



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE QUÍMICA**

**UNA REVISIÓN DE TEMAS DE QUÍMICA DE SUPERFICIES Y ADSORCIÓN PARA LA  
CATÁLISIS HETEROGÉNEA**

**TESIS  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**Francisco Rafael Avalos Trujillo**



**CIUDAD DE MÉXICO**

**2017**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE: Profesor: Q. Benjamín Ruíz Loyola**

**VOCAL: Profesor: Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva**

**SECRETARIO: Profesor: I.Q. Susana Diana Peralta Miranda**

**1er. SUPLENTE: Profesor: Dr. Abel Moreno Cárcamo**

**2° SUPLENTE: Profesor: M. en Q. Hugo Ortiz Moreno**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ASESOR DEL TEMA: I.Q. SUSANA DIANA PERALTA MIRANDA**

---

**SUSTENTANTE: FRANCISCO RAFAEL AVALOS TRUJILLO**

---

# Contenido

1	Introducción .....	vii
1.1	Resumen .....	vii
1.2	Objetivo .....	ix
1.3	Fundamentos teóricos .....	x
1	Superficies .....	1
1.1	Notación de estructura cristalina. Índices de Miller .....	1
1.1.1	Sistema hexagonal, notación de Miller-Bravais.....	2
1.1.2	Notación de superficies escalonadas y altos índices de Miller .....	3
1.2	Estructura de las superficies .....	6
1.2.1	Estructura cúbica simple (simple cubic structure) .....	7
1.2.2	Estructura cúbica centrada en el cuerpo (body-centered cubic structure, bcc).....	8
1.2.3	Estructura cúbica centrada en las caras (face-centered cubic structure, fcc).....	10
1.2.4	Estructura hexagonal compacta (hexagonal close-packed structure, hcp).....	12
1.3	Defectos estructurales de las superficies.....	13
1.3.1	Relajamiento y reconstrucción superficial .....	14
1.3.2	Defectos superficiales.....	18
2.	Adsorción.....	24
2.1	Potenciales de Lennard-Jones.....	25
2.2	Tipos de adsorción .....	26
2.2.1	Adsorción física .....	27
2.2.2	Adsorción química.....	38
2.2.3	Tiempo de adsorción.....	50

2.3	Desorción Térmica .....	50
2.4	Isotermas de adsorción.....	52
2.4.1	Isoterma de Langmuir.....	53
2.4.2	Teoría de BET .....	56
2.4.3	Isotermas de adsorción como técnicas analíticas en catálisis .....	64
3.	Conclusiones .....	68
4.	Bibliografía.....	70

## Lista de abreviaciones

$a$	Vector coplanar.
$c$	Vector perpendicular.
$h, k, l$	Índice de Miller.
$X$	Especie química.
$\varphi^\circ$	Ángulo de rotación de la superestructura.
$\Phi$	Potencial.
$\Phi_A$	Potencial atractivo.
$\Phi_R$	Energías de repulsión.
$r_{BS}$	Distancia del centro del adsorbtivo al centro del átomo en la superficie.
$\bar{E}_i$	Energía cinética.
$m_g$	Masa de la molécula en fase gas.
$V_i$	Velocidad de la molécula.
$\alpha_E$	Coefficiente de acomodación de energía.
$\alpha_T$	Coefficiente de energía traslacional.
$\phi_i$	Ángulo de impacto a la superficie.
$m_s$	Masa del átomo de la superficie.
$E$	Energía.
$w$	Profundidad del pozo de potencial.
$P_{cap}$	Probabilidad de captura.
$b$	Parámetro de impacto.
$r_s$	Radio del átomo de la superficie.
$\theta$	Cobertura de la superficie.

$r_a$	Rapidez de adsorción.
$S(\theta)$	Función de probabilidad de adherencia.
$F$	Flux de las moléculas incidentes en la superficie.
$p$	Presión parcial.
$k_B$	Constante de Boltzmann.
$T$	Temperatura.
$N$	Número de moléculas adsorbidas.
$N_m$	Número de moléculas en una monocapa.
$W$	Peso del adsorbato.
$W_m$	Peso de la monocapa.
$f(\theta)$	Función dependiente de la cobertura.
$k$	Constante de adsorción.
$k_d$	Constante de desorción.
$\tau$	Tiempo de residencia.
$n$	Cantidad de gas adsorbido.
$\vartheta$	Concentración de moléculas en la superficie.
$F_e$	Factor estequiométrico.
$N_s$	Número de átomos presentes en la superficie.
$N_t$	Número de átomos totales en el catalizador.
$D$	Dispersión.
$A$	Área total.
$N_A$	Número de Avogadro.
$AT$	Área total transversal.



# 1 Introducción

## 1.1 Resumen

El arreglo de una superficie se puede describir a partir del arreglo de los átomos que conforman el sólido sobre el cual se soporta la superficie y el plano cristalográfico en que se encuentra la superficie. El arreglo de los átomos en un sólido se conoce a partir de la estructura del sólido, entre las estructuras más comunes destacan la estructura cúbica centrada en el cuerpo; la estructura cúbica centrada en las caras y la estructura hexagonal compacta. La orientación de la superficie se describe por medio de los índices de Miller. Conociendo el arreglo de la superficie se puede aproximar la reactividad de la misma para las reacciones estructuralmente de catálisis heterogénea.

Las superficies poseen defectos, los cuales se generan a partir de desalineamientos en el interior del sólido. Estos defectos generan sitios superficiales con menor coordinación y por tanto mayor energía, dichos sitios altamente energéticos favorecen el proceso de la adsorción.

El fenómeno de adsorción se presenta como una forma de disminuir el exceso de energía presente en la superficie. El proceso de adsorción se rige por la transferencia de energía de la molécula a la superficie. Se observan tres tipos de adsorción: adsorción física, adsorción química molecular y adsorción química disociativa. La adsorción física surge de las interacciones electrostáticas entre la superficie y la molécula en fase gas, la adsorción física puede servir como precursor para la adsorción química. En la adsorción química se tiene un enlace entre la superficie y la molécula adsorbida. La adsorción química sirve como precursor de la catálisis heterogénea, a través de la adsorción química se desestabilizan los enlaces del reactivo. La adsorción química puede subdividirse en adsorción disociativa; se rompen enlaces en la molécula, y adsorción molecular; la molécula se mantiene intacta en el proceso de adsorción.

La cantidad adsorbida de un gas por un sólido determinado puede expresarse como función de la temperatura y presión. Graficando la cantidad adsorbida a temperatura constante, se obtienen isotermas de adsorción. Las isotermas de adsorción son utilizadas como técnicas de análisis de catalizadores soportados. A partir de ellas se puede obtener el área total y área activa de un catalizador soportado.

## **1.2Objetivo**

En este trabajo se recopilan temas de química de superficies y adsorción pertinentes a la catálisis heterogénea. Se han elegido superficies de sólidos metálicos por la simpleza de su estructura, pues se conforman de un solo tipo de átomos.

La composición química y estructura de la superficie tiene un papel fundamental en la catálisis heterogénea. Determina la actividad y la rapidez de adsorción que tendrá el catalizador [5].

Los temas desarrollados son estructura de superficies y adsorción. Este trabajo pretende servir de introducción a los temas de química de superficies.

En el primer apartado se desarrollan los temas de índices de Miller para notación de planos cristalográficos, estructuras cúbicas y hexagonales, fenómenos de relajamiento y reconstrucción superficial y defectos de red.

En el segundo capítulo, se tratan los temas de adsorción considerados son los tipos de adsorción, cinética de adsorción, isothermas de adsorción.

### **1.3 Fundamentos teóricos**

Para el estudio de la catálisis resulta conveniente distinguir dos ramas de catálisis: catálisis homogénea y catálisis heterogénea. En el primer tipo de catálisis, el catalizador comparte la misma fase que los reactivos. Mientras que, en el segundo tipo, el catalizador se encuentra en una fase distinta a los reactivos; principalmente se tiene un catalizador en fase sólida y los reactivos en fase líquida o gaseosa [25]. En la industria se ha favorecido la catálisis heterogénea debido a la facilidad de separación de los productos y el catalizador hacen más rentable la operación [19].

En catálisis heterogénea la reacción se llevará a cabo en la interfase entre el catalizador y la fase menos densa [34]. Si el catalizador se encuentra en fase sólida, la reacción se llevará a cabo en la superficie del mismo. Comúnmente se utilizan como catalizadores sólidos metales, óxidos de metales, sulfatos de metal y zeolitas [10].

Para la catálisis heterogénea, se requiere que al menos un reactivo sea adsorbido químicamente en la superficie. La formación del enlace químico con la superficie debilita los enlaces de la molécula y estabilizan al intermediario de la reacción [5]. La interacción entre la superficie catalítica y los reactivos se deben regir por el principio de Sabatier, el cual determina que se requiere una interacción especial entre la superficie catalítica y el reactivo. Si la fuerza del enlace es demasiado fuerte, la superficie del catalizador será cubierta por los reactivos y la especie adsorbida no podrá reaccionar. Por el contrario, la interacción es débil, la adsorción será el paso limitante de la reacción [19]. La fuerza del enlace químico y la activación de la molécula reaccionante dependerán de la naturaleza química de la superficie [10]. Para catalizadores metálicos, el balance de la fuerza de interacción se tiene comúnmente en los átomos metálicos del grupo VIII [30].

En las reacciones heterogéneas, únicamente los átomos ubicados en la superficie del catalizador estarán disponibles para la formación de enlaces con los reactivos [31]. Con el fin de aumentar el área superficial del catalizador y compensar la falta

de estabilidad térmica de metales y óxidos de metal [5], se dispersa el catalizador en un soporte térmicamente estable e inactivo en la reacción a catalizar. Al dispersar el catalizador, se tendrán cristales de diversos tamaños y facetas de cristal en el soporte, mostrado en la figura 1.

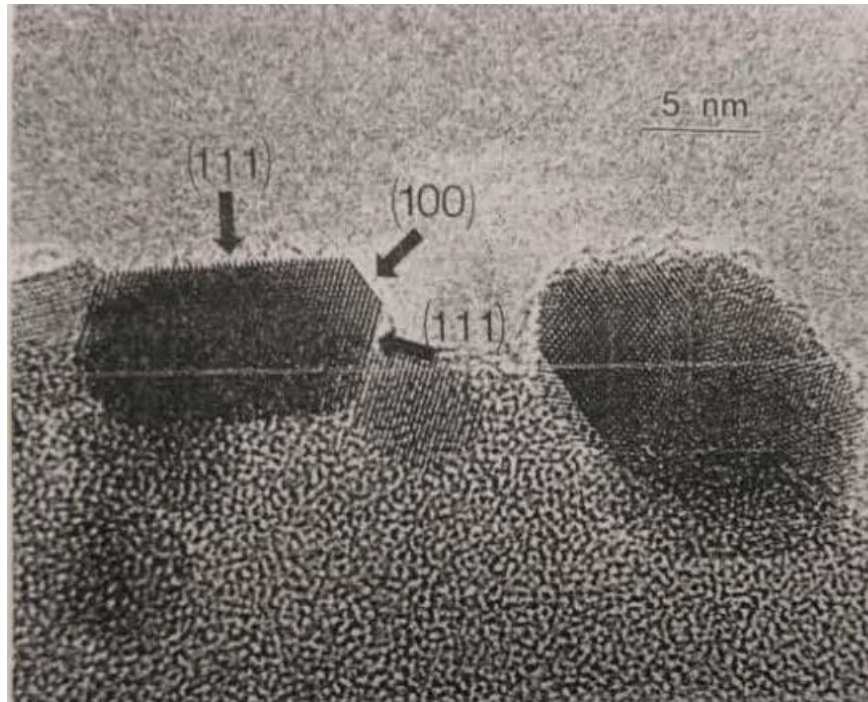
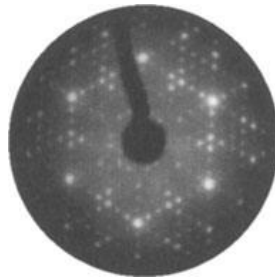
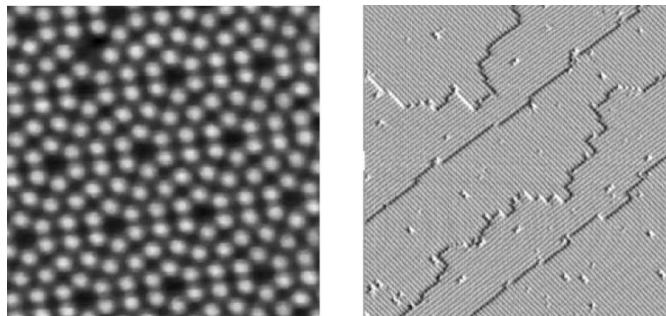


Figura 1: Micrografía de electrón de un catalizador metálico soportado [12].

Debido a que la superficie del catalizador tiene un papel fundamental en la catálisis heterogénea, resulta conveniente realizar estudios a la estructura de la superficie. Con estudios como difracción de electrón de baja energía o LEED por sus siglas en inglés se puede conocer la estructura de la superficie, microscopio de efecto túnel se conoce la topología de la superficie [21]. En la figura 2 y 3 se muestran ejemplos de imágenes obtenidas con difracción de electrón de baja energía y un microscopio de efecto túnel.



*Figura 2: Patrón de difracción de electrón de baja energía de una superficie [23].*



*Figura 3: Imágenes de superficies obtenidas con microscopio de efecto túnel [17].*

Los catalizadores soportados se caracterizan por medio de técnicas de adsorción. El área total disponible se caracteriza por adsorción física, el área activa del catalizador; donde puede llevarse a cabo la reacción se obtiene a partir de técnicas de adsorción química [10, 40].

Para conocer la actividad de un catalizador de un material específico, se mide la frecuencia de cambio; rapidez con la que se convierten los reactivos en productos. Las pruebas de frecuencia de cambio se realizan en monocristales [4], los cuales exhiben un único plano cristalino (single crystals), usualmente se utilizan superficies con bajo índice como los planos (100), (110) y (111).

En las pruebas de actividad se distinguen dos tipos de reacciones: las reacciones estructuralmente sensibles y reacciones estructuralmente insensibles. En las reacciones estructuralmente sensibles, se aprecia un cambio de actividad dependiendo la estructura de la superficie. En cambio, en las reacciones

estructuralmente insensibles, se tiene un cambio de actividad mínimo con las variaciones de la estructura de la superficie [5].

# 1 Superficies

La estructura de la superficie juega un papel importante en la actividad de un catalizador, determina la coordinación y el número de átomos disponibles. La estructura de las superficies se relaciona con la estructura del sólido que la soporta.

Los sólidos pueden clasificarse de acuerdo con la estructura que poseen; el arreglo de periódico de los átomos o moléculas que lo conforman. Para describir una superficie, se requiere detallar la configuración que posee el sólido que la soporta, así como la dirección del plano cristalográfico en el que se encuentra. A continuación, se detallará la notación utilizada para describir planos cristalográficos y las estructuras superficiales encontradas en sólidos catalizadores.

## 1.1 Notación de estructura cristalina. Índices de Miller

La notación de Miller se utiliza para describir planos cristalinos y estructuras de superficies. La notación de Miller para planos cuadrados se determina de la siguiente manera [33]:

1. Identificar los puntos en los cuales se intersectan los ejes  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . La intersección se mide como división o múltiplo de los parámetros de la red.
2. Tomar los recíprocos de la intersección. En caso de que el plano no intersecte un eje, se considera la intersección en el infinito.
3. Eliminar fracciones. De acuerdo con la Ley de Índices Racionales [13], los índices se busca tener únicamente números enteros, multiplicando los índices por su mínimo común múltiplo.
4. Poner los números resultantes entre paréntesis. Los números negativos se escriben con una barra horizontal encima.

En dado caso el que un plano intersecte al origen, se establece un nuevo origen de forma arbitraria. Sin embargo, si se quiere comparar los índices de Miller de los planos de una celda unitaria, el origen debe ser el mismo para todos los planos. Para este caso particular, resulta más conveniente mover el plano.



Para referirse a un plano, se encierran los índices entre paréntesis ( $\phantom{x}$ ), en caso de ser una familia de planos se utilizan los corchetes  $\{\phantom{x}\}$ .

Se tienen índices de Miller de importancia para estructuras de sólidos, conocidos como superficies de bajo índice; se les conoce de esta manera debido a que los índices poseen valores de 0 ó 1. Para el sistema cúbico los planos de índices bajos son (100), (110) y (111). En la figura 4 se muestran los planos de bajo índice de Miller (100), (110) y (111).

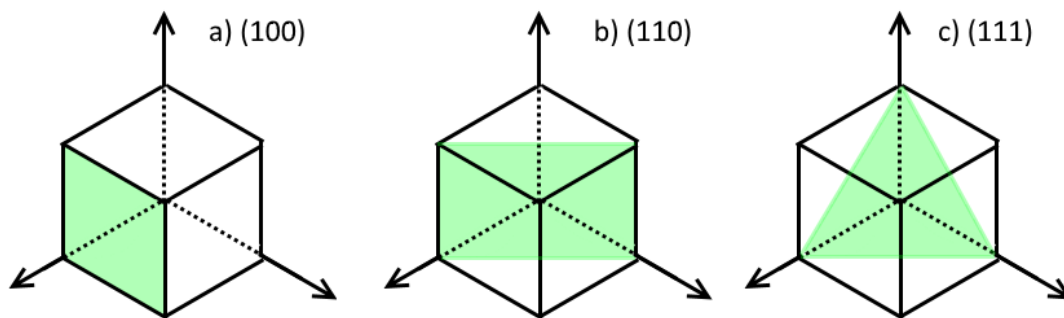


Figura 4: Diagrama de los planos de bajo índice de Miller: a) plano (100), b) plano (110) y c) plano (111).

### 1.1.1 Sistema hexagonal, notación de Miller-Bravais

En el sistema hexagonal se tienen cuatro vectores:  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  y  $c$  ilustrados en la figura 5. Los vectores  $a$  son vectores coplanares, separados  $120^\circ$ . El vector  $c$  es perpendicular a los vectores  $a$ . Para describir la notación de una celda se usa la notación  $(h k i l)$ , llamada notación de Miller-Bravais [33]. Se usa el mismo procedimiento que en la notación cúbica para identificar los valores de los cuatro índices.

