# Análisis de superficies sólidas: conceptos y aplicaciones

Josué F. Pérez Sánchez
Edgardo Jonathan Suárez Domínguez
Elena F. Izquierdo Kulich
***Autores***

editorial fontamara

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE TAMAULIPAS
VERDAD, BELLEZA, PROBIDAD

# **Análisis de superficies sólidas:** conceptos y aplicaciones

Análisis de superficies sólidas: conceptos y aplicaciones / Josué F. Pérez-Sánchez, Edgardo J. Suárez-Domínguez, Elena F. Izquierdo-Kulich, autores .—Cd. Victoria, Tamaulipas : Universidad Autónoma de Tamaulipas ; Ciudad de México : Editorial Fontamara , 2025.
190 págs. ; 17 x 23 cm.

1. Química física y teórica
**LC:** QD478 A5.3 2025 **DEWEY:** 541 TBC

Universidad Autónoma de Tamaulipas
Matamoros SN, Zona Centro
Ciudad Victoria, Tamaulipas C.P. 87000
D. R. © 2025

Consejo de Publicaciones UAT
Centro Universitario Victoria
Centro de Gestión del Conocimiento. Segundo Piso
Ciudad Victoria, Tamaulipas, México. C.P. 87149
Tel. (52) 834 3181-800 • extensión: 2905
*cpublicaciones@uat.edu.mx • www.uat.edu.mx • https://libros.uat.edu.mx/*

Libro aprobado por el Consejo de Publicaciones UAT
ISBN UAT: 978-607-8888-69-6

Editorial Fontamara, S.A. de C.V.
Av. Hidalgo No. 47-B, Colonia Del Carmen
Alcaldía de Coyoacán, 04100, CDMX, México
Tels. 555659-7117 y 555659-7978
*contacto@fontamara.com.mx • coedicion@fontamara.com.mx • www.fontamara.com.mx*
ISBN Fontamara: 978-607-736-972-1

Se prohíbe la reproducción total o parcial de esta obra incluido el diseño tipográfico y de portada, sea cual fuera el medio, electrónico o mecánico, sin el consentimiento del Consejo de Publicaciones UAT.

Libro digital

**Esta obra y sus capítulos fueron sometidos a una revisión de pares a doble ciego, la cual fue realizada por especialistas pertenecientes al Sistema Nacional de Investigadoras e Investigadores. Asimismo, fueron aprobados para su publicación por el Consejo de Publicaciones de la Universidad Autónoma de Tamaulipas y el Comité Interno de la editorial Fontamara.**

fontamara digital

VERDAD, BELLEZA, PROBIDAD

# Análisis de superficies sólidas: conceptos y aplicaciones


*Autores:*

**Josué F. Pérez-Sánchez**

**Edgardo J. Suárez-Domínguez**

**Elena F. Izquierdo-Kulich**



UAT Universidad Autónoma de TAMAULIPAS

75 Aniversario UAT 1950-2025

Consejo de Publicaciones

MVZ MC Dámaso Leonardo Anaya Alvarado
Presidente

Dr. Fernando Leal Ríos
Vicepresidente

Dra. Dora María Lladó Lárraga
Secretaria Técnica

Mtro. Eduardo García Fuentes
Vocal

Dra. Rosa Issel Acosta González
Vocal

CP Jesús Francisco Castillo Cedillo
Vocal

MVZ Rogelio de Jesús Ramírez Flores
Vocal

**Comité Editorial del Consejo de Publicaciones de la Universidad Autónoma de Tamaulipas**

**Dra. Lourdes Arizpe Slogher** • Universidad Nacional Autónoma de México | **Dr. Amalio Blanco** • Universidad Autónoma de Madrid. España | **Dra. Rosalba Casas Guerrero** • Universidad Nacional Autónoma de México | **Dr. Francisco Díaz Bretones** • Universidad de Granada. España | **Dr. Rolando Díaz Lowing** • Universidad Nacional Autónoma de México | **Dr. Manuel Fernández Ríos** • Universidad Autónoma de Madrid. España | **Dr. Manuel Fernández Navarro** • Universidad Autónoma Metropolitana. México | **Dra. Juana Juárez Romero** • Universidad Autónoma Metropolitana. México | **Dr. Manuel Marín Sánchez** • Universidad de Sevilla. España | **Dr. Cervando Martínez** • University of Texas at San Antonio. E.U.A. | **Dr. Darío Páez** • Universidad del País Vasco. España | **Dra. María Cristina Puga Espinosa** • Universidad Nacional Autónoma de México | **Dr. Luis Arturo Rivas Tovar** • Instituto Politécnico Nacional. México | **Dr. Aroldo Rodrígues** • University of California at Fresno. E.U.A. | **Dr. José Manuel Valenzuela Arce** • Colegio de la Frontera Norte. México | **Dra. Margarita Velázquez Gutiérrez** • Universidad Nacional Autónoma de México | **Dr. José Manuel Sabucedo Cameselle** • Universidad de Santiago de Compostela. España | **Dr. Alessandro Soares da Silva** • Universidad de São Paulo. Brasil | **Dr. Akexandre Dorna** • Universidad de CAEN. Francia | **Dr. Ismael Vidales Delgado** • Universidad Regiomontana. México | **Dr. José Francisco Zúñiga García** • Universidad de Granada. España | **Dr. Bernardo Jiménez** • Universidad de Guadalajara. México | **Dr. Juan Enrique Marcano Medina** • Universidad de Puerto Rico-Humacao | **Dra. Ursula Oswald** • Universidad Nacional Autónoma de México | **Arq. Carlos Mario Yori** • Universidad Nacional de Colombia | **Arq. Walter Debenedetti** • Universidad de Patrimonio. Colonia. Uruguay | **Dr. Andrés Piqueras** • Universitat Jaume I. Valencia, España | **Dra. Yolanda Troyano Rodríguez** • Universidad de Sevilla. España | **Dra. María Lucero Guzmán Jiménez** • Universidad Nacional Autónoma de México | **Dra. Patricia González Aldea** • Universidad Carlos III de Madrid. España | **Dr. Marcelo Urra** • Revista Latinoamericana de Psicología Social | **Dr. Rubén Ardila** • Universidad Nacional de Colombia | **Dr. Jorge Gissi** • Pontificia Universidad Católica de Chile | **Dr. Julio F. Villegas †** • Universidad Diego Portales. Chile | **Ángel Bonifaz Ezeta †** • Universidad Nacional Autónoma de México

# Índice


Introducción 9

CAPÍTULO 1.
Características de las superficies sólidas 11

CAPÍTULO 2.
Área de superficies y partículas rugosas 23

CAPÍTULO 3.
Modelación de la morfogénesis de superficies sólidas 49

CAPÍTULO 4.
Adsorción física 81

CAPÍTULO 5.
Quimisorción 105

CAPÍTULO 6.
Reacciones químicas sólido-gas 119

CAPÍTULO 7.
Estudio de las superficies sólidas mediante el formalismo de la química cuántica 137

Referencias 187

# Introducción

Los últimos avances científicos y experimentales han corroborado que, en la escala más fundamental, toda la materia está constituida por tres partículas elementales: los protones y neutrones, que se unen para formar los núcleos, y los electrones que, junto a los núcleos, componen los átomos. Estas partículas exhiben propiedades ondulatorias peculiares, que son descritas a través del formalismo de la mecánica cuántica. De acuerdo con este formalismo, las partículas se describen a través de una función de onda, que expresa la probabilidad de que la partícula se encuentre en una posición determinada *cuando la misma es observada*, mientras que, si no se realiza una observación, se encuentra en un estado de superposición. Este resultado teórico, comprobado experimentalmente, no tiene una única interpretación.

Los átomos se unen entre sí para formar moléculas, y estas a su vez componen a todos los objetos. En la naturaleza no existe ningún sistema aislado, todos los sistemas se encuentran relacionados entre sí, aunque para poder entender las leyes naturales la ciencia estudia estos sistemas de forma independiente. A nivel macroscópico, los objetos no muestran los peculiares efectos cuánticos que se manifiestan en la escala microscópica, o al menos, aún no se ha desarrollado una tecnología que permita observarlos. De acuerdo con las interacciones que se presenten entre las moléculas, se distinguen tres estados de agregación: gas, líquido y sólido. En el estado gaseoso, las energías cinéticas de las moléculas sobrepasan a las energías de interacción entre estas de tal manera que estas se mueven libremente distribuyéndose de forma aleatoria en el espacio. En el estado líquido existe una equivalencia entre la energía cinética y la energía de interacción que permite el movimiento relativo de las diferentes capas moleculares, aunque el volumen total de líquido permanece confinado en una región del espacio y limitado por una interfase

móvil (superficie del líquido). Esta capacidad de movimiento molecular es lo que le confiere la propiedad de fluidez a los gases y líquidos.

En el caso de los sólidos, sin embargo, las energías de interacción molecular son predominantes, lo cual impide que los sólidos manifiesten la propiedad de fluidez. En la escala microscópica las moléculas se encuentran enlazadas entre sí, formando una red cristalina organizada. La superficie del sólido constituye la interfase entre el sólido y una fase fluida, ya sea gaseosa o líquida. Esta superficie tiene características diferentes, aunque dependientes, de las características que se presentan en el seno del sólido. Precisamente, el objetivo general del presente texto consiste en describir las propiedades morfológicas, fisicoquímicas y moleculares que caracterizan a las superficies sólidas.

En el Capítulo 1 se exponen las propiedades morfológicas que poseen las superficies sólidas. En el Capítulo 2 se presentan los diferentes métodos que se pueden emplear para medir el área superficial de los sólidos y de las partículas sólidas, respectivamente. En el Capítulo 3 se presentan los métodos teóricos que pueden emplearse para describir las propiedades morfológicas y el área superficial de los sólidos a partir de los procesos dinámicos que tienen lugar durante su formación. En el Capítulo 4 se explica el fenómeno de adsorción, que se relaciona con la deposición de sustancias sobre la superficie de los sólidos. En el Capítulo 5 se aborda la quimisorción, que tiene que ver con los procesos de reacción en las superficies sólidas. En el Capítulo 6 se describe cómo las propiedades de las superficies afectan la cinética de las reacciones heterogéneas del tipo gas-sólido. Por último, en el Capítulo 7, que es el más extenso debido a la temática tratada, se presentan las propiedades moleculares de las superficies y cómo el estudio de estas se aborda desde el formalismo de la química cuántica. Estos capítulos se han organizado de menor a mayor complejidad del tema tratado y, aunque el lector puede estudiar cada uno de forma independiente, se recomienda una lectura del primero, ya que en esta se esclarece el enfoque general del texto. En cada apartado se presentan ejercicios resueltos que permiten poner en práctica los conocimientos teóricos y, al final de cada capítulo, se presentan preguntas y ejercicios que permiten al lector consolidar los conocimientos aprendidos. Todas las respuestas de las preguntas teóricas aparecen en el texto, así como la respuesta final de cada uno de los ejercicios propuestos. Por último, se presentan artículos y textos que se recomiendan para profundizar sobre este tema.

CAPÍTULO 1.

# Características de las superficies sólidas

En este capítulo, se presentan las características más relevantes de las superficies sólidas desde el punto de vista morfológico y químico-físico. Se conceptualizan y ejemplifican los términos generales relacionados con las superficies que suelen encontrarse en la naturaleza.

## 1.1. Introducción

A diferencia de las fases fluidas, los sólidos presentan una morfología macroscópica independiente de sus condiciones ambientales; aunque sus propiedades físicas, tales como la densidad, conductividad térmica, elasticidad y la resistencia a la compresión, pueden variar en dependencia de las condiciones ambientales y de la edad del sólido. El cambio de esta forma solo es posible con una fuerza externa al sistema lo suficientemente elevada o continua como para causar que los enlaces entre las moléculas se quiebren causando una división del sólido, con el consiguiente cambio de morfología.

De acuerdo con el ordenamiento de las moléculas, los sólidos pueden dividirse en cristalinos y amorfos. En el primer caso, las moléculas se enlazan en una red ordenada de protones y electrones; mientras que en los sólidos amorfos no existe una estructura a nivel molecular bien definida. La estructura molecular depende de la composición del sólido y de las condiciones bajo las cuales se produce su formación. A su vez, los sólidos pueden estar constituidos por varias fases distinguibles entre sí, como en los sólidos porosos, que pueden ser visualizados como una fase gaseosa dispersa en un medio sólido, o sólidos compuestos que pueden ser visualizados como la dispersión de una fase sólida bien definida en el seno de un medio sólido (Adams, 2014). Si bien resulta prácticamente imposible observar directamente el interior de un sólido para definir su estructura, esta puede ser inferida a través del

empleo de técnicas de medición indirectas: métodos espectroscópicos u observación directa de la superficie. En este contexto, las superficies sólidas son las interfaces entre un sólido y la fase fluida con la cual se encuentra en contacto -líquido o gas-.

En la Figura 1.1.1 se ilustran las superficies de diferentes tipos de sólidos tal y como se visualizan en la escala macroscópica. Se observa que no son en absoluto planas, sino que presentan irregularidades en relación con la posición espacial de la interfase. La amatista (D) y el coral (B) exhiben un determinado nivel de organización estructural, mientras que la esponja (A) y la mezcla de cemento y arena (C) muestran un marcado carácter aleatorio. La presencia de estas irregularidades espaciales causa que *el área real de una superficie sólida sea siempre mayor que la correspondiente a una superficie plana de tamaño equivalente* (Joud y Barthes, 2015).

Las irregularidades espaciales tienen como propiedad fundamental que su magnitud escala con el tamaño del sistema observado o el nivel de magnificación empleado. Así, una superficie que en la escala macroscópica se observa completamente plana, puede presentar irregularidades en una escala de observación menor, como se ilustra en la Figura 1.1.2. De aquí se deduce que las irregularidades superficiales se encuentran estrechamente relacionadas con el tamaño total del sólido.

Además de las irregularidades relacionadas con la altura de la interfase que se identifican con la *rugosidad de la superficie*, el sólido puede presentar una naturaleza química heterogénea, de tal manera que la composición química cambia en dependencia de la posición espacial. Estos cambios se pueden eventualmente apreciar en las variaciones de color que muestra la superficie, y pueden o no causar cambios en la altura de la interfase.

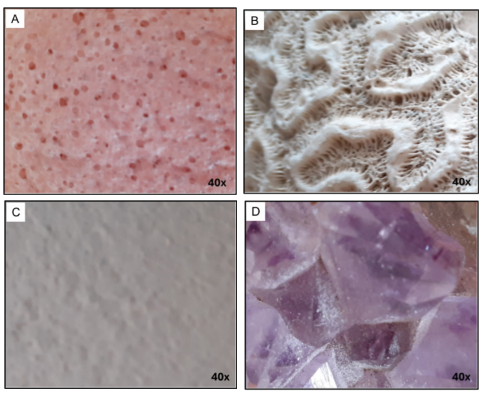



Figura 1.1.1. Micrografías superficiales de diferentes sólidos, A: sólido poroso: esponja; B: sólido biológico con una morfología organizada (coral); C: sólido disperso (mezcla de cemento y arena) y D: sólido cristalino (amatista)

Fuente: elaboración propia.

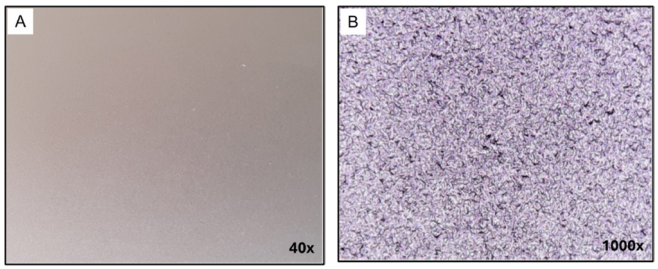



Figura 1.1.2. Imagen macroscópica (40x) de una superficie de acero inoxidable (A) y vista microscópica a 1000x (B)
Fuente: elaboración propia.

Los cambios espaciales en la composición química de la superficie tienen gran importancia cuando se analizan procesos de reacción química o adsorción de sustancias, aspectos que serán analizados en los próximos capítulos.

## 1.2. Área superficial específica de las partículas sólidas

Las partículas sólidas se caracterizan a través del *área superficial específica*, definida como el área de la superficie dividida por el tamaño o masa de la partícula. De acuerdo con la magnitud, se tiene: i) $a_{s,v}$ ($m^2/m^3$): el área total de la superficie $S$ ($m^2$) dividida por el volumen $V$ ($m^3$) total del sólido; ii) $a_{s,m}$ ($m^2/kg$): el área superficial $S$ dividida por la masa total $M$ (kg) del sólido y iii) $a_{s,n}$ ($m^2/mol$) el área superficial dividida por el número de moles totales $N$ del sólido, de tal forma que:

$$a_{s,v} = \frac{S}{V} \tag{1.2.1.}$$

$$a_{s,m} = \frac{S}{M} \tag{1.2.2.}$$

$$a_{s,n} = \frac{S}{N} \tag{1.2.3.}$$

donde se han añadido los subíndices $v$, $m$ y $n$ para indicar si el área superficial específica se define respecto al volumen, la masa o el número de moles, respectivamente. Debido a que la densidad r del sólido ($kg/m^3$) se define como la masa por unidad de volumen, y el peso molecular $P_w$ como la masa por mol, se obtiene:

$$a_{s,m} = \frac{a_{s,v}}{\rho} = \frac{a_{s,n}}{P_w} \tag{1.2.4.}$$

El área superficial específica puede ser estimada con facilidad cuando se pueden despreciar las irregularidades presentes en la superficie y la partícula tiene una forma geométrica regular. Así, para partículas esféricas de radio *r* (m):

$$S = 4\pi r^2 \tag{1.2.5.}$$

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \tag{1.2.6.}$$

$$a_{s,v} = \frac{3}{r} \tag{1.2.7.}$$

para partículas cilíndricas de radio *r* y altura *h*:

$$S = 2r\pi(h + r) \tag{1.2.8.}$$

$$V = \pi r^2 h \tag{1.2.9.}$$

$$a_{s,v} = 2\frac{(h + r)}{hr} \tag{1.2.10.}$$

para partículas cúbicas, donde *a* representa la longitud del lado:

$$S = 6a^2 \tag{1.2.11.}$$

$$V = a^3 \tag{1.2.12.}$$

$$a_{s,v} = \frac{6}{a} \tag{1.2.13.}$$

**Ejemplo 1.2.1.** Para determinar el área superficial específica referida por unidad de masa para un sólido de densidad igual a 3 000 kg/m3 si se conoce que el sólido tiene una forma octaédrica, donde la longitud de los lados de los 8 triángulos equiláteros que forman esta superficie es igual a 0.004 m, se parte de considerar que

$$S \approx 3.46410a^2$$
$$V \approx 0.47140a^3$$

de tal forma que:

$$a_{s,m} = \frac{3.46410a^2}{\rho \times 0.47140a^3}$$
$$= \frac{7.3485}{a \times \rho} = 0.61238\frac{\text{m}^2}{\text{kg}}$$

**Ejemplo 1.2.2.** Se requiere determinar cómo influye la morfología del sólido sobre el comportamiento del área superficial específica definida por unidad de volumen respecto al tamaño de las partículas, para lo cual se van a considerar partículas cilíndricas con $h = r$, partículas esféricas y partículas cúbicas, considerando que *r* se encuentra entre 0.005 y 0.01 m. Para realizar esta estimación, se consideran las ecuaciones (1.2.7.), (1.2.10.) y (1.2.13.) y se grafica el comportamiento del área superficial específica. Como se observa en la Figura E. 1.2.2.1., en todos los casos el área superficial específica disminuye con el incremento de tamaño de las partículas; las que tienen menor área superficial específica para el mismo tamaño son las esféricas, seguidas de las cilíndricas y de las de mayor área superficial específica, que son las partículas cúbicas.

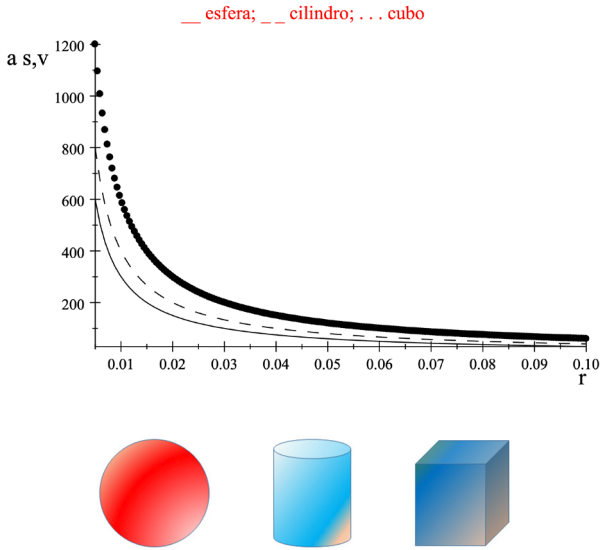



Figura E. 1.2.2.1. Comportamiento del área superficial específica respecto al tamaño __ esfera; _ _ _ cilindro; . · · · cubo

Fuente: elaboración propia.

El término partícula sólida es relativo, ya que este depende del volumen total del sólido y de el volumen del espacio que se está considerando. La Tierra, por ejemplo, puede ser una partícula sólida en el sistema solar, pero es evidente que en la escala de observación humana su volumen es demasiado grande como para poder visualizarla como una partícula. La superficie de la Tierra es considerada más como un sólido plano en el cual se presentan irregularidades, tales como montañas y valles, que como una partícula sólida. En este sentido, cuando el volumen de sólido es demasiado grande como para poder considerarlo una partícula, es preferible visualizarlo como un sólido plano rugoso, donde la rugosidad causa que el área superficial real sea

mayor que el área correspondiente a una superficie plana euclidiana. En este caso es más práctico considerar en vez del área superficial específica, el exceso de área $a_{exc}$ ($m^2/m^2$), definido como el área real $S$ ($m^2$) de la superficie dividido por el área geométrica $A$ ($m^2$) equivalente de una superficie plana.

$$a_{exc} = \frac{S}{A} \tag{1.2.14.}$$

Mientras que el área superficial específica depende de la forma y el tamaño de la partícula, *el área en exceso de un sólido plano depende de la magnitud de la rugosidad o valor promedio de las irregularidades o fluctuaciones en la superficie, así como de la morfología de estas* (Aveyard y Haydon, 1973). Para visualizar este importante aspecto de las superficies sólidas, en la Figura 1.2.1. se muestran dos sólidos planos encima de los cuales hay un cubo y una semiesfera, respectivamente, que representan las fluctuaciones o rugosidad de la superficie. Aplicando las ecuaciones de la geometría euclidiana se obtiene para el caso de irregularidades cúbicas:

$$a_{exc} = \frac{S}{A} = \frac{L^2 - a^2 + 5a^2}{L^2} = 1 + 4 \times \left(\frac{a}{L}\right)^2 \tag{1.2.15.}$$

mientras que en el caso de irregularidades esféricas:

$$a_{exc} = \frac{S}{A} = \frac{L^2 - \pi.r^2 + 2.\pi.r^2}{L^2} = 1 + \pi \times \left(\frac{r}{L}\right)^2 \tag{1.2.16}$$

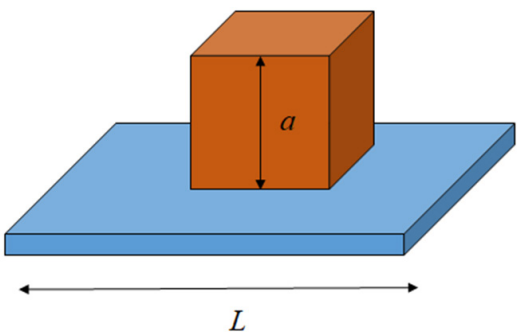



Figura 1.2.1.Visualización de las irregularidades en la superficie de un sólido plano a través de objetos en 3D, un cubo (arriba) y una semiesfera (debajo)

Fuente: elaboración propia.

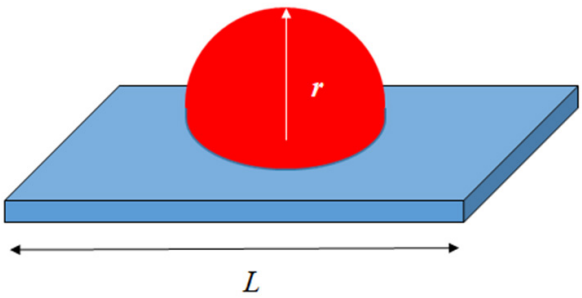



Figura 1.2.2. Visualización de las irregularidades en la superficie de un sólido plano a través de objetos en 3D, un cubo (arriba) y una semiesfera (debajo)
Fuente: elaboración propia.

Comparando las ecuaciones (1.2.15.) y (1.2.16.), a medida que la magnitud de las fluctuaciones en la interfase se incrementa respecto al tamaño total del sólido, se incrementa el área en exceso, así como la influencia de la forma de las irregularidades, siendo mayor en el caso del cubo. En la gran mayoría de las superficies sólidas, las fluctuaciones en la altura de la interfase muestran un comportamiento aleatorio o demasiado complejo como para poder visualizarlas a través de objetos de la geometría euclidiana, por lo que este sencillo método no puede ser aplicado sin que esto conlleve a grandes errores.

## 1.3. Caracterización termodinámica

Las superficies móviles presentan deformaciones plásticas, en el sentido de que el incremento del área superficial conlleva a un incremento proporcional en la cantidad de moléculas que se encuentran en la superficie. Estas deformaciones son influenciadas por la temperatura, la presión del sistema y las propiedades generales de las superficies móviles; se cuantifican a través de la tensión superficial, que es el parámetro termodinámico que se emplea para caracterizar las superficies sólidas.

La situación es un tanto diferente en el caso de las superficies sólidas: el área constante de estas permanece independiente de la temperatura y presión del sistema, a menos que existan procesos de deposición o desprendimiento de partículas sobre la superficie. Por esta razón, resulta muy difícil estimar la tensión de una superficie sólida, la cual es significativamente más elevada que en el caso de las móviles.

Por otra parte, las deformaciones plásticas se pueden medir a través de la *tensión superficial $g_p$ (N/m), que cuantifica el trabajo que hay que realizar sobre el sistema para incrementar el área de la superficie*. A diferencia de las superficies móviles, las sólidas

experimentan deformaciones elásticas, que se manifiestan en el hecho de que, al incrementarse el área, no solo se incrementa el número de átomos, sino además se distorsionan las distancias entre estos, fenómeno que se cuantifica a partir del *stress* superficial U. La tensión de una superficie sólida debe considerar el efecto de ambos fenómenos, por lo que esta se determina como:

$$\gamma_s = \gamma_p + \Upsilon \tag{1.3.1.}$$

Teóricamente, la tensión superficial de una superficie sólida en la cual se pueden despreciar los efectos elásticos puede ser estimada a partir de las energías de enlace $E_{enl}$ (J/mol) de los átomos o moléculas que se encuentran en la superficie, de tal forma que, para sólidos cristalinos:

$$\gamma_s = E_{enl} \times n \tag{1.3.2.}$$

donde $n$ (mol/m$^2$) representa el número de moles por unidad de área. Este valor puede ser estimado si se considera el tamaño de la molécula y el área que puede ocupar sobre la superficie. Para el caso de los sólidos, la tensión superficial es equivalente a la energía superficial expresada por unidad de área. La energía de enlace de los átomos o moléculas en la superficie puede ser estimada teóricamente mediante las herramientas de la química computacional y teórica, o experimentalmente a través del empleo de métodos químico-físicos y espectroscópicos.

**Ejemplo 1.3.1.** Se tiene un sólido compuesto por moléculas de área aproximadamente igual a 46.70 A$^2$, las cuales se enlazan entre sí con una energía igual a 25 000 kJ/mol y se quiere determinar la tensión superficial y la energía total de la superficie si se conoce que el sólido tiene forma esférica con un radio igual a 0.09 m. Para responder esta cuestión se determina el área superficial del sólido:

$$S = 4\pi.r^2 = 0.10179\,\mathrm{m}^2$$

Dividiendo el área total del sólido por el área $A_m$ que ocupa una molécula se obtiene el número $M$ de moléculas totales:

$$M = \frac{S}{A_m} = \frac{0.10179\,\mathrm{m}^2}{46.70\,\mathrm{Å}^2} = 2.1797 \times 10^{17}$$

de tal forma que, considerando que el número de Avogadro $N_0$ es igual a 6.022´10$^{23}$ mol$^{-1}$, se obtiene el número de moles totales $n_t$ que se encuentran sobre la superficie:

$$n_t = \frac{M}{N_0} = 3.6195 \times 10^{-7}\,\mathrm{mol}$$

Multiplicando el número total de moles por la energía de enlace, se obtiene la energía total de la superficie es:

$$E_s = n_t \times E_{enl} = 9.0488 \times 10^{-3}\,\text{kJ}$$

Dividiendo la energía total de la superficie por el área total de esta, se obtiene la tensión superficial de la superficie:

$$\gamma_s = \frac{E_s}{S} = 8.8897 \times 10^{-2}\,\frac{\text{kJ}}{\text{m}^2} = 88.897\,\frac{\text{N}}{\text{m}}$$

## 1.4. Procesos relacionados con las superficies sólidas

Los fenómenos en los cuales se involucran las superficies sólidas se encuentran presentes, tanto en la naturaleza como en la industria tecnológica, y pueden ser de tipo físico, químico o biológico. La dinámica y evolución de estos procesos no solo depende de la composición química de las superficies en cuestión, sino también de la morfología y área de la misma.

Los fenómenos físicos generalmente se relacionan con la deposición y adsorción de sustancias sobre las superficies, así como la desorción y desprendimiento de productos. En la naturaleza ocurre la adsorción de sales sobre la superficie de las rocas sumergidas en agua, del ozono y otros compuestos de bajo peso molecular sobre las partículas de hielo que se encuentran suspendidas en las capas altas de la atmósfera, así como la deposición de compuestos orgánicos de alto peso molecular en las rocas de los yacimientos porosos de petróleo. Los fenómenos de tipo químico se pueden dividir en dos grandes grupos: el primero incluye los fenómenos en los cuales la superficie del sólido actúa como catalizador de reacciones químicas, mientras que en el segundo se encuentran aquellos en donde el sólido es una de las sustancias reaccionantes. El deterioro de la capa de ozono en las regiones cercanas a los polos terrestres se ha explicado, considerando que las partículas de hielo actúan como un catalizador que favorece la reacción del ozono con las sustancias orgánicas contaminantes. En joyería, la necesidad de limpiar los artículos de plata con determinada frecuencia se debe a que este metal reacciona lentamente con el oxígeno de la atmósfera formándose una capa de óxido de plata sobre la superficie. En el caso de los fenómenos biológicos, se conoce que los microorganismos encuentran en las superficies húmedas un nicho favorable para formar una comunidad o población que consume los componentes biodegradables que entran en contacto con la superficie. En todos estos fenómenos la eficiencia y la velocidad de los procesos dependen significativamente del área total de la superficie. Con el propósito de incrementar la eficiencia de los procesos industriales en los cuales se involucran productos sólidos, estos son triturados para disminuir el tamaño de las partículas, siendo el tamaño promedio de estas uno de los parámetros a considerar cuando se trata de estudiar estos fenómenos.

**Ejemplo 1.4.1.** El comportamiento del área superficial específica de $M$ kg de un sólido que se puede triturar en partículas que pueden ser consideradas esféricas se determina mediante el siguiente procedimiento. Primero se estima la cantidad de partículas totales $N_p$ de radio r dividiendo la masa total de sólido por la masa de cada partícula individual:

$$N_p = \frac{M}{\rho\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)}$$

y después se multiplica el número total de partículas por el área superficial de una partícula individual para obtener el área total del sólido:

$$\begin{aligned} S &= N_p\left(4\pi r^2\right) \\ &= \frac{M}{\rho\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)}\left(4\pi r^2\right) \\ &= 3\frac{M}{r\rho} \end{aligned}$$

dividido por la masa total para obtener el área superficial específica del sólido se obtiene:

$$a_{s,m} = \frac{3}{r\rho}$$

Nótese que el área superficial específica de todo el sólido es igual al área superficial específica de una partícula individual, lo cual se cumple siempre y cuando todas las partículas del sólido sean del mismo tamaño.

**Ejemplo 1.4.2.** Se necesita utilizar un sólido B con 10 % de impurezas como adsorbente de un producto C cuyas moléculas ocupan un área superficial igual a $a_m$. El sólido se presenta en forma de partículas esféricas cuya distribución de tamaño responde a la función:

$$\begin{aligned} n(r) &= N_t C \exp(-kr) \\ q &< r < p \end{aligned}$$

donde $n(r)$ es igual al número de partículas de tamaño $r$, $q = r_{min}$ es el radio mínimo, $p = r_{max}$ es el radio máximo y $N_t$ es el número de partículas totales. El área superficial total se determina mediante la integral:

$$\begin{aligned} S &= N_t \int_q^p 4\pi r^2 C \exp(-kr)\,dr \\ &= \frac{4\pi N_t C}{k^3}\left(\exp(-kq)\left(k^2q^2 + 2kq + 2\right) - \exp(-kp)\left(k^2p^2 + 2kp + 2\right)\right) \end{aligned}$$

mientras que el volumen total se determina como:

$$\begin{aligned} V &= N_t \int_q^p \frac{4}{3}\pi r^3 C \exp(-kr)\,dr \\ &= \frac{\frac{4}{3}\pi N_t C}{k^4}\exp(-kq)\left(k^3q^3 + 3k^2q^2 + 6kq + 6\right) \\ &\quad - \frac{\frac{4}{3}\pi N_t C}{k^4}\exp(-kp)\left(k^3p^3 + 3k^2p^2 + 6kp + 6\right) \end{aligned}$$

el área $S_c$ que ocupada por 1 mol de $C$ se determina como:

$$s_c = a_m N_0$$

tomando en cuenta que el sólido tiene un 10 % de impurezas, la cantidad total de moles máximo que puede ser adsorbido se obtiene dividiendo el área total del sólido por el área ocupada por 1 mol:

$$N_c = \frac{(1-0.10)S}{s_c}$$

$$N_c = \frac{0.9\,\frac{4\pi N_s C}{k^3}\left(\exp(-kq)\left(k^2q^2+2kq+2\right)-\exp(-kp)\left(k^2p^2+2kp+2\right)\right)}{a_m N_0}$$

por lo tanto, la cantidad máxima de $C$ que puede ser adsorbida por unidad de volumen del sólido está dada por:

$$n_c = \frac{N_c}{V}$$

$$n_c = \frac{0.9\times 3k\left(e^{-k.q}\left(k^2q^2+2kq+2\right)-e^{-k.p}\left(k^2p^2+2kp+2\right)\right)}{a_m N_0\left(e^{-k.q}\left(k^3q^3+3k^2q^2+6kq+6\right)-e^{-k.q}\left(k^3p^3+3k^2p^2+6kp+6\right)\right)}$$

En la Figura E. 1.4.2.1 se muestra el comportamiento de la cantidad máxima de moles de $C$ que se puede adsorber por unidad de volumen de sólido para diferentes intervalos de tamaño de las partículas, donde se puede apreciar cómo la cantidad máxima que se puede adsorber se incrementa con la disminución de tamaño de las partículas, tanto para el valor mínimo como para el valor máximo de tamaño de la partícula.

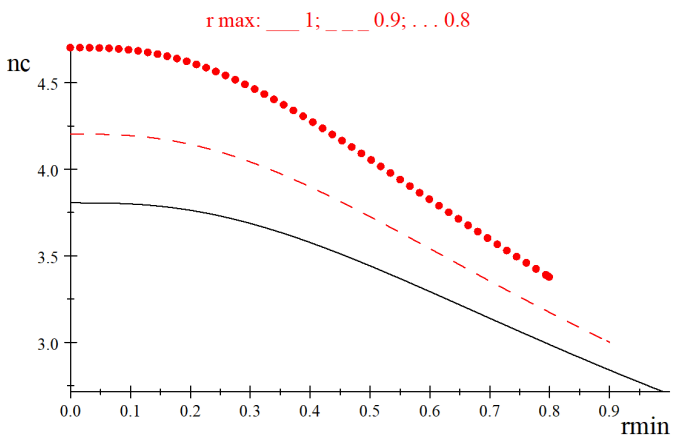



Figura E. 1.4.2.1. Comportamiento del número de moles adsorbidos por unidad de volumen respecto al radio mínimo de las partículas considerando como parámetro el valor del radio máximo

Fuente: elaboración propia.

## 1.5. Ejercicios

1. Obtenga una relación para estimar el comportamiento del área superficial específica de un sólido de forma tetraédrica (un tetraedro es un objeto formado por 4 triángulos equiláteros. *Respuesta:* $a_{s,v} = \frac{14.697}{a}$

2. Determine en cuántas partículas cúbicas y de qué tamaño debe dividirse un sólido de volumen igual a 0.1 $m^3$ para obtener un área superficial específica igual a la de una partícula esférica de radio igual a 0.5 cm. *Respuesta*: 100 partículas en forma de cubo con lados de longitud igual a 0.01 cm.

3. Determine el área superficial específica de un sólido granulado en el cual la distribución de tamaño de las partículas responde a la relación $P(r) = 4 - 0.2r$, donde 0.01 < r < 0.1 cm. Considere que a) las partículas tienen forma esférica; b) las partículas tienen forma cúbica. *Respuesta*: a) 39.974 $cm^2/cm^3$; b) 79.948 $cm^2/cm^3$.

