1948)
- 101.- BRUNAUER, S.; DEMING, L.S.; DEMING, W.S. y TELLER, E.;  
J. Am. Chem. Soc. 62, 1723 (1940)
- 102.- DE BOER, J.H. y LIPPENS, B.C.; J. Catal., 3, 38 (1964)
- 103.- GREGG, S. J.; "The Surface Chemistry of Solids", Chapman and Hall  
Ltd., London (1965)
- 104.- DUBININ, M.M. y RADUSHKEVICH, L.V.; Proc. Acad. Sci. U.S.S.R.  
55, 331 (1947)

- 105.- GONZALEZ VILCHEZ, P.; Tesina de Licenciatura, Universidad de Granada, Granada (1978)
- 106.- MARTINEZ VILCHEZ, F.; Tesis Doctoral, Universidad de Granada. Granada (1978)
- 107.- SALINAS MARTINEZ DE LECEA, C.; Tesis Doctoral, Universidad de Granada, Granada (1979)
- 108.- PIERCE, C.; J. Phys. Chem. 57, 149 (1953)
- 109.- MIEVILLE, R.L.; J. Coll. Interface Sci., 41, 37 (1972)
- 110.- BAKER, F.S. y SING, K.S.W.; J. Colloid Interface Sci., 55, 605 (1976)
- 111.- MATIJEVIC, E.; "Surface and Colloid Science", Vol. 9, John Wiley and Sons, New York (1976)
- 112.- GREGG, S. J.; J. Chem. Soc. Chem. Commun, 699 (1975)
- 113.- LEMCOFF, N.O. y SING, K.S.W.; J. Coll. Interface Sci., 61, 227 (1977)
- 114.- PIERCE, C. y EWING, B.; J. Phys. Chem., 71, 3408 (1967)
- 115.- PIERCE, C.; J. Phys. Chem., 62, 1076 (1958)
- 116.- BOYD, G.E. y LIVINGSTON, H.K.; J. Am. Chem. Soc., 64, 2383 (1942)
- 117.- JURA, G. y HARKINS, W.D.; J. Am. Chem. Soc., 66, 1356 (1944)

118. - ZETTLEMOYER, A.C.; J. Colloid Interface Sci., 28, 343 (1968)
119. - PRENZLOW, C.F.; BEARD, H.R. y BRUNDAGE, R.S.; J. Phys. Chem., 73, 969 (1969)
120. - BROWN, C.E. y HALL, P.G.; Trans. Faraday Soc., 67, 3558(1971)
121. - MATHER, R. y SING, K.S.W.; J. Colloid Interface Sci., 60, 60(1977)
122. - PIERCE, C. y EWING, B.; J. Phys. Chem. 68, 2562 (1964)
123. - PIERCE, C. y EWING, B.; J. Am. Chem. Soc. 84, 4070 (1962)
124. - MCOI, J.; PIERCE, C. y SMITH, R.N.; J. Phys. Chem. 57, 657(1953)
125. - HILL, T.L.; Trans. Faraday Soc., 47, 376 (1951)
126. - HANDBOOK of Chemistry and Physics; 53<sup>a</sup> Ed., The Chemical Rubber Co. (1973)
127. - INDEX Inorganic to the Powder Diffraction File; Pub. by the Joint Committee on Powder Diffraction (1970).