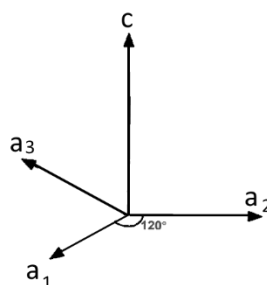


Figura 5: vectores del sistema hexagonal.

El valor de la intersección de  $a_3$  puede obtenerse a partir de los valores de intersección de los vectores  $a_1$  y  $a_2$ . De esta forma el valor del índice  $i$  depende de los índices  $h$  y  $k$  de la forma:

$$h + k = -i \tag{Ec. 1}$$

Con la expresión anterior se puede convertir una notación de Miller-Bravais de cuatro índices a una notación de Miller de tres índices.

En la figura 6 se ilustran los planos de bajo índice (0001), (1010) y (1011).

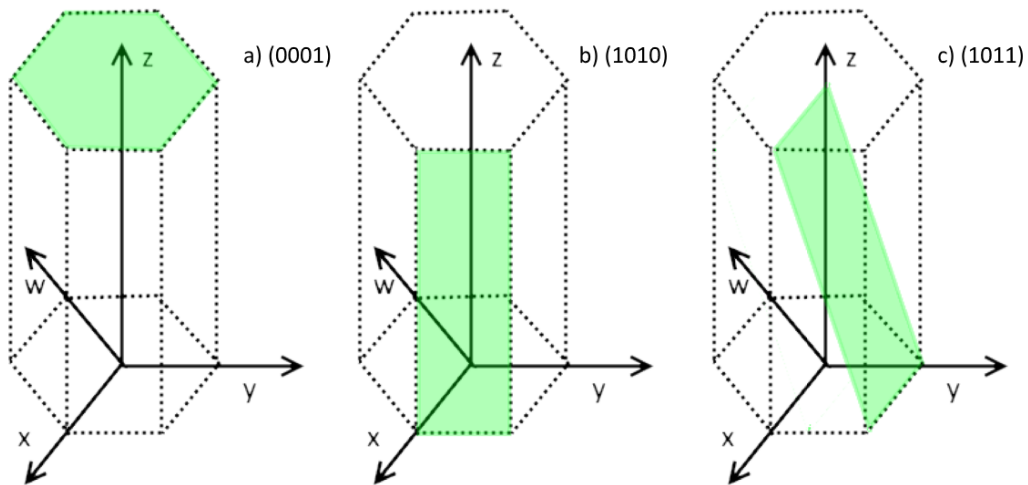


Figura 6: Diagrama de los planos de bajo índice de Miller en sistema hexagonal: a) plano (0001), b) plano (1010) y c) plano (1011).

### 1.1.2 Notación de superficies escalonadas y altos índices de Miller

Al cortar un plano en dirección de un alto índice de Miller se obtiene una superficie escalonada. Una superficie escalonada posee un plano de átomos conocido como terraza y eventualmente un nuevo plano se coloca encima del plano anterior, formando un patrón escalonado [21], en estos escalones puede haber pliegues [31]. En la figura 7 se muestra un diagrama de una superficie escalonada.

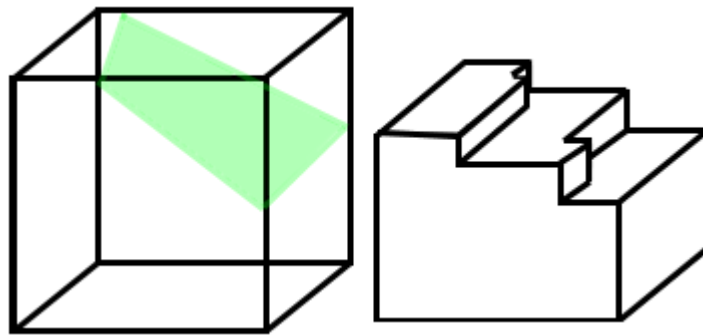


Figura 7: Corte en dirección de un alto índice para crear una superficie escalonada.

La superficie escalonada puede describirse como una superficie girada por un ángulo  $\phi$  con respecto a una superficie de bajo índice [23], mostrado en la figura 8. Definiendo la superficie de bajo índice como el plano P y la superficie de alto índice como la superficie como el plano P', el plano P' puede expresarse en función de tres parámetros: ángulo de inclinación ( $\phi$ ), acimut de inclinación y zona de inclinación. La zona de inclinación especifica el eje alrededor del cual se rotará a partir de un plano basal de bajo índice de Miller, el acimut de inclinación especifica la dirección de rotación.

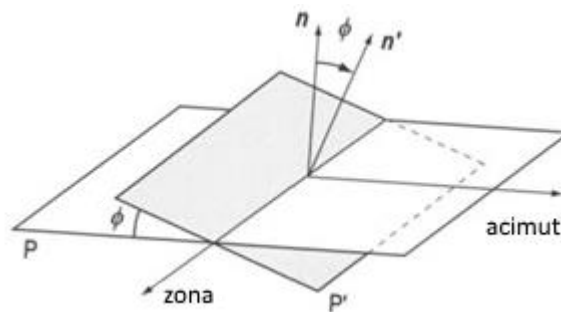


Figura 8: Diagrama de un plano de alto índice de Miller [27].

A pesar de que estas superficies pueden ser designadas por un índice de Miller, la notación de índices no indica la geometría estructural de la superficie. Para describir la geometría de las superficies escalonadas, se utiliza la notación de Lang, Joyner y 31 de la forma  $n(h_t k_t l_t) \times (h_s k_s l_s)$  [31, 23]. Siendo  $(h_t k_t l_t)$  los índices

de Miller del plano de la terraza y  $(h_s k_s l_s)$  los índices de Miller del plano del escalón,  $n$  se designa por el ancho en número de átomos del escalón.

#### 1.1.1.1. Notación de Miller para estructuras superficiales

Se tiene una estructura superficial si en la superficie se tiene una celda unitaria que difiere de la celda encontrada en el cuerpo del sólido [2, 17].

Se utiliza la notación de Wood para describir la estructura superficial en términos de la celda unitaria del cuerpo del sólido. La notación de Wood especifica la proporción de las longitudes de los vectores básicos de traslación de la estructura y del plano del sustrato subyacente [23]. Para utilizar la notación de Wood, el arreglo de la estructura superficial debe poseer semejanza con el plano subyacente [21].

Para determinar la notación de Wood de una estructura superficial, primero se especifica el plano cristalográfico de la especie química de la forma  $X(h l k)$ . Se tiene una rotación de la celda unitaria de la superestructura con respecto al del plano subyacente cuando en una superficie de sustrato se forma una superestructura con los vectores básicos de traslación [23]:

$$|\mathbf{a}_s| = m|\mathbf{a}|, |\mathbf{b}_s| = n|\mathbf{b}|$$

Por convención, el vector más chico será el vector  $\mathbf{a}$  [21]. Con un ángulo de rotación  $\varphi^\circ$ , la estructura superficial se especifica de la siguiente manera:

$$X(hkl) m \times n - \varphi^\circ$$

En caso de que la celda unitaria de la estructura se encuentre alineada con los ejes de la celda unitaria del sustrato, teniendo un ángulo  $\varphi^\circ = 0$  no es necesario especificar el ángulo. En caso de la celda unitaria de la superestructura sea primitiva (sea la celda unitaria de menor área) o esté centrada (tenga una especie química en el centro de la celda), se añade la letra "p" o "c" de la forma  $c(m \times n)$

[17]. Si fuese la reestructura inducida por un adsorbato se especifica el símbolo químico al final de la notación [31]. En la figura 9 se ilustran varios ejemplos de la notación de Wood para estructuras superficiales.

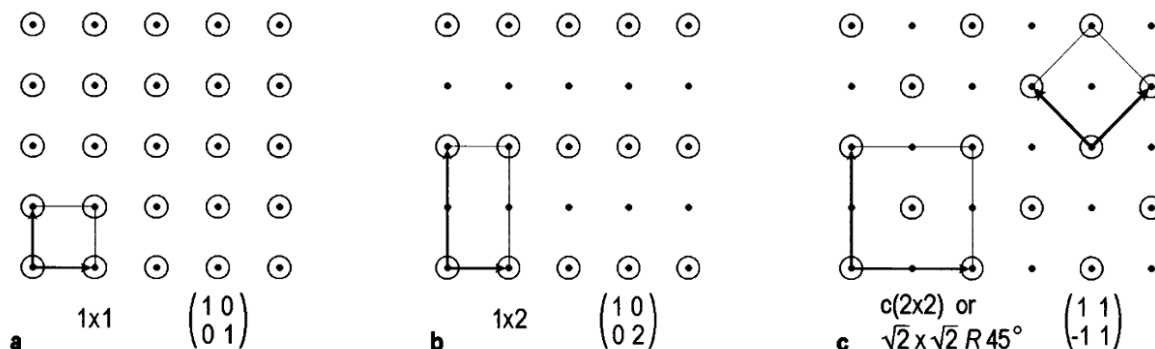


Figura 9: Notación de Wood para distintos tipos de red. Los círculos representan la estructura superficial, los puntos la red del plano subyacente. [23]

## 1.2 Estructura de las superficies

La estructura de la superficie de un sólido metálico se relaciona con la estructura del cuerpo del sólido [5]. La estructura se define por el arreglo que tienen las especies químicas que lo conforman (átomos, moléculas o iones). El sólido se puede conformar de capas en uno de dos arreglos posibles; hexagonal o cuadrado [8], estos arreglos se ilustran en la figura 10.

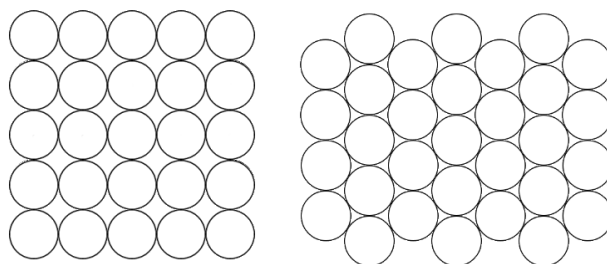


Figura 10: Diagrama de arreglo de capas cuadradas y hexagonales.

Las estructuras se construyen a partir de la superposición de capas en los arreglos cuadrados o hexagonales. A partir del arreglo cuadrado se puede crear las estructuras cúbicas simple y centrada en el cuerpo, mientras que con el arreglo

hexagonal se crean la estructura cúbica centrada en las caras y la estructura hexagonal compacta, en la figura 11 se ilustran las estructuras antes mencionadas.

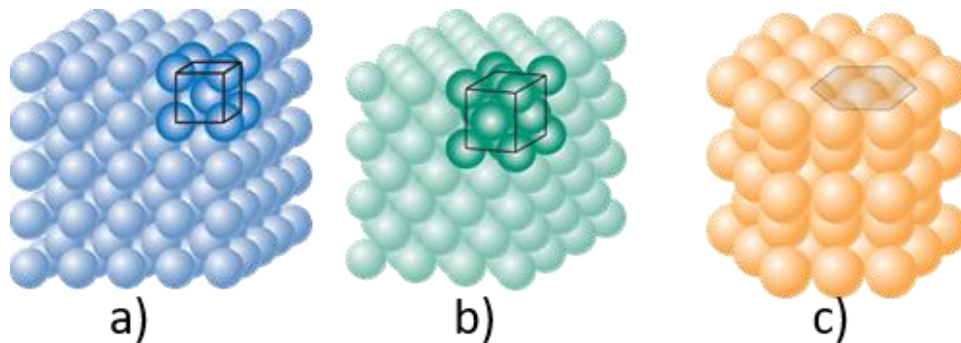


Figura 11: Diagrama de las estructuras: a) cúbica centrada en el cuerpo, b) cúbica centrada en las caras, c) hexagonal compacto [7].

### 1.2.1 Estructura cúbica simple (simple cubic structure)

A pesar de que el arreglo cúbico simple se presenta únicamente en el  $\alpha$ -polonio [33], se mencionará brevemente para ejemplificar varios conceptos de estructuras metálicas.

En la estructura cúbica simple se tiene una superposición de capas en arreglo cuadrado. En este arreglo, los centros de las esferas en cada capa se encuentran alineados perfectamente. En la figura 12 se muestra un diagrama de este tipo de estructura.

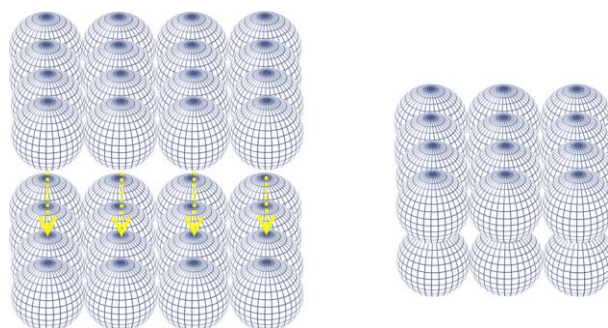


Figura 12: Diagrama de una estructura cúbica simple.

Introduciendo el concepto de número de coordinación, el cual se define como el número de vecinos adyacentes [7], a mayor número de coordinación mayor será

la densidad del empaquetamiento. Para el arreglo cúbico simple, el número de coordinación es seis; cuatro vecinos en el mismo plano, uno en el plano inferior y otro en el plano superior.

La estructura metálica del seno del sólido puede definirse a partir de un patrón que se repite a lo largo de la estructura. A este patrón se le conoce como celda unitaria [11]. A partir de la celda unitaria se puede describir la geometría de la estructura. En la figura 16 a) se muestra la celda unitaria de la estructura cúbica simple.

### 1.2.2 Estructura cúbica centrada en el cuerpo (body-centered cubic structure, bcc)

La estructura cúbica centrada en el cuerpo a diferencia del arreglo cúbico simple presenta un espaciamiento en las esferas del arreglo cúbico que lo conforma, en la figura 13 se muestran los diagramas del arreglo cúbico de ambas estructuras.

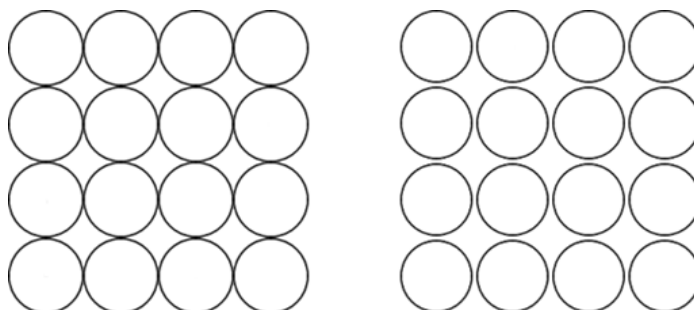
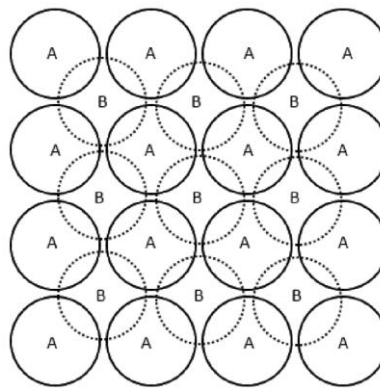


Figura 13: Diagrama del arreglo cuadrado de la estructura cúbica simple y centrada en el cuerpo.

La construcción de la estructura cúbica centrada en el cuerpo se ilustra en la figura 14. Denominando la primera capa como la capa "A", la segunda capa se colocará en el espacio vacío entre cuatro esferas. Designando a la segunda capa como la capa "B", la estructura cúbica centrada en el cuerpo tendrá un patrón ABAB...



*Figura 14: Arreglo de capas para la estructura cúbica centrada en el cuerpo. Los círculos punteados se encuentran en la segunda capa.*

El número de coordinación para este arreglo es de 8 [22, 26], 4 vecinos en el plano superior e inferior. El arreglo posee un empaquetamiento más denso que la estructura cúbica simple, sin embargo, es menos denso que las estructuras cúbicas centrada en las caras y hexagonales de empaquetamiento denso [7]. En la figura 16 b) se muestra la celda unitaria de la estructura cúbica centrada en el cuerpo. Los metales catalíticos tungsteno (W), Molibdeno (Mo) y Hierro (Fe) muestran esta configuración [17].

En la figura 15 se muestran los planos de bajo índice de Miller (100), (110) y (111). En los tres planos se muestra una baja coordinación en las especies químicas presentes en las caras, en el caso del plano (111) se presentan expuestos tres capas. A estructuras que presentan baja coordinación se les conoce como superficies abiertas [31].



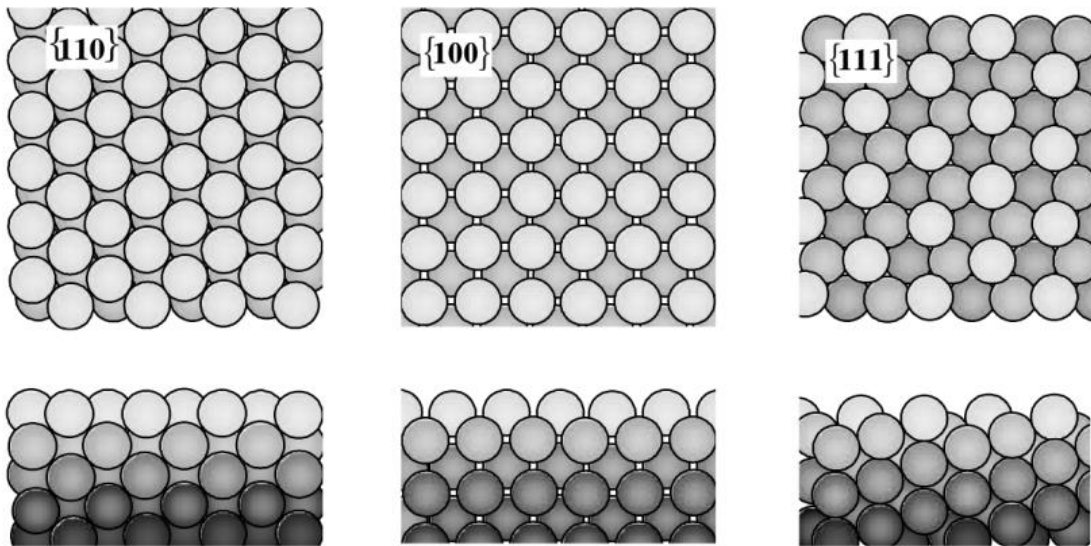


Figura 15: Diagramas de las caras:  $(110)$ ,  $(100)$  y  $(111)$  de una estructura cúbica centrada en el cuerpo [17].