4. Se tiene un producto G del cual se conoce que el área ocupada por 1 mol sobre la superficie de un sólido B es igual a 0.01 $m^2$. Estime la cantidad de producto adsorbido por unidad de masa del sólido si se conoce que la fracción de área cubierta de G es igual al 40 % y la densidad del sólido es igual a 2500 $kg/m^3$. El sólido se presenta granulado, con partículas esféricas de diámetro entre 0.001 mm y 0.009 mm, donde la distribución de tamaño de las partículas está dada por $f(d) = 0.4 - 0.2(d - 0.005)^2$ donde *r* está expresado en mm. *Respuesta*: 2.84 mol/kg.

CAPÍTULO 2.

# Área de superficies y partículas rugosas

La superficie de los sólidos se caracteriza por presentar irregularidades, que pueden o no ser observadas a simple vista, que causan que el área real del sólido sea mayor que la correspondiente a una superficie plana. Por otra parte, las partículas sólidas reales generalmente tienen formas no regulares y superficies rugosas, por lo que la determinación de su área superficial específica no se puede realizar mediante el empleo de las ecuaciones de la geometría euclidiana, como ocurre cuando se trata de los sólidos regulares. En este contexto, es importante señalar que *el área superficial de un sólido real no puede ser determinada con precisión, y el valor estimado para una misma superficie cambia en dependencia del método de medición empleado.*

Los métodos de medición se pueden clasificar en dos grupos: 1) las que se basan en la medición de un parámetro químico-físico cuyo valor depende del área superficial específica y 2) las que se basan en el tratamiento de imágenes. En el presente capítulo se describen las características de estos métodos.

## 2.1. Métodos termodinámicos

Cuando un sólido se sumerge en un líquido, en el cual es insoluble, las moléculas de líquido se enlazan de forma reversible a la superficie de una forma organizada, ya que la orientación de estas depende de las estructuras moleculares del líquido y del sólido y de las fuerzas de interacción que se establecen entre ellas. Como resultado, las moléculas de líquido en la superficie están más ordenadas que en el seno del líquido, disminuyendo la entropía del sistema. De acuerdo con la termodinámica, la variación de energía libre de Gibbs $\Delta G$ de un sistema en equilibrio está dada por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (2.1.1.)$$

donde $\Delta H$ es la entalpía y $\Delta S$ la entalpía, siendo $T$ la temperatura, de tal forma que un proceso es espontáneo sí $\Delta G < 0$. Si en la inmersión del sólido ocurre que $\Delta S < 0$, para que se cumpla esta condición es necesario que $\Delta H < 0$, de ahí se infiere que *el proceso de inmersión de un sólido en un líquido en el cual es insoluble conlleva a un desprendimiento de calor.* A partir de esta consideración se establece que el calor de inmersión $\Delta H_{inm}$ por kilogramo de sólido es igual al producto de la tensión superficial del líquido por el área superficial específica del sólido:

$$\begin{aligned} \Delta H_{inm} &= \gamma_l \times a_{s,m} \\ &= \gamma_l \times a_{s,v} \times \frac{1}{\rho} \end{aligned} \qquad (2.1.2.)$$

donde $\rho$ (kg/m$^3$) e $\gamma_l$ (kg/kg$_{mol}$) son la densidad y el peso molecular del sólido, respectivamente.

**Ejemplo 2.1.1.** Al sumergir 0.08 kg de un sólido granulado de densidad y peso molecular igual a 800 kg/m$^3$ y 67 kg/kg$_{mol}$, respectivamente, en 0.1 litro de agua, se observó una elevación de temperatura igual a 0.001 °C. Para estimar el área superficial específica del sólido, es necesario calcular el calor de inmersión total a partir del calor absorbido por el agua:

$$\begin{aligned} \Delta H_{total} &= Q_{abs,w} \\ &= \rho_w \times V_w \times C_{p,w} \times \Delta T \\ &= 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times 0.11 \times 1 \frac{\text{kcal}}{\text{kg°C}} \times 0.001\text{°C} \\ &= 0.41868\,\text{J} \end{aligned}$$

Dividiendo el calor de inmersión por la masa de sólido, se obtiene el calor de inmersión desprendido por unidad de masa:

$$\begin{aligned} \Delta H_i &= \frac{\Delta H_{total}}{M_{total}} \\ &= 5.2335 \frac{\text{J}}{\text{kg}} \end{aligned}$$

Tomando en consideración el valor de la tensión superficial del agua, se obtiene:

$$\begin{aligned} a_{s,m} &= \frac{\Delta H_i}{\gamma_w} \\ &= \frac{5.2335 \frac{\text{J}}{\text{kg}}}{0.072 \frac{\text{N}}{\text{m}}} \\ &= 72.688 \frac{\text{m}^2}{\text{kg}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_{s,v} &= 72.688 \frac{\text{m}^2}{\text{kg}} \times 800 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \\ &= 58150.0 \frac{\text{m}^2}{\text{m}^3} \end{aligned}$$

El valor del área superficial específica calculado por este método requiere del empleo de medidores de temperatura de alta precisión, y para un mismo sólido el valor calculado cambia en dependencia del líquido seleccionado.

## 2.2. Métodos cinéticos

Los métodos cinéticos se basan en considerar que la velocidad de disolución de un sólido en un líquido para un tiempo igual a cero es proporcional al área superficial del sólido. La idea consiste en determinar experimentalmente cómo cambia la concentración de sólido respecto al tiempo, y ajustar el comportamiento experimental observado a una función de t mediante el empleo de métodos estadísticos:

$$C(t) = f(t) \tag{2.2.1.}$$

Tomando en cuenta que la velocidad se define como la variación de la masa respecto al tiempo, se deriva $f(t)$:

$$v_d(t) = \frac{df(t)}{dt} \tag{2.2.2.}$$

La velocidad inicial se estima mediante la aplicación del límite cuando el tiempo tiende a cero:

$$v_{d,0} = \lim_{t \to 0} v_d(t) \tag{2.2.3.}$$

de tal forma que el área superficial específica se determina como:

$$a_{s,v} = k \frac{v_{d,0}}{V_0} \tag{2.2.4.}$$

siendo $V_0$ ($m^3$) el volumen inicial del sólido y $k$ una constante que involucra la velocidad de disolución del sólido. Esta constante de velocidad debe ser calculada o estimada realizando el experimento con un sólido, del que se conoce el área superficial específica. El valor de área superficial específica calculado depende del tipo de líquido en el cual se disuelve el sólido y de la velocidad de agitación, ya que esta influye sobre la difusión molecular que tiene lugar desde la superficie del sólido al seno del líquido. La velocidad observada es el resultado neto de los procesos de difusión y disolución en el sistema, por lo que se sugiere una agitación apropiada que minimice los efectos del transporte de masa.

**Ejemplo 2.2.1.** Un sólido A granulado formado por partículas de diámetro promedio igual a 2.5 mm se disuelve en 1 litro de líquido B para una concentración inicial de sólido igual a 0.5 g/l, donde la densidad del sólido es igual 3 000 kg/m3. El comportamiento de la concentración de A en el líquido respecto al tiempo se muestra en la Tabla E.. 2.2.1.

Tabla E. 2.2.1. Comportamiento observado de la concentración de sólido disuelto para un área superficial específica conocida

| Ca (g/l) | 0 | 0.14 | 0.32 | 0.55 | 0.85 | 1. 24 | 1. 74 | 2. 37 | 3. 19 | 4. 24 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| t (min) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |

Fuente: elaboración propia.

En un segundo experimento, donde el sólido se granula con partículas de diferentes tamaños, se repite el mismo experimento para las mismas concentraciones totales que se emplearon en el primer experimento, obteniéndose el comportamiento que se muestra en la Tabla E. 2.2.2.

Tabla E. 2.2.2. Comportamiento observado de la concentración de sólido disuelto

| Ca (g/l) | 0 | 0.02 | 0.05 | 0.08 | 0.11 | 0.14 | 0.17 | 0.20 | 0.24 | 0.28 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| t (min) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |

Fuente: elaboración propia.

A partir de los resultados mostrados en la Tabla E. 2.2.1 y la aplicación de técnicas estadísticas, se obtiene:

$$f(t) = 5.3484 \times 10^{-2} t^2 - 0.03432t + 9.8727 \times 10^{-2}$$

de tal manera que la velocidad de disolución, expresada en masa por unidad de tiempo, se estima como:

$$v_d(t) = -V_l \frac{df(t)}{dt}\left(\frac{\text{g}}{\text{min}}\right)$$
$$= 0.03432 - 0.10697t$$

para tiempo igual a cero se obtiene:

$$v_d(0) = 0.03432\left(\frac{\text{g}}{\text{min}}\right)$$

considerando que las partículas son esféricas y del mismo tamaño el área superficial específica del sólido será igual al área superficial específica de una partícula individual, de tal manera que:

$$a_{s,m} = \frac{6}{d \times \rho_s} = 0.8\frac{\text{m}^2}{\text{kg}}$$

A partir de este resultado se estima el valor de la constante cinética:

$$k = \frac{v_d(0)}{a_{s,m}}$$

$$= 42.9 \frac{\mathrm{g}^2}{\mathrm{m}^2 \mathrm{min}}$$

Para el segundo experimento, ajustando mediante técnicas estadísticas los resultados que se muestran en la Tabla E. 2.2.1. se obtiene:

$$f(t) = 7.8620 \times 10^{-4} t^2 + 2.4424 \times 10^{-2} t + 3.2402 \times 10^{-4}$$

de tal forma que la velocidad inicial está dada por:

$$v_d(0) = \lim_{t \to 0} \frac{d\left(7.8620 \times 10^{-4} t^2 + 2.4424 \times 10^{-2} t + 3.2402 \times 10^{-4}\right)}{dt}$$

$$= 2.4424 \times 10^{-2} \left(\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{min}}\right)$$

Tomando en cuenta el valor de la constante cinética calculado anteriormente, se obtiene que el área superficial específica del sólido está dada por:

$$a_{s,m} = \frac{v_d(0)}{k} = 0.56932 \frac{\mathrm{m}^2}{\mathrm{kg}}$$

## 2.3. Caracterización de la rugosidad superficial

Desde el punto de vista clásico, las irregularidades en las superficies sólidas se caracterizan a través de la observación de la altura de superficie respecto a una coordenada de referencia. Existen dos métodos para cuantificar la magnitud de estas irregularidades. El primero se basa en técnicas estadísticas y en el cálculo de la rugosidad. El segundo se basa en la geometría fractal y en el cálculo del exponente de rugosidad local (Baleanu et al., 2014).

La determinación de la rugosidad mediante técnicas estadísticas parte de la observación directa de un corte transversal del sólido, tal y como se muestra en la Figura 2.3.1, y en medir la altura de la interfase *hi* en diferentes posiciones espaciales. El conjunto de mediciones se procesa mediante técnicas estadísticas relativamente sencillas, de tal manera que la rugosidad $\boldsymbol{\varepsilon}$ se define como:

$$\varepsilon = \frac{\sigma_h}{\langle h \rangle} \tag{2.3.1.}$$

donde:

$$\langle h \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} h_i \tag{2.3.2.}$$

representa la desviación estándar.

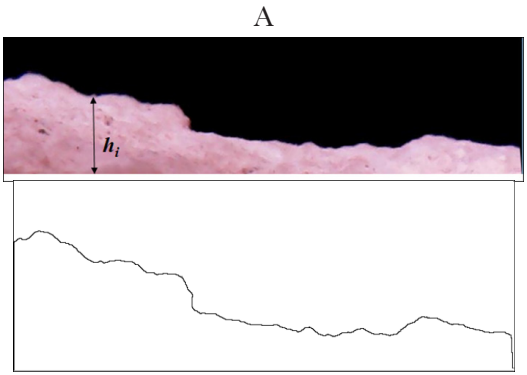



Figura 2.3.1. Observación de la interfase a través del corte transversal del sólido para cuantificar la rugosidad desde el punto de vista estadístico y visualización de esta como la línea irregular que se obtiene al interceptar la superficie con un plano perpendicular a esta
Fuente: elaboración propia.

Esta técnica tiene como desventaja que su aplicación puede conllevar la ruptura del sólido. Sin embargo, si se toma en cuenta que la interfase puede ser visualizada como la línea irregular que se obtiene en el intersecto entre la superficie y un plano perpendicular a esta, se pueden aplicar los métodos basados en la geometría fractal para su caracterización.

La geometría fractal se fundamenta en describir la morfología de los objetos regulares, pero muy complejos, así como de los objetos irregulares a través de un parámetro, denominado dimensión fractal, que se relaciona con la capacidad del objeto de cubrir un espacio euclidiano dimensional.

De la geometría euclidiana es conocido que la dimensión $n$ de un espacio se relaciona con la cantidad de coordenadas que es necesario especificar para localizar la posición de un punto, el cual tiene dimensión $n$ igual a cero. En este sentido, una línea tiene dimensión $n = 1$, un plano tiene dimensión $n = 2$ y el espacio ordinario tiene $n = 3$. Dentro de estas dimensiones euclidianas se localizan objetos que cuando se miden con una escala de longitud l, se obtiene como resultado que el tamaño tiene unidades expresadas como $l^n$. Así, el tamaño de una línea es la longitud propiamente dicha, el tamaño de un objeto inmerso en un plano es su área y se expresa en unidades de $l^2$ y el tamaño de un objeto dentro de un espacio es su volumen, que se expresa en unidades igual a $l^3$. En la Figura 2.3.2 se muestran objetos regulares que pueden ser representados mediante funciones analíticas. En este sentido, si se conoce la función analítica que describe al objeto en cuestión, pueden calcularse sus dimensiones mediante el empleo del cálculo diferencial integral ordinario.

Una línea irregular no puede ser visualizada en un espacio de 1D, sino que necesita estar embebida en un espacio 2D. En este caso, la longitud total de la línea escala con un valor de dimensión no entera que se encuentra entre 1 y 1.5, de tal forma que esta puede ser estimada a través de la relación:

$$O = q^{1-f} \times L^{f} \qquad (2.3.4.)$$

donde $L$ es la longitud de la línea euclidiana que une dos puntos dentro del objeto medida, $q$ es un parámetro que depende de la precisión de la medición y $f$ es la dimensión fractal de capacidad, la cual desde el punto de vista práctico se determina a partir de una imagen de la línea irregular mediante el método de conteo de cajas.

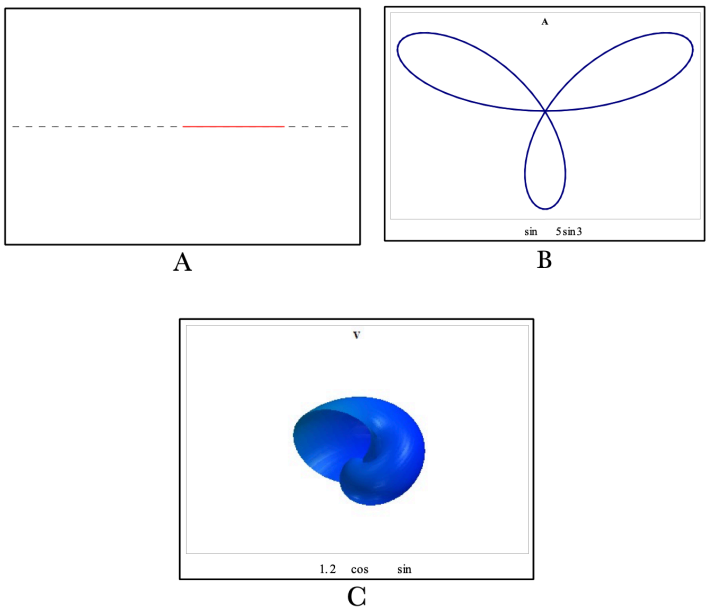



Figura 2.3.2. Objetos en diferentes dimensiones A: línea en un espacio de 1D; B: objeto inmerso en 2D; C: objeto inmerso en 3D

Fuente: elaboración propia.

El método del conteo de cajas se basa en convertir la imagen del objeto en una imagen binaria, y dividir esta imagen en $N$ celdillas de tamaño $l$, contándose entonces el número de celdas $n_0$ dentro de las cuales está contenido el objeto o una parte de este (Figura 2.3.3.). El procedimiento se repite disminuyendo progresivamente el tamaño $l$, de tal manera que la dimensión fractal se determina como:

$$f = \lim_{l \to 0} \frac{\ln n_0}{\ln N} = -\lim_{l \to 0} \frac{\ln n_0}{\ln l} \qquad (2.3.5.)$$

El exponente de rugosidad local de una línea irregular se determina como:

$$\beta = 2 - f \qquad (2.3.6.)$$

de tal forma que la rugosidad puede ser caracterizada como:

$$\varepsilon = \left( \frac{h}{L} \right)^{\beta} \qquad (2.3.7.)$$

donde $h$ es la altura promedio de las irregularidades y $L$ es la longitud del segmento que une a los dos puntos extremos de la línea irregular, debiendo cumplirse que $h < L$. El exponente de rugosidad local se encuentra entre 0.5 y 1, y a medida que su valor disminuye la magnitud de las irregularidades es mayor y, por lo tanto, la superficie es más rugosa.

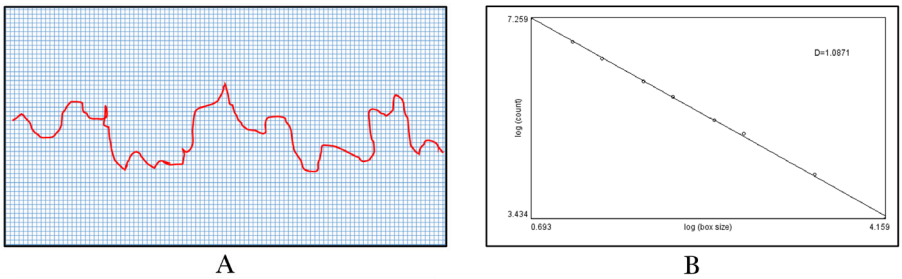



Figura 2.3.3. División del espacio en celdillas para la determinación de la dimensión fractal de la línea irregular (A) por el método del conteo de cajas (B) obteniéndose $f = 1.0871$
Fuente: elaboración propia.

El método basado en la dimensión fractal tiene como ventaja que pueden utilizarse programas para el tratamiento de imágenes que permiten estimar la dimensión fractal, sin necesidad de modificar la superficie sólida bajo estudio. En el caso del ImageJ, la determinación de la dimensión fractal consta de los siguientes pasos:

1. Abrir la imagen de la interfase sólida y convertirla en una imagen de 8 bit a través de la opción **Image/Type/8 bit**.
2. Convertir la imagen en binaria a través de la opción **Process/Binary/ Make Binary**.
3. Para el cálculo de la dimensión fractal emplea la opción **Analyze/Tools/ Fractal Box Count**, y el programa entrega como resultado el valor de la dimensión fractal D y el gráfico del ploteo de *log(box size)* vs. *log(count)*, como se muestra en la Figura 2.3.3. B.

## 2.4. Estimación del área fractal específica de superficies sólidas

En este contexto, se define el área fractal de una superficie $S_F$ como el área calculada considerando explícitamente la presencia de irregularidades o fluctuaciones en la altura de la superficie que se caracterizan a través de la dimensión fractal.

Mientras que en una superficie euclidiana el área puede ser estimada a través de la integral:

$$A = \int_0^Y \int_0^X (1)\,dx\,dy = XY \qquad (2.4.1.)$$

En el caso de las superficies sólidas reales, es necesario tomar en consideración de forma explícita la influencia de la rugosidad, para esto se hace uso de la geometría fractal y el cálculo diferencial-integral fraccionario, de modo que el área de la superficie pueda ser estimada a través de integrales fraccionarias, cuyo orden de integración corresponde con la dimensión fractal de la línea irregular correspondiente a la dirección especificada, de manera que el área fractal se calcula:

$$S_F = k^{1-f_y}\mathbf{D}_y^{f_y} k^{1-f_x}\mathbf{D}_x^{f_x}(1) = \frac{k^{2-(f_x+f_y)}}{\Gamma(1+f_x)\Gamma(1+f_y)} X^{f_x} Y^{f_y} \qquad (2.4.2.)$$

siendo $\mathbf{D}_t^n$ la integral fraccionaria de orden $n$ respecto a la variable de integración $t$, $f_x$ y $f_y$ son las dimensiones fractales de las líneas irregulares que se observan en la superficie en las direcciones $x$ e $y$, respectivamente, el parámetro $k$ se relaciona con

la precisión de la medición y del nivel de magnificación de la imagen, entre otros factores y $\Gamma(t)$ es la función gamma definida como:

$$\Gamma(t) = \int_0^\infty e^{-x} x^{t-1} dx \tag{2.4.3.}$$

Nótese que la función *gamma* involucra una integral que no se puede resolver de forma analítica, siendo necesario la aplicación de métodos numéricos de integración. Los valores de la función *gamma* pueden ser encontrados en diferentes tablas matemáticas. Tomando en cuenta el intervalo de valores que puede tomar la dimensión fractal de una línea irregular, se establece la siguiente aproximación mediante la aplicación de técnicas estadísticas:

$$\Gamma(f+1) = 0.5064 \times f^2 - 0.6100 \times f + 1.1044 \tag{2.4.4.}$$

*El área fractal específica $a_{s,f}$ se define como el cociente entre el área fractal y el área correspondiente a la superficie euclidiana equivalente*, de tal manera que si se considera $X = Y = L$ se obtiene:

$$a_{s,f} = \frac{S_F}{A} = \frac{1}{\Gamma(1+f_x)\Gamma(1+f_y)} \left(\frac{L}{k}\right)^{f_x+f_y-2} \frac{\mathrm{m}^2}{\mathrm{m}^2} \tag{2.4.5.}$$

Físicamente, el área fractal específica $a_{s,f}$ se identifica con el área de la superficie expresada por unidad de área euclidiana del sólido, y su valor será igual a la unidad en ausencia de rugosidad. Por otra parte, el cociente $L/k$ se relaciona con la magnitud relativa de las irregularidades respecto al tamaño del sistema observado, el cual debe ser lo suficientemente grande como para que se puedan apreciar, pero a la vez lo suficientemente pequeño como para que dichas irregularidades puedan ser observadas. La magnitud de las fluctuaciones superficiales se incrementa a medida que el tamaño del sistema observado disminuye, lo que puede estar asociado a un incremento en el nivel de magnificación de la imagen, lo que conlleva a que *el área fractal específica se incrementa a medida que la escala de observación disminuye, siendo imposible estimar con exactitud el área superficial real.*

A partir de estas consideraciones, se propone que la relación $L/k$ sea igual al cociente entre la altura máxima $h_{\max}$ y la altura $h_{\min}$ de la superficie observada experimentalmente, de tal manera que la ecuación (2.4.5) se escribe como:

$$a_{s,f} = \frac{1}{\Gamma(1+f_x)\Gamma(1+f_y)} \left(\frac{h_{\max}}{h_{\min}}\right)^{f_x+f_y-2} \frac{\mathrm{m}^2}{\mathrm{m}^2} \tag{2.4.6.}$$

El área fractal específica, por definición, es un valor que es igual o mayor que 1, por lo que si en algún cálculo se obtiene un valor menor que la unidad se considera que la rugosidad no afecta significativamente el área de la superficie, la cual se considera igual al área euclidiana correspondiente.

En la Figura 2.4.1. se muestran las imágenes macroscópica y microscópica, respectivamente, de una superficie metálica, así como la reconstrucción de la superficie en 3D realizada con el programa ImageJ a través de la opción **Plugins/3D/ Interactive 3D Surface Plot**, la cual se puede obtener con el color original de la imagen o con una escala que es proporcional a la altura de la interface, estimada por el programa a partir de la intensidad de color de los pixeles.

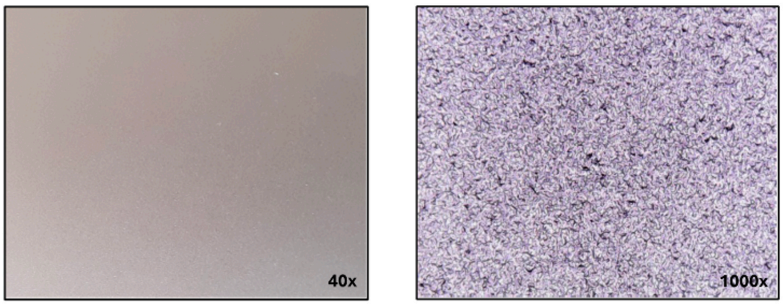



Figura 2.4.1. A: Imagen de la superficie en la escala macroscópica; B: Imagen de la superficie en la escala microscópica (magnificación x1000)

Fuente: elaboración propia.

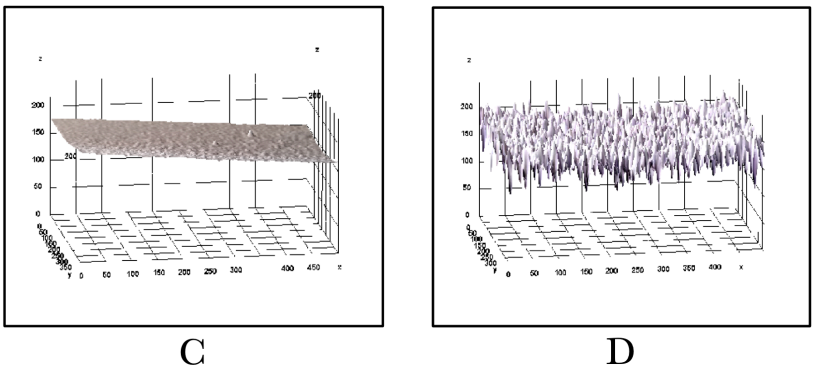
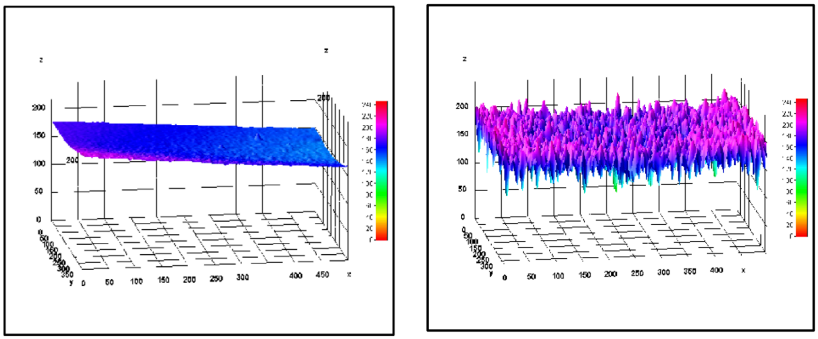



Figura 2.4.2. Reconstrucción en 3D de la superficie en color original C: escala macroscópica; D: escala microscópica

Fuente: elaboración propia.



E F

Figura 2.4.3. Reconstrucción en 3D de la superficie mostrando en escala de color la altura de la interfase. E: escala macroscópica; F: escala microscópica

Fuente: elaboración propia.

Para calcular el área fractal específica mediante el programa ImageJ, se aplica la siguiente metodología:

1. Se abre la imagen de la superficie y se convierte en una imagen de 8-bit a través de la opción **Image/Type/8-bit**.
2. En la opción **Anayze/Set measurements** se selecciona la opción **Min & max gray value**.
3. Se obtiene el valor máximo y mínimo de intensidad de los pixeles a través de la opción **Analyze/measurement**.
4. Se selecciona toda la imagen mediante la opción de teclado **Ctrl-A** y se plotea el perfil promedio de intensidad de los pixeles a través de la opción **Analyze/Plot Profile**.
5. La imagen obtenida se convierte en una imagen binaria a través de la opción **Binary/Make Binary**.
6. Se determina la dimensión fractal del perfil de intensidad de los pixeles a través de la opción **Analyze/Tools/Fractal box count**.
7. Se rota la imagen a la derecha a través de la opción **Image/transform/ Rotate 90 Degrees Right**.
8. Se repiten los pasos 4, 5 y 6.

**Ejemplo 2.4.1.** En la Figura E. 2.4.1.1. se muestran las imágenes de los perfiles de intensidad de los pixeles en las direcciones **x** e **y**, respectivamente, correspondientes a la superficie mostrada en la Figura 2.4.1. y en la Tabla E. 2.4.1.1. se muestran los resultados de altura máxima y mínima de la interfase, las dimensiones fractales en las direcciones **x** e **y** y los valores de área fractal específica calcula para cada caso de acuerdo con la ecuación (2.4.6.).

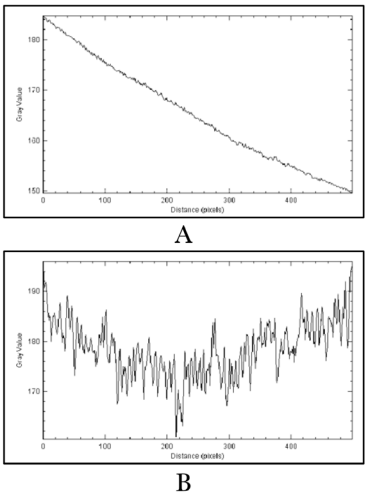



Figura E. 2.4.1.1. Fluctuaciones en la altura de la interfase en la dirección x visualizadas a través del perfil de intensidad de los pixeles y dimensión fractal A: escala macroscópica $f_x = 1.158$ B: escala microscópica $f_x = 1.372$
Fuente: elaboración propia.

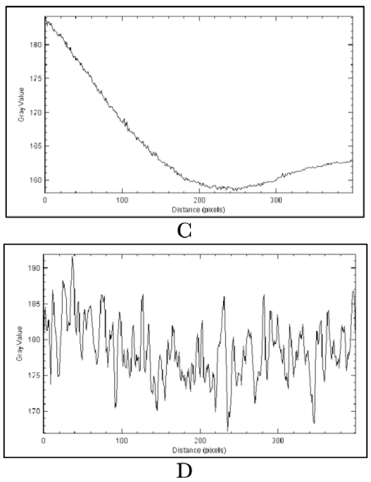



Figura E. 2.4.1.2. Fluctuaciones en la altura de la interfase en la dirección x visualizadas a través del perfil de intensidad de los pixeles y dimensión fractal C: escala macroscópica $f_y = 1.355$ D: escala microscópica $f_y = 1.355$
Fuente: elaboración propia.

Tabla E. 2.4.1.1. Dimensión fractal y área fractal específica de una superficie a diferentes escalas

| Escala | $h_{min}$ | $h_{max}$ | $f_x$ | $f_y$ | $a_{s,f}$ $m^2/m^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| macroscópica | 134 | 233 | 1.158 | 1.177 | 1. 026 5 |
| microscópica (x1000) | 5 | 254 | 1.372 | 1.355 | 11. 808 |

Como se puede observar en la Tabla E. 2.4.1.1., mientras en la escala macroscópica el área superficial puede considerarse aproximadamente igual al área de una superficie euclidiana, cuando se analiza la superficie en la escala microscópica, en donde el tamaño de las irregularidades es del mismo orden de magnitud que el tamaño del sistema observado, el área fractal específica es significativamente mayor que la unidad. Este resultado conlleva dos importantes consideraciones prácticas: *i) el área superficial de los sólidos nunca puede determinarse con exactitud, ya que su valor depende de la precisión con la cual se cuantifica la rugosidad y ii) el área fractal específica se incrementa a medida que el tamaño de la superficie observada disminuye, lo que causa que la influencia de la rugosidad sea más significativa.*

## 2.5. Estimación del área superficial específica de las partículas sólidas

Las partículas sólidas reales presentan irregularidades en dos escalas diferentes. La primera es la macroscópica, y se refiere a la forma de toda la partícula. La segunda es la microscópica, y se refiere a las irregularidades que se presentan sobre la superficie de estas. Estas escalas se ilustran en la Figura 2.5.1., donde se puede observar que la forma de la partícula no se corresponde con la de un objeto euclidiano regular (esfera, cilindro, cono, etcétera); mientras tanto, en la escala macroscópica como en la microscópica se aprecian irregularidades, tal y como se puede apreciar en la reconstrucción en 3D de la superficie en ambas escalas.

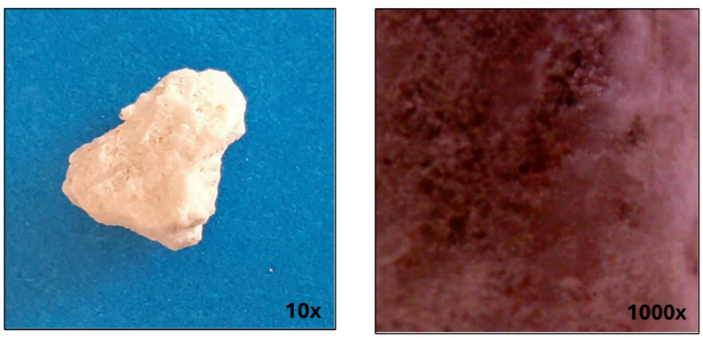



Figura 2.5.1. Imagen macroscópica de una partícula sólida (A) y su superficie observada en la escala microscópica a 1000x (B)

Fuente: elaboración propia.

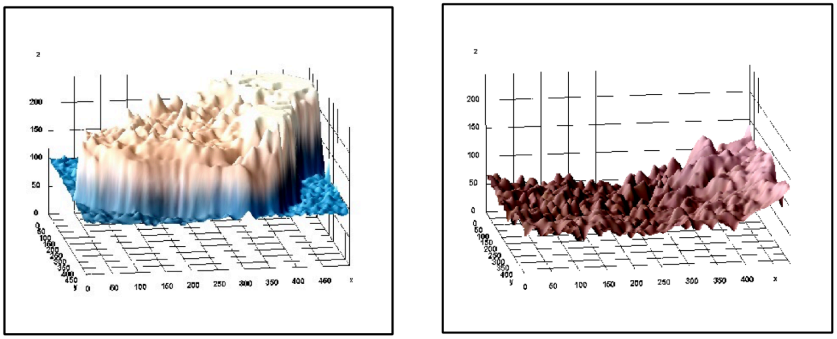



Figura 2.5.2. Reconstrucción en 3D en color original de la superficie de una partícula sólida C: escala macroscópica D: escala microscópica
Fuente: elaboración propia.

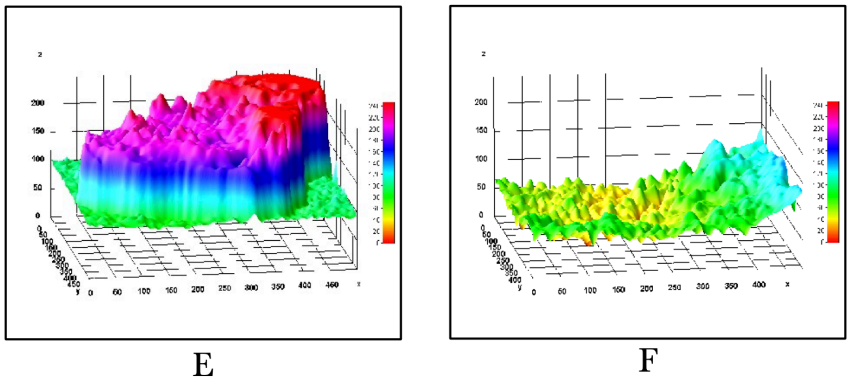



Figura 2.5.3. Reconstrucción en 3D en escala de color que muestra la altura de la superficie de una partícula sólida E: escala macroscópica F: escala microscópica
Fuente: elaboración propia.

A diferencia de los sólidos planos, en las partículas sólidas es apropiado considerar el volumen. Por esta razón, el área superficial específica se define como el área de la superficie dividida por el volumen de la partícula. Como se explicó en el Capítulo 1, este cálculo es sencillo para las partículas con formas regulares y superficies no rugosas, pero la situación es más complicada en el caso de las partículas irregulares, donde se necesita caracterizar tanto la forma de la partícula como la rugosidad de su superficie.

### 2.5.1. Efecto de la morfología sobre el área superficial específica

En este análisis la idea fundamental consiste en describir la forma de las partículas a través de su comparación con una esfera cuyo volumen es igual al de la partícula, de tal manera que el factor de forma sea independiente del tamaño. La esfericidad se define como la relación entre el área superficial de la esfera cuyo volumen es igual al volumen de la partícula:

$$\Phi = \frac{S_e}{S_p} \qquad (2.5.1.1.)$$

Si se considera que la esfera y la partícula tienen igual volumen, la ecuación (2.5.1.1) puede ser escrita como el cociente entre el área superficial específica de la partícula y el área superficial específica de la esfera:

$$\Phi = \frac{a_{s,e}}{a_{s,p}} \qquad (2.5.1.2.)$$

donde las áreas superficiales específicas están referidas con base en el volumen de la partícula. El problema práctico que existe con la ecuación (2.5.1.1.) es que incluye dos incógnitas: el valor del área superficial específica de la partícula y su esfericidad. En este sentido, la ecuación solo resulta de utilidad cuando se quiere tratar una partícula que puede identificarse con un poliedro regular (ejemplo: cubo, hexaedro, dodecaedro, etcétera) o una superficie cuadrática (elipsoide, hiperboloide, cono), como se muestra en la Figura 2.5.1.1.