El hierro metálico; utilizado para el proceso de síntesis de amoníaco, presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo [26]. La reacción de síntesis de amoníaco es estructuralmente sensible, favoreciendo superficies abiertas, para el proceso de síntesis la superficie  $(111)$  presenta el mejor desempeño [5].

### 1.2.3 Estructura cúbica centrada en las caras (face-centered cubic structure, fcc)

La estructura cúbica centrada en las caras se construye a partir del arreglo hexagonal. En este tipo de arreglo para tener un empaquetamiento denso los centros de las esferas de la segunda capa se colocan en los espacios de la primera capa, ilustrado en la figura 16 Designando la posición de la primer y segunda capa como "A" y "B" respectivamente. Para la tercera capa, se tienen dos posiciones posibles: el espacio vacío ubicado sobre el centro de las esferas de la capa "A" y en el sitio vacío adyacente. Si se coloca la tercera capa en la primera posición se tendrá el arreglo hexagonal compacto, por el contrario, si se coloca en la segunda posición; posición "C", se tiene la estructura cúbica centrada en las caras con un patrón de construcción ABCABC... [11, 26].

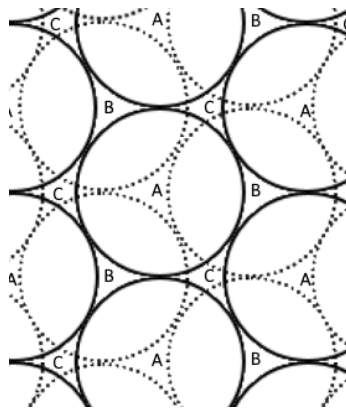


Figura 16: Esquema de dos planos de hexagonales colocados uno sobre el otro. Los círculos punteados se encuentran en la segunda capa.

La estructura cúbica centrada en las caras posee un número de coordinación de 12, el mayor número de coordinación posible. En la figura 16 c) se muestra la celda unitaria de esta estructura.

Los metales con importancia catalítica que muestran este arreglo son: Níquel (Ni), Rodio (Rh), Paladio (Pd), Iridio (Ir) y Platino (Pt) [17].

Los planos de bajo índice de Miller (100), (110) y (111) se muestran en la figura 17. La cara (111) muestra la mayor saturación de enlaces en las especies de la superficie. Por otra parte, en la cara (110) se tiene la menor coordinación [21].

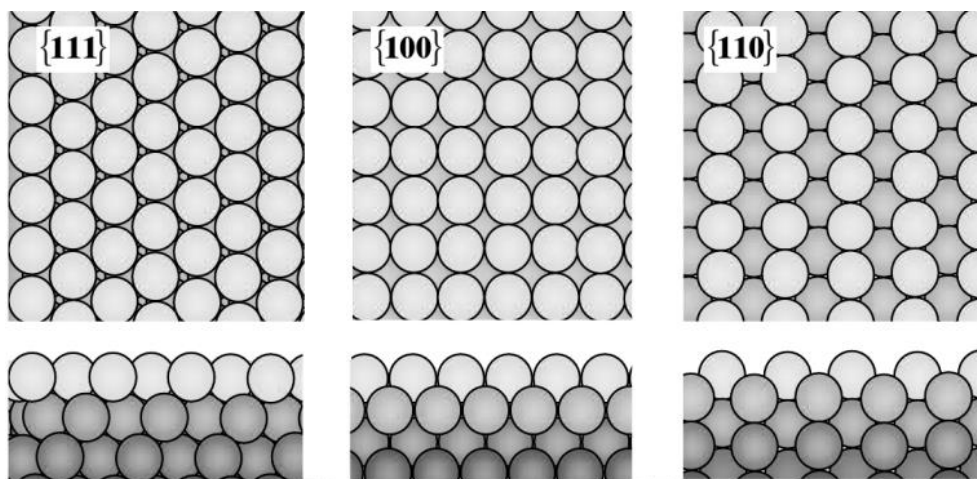


Figura 17: Diagramas de las caras: (111), (100) y (110) de una estructura cúbica centrada en las caras [17].

En el caso de la descomposición de metano en un catalizador de Níquel metálico, la reacción se ve favorecida en superficies abiertas. En la figura 18 se ilustran las rapidezces de conversión. La mayor rapidez se tiene en la superficie (110) y la menor en la (111) [12, 14].

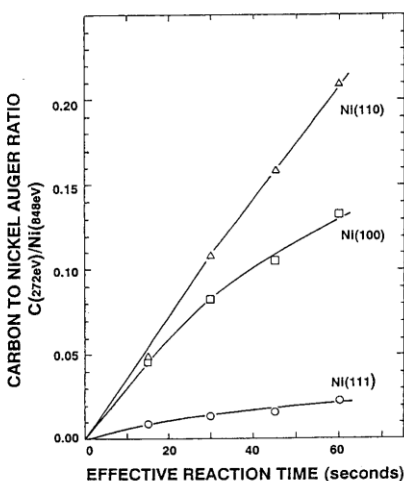


Figura 18: Rapideces de descomposición de metano en carbono en las superficies de Níquel (100), (110) y (111) [14].

### 1.2.4 Estructura hexagonal compacta (hexagonal close-packed structure, hcp)

La estructura hexagonal compacta se tiene con un patrón de construcción ABAB... Al igual que la estructura cúbica centrada en las caras posee un número de coordinación de 12. Su celda unitaria se muestra en la figura 19 d).

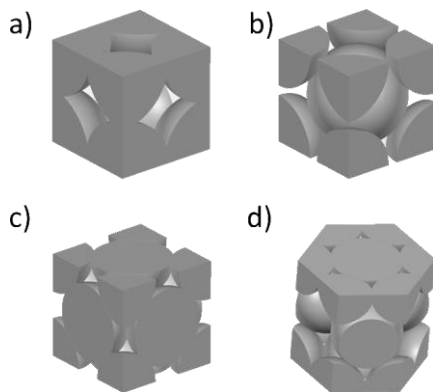


Figura 19: Celdas unitarias de las estructuras: a) cúbica simple b) cúbica centrada en el cuerpo, c) cúbica centrada en las caras, d) hexagonal compacta.

La celda unitaria de la estructura hexagonal compacta no es una celda unitaria primitiva; la celda unitaria de menor tamaño. El patrón de construcción de la capa A no es equivalente a la capa B, al cortar el cristal se tendrán estructuras distintas si se muestra la capa A o la capa B. En la figura 20 se ilustran los planos de bajo índice de Miller: (0001); el cual es equivalente para ambas capas, los planos (1010) y (1011) para las capas A y B.

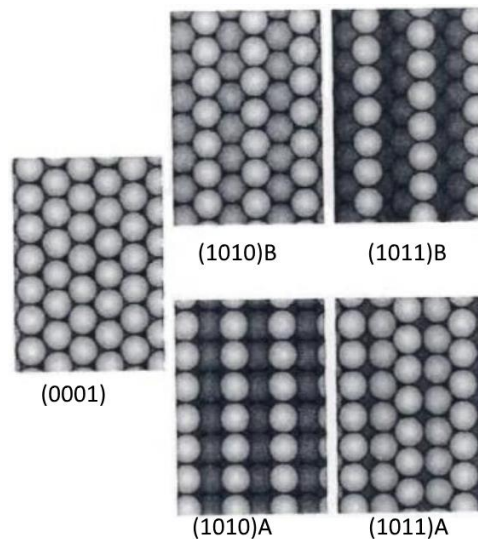


Figura 20: Diagramas de las caras (0001), (1010) A y B, (1011) A y B de una estructura hexagonal compacta [21].

### 1.3 Defectos estructurales de las superficies

Una superficie se puede crear realizando un corte en un plano cristalográfico. Dependiendo del ángulo de corte, se pueden presentar tres tipos de superficies: singulares; aquellas superficies planas en las que se encuentran los átomos acomodados en un mismo plano; resultando de un corte vertical, vecinales; superficies singulares que han sido cortadas en dirección de un ángulo  $\theta$ , resultando en la formación de escalones, las superficies con pliegues a diferencia de las vecinales poseen desorientaciones en dos direcciones [21, 23]. Este tipo de superficies se muestran en la figura 21:

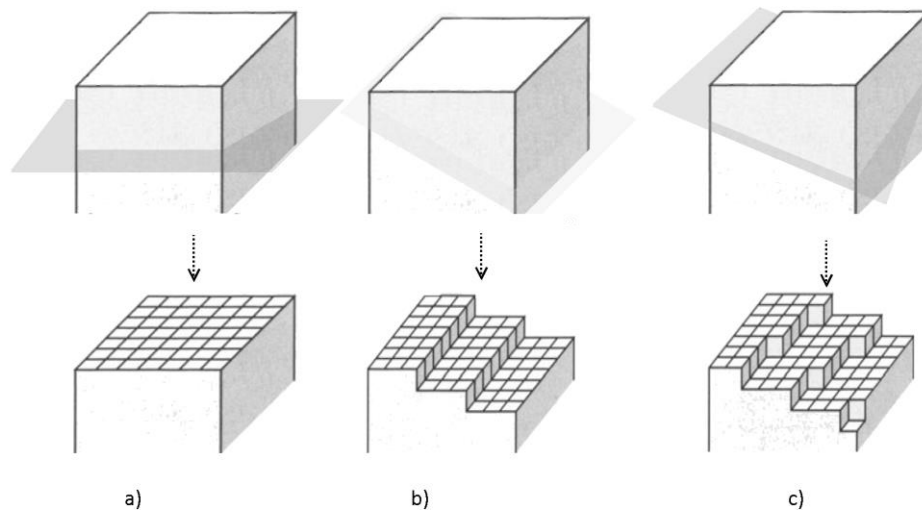


Figura 21: Creación de una nueva superficie al cortar un cristal en un plano determinado. a) Superficie vecinal, b) superficie escalonada c) superficie con pliegues.

Al cortar dicho cristal se tendrán rompimientos de enlaces que darán lugar a una nueva superficie. El rompimiento de enlaces y la ausencia de átomos vecinos tendrá un cambio en las fuerzas que actúan sobre la superficie, resultando en una estructura de equilibrio distinta a la del seno del sólido [23, 24, 32].

### 1.3.1 Relajamiento y reconstrucción superficial

La mayoría de las superficies limpias, en especial las de los metales y semiconductores, poseen diferencias estructurales con respecto a los planos atómicos del seno del sólido [23]. La falta de átomos vecinos en las capas superiores del cristal lleva a la superficie a tener un arreglo distinto al que se encuentra en el seno del sólido. Las diferencias del arreglo se dan por los procesos de reestructuración de relajamiento y reconstrucción para disminuir la energía superficial [5].

Tras el rompimiento de enlaces, los átomos de la superficie poseerán una menor densidad electrónica. [6, 36]. Para remediar esta carencia, los átomos se desplazarán para establecer nuevas coordinaciones y minimizar la energía de la

superficie [21]. La búsqueda de nuevas coordinaciones lleva a la superficie a relajarse o a reconstruirse.

En la superficie se tiene un desplazamiento vertical de las capas exteriores; un cambio en el espaciado de las capas externas de átomos con respecto a las posiciones del resto del sólido [21, 31]. En este proceso, la estructura de la superficie es igual a la estructura encontrada en las capas del seno del sólido [6, 17, 24]. El relajamiento ocurre en la mayoría de las superficies, el grado de relajamiento depende de la densidad de empaquetamiento atómico; a mayor grado de empaquetamiento, menor será la contracción [31].

En metales, el relajamiento de las capas de la superficie es un fenómeno oscilatorio amortiguado [21, 36]; conforme se alejan las capas de la superficie se tendrá un menor desplazamiento. El desplazamiento puede ser en cualquier dirección.

En la tabla 1 se muestran diversos valores de relajamiento para superficies metálicas, donde los valores negativos representan una contracción de las capas de las capas:

Tabla 1: Valores de relajamiento para superficies de Rh (111) y Pt (111). [36]

<i>Metal</i>	<i>Rh (111)</i>	<i>Pt (111)</i>
$\Delta d_{1-2}$	-2.7% - 2.13 Å	1.1% - 2.29 Å
$\Delta d_{2-3}$	0.4% - 2.20 Å	0.2% - 2.27 Å
$\Delta d_{\text{sólido}}$	2.19 Å	2.265 Å

Sumado al fenómeno de relajamiento, los átomos de la superficie pueden experimentar un desplazamiento lateral en la capa [23]; este movimiento se le conoce como reconstrucción de la superficie. En la reconstrucción los átomos de una o más capas se desplazan para aumentar la coordinación de los átomos superficiales, disminuyendo la energía superficial [5, 17, 21].

La reconstrucción es común en superficies abiertas, debido a la alta energía en la superficie [39]. Este fenómeno predomina en superficies de semiconductores con enlaces covalentes direccionales, en superficies metálicas de transición se observa en menor grado debido a que poseen nubes electrónicas deslocalizadas [24, 31, 32].

La superestructura resultante de la reconstrucción será el balance entre el aumento energético por estrés en la red y la transferencia de carga y la disminución de energía por los enlaces formados [23].

Para estructuras cúbicas centrada en el cuerpo se muestra reconstrucción para la superficie (100), en el caso de la estructura cúbica centrada las caras se muestran reconstrucciones en las superficies (100) y (110). La reconstrucción de la superficie (100) de la estructura cúbica centrada en el cuerpo se observa en el tungsteno (W) y el molibdeno (Mo) [37] se ilustra en la figura 22. Los átomos de las capas superficiales se desplazan para tener un arreglo en zigzag, formando una estructura superficial  $c(2 \times 2)$ .

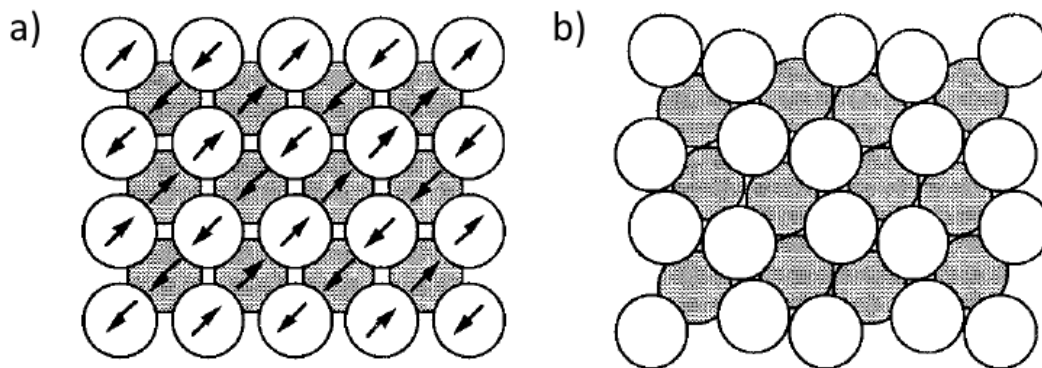
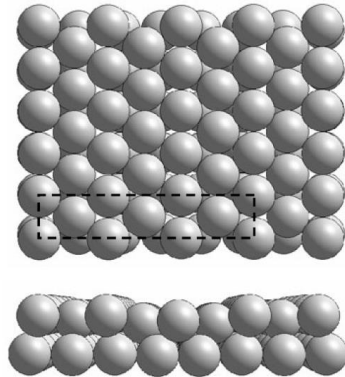


Figura 22: Reconstrucción del plano (100) de una estructura centrada en el cuerpo. En a) se muestra el movimiento de los átomos superficiales para dar la estructura  $c(2 \times 2)$  presentada en b) [36].

Las superficies de los metales de transición con configuración electrónica 5d del grupo VIII: Iridio (Ir), Platino (Pt) y Oro (Au) se reconstruyen [17]. La superficie (100) pasa de tener un arreglo cuadrado a un arreglo casi hexagonal conocido

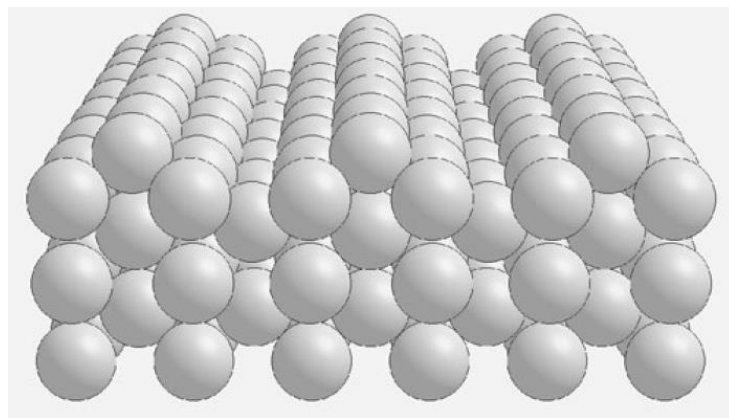


como "hex" [39, 36], la reconstrucción de la superficie (100) se muestra en la figura 23.



*Figura 23: Reconstrucción del plano (100) de una estructura centrada en las caras. Se muestra la celda unitaria de la reconstrucción del Iridio formando una celda unitaria (5x1) [17].*

La superficie (110) es la superficie más abierta de la estructura cúbica centrada en las caras con bajo índice de Miller y la que sufre la mayor reconstrucción. En la estructura superficial se observa la ausencia de una de cada dos columnas, formando una celda unitaria del tipo (1x2) [36], la estructura de esta celda se muestra en la figura 24.



*Figura 24: Reconstrucción de la superficie (110) de una estructura centrada en las caras, conocida como reconstrucción de la columna faltante (missing row) [17].*

La reconstrucción superficial toma relevancia para las reacciones estructuralmente sensibles de la catálisis heterogénea. Se debe considerar los procesos de



reconstrucción de las superficies para los experimentos en monocristales, pues la configuración de la energía superficial diferirá de aquella que se esperaría en una superficie ideal.

### **1.3.2 Defectos superficiales**

Toda superficie a nivel microscópico posee irregularidades y rugosidades [31]. Los defectos en la superficie se deben al corte del plano cristalográfico o a anomalías producidas en el interior del sólido. Los defectos de red pueden clasificarse de acuerdo con el número de dimensiones que abarcan, los defectos se dividen en defectos puntuales; asociados a una posición atómica, lineales; una dimensión y defectos interfaciales; asociados a dos dimensiones [7].

#### *1.3.2.1 Defectos de línea*

Se presentan dos tipos de defectos de línea: dislocaciones y escalones. Las dislocaciones provocan un desalineamiento en los átomos adyacentes al defecto, se distinguen dos tipos de dislocaciones: dislocaciones de borde y dislocaciones de tornillo.

##### 1.3.2.1.1 Dislocación de borde

En una dislocación de borde, se tiene medio plano de átomos. Los planos aledaños a la dislocación se acomodan para llenar el vacío generado; a 10 átomos de distancia se amortigua la distorsión de la posición de los planos cercanos al defecto y se tiene un arreglo casi perfecto [27]. El medio plano puede encontrarse encima o por debajo de un plano perpendicular imaginario conocido como plano de deslizamiento. Si se encuentra encima del plano de deslizamiento se le conoce como dislocación positiva, de lo contrario se tiene una dislocación negativa. Existe el mismo número de dislocaciones positivas y negativas en un cristal [22]. En la figura 25 se muestra un diagrama de una dislocación de borde en un sólido.

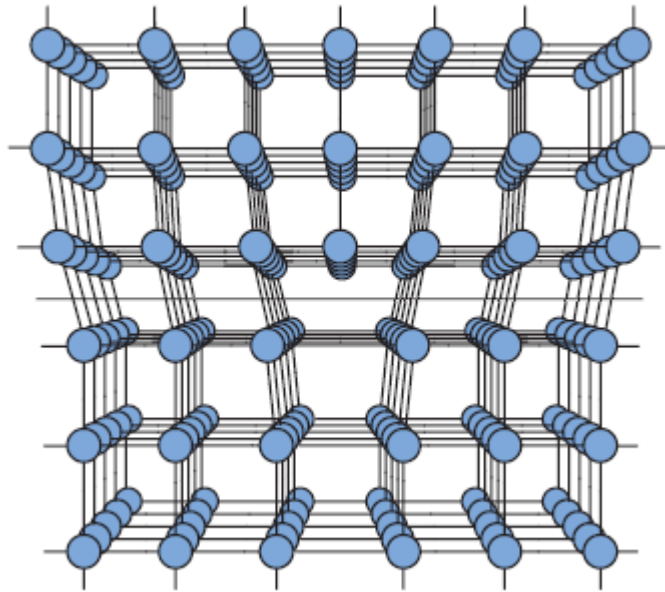


Figura 25: Dislocaciones positivas y negativas perpendiculares al plano de deslizamiento [7].

### 1.3.2.1.2 Dislocación de tornillo

En la dislocación de tornillo se observa una sección angosta del material en dos planos sobrepuestos que han sido girados uno con respecto al otro. Los átomos en la sección girada se encuentran fuera desalineados con la red. Las densidades de dislocación son del orden de  $10^6$  a  $10^8$   $\text{cm}^{-2}$  en metales o cristales iónicos y del orden de  $10^4$  a  $10^6$   $\text{cm}^{-2}$  en semiconductores [31]. En la figura 26 se muestra diagrama de una dislocación de tornillo.

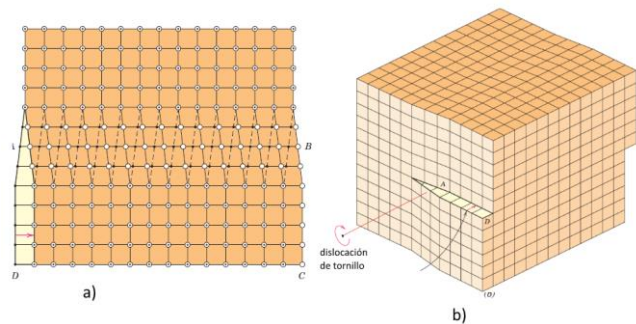


Figura 26: a) Arreglo de los átomos alrededor de una dislocación de tornillo. b) Dislocación de tornillo en el cristal [7].

Las dislocaciones de tornillo que emergen en la superficie generan escalones [17, 31]. La formación de un escalón por una dislocación de tornillo se muestra en la figura 27.

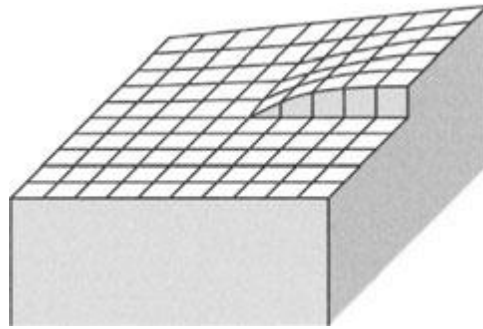


Figura 27: Escalón creado por una dislocación de tornillo [23].

#### 1.3.2.1.3 Escalones

Los escalones son un defecto de línea de la superficie. En la superficie, los átomos se acomodan en un mismo plano; conocido como terraza, eventualmente se tendrá un nuevo plano que se acomoda sobre el primero. El lugar donde comienza el nuevo plano se le conoce como escalón [21]. El concepto anterior se ilustra en la figura 28.

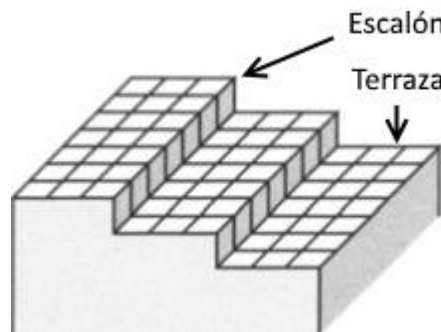


Figura 28: Diagrama de un escalón en una superficie [23].

#### 1.3.2.2 Defectos puntuales

Entre los defectos puntuales se encuentran los sitios vacantes, intersticiales, adátomos y pliegues. Los sitios vacantes son sitios vacíos en la red cristalina los cuales en condiciones normales estarían ocupados, pero se encuentran vacíos [22]. Los adátomos, son átomos individuales que han sido adsorbidos en la superficie.

Un sitio intersticial es aquel sitio que en condiciones normales estaría vacío, pero que se encuentra ocupado, los sitios intersticiales y vacantes se presenta en la figura 29.

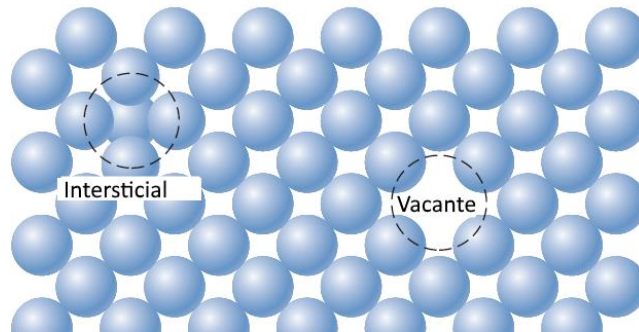


Figura 29: Defectos de punto en una red, sitios intersticiales y vacantes. [7].

#### 1.3.2.2.1 Pliegue

Los pliegues son un defecto puntual de la superficie, ubicados en los escalones [17]. Se tiene un pliegue cuando un escalón incompleto. En una superficie rugosa, del 10 al 20% de los átomos de la superficie se encuentran en escalones y el 5% en pliegues [21].

La posición de pliegues se le conoce también como posición de medio cristal, ya que independientemente del tipo de cristal, un átomo en un pliegue tendrá siempre la mitad de enlaces que un átomo en el seno del sólido lo mismo ocurre para los segundos y terceros vecinos cercanos [17, 23, 24].

Los defectos presentes en una superficie se representan en la figura 30. El número de vecinos más cercanos para una estructura cúbica centrada en las caras y la estructura cúbica simple se muestran en las tablas 2 y 3.

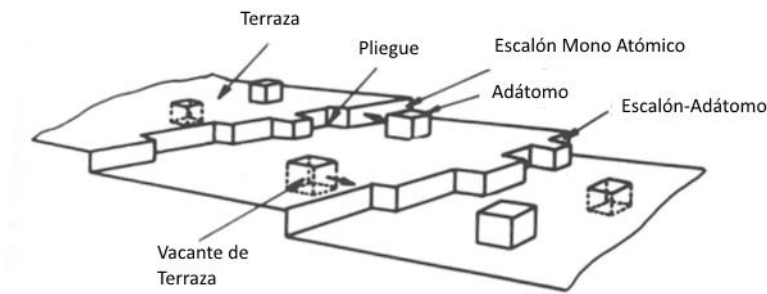


Figura 30: Defectos presentes en una superficie [31].

Tabla 2: Número de vecinos cercanos para defectos superficiales de una estructura cúbica centrada en las caras. [5]

<i>Tipo de átomo</i>	<i>Número de coordinación</i>
<i>Adátomo</i>	3
<i>Escalón-adátomo</i>	5
<i>Pliegue en la orilla</i>	6
<i>Escalón</i>	7
<i>Terraza</i>	9

Tabla 3: Número de vecinos cercanos para defectos superficiales de una estructura cúbica simple. [23]

<i>Tipo de átomo</i>	<i>Número de coordinación</i>
<i>Adátomo</i>	1
<i>Escalón-adátomo</i>	2
<i>Pliegue en la orilla</i>	3
<i>Escalón</i>	4
<i>Terraza</i>	5

Los sitios superficiales con menor saturación de enlaces favorecen directa o indirectamente a la rapidez de conversión, favoreciendo la adsorción o la rapidez de reacción en reacciones estructuralmente sensibles [5, 12]. A esto se le conoce

como el principio del sitio activo, propuesto por Sabatier [10]. Sitios con un alto grado de insaturación se encuentran en la superficie en la forma de los defectos antes mencionados.

## 2. Adsorción

La adsorción fue definida por primera vez por Heinrich Kayser en 1881 como la atracción y retención de las moléculas de una sustancia disuelta o gas en un sólido, resultando en el aumento de la concentración de la sustancia disuelta o gas en la superficie del sólido [Roque]. A la sustancia que retiene a la molécula o átomos de la fase gas; en este caso el sólido, se le conoce como adsorbente, mientras que las moléculas o átomos que pueden ser adsorbidos se les denomina adsortivo y las moléculas adsorbidas se les designa adsorbato [15, 18, 21, 29].

El proceso de adsorción disminuye el desequilibrio de las fuerzas atractivas presentes en la superficie, disminuyendo así la energía libre [5, 29].

Heinrich Kayser propuso también una distinción de los procesos de sorción; adsorción y absorción [21]. Las principales características de la adsorción y absorción se enlistan a continuación en la tabla 4 y en la figura 31 [35, 38]:

Tabla 4: Características de los procesos de sorción; adsorción y absorción.

<b>Adsorción</b>	<b>Absorción</b>
Fenómeno de superficie. La materia se acumula en la interfase.	Fenómeno de masa. La materia se acumula en el seno de una sustancia.
Mayoritariamente exotérmico.	Mayoritariamente endotérmico.
La velocidad de adsorción aumenta hasta alcanzar el equilibrio.	Ocurre a una velocidad uniforme.
Ocurre en materiales impermeables.	Ocurre en sustancias permeables.
La concentración es similar en el material.	La concentración en la superficie es distinta a del seno del fluido.
La cantidad adsorbida es proporcional al área superficial total del sólido.	La cantidad absorbida aumenta conforme aumenta la masa del absorbente.

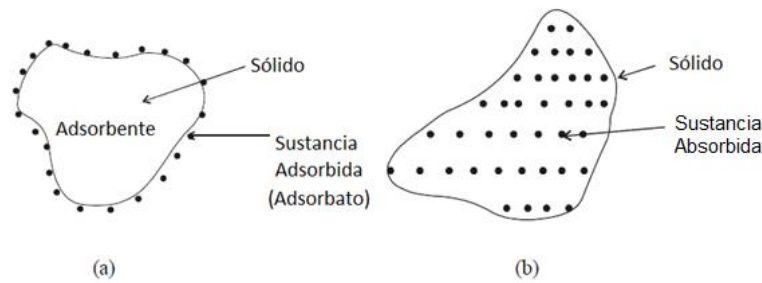


Figura 31 : Fenómenos de adsorción y absorción.

## 2.1 Potenciales de Lennard-Jones

Al aproximarse a la superficie, un adsorbtivo experimentará una fuerza de atracción por las fuerzas atractivas de dispersión y las fuerzas de repulsión de corto alcance [15]. La interacción de adsorbtivo con la superficie se describe con un potencial de Lennard-Jones. En el potencial ( $\Phi$ ) se compone de dos elementos, el primero para el potencial atractivo ( $\Phi_A$ ) y el segundo para las energías de repulsión ( $\Phi_R$ ):

$$\Phi = \Phi_A + \Phi_R \tag{Ec. 2}$$

En el término de potencial atractivo se consideran las interacciones de dipolos inducidos, dipolo inducido-cuadrupolo inducido y cuadrupolo inducido-dipolo inducido.

$$\Phi_A = -\frac{A_1}{r_{B,S}^6} - \frac{A_2}{r_{B,S}^8} - \frac{A_3}{r_{B,S}^{10}} \tag{Ec. 3}$$

Siendo  $r_{B,S}$  es la distancia de los centros del adsorbtivo B y el átomo de la superficie.  $A_1$ ,  $A_2$  y  $A_3$  son constantes que se asocian a las interacciones de dipolos inducidos, dipolo inducido-cuadrupolo inducido y cuadrupolo inducido-dipolo inducido respectivamente [28]. El segundo y tercer término se desprecian pues son demasiado pequeños en comparación con el primero, se considera únicamente la



interacción dipolo inducido-dipolo inducido [15]. Simplificando la ecuación 3 con lo anterior:

$$\Phi_A = -\frac{A_1}{r_{B,S}^6} \quad \text{Ec. 4}$$

Las energías de repulsión de corto alcance debido al tamaño finito de las partículas se representan empíricamente de la forma, conocidas como repulsiones de Born [29]:

$$\Phi_R = \frac{B}{r_{B,S}^{12}} \quad \text{Ec. 5}$$

Sustituyendo las ecuaciones 4 y 5 en la ecuación 2, se obtiene una función de potencial de Lennard-Jones del tipo:

$$\Phi = -\frac{A}{r_{B,S}^6} + \frac{B}{r_{B,S}^{12}} \quad \text{Ec. 6}$$

La interacción de tipo Lennard-Jones es función únicamente de la distancia a la superficie.

## 2.2 Tipos de adsorción

La adsorción puede subdividirse dependiendo de la fuerza de la interacción del adsorbato con la superficie. Se considera interacción débil si la retención del adsorbato se debe a la interacción de fuerzas eléctricas. Por otro lado, en una interacción fuerte el adsorbato forma un enlace químico con la superficie. En la adsorción química el adsorbato puede descomponerse en subespecies o mantenerse intacto, siendo adsorción molecular y adsorción disociativa respectivamente [21].

### **2.2.1 Adsorción física**

La adsorción física se refiere a la interacción más débil entre un adsorbato y una superficie. En este tipo de adsorción, el adsorbato se une a la superficie por medio de fuerzas de polarización o de Van der Waals, sin compartir electrones o perturbar la estructura electrónica del adsorbato [23]. Los calores de adsorción se encuentran en un rango de 2 a 10 kcal por mol, dichos calores son similares a los calores de condensación del gas [29]. Este tipo de adsorción no requiere un sitio específico para la adsorción y es posible tener múltiples capas adsorbidas [28]; a la presión de saturación la adsorción se vuelve continua con la licuefacción [29].

Para un potencial del tipo Lennard-Jones la energía de interacción tenderá a cero para grandes distancias [18].

#### *2.2.1.1 Cinética de la adsorción física. Captura*

Cuando un adsorbato incide contra una superficie, esta perderá energía traslacional en la colisión. Dependiendo de la energía perdida, la molécula podrá dispersarse, ser capturada o adherida a la superficie [21]. Al dispersarse, la molécula rebotará y abandona la superficie.

Al ser capturada, el adsorbato habrá perdido energía suficiente para que la molécula sea retenida en la superficie por medio de fuerzas electrostáticas. La molécula puede moverse a través de la superficie una vez capturada. La molécula puede abandonar la superficie debido a la acción térmica de los átomos de la superficie.

Una vez capturada en la superficie, la molécula puede ser retenida por la acción de un enlace químico. De esta manera permanecerá unida a la superficie por un tiempo considerable. En la figura 32 se ilustran los conceptos de dispersión, captura y adherencia.

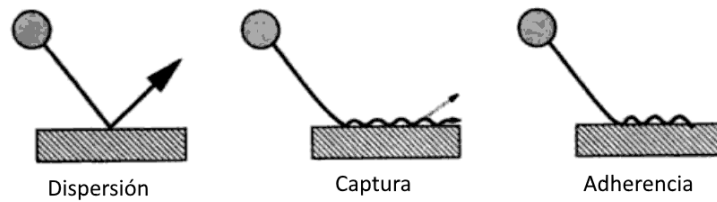


Figura 32: Dispersión, adherencia y captura [21].

La rapidez de captura se determina por la rapidez de transferencia de energía de la molécula a la superficie. La captura se caracteriza por ser inversamente proporcional a la temperatura; al aumentar la temperatura del gas, mayor será la energía que deberá ser removida de las moléculas.

La rapidez de adherencia se obtiene a partir de la rapidez a la que las moléculas incidentes encuentran un sitio para ser adsorbidas. La adherencia es independiente de la temperatura.

De forma experimental, la captura es más importante para las especies débilmente adsorbidas mientras que la adherencia es más importante para las especies fuertemente adsorbidas. Sin embargo, antes de ser fuertemente adsorbidas las moléculas suelen adsorberse débilmente primero.

#### 2.2.1.2 Modelos de captura

Los modelos de captura consisten en calcular la probabilidad de captura. Se parte de que la molécula posee energía traslacional descrita por la expresión de energía cinética:

$$\bar{E}_i = \frac{1}{2} m_g V_i^2 \quad \text{Ec. 7}$$

Donde  $m_R$  es la masa de la molécula y  $V_i$  es su velocidad. Si la molécula no pierde energía traslacional rebotará de la superficie.