Por otra parte, la forma de la partícula puede ser cuantificada a partir de su imagen en 2D y un programa apropiado para el tratamiento de imágenes. En este contexto, se define la circularidad como el cuadrado de la relación entre el perímetro de un círculo $P_c$ que tiene la misma área que la proyectada por la partícula en 2D dividido por el perímetro $P_p$ de la proyección en 2D de la partícula:

$$\Theta = \left(\frac{P_c}{P_p}\right)^2 \qquad (2.5.1.3.)$$

Si se establece que la circularidad es proporcional a la esfericidad:

$$\Phi = z\Theta \qquad (2.5.1.4.)$$

donde z representa la relación entre esfericidad y circularidad ($z=\Phi/\Theta$), entonces el área superficial específica de la partícula, expresada por unidad de volumen y por unidad de masa, respectivamente, estará dada por:

$$a_{s,v} = \frac{a_{s,e}}{z\Theta} = \frac{4.8360}{z\Theta\sqrt[3]{V_p}} \quad (2.5.1.5.)$$

$$a_{s,m} = \frac{4.836}{z\Theta\sqrt[3]{M_p}\sqrt[3]{\rho^2}} \quad (2.5.1.6.)$$

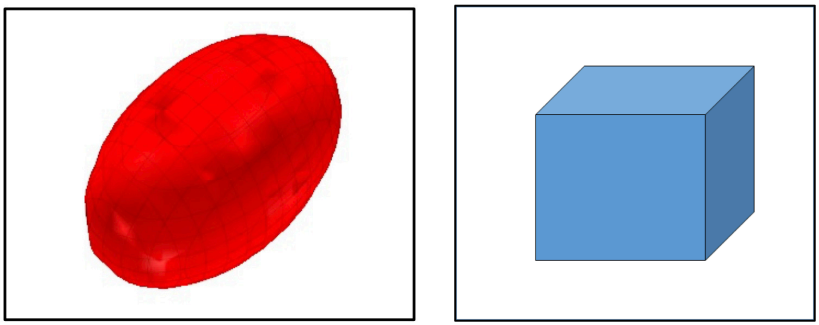



Figura 2.5.1.1. Figuras regulares para las cuales se puede calcular su área superficial mediante ecuaciones relativamente simples A: Elipsoide; B: Cubo

Fuente: elaboración propia.

A diferencia de la esfericidad, la circularidad si puede ser estimada mediante un programa de tratamiento de imágenes. Para realizar este cálculo mediante el empleo del ImageJ, se procede de la siguiente forma:

1. Se abre la imagen de la partícula (**File/Open**) y se convierte en una imagen de 8 bits mediante la opción **Image/Type/8-bit**.
2. Se convierte en una imagen 8 bit en una imagen binaria mediante la opción **Process/Binary/Make Binary** o **Image/Adjust/Threshold/**. Al realizar esta conversión se debe obtener que la partícula es de color negro; si esto no ocurre, invertir la imagen original mediante la opción **Edit/Invert**.
3. En la opción **Analyze/Set Measurements/** se marcan las opciones **Area y Perimeter**.
4. Se obtiene el valor del área y perímetro de la partícula a través de la opción **Analyze/Analyze Particles**, marcando la opción **Displays Results**.

**Ejemplo 2.5.1.1.** Para determinar la esfericidad y la circularidad de una partícula de forma cúbica, donde la longitud de los lados es igual a w, se determina el radio equivalente R, que se corresponde con el radio de una esfera que tiene el mismo volumen que la partícula:

$$w^3 = \frac{4}{3}\pi R^3$$
$$R = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}}w$$

de tal forma que la superficie de la esfera es:

$$S_e = 4\pi R^2 = 4\pi\left(\sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}}\right)^2 w^2$$

La superficie del cubo es igual a:

$$S_p = 6w^2$$

de tal forma que la esfericidad está dada por:

$$\Phi = \frac{4\pi\left(\sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}}\right)^2 w^2}{6w^2} = 0.80600$$

Para determinar el valor de circularidad, se considera que su proyección en 2D es un cuadrado de lado w, de tal forma que el radio del círculo cuya área es igual a la de la proyección de la partícula es:

$$R = \frac{1}{\sqrt{\pi}}w$$

de tal manera que el perímetro del círculo se determina como:

$$P_c = 2\pi R = 2\pi\frac{1}{\sqrt{\pi}}w$$

el perímetro de un cuadrado se determina como:

$$P_p = 4w$$

de tal manera que:

$$\Theta = \left(\frac{2\pi\frac{1}{\sqrt{\pi}}w}{4w}\right)^2 = 0.78540$$

Nótese que para una partícula cúbica la relación entre la esfericidad y la circularidad está dada por:

$$z = \frac{0.80600}{0.78540} = 1.0262$$

El área superficial específica de un cubo puede ser estimada a través de la relación:

$$a_{s,p} = \frac{4.8360}{z\Theta\sqrt[3]{V_p}} = \frac{4.8360}{0.80600\sqrt[3]{V_p}} = \frac{6}{\sqrt[3]{V_p}}$$

**Ejemplo 2.5.1.2.** En la siguiente figura se muestra la imagen binaria de la partícula cuya imagen original se muestra en la Figura E. 2.5.1.2.1.

Figura E. 2.5.1.2.1. Imagen binaria de la partícula sólida cuya imagen original se muestra en la Figura 2.5.1.
Fuente: elaboración propia.

A partir del empleo del ImageJ, se obtiene:

$$A_p = 48093$$
$$P_p = 965.058$$

de tal manera que la circularidad se determina como:

$$\Theta = 12.566\frac{A_p}{P_p^2} = 12.566\frac{48093}{965.058^2} = 0.64889$$

El valor de circularidad depende de la proyección de la partícula. Además, en un sólido granulado, las partículas suelen tener tamaños y formas aleatorias. Por ello, se recomienda analizar la forma de un conjunto de partículas en lugar de centrarse en una sola, y así determinar el valor de circularidad promedio.

El procedimiento mediante ImageJ consta de los siguientes pasos:

1. Tomar la imagen de una muestra del conjunto de partículas de masa total $M_t$ (kg) de un sólido de densidad $\rho$ (kg/m$^3$).
2. Convertir a una imagen de 8 bit mediante la opción **Image/ Type/8-bit**.
3. Convertir la imagen de 8 bit en una imagen binaria a través de la opción **Process/Binary/Make Binary o Image/Adjust/Threshold**/. Al realizar esta conversión, se debe obtener que la partícula es de color negro, si esto no ocurre invertir la imagen original mediante la opción **Edit/Invert**.
4. En la opción **Analyze/Set Measurements/** se selecciona la opción **Area**.
5. Se realiza el análisis de las partículas a través de la opción **Analyze/ Analyze Particles**, marcando la opción **Displays Results**. El programa muestra una ventana con los resultados obtenidos.
6. Se analiza la distribución de partículas mediante la opción **Analyze/ Distribution**. Se entregan como resultados los valores de número total

de partículas *N*, área mínimo $A_{min}$, máximo $A_{max}$, el promedio A y la desviación estándar del área $\sigma_a$. Se supone que la función de distribución es normal o gaussiana:

$$P(a) = C\exp\left(-0.5\left(\frac{a-A}{\sigma_a}\right)^2\right) \quad (2.5.1.7.)$$

donde:

$$C\exp\left(-0.5\left(\frac{a-A}{\sigma}\right)^2\right) = \frac{1}{\int_{A_{\min}}^{A_{\max}}\left(\exp\left(-0.5\left(\frac{a-A}{\sigma_a}\right)^2\right)\right)da} \quad (2.5.1.8.)$$

7. El perímetro del círculo que tiene un área equivalente al área promedio proyectada por las partículas se determina como:

$$P_c = C\int_{A_{\min}}^{A_{\max}} 3.5449\sqrt[2]{a}\exp\left(-0.5\left(\frac{a-A}{\sigma_a}\right)^2\right)da \quad (2.5.1.9.)$$

8. En la opción **Analyze/Set Measurements/** se selecciona la opción **Perimeter**.
9. Se realiza el análisis de las partículas a través de la opción **Analyze/ Analyze Particles**. marcando la opción **Displays Results**. El programa muestra una ventana con los resultados obtenidos.
10. Se analiza la distribución de partículas mediante la opción **Analyze/ Distribution** y se toma como resultado los valores promedio, máximo, mínimo y la desviación estándar del perímetro. Su función de probabilidad se supone:

$$P(p) = C\exp\left(-0.5\left(\frac{p-P}{\sigma_p}\right)^2\right) \quad (2.5.1.10.)$$

donde:

$$C\exp\left(-0.5\left(\frac{p-P}{\sigma_p}\right)^2\right) = \frac{1}{\int_{P_{p,\min}}^{P_{p,\max}}\left(\exp\left(-0.5\left(\frac{p-P}{\sigma_p}\right)^2\right)\right)dp} \quad (2.5.1.11.)$$

11. Se determina el valor promedio del perímetro:

$$P_p = C\int_{P_{p,\min}}^{P_{p,\max}} p\left(\exp\left(-0.5\left(\frac{p-P}{\sigma_p}\right)^2\right)\right)dp \quad (2.5.1.12.)$$

12. El valor de circularidad promedio se estima:

$$\Theta = 12.566\frac{A_p}{P_p^2} \qquad (2.5.1.13.)$$

En ausencia de información acerca de la esfericidad de la partícula, se puede suponer que la circularidad, calculada como promedio a partir de un conjunto de partículas, es aproximadamente igual a la esfericidad. El área superficial del sólido se puede estimar a través de la relación:

$$a_{s,v} \approx \frac{4.8360}{\Theta\sqrt[3]{V_p}} \qquad (2.5.1.14.)$$

**Ejemplo 2.5.1.3.** En la Figura E. 2.5.1.3.1. se muestra la imagen original y la imagen binaria correspondiente a una muestra de 8 g de partículas de un sólido granulado de densidad igual a 2489 kg/m$^3$.
Al analizar el comportamiento del área y el perímetro de la distribución de partículas mediante el empleo del ImageJ, se obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla E. 2.5.1.3.1

Tabla E. 2.5.1.3.1. Resultados obtenidos del análisis de perímetro y el área de la distribución de partículas

| Parámetro | Promedio | Desviación estándar | Mínimo | Máximo |
|---|---|---|---|---|
| Área | 1083 | 458 | 502 | 1993 |
| Perímetro | 131 | 27 | 87 | 182 |
| Número total de partículas | 13 | | | |

Fuente: elaboración propia.

Las funciones de probabilidad correspondientes, cuyos comportamientos se muestran en la Figura E. 2.5.1.3.2, son:

$$P(a) = 9.9636\times10^{-4}\exp\left(-0.5\left(\frac{a-1083}{458}\right)^2\right)$$

$$P(p) = 1.6079\times10^{-2}\exp\left(-0.5\left(\frac{p-131}{27}\right)^2\right)$$

La masa promedio de las partículas se determina dividiendo la masa total por el número de partículas:

$$M_p = \frac{M_t}{N_p} = \frac{8}{13}$$
$$= 0.61538\,\text{g} = 6.1538\times10^{-4}\,\text{kg}$$

Se determina el valor promedio del área y el perímetro, respectivamente:

$$A_p = 9.9636\times10^{-4}\int_{502}^{1993} a\exp\left(-0.5\left(\frac{a-1083}{458}\right)^2\right)da = 1147.4$$

$$P(p) = 1.6079\times10^{-2}\int_{87}^{182} p\exp\left(-0.5\left(\frac{p-131}{27}\right)^2\right)dp$$
$$= 132.14$$

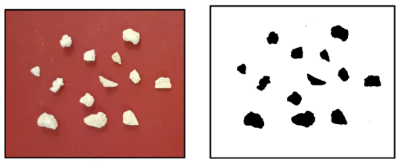
de tal forma que el valor promedio de circularidad está dado por:

$$\Theta = 12.566\frac{A_p}{P_p^2} = 12.566\frac{1147.4}{132.14^2} = 0.82574$$

Considerando que la circularidad es igual a la esfericidad se estima el área superficial específica del sólido granulado:

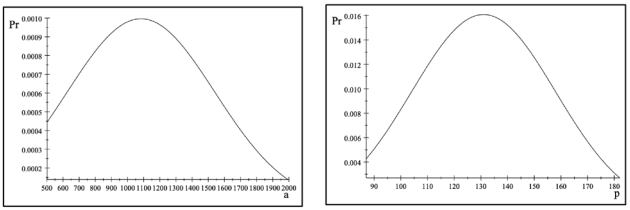
$$a_{s,m} = \frac{4.836}{\Theta\sqrt[3]{M_p}\sqrt[3]{\rho^2}} = \frac{3.1888\times10^{-2}\ \mathrm{m^2}}{\sqrt[3]{M_p}\ \mathrm{kg}} = \frac{0.31888\ \mathrm{cm^2}}{\sqrt[3]{M_p}\ \mathrm{g}}$$

$$= \frac{0.31888}{\sqrt[3]{0.61538}} = 0.37490\frac{\mathrm{cm^2}}{\mathrm{g}}$$



A B

Figura E. 2.5.1.3.1. A: Imagen macroscópica original de las partículas; B: Imagen binaria correspondiente
Fuente: elaboración propia.




A B

Figura E. 2.5.1.3.2. Distribuciones de probabilidad asociadas al área (A) y al perímetro (B) correspondientes a la distribución de partículas
Fuente: elaboración propia.

## 2.5.2. Efecto de la rugosidad de la superficie sobre el área superficial específica

Al igual que las superficies sólidas planas, la presencia de irregularidades en la superficie de las partículas conlleva a un incremento significativo del área específica. Este efecto se va a considerar a través de la relación entre el área superficial específica de una esfera rugosa dividido entre el área superficial de una esfera euclidiana.

El área superficial de una esfera euclidiana puede ser estimada mediante la integral:

$$S_e = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{r} 2r\sin(\varphi)\,dr\,d\theta\,d\varphi = 4\pi r^2 \qquad (2.5.2.1.)$$

Si se considera que la superficie de la esfera es irregular, donde la dimensión fractal de una línea irregular de dimensión fractal *f* entonces el área superficial de la esfera se calcula mediante la aplicación del cálculo diferencial fraccionario:

$$S_f = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\left[k^{1-f}\mathbf{D}^{-f}(2r)\right]\sin(\varphi)d\theta d\varphi = \frac{8\pi k^{1-f}}{\Gamma(f+2)}r^{f+1} \qquad (2.5.2.2.)$$

A partir de esta consideración inicial, se define el *área fractal específica de la esfera como el cociente entre el área superficial de una esfera rugosa dividido por el área superficial de una esfera euclidiana:*

$$a_{s,f} = \frac{S_f}{S_e} = \frac{2}{\Gamma(f+2)}\left(\frac{r}{k}\right)^{f-1} \qquad (2.5.2.3.)$$

Al igual que ocurre en el caso de las superficies planas, el cociente *r/k* toma en cuenta la precisión de la medición y la magnitud de las irregularidades, la cual se especifica a través de los valores máximo $h_{\max}$ y mínimo $h_{\min}$ de la altura de la interface, de tal manera que la expresión (2.5.2.2.) se escribe de la forma:

$$a_{s,f} = \frac{S_f}{S_e} = \frac{2}{\Gamma(f+2)}\left(\frac{h_{\max}}{h_{\min}}\right)^{f-1} \qquad (2.5.2.4.)$$

Para determinar el valor del área fractal específica de la esfera mediante el ImageJ, se aplican los siguientes pasos:

1. Se abre la imagen de la partícula o de la superficie de esta y se convierte en una imagen de 8 bit a través de la opción **Image/Type/8-bit**.
2. En **Analyze/Set measurements** se selecciona la opción **Max & min gray value**.
3. Se determina el valor máximo y mínimo del perfil de intensidad de los pixeles mediante la opción **Analyze/measurements**.
4. Se selecciona una línea y se plotea el perfil de intensidad de los pixeles, el cual se considera equivalente al comportamiento de las fluctuaciones presentes en la altura de la superficie, a través de la opción **Analyze/Plot profile** y se convierte en una imagen binaria a través de la opción **Process/Binary/Make binary**.
5. Se determina la dimensión fractal mediante opción **Analyze/Tools/Fractal Box Count**.

Para estimar el área superficial específica de una partícula considerando de forma simultánea el efecto de la forma y la rugosidad de su superficie, se proponen las relaciones:

$$a_{s,v} = \frac{4.8360}{\Theta\sqrt[3]{V_p}} a_{s,f} = \frac{4.8360}{\Theta\sqrt[3]{V_p}} \frac{2}{\Gamma(f+2)} \left(\frac{h_{\max}}{h_{\min}}\right)^{f-1} \quad (2.5.2.5.)$$

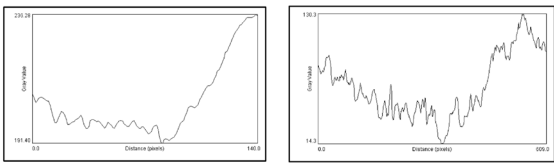
$$a_{s,m} = \frac{4.836}{\Theta\sqrt[3]{M_p}\sqrt[3]{\rho^2}} \frac{2}{\Gamma(f+2)} \left(\frac{h_{\max}}{h_{\min}}\right)^{f-1} \quad (2.5.2.6.)$$

**Ejemplo 2.5.2.1.** En la Figura 2.5.1. A y B se muestran las imágenes macroscópica y microscópica de una partícula sólida, cuya imagen binaria se muestra en la Figura E. 2.5.1.2.1. En el Ejemplo 2.5.1.2. se ilustra la determinación del valor de circularidad, que en este caso es igual a $\Theta = 0.64889$. En la Figura E. 2.5.2.1.1. se muestra el perfil de intensidad de los pixeles, que representa la variación en la altura de la interfase, en las escalas macroscópica y microscópica, y en la Tabla E. 2.5.2.1.1. se muestran los valores de dimensión fractal y área superficial específica fractal correspondientes a cada una de las escalas de observación.

Tabla E. 2.5.2.1.1. Resultados del análisis de la superficie mediante el ImageJ en las escalas microscópica y macroscópica

| Escala | $h_{min}$ | $h_{max}$ | f | $a_{s,f}$ $m^2/m^2$ |
|---|---|---|---|---|
| macroscópica | 123 | 249 | 1.1222 | 0.9550 ?? 1 |
| microscópica (x1000) | 7 | 155 | 1.1988 | 1. 529 2 |

Fuente: elaboración propia.



A B

Figura E. 2.5.2.1.1. Perfil de altura de la interfase en la escala macroscópica (A) y en la escala microscópica (B)
Fuente: elaboración propia.

En la escala macroscópica se obtiene un valor de $a_{s,f}$ menor que la unidad, por lo que se considera que la rugosidad (en esta escala de observación) puede ser considerada despreciable. El área superficial específica de la partícula se estima a partir de la relación:

$$a_{s,v} = \frac{4.8360}{\Theta\sqrt[3]{V_p}} = \frac{7.4527}{\sqrt[3]{V_p}}$$

Si se considera la rugosidad observada en la escala microscópica se obtiene:

$$a_{s,v} = \frac{4.8360}{\Theta\sqrt[3]{V_p}} a_{s,f} = \frac{11.397}{\sqrt[3]{V_p}}$$

En la Figura E. 2.5.2.1.2. se muestra el comportamiento del área superficial específica estimado respecto al volumen de la partícula, considerando la influencia de la rugosidad observada en la escala macroscópica y microscópica, respectivamente.

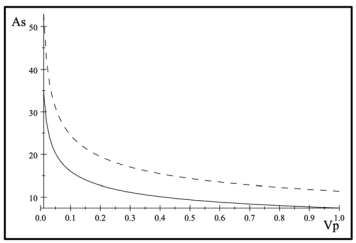



Figura E. 2.5.2.1.2. Comportamiento del área superficial específica respecto al volumen de la partícula tomando en cuenta las irregularidades observadas en la escala macroscópica (__ ) y en la escala microscópica ( _ _ ).
Fuente: elaboración propia.

## 2.6. Ejercicios

1. Determine el radio promedio de las partículas que componen un sólido granulado de densidad igual a 1 100 kg/m$^3$ si al sumergir 1 kg de este en un 1 litro de agua se observó un incremento de temperatura igual a 0.00001 °C. Considere que las partículas son esféricas y de tamaño uniforme. *Respuesta:* $r = 0.005$ m.

2. Al disolver un sólido A en un líquido B en el cual es soluble, se obtuvo que la evolución de la concentración del sólido respecto al tiempo puede ser expresada como una ecuación diferencial de primer orden del tipo $\frac{dS}{dt} = -kS$. Obtenga una expresión para estimar a) el comportamiento de la velocidad de disolución; b) el área superficial específica del sólido. *Respuesta*: a) $v_d = -kS_0 e^{-kt}$ ; b) $a_s = \frac{-kS_0}{V_0}$

3. Determine el área superficial específica y la esfericidad de una partícula sólida en forma de cono con altura igual al diámetro $d$ de la base y estime el valor de circularidad considerando que cuando la partícula se proyecta en 2D a) se muestra un círculo de diámetro $d$, y b) se muestra un triángulo. *Respuesta*: $a_{s,v} = \frac{4.8541}{r}$ ; $\Phi = 0.77867$ ; a) $\Theta = 1$ b) $\Theta = 0.59997$.

4. Se tiene una superficie plana que puede considerarse como isotrópica desde el punto de vista morfológico. La observación de la superficie bajo diferentes niveles de magnificación arrojó como resultado a) $h_{max} = 200$, $h_{min} = 160$, $f = 1.0878$; b) $h_{max} = 210$, $h_{min} = 50$; $f = 1.1689$; c) $h_{max} = 201$,

$h_{min} = 7, f = 1.2389$. i) Estime el valor del área fractal específica de una superficie sólida plana y ii) la ecuación para determinar el área superficial específica corregida considerando la rugosidad para una partícula sólida de esfericidad igual a 0.78 para cada uno de los niveles de magnificación considerados, organizando los resultados de la escala mayor a la escala menor de observación. *Respuesta*: i) a) 1; b) 1.3829; c) 3.9238; ii) a) $\frac{6.2}{\sqrt[3]{V}}$ ; b) $\frac{6.7232}{\sqrt[3]{V}}$ ; $\frac{10.971}{\sqrt[3]{V}}$.

CAPÍTULO 3.

# Modelación de la morfogénesis de superficies sólidas

Las superficies sólidas presentan fluctuaciones que se relacionan con dos aspectos fundamentales asociados al estudio de estos sistemas: i) el hecho de que el área real de una superficie sea mayor que la correspondiente a una euclidiana equivalente, y ii) la necesidad de la medición experimental del área superficial, así como la imposibilidad de obtener un valor exacto de esta magnitud.

La rugosidad de las superficies sólidas depende de los fenómenos asociados a la formación del sólido, así como a los procesos relacionados con la deposición y desprendimiento de sustancias, que pueden ocurrir posteriormente, y que causan que la altura de la interfase se comporte de forma aleatoria; por lo que los métodos tradicionales de modelación determinista no son adecuados para la predicción teórica de esta magnitud. No obstante, algunas de estas limitaciones pueden ser parcialmente superadas mediante el empleo del formalismo estocástico y la geometría fractal.

En este capítulo se presentan los fundamentos de los métodos estocásticos y cómo pueden ser combinados con la geometría fractal para modelar el comportamiento de la rugosidad de las superficies sólidas, que se visualiza como fluctuaciones en la altura de la superficie causada por procesos aleatorios que ocurren durante la formación del sólido o asociados a la interacción de la superficie con el ambiente.

## 3.1. Fundamento de los métodos de modelación estocástica

El enfoque actual en la ciencia se basa en obtener modelos matemáticos que permiten predecir el comportamiento de los fenómenos observados, y que en última instancia reflejan las principales leyes de conservación de la naturaleza. Estos modelos se

expresan en forma de ecuaciones diferenciales donde las variables independientes incluyen el tiempo y las coordenadas espaciales.

La complicación en la obtención y solución de las ecuaciones diferenciales depende de los procesos que ocurren en el sistema bajo estudio y del grado de conocimiento que se tenga acerca de estos, siendo necesario establecer consideraciones y limitaciones. Por ejemplo: i) si se considera que los procesos que tienen lugar son independientes de la posición espacial, el modelo se constituye mediante ecuaciones diferenciales temporales; ii) si hay variaciones espaciales, pero el sistema permanece en estado estacionario y se reduce a ecuaciones diferenciales espaciales, y iii) si no hay cambios en el tiempo ni en el espacio, el modelo se reduce a una ecuación o sistema de ecuaciones algebraicas.

Este enfoque se denomina determinista, ya que una vez definidas las condiciones iniciales y los parámetros del modelo, el comportamiento del sistema se predice con toda exactitud. Sin embargo, existen fenómenos que por su propia naturaleza no pueden describirse adecuadamente mediante este formalismo, y esto se debe a que los procesos que tienen lugar ocurren con una determinada probabilidad, de tal forma que es posible observar diferentes comportamientos para una misma condición inicial.

La física cuántica ha demostrado que, en las escalas de los átomos y moléculas, los comportamientos son indeterminados, y que la naturaleza muestra una base aleatoria intrínseca en esta escala de observación. Este fenómeno se describe a través del formalismo matemático basado en la función de onda, pero en su esencia matemática, las ecuaciones diferenciales que se obtienen son de naturaleza determinista.

Existen fenómenos cuyo carácter probabilístico está determinado por la imposibilidad práctica de conocer toda la información acerca de los procesos que tienen lugar, ya sea por la forma compleja en que estos procesos se encuentran entrelazados, o por la carencia de información acerca de los mismos. El ejemplo más simple es la tirada de un dado, donde si bien es cierto que el valor obtenido puede ser estimado con precisión mediante las ecuaciones de la física clásica, la imposibilidad de conocer el efecto exacto de todos los factores que actúan de forma simultánea le confiere un resultado probabilístico. Otro ejemplo típico es el relacionado con los sistemas macroscópicos compuestos por átomos y moléculas, donde el comportamiento de todo el sistema depende, en última instancia, del comportamiento individual de cada uno de estos átomos y moléculas. Este problema, imposible de resolver de esta manera debido a consideraciones prácticas, se aborda a través de la termodinámica estadística en el equilibrio, donde se

enlazan las propiedades de los átomos y moléculas con un conjunto de variables termodinámicas que pueden ser medidas experimentalmente.

Los métodos deterministas clásicos resultan inadecuados cuando el comportamiento de la variable que describe al sistema bajo estudio muestra fluctuaciones aleatorias que no pueden ser ignoradas sin que se cometan errores importantes en las predicciones del modelo. En este caso, es necesario aplicar los métodos de modelación estocástica, que consisten en un conjunto de herramientas diseñadas para obtener el comportamiento de la función de distribución de probabilidad asociada a la variable que describe el sistema bajo estudio; en lugar de predecir el valor exacto, se predicen los valores posibles que la variable puede tomar y el valor de probabilidad asociada a cada uno de estos. Los métodos de modelación estocástica incluyen, como se verá más adelante, el formalismo de la termodinámica estadística fuera del equilibrio.

## 3.2. Definiciones básicas

En los sistemas macroscópicos no interesa el comportamiento individual de cada una de las moléculas que componen el sistema, sino la probabilidad de que se encuentre en un estado especificado, y cómo esta probabilidad evoluciona en el tiempo. El estado del sistema es visualizado como un proceso donde la variable que lo describe se representa como una función $y(x,t)$ que depende de una variable aleatoria $x$ y del tiempo $t$. *Una variable aleatoria es aquella que, para una misma condición, puede tomar un conjunto de valores posibles, donde a cada valor se le asigna una probabilidad, que es un número que se encuentra entre 0 y 1, siendo 0 la no posibilidad y 1 la certeza absoluta*. Por esta razón, una variable aleatoria se describe a través de la función de distribución de probabilidad que asigna a cada valor la probabilidad correspondiente.

Debido a que un proceso estocástico y depende de una variable aleatoria $x$, la variable y también puede tomar diferentes valores posibles con una determinada probabilidad asociada a cada uno de estos, siendo el objetivo del formalismo estocástico obtener la función de distribución de probabilidad correspondiente al sistema bajo estudio y su dependencia respecto al tiempo.

*Los procesos estocásticos se caracterizan porque la variable que los describe fluctúa temporalmente alrededor de un determinado valor promedio*, tal y como se ilustra en la Figura 3.2.1., donde cada uno de los comportamientos posibles se identifican con una realización del proceso, el cual queda completamente descrito cuando se toman en cuenta las infinitas realizaciones probables. Estas fluctuaciones aleatorias causan que el concepto de derivada no pueda definirse para estas funciones, por lo que los métodos de modelación deterministas, basados en el cálculo diferencial ordinario, no son apropiados para describir este tipo de sistemas. La idea, por tanto, consiste

en establecer un formalismo que permita obtener la ecuación determinista que describa el comportamiento de la función de probabilidad o de los momentos asociados a esta.

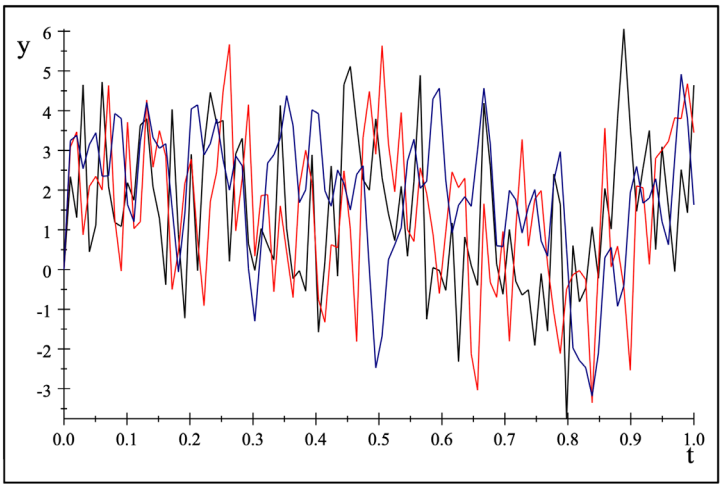



Figura 3.2.1. Comportamiento temporal de un proceso estocástico y, donde cada uno de los comportamientos posibles que se muestran constituyen realizaciones posibles de este proceso. Fuente: elaboración propia.

Debido a la imposibilidad práctica de considerar el conjunto infinito de realizaciones posibles, resulta más adecuado describir a este proceso a través de su *función de probabilidad*, donde el concepto de probabilidad se visualiza desde el punto de vista del conjunto. En este caso, la probabilidad *P(x)* de que la variable *X* tenga un valor igual a *x* se visualiza como el número de observaciones $N_v$ del sistema en donde se observó esta igualdad dividida entre el número total $N_t$ de observaciones realizadas, de tal forma que:

$$P(v) = \lim_{N_t \to \infty} \frac{N_v}{N_t} \qquad (3.2.1.)$$

La probabilidad de que la variable *x* se encuentre dentro del intervalo $[x_1, x_2]$ se determina como:

$$P(x_1 < x < x_2) = \int_{x_1}^{x_2} P(x)dx \qquad (3.2.2.)$$

Las funciones de probabilidad deben estar normalizadas, en el sentido de que la probabilidad de que la variable *x* tome cualquiera de sus posibles valores debe ser igual a 1. Esto se expresa matemáticamente a través de la relación:

$$\int_x P(x)dx = 1 \tag{3.2.3.}$$

Un proceso estocástico queda completamente especificado a través de la función de probabilidad *P(y;t)* o de los momentos de orden *m* correspondientes, los cuales se determinan como:

$$\langle y^m \rangle = \int y^m P(y;t)dy \tag{3.2.4.}$$

de especial importancia son el primer momento $m = 1$:

$$\langle y \rangle = \int yP(y;t)dy \tag{3.2.5.}$$

relacionado con el promedio estadístico y generalmente con el comportamiento determinista del sistema, y el segundo momento $m = 2$:

$$\langle y^2 \rangle = \int y^2 P(y;t)dy \tag{3.2.6.}$$

que se relaciona con la varianza $\sigma$:

$$\sigma = \langle y^2 \rangle - \langle y \rangle^2 \tag{3.2.7.}$$

*Las fluctuaciones $\xi$ se definen como la diferencia entre el valor real que toma la variable en el tiempo y su valor promedio o determinista:*

$$\xi = y - \langle y \rangle \tag{3.2.8.}$$

y tienen asociadas una función de probabilidad para la cual el valor esperado cumple con la condición:

$$\langle \xi \rangle = 0 \tag{3.2.9.}$$

por lo que la magnitud promedio de las fluctuaciones se estima como la raíz cuadrada positiva de la varianza:

$$\sqrt[2]{\left\langle \xi^2 \right\rangle} = \sqrt[2]{\sigma} \qquad (3.2.10.)$$

Otra propiedad que es importante estimar con relación a las fluctuaciones es su función de autocorrelación temporal $\Theta$:

$$\Theta(t, \Delta t) = \sqrt[2]{\langle \xi(t + \Delta t)\xi(t) \rangle} \qquad (3.2.11.)$$

que expresa en qué medida dos observaciones del sistema en dos momentos diferentes de tiempo $y\,(t + \Delta t)$ y $y(t)$ se encuentran relacionadas entre sí.

De acuerdo con el origen de las fluctuaciones, estas se dividen en:

**Fluctuaciones internas:** son el resultado de los procesos que ocurren en la escala microscópica al nivel de las entidades (partículas, moléculas) que componen al sistema bajo estudio. Escalan con el tamaño del sistema observado, y solamente son apreciables cuando el sistema observado y sus entidades tienen un tamaño del mismo orden de magnitud. Se modelan a partir de la ecuación maestra de Pauli (Bird, 2003).

**Fluctuaciones externas:** tienen su origen en la interacción del sistema con los alrededores, y son independientes del tamaño del sistema. Se modelan a través del empleo de ecuaciones diferenciales estocásticas, las cuales son resueltas a partir del cálculo diferencial e integral de Ito - Stratonovich (Clay et al., 2007).

Hasta el presente, no se ha reportado un formalismo matemático que permita la modelación simultánea de ambos tipos de fluctuaciones. La estrategia consiste en modelar primeramente el comportamiento de las fluctuaciones internas, lo cual permite obtener el modelo determinista del sistema. Después, se identifican las variables o parámetros estocásticos a través de los cuales se manifiesta la interacción del sistema con el ambiente y se describen las fluctuaciones externas. Esta estrategia resulta adecuada cuando el tamaño del sistema es lo suficientemente grande como para poder despreciar el efecto de las fluctuaciones internas, pero es inapropiada en los sistemas muy pequeños o en aquellos que exhiben un comportamiento complejo en el que dichas variaciones alcanzan un orden de magnitud igual al del promedio, causando la emergencia de un cambio cualitativo importante en la dinámica del sistema.

Si se tiene una dependencia entre las variables *g* y *y* que describen a un sistema dado, de tal manera que:

$$g = f(y) \tag{3.2.12.}$$

Si *y* es una variable estocástica cuya función de probabilidad está dada por *P(y)*, entonces *g* será también una variable estocástica, donde su función de probabilidad está dada por:

$$P(g) = P(y)\left|\frac{dy}{dg}\right| \tag{3.2.13.}$$

En principio, la realización de un proceso estocástico puede ser predicha con exactitud si se conoce la probabilidad de su estado inicial:

$$P(y_0;t_0) \tag{3.2.14.}$$

y la probabilidad condicional:

$$P(y_n;t_n / y_{n-1};t_{n-1},....,y_0;t_0) \tag{3.2.15.}$$

de tal manera que:

$$P(y_n;t_n) = P(y_n;t_n / y_{n-1};t_{n-1},....,y_0;t_0) \times P(y_{n-1};t_{n-1},....,y_0;t_0) \tag{3.2.16.}$$

Como el tiempo es una variable continua, el intervalo de tiempo entre las observaciones del sistema puede ser escogido tan pequeño como se quiera. Esto implica tener una función que depende de un infinito número de variables. Por razones prácticas, no es posible trabajar con funciones de este tipo, por lo que se establece una consideración necesaria para poder desarrollar un formalismo matemático para tratar con este tipo de problema. Esta consideración, conocida como propiedad de Markov, establece que:

$$P(y_n;t_n / y_{n-1};t_{n-1},....,y_0;t_0) = P(y_n;t_n / y_{n-1};t_{n-1}) \tag{3.2.17.}$$

y significa que se asume que *el estado futuro del sistema depende de su estado presente, pero no de como este puede ser alcanzado* (es decir, del estado pasado). Los procesos que cumplen con la propiedad de Markov se conocen como *procesos markovianos*.

La propiedad de Markov implica una ruptura entre el presente, pasado y futuro, siendo una *propiedad matemática que se atribuye a la variable de estado que describe al sistema bajo estudio, y que no debe confundirse con una propiedad del sistema en sí mismo*. Por otra parte, la consideración de esta propiedad le confiere limitaciones al modelo que se obtenga, las cuales deben tomarse en cuenta al analizar la validez de este (Wang, 2006).

Otra diferencia importante entre las variables deterministas y las estocásticas se presenta en el estado estacionario o de equilibrio. En el caso de las primeras, el estado estacionario o de equilibrio no depende del tiempo, mientras los procesos estocásticos cambian siempre respecto a aquel. El estado estacionario o de equilibrio relativo a un proceso estocástico es aquel en el cual la función de probabilidad y los momentos asociados a esta son independientes del tiempo, aunque el valor real de la variable fluctúa respecto al tiempo (Figura 3.2.2.).

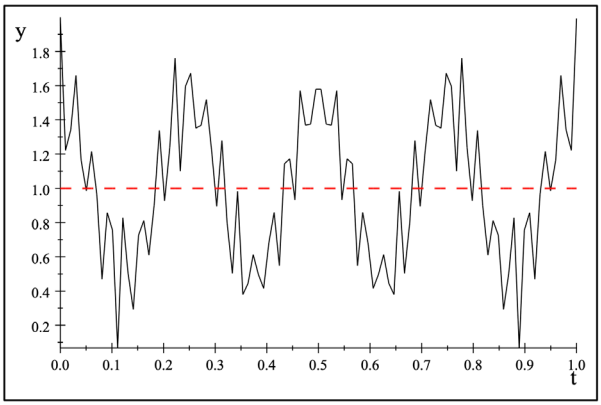



Figura 3.2.2. Comportamiento real en estado estacionario de una variable estocástica (línea continua) y comportamiento determinista (línea discontinua)
Fuente: elaboración propia.