Para medir la probabilidad de que una molécula sea capturada en la superficie, se examina el flujo de energía durante la colisión. Definiendo el coeficiente de acomodo de energía [31]:

$$\alpha_E = \frac{\bar{E}_{incidente}^m - \bar{E}_{dispersada}^m}{\bar{E}_{incidente}^m - \bar{E}_{superficie}^m} = \frac{\bar{E}_i^m - \bar{E}_o^m}{\bar{E}_i^m - \bar{E}_s^m} \quad \text{Ec. 8}$$

El coeficiente de acomodo de energía es la fracción de energía inicial que pierde la molécula [21].

$\bar{E}_{dispersada}^m$  Es la energía promedio de una molécula que abandona la superficie.

$\bar{E}_{superficie}^m$  Es la energía de una molécula acomodada térmicamente en la superficie, si únicamente posee energía traslacional, la energía de la molécula en la superficie será  $2kT$ .

Si  $\bar{E}_i^m - \bar{E}_o^m, \alpha_E = 0$ , las energías de los átomos incidente y dispersados serán iguales y la molécula se dispersará [3, 31].

Si  $\bar{E}_s^m - \bar{E}_o^m, \alpha_E = 1$ , la molécula se acomodará en la superficie.

La adsorción ocurre si la energía cinética del adsorativo incidente es más pequeña que el potencial atractivo de la superficie.

Para un átomo dispersado, el coeficiente de acomodo de energía se cambia por el coeficiente de energía traslacional.

$$\alpha_T = \frac{\text{incidente} - \text{dispersada}}{\text{incidente} - \text{superficie}} \quad \text{Ec. 9}$$

Para una molécula poliatómica, la transferencia de energía involucra además movimientos vibracionales y rotacionales, teniendo los coeficientes  $\alpha_V$  y  $\alpha_R$ .

Para determinar el coeficiente de acomodación de energía, Baule propuso seguir la trayectoria de la molécula durante la colisión con la superficie y su transferencia de energía.

Los coeficientes de acomodación se determinan por la rapidez a la que se transfiere la energía traslacional del adsorbtivo incidente hacia un átomo de la superficie. Se considera al átomo de la superficie que se encuentra aislado del resto de átomos de la superficie, inicialmente en reposo y la colisión es entre esferas duras; las fuerzas de colisión se transmiten a lo largo de la normal del punto de colisión en la superficie [21].

En la figura 33, se muestra un diagrama de la colisión entre la esfera dura de la molécula incidente y la esfera dura del átomo de la superficie.

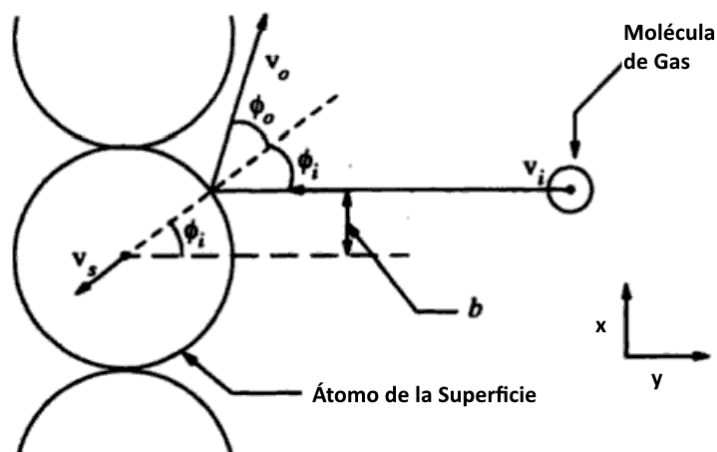


Figura 33: Diagrama de la colisión entre un adsorbato y un átomo de la superficie [21].

La molécula de gas colisiona a una velocidad de  $V_i$ , con un átomo en reposo, impactando la superficie con un ángulo  $\phi_i$  con respecto a la normal en el punto de impacto. Tras la colisión, la molécula rebota con una velocidad  $V_o$  y un ángulo  $\phi_o$  con respecto a la normal en el punto de impacto. El momento se conserva en dirección paralela a la colisión. La ecuación de balance de momento es:

$$m_g V_i \sin(\phi_i) = m_g V_o \sin(\phi_o) \quad \text{Ec. 10}$$

El adsorbato transfiere momento en dirección normal del punto de impacto del átomo de la superficie, la molécula rebota en dirección normal del punto de impacto. La conservación de momento en dirección normal implica:

$$m_g V_i \cos(\phi_i) = m_g V_o \cos(\phi_o) + m_s V_s \quad \text{Ec. 11}$$

Siendo  $m_s$  la masa del átomo en la superficie y  $V_s$  la velocidad a la que rebota el átomo de la superficie. Si el átomo de la superficie está aislado del resto de átomos de la superficie. Se conservará la energía total de la molécula incidente, el balance de energía cinética será:

$$\frac{1}{2} m_g V_i^2 = \frac{1}{2} m_g V_o^2 + \frac{1}{2} m_s V_s^2 \quad \text{Ec. 12}$$

Dado que el átomo de la superficie se encontraba inicialmente en reposo, su velocidad inicial es de 0. De la misma forma, la energía de la molécula acomodada en la superficie será 0. Por lo tanto, el coeficiente de acomodo de energía térmica será:

$$\alpha_T = \frac{\frac{1}{2} m_g V_i^2 - \frac{1}{2} m_g V_o^2}{\frac{1}{2} m_g V_i^2} \quad \text{Ec. 13}$$

Reescribiendo la ecuación 13 en función de los valores conocidos:

$$\alpha_T = \frac{4 \left( \frac{m_g}{m_s} \right) - \cos^2(\phi_i)}{\left( \frac{m_g}{m_s} + 1 \right)^2} \quad \text{Ec. 14}$$

Experimentalmente, el ángulo de incidencia será variable. Por ello se promedia el valor de  $\alpha$  sobre un hemisferio de la esfera. Integrando en coordenadas esféricas:

$$\hat{\alpha} = \frac{4 \left( \frac{m_g}{m_s} \right)}{\left( \frac{m_g}{m_s} + 1 \right)^2} \left( \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2(\phi_i) \sin(\phi_i) d\phi_i}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin(\phi_i) d\phi_i} \right) = \frac{\frac{4}{3} \left( \frac{m_g}{m_s} \right)}{\left( \frac{m_g}{m_s} + 1 \right)^2} \quad \text{Ec. 15}$$

En una superficie los átomos se encuentran muy cerca unos de otros. Le será fácil a la molécula incidente colisionar de frente con los átomos de la superficie ( $\phi_i = 0$ ). También le será difícil chocar de lado, ya que se encuentran átomos adyacentes. Siendo más probable una colisión frontal y una colisión con múltiples átomos superficiales, el coeficiente de acomodo se simplifica de la forma siguiente:

$$\hat{\alpha} = \frac{2.4 \left( \frac{m_g}{m_s} \right)}{\left( \frac{m_g}{m_s} + 1 \right)^2} \quad \text{Ec. 16}$$

Para calcular la probabilidad de captura de una molécula o átomo que colisiona con una superficie se considera una interacción del tipo Lennard-Jones a largas distancias y una interacción de esferas duras a cortas distancias; este tipo de

potencial se le conoce como potencial de Weinberg-Merrill. La molécula de gas podrá incidir sobre uno o varios átomos de la superficie.

Considerando una molécula de gas que se aproxima a una superficie, esta molécula poseerá energía  $E_y$  que interaccionará con el potencial de profundidad de  $w$ . Cuando la molécula se encuentre en el fondo del pozo del potencial atractivo tendrá una energía  $E'_i$  definida de la siguiente forma:

$$E'_i = E_y + w \quad \text{Ec. 17}$$

Definiendo  $\alpha'$  como la razón de la energía perdida entre la energía de la molécula al fondo del pozo de potencial atractivo. La energía de la molécula tras la colisión será:

$$E'_o = (1 - \alpha')E'_i + \alpha'E_s \quad \text{Ec. 18}$$

La molécula abandonará la superficie si la energía de la molécula tras la colisión es mayor al potencial:

$$E'_o > w$$

Por otro lado, el adsorbtivo será capturado si su energía después de la colisión es menor al potencial:

$$E'_o \leq w$$

Sustituyendo en la condición de captura:



$$E_y \leq \frac{\alpha'}{1 - \alpha'} (w - E_s) \quad \text{Ec. 19}$$

Definiendo la energía crítica de captura de acuerdo con las condiciones anteriores:

$$E_{crit} = \frac{\alpha'}{1 - \alpha'} (w - E_s) \quad \text{Ec. 20}$$

Y la probabilidad de captura  $P_c$ :

$$P_c = \begin{cases} 0 & \text{si } E_y > E_{crit} \\ 1 & \text{si } E_y \leq E_{crit} \end{cases} \quad \text{Ec. 21}$$

En el modelo presentado anteriormente se considera que la molécula de gas impacta a un átomo de la superficie de forma directa y en una trayectoria paralela a la superficie. Introduciendo el parámetro de impacto como la distancia del punto de impacto al centro del átomo de la superficie.

Haciendo que la probabilidad de captura sea función del parámetro de impacto. Se tendrá  $P'_c(b)$ :

$$P'_c(b) = \frac{\int_0^{r_s} P_c(b) b \, db}{\int_0^{r_s} b \, db} \quad \text{Ec. 22}$$

Siendo  $r_s$  el radio del átomo de la superficie.

Los valores posibles para  $P'_c(b)$  son:

$$P'_c(b) = \begin{cases} 0 & \text{si } E_y > E_{crit} \\ 1 & \text{si } E_y \leq E_{crit} \end{cases} \quad \text{Ec. 23}$$

Combinando las dos ecuaciones anteriores se tiene:

$$P_{cap} = \left( \frac{b_{crit}}{r_s} \right)^2 \quad \text{Ec. 24}$$

Siendo  $b_{crit}$  el valor del parámetro de impacto  $b$  donde la molécula pierde la energía suficiente para ser capturada en la superficie.

Siendo  $\alpha$  función del parámetro de impacto, se reescribe de la forma  $\alpha(b)$ . Para el caso crítico en el que la molécula no tendrá energía suficiente para escapar de la superficie, se tendrán los siguientes valores:

$$b = b_{crit}; \quad E_y = E_{crit}; \quad \alpha = \alpha(b_{crit})$$

Sustituyendo en la expresión de  $E_y$  en la ecuación 19:

$$E_y \leq \frac{\alpha'}{1 - \alpha'} (w - E_S) \rightarrow E_y = \frac{\alpha_T(b_{crit})}{1 - \alpha_T(b_{crit})} (w - E_S) \quad \text{Ec. 25}$$

Se puede obtener el valor de  $b_{crit}$  a partir de la expresión de  $\alpha$  de Baule de la ecuación 14:

$$\alpha_T = \frac{4 \left( \frac{m_g}{m_s} \right) - \cos^2(\phi_i)}{\left( \frac{m_g}{m_s} + 1 \right)^2} \quad \text{Ec. 14}$$

Considerando:

$$\cos(\phi_i) = \frac{\sqrt{r_a^2 - b^2}}{r_a}$$

Resolviendo para  $b_{crit}$  y sustituyendo en la ecuación 24:

$$P_{cap} = \left[ 1 - \frac{\left( 1 + \frac{m_g}{m_s} \right)^2 E_y}{4 \left( \frac{m_g}{m_s} \right) (E_y - E_s + w)} \right] \text{ para } P_{cap} > 0 \quad \text{Ec. 26}$$

$$P_{cap} = 0 \text{ para el resto de los casos.}$$

En el modelo anterior se considera que la molécula impacta a la superficie de forma normal, para ser capturada, la molécula debe perder toda la energía traslacional. En caso de que la molécula incida en la superficie con un ángulo  $\phi_i$ ; mostrado en la figura 34, cuando la molécula pierda la energía de su componente en dirección normal a la superficie, la molécula no podrá alejarse de la superficie. A continuación, se muestra el diagrama de incidencia con un ángulo  $\phi_i$ .

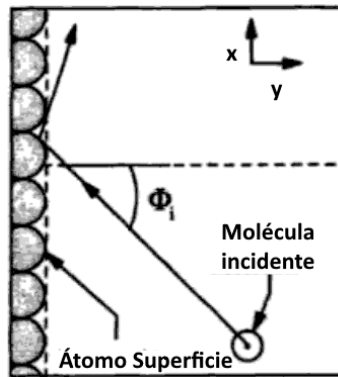


Figura 34: Incidencia de una molécula de gas con ángulo de incidencia [21].

La dirección normal a la que la molécula se aproxima a la superficie ( $V_y$ ) será:

$$V_y = V_i \cos(\Phi_i) \tag{Ec. 27}$$

El componente de la energía en dirección normal a la superficie ( $E_y$ ) estará dado por:

$$E_y = \frac{1}{2} m_g V_y^2 = E_i \cos^2(\Phi_i) \tag{Ec. 28}$$

Combinando con la ecuación 26:

$$P_{cap} = \left[ 1 - \frac{\left(1 + \frac{m_g}{m_s}\right)^2 E_i \cos^2(\Phi_i)}{4 \left(\frac{m_g}{m_s}\right) (E_i \cos^2(\Phi_i) - E_s + w)} \right] \text{ siendo } P_{cap} > 0 \tag{Ec. 29}$$

$$P_{cap} = 0 \text{ para el resto de los casos.}$$

La ecuación anterior se ajusta a los resultados experimentales, si la profundidad del pozo de potencial  $w$  y la masa del átomo de la superficie  $m_s$  se tratan como parámetros ajustables.

El modelo anterior ignora el movimiento de los átomos en la superficie. Los modelos de rejilla consideran que los átomos de la superficie se encuentran conectados al seno del sólido y su interacción es por medio de potenciales de osciladores anarmónicos. En estos modelos, al igual que en los modelos de esferas duras, una molécula es atrapada cuando pierde la energía suficiente para no poder abandonar la superficie.

### **2.2.2 Adsorción química**

La adsorción química corresponde al caso donde el adsorbato forma un enlace químico con la superficie. Los enlaces formados pueden ser de naturaleza covalente o iónica [23]. Los calores de adsorción están en un rango de 15 a 100 kcal por mol. A diferencia de la adsorción física, la adsorción química requiere un sitio específico para la adsorción [28]. El enlace formado perturba significativamente la estructura electrónica de la superficie [21].

Una molécula adsorbida físicamente puede formar enlaces químicos con la superficie [20]. En este tipo de interacción la molécula primero es adsorbida físicamente por la superficie en un pozo de potencial poco profundo. Atrapado en este pozo de potencial, la molécula puede volver a la fase gas o formar un enlace fuerte con la superficie para ser adsorbida químicamente [23]. Esta transición puede observarse en la figura 35. A continuación, donde se muestra el potencial de Lennard-Jones de adsorción física (a) y de adsorción química (b). Recordando que a una distancia infinita la energía será cero para la adsorción física.

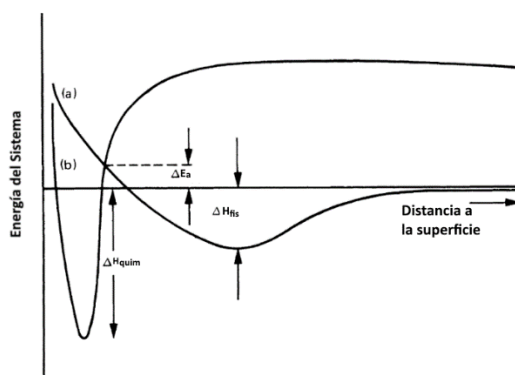


Figura 35: Potenciales de Lennard-Jones para (a) adsorción física y (b) adsorción química [23].

En punto en la gráfica se observa una intersección de las curvas, para evitar el cruce de las curvas, los sistemas interaccionarán por medio de una barrera energética [21]; de tal manera que una molécula pueda cruzar del estado de fisorción al de quimisorción si sobrepasa la barrera energética  $\Delta E_a$  [20]. Si no se presenta una barrera energética se tiene adsorción química no activada [23]. Se muestran ambos tipos de potenciales en la figura 36.

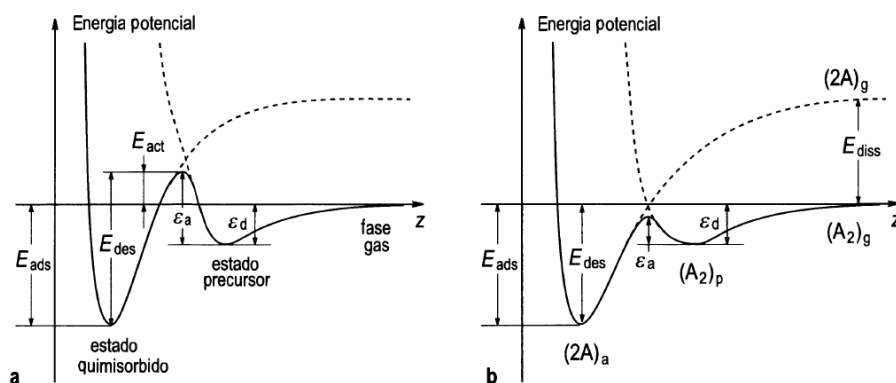
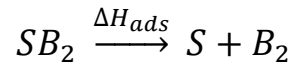


Figura 36: a) Adsorción química activada. b) adsorción química no activada [23].

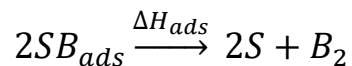
### 2.2.2.1 Adsorción molecular y disociativa

La adsorción química puede subdividirse dependiendo si se rompen enlaces en el adsorbato durante la adsorción. En la adsorción molecular, el adsorbato se mantiene intacto durante la adsorción. Por otra parte, en la adsorción disociativa se rompen enlaces del adsorbato cuando se adsorbe en la superficie.

De manera experimental, la magnitud del calor de adsorción ( $\Delta H_{ads}$ ) ayuda a determinar si la molécula se mantiene intacta tras la adsorción. El calor de adsorción para una molécula  $B_2$  se define como la energía necesaria para romper el enlace entre la superficie ( $S$ ) y la molécula adsorbida ( $B_2$ ). Para la adsorción molecular se tendrá:



Si la molécula se disocia, el calor de adsorción será definido como:



Expresando la energía de enlace ( $\Delta E_{enlace}$ ) a partir del valor de  $\Delta H_{ads}$  [31]. La energía del enlace químico para la adsorción molecular estará dada por la expresión:

$$\Delta E_{enlace}(SB_2) = \Delta H_{ads} \quad \text{Ec. 30}$$

Para la adsorción disociativa la energía de enlace se define como:

$$\Delta E_{enlace}(SB) = \frac{\Delta H_{ads} + \Delta E_{S_2}}{2} \quad \text{Ec. 31}$$

Siendo  $\Delta E_{S_2}$  la energía de disociación de la molécula  $B_2$  en fase gas.

Para distinguir entre los tipos de adsorción Lennard-Jones propuso un modelo en el cuál una molécula diatómica  $B_2$  interacciona con una superficie plana. La molécula diatómica experimentará un potencial atractivo por las fuerzas de dispersión de London [28]:

$$\Phi_A = -\frac{A_1}{r_{B_2,S}^6} - \frac{A_2}{r_{B_2,S}^8} - \frac{A_3}{r_{B_2,S}^{10}} \quad \text{Ec. 32}$$

Donde  $r_{B_2,S}$  es la distancia de los centros de la molécula B<sub>2</sub> y el átomo de la superficie.

Por otra parte, las energías de repulsión de Born están descritas de la forma [29]:

$$\Phi_R = \frac{B}{r_{B_2,S}^{12}} \quad \text{Ec. 33}$$

Despreciando el segundo y tercer término de atracción en la ecuación 31:

$$\Phi_A = -\frac{A_1}{r_{B_2,S}^6} - \frac{A_2}{r_{B_2,S}^8} - \frac{A_3}{r_{B_2,S}^{10}} \quad \text{Ec. 34}$$

Se obtiene una función de potencial de Lennard-Jones al combinar las ecuaciones 33 y 34:

$$\Phi = -\frac{A}{r_{B_2,S}^6} + \frac{B}{r_{B_2,S}^{12}} \quad \text{Ec. 35}$$

Considerando la interacción de la molécula B<sub>2</sub> con una superficie y la interacción de los dos átomos de B interactuando con la misma superficie se tendrán los siguientes potenciales. En la figura 37 se observa que los dos átomos de B tendrán un potencial del estado disociado y la molécula B<sub>2</sub> un potencial del estado molecular:



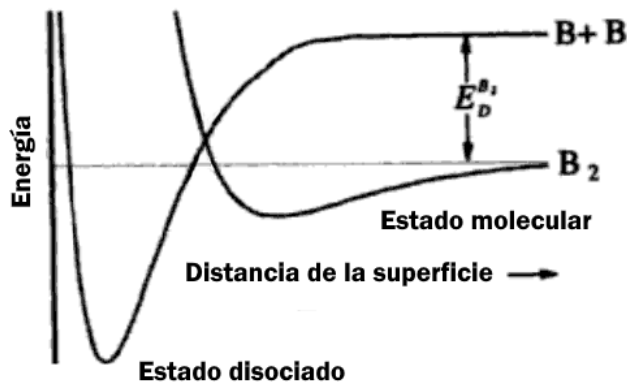


Figura 37: Diagrama de potenciales de Lennard-Jones para el estado molecular y el estado disociado [21].

A grandes distancias de la superficie, la energía de dos átomos de B será  $E_D^{B_2}$  mayor que la energía de la molécula  $B_2$ . En fase gas, se requiere la misma energía  $E_D^{B_2}$  para disociar la molécula  $B_2$ .

Las energías del estado disociado y el estado molecular se cruzan en un punto por encima de la superficie. Para evitar el cruce de las curvas, los sistemas interaccionarán por medio de una barrera energética; de tal forma que una molécula pueda adsorberse de manera disociada si cruza una barrera de activación.

Se consideran tres tipos de adsorción química [21]. Ilustrados en la figura 38:

- Adsorción molecular pura: El estado molecular posee menos energía. En este caso, la adsorción molecular es preferente. El estado disociado es una configuración inestable.
- Adsorción disociativa activada: El estado disociado posee una menor energía que el estado molecular. Existe una barrera finita para entrar en el estado disociado, de tal forma que una molécula incidente podrá disociarse. En caso de ser grande la barrera de activación será mayoritaria la adsorción molecular.

c) Adsorción disociativa no activada: En este caso se tiene un pozo de potencial para el estado disociado y otro para el estado molecular. La barrera de activación se encuentra por debajo de la energía de la molécula  $B_2$ . Una molécula  $B_2$  incidente tendrá siempre la energía suficiente para pasar la barrera de activación y disociarse. Sin embargo, es posible que la molécula pierda energía antes de disociarse, quedando atrapada en el pozo molecular. Para la adsorción disociativa no activada, el estado molecular se le conoce como el estado precursor.

El modelo del estado precursor se utiliza para los modelos de transferencia de energía en el proceso de adsorción [31].

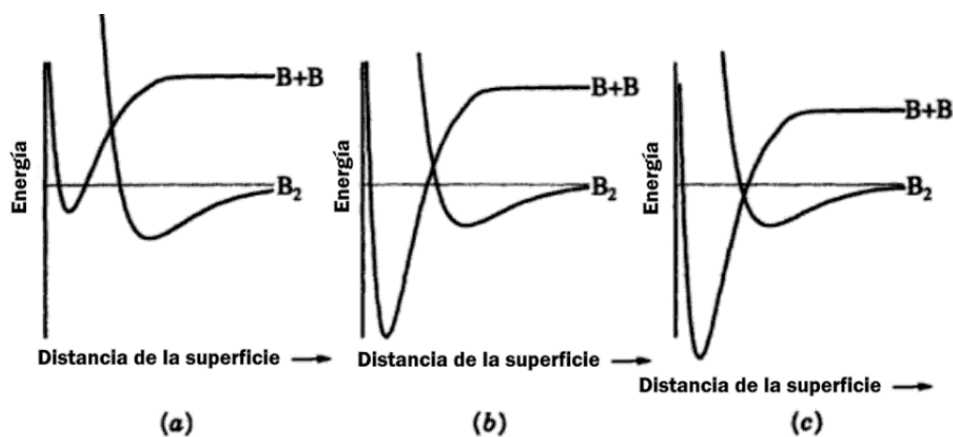


Figura 38: Modelos de Lennard-Jones para: (a) adsorción molecular pura, (b) adsorción disociativa activada, (c) adsorción disociativa no activada.

### 2.2.2.2 Cinética de la adsorción química. Adherencia

La adherencia es el proceso en el que una molécula incidente colisiona con la superficie y rebota hasta encontrar un sitio de adsorción. A diferencia de la captura, la molécula no solo tiene que perder energía suficiente para ser retenida en la superficie, sino que también debe formar un enlace fuerte con la superficie. La rapidez de adherencia se determina por la transferencia de energía y la habilidad para formar enlaces [21].

La rapidez de adsorción de un adsorbato en fase gas sin interacciones adsorbato-adsorbato será proporcional al flux de moléculas que inciden sobre la superficie de la forma [31]:

$$r_a = S(\theta)^{(\alpha)} F \quad \text{Ec. 36}$$

$F$  es flux total de moléculas que incide sobre la superficie en moléculas/ cm<sup>2</sup>s. El flux incidente esta descrito por la ecuación [23]:

$$F = \frac{p}{\sqrt{2\pi m_g k_B T}} \quad \text{Ec. 37}$$

Donde  $p$  es la presión parcial del adsortivo.  $m$  es la masa del adsortivo.  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura.

Siguiendo el modelo de adsorción de Langmuir se considera una adsorción limitada a la monocapa con sitios de adsorción equivalentes.

Siendo  $S(\theta)$  la probabilidad de adherencia como función de la cobertura de la superficie  $\theta$ , Dado que no todas las moléculas serán adsorbidas, la probabilidad de adherencia es la razón de moléculas que se adhieren a la superficie entre el número de moléculas totales que la impactan [21]. La probabilidad de adherencia depende si la adsorción ocurre directamente de la fase gas o se da por medio de un estado precursor y si se tiene adsorción disociativa o molecular.

La cobertura de la superficie se define como la fracción de superficie que ha sido cubierta por el adsorbato [18]:

$$\theta = \frac{\text{número de moléculas adsorbidas}}{\text{número de moléculas en una monocapa completa}} = \frac{N}{N_m} \quad \text{Ec. 38}$$

$$\theta = \frac{\text{peso del adsorbato}}{\text{peso de una monocapa completa}} = \frac{W}{W_m} \quad \text{Ec. 39}$$

Para la adsorción directa de fase gas la probabilidad de adherencia es [23]:

$$s(\theta)^{(\alpha)} = f(\theta) S(0) \quad \text{Ec. 40}$$

$f(\theta)$  es una función dependiente de la cobertura, describe la probabilidad de que se encuentre un sitio de adsorción y el tipo de reacción de adsorción.

Combinando las ecuaciones 40 y 36 se obtiene la expresión siguiente:

$$r_a = S(0)F * f(\theta) \quad \text{Ec. 41}$$

$S(0)$  llamada la probabilidad de adherencia inicial es la probabilidad de adherencia para una superficie con cobertura cero [31].

$$S(0) = \sigma \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad \text{Ec. 42}$$

$\sigma$  es el coeficiente de condensación, responsable de los efectos de orientación y el acomodo de energía.

Para la adsorción molecular con los sitios vacíos accesibles para las moléculas incidentes, la función dependiente de la cobertura será [23]:

$$f(\theta) = 1 - \theta \quad \text{Ec. 43}$$

El término cinético de adsorción está dado por:

$$\frac{d\theta}{dt} = S(0)F(1 - \theta) \quad \text{Ec. 44}$$

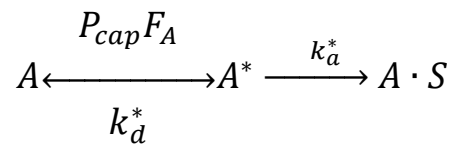
En el caso de adsorción disociativa de una molécula que se disocia en  $n$  especies, se utilizarán  $n$  sitios de adsorción en la superficie.

$$f(\theta) = (1 - \theta)^n \quad \text{Ec. 45}$$

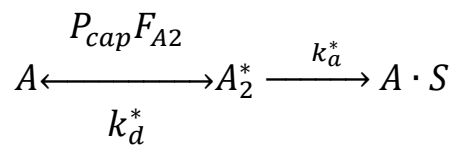
Para el caso de adsorción molecular; también conocida como adsorción de primer orden, el exponente  $n$  tendrá un valor de 1 [40]. Para una adsorción disociativa que se disocia en dos componentes; de segundo orden, el exponente tendrá un valor de 2 y así sucesivamente. Reescribiendo:

$$S(\theta)^{(n)} = S(0)(1 - \theta)^n \quad \text{Ec. 46}$$

Para la adsorción vía estado precursor, el mecanismo de adsorción no disociativa puede ser [31]:



Para adsorción disociativa:



$A \cdot S$  es la especie adsorbida químicamente.

$P_{cap}$  es la probabilidad de captura de la fase gas al estado precursor de fisisorción.

$k_a^*$  es la rapidez de adsorción del estado precursor al estado quimisorbido, a su vez

$k_d^*$  es la constante de rapidez de desorción del estado precursor. Los estados precursores se denotan con un asterisco \*.

El estado precursor puede incidir sobre un sitio vacío (precursor intrínseco) o sobre un sitio ocupado (precursor extrínseco).

Si el precursor intrínseco y extrínseco son energéticamente equivalentes y cada uno puede ocupar un sitio de adsorción, la rapidez de adsorción molecular será:

$$r_a = \frac{P_{cap} F_A k F_a^* (1 - \theta_A)}{k_d^* + k_a^* (1 - \theta_A)}; \quad \text{Ec. 47}$$

La rapidez de adsorción disociativa:

$$r_a = \frac{P_{cap} F_A k F_a^* (1 - \theta_A)^2}{k_d^* + k_a^* (1 - \theta_A)^2} \quad \text{Ec. 48}$$

Combinando con la expresión de rapidez de adsorción desde la fase gas, para tener expresiones del tipo  $S^\alpha(\theta)/S^\alpha(0)$ . Para la adsorción molecular:

$$\frac{S^{(1)}(\theta)}{S^{(1)}(0)} = \frac{(1 + k)(1 - \theta_A)}{1 + k(1 - \theta_A)} \quad \text{Ec. 49}$$

Para adsorción disociativa:

$$\frac{S^{(2)}(\theta)}{S^{(2)}(0)} = \frac{(1 + k)(1 - \theta_A)^2}{1 + k(1 - \theta_A)^2} \quad \text{Ec. 50}$$

Se define la constante k de la siguiente manera:

$$k = \frac{k_a^*}{k_d^*} \quad \text{Ec. 51}$$

Se utilizan las expresiones del tipo  $S^\alpha(\theta)/S^\alpha(0)$  Para medir de manera experimental la variación de la probabilidad de adherencia contra la cobertura. Los

valores obtenidos se clasifican de acuerdo con alguna de las seis tendencias distintas mostradas en la figura 39 [21]:

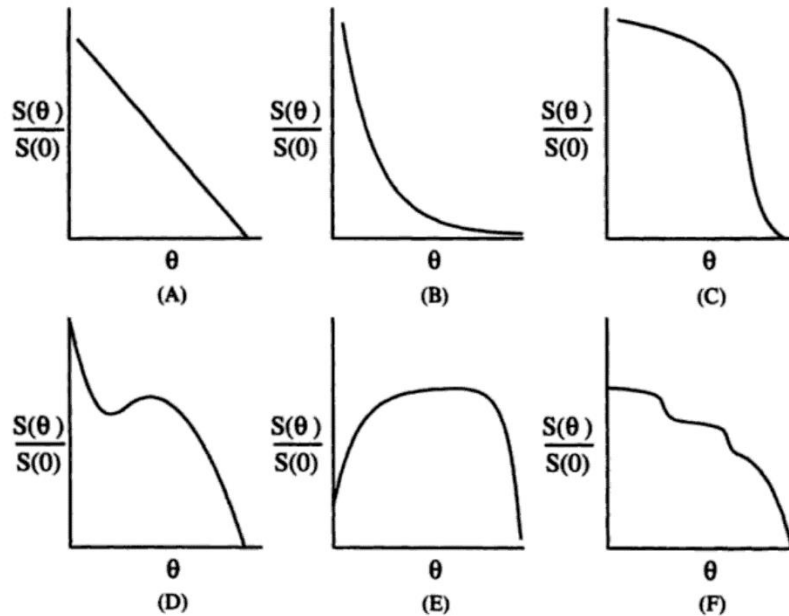


Figura 39: Comportamientos de las curvas  $S^\alpha(\theta)/S^\alpha(0)$ .

- Curva A: Posee el comportamiento más simple, un decrecimiento lineal. Se tiene una caída de la probabilidad de adherencia debido a que el adsorbato comienza a ocupar los lugares disponibles. Si una molécula incidente impacta un sitio ocupado, esta molécula no podrá ser adsorbida. En este tipo de comportamiento no se tienen interacciones entre adsorbatos, el adsorbato requerirá únicamente un sitio de adsorción.
- Curva B: Al igual que en el comportamiento A, se tiene un decaimiento constante en la probabilidad de adsorción debido al llenado de los sitios de adsorción. El decaimiento es no lineal. Se puede presentar este tipo de decaimiento si se tiene disociación en la adsorción y consecuentemente el uso de más de un sitio de adsorción por un adsorbato. De igual manera, puede presentarse si existen interacciones adsorbato-adsorbato fuertes o si se presentan variaciones de calor de adsorción con la cobertura. Los adsorbatos inmóviles presentan este tipo de comportamiento.

- Curva C: Se tiene este comportamiento cuando la probabilidad es constante hasta cierto intervalo de cobertura, posteriormente, la probabilidad de cobertura disminuye a coberturas mayores. El comportamiento tipo C es común en sistemas donde las moléculas son atrapadas en un estado precursor débil. La mayoría de las moléculas simples siguen este comportamiento a bajas temperaturas. A mayores temperaturas tendrán el comportamiento tipo B, dado que las uniones débiles se rompen antes de que se tenga un enlace fuerte.
- Curva D: En el comportamiento tipo D, se tiene inicialmente una disminución con la cobertura, en un punto intermedio crece nuevamente. Este nuevo crecimiento en la probabilidad de adherencia se presenta en sistemas donde se tiene una reconstrucción superficial con la adsorción. Decece en un principio cuando los sitios de adsorción se bloquean, sin embargo, a mayor cobertura se da lugar a la reconstrucción superficial. Si el calor de adsorción del adsorbato es mayor después de la reconstrucción superficial, la probabilidad de adherencia aumentará cuando la superficie se reconstruya. Este comportamiento es común en las superficies abiertas.
- Curva E: Para este comportamiento, se tiene un aumento en la probabilidad de adherencia, el cual se detiene conforme se ocupan los sitios vacíos. Posteriormente, se tiene una disminución en la probabilidad de adherencia. De manera experimental, se presenta este comportamiento en sistemas donde predomina la captura o en los sistemas donde la transferencia de energía juega un papel importante. Al inicio se tiene un aumento en la probabilidad de adherencia debido a que la rapidez de transferencia de energía aumenta conforme aumenta la concentración del adsorbato, ya que hace es más eficiente la transferencia de energía entre adsorbatos que adsorbato-superficie. La disminución de la probabilidad de transferencia de energía se debe a la disminución de sitios disponibles.



- Curva F: El comportamiento tipo F es un comportamiento inusual, el cual se presenta si la superficie posee una fase de transición durante la adsorción.

### 2.2.3 Tiempo de adsorción

El tiempo de adsorción es el tiempo durante el cual una molécula permanece adsorbido en una superficie. Para ello se considera que la molécula en fase gas se aproxima a una superficie, en caso de no existir fuerzas de atracción, entre ambos, el tiempo de adsorción será del orden de magnitud de una vibración molecular [31];  $10^{-13}$ s.

Si existen fuerzas de atracción, el tiempo de residencia será descrito por la ecuación de Frenkel [1]:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta H_{ads}}{RT}} \quad \text{Ec. 52}$$

Siendo  $\tau_0$  siendo la vibración de átomos en la superficie, con valores desde  $10^{-12}$  hasta  $10^{-13}$  s y  $\Delta H_{ads}$  la entalpía de adsorción. Si el tiempo de adsorción ( $\tau$ ) es superior a varios periodos de vibración, se puede asumir que ha ocurrido adsorción. En la desorción, el coeficiente de alojamiento será igual a 1.