Cuando el estado macroscópico del sistema se describe a través de una variable continua, la función de probabilidad es normal o gaussiana en las proximidades del estado de equilibrio o del estado estacionario estable del sistema, y se cumple la propiedad de ergodicidad. Los *procesos ergódicos* son aquellos en los cuales los promedios temporales son equivalentes a los promedios del conjunto, de tal forma que:

$$\langle y^{\nu} \rangle = \int y^{\nu} P(y) dy = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} y^{\nu} P(y) dt \qquad (3.2.18.)$$

La propiedad de ergodicidad implica que los resultados que se obtengan al caracterizar el comportamiento de un mismo sistema durante mucho tiempo serán

los mismos cuando se observen muchos sistemas equivalentes al mismo tiempo. Esta propiedad solo se ha probado para el caso de los procesos estacionarios, pero no está claro aún hasta qué punto se cumple para sistemas no estacionarios en los cuales la función de probabilidad varía en el tiempo.

La teoría de los procesos estocásticos se fundamenta en una transformación de variables y se basa en los siguientes presupuestos básicos:

1. Establecer una probabilidad *a priori*. En la termodinámica estadística de los sistemas en el equilibrio esta probabilidad se refiere a la igualdad de las probabilidades asociadas a las posiciones que pueden ser tomadas por las moléculas. Fuera del equilibrio estas probabilidades *a priori* se establecen considerando los procesos que tienen lugar en la escala microscópica que afectan el número de las entidades microscópicas y las probabilidades de transición por unidad de tiempo asociadas a cada uno de estos procesos.
2. Efectuar una serie de transformaciones matemáticas para obtener la probabilidad *a posteriori*. En la termodinámica en el equilibrio estas transformaciones se refieren a la determinación de la distribución de probabilidad relacionada con los estados microscópicos que se pueden presentar en el sistema y con la determinación de las propiedades termodinámicas a partir de estas funciones de distribución. Fuera del equilibrio la probabilidad *a posteriori* se obtiene escribiendo la ecuación maestra de Pauli a partir de los procesos considerados y las probabilidades de transición supuestas, y resolviendo esta ecuación para obtener el comportamiento de la probabilidad asociada a las variables macroscópicas observadas.
3. Comparar las probabilidades predichas con los comportamientos experimentales observados. Si no existe correspondencia entre los resultados teóricos predichos y los observados es necesario redefinir las variables, procesos y probabilidades de transición que se establecieron *a priori*.

Como puede deducirse, la validez del modelo obtenido depende del conocimiento que se tenga acerca del sistema bajo estudio, así como en la habilidad del teórico para predecir correctamente los fenómenos que ocurren en la escala microscópica, así como en la especificación de la variable de estado. En este contexto, resulta imprescindible definir dos variables fundamentales. La primera es la microscópica, que usualmente se identifica con el número y tipo de entidades que componen al sistema. A diferencia de la termodinámica estadística de los sistemas en equilibrio, donde habitualmente las entidades microscópicas se identifican con los diferentes tipos de moléculas que componen al sistema, fuera del equilibrio las

entidades pueden ser átomos, moléculas, microorganismos, partículas, etcétera, depende del sistema bajo estudio y del nivel de descripción deseado. La variable microscópica puede ser de un solo tipo, es decir, escalar, o puede ser de diferentes tipos, identificándose con un vector. La variable macroscópica se corresponde con la observada experimentalmente, siendo una variable intensiva que depende del número de entidades microscópicas y del tamaño del sistema observado. Al igual que en el caso de la variable extensiva, la intensiva puede ser un escalar o un vector.

## 3.3. Modelación de las fluctuaciones internas

Las fluctuaciones internas tienen su origen en la naturaleza aleatoria de los procesos microscópicos en el sistema, siendo su objetivo obtener la función de probabilidad de la variable macroscópica que describe el comportamiento del sistema. Esta función de probabilidad, o los momentos asociados, describen de forma explícita como las fluctuaciones se manifiestan en el comportamiento real de la variable en relación con el que se debe esperar desde el punto de vista determinista.

El empleo de este formalismo requiere definir de antemano los siguientes aspectos:

1. Seleccionar la variable extensiva $N$ que describe el sistema desde el punto de vista microscópico, y que se encuentra asociada con el número total de las entidades microscópicas seleccionadas, donde la selección del tipo de entidad (átomos, moléculas, microorganismos, partículas sólidas, etcétera) depende del fenómeno que se está analizando. Esta variable extensiva puede ser un escalar o un vector, dependiendo de si las entidades microscópicas son de un solo tipo o de varios tipos (como ocurre en una reacción química, donde es necesario considerar el comportamiento de las moléculas de cada una de las especies químicas que participan en la reacción).
2. Establecer los procesos individuales que ocurren a nivel microscópico que causan un cambio en el número total de las entidades. Estos procesos se establecen *a priori*, en dependencia del conocimiento que se tenga acerca de estos, o se asumen, donde la validez de esta suposición se comprueba a través de la comparación entre los resultados predichos y los experimentales. Generalmente, estos procesos se escriben de forma análoga a como se hace en las reacciones químicas:

$$\sum a_{j,p} N_j \overset{k_p}{\rightarrow} \sum b_{j,p} N_j \qquad (3.3.1.)$$

siendo $a_{j,p}$ el número de entidades de tipo $j$ que interaccionan en el proceso, $b_{j,p}$ el número de entidades de tipo $j$ que se obtienen como resultado de la

ocurrencia del proceso $p$ y $k_p$ es una constante de velocidad que involucra al inverso del tiempo en la escala microscópica.

3. Definir las probabilidades de transición por unidad de tiempo $W_p$ asociados a la ocurrencia de los procesos en la escala microscópica. Estas probabilidades se pueden definir *a priori*, de acuerdo con el nivel de conocimiento que se tenga acerca de los procesos o en base a suposiciones razonables, o establecerse tomando en consideración los cambios que ocurren en $N$ cuando tiene lugar este proceso a partir de la relación:

$$W_p = k_p \prod_j \frac{N_j!}{(N_j - a_{j,p})!} \tag{3.3.2.}$$

4. Establecer la relación entre la variable macroscópica intensiva $C$ observada y la variable microscópica extensiva $N$, la cual involucra el tamaño $\Omega$ del sistema:

$$\mathbf{C} = f\left(\frac{\mathbf{N}}{\Omega}\right) \tag{3.3.3.}$$

5. Una vez definidas las probabilidades de transición, y los procesos que tienen lugar en el sistema, se escribe la ecuación maestra:

$$\frac{\partial P(\mathbf{N};t)}{\partial t} = \sum_p \left( \prod_j \mathbf{E}_j^{-n_{p,j}} - 1 \right) W_p P(\mathbf{N};t)$$
$$P(\mathbf{N}_0;0) = 1 \tag{3.3.4.}$$

donde $P(\mathbf{N};t)$ representa la probabilidad de que la variable extensiva tome un valor igual a $N$ al tiempo $t$,

$$n_{p,j} = b_{j,p} - a_{j,p} \tag{3.3.5.}$$

representa el cambio que ocurre en la variable extensiva cuando tiene lugar un proceso microscópico individual (nótese que en el caso de que la variable extensiva sea un vector, C también es un vector) y $\mathbf{E}^{n_{p,j}}$ es el operador de ascenso - descenso u operador de paso que actúa sobre las funciones de variables discretas en el sentido de que:

$$\mathbf{E}_j^{-n_{p,j}} \left( f(N_j) \right) = f(N_j - n_{p,j}) \tag{3.3.6.}$$

La ecuación maestra (3.3.4.) es una ecuación diferencial que involucra dos escalas de tiempo diferentes: la primera es el tiempo macroscópico observado, expresado en la derivada del lado izquierdo, y la segunda es el tiempo en la escala microscópica asociado a la velocidad de ocurrencia de los procesos en esta escala, de forma implícita en las constantes de velocidad que aparecen en el lado derecho. Por otro lado, involucra a la variable extensiva, siendo necesario realizar un cambio de variables para obtener la probabilidad asociada a la variable intensiva observada en la escala macroscópica, a partir de lo cual se obtiene el modelo mesoscópico del sistema. *El modelo mesoscópico describe el comportamiento determinista de la variable macroscópica y de las fluctuaciones alrededor de este valor, las cuales constituyen una manifestación del carácter estocástico de los procesos que tienen lugar en la escala microscópica.*

La ecuación maestra tiene solución analítica exacta en el caso de que las probabilidades de transición por unidad de tiempo sean funciones lineales con relación a la variable extensiva, siendo necesario la aplicación de métodos aproximados de solución en el caso no lineal. Algunos de estos métodos son: a) el método numérico de Gillespie; b) la solución de la ecuación de Fokker-Planck correspondiente a la ecuación maestra; c) el método de desarrollo en omega de Van Kampen, y d) el método de la aproximación lineal al ruido (Gerdroodbar et al., 2023).

Este último método es el más empleado para obtener el modelo mesoscópico del sistema, considerar que en el estado estacionario o de equilibrio la función de distribución de probabilidad asociada a la variable macroscópica es normal o gaussiana, por lo que el sistema queda completamente descrito a través del comportamiento del primer momento (valor esperado) y el segundo momento (matriz de las covarianzas). Este método consta de los siguientes pasos:

1. Obtener el primer momento $\boldsymbol{\alpha}_1$ y el segundo momento $\boldsymbol{\alpha}_2$ asociados a las probabilidades de transición por unidad de tiempo expresadas en función de la variable macroscópica intensiva, donde:

$$\boldsymbol{\alpha}_1 = \left(\frac{d\mathbf{C}}{d\mathbf{N}}\right)\sum_p \mathbf{n}_p^T W_p(\mathbf{C}) \tag{3.3.7.}$$

$$\boldsymbol{\alpha}_2 = \left(\frac{d\mathbf{C}}{d\mathbf{N}}\right)^2 \sum_p \mathbf{n}_p^T \mathbf{n}_p W_p(\mathbf{C}) \tag{3.3.8.}$$

2. Determinar la matriz jacobiana del vector asociado al primer momento de las probabilidades de transición por unidad de tiempo $\boldsymbol{\alpha}_1$

$$\boldsymbol{\alpha}_{1,1} = \frac{\partial \boldsymbol{\alpha}_1}{\partial \mathbf{C}} \tag{3.3.9.}$$

3. El comportamiento temporal del valor determinista de la variable intensiva se determina a través de la ecuación diferencial o el sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{d\mathbf{C}}{dt} = \boldsymbol{\alpha}_1 \qquad \mathbf{C}(0) = \mathbf{C}_0 \tag{3.3.10.}$$

4. El comportamiento de la matriz de las covarianzas $\Lambda$, que expresa la magnitud de las fluctuaciones internas, está dado por la ecuación diferencial o el sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{d\Lambda}{dt} = \boldsymbol{\alpha}_{1,1}\Lambda + \Lambda.\boldsymbol{\alpha}_{1,1}^{\mathbf{T}} + \boldsymbol{\alpha}_2 \tag{3.3.11}$$

5. En estado estacionario las derivadas temporales se hacen igual a cero, de tal forma que el modelo mesoscópico está dado por el sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\left\{ \begin{array}{c} 0 = \boldsymbol{\alpha}_1 \\ 0 = \boldsymbol{\alpha}_{1,1}\Lambda + \Lambda.\boldsymbol{\alpha}_{1,1}^{\mathbf{T}} + \boldsymbol{\alpha}_2 \end{array} \right\} \tag{3.3.12}$$

donde el comportamiento de la matriz de autocorrelación temporal:

$$\Psi(\tau) = \left\langle \mathbf{C}(t)\mathbf{C}(t+\tau) - \mathbf{C}^2 \right\rangle$$

se determina a partir de la solución de la ecuación diferencial o el sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{d\Psi}{d\tau} = \boldsymbol{\alpha}_{1,1}\Psi \tag{3.3.13}$$

6. La magnitud $\phi$ de las fluctuaciones internas se cuantifica a través de la raíz cuadrada del determinante asociado a la matriz de autocorrelación temporal:

$$\phi = \sqrt[2]{\det(\Psi)} \tag{3.3.14}$$

debiendo cumplirse que en estado estacionario:

$$\lim_{\tau \to \infty} \phi = finito$$

**Ejemplo 3.3.1.** Para un sistema compuesto por x entidades microscópicas de un solo tipo, se supone que los procesos que tienen lugar son:

$$\left\{\begin{array}{c} X_0 \to x \\ \overset{\frac{k_1}{\Omega}}{2x \to x} \\ \overset{k_2}{x \to \circ} \end{array}\right\}$$

donde $X_0$ es una constante que representa el número total de entidades que entran al sistema por unidad de tiempo y $\circ$ significa fuera del sistema. A partir de estas suposiciones se obtiene que las probabilidades de transición por unidad de tiempo se escriben de la forma:

$$\left\{\begin{array}{c} W_1 = X_0 \frac{x!}{(x-0)!} = X_0 \\ W_2 = k_1 \frac{x!}{(x-2)!} = \frac{k_1}{\Omega} x(x-1) \cong \frac{k_2}{\Omega} x^2 \\ W_3 = k_2 \frac{x!}{(x-1)!} = k_2 x \end{array}\right\}$$

donde el cambio que tiene lugar en $x$ cuando tiene lugar cada proceso individual se determina:

$$\left\{\begin{array}{l} n_1 = 1-0 = 1 \\ n_2 = 1-2 = -1 \\ n_3 = 0-1 = -1 \end{array}\right\}$$

de tal manera que la ecuación maestra se escribe:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(x;t)}{\partial t} &= \left(\mathbf{E}^{-1} - 1\right) X_0 P(x;t) \\ &\quad + \left(\mathbf{E}^{+1} - 1\right) \frac{k_1}{\Omega} x^2 P(x;t) \\ &\quad + \left(\mathbf{E}^{+1} - 1\right) k_2 x P(x;t) \\ P(x_0;0) &= 1 \end{aligned}$$

Como variable macroscópica intensiva se va a considerar el número de entidades microscópicas por unidad de volumen $\boldsymbol{\Omega}$ del sistema:

$$C = \frac{x}{\Omega}$$

$$C_0 = \frac{X_0}{\Omega}$$

de tal manera que:

$$\frac{dC}{dx} = \frac{1}{\Omega}$$

El primer y el segundo momento asociados a las probabilidades de transición por unidad de tiempo están dados por:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{1}{\Omega}\left(X_0 - \frac{k_1}{\Omega}(C\Omega)^2 - k_3 C\Omega\right) \\ &= C_0 - C^2 k_1 - C k_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_2 &= \frac{1}{\Omega^2}\left(X_0 + \frac{k_1}{\Omega}(C\Omega)^2 + k_2 C\Omega\right) \\ &= \frac{1}{\Omega}\left(C_0 + C^2 k_1 + C k_2\right) \end{aligned}$$

siendo la primera derivada del primer momento respecto a la variable intensiva:

$$\alpha_{1,1} = \frac{d\alpha_1}{dC} = -(k_2 + 2Ck_1)$$

el comportamiento del valor esperado $c = \langle C \rangle$ y la varianza $\sigma$ de $C$ están dados por el sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\left\{ \begin{array}{c} \frac{dc}{dt} = C_0 - c(k_1 c + k_2) \\ \frac{d\sigma}{dt} = -2(k_2 + 2ck_1)\sigma + \frac{1}{\Omega}(C_0 + c(ck_1 + k_2)) \end{array} \right\}$$

La solución de este sistema de ecuaciones diferenciales obtenida mediante el empleo de métodos numéricos, considerando $C_0 = k_2 = 1$ y $k_1 = \frac{1}{2}$ para un valor inicial igual a cero, se muestra en la Figura E. 3.3.1.1.

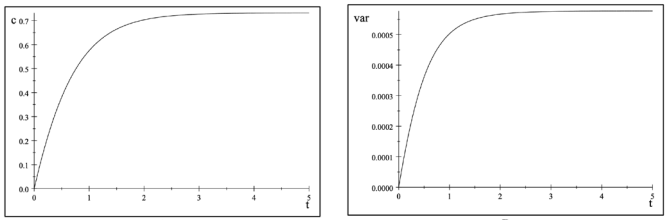



Figura E. 3.3.1.1. Comportamiento temporal predicho del valor esperado (A) y la varianza (B) de $C$ considerando $C_0 = k_2 = 1$ y $k_1 = \frac{1}{2}$ para $\Omega = 1000$
Fuente: elaboración propia.

En estado estacionario se obtiene el sistema de ecuaciones algebraicas:

$$\left\{ \begin{array}{c} 0 = C_0 - c(k_1 c + k_2) \\ 0 = -2(k_2 + 2ck_1)\sigma + \frac{1}{\Omega}(C_0 + c(ck_1 + k_2)) \end{array} \right\}$$

cuya solución está dada por:

$$\left\{ \begin{array}{c} c = \sqrt{\frac{1}{4a_0a_1+1}}\left(\frac{1}{2a_1} + 2a_0\right) - \frac{1}{2a_1} \\ \sigma = \frac{1}{\Omega} a_0 \sqrt{\frac{1}{4a_0a_1+1}} \end{array} \right\}$$

donde:

$$a_0 = \frac{C_0}{k_2}$$

$$a_1 = \frac{k_1}{k_2}$$

La función de autocorrelación temporal $\Psi(\tau)$ del estado estacionario está dada por la ecuación diferencial:

$$\Psi(\tau) = \frac{1}{\Omega}\sqrt{\frac{a_0^2}{4a_0a_1+1}}\exp\left(-2k_2\sqrt[2]{4a_0a_1+1}\tau\right)$$

En la Figura E. 3.3.1.2. se muestra el comportamiento de estado estacionario del valor esperado, la varianza y la función de autocorrelación temporal respecto a $k_1$ considerando $C_0 = k_2 = 1$ y $k_1 = \frac{1}{2}$ para $\Omega = 1000$

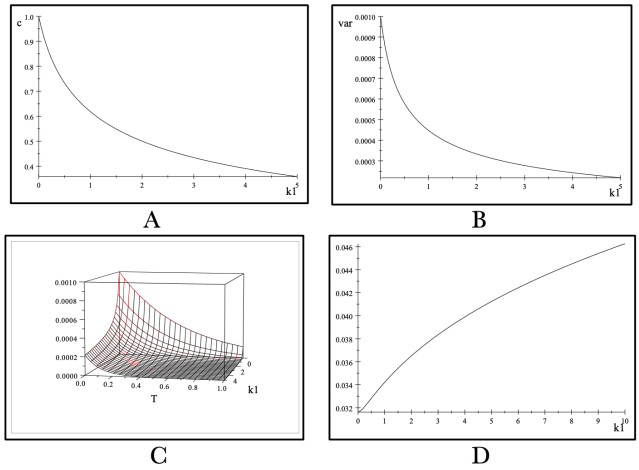



Figura E. 3.3.1.2. Comportamiento del valor esperado (A), la varianza (B), la función de autocorrelación temporal (C) y la magnitud relativa de las fluctuaciones (D)
Fuente: elaboración propia.

**Ejemplo 3.3.2.** Para un proceso compuesto por dos tipos de entidades microscópicas, *x* e *y*, se asume que los procesos que tienen lugar son:

$$X_0\Omega \rightarrow x$$

$$x \xrightarrow{k_1} y$$

$$y \xrightarrow{k_2} \circ$$

donde la relación entre los vectores asociados a las variables intensivas y extensivas es:

$$\begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \end{bmatrix} = \frac{1}{\Omega}\begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix}$$

Las probabilidades de transición por unidad de tiempo y el vector de cambio correspondiente a cada uno de los procesos son:

$$\begin{Bmatrix} W_1 = X_0\Omega \\ W_2 = k_1 x \\ W_3 = k_2 y \end{Bmatrix}$$

$$\mathbf{n}_1 = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{n}_2 = \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{n}_3 = \begin{bmatrix} 0 \\ -1 \end{bmatrix}$$

de tal manera que la ecuación maestra se escribe como:

$$\begin{aligned}\frac{\partial P(x,y;t)}{\partial t} &= \left(\mathbf{E}_x^{-1}\mathbf{E}_y^{0}-1\right)X_0\Omega P(x,y;t)\\ &+\left(\mathbf{E}_x^{+1}\mathbf{E}_y^{-1}-1\right)k_1xP(x,y;t)\\ &+\left(\mathbf{E}_x^{0}\mathbf{E}_y^{+1}-1\right)k_2yP(x,y;t)\\ P(x_0,y_0;0) &= 1\end{aligned}$$

El vector asociado al primer momento y la matriz asociada al segundo momento correspondientes a las probabilidades de transición por unidad de tiempo, expresados en función de las variables intensivas, están dados por:

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= \frac{1}{\Omega}\left(\begin{bmatrix}1\\0\end{bmatrix}X_0\Omega+\begin{bmatrix}-1\\1\end{bmatrix}k_1C_1\Omega+\begin{bmatrix}0\\-1\end{bmatrix}k_2C_2\Omega\right)\\ &= \begin{bmatrix}X_0-C_1k_1\\C_1k_1-C_2k_2\end{bmatrix}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\alpha_2 &= \frac{1}{\Omega^2}\left(\begin{bmatrix}1\\0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1\\0\end{bmatrix}^T X_0\Omega+\begin{bmatrix}-1\\1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}-1\\1\end{bmatrix}^T k_1C_1\Omega+\begin{bmatrix}0\\-1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}0\\-1\end{bmatrix}^T k_2C_2\Omega\right)\\ &= \frac{1}{\Omega}\begin{bmatrix}X_0+C_1k_1 & -C_1k_1\\ -C_1k_1 & C_1k_1+C_2k_2\end{bmatrix}\end{aligned}$$

y el jacobiano correspondiente al primer momento:

$$\alpha_{1,1} = \begin{bmatrix}-k_1 & 0\\ k_1 & -k_2\end{bmatrix}$$

El modelo mesoscópico del sistema, que expresa como cambia temporalmente el valor esperado y las covarianzas, está dado por el sistema de ecuaciones diferenciales vectorial-matricial:

$$\frac{d}{dt}\begin{bmatrix}c_1\\c_2\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}X_0-c_1k_1\\c_1k_1-c_2k_2\end{bmatrix}$$

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\begin{bmatrix}\sigma_{11} & \sigma_{12}\\ \sigma_{12} & \sigma_{22}\end{bmatrix} &= \begin{bmatrix}-k_1 & 0\\ k_1 & -k_2\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\sigma_{11} & \sigma_{12}\\ \sigma_{12} & \sigma_{22}\end{bmatrix}\\ &+\begin{bmatrix}\sigma_{11} & \sigma_{12}\\ \sigma_{12} & \sigma_{22}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}-k_1 & 0\\ k_1 & -k_2\end{bmatrix}^T\\ &+\frac{1}{\Omega}\begin{bmatrix}X_0+c_1k_1 & -c_1k_1\\ -c_1k_1 & c_1k_1+c_2k_2\end{bmatrix}\end{aligned}$$

que puede reescribirse como el sistema de ecuaciones diferenciales temporales:

$$\begin{aligned}\tfrac{dc_1}{dt} &= X_0-c_1k_1\\ \tfrac{dc_2}{dt} &= c_1k_1-c_2k_2\\ \tfrac{d\sigma_{11}}{dt} &= -2k_1\sigma_{11}+\tfrac{1}{\Omega}\left(X_0+c_1k_1\right)\\ \tfrac{d\sigma_{12}}{dt} &= \sigma_{11}k_1-\sigma_{12}k_1-\sigma_{12}k_2-\tfrac{1}{\Omega}c_1k_1\\ \tfrac{d\sigma_{22}}{dt} &= 2\sigma_{12}k_1-2\sigma_{22}k_2+\tfrac{1}{\Omega}\left(c_1k_1+c_2k_2\right)\end{aligned}$$

En estado estacionario se obtiene:

$$\left\{\begin{array}{c} c_1 = \frac{X_0}{k_1} \\ c_2 = \frac{X_0}{k_2} \\ \sigma_{11} = \frac{1}{\Omega}\frac{X_0}{k_1} \\ \sigma_{12} = 0 \\ \sigma_{22} = \frac{1}{\Omega}\frac{X_0}{k_2} \end{array}\right\}$$

donde la autocorrelación temporal está dada por:

$$\left\{\begin{array}{c} \phi_{11}(\tau) = \sigma_{11}\exp(-2\pi k_1) \\ \phi_{21}(\tau) = \phi_{12}(\tau) = \sigma_{11}\frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(\exp(-2\pi k_1) - \exp(-(k_1 + k_2)\tau)\right) \\ \phi_{22}(\tau) = \frac{\sigma_{11}}{(k_1 - k_2)^2}\left(\left(k_1^2 + k_1^2\right)\exp(-2\pi k_2) - 2k_1^2\exp(-(k_1 + k_2)\tau)\right) + \sigma_{22}\exp(-2\pi k_2) \end{array}\right\}$$

## 3.4. Modelación de las fluctuaciones externas

*Las fluctuaciones externas tienen su origen en la interacción del sistema bajo estudio con el medio ambiente que le rodea*, y estas se describen considerando que las variables de entrada y los parámetros del sistema son variables estocásticas que se describen a través de una función de distribución de probabilidad. La magnitud de las fluctuaciones en la variable que describe al sistema bajo estudio depende, en última instancia, de la magnitud de las fluctuaciones asociadas a las variables de entrada y parámetros del sistema, siendo independiente del tamaño de este.

Mientras que las fluctuaciones internas se modelan mediante el formalismo basado en la ecuación maestra, la modelación de las fluctuaciones externas se lleva a cabo a través de la obtención de la *ecuación diferencial estocástica* que describe el comportamiento temporal de la variable que describe al sistema bajo estudio, y de la solución de esta ecuación diferencial a través de la aplicación del cálculo diferencial de Ito-Stratonovich (Zhou, 2022).

La ecuación diferencial estocástica se obtiene a partir de la ecuación diferencial determinista, la cual se escribe de la forma:

$$\frac{dy}{dt} = f(y, X, K) \qquad (3.4.1.)$$

donde $X$ es una variable independiente que influye sobre el sistema y $K$ es un parámetro que depende de las propiedades del sistema y de los procesos que tienen lugar en este. En esta ecuación se identifica la variable independiente $X$ y/o el parámetro $K$ del sistema que presenta un comportamiento estocástico, los cuales se

representan como la suma del valor promedio o determinista y las fluctuaciones $\zeta$ que ocurren alrededor de este valor:

$$X = x + \varsigma_x \tag{3.4.2.}$$

$$K = k + \varsigma_k \tag{3.4.3.}$$

Las ecuaciones (3.4.2.) y (3.4.3.) se sustituyen en la ecuación diferencial (3.4.1.), la cual se reescribe de la forma:

$$\frac{dy}{dt} = f(y,x,k) + f_1(y)\varsigma_x + f_2(y)\varsigma_k \tag{3.4.4.}$$

Para poder obtener una solución de la ecuación diferencial estocástica (3.4.4.), es necesario establecer el comportamiento de la función de probabilidad asociada a las fluctuaciones. Tomando en cuenta que las fluctuaciones deben cumplir con la propiedad de Markov es necesario asumir que estas tienen propiedades de ruido blanco:

$$\varsigma = \sqrt[2]{\Phi}\xi \tag{3.4.5.}$$

$$\begin{aligned} \langle \xi \rangle &= 0 \\ \langle \xi(t)\xi(t+\tau) \rangle &= \delta(\tau) \end{aligned} \tag{3.4.6.}$$

donde $\Phi$ representa la varianza asociada a las fluctuaciones externas y $\delta(\tau)$ es la función delta de Dirac:

$$\delta(\tau) = \begin{Bmatrix} 1 & \text{si} & \tau = 0 \\ 0 & \text{si} & \tau \neq 0 \end{Bmatrix} \tag{3.4.7.}$$

Sustituyendo la ecuación (3.4.5.) en (3.4.4.) y multiplicando ambos lados de la ecuación resultante por *dt*:

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt} &= f(y,x,k) + f_1(y)\sqrt[2]{\Phi_x}\xi + f_2(y)\sqrt[2]{\Phi_k}\xi \\ \frac{dy}{dt} &= f(y,x,k) + \left(f_1(y)\sqrt[2]{\Phi_x} + f_2(y)\sqrt[2]{\Phi_k}\right)\xi \\ dy &= f(y,x,k)dt + \left(f_1(y)\sqrt[2]{\Phi_x} + f_2(y)\sqrt[2]{\Phi_k}\right)\xi dt \end{aligned} \tag{3.4.8.}$$

Se ha establecido que cuando $\xi$ cumple con las propiedades de ruido blanco:

$$\xi dt = dW \tag{3.4.9.}$$

donde $W$ es una variable estocástica cuya función de probabilidad se conoce como proceso de Wiener y está dada por:

$$P(w;t)=\frac{1}{\sqrt[2]{2\pi t}}\exp\left(-\frac{w^2}{4\pi t}\right) \qquad (3.4.10.)$$

y que expresa la probabilidad gaussiana de que la variable tome un valor de $w$ al tiempo $t$ si el valor esperado de $w$ es igual a cero.

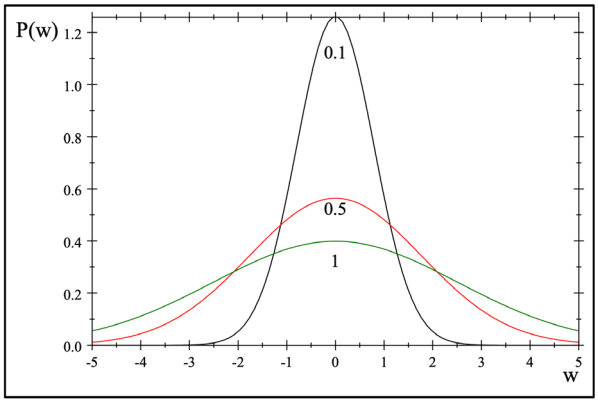



Figura 3.4.1. Comportamiento de la función de distribución de probabilidad de un proceso de Wiener considerando como parámetro al tiempo
Fuente: elaboración propia.

Sustituyendo la ecuación (3.4.9.) en (3.4.8.) se obtiene la ecuación diferencial estocástica:

$$dy=f(y,x,k)dt+\left(f_1(y)\sqrt[2]{\Phi_x}+f_2(y)\sqrt[2]{\Phi_k}\right)dW \qquad (3.4.11.)$$

Para cuya solución se cuenta con dos formalismos diferentes, el formalismo de Ito y el de Stratonovich, ambos correctos, pero que pueden conllevar a soluciones diferentes para un mismo problema. Es necesario comparar los resultados teóricos y experimentales para determinar cuál es el más apropiado para el sistema que se está analizando. Este problema se conoce como el dilema Ito-Stratonovich y hasta el momento no hay una explicación general para este, aunque algunos autores plantean que formalismo de Ito es válido para fluctuaciones con ruido blanco (gaussianas con valor esperado igual a cero y autocorrelación temporal igual a cero), mientras que el de Stratonovich es más apropiado para fluctuaciones de color (no gaussianas o con autocorrelación temporal diferente de cero).

La ecuación de Fokker-Planck correspondiente a la ecuación diferencial estocástica (3.4.11.), se escribe de la forma:

$$\frac{\partial P(y;t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y}(A+g)P(y;t) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial y^2}B^2 P(y;t) \tag{3.4.12.}$$

donde $P(y;t)$ es la probabilidad de que la variable que describe el sistema bajo estudio tome un valor de *y* al tiempo *t*,

$$A = f(y,x,k) \tag{3.4.13.}$$

$$B^2 = \Phi_k (f_2(y))^2 + \Phi_x (f_1(y))^2 + 2C_{xk} f_2(y) f_1(y) \sqrt{\Phi_k \Phi_x} \tag{3.4.14.}$$

$$B = \sqrt[2]{\Phi_k (f_2(y))^2 + \Phi_x (f_1(y))^2 + 2C_{xk} f_2(y) f_1(y) \sqrt{\Phi_k \Phi_x}}$$

$$g = \begin{Bmatrix} 0 \\ \frac{1}{2} B \left(\frac{dB}{dy}\right) \end{Bmatrix} \tag{3.4.15.}$$

donde $C_{xk}$ representa el coeficiente de correlación entre las fluctuaciones asociadas a *x* y *k*, siendo igual a cero cuando no hay correlación entre las fluctuaciones externas.

El comportamiento temporal del valor esperado $\boldsymbol{y}$ y la varianza $\Theta$, respectivamente, de la variable *y* están dados por el sistema de ecuaciones diferenciales

$$\left.\begin{aligned} \tfrac{dy}{dt} &= (A+g) \\ \tfrac{d\Theta}{dt} &= 2A_1\Theta + B^2 \end{aligned}\right\} \tag{3.4.16.}$$

donde:

$$A_1 = \frac{d(A+g)}{dy} \tag{3.4.17.}$$

**Ejemplo 3.4.1.** Se tiene un sistema en el cual el comportamiento de la variable y que describe su comportamiento está dado por la ecuación diferencial:

$$\frac{dy}{dt} = B_0 - B_1 y$$

donde se conoce que no existe correlación entre las fluctuaciones asociadas a los parámetros B0 y B1, los cuales pueden considerarse como variables estocásticas con propiedades de ruido blanco.

Expresando los parámetros del sistema como la suma del valor esperado y una variable aleatoria que representa las fluctuaciones alrededor de este valor:

$$B_0 = b_0 + \sqrt[2]{\Phi_0}\,\xi$$

$$B_1 = b_1 + \sqrt[2]{\Phi_1}\,\xi$$

sustituyendo en la ecuación diferencial determinista y agrupando de forma apropiada se obtiene la ecuación diferencial estocástica:

$$dy = (b_0 - b_1 y)dt + \sqrt[2]{\Phi_0 + y^2\Phi_1}\,dW$$

De acuerdo con el formalismo de Ito la ecuación de Fokker - Planck se escribe de la forma:

$$\frac{\partial P(y;t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y}[(b_0 - b_1 y)]P(y;t) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial y^2}[\Phi_0 + y^2\Phi_1]P(y;t)$$

de tal manera que el comportamiento del valor esperado y la varianza están dados por el sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\left\{\begin{array}{c} \frac{dy}{dt} = b_0 - b_1 y \\ \frac{d\sigma}{dt} = -2b_1\sigma + \Phi_0 + y^2\Phi_1 \end{array}\right\}$$

donde en estado estacionario se obtiene:

$$y = \frac{b_0}{b_1}$$
$$\sigma = \frac{1}{2b_1^3}\left(\Phi_0 b_1^2 + \Phi_1 b_0^2\right)$$

De acuerdo con el formalismo de Stratonovich, la ecuación de Fokker-Planck se escribe como:

$$\frac{\partial P(y;t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y}\left[(b_0 - b_1 y) + \frac{1}{2}y\Phi_1\right]P(y;t) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial y^2}[\Phi_0 + y^2\Phi_1]P(y;t)$$

El comportamiento temporal del valor esperado y la varianza de *y* están dados por:

$$\frac{dy}{dt} = b_0 - \left(b_1 - \frac{1}{2}\Phi_1\right)y$$
$$\frac{d\sigma}{dt} = -2\left(b_1 - \frac{1}{2}\Phi_1\right)\sigma + \Phi_0 + y^2\Phi_1$$

y en estado estacionario:

$$y = \frac{b_0}{\left(b_1 - \frac{1}{2}\Phi_1\right)}$$
$$\sigma = \frac{\Phi_0}{2\left(b_1 - \frac{1}{2}\Phi_1\right)} + \frac{b_0^2\Phi_1}{2\left(b_1 - \frac{1}{2}\Phi_1\right)^3}$$

## 3.5. Modelación estocástica y morfología de la superficie

Para modelar teóricamente el proceso de morfogénesis de la superficie, es necesario obtener un modelo estocástico que describa el comportamiento de la altura de la interfase, para lo cual es necesario establecer las entidades microscópicas que causan la presencia de irregularidades en la superficie, y los procesos que tienen lugar a nivel de estas entidades durante la formación de la interfase, así como establecer la relación entre la variable macroscópica observada -el área superficial específica- y la variable microscópica (Devaney y Keen, 1989).

El área superficial fractal de una superficie puede ser estimada de acuerdo con la relación:

$$S_{s,f} = kL^f \tag{3.5.1.}$$

donde $L$ es la distancia no dimensional de una línea euclidiana que une dos puntos de la superficie, $k$ es una constante y $f$ es la dimensión fractal de la superficie.

Aplicando logaritmo a ambos lados de la ecuación se obtiene:

$$f = \lim_{L \to 0} \frac{\ln S_{s,f}}{\ln L} \tag{3.5.2.}$$

La hipótesis es que la dimensión fractal $f$ se relaciona con el carácter estocástico del área superficial específica $\theta$ definida por unidad de área superficial euclidiana, el cual se describe a través de la función de probabilidad $P(\theta)$ que se obtiene mediante la aplicación de los métodos de modelación estocástica. Esto significa que, debido al carácter aleatorio de la rugosidad, el área superficial específica varía de forma aleatoria, de tal manera que el valor que se determina experimentalmente es el valor espacial promedio.

En estado estacionario, la probabilidad $P(\theta)$ puede ser visualizada desde el punto de vista del conjunto. Entonces, la probabilidad de que en un sitio específico $\theta$ sea igual a $b$ estará definida como:

$$P_{\theta=b} = \frac{S_{\theta=b}}{S_t} \tag{3.5.3.}$$

donde $S_t$ es el número de sitios totales observados y $S_{\theta=b}$ es el número de sitios en los cuales se observó la condición $\theta = b$. De esta forma, el valor promedio del área específica fractal $\theta_f$ se determina como:

$$\theta_f = \sum_{i=1}^{S_t} b_i P_{\theta=b_i} = \int [P(\theta)] P(\theta) d\theta = \int \frac{C}{\sqrt[2]{2\pi\sigma(\theta)}} d\theta \qquad (3.5.4.)$$

Para determinar la dimensión fractal, es necesario expresar el valor determinista $\theta$ y la varianza $\sigma(\theta)$ como una función de potencias del parámetro no dimensional $\varepsilon$:

$$\theta = \varepsilon^2 \qquad (3.5.5.)$$

$$\sigma = C_1 \varepsilon^{\mu} \qquad (3.5.6.)$$

donde:

$$\mu = \lim_{\varepsilon \to 1} \left( \frac{d \ln \sigma(\varepsilon)}{d\varepsilon} \left( \frac{d \ln \varepsilon}{d\varepsilon} \right)^{-1} \right) \qquad (3.5.7.)$$

$$\theta_f = \int \frac{C_2}{\sqrt[2]{\varepsilon^{\mu}}} d\varepsilon = C_3 \varepsilon^{1-\frac{\mu}{2}} \qquad (3.5.8.)$$

Considerando que el área de la superficie se estima como el producto:

$$S_{s,f} = \theta_f \times \varepsilon^2 \qquad (3.5.9.)$$

se obtiene que la dimensión fractal de la superficie se estima como:

$$f = 3 - \frac{\mu}{2} \qquad (3.5.10.)$$

## 3.6. Morfogénesis de la superficie de sistemas dispersos sólido-sólido y gas-sólido

Los sistemas dispersos sólido-sólido y sólido-gas son aquellos en los cuales existen partículas sólidas y burbujas de gas inmersas en un medio sólido, de tal manera que el área superficial depende del tamaño de las partículas sólidas o burbujas dispersas en el medio. Un ejemplo de sistema sólido-sólido es la mezcla de cemento y arena, como se muestra en la Figura 3.6.1., en donde se muestran además los valores de dimensión fractal de la superficie y área fractal específica. Los sólidos porosos constituyen un ejemplo típico de sistema disperso gas-sólido, tal y como se muestra en la Figura 3.6.2.

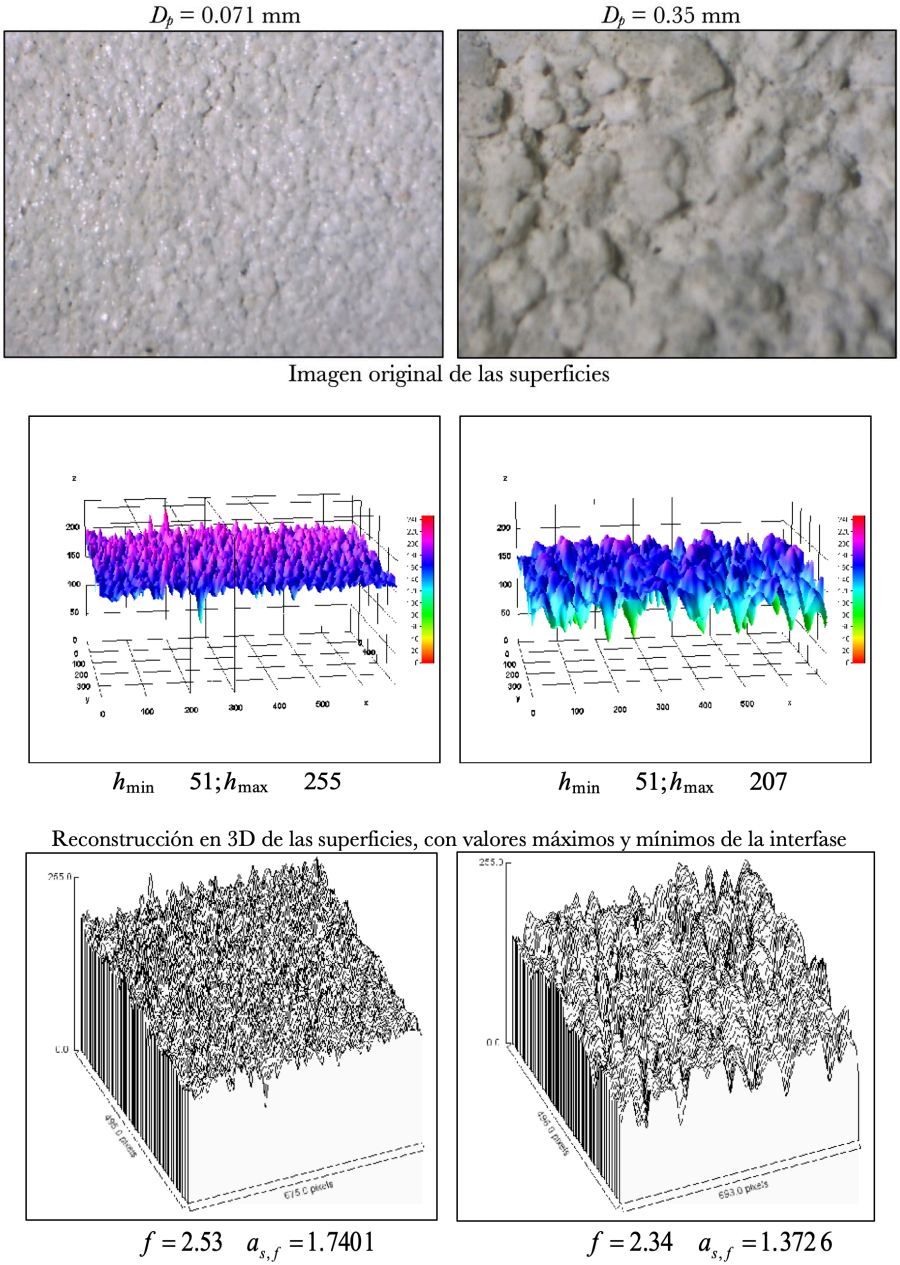



Figura 3.6.1. Superficie de un sólido formado por una mezcla de arena y cemento (sistema disperso sólido-solido) *Dp*: diámetro promedio de las partículas de arena, *f*: dimensión fractal, $a_{s,f}$: área superficial fractal estimada

Fuente: elaboración propia

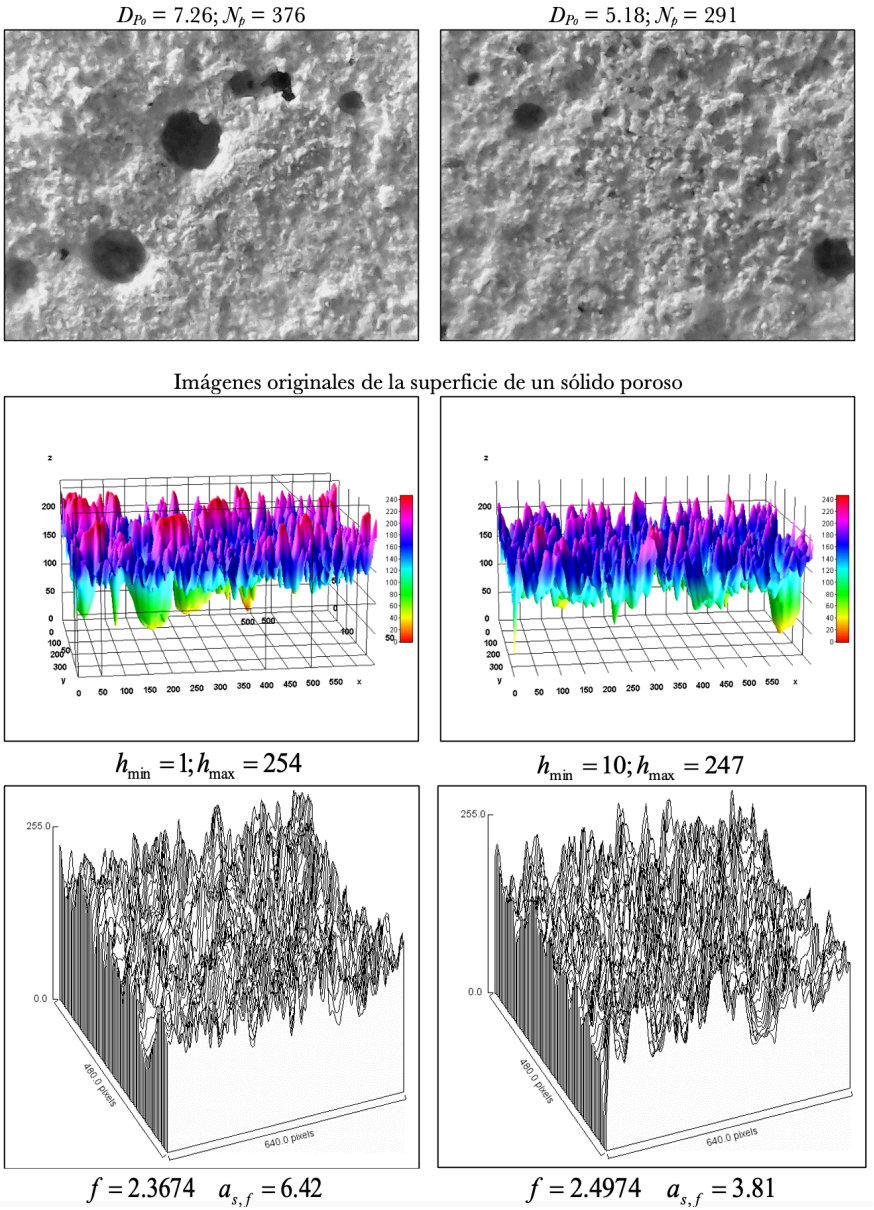



Figura 3.6.2. Superficie de un sólido poroso (sistema disperso gas-sólido) $D_{Po}$: diámetro promedio de los poros, $N_p$: Número de poros, $f$: dimensión fractal, $a_{sf}$: área superficial fractal estimada
Fuente: elaboración propia.

En este sistema la interfase se considera igual a una región de volumen $V = HA$ (Figura 3.6.3.) adyacente a la superficie del sólido, donde $H$ es el espesor de la interfase y $A$ es el área de la superficie plana correspondiente.

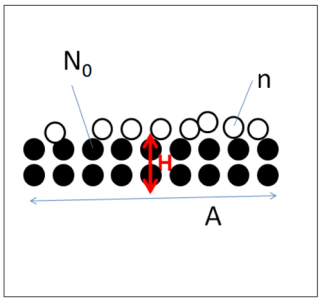



Figura 3.6.3. Visualización de la interfase y de los procesos que tienen lugar durante la formación del sólido

Fuente: elaboración propia.

En la escala microscópica se considera que la variable extensiva es el número total *n* de partículas sólidas presentes en la superficie de la interfase. Durante el proceso de formación de la interfase se asume *a priori* que los procesos microscópicos que ocurren y sus probabilidades de transición asociadas son los siguientes:

i) el incremento en 1 de *n* debido al movimiento de las partículas desde el seno del medio de dispersión hacia la superficie del sólido, donde la probabilidad de transición por unidad de tiempo es:

$$W_{n+1/n} = k_1 N_0 \tag{3.6.1.}$$

donde $N_0$ es el número total de partículas sólidas presentes en la interfase.

ii) el decrecimiento en 1 de *n* debido al paso de las partículas sólidas desde la superficie hacia el seno de la interfase, cuya probabilidad de transición por unidad de tiempo es:

$$W_{n-1/n} = k_2 n \tag{3.6.2.}$$

de tal forma que la ecuación maestra, la cual describe el comportamiento de la probabilidad *P(n;t)* de que en la superficie existan *n* partículas al tiempo *t*, está dada por:

$$\frac{\partial P(n;t)}{\partial t} = \left(\mathbf{E}^{-1} - 1\right) k_1 N_0 P(n;t) + \left(\mathbf{E}^{+1} - 1\right) k_2 n P(n;t) \tag{3.6.3.}$$

$$P(n_0;0) = 1$$

En las ecuaciones (3.6.1.) a la (3.6.3.) $\mathbf{E}^q$ es el operador de paso que actúa sobre funciones de variables discretas de tal forma que $\mathbf{E}^q[f(n)] = f(q+a)$ y $k_1$ y $k_2$son parámetros dinámicos asociados a los movimientos de las partículas hacia y desde de la interfase, respectivamente. Los parámetros dinámicos representan las constantes de velocidad de los procesos que ocurren en la escala microscópica, las cuales a su vez varían con el tiempo hasta alcanzar un valor constante en el estado estacionario y dependen de la tensión superficial y viscosidad del medio de dispersión, así como de la velocidad de solidificación de este, entre otros factores.

Si se toma en cuenta que *n* es lo suficientemente elevado como para poder considerar que, cuando ocurre un proceso microscópico individual, el cambio $\Delta n$ es despreciable en comparación con *n*, entonces *n* puede ser considerada como una variable continua, de tal manera que la ecuación de Fokker-Planck (EFP) correspondiente es:

$$\frac{\partial P(n;t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial n}(k_1 N_0 - k_2 n)P(n;t) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial n^2}(k_1 N_0 + k_2 n)P(n;t) \qquad P(n_0;0) = 1 \tag{3.6.4.}$$

Para obtener el modelo mesoscópico del sistema, se va a considerar que la variable intensiva que describe el comportamiento del sistema es el exceso de superficie $\theta$, definido como la relación entre el área real de la superficie irregular y el área correspondiente a una superficie plana, la cual se estima a través de la relación:

$$\theta = \frac{n\gamma}{\phi_s A} \tag{3.6.5.}$$

donde $\gamma$ es el área superficial de cada partícula individual, $\phi_s$ es la fracción del área del sólido que se encuentra cubierta por la fase dispersa y *A* corresponde al área de una superficie plana. Tomando en cuenta que:

$$P(n;t)\partial n = P(\theta;t)\partial\theta \tag{3.6.6.}$$

se obtiene:

$$P(n;t) = P(\theta;t)\frac{\gamma}{\phi_s A} \tag{3.6.7.}$$

de tal manera que la EFP se escribe entonces en función de α:

$$\frac{\partial P(\theta;t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \theta}(\alpha k_1 - \theta k_2)P(\theta;t) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial \theta^2}\frac{1}{\Omega}(\alpha k_1 + \theta k_2)P(\theta;t) \qquad P(n_0;0) = 1 \tag{3.6.8.}$$

donde:

$$\alpha = \frac{1}{A}\frac{\gamma}{\phi_s}N_0 \qquad \Omega = \frac{A\phi_s}{\gamma} \tag{3.6.9}$$

El número total de partículas $N_0$ en la zona de la interfase se determina como:

$$N_0 = \frac{\phi_w M}{\rho_0 \upsilon_0} = \frac{\phi_w V \rho}{\rho_0 \upsilon_0} \tag{3.6.10.}$$

donde $M$ y $\rho$ representan la masa de la interfase y la densidad total del sistema disperso sólido-sólido, $\phi_w$ es la fracción en peso de la fase dispersa, $\rho_0$ es la densidad de la fase dispersa y $\upsilon_0$ representa el volumen de las partículas que constituyen la fase dispersa. Sustituyendo se obtiene:

$$\alpha = \frac{\rho}{\rho_0}\frac{\phi_w}{\phi_s}Ha \qquad a = \frac{\gamma}{\upsilon_0} \qquad H = \frac{V}{A} \tag{3.6.11.}$$

donde $a$ es el área superficial específica de las partículas que forman la fase dispersa y $H$ representa la altura de la interfase. En las cercanías al estado estacionario, las constantes de velocidad $k_1$ y $k_2$ son prácticamente constantes e independientes del tiempo, de tal forma que el modelo mesoscópico que describe el comportamiento del valor promedio $\Phi$ del exceso de superficie $\theta$ y la varianza $\sigma$ de las fluctuaciones internas que se producen alrededor de este valor es:

$$\begin{aligned}
\frac{d\Phi}{dt} &= k_1\alpha - k_2\Phi \\
\frac{d\sigma}{dt} &= -2k_2\sigma + \frac{1}{\Omega}\left(k_1\alpha + k_2\Phi\right) \\
\Phi(0) &= \Phi_0 \\
\sigma(0) &= \sigma_0
\end{aligned} \tag{3.6.12.}$$

En estado estacionario la derivada temporal que aparece en el lado izquierdo de las ecuaciones diferenciales que constituyen el modelo mesoscópico se hacen igual a cero, obteniéndose el sistema de ecuaciones algebraicas:

$$\begin{aligned}
0 &= k_1\alpha - k_2\Phi \\
0 &= -2k_2\sigma + \frac{1}{\Omega}\left(k_1\alpha + k_2\Phi\right)
\end{aligned} \tag{3.6.13.}$$

$$\Phi = \frac{k_1}{k_2}\alpha$$

$$\sigma = \frac{1}{2}\frac{1}{\Omega}(\beta + \Phi) = \frac{\Phi}{\Omega} \tag{3.6.14.}$$

donde:

$$\beta = \frac{k_1}{k_2}\alpha = \frac{k_1}{k_2}\frac{\rho}{\rho_0}\frac{\phi_w}{\phi_s}Ha \tag{3.6.15.}$$

donde la función de probabilidad que describe el comportamiento del exceso de superficie es normal o gaussiana, y está dada por:

$$P(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\frac{\Phi}{\Omega}}}\exp\left(-\frac{(\theta-\Phi)^2}{\frac{2\Phi}{\Omega}}\right) \tag{3.6.16.}$$

Para determinar la dimensión fractal es necesario expresar la varianza $\sigma$ como una función de potencias del parámetro no dimensional $\varepsilon$:

$$\begin{aligned}
\sigma &= \frac{1}{2}\frac{1}{\Omega}\left(\beta_0 + \varepsilon^2\right) \\
&= C_1\varepsilon^{\mu}
\end{aligned} \tag{3.6.17.}$$

donde:

$$\mu = \lim_{\varepsilon \to 1} \left( \frac{d \ln \sigma(\varepsilon)}{d\varepsilon} \left( \frac{d \ln \varepsilon}{d\varepsilon} \right)^{-1} \right) = \frac{2}{\beta_0 + 1} \tag{3.6.18}$$

$$\beta_0 = \lim_{\phi_s \to 1} \lim_{\phi_w \to 1} \beta = \frac{k_1}{k_2} \frac{\rho}{\rho_0} Ha \tag{3.6.19}$$

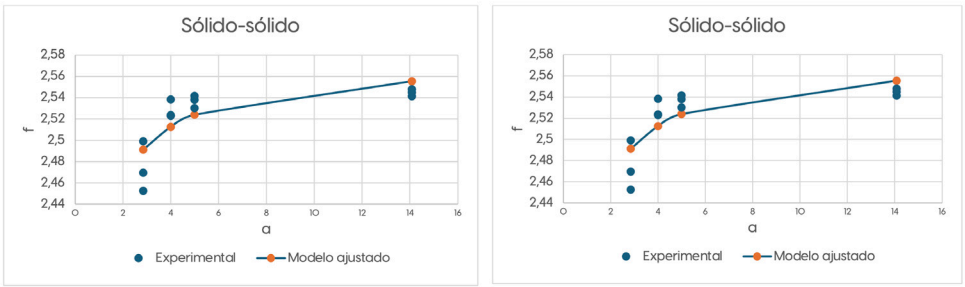
de tal manera que combinando apropiadamente las ecuaciones, se obtiene:

$$f = \frac{3\psi a + 2}{\psi a + 1} \tag{3.6.20.}$$

donde $\psi$ es un parámetro que, se determina experimentalmente y está dado por:

$$\frac{k_1}{k_2} ___0 H \tag{3.6.21.}$$

El valor de $\psi$ se ajusta a partir de los resultados experimentales observados, ya que depende de parámetros del sistema cuyos valores no pueden ser predichos mediante el formalismo aplicado. En la Figura 3.6.4. se muestran los resultados experimentales obtenidos y el modelo ajustado para sistemas sólido-sólido y gas-sólido, respectivamente.




ψ = 1,77 ψ = 1,77

Figura 3.6.4. Resultados experimentales observados y modelo teórico ajustado mediante técnicas de regresión no lineal para una mezcla de cemento y arena (arriba) y un sólido poroso (debajo)

Fuente: elaboración propia.

## 3.7. Ejercicios

1. Se tiene un proceso en el cual en la escala microscópica se supone que tienen lugar los procesos $n + A \xrightarrow{k_1} 2n$ y $3n \xrightarrow{k_2} n$. Escriba la ecuación maestra del sistema. *Respuesta*: $\frac{\partial P(n;t)}{\partial t} = \left(E^{-1} - 1\right)k_1 nAP(n;t) + \left(E^{+2} - 1\right)k_2 n^3 P(n;t)$

2. Determine el modelo mesoscópico en estado estacionario de un sistema para el cual la ecuación maestra está dada por $\frac{\partial P(n;t)}{\partial t} = \left(E^{-1} - 1\right)AP(n;t) + \left(E^{+1} - 1\right)k_2 n^2 P(n;t) + \left(E^{+1} - 1\right)k_3 nP(n;t)$ si se conoce que la relación entre la variable intensiva $c$ y la variable extensiva $n$ es $n = \Omega c$. *Respuesta*: $\sigma = \frac{\left(k_2 c^2 \Omega^2 + k_3 c\Omega + A\right)}{\Omega^2 \left(k_3 + 2c\Omega k_2\right)}$ ; $c = -\frac{1}{2}\frac{\sqrt{4Ak_2 + k_3^2} - k_3}{\Omega k_2}$

3. Se tiene un proceso en el cual se conoce que la ecuación diferencial determinista que describe el comportamiento de la variable que lo describe está dada por $\frac{dy}{dt} = 2y - 3y^2 + A$. Obtenga la ecuación diferencial estocástica y la ecuación de Fokker-Planck correspondiente que describen el comportamiento de la función de probabilidad asociada a y si se conoce que $A$ es una variable estocástica que tiene propiedades de ruido blanco con valor esperado igual a $X$ y varianza $Z$. *Respuesta*: $dy = \left(2y - 3y^2 + X\right)dt + \sqrt[2]{Z}\,dW$ ; $\frac{\partial P(y;t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y}\left(2y - 3y^2 + X\right)P(y;t) + \frac{\partial^2}{\partial y^2} ZP(y;t)$

4. Determine el comportamiento de la dimensión fractal respecto a los parámetros dinámicos del sistema para una superficie cuyo modelo mesoscópico se corresponde con la solución del ejercicio 2.
*Respuesta*: $f = 3 - \frac{1}{2}\frac{\left(2k_2^2 + 2k_2k_3 - 2Ak_2 + k_3^2\right)}{(2k_2 + k_3)(A + k_2 + k_3)}$

CAPÍTULO 4.

# Adsorción física

El fenómeno de *adsorción* se encuentra relacionado con *el enlace de las moléculas de una sustancia (adsorbato) sobre una superficie sólida (adsorbente)*. El enlace puede ser solamente el resultado de *interacciones físicas (adsorción física)*, o puede conllevar además procesos de *reacción química entre las moléculas del adsorbato y determinados sitios de la superficie (adsorción química o quimisorción)*.

Cuando este fenómeno es causado por interacciones de tipo físico no existen cambios en la composición química y el proceso es de carácter reversible. El calor de adsorción involucrado es del mismo orden de magnitud que el calor de condensación, por lo que el proceso siempre es exotérmico.

Aunque generalmente el proceso de adsorción se estudia en relación con una interfase sólido-gas, donde las moléculas de adsorbato emigran desde la fase gaseosa hasta la superficie de la fase sólida, este también puede ocurrir en una interfase líquido-sólido; aunque en este último caso el tiempo necesario para alcanzar el estado de equilibrio es mucho mayor que en el primero. Si el enlace entre las moléculas de adsorbato y el adsorbente se produce debido a una reacción química, entonces hay cambios en la composición química y el fenómeno es irreversible. En este capítulo se aborda el estudio del fenómeno de adsorción de tipo físico, mientras que la adsorción química o quimisorción se presenta en el Capítulo 5.

## 4.1. Influencia de las propiedades moleculares sobre el fenómeno de adsorción

Mientras que los procesos que tienen lugar en el seno de las fases pueden ser estudiados considerando que todos los puntos del espacio son equivalentes, los procesos que ocurren en las interfaces sólidas se dan en sitios específicos de la superficie, de tal manera

que su dinámica depende, tanto de los que ocurren a nivel molecular como de los de transporte asociados al movimiento de las sustancias, desde el seno de una fase gaseosa o líquida hasta la superficie del sólido. Por otra parte, la superficie de los sólidos muestra una estructura molecular diferente a la que se manifiesta en el seno del sólido, y que tiene una marcada influencia sobre esta dinámica. No solo es importante comprender la estructura de la superficie, sino la de los sitios donde se encuentran las moléculas adsorbidas o enlazadas químicamente, así como sus interacciones moleculares.

La estructura de una superficie comprende dos aspectos estrechamente vinculados. Uno tiene que ver con la geometría y morfología de la superficie, aspecto que fue abordado en el Capítulo 2, y el otro relacionado con la estructura electrónica que se presenta en este apartado. Es importante distinguir entre la estructura de las capas del sólido más próximas a la superficie, que difieren de la que se presenta en el interior del sólido, y la estructura del adsorbato que se encuentra sobre la superficie, tanto en relación con la estructura de cada uno de los sitios donde se ha producido el enlace como en relación con la estructura propia que se muestra en la capa de adsorbato.

En un cristal perfecto pueden distinguirse tres estructuras cristalográficas fundamentales: cúbica centrada en las caras (**fcc**), cúbica centrada en el cuerpo (**bcc**) y la formada por un empaquetamiento hexagonal (**hcp**), que dan lugar a las diversas estructuras cristalinas (monoclínica, romboédrica, tetragonal, etcétera). Las direcciones que se encuentran en una rejilla cristalina se especifican a través de los índices de Miller, que se encuentran relacionadas con las posiciones de los átomos. Estas direcciones se especifican a través de tres números racionales (**hkl**) que especifican un vector que es perpendicular al plano donde se encuentran los átomos, de tal forma que estos se especifican a través de estas direcciones utilizando la nomenclatura (**hkl**). Las superficies cristalinas no son perfectamente isotrópicas, ya que cada uno de los planos contiene una cantidad específica de átomos. El número de coordinación se refiere a los átomos de la superficie que se pueden enlazar con un adsorbato, de modo que el carácter anisótropo de la estructura se refleja en una alta heterogeneidad en las interacciones de las moléculas de adsorbato con la superficie (Gerdroodbar et al., 2023; Shi, Guan y Hu, 2018). La estructura cristalográfica se manifiesta en la forma macroscópica que muestran los cristales de diferentes sustancias (Figura 4.1.1.).

Para que pueda formarse una superficie a partir del seno de un cristal, deben romperse los enlaces entre los átomos, causando que tengan una energía de configuración más alta que la correspondiente a los que se encuentran en el seno del sólido, lo que conlleva a una relajación y a la modificación en la geometría del enlace, en el número de coordinación y en la estructura electrónica. El proceso de relajación puede

involucrar a varias capas de átomos, haciendo que las regiones cercanas a la superficie presenten una estructura diferente a la del seno del sólido. Estas regiones se conocen como el borde o interfase sólida. De forma general, los átomos que se encuentran en las zonas cercanas experimentan una contracción en las distancias interatómicas.

Las estructuras reales son más complejas que la correspondiente a un cristal perfecto, ya que se presentan defectos estructurales, tales como escalones y terrazas, que modifican la densidad de átomos que se encuentran en la superficie y que le confieren una heterogeneidad adicional con relación a la que corresponde a la superficie plana equivalente. Estos defectos influyen también sobre la estructura electrónica, ya que los electrones tienden a distribuirse de forma que se minimice la energía libre asociada con el defecto, proceso que se conoce como relajación de Smoluchowski (Said et al., 2021). La modificación de la estructura electrónica influye consecuentemente en la reactividad de los sitios superficiales.

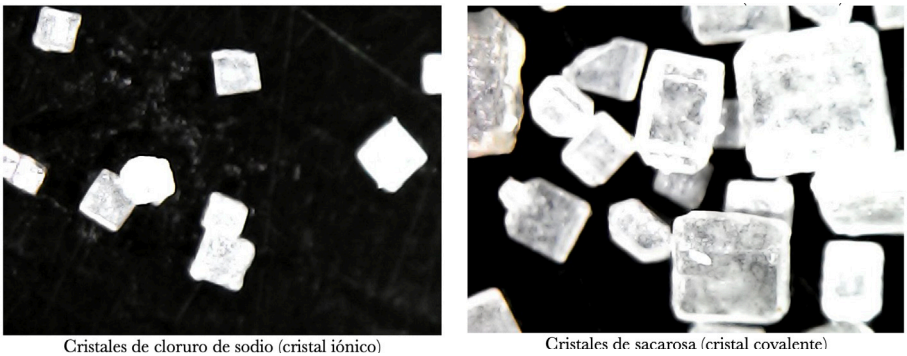



Figura 4.1.1. Formas macroscópicas de cristales iónicos y covalentes
Fuente: elaboración propia.

Muchos sólidos presentan poros en su estructura, y se clasifican de acuerdo con el tamaño de estos. De acuerdo con la IUPAC, los sólidos con poros de diámetro menor a 10 nm se denominan microporosas, entre 10 y 100 nm mesoporosas y mayores de 100 nm como macroporosas. La porosidad del sólido, identificada con la fracción que se encuentra vacía, depende no solamente del tamaño de los poros, sino además del número de estos. Los materiales porosos manifiestan una serie de propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas, así como catalíticas, que le confieren una amplia aplicabilidad en el sector industrial.

Los óxidos tienden a formarse superficies covalentes, cuya estabilidad se describe por la regla de Tasker (Pashley y Karaman, 2021; Peng et al., 2022). La superficie de los cristales iónicos o parcialmente iónicos se clasifican en tres tipos fundamentales:

- Tipo 1: las capas superficiales son neutras, existiendo un balance estequiométrico entre los aniones y cationes.
- Tipo II: las capas cargadas positiva y negativamente se organizan de forma simétrica haciendo que la carga neta y el momento dipolar neto sean igual a cero.
- Tipo III: exhibe una carga superficial y un momento dipolar perpendicular a la celda unitaria.

Mientras que los tipos I y II son superficies estables, el carácter polar del tipo III confiere uno inestable que no puede existir, a menos que se estabilice a través de una reconstrucción extensiva o por medio de un proceso de adsorción que conlleve a contrabalancear las cargas. Esta reconstrucción lleva a que los átomos de la superficie se enlacen de forma diferente a los del seno del sólido, llegando a modificar su periodicidad.

La capacidad de diferentes regiones de la superficie para intercambiar electrones con el adsorbato y, por tanto, formar un enlace depende del número de coordinación que exista en cada uno de los sitios. Este proceso de enlace adsorbato + adsorbente también se encuentra relacionado con la simetría y energía de los estados electrónicos presentes en los sitios. La fuerza de esta interacción varía en una forma más o menos regular y ondulada, siendo resultado por la periodicidad de los átomos en la superficie. Estas ondulaciones se conocen como corrugación, y esta se relaciona, tanto con la estructura geométrica como con la estructura electrónica. Una corrugación igual a cero corresponde a una superficie plana, mientras que una alta corrugación es de una topología montañosa.

Los sitios que se encuentran en la superficie sólida exhiben diferentes valores de energía y, en el caso de los sólidos cristalinos, se distribuyen de una forma más o menos ordenada, donde el adsorbato solo se enlaza en determinados sitios bien definidos. La simetría que se muestra en las capas de adsorbato presentes en la superficie se relaciona con la simetría de la superficie del adsorbente sólido. En este sentido, se distinguen tres regímenes de adsorción fundamentales:

- Aleatoria: existe una carencia de orden en dos dimensiones en la distribución espacial del adsorbato sobre la superficie, aunque el adsorbato solo puede ocupar determinados sitios bien especificados sobre la superficie.
- Estructuras compensadas: existe una correlación entre la estructura espacial del adsorbato y la estructura de la superficie.
- Estructuras no compensadas: el adsorbato se presenta en una forma organizada, existiendo una correlación compleja entre la periodicidad de la superficie y la del adsorbato.

El adsorbato puede contribuir también a una reconstrucción de la superficie, proceso que se encuentra relacionado con la formación de enlaces químicos fuertes, y donde la estructura de la superficie en el estado de equilibrio depende de la temperatura del sistema y de la concentración del adsorbato. Esta dependencia es muy importante en el caso de los catalizadores, donde la capacidad de catálisis del sólido depende de la estructura de la superficie. Las moléculas de gas fluyen hacia una superficie hasta alcanzar posiciones aleatorias. Si no existen interacciones entre las moléculas de adsorbato (interacciones laterales) entonces la distribución resultante debe ser aleatoria. Sin embargo, si la temperatura en la superficie es lo suficientemente alta como para favorecer el proceso de difusión, entonces las interacciones laterales que se establecen pueden conducir a una pérdida de aleatoriedad de la distribución del adsorbato, lo cual puede generar coalescencia en aquellas regiones en donde la concentración es más alta, dando lugar a la formación de islas de adsorbato sobre la superficie. Estas tienen una gran importancia sobre la formación de patrones espacio temporales, el crecimiento de monocapas autoensambladas y películas superficiales.

Los electrones que se encuentran presentes en un sólido se clasifican en electrones de valencia o del *core* (núcleo). Estos tienen los valores más altos del número cuántico principal y son los que se enlazan con menor fuerza, formando un estado electrónico deslocalizado que se describe a través de una función de onda en tres dimensiones conocida como onda de Bloch (Gao y McCarthy, 2007; Gellings, 2020; Goodwin, 2004). La energía de esta depende de un vector de onda k que representa el momento de un electrón en un estado electrónico particular. Como el momento es un vector, este debe ser descrito a través de su magnitud y la dirección en la cual se mueven los electrones. El conjunto de todos los valores posibles de $k$ representa el espacio $k$, de la misma forma que el real se describe a través de las coordenadas $xyz$.

Debido al gran número de electrones presentes en el sólido existe un gran número de estados electrónicos, los cuales se solapan entre sí para formar una estructura de bandas electrónicas, que dependen de la energía y el momento, tomando en cuenta, tanto las bandas correspondientes a los electrones de valencia como a los electrones de conducción. Las posiciones energéticas de las bandas de valencia y conducción determinan las propiedades eléctricas y ópticas del sólido. Los electrones del *core* son los que tienen los valores más bajos del número cuántico principal; se encuentran localizados cerca del núcleo y no forman bandas electrónicas, por lo que estos no influyen directamente en las propiedades eléctricas y ópticas. Por otra parte, las bandas electrónicas se solapan entre sí y con la presencia de adsorbato o dipolos en la superficie formando una estructura de resonancia, donde la resonancia interna se corresponde con los electrones asociados a los átomos que forman el sólido, y la externa se corresponde con los electrones asociados al adsorbato.

La función trabajo se encuentra relacionada con la diferencia de energía que existe entre un electrón de superficie y el que está separado a una distancia que puede ser considerada infinita. La función trabajo depende de las propiedades de la superficie, ya que necesita de la distribución electrónica en la interfase. La densidad electrónica oscila en las cercanías de la superficie hasta disminuir suavemente en el vacío. Esta distribución se manifiesta en una capa eléctrica, donde la contribución se estima como la diferencia entre la energía potencial electrostática en el vacío y la potencial media en el interior del sólido.

La presencia de adsorbato en la superficie influye de dos maneras sobre la función trabajo. El primer efecto se relaciona con la transferencia de carga entre el adsorbato y la superficie, que se encuentra asociado con el proceso de quimisorción (enlace químico entre el adsorbato y la superficie). El segundo con la estructura molecular del adsorbato y la polaridad resultante de la molécula, donde la contribución efectiva depende de la orientación de la molécula con la superficie.

El efecto se incrementa en la medida que el tamaño del sólido disminuye, lo que conlleva a un incremento en el área superficial específica. En escalas muy pequeñas, como las que se consideran en la nanotecnología, los cambios que tienen lugar en la superficie afectan de forma significativa al sólido en su totalidad. Cuando el tamaño del sólido solamente considera un conjunto relativamente pequeño de átomos, las propiedades de todo el sólido dependen del número de átomos y de la configuración que adopten en la superficie. Otro efecto importante es el confinamiento cuántico, el cual se manifiesta cuando el tamaño de la estructura es del mismo orden de magnitud que su correspondiente longitud de onda de Broglie, y en este caso la función de onda electrónica se hace dependiente del tamaño del sólido. Este efecto ocurre a una escala aproximada a 5 nm.

En 1970, Zaremba y Kohn establecieron el fundamento para la descripción teórica del fenómeno de adsorción física (Butt y Kappl, 2018; Hiemenz y Rajagopalan, 2016; Kontogeorgis y Kiil, 2016), donde el potencial total que se establece entre la superficie y el adsorbato se escribe a través de un término repulsivo, $V_{hf}$ que expresa el principio de exclusión de Pauli y que es una interacción de corto alcance que expresa la imposibilidad de que los electrones que se encuentran en la superficie puedan ocupar los orbitales atómicos llenos, y un potencial de atracción de largo alcance relacionado con las interacciones de Van der Waals $V_{cor}$. El potencial de repulsión $V_{hf}$ se describe a través del tratamiento de Hartree-Fock, mientras que está dado $V_{cor}$ por el potencial de Lifshitz, donde la energía de atracción escala con el inverso de la distancia entre el adsorbato y la superficie elevada a la potencia 3.