Expresando la concentración en la superficie ( $\vartheta$ ), en moléculas sobre área de la superficie:

$$\vartheta = F\tau \quad \text{Ec. 53}$$

Siendo  $F$  el flux másico incidente, descrito por la ecuación 36.

## 2.3 Desorción Térmica

La desorción térmica es el proceso en el cual el adsorbato recupera suficiente energía proveniente de las vibraciones térmicas de la superficie para escapar el pozo de adsorción y abandonar la superficie [23]. La rapidez de desorción para un

adsorbato aleatoriamente distribuido sin interacciones entre adsorbato se describe por la siguiente expresión [18, 31]:

$$r_{des} = N_m \nu f^*(\theta)^{(n)} \exp\left(-\frac{E_{des}}{k_B T}\right) \quad \text{Ec. 54}$$

Donde  $N_m$  es el número de moléculas adsorbidas para completar la monocapa y  $\nu$  es la frecuencia vibracional en dirección normal a la superficie del adsorbato cuando se encuentra adsorbido. El producto de  $N_m f^*(\theta)$  es el número de moléculas adsorbidas por unidad de área [18].

$$r_{des} = k_n \theta^{(n)} \exp\left(-\frac{E_{des}}{k_B T}\right) \quad \text{Ec. 55}$$

El orden de la cinética está dado por el valor del exponente [23]:

- En una desorción de orden cero ( $n = 0$ ), la rapidez de desorción es independiente de la cobertura de la superficie a una temperatura dada.
- En una desorción de primer orden ( $n = 1$ ), la rapidez de desorción es linealmente dependiente de la cobertura. El átomo se desorbe directamente y es independiente del sitio de adsorción.
- En una desorción de segundo orden ( $n = 2$ ), la rapidez de desorción es proporcional al cuadrado de la cobertura de la superficie. Este orden se presenta en desorción asociativa, donde la molécula desorbida se origina de dos radicales residiendo de manera separada.

La desorción, al igual que la adsorción, puede darse a través de un estado precursor débilmente adsorbido. Las rapidezces de adsorción no asociativa y asociativa son las siguientes [31]:

$$r_{des} = \frac{k_d^{(1)} k_d^* \theta_A^2}{k_a^* (1 - \theta_A) + k_d} \quad \text{Ec. 56}$$

$$r_{des} = \frac{k_d^{(2)} k_d^* \theta_A^2}{k_a^* (1 - \theta_A)^2 + k_d} \quad \text{Ec. 57}$$

En el límite donde  $ka_a^*(1 - \theta)^{(n)} \ll k_d^*$  las expresiones anteriores se reducen a:

$$r_{des} = k_d^{(n)} \theta_A^{(n)} \quad \text{Ec. 58}$$

## 2.4 Isotermas de adsorción

La cantidad de gas adsorbida por un sólido puede expresarse como una función de la presión, temperatura, distribución de la energía en la superficie, área superficial, la naturaleza del adsorbato gas y el adsorbente sólido [15, 40]. Definiendo  $n$  como la cantidad de gas adsorbido expresado en moles por gramo de sólido se tendrá la siguiente expresión:

$$n = f(p, T, \text{gas}, \text{sólido}) \quad \text{Ec. 59}$$

Para una superficie y adsorbato determinados, se tendrán como variables la presión y temperatura, la ecuación anterior se simplifica a:

$$n = f(p, T)_{\text{gas}, \text{sólido}} \quad \text{Ec. 60}$$

Para una superficie expuesta a una temperatura y cantidad de gas fija:

$$n = f(p)_{T, \text{gas}, \text{sólido}} \quad \text{Ec. 61}$$

Si se mantiene la temperatura por debajo de la temperatura crítica del gas, se puede expresar las isothermas de adsorción en presiones relativas [29]; donde  $p_0$  es la presión de saturación del vapor:

$$n = f\left(\frac{p}{p_0}\right)_{T, gas, sólido} \quad \text{Ec. 62}$$

La ecuación 62 es una expresión de una isoterma de adsorción.

### 2.4.1 Isoterma de Langmuir

A partir de un enfoque cinético, Langmuir desarrollo una expresión de isothermas de adsorción a partir de las siguientes premisas [16, 21, 28, 29, 31]:

1. Superficie energéticamente homogénea.
2. Adsorbatos no interactuantes.
3. Una molécula de gas que impacta un átomo adsorbido rebotará.
4. Debido a la rapidez con la que las atracciones intermoleculares pierden fuerza conforme aumenta la distancia las capas adsorbidas no podrían ser mayores que una monocapa.
5. El calor de adsorción es independiente de la cobertura de la superficie.
6. La adsorción es localizada; se tiene una molécula por sitio de adsorción.
7. Un sitio de adsorción puede retener únicamente a una molécula.
8. El gas adsorbido se encuentra inmóvil.

En el equilibrio termodinámico entre la capa adsorbida y la fase gas, las rapidezces de adsorción y desorción son iguales, siendo la rapidez neta de adsorción cero [16, 23]. Si se tiene adsorción molecular, las expresiones de rapidez de adsorción y desorción estarán dadas por las ecuaciones 41 y 55 respectivamente:

$$r_a = S(0)F * f(\theta) \quad \text{Ec. 41}$$

$$r_{des} = k_n f^*(\theta) \exp\left(-\frac{E_{des}}{k_B T}\right) \quad \text{Ec. 55}$$

Combinando la ecuación 41 con la ecuación 37:

$$r_a = S(0) * \frac{p}{\sqrt{2\pi m_g k_B T}} * f(\theta) \quad \text{Ec. 63}$$

Reescribiendo las constantes de la ecuación 62 en la constante de adsorción  $k_a$ :

$$r_a = p k_a f(\theta) \quad \text{Ec. 64}$$

De igual manera, agrupando las constantes de la ecuación 52:

$$r_{des} = k_{des} f^*(\theta) \quad \text{Ec. 65}$$

Al equilibrio las rapidez de adsorción y desorción serán iguales:

$$r_a = r_{des} \quad \text{Ec. 66}$$

Sustituyendo los valores de las rapidez de adsorción en la ecuación 64:

$$p k_a f(\theta) = k_{des} f^*(\theta) \quad \text{Ec. 67}$$

$$\frac{f^*(\theta)}{f(\theta)} = \frac{k_a}{k_{des}} p \quad \text{Ec. 68}$$

Despejando la presión de la ecuación anterior:

$$p = \frac{k_{des}}{k_a} \frac{f^*(\theta)}{f(\theta)} \quad \text{Ec. 69}$$

Introduciendo la constante de equilibrio  $K$ :

$$K = \frac{k_a}{k_{des}} \quad \text{Ec. 70}$$

Y escribiendo las funciones de cobertura de la superficie para adsorción y desorción monomolecular (primer orden):

$$f(\theta) = 1 - \theta \quad \text{Ec. 71}$$

$$f^*(\theta) = \theta \quad \text{Ec. 72}$$

Sustituyendo las ecuaciones 68, 69 y 70 en la ecuación 67:

$$p = \frac{1}{K} \frac{\theta}{(1 - \theta)} \quad \text{Ec. 73}$$

Despejando la cobertura de la superficie  $\theta$ :

$$pK(1 - \theta) = \theta$$

$$pK - pK\theta = \theta$$

$$pK = \theta(1 + pK)$$

$$\theta = \frac{pK}{1 + pK} \quad \text{Ec. 74}$$

El parámetro  $K$  está directamente relacionado con la energía de la superficie; al aumentar la energía de la superficie se aumenta la probabilidad de adsorción a una presión dada, esta inversamente relacionada con la temperatura; cuando e

aumenta la temperatura, se incrementa la energía del adsorbtivo, disminuyendo la probabilidad de adsorción [40]. La ecuación anterior se le conoce como la ecuación de Langmuir.

El modelo es poco preciso para describir superficies reales, posee la ventaja de proveer valores aproximados de importantes parámetros de adsorción [31]. La isoterma de Langmuir, al considerar únicamente adsorción en monocapa, esta isoterma se utiliza para graficar la adsorción química. En la figura 40 se muestra un ejemplo de una isoterma de Langmuir. En la sección 2.4.3 y 2.4.4 se profundizará sobre las isotermas de Langmuir y de BET como herramientas de análisis de la superficie de los catalizadores soportados.

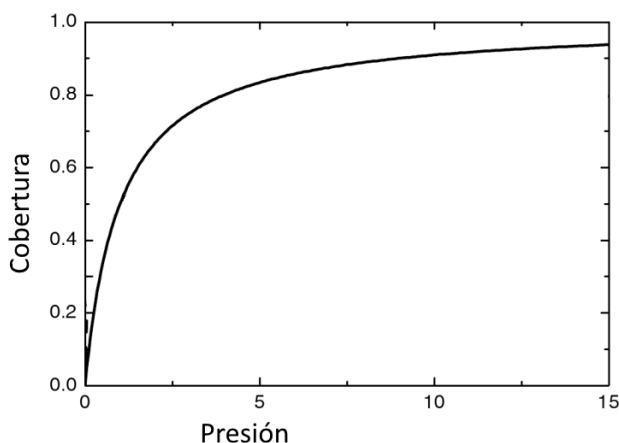


Figura 40: Isoterma de Langmuir. [17]

### 2.4.2 Teoría de BET

Los científicos Brunauer, Emmet y Teller tomaron como base el modelo propuesto por Langmuir [16]. El modelo propuesto utilizaba los mismos supuestos de Langmuir a excepción de la limitante de la monocapa, considerando que la probabilidad de adherencia era menor a la unidad al completarse la monocapa [23]. En la adsorción en multicapas; a diferencia de la adsorción en monocapa, está gobernada por interacciones adsorbato-adsorbato [21].

Para la formación de la multicapa, las moléculas adsorbidas sirven como sitios de adsorción para la siguiente capa a presiones menores a la presión de vapor. Se divide la multicapa en los sitios que se encuentran vacíos, cubiertos por una monocapa, dos monocapas y así sucesivamente, asumiendo una distribución aleatoria de los tipos de sitios, representado en la figura 41.

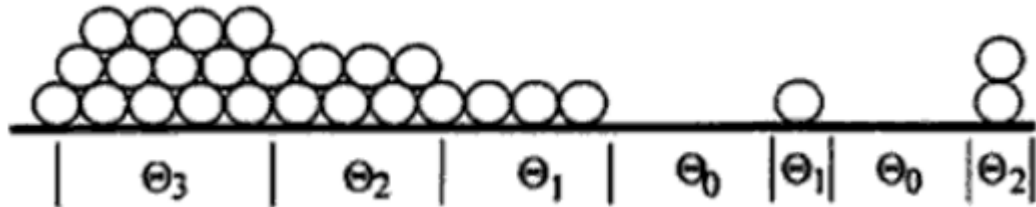


Figura 41: Diagrama de multicapas adsorbidas en el modelo de BET. [16]

Al equilibrio, las fracciones de la cobertura de la superficie ( $\theta_i$ ) se mantiene constante. El desarrollo que se presenta a continuación fue tomado del libro "Characterization of porous solids and powders: Surface área, pore size and density" de Seymour Lowell: Escribiendo expresiones para la condensación en la superficie e igualándola a la rapidez de evaporación de la primera capa:

$$k_1 p \theta_0 = N_m v_1 \theta_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} \tag{Ec. 75}$$

De manera análoga, para la fracción de la superficie cubierta con dos capas:

$$k_2 p \theta_1 = N_m v_2 \theta_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} k_1 p \theta_0 = N_m v_1 \theta_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} \tag{Ec. 76}$$

Generalizando para la capa n-ésima:

$$k_n p \theta_{n-1} = N_m v_n \theta_n e^{-\frac{E_n}{RT}} \tag{Ec. 77}$$



Debido a que el comportamiento de la segunda capa en adelante su comportamiento es similar al líquido, se asume que los términos  $k, v$  se mantienen constantes a partir de la segunda capa. De igual manera la energía de adsorción es igual al calor de licuefacción  $L$ .

Reescribiendo:

$$k_1 p \theta_0 = N_m v_1 \theta_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} \quad \text{Ec. 78}$$

$$k p \theta_1 = N_m v_1 \theta_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} \quad \text{Ec. 79}$$

De manera general para la capa n-ésima:

$$k p \theta_{n-1} = N_m v \theta_n e^{-\frac{L}{RT}} \quad \text{Ec. 80}$$

Definiendo las constantes  $\alpha, \beta$ :

$$\frac{\theta_1}{\theta_0} = \frac{k_1 p}{N_m v_1 e^{-\frac{E_1}{RT}}} = \alpha \quad \text{Ec. 81}$$

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{k p}{N_m v e^{-\frac{L}{RT}}} = \beta$$

Definiendo  $\beta$  para la capa n-ésima:

$$\frac{\theta_n}{\theta_{n-1}} = \frac{k p}{N_m v e^{-\frac{L}{RT}}} = \beta \quad \text{Ec. 82}$$

Por lo tanto:

$$\theta_1 = \alpha\theta_0 \quad \text{Ec. 83}$$

$$\theta_2 = \beta\theta_1 = \alpha\beta\theta_0 \quad \text{Ec. 84}$$

$$\theta_3 = \beta\theta_2 = \alpha\beta^2\theta_0 \quad \text{Ec. 85}$$

$$\theta_n = \beta\theta_{n-1} = \alpha\beta^{n-1}\theta_0 \quad \text{Ec. 86}$$

El número total de moléculas adsorbidas al equilibrio es:

$$N = N_m\theta_1 + 2N_m\theta_2 + \dots + nN_m\theta_n = N_m(\theta_1 + 2\theta_2 + \dots + n\theta_n) \quad \text{Ec. 87}$$

Sustituyendo los valores de la cobertura de la superficie:

$$\frac{N}{N_m} = \alpha\theta_0 + 2\alpha\beta\theta_0 + 3\alpha\beta^2\theta_0 + 4\alpha\beta^3\theta_0 + \dots + n\alpha\beta^{n-1}\theta_0 \quad \text{Ec. 88}$$

$$\frac{N}{N_m} = \alpha\theta_0(1 + 2\beta + 3\beta^2 + 4\beta^3 + \dots + n\beta^{n-1}) \quad \text{Ec. 89}$$

Dado que  $\alpha$  y  $\beta$  son constantes, se pueden relacionar de la siguiente manera, a través de la nueva constante  $C$ :

$$\alpha = C\beta \quad \text{Ec. 90}$$

Siendo la constante  $C$ :

$$C = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{k_1 v_2}{k_2 v_1} e^{-\frac{E_1-L}{RT}} \quad \text{Ec. 91}$$

Sustituyendo  $C\beta$  de la ecuación 90 en el número total de sitios de la ecuación 89:

$$\frac{N}{N_m} = C\theta_0(\beta + 2\beta^2 + \dots + n\beta^n) \quad \text{Ec. 92}$$

La suma anterior puede abreviarse de la forma:

$$\sum_{n=1}^{\infty} n\beta^n = \beta + 2\beta^2 + \dots + n\beta^n = \frac{\beta}{(1-\beta)^2} \quad \text{Ec. 93}$$

$$\frac{N}{N_m} = \frac{C\theta_0\beta}{(1-\beta)^2} \quad \text{Ec. 94}$$

La suma de las fracciones de cobertura es la unidad [16]:

$$\theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \dots + \theta_i = 1$$

Despejando  $\theta_0$ :

$$\theta_0 = 1 - (\theta_1 + \theta_2 + \dots + \theta_n) = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \theta_n \quad \text{Ec. 95}$$

Sustituyendo la ecuación 95 en la ecuación 94:

$$\frac{N}{N_m} = \frac{C\beta}{(1-\beta)^2} \left( 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \theta_n \right) \quad \text{Ec. 96}$$

En la expresión anterior se sustituye la definición de  $\theta_n$  de la ecuación 86:

$$\frac{N}{N_m} = \frac{C\beta}{(1-\beta)^2} \left( 1 - \alpha\theta_0 \sum_{n=1}^{\infty} \beta^{n-1} \right) \quad \text{Ec. 97}$$

Reemplazando el valor de  $\alpha$  de la ecuación 90:

$$\frac{N}{N_m} = \frac{C\beta}{(1-\beta)^2} \left( 1 - C\theta_0 \sum_{n=1}^{\infty} \beta^n \right) \quad \text{Ec. 98}$$

Si:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \beta^n = \beta + \beta^2 + \dots + \beta^n = \frac{\beta}{1-\beta} \quad \text{Ec. 99}$$

Sustituyendo la ecuación 99 en la ecuación 98:

$$\frac{N}{N_m} = \frac{C\beta}{(1-\beta)^2} \left( 1 - C\theta_0 \frac{\beta}{1-\beta} \right) \quad \text{Ec. 100}$$

Recordando:

$$\frac{N}{N_m} = \frac{C\theta_0\beta}{(1-\beta)^2}$$

$$\frac{N}{N_m} \frac{1}{\theta_0} = \frac{C\beta}{(1-\beta)^2} \quad \text{Ec. 101}$$

La ecuación anterior se reescribe de la forma:

$$1 = \frac{1}{\theta_0} \left( 1 - C\theta_0 \frac{\beta}{1-\beta} \right)$$

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + \frac{C\beta}{1-\beta}} \quad \text{Ec. 102}$$

Introduciendo el valor de  $\theta_0$  de la ecuación 102 en la expresión 101:

$$\frac{N}{N_m} \frac{1}{\theta_0} = \frac{C\beta}{(1-\beta)^2}$$

$$\frac{N}{N_m} = \frac{c\beta}{(1-\beta)(1-\beta+C\beta)} \quad \text{Ec. 103}$$

Cuando  $\beta$  es igual a 1,  $N/N_m$  se vuelve infinito, esto ocurre físicamente cuando el adsorbato condensa en la superficie; siendo la presión de la fase gas la presión de saturación  $p = p^\circ$ ,  $p/p^\circ = 1$ . Retomando la definición de  $\beta$ :

$$\beta = \frac{kp}{N_m v e^{-\frac{L}{RT}}} = 1$$

$$1 = \frac{kp^\circ}{N_m v e^{-\frac{L}{RT}}}$$

Por lo tanto:

$$\beta = \frac{p}{p^\circ} \quad \text{Ec. 104}$$

Introduciendo el valor de  $\beta$  de la ecuación 104 en la ecuación 103:

$$\frac{N}{N_m} = \frac{C\left(\frac{p}{p^\circ}\right)}{\left(1 - \left(\frac{p}{p^\circ}\right)\right)\left(1 - \left(\frac{p}{p^\circ}\right) + C\left(\frac{p}{p^\circ}\right)\right)} \quad \text{Ec. 105}$$

Retomando de la definición de cobertura de la superficie de la ecuación 38 y 39:

$$\theta = \frac{\text{número de moléculas adsorbidas (N)}}{\text{número de moléculas en una monocapa completa (N}_m)} = \frac{N}{N_m} \quad \text{Ec. 38}$$

$$\theta = \frac{\text{peso del adsorbato (W)}}{\text{peso de una monocapa completa (W}_m)} = \frac{W}{W_m} \quad \text{Ec. 39}$$

$$\frac{N}{N_m} = \frac{W}{W_m} \quad \text{Ec. 106}$$

$$\frac{W}{W_m} = \frac{C \left(\frac{p}{p^\circ}\right)}{\left(1 - \left(\frac{p}{p^\circ}\right)\right) \left(1 - \left(\frac{p}{p^\circ}\right) + C \left(\frac{p}{p^\circ}\right)\right)} \quad \text{Ec. 107}$$

Acomodando:

$$\frac{1}{W \left(\frac{p}{p^\circ} - 1\right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{p}{p^\circ}\right) \quad \text{Ec. 108}$$

La ecuación anterior describe una isoterma de BET para adsorción física en múltiples capas.

La de ecuación de BET puede predecir el comportamiento de cualquiera de las isotermas propuestas por Brunauer, Emmet y Teller. Las cuales se muestran en la figura 42.

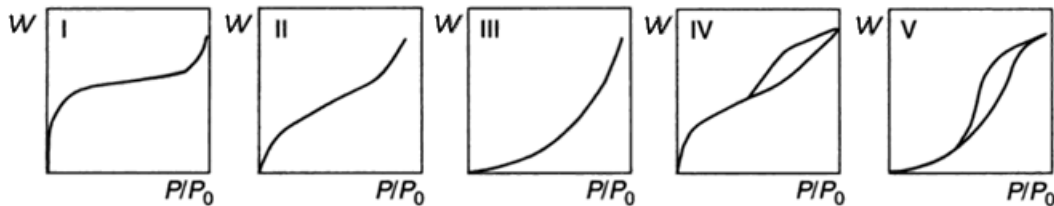


Figura 42: Tipos de isotermas propuestas por Brunauer, Emmet y Teller.

Graficando  $W/W_m$  contra  $p/p^\circ$  se pueden obtener las isotermas II y III para valores de  $C$  mayores y menores a 2 respectivamente. Las isotermas IV y V son variaciones de las isotermas II y III, cuya variación radica en la presencia de poros.

Para obtener la isoterma de Langmuir, se reacomoda la ecuación de BET a la forma:

$$\frac{W}{W_m} = \frac{C}{\frac{p}{p^\circ} - 1} * \frac{\left(1 - (n + 1) \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^n + n \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^{n+1}\right)}{\left(1 + (C - 1) \frac{p}{p^\circ} - C \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^{n+1}\right)} \quad \text{Ec. 109}$$

Cuando  $n$  tiene un valor igual a 1, la ecuación se convierte en la isoterma tipo I.

### 2.4.3 Isotermas de adsorción como técnicas analíticas en catálisis

Las isotermas de adsorción se utilizan para determinar el área catalíticamente activa y el área total disponible en los catalizadores soportados. A partir del área activa del catalizador, se puede conocer la proporción de átomos totales presentes en el catalizador que se encuentran en la superficie, disponibles para la reacción; a esta proporción se le conoce como dispersión [31].

#### 2.4.3.1 Adsorción química específica

Para conocer el área activa de un catalizador metálico soportado se utilizan técnicas de adsorción química específica [5]. En estas técnicas, se utilizan gases que formen enlaces químicos con los átomos metálicos y cuya interacción con el soporte sea mínima. Los gases sonda utilizados comúnmente son  $H_2$ ,  $CO_2$  y  $O_2$  [9]. El gas se introducirá en un sistema a temperatura y volumen constante, al final el experimento se tendrá una isoterma de Langmuir para una reacción de primer orden, ilustrada en la figura 43.

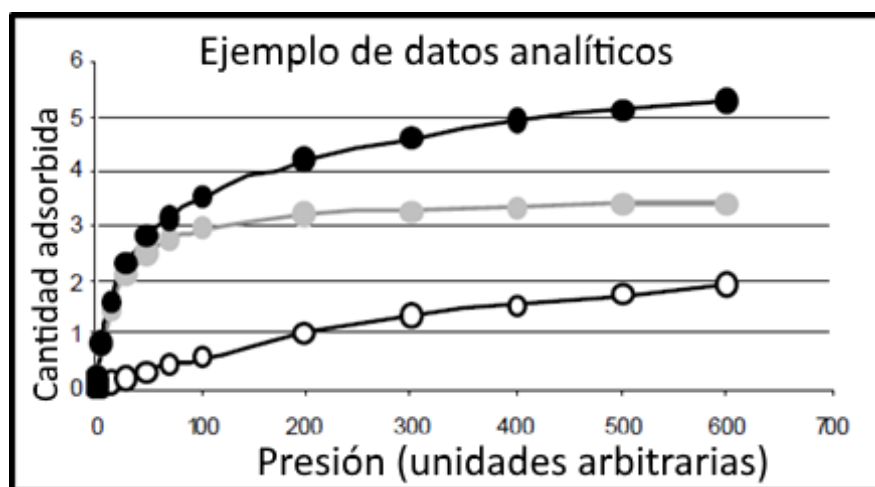


Figura 43: Isotherma obtenida experimentalmente. Los puntos en negro representan la primera isoterma obtenida por la adsorción física y química de un catalizador soportado. Los puntos en gris representan la segunda isoterma, obtenida al someter al vacío para eliminar al gas adsorbido físicamente, dejando la superficie del catalizador cubierta por el gas adsorbido químicamente. De esta forma se tiene únicamente adsorción física. La tercer isoterma, mostrada con los puntos blancos, representa la cantidad de gas adsorbida químicamente. Se obtiene al restar los valores de la segunda isoterma a la primer isoterma [40].

Conociendo el factor estequiometría ( $F_e$ ) de la reacción entre el gas sonda y el metal, se puede aproximar al número de átomos metálicos disponibles para la reacción ( $N_s$ ) multiplicando el número de moléculas de gas sonda adsorbidos ( $N_a$ ) por la estequiometría de la reacción.

$$N_s = F_e * N_a \quad \text{Ec. 110}$$

La estequiometría par el hidrógeno molecular es 2; debido a que se tiene adsorción disociativa, mientras que para el dióxido de carbono es aproximadamente 1.74, el dióxido de carbono presenta dos configuraciones: lineal y puente, en la primera configuración la molécula forma enlace con un átomo, mientras que en la segunda forma enlace con dos átomos metálicos [30].

Con la cantidad de átomos presentes en la superficie, se puede conocer la fracción de expuesta, o dispersión ( $D$ )de la siguiente manera:

$$D = \frac{N_s}{N_t} \quad \text{Ec. 111}$$

Donde  $N_t$  es el número total de átomos presentes en el catalizador.

La dispersión dependerá del tamaño de partícula y configuración geométrica. A mayor tamaño de partícula, menor será la dispersión [31].

#### *2.4.3.2 Caracterización del área superficial total*

Las propiedades físicas de los sólidos porosos se determinan por medio de adsorción física, para ello se utiliza un gas inerte, usualmente  $N_2$ . A bajas temperaturas, el adsorbato tiende a formar una monocapa [5]. Midiendo la cantidad de gas adsorbida por la superficie a un intervalo de presión se obtiene la isoterma de adsorción, a partir de la cual se puede obtener el valor de la monocapa a través de la ecuación de BET.



La ecuación de BET no predice una isoterma obtenida de forma experimental a lo largo de todo el rango de presiones parciales. Sin embargo, en la región de  $0.05 \leq \frac{P}{P_0} \leq 0.35$  existe una concordancia entre la teoría de BET y una isoterma experimental, estando en esta región la saturación de la monocapa [18].

El modelo de BET es utilizado ampliamente en catálisis para medir el área superficial de los catalizadores.

Retomando la ecuación de BET, dada por la ecuación 108:

$$\frac{1}{W \left( \frac{p}{p^\circ} - 1 \right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left( \frac{p}{p^\circ} \right) \quad \text{Ec. 108}$$

Para determinar el área superficial se requiere graficar  $\frac{1}{W \left( \frac{p}{p^\circ} - 1 \right)}$  contra  $\frac{p}{p^\circ}$ .

La ecuación de BET, tomará la forma de una ecuación lineal dada por:

$$y = mx + b \quad \text{Ec. 112}$$

La pendiente y la ordenada al origen estarán dadas por las siguientes expresiones:

$$m = \frac{C - 1}{W_m C} \quad \text{Ec. 113}$$

$$b = \frac{1}{W_m C} \quad \text{Ec. 114}$$

A partir de las ecuaciones 111 y 112 se resuelve para  $W_m$  y  $C$ :

$$m = b * (C - 1)$$

$$C = \frac{m}{b} + 1 \quad \text{Ec.115}$$

$$b = \frac{1}{W_m \left( \frac{m}{b} + 1 \right)}$$

$$W_m = \frac{1}{m + b} \quad \text{Ec. 116}$$

Conociendo el peso de la monocapa y el peso molecular del adsorbato, se puede obtener el número de moléculas presentes en la monocapa. Sabiendo el área transversal que ocupa cada molécula adsorbida y el número de ellas presentes en la superficie se tendrá el área superficial del sólido. El área superficial total ( $A_t$ ) se calcula con la ecuación 117.

$$A_t = \frac{W_m * N_A * AT}{M} \quad \text{Ec. 117}$$

Donde  $N_A$  es el número de Avogadro,  $M$  el peso molecular del gas utilizado y  $AT$  el área transversal del adsorbato.

Para este método aproxima la superficie del sólido a una superficie plana.

Existen otros métodos para determinar el área de un sólido utilizando la ecuación de BET, entre ellos destaca el método del punto B; en el cuál se obtiene la saturación de la monocapa a partir de un punto de inflexión en la isoterma. Para utilizar este método se requiere tener una isoterma tipo II.

Otro método alternativo al método del punto B, es el método del punto único, en el cual se simplifica la ecuación de BET, al asumir que el valor de  $C$  es grande, haciendo que la ordenada al origen sea despreciable en comparación con la pendiente. Este método posee la desventaja de no ser tan preciso, debido a que en ocasiones el valor de  $C$  no es lo suficientemente grande para justificar la simplificación [9].

### 3. Conclusiones

La estructura de la superficie de un sólido catalítico determina la actividad del catalizador para una reacción específica. Conociendo la estructura del sólido; el arreglo que presentan los átomos que la conforman, y el plano cristalino que exhibe la superficie se puede determinar el número de coordinación y defectos que presentan los átomos en las superficies. Prediciendo la abertura de la superficie, se puede estimar la reactividad de la misma. Los defectos de baja coordinación presentes en la superficie; tales como escalones y pliegues, aumentan también la reactividad de la superficie.

La falta de coordinación en los átomos de la superficie, generan un exceso de energía libre que se tenderá a compensar por medio de fenómenos como relajamiento, reconstrucción o adsorción. El fenómeno de adsorción es fundamental para la catálisis heterogénea, en especial la adsorción química que sirve como paso precursor a la catálisis heterogénea. Por medio de la adsorción química, la molécula reaccionante compartirá electrones con la superficie, de esta manera debilita sus enlaces y estabiliza al intermediario de la reacción.

La cinética de adsorción se compone de la dispersión, captura y adherencia. Dependiendo de las barreras energéticas y los sitios disponibles para el enlace químico, se tendrá adsorción física, química molecular o química disociativa. En la adsorción física, las moléculas se retienen en la superficie por medio de fuerzas electrostáticas. Una molécula adsorbida químicamente formará un enlace químico con la superficie, si en la adsorción se descomponen los enlaces de la molécula adsorbida, se tendrá adsorción disociativa, por el contrario, si la molécula se mantiene intacta en la adsorción, se tiene adsorción molecular.

La adsorción física y química se utilizan como técnicas de análisis para catalizadores soportados para determinar el área total de la superficie y el área activa del catalizador. Al graficar el volumen de gas adsorbido contra la presión se

obtiene la isoterma de adsorción, a partir de ella se obtiene la saturación de la monocapa y el área activa del catalizador.

## 4. Bibliografía

1. Adamson, A. W., & Gast, A. P. (1997). Physical chemistry of surfaces. New York: John Wiley & Sons Inc.
2. Anderson, J. R. (2012). Catalysis: Science and Technology (Vol. 7). Berlin: Springer.
3. Aveyard, R & Haydon, D. A. (1973). An Introduction to the Principles of Surface chemistry. London: Cambridge University Press.
4. Boudart, M. (1985). Heterogeneous Catalysis By Metals. Journal of Molecular Catalysis. Vol. 1 -2, pp. 27 – 38. Elsevier B.V. Amsterdam: Elsevier.
5. Bowker, M. (1998). The Basis and Application of Heterogeneous Catalysis. Oxford: Oxford Science Publications.
6. Butt, H., & Graf, K., & Kappl, M. (2003). Physics and Chemistry of Interfaces. Darmstat: John Wiley & Sons Inc.
7. Callister, W. D. (2007). Material Science and Engineering An Introduction. New York: John Wiley & Sons Inc.
8. Clugston, M. J., & Flemming, R. (2000). Advanced Chemistry. New York: Oxford University Press.
9. Davis, M. E., & Davis, R. J. (2003). Fundamentals of Chemical Reaction Engineering. New York: Mc Graw Hill.
10. Deutschmann, O., & Knözinger, H., & Kochloefl, K., & Turek, T. (2009). Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts. Darmstat: John Wiley & Sons Inc.
11. Dove, M. T. (2003). Structure and Dynamics: An Atomic View of Materials. Oxford: Oxford University Press.
12. Gates, B. C. (1992). Catalytic Chemistry. New York: John Wiley & Sons Inc.
13. Glusker, J. P., & Trueblood, K. N. (2010). New York: Oxford University Press.

14. Goodman, W. D. (1992). Structure/Reactivity Relationships for Alkene Dissociation and Hydrogenolysis Using Single Crystals Kinetics. Elsevier B.V. Amsterdam: Elsevier.
15. Gregg, S. J., & Sing, K. S. (1982). Adsorption, Surface Area and Porosity. San Diego: Academic Press.
16. Hubbard, A. T. (2002). Encyclopedia of Surface and Colloid Science (Vol. 1). New York: Marcel Dekker Inc.
17. Ibach, H. (2006). Physics of Surfaces and Interfaces. Berlin: Springer.
18. Lowell, S., & Shields, J. E., & Thomas, M. A., & Thommes, M. (2004). Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
19. Ma, Z., & Zaera, F. (2006). Heterogeneous Catalysis by Metals. Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry. 1 – 16. New York: John Wiley & Sons Inc.
20. Madou, M. J., & Morrison, R. S. (1989). Chemical Sensing With Solid State Devices. San Diego: Academic Press Inc.
21. Masel, R. I. (1996). Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces. New York: John Wiley & Sons Inc.
22. Murray, G., & White, C. V., & Weise, W. (2007). Introduction to Engineering Materials. Boca Raton: CRC Press.
23. Oura, K., & Lifshits, V.G., & Saranin, A. A., & Zotov, A. V. & Katayama, M. (2003). Surface Science An Introduction. Berlin: Springer.
24. Pohl, U. W. (2013). Epitaxy of Semiconductors Introduction to Physical Principles. Berlin: Springer.
25. Prins, R., & Wang, A., & Li, X. (2016). Introduction to Heterogeneous Catalysis. London: World Scientific Publishing Europe Ltd.
26. Richerson, D. W., & Lee, W. E. (1992). Modern Ceramic Engineering, Properties, Processing and Use in Design. Boca Raton: CRC Press.

27. Roesler, J., & Harder, H., & Baeker, M. (2007). *Mechanical Behavior of Engineering Materials: Metals, Ceramic, Polymers, and Composites*. Berlin: Springer.
28. Ruthven, D. M. (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York: John Wiley & Sons Inc.
29. Shaw, D. (2000). *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. London: Butterworth-Heinemann.
30. Sinfelt, J. H. (1975). *Heterogeneous Catalysis by Metals*. *Progress in Solid-State Chemistry*. Vol. 10, part 10, pp. 55-69. Elsevier B.V. Amsterdam: Elsevier.
31. Somorjai, G. A. (1994). *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. New York: John Wiley & Sons Inc.
32. Srivastava, G. (1999). *Theoretical Modelling of Semiconductor Surfaces: Microscopic Studies of Electrons and Photons*. Exerter: World Scientific.
33. Suryanarayana, C., & Grant, N. M. (1998). *X-Ray Diffraction a Practical Approach*. New York: Springer.
34. Thomson, S. J., & Webb, G. C. (1986). *Heterogeneous Catalysis*. New York: John Wiley & Sons Inc.
35. Tien, C. (1994). *Adsorption Calculations and Modelling*. London: Butterworth-Heinenmann.
36. Titmuss, S., & Wander, A., & King, D. (1996). *Reconstruction of Clean and Adsorbate-Covered Metal Surfaces*. *Chem. Rev.*, Vol 96, pp. 1291 – 1305. Washington: American Chemical Society.
37. Tosatti, E. (1980). *Displacive Reconstruction Phase Transitions of Clean Transition Metal and Semiconductor Surfaces*. In: Pekalski A, Prystawa (eds) *Modern Trends in the Theory of Condensed Matter*. *Lecture Notes in Physics*, vol 115, pp. 501 - 530. Berlin: - Springer.

38. Verma, N. K., & Khanna, S. K., & Kapila, B. (2010). Comprehensive Chemistry XII (Vol. 1) New Delhi: Laxmi Publications.
39. Wandelt, K., & Michaelides, A., & Scheffler, M. (2014). An Introduction to the Theory of Crystalline Elemental Solids and Their Surfaces. New York: John Wiley & Sons Inc.
40. Webb, P. A. (2003). Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis. MIC technical Publications. pp 1-12. Norcross: Micrometrics Instrument Corporation.