Si se toma en cuenta que una molécula de adsorbato interacciona con muchos átomos que forman la superficie, de aquí se explica el por qué las interacciones de

atracción decaen más suavemente en comparación con los comportamientos que se muestran cuando interaccionan dos moléculas entre sí.

La descripción del proceso de adsorción mediante el empleo de la química computacional y teórica es una tarea, por lo general bastante difícil debido al número de átomos que es necesario considerar, y suele ser altamente complicada en el caso de los sólidos amorfos compuestos de diferentes sustancias que interaccionan con moléculas de adsorbato de elevado peso molecular. Por esta razón, el estudio del fenómeno de adsorción tiene un carácter fundamentalmente empírico, donde el empleo de la química computacional permite un complemento adicional que permite explicar los resultados experimentales observados.

## 4.2. Influencia de la adsorción sobre la morfología de la superficie

De forma general, las interfaces sólidas se caracterizan por presentar un área superficial específica constante en ausencia de reacciones químicas y procesos de deposición y desprendimiento de sustancias. El proceso de adsorción implica la adición de una sustancia diferente sobre la superficie, por lo que es de esperar que esto afecte la morfología final de la superficie. En este sentido, en dependencia de la naturaleza química del adsorbato y el adsorbente, así como de las condiciones bajo las cuales ocurre el proceso, la adsorción puede conllevar a un incremento o a un decrecimiento de la dimensión y el área fractal de la superficie. Si la adsorción solo tiene lugar en determinados sitios de la superficie, es de esperar que esto cause un incremento de la rugosidad y por lo tanto del área superficial específica. Por otra parte, si el proceso de adsorción conlleva a un recubrimiento total de la superficie con la formación de varias capas de adsorbato, esto pudiera conllevar a la disminución de la rugosidad, en dependencia de las propiedades que presente la superficie del adsorbato. En la Figura 4.2.1. se ilustra el efecto de la adsorción de 1 y varias capas de adsorbato sobre la superficie. Se puede observar cómo la formación de varias capas contribuyó a disminuir la rugosidad de la superficie. La cantidad de adsorbato que se puede enlazar a la superficie depende del área superficial específica, así como de la cantidad de sitios activos en los cuales se favorece el enlace, de tal manera que el número máximo de moles de adsorbato que admite un adsorbente dado se estima a través de la relación:

$$N_{\max} = \frac{A_{esp} \times M}{\alpha_0 \times N_0 \times a} \qquad (4.2.1.)$$

donde $M$ (kg) es la masa total del adsorbente, $N_0$ es el número de Avogadro ($6.02 \times 10^{23}$ 1/mol), $\alpha_0$ es un factor de corrección que toma en cuenta la fracción del área total

que se encuentra cubierta por los sitios activos en los cuales se pueden enlazar las moléculas del adsorbente, $a$ ($m^2$) es el área ocupada por una molécula individual de adsorbato y $A_{esp}$ ($m^2$/kg) es el área superficial específica del adsorbente referida por unidad de masa.

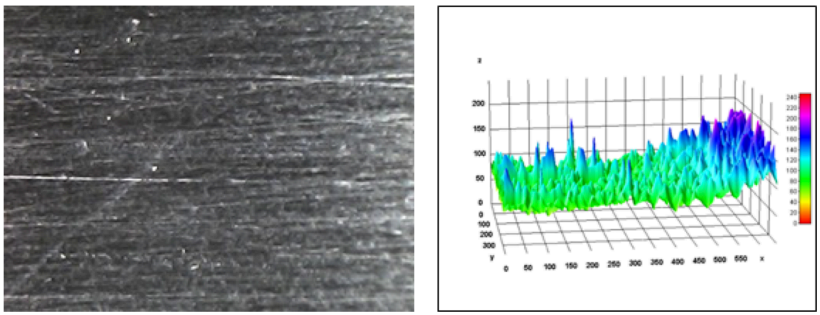


Imagen original — Reconstrucción en 3D de la superficie

*A) Superficie metálica original:* $f = 2.39$; $a_{s,f} = 7{,}24$

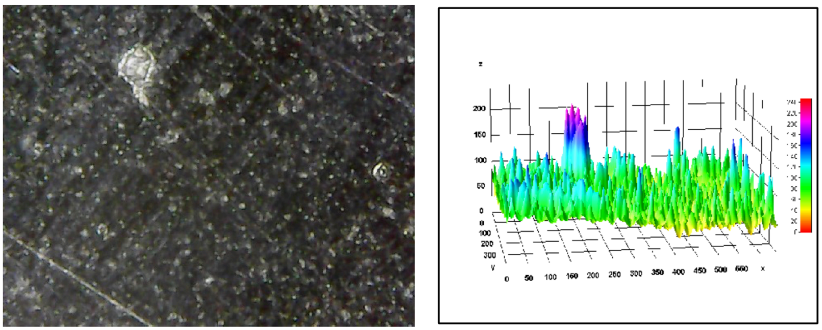


Imagen original — Reconstrucción en 3D de la superficie

*B) Adsorción de una sola capa:* $f = 2.56$; $a_{s,f} = 16{,}7$

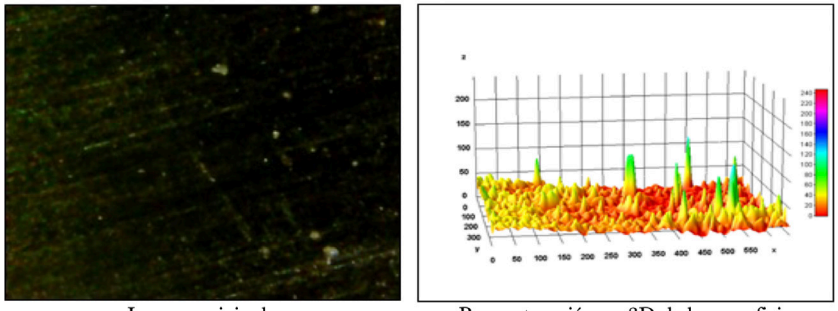


Imagen original — Reconstrucción en 3D de la superficie

*C) Adsorción multicapa:* $f = 2.31$; $a_{s,f} = 4.61$

Figura 4.2.1. Efecto del proceso de adsorción en la morfología de una superficie metálica (A), considerando la adsorción de una sola capa (B) y de múltiples capas (C)

Fuente: elaboración propia.

## 4.3. Isotermas de adsorción

Desde el punto de vista práctico, el estudio del fenómeno de adsorción tiene un carácter empírico, basado en la isoterma de adsorción observada experimentalmente, y que refleja cómo se comporta en el equilibrio la fracción $\theta$ de la superficie cubierta por el adsorbato respecto a la concentración de adsorbato $C$ en el gas o líquido que se encuentra en contacto con la superficie a una temperatura $T$ especificada:

$$\theta = f(C,T) \tag{4.3.1.}$$

El comportamiento de la isoterma de adsorción depende de la naturaleza del absorbato y absorbente, respectivamente, así como del área y morfología de la superficie. En el caso de adsorción desde gases, la isoterma se expresa frecuentemente como una función de la presión del gas.

Brunauer clasificó las isotermas de adsorción de gases sobre sólidos en cinco tipos: I, II, III, IV y V, donde cada una de estas se corresponde a un comportamiento de adsorción bien definido (Tian et al., 2020). Estos tipos de isotermas son los siguientes:

Tipo I: el adsorbato cubre al adsorbente, el cual tiene una superficie uniforme, hasta que se forma una monocapa y entonces el proceso se detiene. Este tipo de isoterma se ajusta al modelo obtenido por Langmuir, y se suele emplear para describir la adsorción química.

Tipo II: el adsorbato cubre al adsorbente hasta que se forma una monocapa, a partir de lo cual el proceso continúa con la adsorción en multicapas. Es un perfil frecuente en procesos de adsorción física en los cuales las interacciones son poco específicas. Para que se produzca este tipo de comportamiento es necesario que la afinidad del adsorbato por el adsorbente sea algo mayor que la afinidad del adsorbato por sí mismo. Este tipo de isoterma se puede ajustar a la ecuación llamada BET, desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller.

Tipo III: el adsorbato tiene aproximadamente la misma afinidad por el adsorbente y por sí mismo, o es ligeramente más afín a sí mismo, por lo cual una vez que se ha adsorbido una molécula actúa también como sitio libre para que otra se adsorba. Esto conduce a un recubrimiento desigual, con partes limpias, partes cubiertas con monocapa y partes cubiertas con multicapa. Las isotermas tipo III pueden ajustarse bastante bien al modelo BET.

Tipo IV: el comportamiento inicial consiste en formar una monocapa, para luego mostrar el comportamiento correspondiente a la formación de multicapas hasta alcanzar un espesor máximo a una presión máxima Po, a partir de la cual el proceso de adsorción prácticamente cesa. Este comportamiento se justifica

postulando un adsorbente rugoso en donde la monocapa inicial deja muchos huecos, que terminan por saturarse de adsorbato al alcanzar la presión Po mediante el fenómeno de condensación capilar.

Tipo V: el comportamiento inicial radica en formar una multicapa hasta alcanzar un "espesor de multicapa" máximo. Este comportamiento se justifica postulando un adsorbente rugoso, como en el caso IV, y un adsorbato que interactúa débilmente con el adsorbente. El comportamiento cualitativo de cada uno de estos tipos de isotermas se muestra en la Figura 4.3.1.

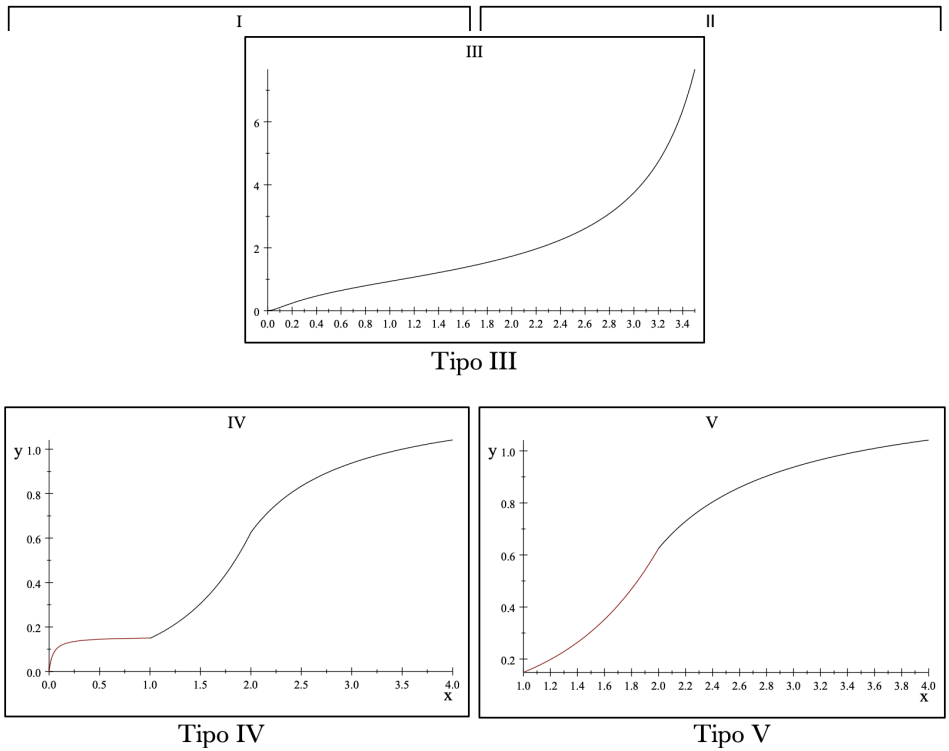



Figura 4.3.1 Comportamiento cualitativo de los diferentes tipos de isotermas de adsorción
Fuente: elaboración propia.

Se han desarrollado diferentes modelos teóricos para describir el comportamiento de las isotermas de adsorción, cuyos parámetros se ajustan mediante técnicas estadísticas a los datos experimentales observados. Este enfoque permite establecer hipótesis acerca de los fenómenos fisicoquímicos que determinan el comportamiento del proceso de adsorción, donde el estudio del proceso se puede complementar haciendo uso de la química computacional y teórica. En los siguientes epígrafes se presentan las isotermas de adsorción que se emplean con mayor frecuencia.

### 4.3.1. Isoterma de Langmuir

Para obtener un modelo teórico que describa el comportamiento de la isoterma de adsorción de un gas sobre la superficie de un líquido, Langmuir (1917) estableció las siguientes consideraciones: 1) las moléculas se enlazan solo en determinados sitios activos de la superficie; 2) cada sitio solo puede ser ocupado por una molécula, y 3) la energía de enlace entre las moléculas del adsorbato y los sitios activos es independiente de la presencia de otros enlaces que puedan existir.

La superficie se divide en $N_t$ sitios totales, donde $N_0$ es la cantidad de sitios de la superficie que están libres y $N_1$ es el número de sitios en los cuales existe una molécula de adsorbato, donde:

$$N_0 + N_1 = N_t \tag{4.3.1.1.}$$

Resulta razonable suponer que la velocidad de adsorción expresada en moles por unidad de tiempo es proporcional al producto del número de sitios vacantes en la superficie y la presión del gas $P$ (alternativamente se puede obtener una expresión análoga si en el lugar de considerar la presión del gas se considera la concentración del adsorbato en el gas):

$$v_a = k_a N_0 P \tag{4.3.1.2.}$$

Por otra parte, es de esperar que la velocidad de desorción es proporcional al número de moléculas adsorbidas:

$$v_d = k_d N_1 \tag{4.3.1.3.}$$

Siendo $k_a$ y $k_d$ las constantes de velocidad de adsorción y desorción, respectivamente. En el equilibrio ambas velocidades son iguales, de tal forma que:

$$\begin{aligned} k_a N_0 P &= k_d N_1 \\ k_a (N_t - N_1) P &= k_d N_1 \end{aligned} \tag{4.3.1.4.}$$

Si la ecuación (4.3.1.4.) se divide por $N_t$ y se define la fracción de sitios de la superficie ocupados por el adsorbato como:

$$\theta = \frac{N_1}{N_t} \qquad (4.3.1.5.)$$

entonces:

$$k_a(1-\theta)P = k_d\theta \qquad (4.3.1.6.)$$

Despejando $\theta$ de la ecuación (4.3.1.6) se obtiene la isoterma de absorción de Langmuir:

$$\theta = \frac{PK_L}{1+PK_L}: \quad K_L = \frac{k_a}{k_d} \qquad (4.3.1.7.)$$

La constante de velocidad de desorción es inversa al tiempo de residencia $\tau_0$ (s) de la molécula en la superficie y se relaciona con este tiempo y con el calor de adsorción $Q$ (kJ/mol) y la temperatura $T$ ($^0$C) a través de la expresión:

$$k_d = \frac{1}{\tau_0}\exp\left(-\frac{Q}{\kappa T}\right) \qquad (4.3.1.8.)$$

Por otra parte, la constante de velocidad de adsorción dependerá del área del sitio activo $a$ (m$^2$) y de la masa $m$ de la molécula, y será inverso a la temperatura, de tal forma que:

$$k_a = \frac{a}{\sqrt[2]{2\pi m\kappa T}} \qquad (4.3.1.9.)$$

Por lo que se estima:

$$K_L = \frac{1}{2}\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}}a\tau_0\frac{e^{\frac{Q}{T\kappa}}}{\sqrt{Tm\kappa}} \qquad (4.3.1.10.)$$

La energía libre de Gibbs asociada al proceso de adsorción se relaciona con el proceso de equilibrio:

$$AB \overset{k_d}{\rightarrow} A + B$$
$$A + B \overset{k_a}{\rightarrow} AB$$

donde *AB* representa el enlace entre el adsorbato *A* y el adsorbente (superficie sólida) *B*, de tal manera que:

$$\frac{k_a}{k_d} = \frac{[AB]}{[A][B]} \tag{4.3.1.11.}$$

y la variación de energía libre se expresa:

$$\Delta G = -RT \ln \frac{[AB]}{[A][B]} = -RT \ln \frac{k_a}{k_d} \tag{4.3.1.12.}$$

Para que el proceso de adsorción ocurra de forma espontánea tiene que cumplirse:

$$\Delta G < 0 \; : \; k_a > k_d \tag{4.3.1.13.}$$

lo cual implica:

$$\frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{Q}{\kappa T}\right) < \frac{a}{\sqrt[2]{2\pi m \kappa T}} \tag{4.3.1.14.}$$

### 4.3.2. Isoterma de Frumkin-Fowler-Guggenheim (FFG)

En el modelo de Langmuir no se toma en consideración el efecto de la interacción entre las moléculas de adsorbato y las moléculas de adsorbente adyacentes a esta, lo que se manifiesta en una desviación del valor real de $K_L$ en relación con el predicho. Para superar esta limitación, Frumkin, Fowler y Guggenheim (Barbero et al., 2021) establecieron una corrección en la constante $K_L$ de tal forma que:

$$K_L^a = K_L \exp(m\theta) \tag{4.3.2.1.}$$

$$m = \frac{nE_p}{RT} \tag{4.3.2.2.}$$

donde *n* es el número de moléculas adyacentes que interaccionan con la molécula de adsorbato, $\theta$ es la fracción de la superficie ocupada por las moléculas de adsorbato y $E_p$ (kJ/mol) es la energía de enlace adicional asociada a esta interacción. Sustituyendo la constante corregida se obtiene la isoterma de Frumkin-Fowler-Guggenheim (FFG):

$$\theta = \frac{cK_L \exp(m\theta)}{1 + cK_L \exp(m\theta)} \tag{4.3.2.3.}$$

En la Figura 4.3.2.1. se muestra el comportamiento de esta isoterma para un sistema arbitrario considerando $K_L$ = 20 considerando como parámetro el número de moléculas adyacentes *n*.

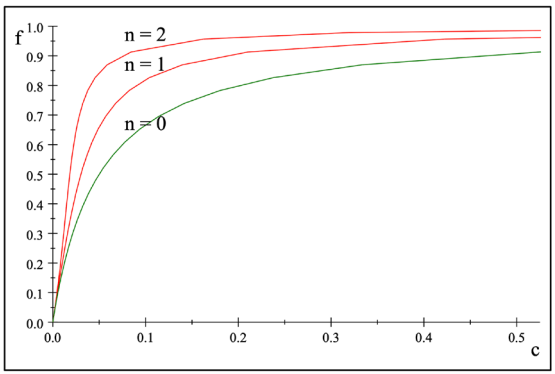



Figura 4.3.2.1. Comportamiento de la isoterma de adsorción FFG considerando como parámetro el número de moléculas adyacentes
Fuente: elaboración propia.

La isoterma Tipo I puede describirse tanto por la isoterma de Langmuir como por la isoterma FFG.

### 4.3.3. Isotermas de adsorción de BET

Las isotermas de Langmuir y de FFG predicen la formación de una sola capa de adsorbente, lo cual implicaría que la superficie del adsorbente se sature a medida que se incrementa la presión del gas, de tal forma que:

$$\lim_{P \to P_0} \theta(P) = 1 \qquad (4.3.3.1.)$$

donde $P_0$ (Pa) es la presión de vapor a la temperatura especificada. Sin embargo, existen muchas situaciones en las que este modelo no describe las observaciones experimentales, las que evidencian que en realidad en la superficie se forman múltiples capas de adsorbato. Para superar esta limitación, Brunauer, Emmett y Teller (BET) obtuvieron un modelo de adsorción basado en la idea de aplicar el modelo básico de Langmuir a cada una de las capas que se forman y establecer dos consideraciones básicas. La primera consiste en que la formación de la primera capa se encuentra relacionada con el calor de adsorción $Q_1$ (kJ/mol), mientras que durante la formación del resto de las capas el calor de adsorción $Q_2$ se considera igual al calor de condensación del absorbato $Q_{cond}$. La segunda consideración establece que

los procesos de adsorción y desorción ocurren de tal forma que no existe difusión de las moléculas de adsorbato entre las diferentes capas que se forman. A partir de estas consideraciones se llega a la expresión:

$$\theta = \frac{C\beta}{(1-\beta)(1-\beta+C\beta)}\theta_1 \qquad (4.3.3.2.)$$

donde:

$$\beta = \frac{P}{P_0} \qquad (4.3.3.3.)$$

$$C = \frac{a_i}{a_1}\frac{k_{ads,1}}{k_{ads,i}}\exp\left(\frac{Q_1 - Q_i}{RT}\right) \qquad (4.3.3.4.)$$

$$\theta_1 = \frac{KP}{1+KP} \qquad (4.3.3.5.)$$

Donde $k_{ads,1}$ y $k_{ads,i}$ son las constantes de velocidad de adsorción de la primera capa y las restantes capas, respectivamente, mientras que $a_j$ representa el área superficial de la capa *j* y *K* representa el cociente entre las constantes de velocidad de adsorción y desorción correspondientes a la formación de la primera capa.

El modelo BET puede ser utilizado para describir las isotermas Tipo II y III, tal y como se muestra en la Figura 4.3.3.1.

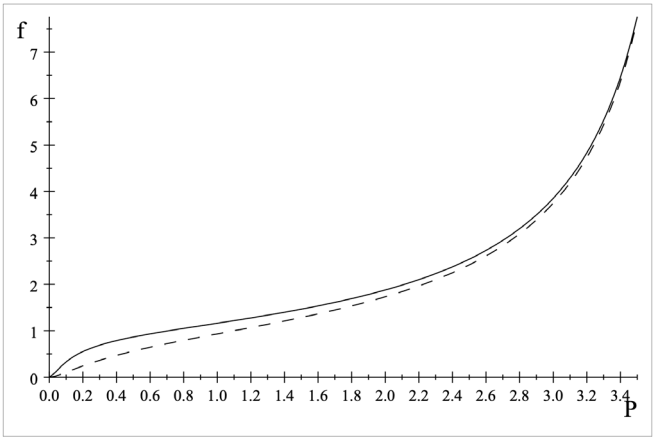



Figura 4.3.3.1. Ajuste del modelo BET para describir las isotermas tipo II y III
Fuente: elaboración propia.

### 4.3.4. Modelos empíricos para isotermas: Freundlich y Temkin

Las isotermas anteriores se basan fundamentalmente en modelos teóricos, pero se han encontrado modelos de isotermas, de carácter empírico, los cuales muestran un apropiado ajuste a los datos experimentales observados. Entre estos modelos se encuentran la isoterma de Freundlich y la isoterma de Temkin (Butt et al., 2023).

La isoterma de Freundlich se aplica en el caso de que existan diferentes tipos de sitios activos, presiones de gas moderadas o en la adsorción de solutos desde fases líquidas. El modelo correspondiente es:

$$\theta = KC^{\frac{1}{n}} \ : \ n > 1 \qquad (4.3.4.1.)$$

donde $K$ y $n$ se ajustan a partir de los datos experimentales observados.

La isoterma de Temkin se ha aplicado con éxito en aquellos procesos en los cuales la entalpía de adsorción decrece linealmente respecto a la fracción de sitios cubiertos:

$$\theta = A\ln C + B \qquad (4.3.4.2.)$$

donde $A$ y $B$ son parámetros que se ajustan a partir de los datos experimentales.

**Ejemplo 4.3.4.1.** Al realizar un experimento de adsorción se obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla E. 4.3.4.1.1. que muestra la concentración inicial del adsorbato y la concentración final que se alcanza en el equilibrio, donde la masa total de adsorbente es de 1 kg y el volumen V de la fase gaseosa en la cual se encuentra el adsorbato es de 2 litros.

Tabla E. 4.3.4.1.1. Comportamiento de la concentración de adsorbato en la fase gaseosa, donde *Ci* es la concentración inicial y *Cf* la concentración final en el equilibrio

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ci (mol/l) | 0.510 5 | 1. 023 8 | 1. 540 8 | 2. 063 5 | 2. 595 2 | 3. 142 9 | 3. 722 2 | 4. 3810 |
| Cf mol/l) | 0.0105 | 0.023 8 | 0.0408 | 0.0634 | 0.0952 | 0.142 8 | 0.222 2 | 0.380 9 |

Fuente: elaboración propia.

La cantidad de moles adsorbidos se determina a partir de la relación:

$$M_0 = (C_i - C_f)V$$

donde la fracción θ de sitios activos que se encuentra cubierto por el adsorbato se determina a través de la relación:

$$\theta = \frac{M_0}{M_{0,\max}}$$

donde $M_{0,\max}$ se corresponde con el número máximo de moles adsorbidos. En la Tabla E. 4.3.4.1.2. se presentan los resultados obtenidos de θ calculado para cada uno de los valores de concentración final en el equilibrio, a partir de los cuales se construye y se ajustan los parámetros correspondientes a diferentes modelos de isoterma de adsorción.

Tabla E. 4.3.4.1.2. Variables calculadas a partir de los datos experimentales correspondientes a la isoterma de adsorción

| Cf (mol/l) | 0.0105 | 0.023 8 | 0.0408 | 0.0634 | 0.0952 | 0.142 8 | 0.222 2 | 0.380 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| θ | 0.125 | 0.25 | 0.375 | 0.5 | 0.624 99 | 0.750 01 | 0.875 | 1.0 |

Fuente: elaboración propia.

Los datos experimentales fueron ajustados a tres modelos haciendo uso del programa STATGRAPHICS. Los modelos ajustados, así como la gráfica que muestra los resultados experimentales y los ajustados, se muestran en la Tabla E. 4.3.4.1.3., así como en la Figura E. 4.3.4.1.1.

Tabla E. 4.3.4.1.3. Modelos de isotermas ajustados mediante técnicas estadísticas a los datos experimentales observados

| Isoterma | modelo ajustado | coeficiente de correlación |
|---|---|---|
| Langmuir | $\theta = \frac{17.75c}{1+17.75c}$ | 95 % |
| Freundlich | $\theta = 2.1661c^{0.5814}$ | 96 % |
| Temkin | $\theta = 0.2569 \ln c + 1.2371$ | 98 % |

Fuente: elaboración propia.

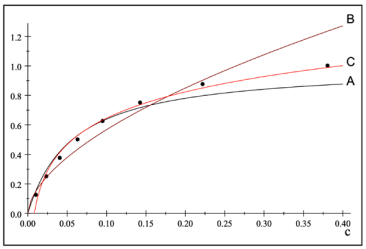



Figura E. 4.3.4.1.1. Isotermas ajustadas a los datos experimentales A: Langmuir; B: Freundlich; C: Temkin. Los valores observados se muestran en puntos
Fuente: elaboración propia.

A partir de los coeficientes de correlación y la comparación de los resultados experimentales y predichos se estima que el modelo de isoterma que responde mejor a los datos experimentales observados es el de Temkin.

**Ejemplo 4.3.4.2.** Al realizar un estudio de adsorción se obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla E. 4.3.4.2.1. donde se requiere determinar cuál es la isoterma que se ajusta mejor a los datos experimentales observados.

Tabla E. 4.3.4.2.1. Comportamiento de los moles adsorbidos por kg de sólido respecto a la presión del gas en el equilibrio

| P (atm) | 0 | 0.4 | 0.8 | 1 | 1.4 | 1.8 | 2 | 2.4 | 2.6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| m (mol/kg) | 0.994 | 0.998 | 1.310 | 1.455 | 1.865 | 2.479 | 2.991 | 4.978 | 7.428 |

Fuente: elaboración propia.

A partir de los datos observados se construye la curva que se muestra en la Figura E. 4.3.4.2.1. La forma de la curva sugiere una isoterma de tipo III, por lo que aplica el método de Marquard de regresión no lineal para realizar el ajuste de los datos experimentales al modelo BET, para lo cual se hizo uso del programa STATGRAPHICS. En este caso se obtuvo el modelo:

$$M = \frac{691{,}445.\,P^2}{(1 - 0{,}33P)(1 + 24{,}47P)(1 + 27{,}01P)}$$

Con un coeficiente de correlación de 99.9 %, lo que indica que el modelo de isoterma seleccionado es apropiado. La comparación entre los resultados experimentales y teóricos se muestra en la Figura E. 4.3.4.2.2.

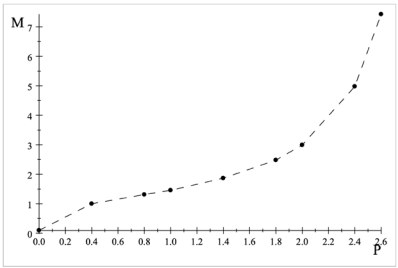



Figura E. 4.3.4.2.1. Comportamiento experimental observado de la isoterma de adsorción
Fuente: elaboración propia.

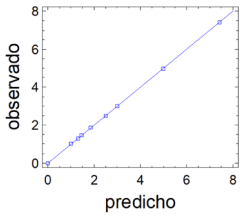



Figura E. 4.3.4.2.2. Comparación entre los resultados observados y predichos
Fuente: elaboración propia.

## 4.4. Modelación estocástica y dimensión fractal en procesos de adsorción

La distribución de los sitios activos, así como las interacciones específicas entre estos sitios y las moléculas de adsorbato, pudieran conllevar a la formación de patrones aleatorios sobre la superficie del sólido, los que eventualmente pueden ser caracterizados a través de la geometría fractal. En este contexto, resulta interesante obtener un modelo teórico que permita relacionar la dimensión fractal de estos patrones con el cociente entre la constante de velocidad de adsorción y de desorción, respectivamente (Cadenhead et al., 2013).

Para la obtención de un modelo mesoscópico para describir el comportamiento del promedio y varianza de la fracción de sitios cubiertos por el

adsorbato, se establecen las siguientes suposiciones: i) se produce la formación de una sola capa molecular del adsorbato sobre la superficie; 2) el efecto de las moléculas vecinas sobre la fuerza del enlace entre las moléculas de adsorbato y adsorbente es despreciable; 3) la variable extensiva que describe el comportamiento del sistema en la escala microscópica es la cantidad total de moléculas $M$ de adsorbato presentes en un área $\theta$ de la superficie del sólido; 4) la variable intensiva es la fracción de sitios totales $\Omega$ cubiertos por el adsorbato, donde la relación entre la variable intensiva y extensiva está dada por:

$$\theta = \frac{Ma_0}{\Omega} \tag{4.4.1.}$$

donde $a_0$ es el área ocupada por una molécula individual; 5) las fluctuaciones asociadas a la concentración de adsorbato $C_0$ (mol/m$^2$) expresada por unidad de área en la fase fluida que se encuentra en contacto con la superficie en el estado de equilibrio se suponen despreciables, de tal manera que $C_0$ puede ser considerada como variable determinista; 6) la probabilidad de transición por unidad de tiempo asociada al proceso de adsorción que tiene lugar en la escala microscópica se establece *a priori* como:

$$W_{M+1/M} = \frac{k_a}{\Omega} x_0 N_0 \tag{4.4.2.}$$

siendo $N_0$ el número total de sitios libres de área $a_0$ en los cuales se pueden enlazar las moléculas de adsorbato, $k_a$ (s$^{-1}$) es la constante de velocidad de adsorción y $x_0$ es el número de moléculas de adsorbato que se encuentran en la fase fluida; 7) la probabilidad de transición por unidad de tiempo de que ocurra el proceso de desorción, se establece como:

$$W_{M-1/M} = k_d M \tag{4.4.3.}$$

donde $k_d$ (s$^{-1}$) es la constante de velocidad de desorción. Tomando en cuenta que:

$$N_t = N_0 + M \tag{4.4.4.}$$

la ecuación (4.4.2) se escribe de la forma:

$$W_{M+1/M} = \frac{k_a}{\Omega} x_0 \left(N_t - M\right) \tag{4.4.5.}$$

de tal manera que la ecuación maestra que describe la probabilidad $P(M;t)$ de que al tiempo $t$ (s) el número de moléculas de adsorbato enlazadas sea igual a $M$ es:

$$\frac{\partial P(M;t)}{\partial t} = \left(\mathbf{E}^{-1} - 1\right)\frac{k_a}{\Omega} x_0 \left(N_t - M\right) P(M;t) + \left(\mathbf{E}^{+1} - 1\right) k_d M P(M;t) \tag{4.4.6.}$$

sujeta a la condición inicial:

$$P(M_0;0) = 1 \tag{4.4.7.}$$

siendo $\mathbf{E}^a$ el operador de ascenso-descenso que actúa sobre las funciones de variables discretas. Si se toma en cuenta que cuando tiene lugar un proceso microscópico individual el cambio $\Delta M$ que ocurre es despreciable en comparación con $M$, entonces $M$ puede ser considerada como una variable continua, obteniéndose la ecuación de Fokker-Planck:

$$\begin{aligned}\frac{\partial P(M;t)}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial M}\left[\frac{k_a}{\Omega} x_0 \left(N_t - M\right) - k_d M\right] P(M;t) \\ &+ \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial M^2}\left[\frac{k_a}{\Omega} x_0 \left(N_t - M\right) + k_d M\right] P(M;t)\end{aligned} \tag{4.4.8.}$$

Tomando en cuenta la relación entre la variable extensiva y la extensiva y que:

$$P(M;t)\partial M = P(\theta;t)\partial\theta \tag{4.4.9.}$$

se efectúa un cambio de variables en la ecuación (4.4.8), de tal manera que esta queda expresada en función de la variable intensiva $\theta$:

$$\begin{aligned}\frac{\partial P(\theta;t)}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial\theta}\left[k_a C_0 N_a (1-\theta) - k_d\theta\right] P(\theta;t) \\ &+ \frac{1}{2}\left(\frac{a_0}{\Omega}\right)\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\left[k_a C_0 N_a (1-\theta) + k_d\theta\right] P(\theta;t)\end{aligned} \tag{4.4.10.}$$

donde $N_a$ es el número de Avogadro. La ecuación (4.4.10) es una ecuación de Fokker-Planck lineal, cuya solución es una función de probabilidad Gaussiana en la cual

los comportamientos del valor esperado $\Phi$ y la varianza $\sigma$ de $\theta$, respectivamente, se describen a través del sistema de ecuaciones diferenciales temporales:

$$\frac{d\Phi}{dt} = k_a C_0 N_a (1-\Phi) - k_d \Phi \qquad (4.4.11.)$$
$$\Phi(0) = \Phi_0$$

$$\frac{d\sigma}{dt} = -2(k_d + C_0 N_a k_a)\sigma + \frac{a_0}{\Omega}(k_a C_0 N_a (1-\Phi) + k_d \Phi) \qquad (4.4.12.)$$
$$\sigma(0) = \sigma_0$$

En estado de equilibrio, las derivadas temporales que se encuentran en el lado izquierdo de las ecuaciones (4.4.11.) y (4.4.12.) se hacen igual a 0, obteniéndose:

$$\Phi = \frac{C_0 \kappa}{1 + C_0 \kappa} \qquad (4.4.13.)$$

$$\sigma = \frac{a_0}{\Omega} \frac{(\Phi - C_0 \kappa(\Phi - 1))}{2(1 + C_0 \kappa)} \qquad (4.4.14.)$$

$$P(\theta) = \frac{C}{\sqrt[2]{\sigma}} \exp\left( -\frac{(\theta - \Phi)^2}{2\sigma} \right) \qquad (4.4.15.)$$

siendo $\kappa = \frac{N_a k_a}{k_d}$ proporcional al cociente entre las constantes de velocidad de adsorción y desorción y $C$ una constante de integración que toma en cuenta el intervalo de valores posibles de $\theta$.

De acuerdo con los principios de la geometría fractal, el contenido de sustancia $S$ en una región de dimensión característica $L$ se relaciona con la dimensión fractal de capacidad $f$, de acuerdo con la expresión:

$$S = g^{n-f} L^f \qquad (4.4.16.)$$

donde $L$ es la distancia euclidiana entre dos puntos, $g$ representa la precisión en la medición y $n$ es la dimensión del espacio euclidiano en el cual se encuentra embebido el objeto fractal. De acuerdo con esta expresión, la dimensión fractal de capacidad de un objeto inmerso en un plano puede ser determinada a partir de una imagen binaria del objeto y el método de conteo de cajas:

$$f = \lim_{l \to 1} \frac{\ln q_0}{\ln q} \qquad (4.4.17.)$$

donde $q$ es el número de celdas de tamaño no dimensional $l$ en que se divide la imagen y $q_0$ el número de celdas en las cuales se observó parte del objeto, donde $l = 1$ es el menor tamaño de las celdas.

Para estimar teóricamente el comportamiento de la dimensión fractal como una función de $\kappa$ y $C_0$, se considera que en el estado de equilibrio se cumple la propiedad de ergodicidad, lo cual significa que el valor esperado de la probabilidad es equivalente a la densidad $\rho$ del adsorbato en una región observada de área $\Omega$. Tomando en cuenta la ecuación (4.4.17), se expresa $\rho$ como una función potencial de $l = \Phi^{0.5}$:

$$\rho = C_3 l^{-\mu} \tag{4.4.18.}$$

donde:

$$\mu = \lim_{\Omega \to a_0} \lim_{l \to 1} \left( \frac{d \ln \sigma^{0.5}}{dl} \left( \frac{d \ln l}{dl} \right)^{-1} \right) = 1 - \kappa C_0 \tag{4.4.19.}$$

Si se considera que la cantidad de adsorbato $\lambda$ presente en la escala mesoscópica es el producto de la densidad y el área ocupada $A = g^{2-f_0} l^{f_0}$ por los sitios activos, entonces:

$$\lambda = C_3 l^{-\mu} \times g^{2-f_0} l^{f_0} \tag{4.4.20.}$$

A partir de la ecuación (4.4.20) y la definición de dimensión fractal, se obtiene:

$$f = 1 + \kappa C_0 \tag{4.4.21.}$$

La ecuación (4.4.21.) permite estimar la constante de equilibrio asociada al proceso de adsorción y la distribución de sitios activos a partir de la dimensión fractal observada en la escala mesoscópica y la concentración de adsorbato en el equilibrio.

Para analizar la validez del modelo, se llevó a cabo un experimento de adsorción de un colorante de color azul que se adsorbe sobre la superficie plana y no porosa de un sólido de color blanco. Para preparar las muestras, la superficie fue cubierta con una película líquida en cuyo seno se encuentra el colorante, y se procedió al secado de las muestras a una temperatura de 28 °C durante 24 horas. Las imágenes, con resolución 640x480 pixeles, fueron tomadas con un microscopio USB con aumento x1000 y tratadas con el programa ImageJ, estableciendo un

umbral de intensidad de los pixeles igual a 166 para la conversión en imagen binaria (Figura 4.4.1.). La dimensión fractal se determinó mediante el método de conteo de cajas. En total, fueron tratadas un conjunto de 21 imágenes, donde el intervalo de valores considerado para la concentración de adsorbato fue de entre 0 y 0.2 moles por $cm^2$. Los resultados experimentales obtenidos se muestran la Figura 4.4.2.

A partir de técnicas estadísticas de regresión lineal, se obtiene:

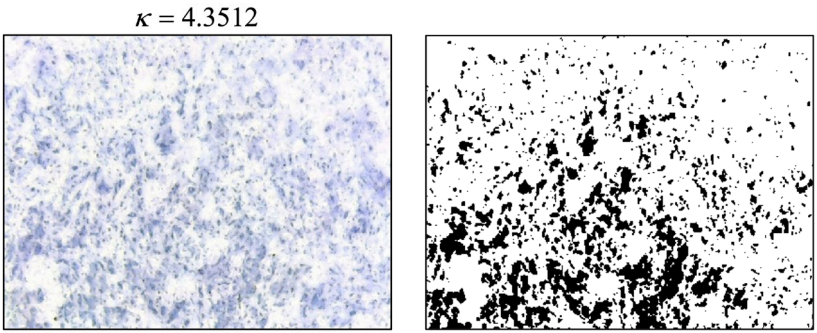



Figura 4.4.1. Morfología del grado de cubrimiento de la superficie por el adsorbato, donde $f = 1.6041$

Fuente: elaboración propia.

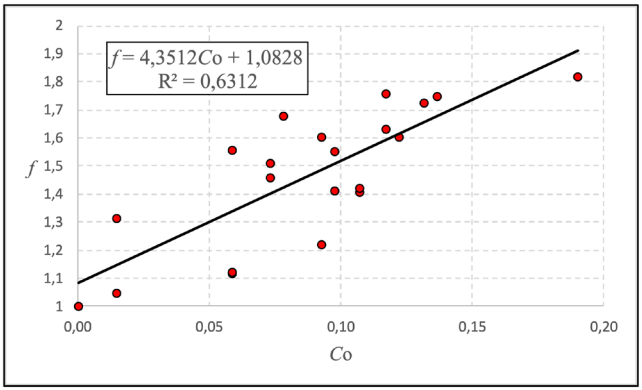



Figura 4.4.2. Resultados experimentales observados

Fuente: elaboración propia.

## 4.5. Ejercicios

1. Al realizar un estudio experimental del comportamiento de la fracción de sitios cubiertos respecto a la presión en el equilibrio, se obtuvieron los resultados siguientes. ¿Cuál es la isoterma que mejor se ajusta a estos datos experimentales?

| $P$ | 1 | 1. 1 | 1. 2 | 1. 3 | 1. 4 | 1. 5 | 1. 6 | 1. 7 | 1. 8 | 2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0. 096 | 0. 219 | 0. 332 | 0. 435 | 0. 530 | 0. 619 | 0. 703 | 0. 781 | 0. 855 | 0. 991 |

   *Respuesta*: Isoterma de Temkin

2. ¿Cuáles son las diferencias entre la adsorción de tipo físico y la quimisorción?

3. Se tienen dos sólidos granulados, donde el tamaño promedio de partículas de el sólido A es el doble del valor correspondiente a B. Ambos sólidos tienen las mismas propiedades superficiales y química físicas. Para una misma masa de sólido, ¿cuál de ambos sólidos presenta una mayor eficiencia como absorbente? Explicar por qué.
   *Respuesta*: B

4. ¿Cómo influye la dimensión fractal de la superficie sobre la eficiencia del proceso de adsorción?

CAPÍTULO 5.

# Quimisorción

La adsorción química o quimisorción es un fenómeno superficial que involucra la formación de un enlace químico entre el adsorbato que se encuentra en una fase fluida y la superficie sólida (adsorbente), por lo que tienen lugar cambios en la composición química del sistema. Se ha observado experimentalmente que existe una distinción borrosa entre la adsorción física, presentada en el Capítulo 4, y la quimisorción, ya que ambos fenómenos involucran la ocurrencia de procesos comunes, por ello muchos principios que se establecen en la adsorción física se mantienen en la adsorción química.

La catálisis heterogénea se considera con frecuencia un tipo especial de quimisorción, donde el incremento del conocimiento acerca de los fenómenos que influyen sobre la adsorción química ha contribuido al desarrollo de nuevos catalizadores destinados al sector industrial (Hosseini-Dastgerdi et al., 2014; Kontogeorgis y Kiil, 2016; Hopkins et al., 2005). Las cuestiones fundamentales que son analizadas, son las siguientes:

- ¿Dónde se encuentran los átomos y moléculas en la superficie sólida y por qué se encuentran en esas posiciones?
- ¿Cuáles son los cambios estructurales que se asocian a los procesos que tienen lugar en la superficie?
- ¿Cuál es la naturaleza y la energía de los enlaces químicos que se establecen?
- ¿Qué factores influyen en la formación y ruptura del enlace?

Se han realizado numerosos estudios experimentales que intentan responder estas cuestiones, y que involucran el empleo de técnicas espectroscópicas, microscopía

electrónica y de fuerza atómica, así como el desarrollo de técnicas de calentamiento controladas para causar la desorción de los productos que se encuentran en la superficie, con el propósito de estudiar su composición y propiedades fisicoquímicas. En este capítulo se abordan un conjunto de aspectos teóricos y prácticos relacionados con la adsorción y los procesos químicosfísicos más importantes asociados con este fenómeno.

## 5.1. Isotermas de quimisorción

El fenómeno de quimisorción involucra implícitamente la adsorción física de los reactivos que se encuentran presentes en la fase fluida sobre la superficie del sólido, la cual debe ocurrir necesariamente antes de la formación del enlace químico. Este proceso influye sobre el comportamiento cinético, pero no es de esperar que influya en el estado de equilibrio hacia el cual evoluciona el sistema, en donde se espera que la concentración superficial de los productos de la reacción sea tan elevada como para que la concentración de reactivos adsorbidos que no reaccionan se pueda considerar despreciable. Este efecto se debe manifestar en la isoterma de adsorción, donde se espera que solamente se forme una capa molecular de los productos de la reacción. A partir de esta consideración inicial, las isotermas de quimisorción se han desarrollado tomando como base el modelo de Langmuir, el cual se corrige para tomar en cuenta el efecto de la heterogeneidad de la superficie y de las interacciones de los sitios laterales, vecinos al sitio activo donde se produce la reacción química, así como la necesidad de contar con sitios libres adyacentes cuando el mecanismo de reacción involucra la disociación molecular previa del reactivo.

El calor de quimisorción depende del grado de cubrimiento de la superficie, explicado a través de dos efectos fundamentales, que pueden ocurrir independientemente o de forma simultánea. El primero se asocia con la heterogeneidad de la superficie, mientras que el segundo se relaciona con interacciones del tipo adsorbato-adsorbato. El primer efecto que influye sobre el calor de quimisorción es la heterogeneidad de la superficie, relacionada con la distribución espacial de los sitios activos. Normalmente, el calor de desorción excede el de quimisorción, lo cual constituye una manifestación de la irreversibilidad parcial del proceso de adsorción-desorción. Como resultado, la diferencia entre ambos disminuye a medida que se incrementa la fracción de sitios cubiertos, lo cual se refleja en el cociente entre las constantes de velocidad asociadas a estos procesos.

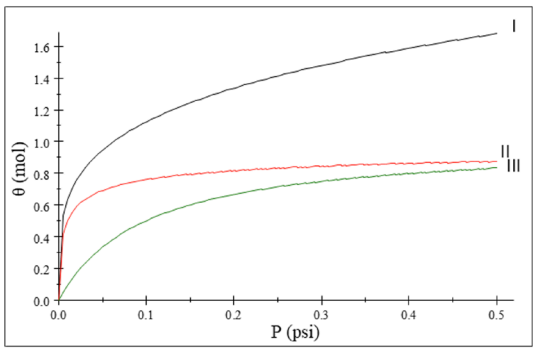
Para describir estos comportamientos se toman en cuenta dos modelos fundamentales. El primero considera que la función de distribución espacial de los sitios tiene un comportamiento exponencial respecto al calor de quimisorción, a partir de lo cual se obtiene el modelo de Freundlich:

$$\theta(P,T) = AP^{c} \qquad (5.1.1.)$$

la cual se ajusta a los datos experimentales dentro de determinados intervalos de valores de *P*, donde *c* es menor que 1. Este modelo tiene como limitación que la consideración de dependencia exponencial es una suposición teórica que no se corresponde con la realidad, ya que no se cumple la ley de Henry para bajos valores de *P*, ni tampoco se predice un valor máximo límite para altos valores de *P*. Para superar estas limitaciones se supone un segundo modelo donde se considera una dependencia gaussiana de la distribución espacial respecto al calor de quimisorción, a partir de lo cual se obtiene:

$$\theta(P,T)=\frac{AP^{c}}{1+AP^{c}} \qquad (5.1.2.)$$

En la Figura 5.1.1. se muestran los comportamientos predichos de la isoterma para un sistema hipotético considerando que la distribución de los sitios activos muestra una dependencia exponencial y gaussiana, respecto al calor de quimisorción. En este caso, la isoterma de Freundlich predice un cubrimiento de la superficie sin límites, lo cual no se corresponde con la consideración de que la adsorción química conlleva la formación de una sola capa, lo cual hace que este tipo de modelo sea válido solo dentro de determinados valores de presión *P*. Por otra parte, que la heterogeneidad de la superficie favorece el grado de cubrimiento de esta para una misma relación entre las constantes de adsorción y desorción.




$$\text{I: } 2P^{\frac{1}{4}};\ \text{II: } \frac{10P^{\frac{1}{2}}}{1+10P^{\frac{1}{2}}};\ \text{III: } \frac{10P}{1+10P}$$

Figura 5.1.1. Diferentes tipos de isotermas de quimisorción. I: distribución espacial de los sitios con dependencia exponencial respecto al calor de quimisorción; II: distribución espacial de los sitios con dependencia gaussiana respecto al calor de quimisorción; III: Isoterma de Langmuir, que no toma en cuenta la dependencia entre el calor de adsorción y la heterogeneidad de la superficie

Fuente: elaboración propia.

**Ejemplo 5.1.1.** En la Tabla E. 5.1.1.1 se muestra el comportamiento de la concentración C (mol/l) del reactivo A en el equilibrio respecto a la cantidad de moles adsorbidos q expresados por unidad de masa del sólido.

Tabla E. 5.1.1.1. Comportamiento experimental observado de una isoterma de adsorción

| C | q |
|---|---|
| 0.001 | 0.031547867 |
| 1.001 | 0.517392051 |
| 2.001 | 0.679056374 |
| 3.001 | 0.734069594 |
| 4.001 | 0.846444314 |
| 5.001 | 1.022731336 |
| 6.001 | 1.004538081 |
| 7.001 | 0.986683944 |
| 8.001 | 1.181348899 |
| 9.001 | 1.180580369 |
| 10.001 | 1.322041437 |
| 11.001 | 1.30160244 |

Fuente: elaboración propia.

Los datos experimentales obtenidos fueron ajustados a los modelos dados por las ecuaciones (5.1.1.) y (5.1.2.) mediante el empleo del método de regresión no lineal de Maquard. Los resultados experimentales observados y los modelos ajustados se muestran en la Figura E. 5.1.1.1. Los modelos ajustados, así como los coeficientes de correlación correspondientes, se muestran en la Tabla E. 5.1.1.2.

Tabla E. 5.1.1.2. Resultados del ajuste de modelos

| Modelo ajustado | Coeficiente de correlación |
|---|---|
| $q = \frac{0{,}83C^{2{,}21}}{1+0{,}83C^{2{,}21}}$ | 82 % |
| $q = 0{,}49C^{0{,}40}$ | 98 % |

Fuente: elaboración propia.

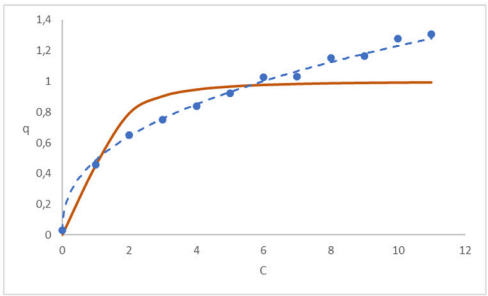



Figura E.. 5.1.1.1. Resultados experimentales observados (puntos) y modelos ajustados
Fuente: elaboración propia.

(línea). _____ : $q = \dfrac{AC^c}{1+AC^c}$; _ _ _ : $q = AC^c$

A partir de los resultados de los ajustes, se concluye que el modelo que describe mejor el comportamiento experimental observado se corresponde con la isoterma de Freundlich.

Si se considera una dependencia lineal entre el calor de quimisorción $Q$ y la fracción de sitios cubiertos $\theta$, de tal manera que:

$$Q = Q_0(1-\alpha\theta) \tag{5.1.3.}$$

entonces se obtiene el modelo de Temkin:

$$\theta(P,T) = \frac{RT}{Q_0\alpha}\ln P + B \tag{5.1.4.}$$

cuyo comportamiento se muestra en la Figura 5.1.2. Nótese que este modelo se invalida para valores de $P$ igual a cero, lo cual constituye una de las limitaciones de este.

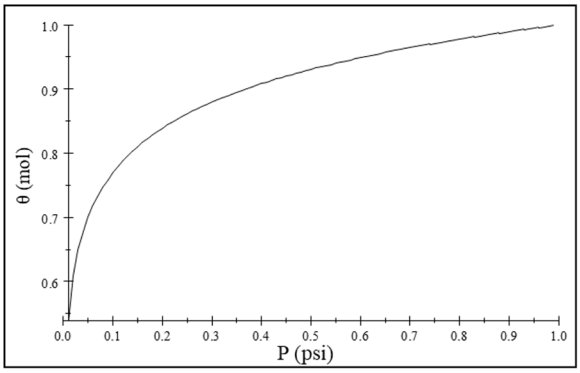



Figura 5.1.2. Isoterma de Temkin
Fuente: elaboración propia.

Para un proceso de quimisorción en particular, la idea consiste en ajustar los datos experimentales a los modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich y Temkin, respectivamente, seleccionando aquel que mejor se ajuste desde el punto de vista estadístico, de forma semejante a como se hace en adsorción física.

La segunda razón que se atribuye a la variación del calor de quimisorción se centra en la interacción entre las moléculas de adsorbato. En la adsorción física de este efecto se visualiza como interacciones laterales de tipo Van der Waals (Dagastine et al., 2002; Hamaker, 1937; Hermann et al., 2017; Parsegian, 2005), de naturaleza atractiva; pero en el caso de la quimisorción, estas interacciones son de tipo repulsivo. En este tipo de fenómeno, la interacción adsorbato-adsorbente está asociada con sitios activos específicos, estableciéndose que cada molécula de adsorbato requiera de dos sitios activos adyacentes. A partir de esta suposición, la velocidad de quimisorción se escribe de la forma:

$$v_q = k_q P \frac{z}{z-\theta}(1-\theta)^2 \tag{5.1.5.}$$

donde $z$ es el número de sitios vecinos, mientras que la velocidad de desorción se escribe:

$$v_{des} = k_{des}\theta \tag{5.1.6.}$$

Igualando ambas velocidades se obtiene la forma cuadrática de la isoterma de Langmuir, cuyo comportamiento se representa en la Figura 5.1.3:

$$P = \frac{k_{des}}{k_q}\frac{\theta}{(1-\theta)^2}\frac{z-\theta}{z} \tag{5.1.7.}$$

Nótese que, cuando $z = 1$ la forma cuadrática se corresponde con la isoterma de Langmuir convencional, donde a medida que se incrementa el valor de $z$, el valor $\theta$ disminuye para el mismo valor del cociente $k_{des}/k_q$.

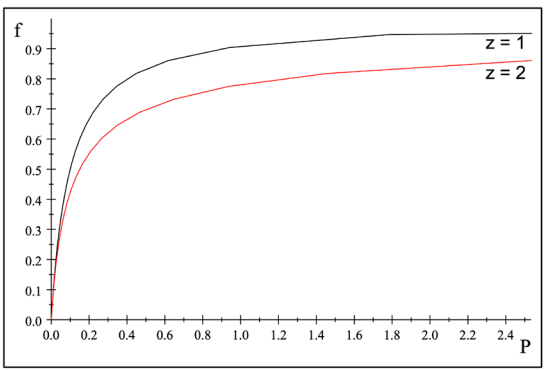



Figura 5.1.3. Isoterma cuadrática de Langmuir, considerando como parámetro el valor del número de sitios vecinos $z$
Fuente: elaboración propia.

## 5.2. Cinética del proceso de quimisorción

La quimisorción es un proceso que se favorece desde el punto de vista termodinámico a bajas temperaturas, la constante de velocidad de la reacción puede ser despreciable. Desde el punto de vista práctico, solo se consideraría la ocurrencia de una adsorción de tipo físico. La prevalencia de estos efectos depende de la energía de activación y del mecanismo de reacción que tiene lugar en el sistema.

En la adsorción química deben considerarse dos curvas de energía potencial. Una que se relaciona con la adsorción de tipo físico y las interacciones de Van der Waals, que se establecen entre el reactivo  los sitios superficiales; además de otra curva de energía potencial que se enlaza con la disociación del reactivo adsorbido, dando lugar a la formación de un estado precursor a partir del cual evoluciona la reacción química. La curva de energía potencial asociada a la reacción involucra directamente a la energía de activación, la cual puede depender de los procesos de relajación que ocurran en la superficie. Estos procesos pueden ser descritos teóricamente mediante el uso de la química computacional y teórica, siendo importante definir los orbitales moleculares resultantes de la reacción entre el adsorbato y los sitios activos de la superficie, así como la evaluación de las integrales de solapamiento.

### 5.2.1. Velocidad de quimisorción

La constante de velocidad de quimisorción depende de la energía de activación $E_{act}$, de acuerdo con un comportamiento exponencial:

$$k_q = A\exp\left(-\frac{E_{act}}{RT}\right) \qquad (5.2.1.1.)$$

de tal manera que esta constante se incrementa con el aumento de la temperatura y disminuye con el aumento de la energía de activación, tal y como se muestra en la Figura 5.2.1.1.

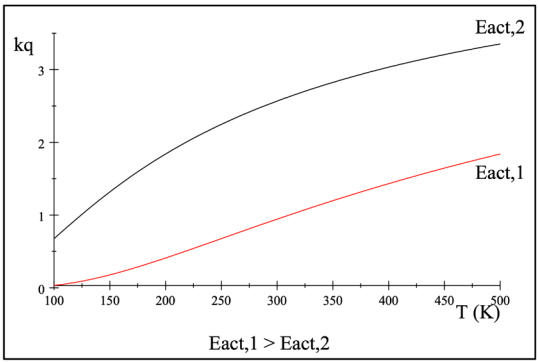



Figura 5.2.1.1. Comportamiento de la constante de velocidad de quimisorción respecto a la temperatura para un sistema hipotético, considerando como parámetro la energía de activación

Fuente: elaboración propia.

La energía de activación se incrementa respecto a $\theta$. Si se supone una variación lineal entre ambas, la constante de velocidad de quimisorción cambia respecto a la fracción de sitios activos:

$$k_q = A\exp\left(-\frac{E_{act}+\alpha\theta}{RT}\right) \qquad (5.2.1.2.)$$

tal y como se muestra en la Figura 5.2.1.2., donde se aprecia una disminución exponencial de esta constante respecto a la fracción de sitios cubiertos.

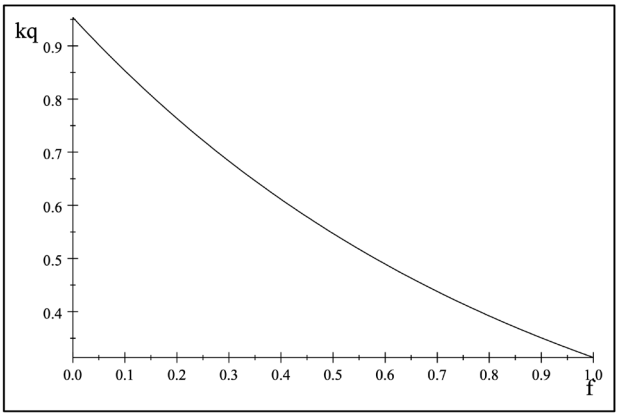



Figura 5.2.1.2. Comportamiento de la constante de velocidad de quimisorción respecto a la fracción de sitios activos f para un sistema hipotético a una temperatura constante

Fuente: elaboración propia.

Si se toma en cuenta que la velocidad de quimisorción neta depende de la constante de velocidad, de la fracción de sitios activos y de la presión del gas, se obtiene:

$$r_q = A\exp\left(-\frac{E_{act}+\alpha\theta}{RT}\right)\times f(\theta)\times P \qquad (5.2.1.3.)$$

donde $f(\theta)$ es una función decreciente respecto al número de sitios cubiertos, y puede expresarse como una función lineal o cuadrática, en dependencia de la influencia de los sitios adyacentes sobre la quimisorción:

$$f(\theta)=\begin{cases}1-\theta\\(1-\theta)^2\end{cases} \qquad (5.2.1.4.)$$

## 5.2.2. Velocidad de desorción

De acuerdo con la aplicación del concepto de equilibrio en el fenómeno de quimisorción, la importancia de la velocidad de desorción está determinada por el principio de reversibilidad microscópica o balance detallado, aunque las velocidades de quimisorción y desorción se determinan fuera del equilibrio y pueden ser expresadas mediante leyes de velocidad semiempíricas. La desorción requiere un valor mínimo de energía que es igual a la energía de adsorción química:

$$E_d = E_a + Q \qquad (5.2.2.1.)$$

eso implica que la energía de activación de la desorción es mucho más elevada que la energía de activación asociada a la quimisorción, lo que conlleva a que este proceso ocurra con menor velocidad.

La velocidad de desorción se puede expresar a través de la ecuación:

$$r_{des} = \frac{1}{\tau_0}\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)\times g(\theta) \qquad (5.2.2.2.)$$

donde $\tau_0$ es el tiempo de residencia de la molécula de adsorbato en la superficie, cuyo orden es de $10^{-13}$ *s*, y $g(\theta)$ es una función lineal de la fracción de sitios activos, que eventualmente puede ser una función cuadrática si el proceso de desorción involucra una asociación entre las moléculas del producto.

### 5.2.3. Comportamiento dinámico de la fracción de sitios activos

La dinámica del proceso de quimisorción se representa a través de la variación de la fracción de sitios cubiertos respecto al tiempo, donde este comportamiento se obtiene combinando las leyes de velocidad de los procesos de quimisorción y desorción para dar como resultado:

$$\frac{d\theta}{dt} = A\exp\left(-\frac{E_{act}+\alpha\theta}{RT}\right)\times f(\theta)\times P - \frac{1}{\tau_0}\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)\exp\left(-\frac{E_{act}}{RT}\right)\times g(\theta) \qquad (5.2.3.1.)$$
$$\theta(0) = 0$$

La ecuación diferencial temporal (5.2.3.1.) en la mayoría de los casos no puede resolverse de forma analítica, siendo necesaria la aplicación de métodos numéricos de solución.

**Ejemplo 5.2.3.** Determine el comportamiento temporal de la fracción de sitios cubiertos en un sistema en el cual se considera que la constante de velocidad de quimisorción es independiente de la fracción de sitios cubiertos, donde:

$$A\exp\left(-\frac{E_{act}}{RT}\right)\times P = 0.8 \qquad \frac{1}{\tau_0}\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)\exp\left(-\frac{E_{act}}{RT}\right) = 0.2$$

suponiendo dos casos:

a) $f(\theta) = (1-\theta)$ : $g(\theta) = \theta$

b) $f(\theta) = (1-\theta)^2$ : $g(\theta) = \theta$

Para el caso a se obtiene la ecuación diferencial temporal:

$$\frac{d\theta}{dt} = 0.8(1-\theta) - 0.2\theta$$
$$\theta(0) = 0$$

cuya solución analítica exacta está dada por:

$$\theta(t) = 0.8(1-\exp(-t))$$

Para el caso b se obtiene la ecuación diferencial temporal:

$$\frac{d\theta}{dt} = 0.8(1-\theta)^2 - 0.2\theta$$
$$\theta(0) = 0$$

la cual no tiene solución analítica exacta, por lo que es necesario aplicar técnicas numéricas de solución. En la Figura E. 5.2.3. se muestra el comportamiento temporal de la fracción de sitios activos obtenidos para cada uno de los casos.

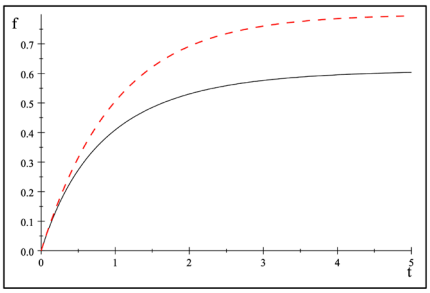



Figura E. 5.2.3. Comportamiento temporal de la fracción de sitios activos para cada uno de los casos considerados ( _ _ _ caso a; ___ caso a b)
Fuente: elaboración propia.

## 5.3. Mecanismos de la catálisis heterogénea

Las reacciones que son catalizadas por superficies sólidas involucran los siguientes procesos:

1. Difusión de los reactivos desde el seno de la fase fluida hacia la superficie sólida
2. Adsorción de los reactivos sobre la superficie
3. Difusión superficial de los reactivos hasta llegar a los sitios activos
4. Reacción química
5. Desorción de los productos de la reacción
6. Difusión de los productos de la reacción desde la superficie sólida hacia la fase fluida

Los procesos de difusión de productos y reaccionantes que tienen lugar entre la superficie sólida y la fase fluida solo son importantes cuando se trata de sólidos porosos, por lo que sus efectos pueden considerarse despreciables.

El mecanismo de acción de los catalizadores sólidos tiene dos explicaciones admisibles. La primera tiene que ver con el hecho de que la adsorción de las sustancias reaccionantes conlleva a un incremento de la concentración en sitios específicos del sistema que favorece la velocidad de la reacción. La segunda se encuentra relacionada con una modificación del mecanismo de reacción que implica una disminución significativa de la energía de activación. No queda descartado que ambos mecanismos actúen de forma simultánea.

Considérese una reacción en fase gaseosa del tipo:

$$A_{(g)} \rightarrow B_{(g)} \qquad (5.3.1.)$$

que tiene lugar en presencia de un catalizador sólido C. Supóngase que la temperatura es constante y que la reacción se lleva a cabo haciendo pasar el gas sobre un lecho de partículas no porosas de C, y que el sistema se encuentra en estado estacionario. Puesto que el catalizador no es poroso, no intervienen las etapas 2 y 6. El problema consiste en expresar la velocidad de la reacción en términos de la concentración de A por unidad de masa o volumen del catalizador.

Por otra parte, el proceso de reacción química puede abordarse como quimisorción, el cual toma en cuenta de forma integrada los mecanismos de adsorción, desorción y reacción química; la constante de velocidad considerada toma en cuenta de forma implícita las constantes de velocidad de cada uno de estos. El global se simplifica considerando tres etapas:

1. Transporte de A desde el seno del gas hacia la superficie del catalizador.
2. Reacción química con la producción de B.
3. Transporte de B desde la superficie del catalizador hacia el seno del gas.

Debido a que la reacción es irreversible, la concentración de B en la superficie del catalizador no afecta la velocidad de la reacción, por lo que solo son importantes dos procesos: el transporte de A y la reacción en la superficie, lo cual permite obtener una ecuación para la velocidad de la reacción en base a la concentración de A en el seno del gas, mientras que el comportamiento de la concentración de B puede escribirse con base en la estequiometría de la reacción.

Debido a que las velocidades asociadas al transporte de masa y la reacción química pueden considerarse iguales, entonces la velocidad $r_1$ de disminución de A debido al transporte desde el seno del gas a la superficie del sólido:

$$r_1 = k_1 a_s (C_{A,g} - C_{A,s}) \tag{5.3.2.}$$

será igual a la velocidad $r_2$ de la reacción química en la superficie del catalizador:

$$r_2 = k_2 C_{A,s} \tag{5.3.3.}$$

donde $k_1$ es el coeficiente de transferencia de masa, $a_s$ el área superficial específica del catalizador, $C_{A,g}$ la concentración de $A$ en el seno del gas, $C_{A,s}$ la concentración de $A$ en la superficie del catalizador y $k_2$ la constante de velocidad de la reacción.

Igualando ambas velocidades:

$$k_1 a_s (C_{A,g} - C_{A,s}) = k_2 C_{A,s} \tag{5.3.4.}$$

se despeja entonces $C_{a,s}$:

$$C_{A,s} = k_1 \frac{a_s}{k_2 + k_1 a_s} C_{A,g} \tag{5.3.5.}$$

Sustituyendo, se obtiene la expresión para la velocidad global:

$$r = \left(\frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_1 a_s}\right)^{-1} C_{A,g} \tag{5.3.6.}$$

Nótese que la constante de velocidad global puede ser expresada de la forma:

$$k = \left(\frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_1 a_s}\right)^{-1} \tag{5.3.7.}$$

La constante de velocidad observada experimentalmente incluye de forma implícita, además de la constante de velocidad real de la reacción, el coeficiente de transferencia de masa y el área superficial del sólido catalítico.

**Ejemplo 5.3.1.** Si la reacción catalizada por un sólido tiene como estequiometria:

$$2A_{(g)} \rightarrow B_{(g)}$$

y la velocidad de reacción puede ser expresada de la forma:

$$r_2 = k_2 C_{A,s}^2$$

entonces, igualando las velocidades de transferencia de masa y de reacción química, se obtiene:

$$C_{A,s} = \frac{1}{2k_2}\left(\sqrt{k_1^2 a_s^2 + 4k_1 k_2 a_s C_{A,g}} - k_1 a_s\right)$$

la velocidad global está dada por:

$$r = k_1\left(\sqrt{\left(\frac{k_1}{k_2}\frac{a_s^2}{4} + a_s C_{A,g}\right)} - \frac{a_s}{2}\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{1}{2}}\right)^2$$

## 5.4. Ejercicios

1. En la siguiente tabla se muestra el comportamiento de una isoterma de quimisorción, donde P representa la presión del gas en el equilibrio y f la fracción de la superficie en la cual reaccionó el reactivo. Caracterice la heterogeneidad de la superficie en dependencia de la relación entre a distribución de sitios activos y el calor de adsorción.

| P (atm) | f |
|---|---|
| 0.001 | 0.007 |
| 1.001 | 0.599 |
| 2.001 | 0.761 |
| 3.001 | 0.820 |
| 4.001 | 0.868 |
| 5.001 | 0.853 |
| 6.001 | 0.878 |
| 7.001 | 0.967 |
| 8.001 | 0.923 |
| 9.001 | 0.912 |
| 10.001 | 0.855 |
| 11.001 | 0.960 |

Fuente: elaboración propia.

*Respuesta*: la distribución de sitios activos sigue una distribución gaussiana.

2. ¿En qué condiciones se puede suponer que el proceso de quimisorción se describe a través de una isoterma de Langmuir cuadrática?

3. ¿Para qué valor de fracción de sitios cubiertos la velocidad de quimisorción es igual a la mitad del valor de esta constante al inicio del proceso de quimisorción? *Respuesta*: 0.69

4. Explique los mecanismos fundamentales que se han empleado para explicar el efecto catalítico de las superficies sólidas.

CAPÍTULO 6.

# Reacciones químicas sólido-gas

A diferencia de las reacciones en fase homogénea fluida, en donde la velocidad de reacción puede considerarse prácticamente independiente de la posición espacial, en las reacciones heterogéneas sólido-gas la reacción química tiene lugar en la superficie del sólido, por lo que los procesos de transporte de masa que tienen lugar entre el seno de la fase fluida y la superficie del sólido pueden influir de forma significativa sobre la velocidad de la reacción.

Las reacciones heterogéneas eventualmente muestran una significativa complejidad, donde la modelación del comportamiento cinético emplea ecuaciones diferenciales parciales que involucran al tiempo y a las coordenadas espaciales, las que se obtienen a partir de las ecuaciones fenomenológicas de transporte de masa y energía, así como los principios involucrados en el mecanismo de reacción propiamente dicho.

En este capítulo se aborda de forma general la estrategia para describir el comportamiento cinético de este tipo de reacciones, así como los modelos que se emplean con mayor frecuencia para describir estos sistemas sólido-gas.

## 6.1. Características de las reacciones químicas heterogéneas no catalíticas

La cinética de las reacciones entre sólidos y gases tiene características diferentes a las que ocurren en sistemas homogéneos, ya que además de los procesos propios de la cinética química, es necesario considerar los de transporte de materia que tienen lugar. Además, existen otros fenómenos que complejizan el estudio del sistema, relacionados con los de transporte de calor significativos que afectan las velocidades de reacción, así como la ocurrencia de mecanismos de reacción complejos.

Debido a que se involucran varios procesos, es necesario comprender cómo incorporar estos en las leyes cinéticas de velocidad, considerando una ecuación cinética global, cuyos parámetros se ajustan a partir de los comportamientos experimentales observados.

Es necesario distinguir entre dos cinéticas. La primera es la real, que tiene que ver directamente con el mecanismo de reacción involucrado entre los reactivos, y que tiene lugar en la superficie del sólido. La segunda es la aparente, que se observa a escala macroscópica y que tiene que ver con el comportamiento temporal de los reactivos y productos que se encuentran en el gas. De manera general, es muy difícil obtener la cinética de reacción con exactitud, por lo que los modelos y leyes son aproximaciones al comportamiento real. Lo usual es obtener modelos teóricos que tomen en cuenta la importancia relativa que existe entre los procesos de transporte y reacción química, y determinar cuál es el que mejor se ajusta a los resultados experimentales observados.

Los modelos matemáticos que se han desarrollado para describir la cinética de las reacciones heterogéneas toman en cuenta los siguientes aspectos generales:

- Debido a que es necesario tomar en cuenta, además de la reacción química, los procesos de transporte que ocurren, las velocidades de todos se definen por unidad de superficie.
- En la región cercana a la interfase (superficie del sólido) se establece un perfil de concentración que es muy difícil de describir con exactitud, y cuya forma depende de la cinética de la reacción y de los procesos de difusión de reactivos y productos. Para simplificar, se establece el concepto de etapa controlante de la velocidad, la cual se corresponde con la etapa cuya velocidad es menor, y que define con mayor fuerza la forma exacta del perfil de concentración. La etapa controlante de la velocidad puede estar asociada con los procesos de transporte (difusión) que tienen lugar en el sistema o con la reacción química.
- Para simplificar el tratamiento matemático en el caso de las reacciones cuya cinética real es no lineal, se recomienda que las ecuaciones cinéticas correspondientes se linealicen mediante un desarrollo en series de Taylor alrededor del estado estacionario o de equilibrio que se establece en el sistema.
- Para un sistema en el cual la reacción química ocurre entre un reactivo gaseoso $A$ y un reactivo sólido $B$ se establece la siguiente ecuación estequiométrica general, donde $P$ representa a los productos de la reacción, los cuales pueden ser i) gaseosos, ii) sólidos y iii) gaseosos y sólidos:

$$A_{(g)} + bB_{(s)} \rightarrow P$$

- Si las partículas sólidas presentan impurezas que no reaccionan y quedan adheridas entre sí durante el transcurso de la reacción o los productos de la reacción son sólidos porosos, de tal manera que el cambio en el tamaño de la partícula durante el transcurso de la reacción puede considerarse despreciable, se asume que el tamaño de la partícula es constante. En caso contrario, hay que tomar en cuenta que la partícula disminuye de tamaño durante el transcurso de la reacción hasta que prácticamente todo el sólido reacciona.

La cinética global de la reacción heterogénea depende de la etapa controlante de la velocidad y del comportamiento del tamaño de la partícula, donde para cada caso que se puede presentar se le asocia un modelo o esquema conceptual que describe el comportamiento cinético global. Si existe un modelo que se ajusta al comportamiento experimental observado, entonces la cinética elegida puede suponerse que se corresponde con la real, dentro del intervalo de valores de los parámetros considerados. Debido a que se supone que la cinética global depende del proceso más lento, y a que la velocidad de la reacción química depende de la temperatura del sistema, un mismo sistema puede exhibir diferentes ecuaciones cinéticas de velocidad global en dependencia de las condiciones bajo las cuales tiene lugar la reacción. Este mismo aspecto es válido en relación con la importancia de las impurezas sólidas que no reaccionan, de aquí que la cinética observada también dependerá de la composición del sistema.

En este contexto se han propuesto dos modelos cinéticos conceptuales:

*Modelo de conversión progresiva:* se ha aplicado con éxito cuando el gas penetra y reacciona de forma simultánea en toda la partícula, la cual tiene una estructura marcadamente porosa. Este modelo es el más apropiado cuando en realidad el sólido actúa como catalizador o su conversión tiene lugar debido a efectos calóricos, más que al contacto con el gas.

*Modelo del núcleo sin reaccionar*: la reacción comienza sobre la superficie y se va desplazando hacia el interior del sólido, de tal forma que existe un núcleo de material sin reaccionar cuyo tamaño disminuye con el tiempo. Este es el modelo que se emplea con mayor frecuencia en el caso de reacciones no catalíticas, por lo que será el modelo conceptual que se describirá en este capítulo.

El modelo del núcleo sin reaccionar se subdivide a su vez en otros dos modelos conceptuales. El primero considera que el tamaño de la partícula es constante (ya sea por la presencia de impurezas o porque uno o varios productos de la reacción son sólidos), mientras que el segundo toma en cuenta que el tamaño de la partícula sólida disminuye en el tiempo.

## 6.2. Modelo del núcleo sin reaccionar cuando la partícula sólida es de tamaño constante

Cuando existen impurezas sólidas en el sistema que no reaccionan o cuando uno o varios productos de la reacción son sólidos porosos, se puede considerar que las partículas sólidas no cambian de tamaño durante el transcurso de la reacción, distinguiéndose tres fases: la gaseosa, la que representa el sólido sin reaccionar, y una fase sólida adicional, conocida como ceniza, que está formada por las impurezas sólidas o los productos sólidos, y que debe presentar una estructura porosa que permita la difusión de los reactivos gaseosos hasta la superficie del sólido sin reaccionar. En este caso, tienen lugar los siguientes procesos:

- Difusión del reactante *A* desde el seno del gas hasta la superficie de la partícula sólida, cuya morfología se supone circular.
- Difusión del reactante *A*, a través de los poros correspondientes a la ceniza (impurezas) o a los productos sólidos porosos hasta llegar a la superficie del sólido sin reaccionar.
- Reacción química.
- Difusión de los productos gaseosos desde la superficie de núcleo sin reaccionar hasta la superficie del sólido.
- Difusión de los productos gaseosos desde la superficie del sólido hacia el seno del gas.

Para obtener el modelo, se va a considerar que la reacción es irreversible. La concentración de *A* en la superficie del sólido sin reaccionar, $C_{a,s}$, es igual a cero. De acuerdo con la estequiometría de la reacción, se tiene que:

$$-B\frac{dN_a}{dt} = -\frac{dN_b}{dt} \qquad (6.2.1.)$$

En dependencia de la etapa controlante de la velocidad se van a tener tres modelos, que corresponden a considerar que las etapas más lentas son: i) la difusión a través del gas; ii) la difusión a través de la ceniza, y iii) la reacción química.

### 6.2.1. Difusión a través del gas como etapa controlante de la velocidad

Cuando la etapa más lenta corresponde a la difusión de los reactivos desde el seno del gas hasta la superficie del sólido, se puede suponer que la concentración de *A* en la ceniza es prácticamente igual a la concentración de *A* en la superficie del sólido

$C_{a,s}$ y la variación en el número de moles de $B$ está determinada por el proceso de transporte del gas:

$$-\frac{dN_b}{dt} = SD_g\left(C_{a,g} - C_{a,s}\right) = SD_g BC_{a,g} \qquad (6.2.1.1.)$$

donde $S$ es el área superficial del sólido y $D_g$ es el coeficiente de difusión a través del gas. Si el número de moles de $B$ es el producto de la densidad molar por el volumen $V_c$ del sólido sin reaccionar:

$$N_b = \rho V_c \qquad (6.2.1.2.)$$

entonces:

$$dN_b = \rho dV_c \qquad (6.2.1.3.)$$

si ahora se reemplaza en la ecuación de la velocidad, se obtiene:

$$-dV_c = \frac{SDB}{\rho} C_{a,g}\, dt \qquad (6.2.1.4.)$$

Integrando, se obtiene:

$$-\int_{V_0}^{V_c} dV_c = \int_0^t \frac{SDB}{\rho} C_{a,g}\, dt \qquad (6.2.1.5.)$$

$$V_0 - V_c = \frac{S}{\rho} DBC_{a,g} t \qquad (6.2.1.6.)$$

$$\frac{V_c}{V_0} = 1 - \frac{S}{V_0}\frac{t}{\rho} DBC_{a,g} \qquad (6.2.1.7.)$$

siendo $V_0$ el volumen de la partícula, el cual se considera constante. El término $S/V_0$ representa el área superficial específica de la partícula sólida. Si la partícula es esférica:

$$S = 4\pi R_0^2; \quad V_0 = \frac{4}{3}\pi R_0^3 \qquad (6.2.1.8.)$$

entonces la relación entre el tiempo de reacción y el volumen del sólido que queda sin reaccionar está dada por:

$$t = \frac{\rho R_0}{3BD_g C_{a,g}}\left(1 - \frac{r_c}{R_0}\right) \tag{6.2.1.9.}$$

El tiempo de reacción total es el valor de tiempo para el cual $V_c / V_0$ es igual a cero y está dado por:

$$\tau = \frac{\rho R_0}{3D_g BC_{a,g}} \tag{6.2.1.10.}$$

### 6.2.2. Difusión a través de la ceniza como etapa controlante de la velocidad

Cuando la etapa más lenta es la difusión de *A*, a través de la ceniza, la concentración de *A* en el gas es igual a la concentración en la superficie de la partícula, estableciéndose un perfil de concentración en la zona de la ceniza donde la concentración de *A* en la superficie del sólido sin reaccionar es igual a cero. En este caso, se establece:

$$-\frac{dN_a}{dt} = 4\pi r^2 D_z \frac{dC_a}{dr} = cte \tag{6.2.2.1.}$$

donde es necesario considerar que el espesor de la capa de ceniza varía respecto al tiempo. Integrando la ecuación (6.2.2.1.) y tomando en cuenta la relación estequiométrica entre *A* y *B*, se obtiene:

$$-\frac{dN_a}{dt}\int_{R_0}^{r_c}\frac{dr}{r^2} = 4\pi D_z \int_{C_{a,g}}^{0} dC_a = cte \tag{6.2.2.2.}$$

$$-\frac{dN_b}{dt}\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R_0}\right) = 4\pi D_z BC_{a,g} \tag{6.2.2.3.}$$

Si la partícula es esférica y que el volumen del sólido sin reaccionar es $V_c$, entonces:

$$N_b = \rho V_c = \rho\frac{4}{3}\pi r_c^3 \tag{6.2.2.4.}$$

$$-\frac{dN_b}{dt} = -\rho 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} \tag{6.2.2.5.}$$

Sustituyendo la ecuación (6.2.2.5.) en la ecuación (6.2.2.3.):

$$-\rho 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt}\left(\frac{1}{r_c}-\frac{1}{R_0}\right)=4\pi D_z BC_{a,g} \tag{6.2.2.6.}$$

Integrando, se obtiene:

$$t=\frac{R_0^2\rho}{6D_z BC_{a,g}}\left(2\frac{r_c^3}{R_0^3}-3\frac{r_c^2}{R_0^2}+1\right) \tag{6.2.2.7.}$$

donde $r_c$ representa el radio del núcleo sin reaccionar. El tiempo total de reacción estará dado por:

$$\tau=\frac{R_0^2\rho}{6D_z BC_{a,g}} \tag{6.2.2.8.}$$

### 6.2.3. Reacción química como etapa controlante de la velocidad

Cuando la etapa más lenta es la reacción química, la velocidad de la reacción se supone proporcional a la concentración del gas y el área del núcleo sin reaccionar:

$$-\frac{dN_a}{dt}=k\left(4\pi r_c^2\right)C_{a,g} \tag{6.2.3.1.}$$

Tomando en cuenta que:

$$-B\frac{dN_a}{dt}=-\frac{dN_b}{dt} \tag{6.2.3.2.}$$

$$-\frac{dN_b}{dt}=-\rho 4\pi r_c^2\frac{dr_c}{dt} \tag{6.2.3.3.}$$

y sustituyendo apropiadamente, se obtiene:

$$-\rho\frac{dr_c}{dt}=kBC_{a,g} \tag{6.2.3.4.}$$

Integrando la ecuación (6.2.3.4.)

$$-\rho\int_R^{r_c} dr_c=kBC_{a,g}\int_0^t dt \tag{6.2.3.5.}$$

se obtiene:

$$t = \frac{\rho R_0}{BkC_{a,g}}\left(1 - \frac{r_c}{R_0}\right) \qquad (6.2.3.6.)$$

donde el tiempo total de reacción estará dado por:

$$\tau = \frac{\rho R_0}{BkC_{a,g}} \qquad (6.2.3.7.)$$

## 6.3. Modelo del núcleo sin reaccionar cuando la partícula disminuye de tamaño

Cuando no existen impurezas sólidas y todos los productos de la reacción son gaseosos, es de esperar que la partícula disminuya de tamaño respecto al tiempo, distinguiéndose dos fases: el reaccionante sólido y la fase gaseosa donde se encuentran los reactivos gaseosos y todos los productos de la reacción. En este caso tienen lugar los siguientes procesos:

- Difusión del reactante *A* desde el seno del gas hasta la superficie de la partícula sólida, cuya morfología se supone circular.
- Reacción química.
- Difusión de los productos gaseosos desde la superficie del sólido hacia el seno del gas.

### 6.3.1. Difusión a través del gas como el paso controlante de la velocidad

Para obtener el modelo, se va a considerar que la reacción es irreversible. La concentración de *A* en la superficie del sólido sin reaccionar, $C_{a,s}$, es igual a cero. De acuerdo con esta estequiometría de la reacción, se tiene que:

$$-B\frac{dN_a}{dt} = -\frac{dN_b}{dt} \qquad (6.3.1.1.)$$

La velocidad de la reacción es proporcional a la concentración del gas y el área superficial del sólido S:

$$-\frac{dN_a}{dt} = Sk_g C_{a,g} \qquad (6.3.1.2.)$$

$$-\frac{dN_b}{dt} = Sk_g BC_{a,g} \qquad (6.3.1.3.)$$

donde kg es una constante que se relaciona con la difusión de A desde la fase gaseosa hasta la superficie del sólido.

Si se toma en cuenta que el número de moles de sólido es proporcional al producto del volumen y la densidad molar:

$$-\frac{dN_b}{dt} = -\rho\frac{dV}{dt} \tag{6.3.1.4.}$$

y la siguiente relación entre el volumen y el radio de la partícula:

$$dV = Sdr \tag{6.3.1.5.}$$

entonces, sustituyendo apropiadamente se obtiene:

$$-S\frac{dr}{dt} = Sk_g BC_{a,g} \tag{6.3.1.6.}$$

La ecuación (6.3.1.6) se simplifica para obtener:

$$-\rho\frac{dr_c}{dt} = k_g BC_{a,g} \tag{6.3.1.7.}$$

El coeficiente kg que se relaciona con la resistencia a la difusión del componente A desde el seno del gas hasta la superficie de la partícula depende de diferentes factores, los cuales incluyen la velocidad del gas $v_g$, la fracción molar de $A$ en el gas $x_a$, la viscosidad $\mu$ del gas, el coeficiente de difusión de $A$ en el gas $D_g$ y el tamaño de la partícula. El efecto conjunto de estos factores se evalúa mediante diferentes correlaciones empíricas, donde una de las más frecuentemente utilizadas es:

$$\frac{2r_c k_g x_a}{D_g} = 2 + 0.6\left(\frac{\mu}{\rho_g D_g}\right)^{\frac{1}{3}}\left(\frac{2r_c v_g \rho_g}{\mu}\right)^{0.5} \tag{6.3.1.8.}$$

A partir de la ecuación (6.3.1.8.) se obtiene:

$$k_g = \frac{A_1 + A_2\sqrt{r_c}}{r_c} \tag{6.3.1.9.}$$

donde:

$$A_1 = \frac{D_g}{x_a} \tag{6.3.1.10.}$$

$$A_2 = 0.3\frac{D_g}{x_a}\left(\frac{\mu}{\rho_g D_g}\right)^{\frac{1}{3}}\left(\frac{2}{\mu}\rho_g v_g\right)^{\frac{1}{2}} \tag{6.3.1.11.}$$

Sustituyendo la ecuación (6.3.1.9.) en la ecuación (6.3.1.7.), se obtiene:

$$-\rho\int_R^{r_c}\left(\frac{r_c}{A_1 + A_2\sqrt{r_c}}\right)dr_c = BC_{a,g}\int_0^t dt \tag{6.3.1.12.}$$

donde $R$ representa el radio inicial de la partícula. La integral que aparece en el lado izquierdo no puede ser resuelta de forma exacta, siendo necesaria la aplicación de técnicas numéricas de integración o la obtención de soluciones analíticas aproximadas (Dagastine et al., 2002; Reichl, 2016). En el segundo caso se pueden obtener dos soluciones aproximadas, dependiendo de los valores relativos de las constantes $A_1$ y $A_2$, las cuales son:

$$A_1 >> A_2\sqrt{r_c} \;:\; t = \frac{\rho}{2A_1 BC_{a,g}}\left(R - r_c\right)\left(R + r_c\right) \tag{6.3.1.13.}$$

$$A_1 << A_2\sqrt{r_c} \;:\; t = \frac{2}{3A_2 BC_{a,g}}\rho\left(\sqrt{R} - \sqrt{r_c}\right)\left(R + r_c + \sqrt{R}\sqrt{r_c}\right) \tag{6.3.1.14.}$$

A partir de las ecuaciones (6.3.1.13.) y (6.3.1.14.) se obtiene el tiempo de reacción total como una función del radio inicial de la partícula:

$$A_1 >> A_2\sqrt{r_c} \;:\; \tau = \frac{\rho R^2}{2A_1 BC_{a,g}} \tag{6.3.1.15.}$$

$$A_1 << A_2\sqrt{r_c} \;:\; \tau = \frac{2\rho R^{\frac{3}{2}}}{3A_2 BC_{a,g}} \tag{6.3.1.16.}$$

### 6.3.2. Reacción química como etapa controlante de la velocidad

Cuando el paso más lento es la reacción química, se obtiene una ecuación igual al fenómeno equivalente en el caso de partículas de tamaño constante, de tal manera que:

$$t = \frac{\rho R}{BkC_{a,g}}\left(1 - \frac{r_c}{R}\right) \tag{6.3.2.1.}$$

donde el tiempo total de reacción estará dado por:

$$\tau = \frac{\rho R}{BkC_{a,g}} \tag{6.3.2.2.}$$

## 6.4. Estimación del tiempo total de la reacción

El tiempo total de la reacción se estima como la suma de los tiempos estimados considerando las diferentes etapas controlantes de la velocidad. En este caso, para partículas de tamaño constante se obtiene la siguiente relación no dimensional:

$$T = \beta(1-x) + (1-\beta)\left(2x^3 - 3x^2 + 1\right) \tag{6.4.1.}$$

donde:

$$T = \frac{t}{\tau} \tag{6.4.2.}$$

$$x = \frac{r_c}{R_0} \tag{6.4.3.}$$

$$\beta = \frac{\left(\frac{1}{3D_g} + \frac{1}{k_r}\right)}{\left(\frac{1}{3D_g} + \frac{R_0}{6D_z} + \frac{1}{k_r}\right)} \tag{6.4.4.}$$

$$\tau = \frac{\rho R_0}{BC_{a,g}}\left(\frac{1}{3D_g} + \frac{R_0}{6D_z} + \frac{1}{k_r}\right) \tag{6.4.5.}$$

En la Figura 6.4.1. se muestran los comportamientos predichos del tiempo de reacción *vs.* el volumen del núcleo sin reaccionar, expresado de forma no dimensional de acuerdo con la ecuación (6.4.1.) para diferentes valores del parámetro $\beta$.

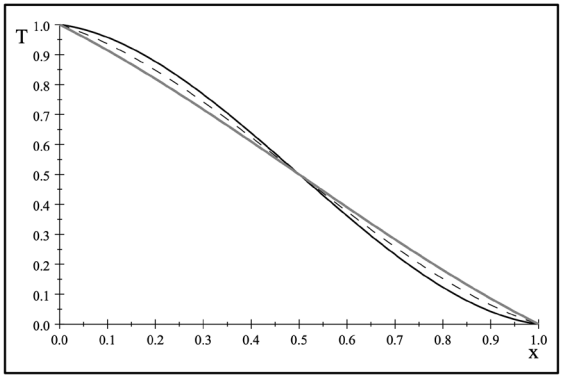



Figura 6.4.1. Comportamiento del tiempo de reacción T respecto al volumen del núcleo sin reaccionar x, para partículas de tamaño constante

Notas: (__ : ? = 0.8; _ _ _: ? = 0.5; ____: ? = 0.8)

Fuente: elaboración propia.

Para partículas que disminuyen de tamaño se tendrá:

$$A_1 >> A_2\sqrt{r_c} \;:\; T_1 = \beta_1(1-x)(1+x)+(1-\beta_1)(1-x) \tag{6.4.6.}$$

$$A_1 << A_2\sqrt{r_c} \;:\; T_2 = \beta_2\left(1-\sqrt{x}\right)\left(1+x+\sqrt{x}\right)+(1-\beta_2)(1-x) \tag{6.4.7.}$$

$$x = \frac{r_c}{R} \tag{6.4.8.}$$

$$T_1 = \frac{t}{\tau_1} \tag{6.4.9.}$$

$$T_2 = \frac{t}{\tau_2} \tag{6.4.10.}$$

$$\tau_1 = \frac{\rho R}{BC_{a,g}}\left(\frac{R}{2A_1}+\frac{1}{k_r}\right) \tag{6.4.11.}$$

$$\tau_2 = \frac{\rho R}{BC_{a,g}}\left(\frac{2R^{\frac{1}{2}}}{3A_2}+\frac{1}{k}\right) \tag{6.4.12.}$$

$$\beta_1 = \frac{\frac{R}{2A_1}}{\left(\frac{R}{2A_1}+\frac{1}{k_r}\right)} \tag{6.4.13.}$$

$$\beta_2 = \frac{\frac{2R^{\frac{1}{2}}}{3A_2}}{\left(\frac{2R^{\frac{1}{2}}}{3A_2}+\frac{1}{k}\right)} \tag{6.4.14.}$$

En la Figura 6.4.2. se muestra el comportamiento del tiempo de reacción respecto al tamaño del núcleo sin reaccionar cuando la partícula disminuye de tamaño con el tiempo.

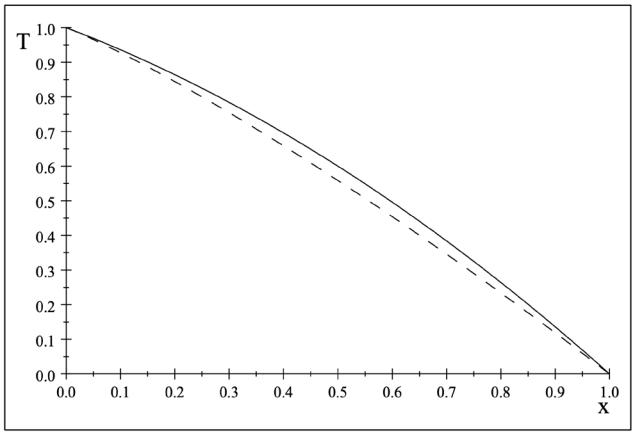



Figura 6.4.2. Comportamiento del tiempo de reacción respecto al tamaño del núcleo sin reaccionar para partículas que disminuyen de tamaño considerando $\beta_1 = \beta_2 = 0.4$

Notas: ____: $A_1 >> A_2\sqrt{r_c}$ ; _ _ _ $A_1 << A_2\sqrt{r_c}$

Fuente: elaboración propia.

## 6.5. Influencia de la rugosidad de la partícula sobre la cinética de la reacción

Como se ha analizado en los epígrafes anteriores, la velocidad de las reacciones heterogéneas depende significativamente del área superficial específica de la partícula, donde las expresiones que fueron obtenidas para describir la cinética de la reacción se basaron en considerar que las partículas tienen forma esférica.

Recordando los aspectos presentados en el Capítulo 2, la rugosidad presente en la superficie de las partículas incide sobre el área superficial específica, incrementando su valor, por lo que es de esperar que la dimensión fractal de la superficie incida de forma significativa sobre la cinética de la reacción. En este contexto, conviene obtener expresiones que permitan estimar cómo influye este factor sobre la velocidad de la reacción.

Para realizar esta estimación se va a considerar que las partículas son esféricas con superficies rugosas donde el área superficial específica está dada por:

$$S_f = a_{s,f} 4\pi R^2 \tag{6.5.1.}$$

donde $a_{s,f}$ representa el área fractal específica (Capítulo 2), definida como la relación entre el área de la superficie rugosa y el área de la partícula esférica lisa, y que se determina como:

$$a_{s,f} = \frac{2}{\Gamma(f+2)}\left(\frac{h_{\max}}{h_{\min}}\right)^{f-1} \tag{6.5.2.}$$

donde $h_{\max}/h_{\min}$ es la relación entre la altura máxima y mínima de las heterogeneidades observadas en la superficie de la partícula y $f$ es la dimensión fractal de la línea irregular que se obtiene como resultado de la intersección de la superficie de la partícula con un plano perpendicular a esta. Por otra parte, la rugosidad no afecta de forma significativa el volumen de la partícula, entonces:

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 \tag{6.5.3.}$$

Con estas consideraciones, el área superficial específica fractal de la partícula se introduce como un factor de corrección en las ecuaciones correspondientes, obteniendo:

Para reacciones heterogéneas con impurezas sólidas que no reaccionan y productos sólidos, el tamaño de la partícula puede considerarse constante en el tiempo, con las siguientes estimaciones:

Cuando la difusión a través del gas se considera como el paso más lento:

$$t = \frac{1}{3B}\frac{R}{C_{a,g}a_{s,f}}\frac{\rho}{D_g}\left(1-\frac{r_c}{R_0}\right) \tag{6.5.4.}$$

cuando controla la difusión a través de la ceniza:

$$t = \frac{R_0^2\rho}{6a_{s,f}D_zBC_{a,g}}\left(2\frac{r_c^3}{R_0^3}-3\frac{r_c^2}{R_0^2}+1\right) \tag{6.5.5.}$$

mientras que cuando controla la reacción química:

$$t = \frac{\rho R_0}{Bka_{s,f}C_{a,g}}\left(1-\frac{r_c}{R_0}\right) \tag{6.5.6.}$$

El tiempo de reacción respecto al tamaño del núcleo sin reaccionar se puede estimar a través de la relación:

$$t = \frac{\rho R_0}{Ba_{s,f}C_{a,g}}\left(\frac{1}{3D_g}\left(1-\frac{r_c}{R_0}\right)+\frac{R_0}{6D_z}\left(2\frac{r_c^3}{R_0^3}-3\frac{r_c^2}{R_0^2}+1\right)+\frac{1}{k}\left(1-\frac{r_c}{R_0}\right)\right) \tag{6.5.7.}$$

El tiempo de reacción total es:

$$\tau = \frac{\rho R_0}{Ba_{s,f}C_{a,g}}\left(\frac{1}{3D_g}+\frac{R_0}{6D_z}+\frac{1}{k}\right) \tag{6.5.8.}$$

En partículas perfectamente lisas $a_{sf}$ es igual a la unidad, mientras que en el caso de las rugosas este factor se incrementa respecto a 1, lo que indica que la rugosidad causa una disminución en el tiempo de reacción total para el mismo tamaño de partícula.

En ausencia de impurezas sólidas y productos gaseosos, el tamaño de la partícula disminuye con el tiempo y las ecuaciones que se obtienen son:

Cuando el paso más lento es la difusión a través del gas:

$$A_1 >> A_2\sqrt{r_c}\ :\ t = \frac{\rho}{2a_{s,f}A_1BC_{a,g}}(R-r_c)(R+r_c) \tag{6.5.9.}$$

$$A_1 << A_2\sqrt{r_c}\ :\ t = \frac{2}{3a_{s,f}A_2BC_{a,g}}\rho\left(\sqrt{R}-\sqrt{r_c}\right)\left(R+r_c+\sqrt{R}\sqrt{r_c}\right) \tag{6.5.10.}$$

donde $A_1$ y $A_2$ están dados por las ecuaciones (6.3.1.10.) y (6.3.1.11.), respectivamente. Cuando controla la reacción química:

$$t = \frac{\rho R}{Bka_{s,f}C_{a,g}}\left(1-\frac{r_c}{R}\right) \tag{6.5.11.}$$

El comportamiento del tiempo de reacción respecto al tamaño de partícula se puede estimar como:

$$A_1 >> A_2\sqrt{r_c} \;:\; t = \frac{\rho R}{a_{s,f}BC_{a,g}}\left(\frac{R}{2A_1}\left(1-\frac{r_c}{R}\right)\left(1+\frac{r_c}{R}\right)+\frac{1}{k}\left(1-\frac{r_c}{R}\right)\right) \tag{6.5.12.}$$

$$A_1 << A_2\sqrt{r_c} \;:\; t = \frac{\rho R}{a_{s,f}BC_{a,g}}\left(\frac{2R^{\frac{1}{2}}}{3A_2}\left(1-\sqrt{\frac{r_c}{R}}\right)\left(1+\frac{r_c}{R}+\sqrt{\frac{r_c}{R}}\right)+\frac{1}{k}\left(1-\frac{r_c}{R}\right)\right) \tag{6.5.13.}$$

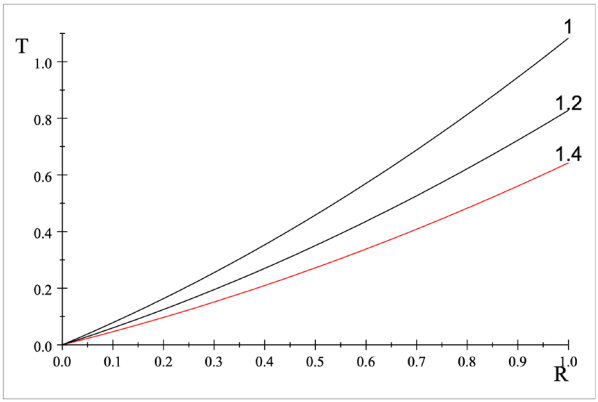
El tiempo total de reacción está dado por:

$$A_1 >> A_2\sqrt{r_c} \;:\; \tau = \frac{\rho R}{a_{s,f}BC_{a,g}}\left(\frac{R}{2A_1}+\frac{1}{k}\right) \tag{6.5.14.}$$

$$A_1 << A_2\sqrt{r_c} \;:\; \tau = \frac{\rho R}{a_{s,f}BC_{a,g}}\left(\frac{2R^{\frac{1}{2}}}{3A_2}+\frac{1}{k}\right) \tag{6.5.15.}$$

En las Figuras 6.5.1., 6.5.2. y 6.5.3., respectivamente, se muestra el comportamiento del tiempo total de reacción respecto al tamaño inicial de la partícula tomando como parámetro la dimensión fractal que caracteriza la superficie, donde se ha considerado que el tamaño de la partícula es constante en el tiempo y los dos casos correspondientes a partículas que disminuyen de tamaño respecto al tiempo.

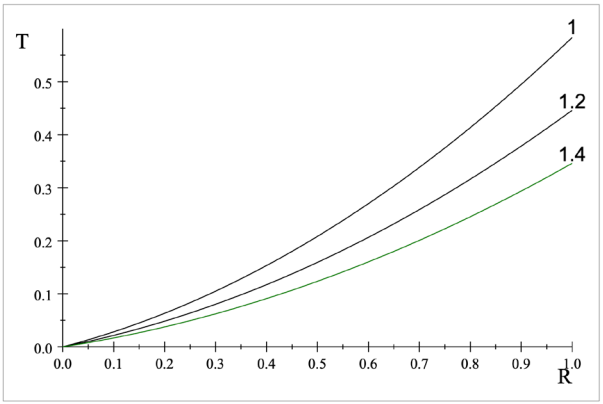
Al incrementarse la dimensión fractal disminuye el tiempo de reacción para un mismo tamaño de partícula. Esto se explica debido a que un incremento de la dimensión fractal en la superficie de la partícula implica un incremento en la magnitud de las heterogeneidades y el área superficiales específica. Dado que la velocidad de la reacción es proporcional a este último parámetro, es de esperar que el tiempo de reacción total disminuya.




$R \quad Cte$

Figura 6.5.1. Comportamiento del tiempo total de reacción respecto al tamaño de la partícula considerando como parámetro la dimensión fractal *f* de la superficie de la partícula cuando el tamaño de la partícula es constante

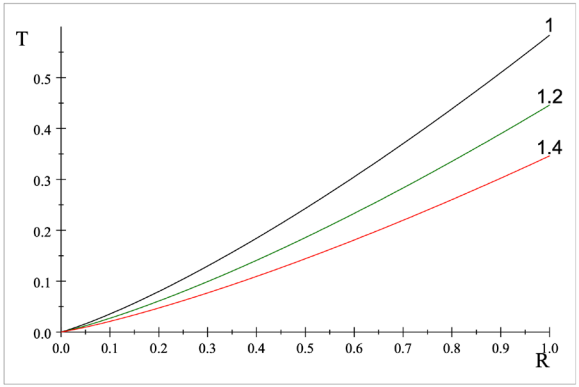
Fuente: elaboración propia.




$A_1 \quad A_2\sqrt{r_c}$

Figura 6.5.2. Comportamiento del tiempo total de reacción respecto al tamaño de la partícula considerando como parámetro la dimensión fractal *f* de la superficie de la partícula cuando el tamaño de la partícula disminuye con el tiempo

Fuente: elaboración propia.




$A_1$ $A_2\sqrt{r_c}$

Figura 6.5.3. Comportamiento del tiempo total de reacción respecto al tamaño de la partícula considerando como parámetro la dimensión fractal *f* de la superficie de la partícula cuando el tamaño de la partícula disminuye con el tiempo

Fuente: elaboración propia.

## 6.6. Ejercicios

1. Explique la diferencia entre quimisorción y una reacción heterogénea. ¿Es posible aplicar el modelo del núcleo sin reaccionar para describir la cinética de la quimisorción?

2. En un experimento en el cual el tamaño de la partícula permanece constante, se encontró que el tiempo de reacción es proporcional al tamaño de la partícula. ¿Cuál es la etapa controlante de la velocidad y por qué?

3. Explique cómo influye el área superficial específica y la dimensión fractal sobre la velocidad de una reacción heterogénea en la cual el tamaño de la partícula disminuye con el tiempo.

4. Deduzca una expresión para estimar la evolución del tamaño de partícula respecto al tiempo para una reacción heterogénea en la cual la concentración de impurezas sólidas puede ser despreciable y todos los productos de la reacción son gaseosos, si la etapa más lenta es la difusión a través del gas y se conoce que la constante de difusión depende del tamaño de la partícula de acuerdo con la relación $D_g = D_0.r^n$ donde n es menor que la unidad. *Respuesta*: $t = \frac{\rho}{(1-n)BD_0C_a}(R^{1-n} - r^{1-n})$

CAPÍTULO 7.

# Estudio de las superficies sólidas mediante el formalismo de la química cuántica

Las propiedades químicofísicas de las superficies sólidas dependen, en última instancia, de la composición química y de la estructura molecular de los elementos que la componen. Este aspecto se manifiesta en aquellos procesos de adsorción, quimisorción y catálisis heterogénea, en donde las fuerzas de Van der Waals definen la afinidad de diferentes sustancias químicas por determinados tipos de superficies.

Desde el punto de vista teórico, el valor de las fuerzas de Van der Waals, así como la eficiencia de estos procesos, pueden ser predichos mediante el formalismo de la química cuántica, lo que permite el diseño de productos químicos y superficies que, en última instancia, permitan incrementar la eficiencia de los procesos de adsorción.

Este capítulo presenta una introducción al formalismo aplicable para realizar este tipo de análisis teórico. El contenido está dividido en cuatro secciones fundamentales.

En la primera, se abordan los fundamentos de la química cuántica. La segunda detalla la metodología para estimar la distribución electrónica de las moléculas. Esto se basa en la formación de orbitales moleculares que se escriben como una combinación lineal de los orbitales atómicos de valencia de los átomos que forman la molécula. La tercera trata sobre la distribución electrónica en sólidos cristalinos. Se enfoca en la formación de orbitales del cristal, obtenidos al considerar la estructura molecular y la simetría de traslación. Finalmente, en la cuarta, se ilustra cómo determinar las fuerzas de Van der Waals que definen las interacciones a nivel molecular entre una sustancia y la superficie de un sólido cristalino.

## 7.1. Fundamentos básicos de la mecánica cuántica

En teorías anteriores de la física clásica, la energía era tratada únicamente como un fenómeno continuo, en tanto que la materia se supone que ocupa una región muy concreta del espacio y que se mueve de manera continua. Sin embargo, a finales del siglo XIX y principios del XX fueron analizados una serie de fenómenos, tales como el espectro de radiación del cuerpo negro, la difracción de la luz y el efecto fotoeléctrico, entre otros, que evidenciaron que la física clásica no es aplicable a la descripción de fenómenos que tienen lugar a escala de átomos y moléculas. Para poder explicar estos fenómenos fue necesario desarrollar una nueva física, conocida como la mecánica cuántica (Ortiz del Toro y Pérez, 2016; Tao, 2010).

La mecánica cuántica se basa en la observación de que todas las formas de energía se liberan en unidades discretas o paquetes llamados cuantos. Esta teoría plantea que solo es posible realizar cálculos probabilísticos o estadísticos de las características observadas de las partículas elementales, entendidos en términos de funciones de onda, las cuales se obtienen a partir de la solución de la ecuación de Schrödinger, la cual es equivalente a las leyes de Newton y la conservación de la energía en la mecánica clásica. Concretamente, la mecánica cuántica establece que la predicción del comportamiento futuro de un sistema dinámico puede ser predicho a partir de la solución de una ecuación de onda, de donde se obtiene una función de onda $\Psi$ y el comportamiento de las propiedades del sistema. La función de onda asociada al comportamiento de una partícula depende de las coordenadas espaciales y del tiempo, y se encuentra relacionada con la probabilidad *P* de que la partícula en cuestión se encuentre en la posición $(x,y,z)$ al tiempo *t*, la cual se define como:

$$P(x,y,z;t) = \int \Psi^* \Psi dV \qquad (7.1.1.)$$

donde *V* es el volumen del sistema y $\Psi^*$ es el conjugado complejo de la función de onda, que en principio puede involucrar valores imaginarios.

Mientras que en la mecánica clásica los estados de un sistema se caracterizan a través de variables que se pueden observar directa o indirectamente, en la mecánica cuántica se identifican a través de operadores **M**, de tal manera que el valor observable se determina a través de la solución de la integral:

$$\langle \Psi / \mathbf{M} / \Psi \rangle = \int \Psi^* \mathbf{M} \Psi dV \qquad (7.1.2.)$$

En la Tabla 7.1.1. se muestran los operadores correspondientes a las variables que se emplean con mayor frecuencia para describir el estado del sistema.

Tabla 7.1.1. Operadores que se emplean con mayor frecuencia para describir el estado de un sistema

| Operador | Variable observada |
|---|---|
| $\mathbf{x} : \mathbf{y} : \mathbf{z}$ | posición |
| $\mathbf{p}_x = -i\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x} : \mathbf{p}_y = -i\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial y} : \mathbf{p}_z = -i\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial z}$ | momento lineal |
| $\mathbf{E}_c = -\frac{1}{2m}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2\nabla^2 = -\frac{1}{2m}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$ | energía cinética |
| $\mathbf{V} = f(x,y,z)$ | energía potencial |
| $\mathbf{H} = \mathbf{E}_c + \mathbf{V}$ | hamiltoniano (energía total) |

Fuente: elaboración propia.

Si dos operadores A y B conmutan, se cumple que:

$$\mathbf{AB} = \mathbf{BA} \tag{7.1.3.}$$

Ambos tienen asociada una misma función de onda de forma simultánea, y por tanto las variables a y b se pueden medir de forma simultánea. Si la propiedad de conmutación no se cumple y si el valor de una de las variables se conoce con exactitud, el valor de la otra variable solo se puede conocer de forma probabilística, es decir, existe una inexactitud inherente a determinar su valor, lo que se conoce como principio de indeterminación de Heisenberg (Dagastine et al., 2002; Parsegian, 2005; Pashley y Karaman, 2021).

Por ejemplo, una partícula cuyo estado se describe a través de la función de onda:

$$\Psi = \sin(\pi x) \tag{7.1.4.}$$

Para este sistema se requiere conocer si es posible conocer la posición y el momento (velocidad) de forma simultánea. A partir de la definición de los operadores correspondientes a estas variables se obtiene:

$$x\mathbf{p}_x = (x)\left(-i\frac{h}{2\pi}\frac{\partial(\sin(\pi x))}{\partial x}\right) = -\frac{1}{2}ihx\cos\pi x \tag{7.1.5.}$$

$$\mathbf{p}_x x = \left(-i\frac{h}{2\pi}\frac{\partial((x)\sin(\pi x))}{\partial x}\right) = -\frac{1}{2}\frac{i}{\pi}h(\sin\pi x + \pi x\cos\pi x) \tag{7.1.6.}$$

dado que:

$$x\mathbf{p}_x \neq \mathbf{p}_x x \tag{7.1.7.}$$

entonces ambas variables no pueden ser determinadas con exactitud de forma simultánea.

La probabilidad de encontrar la partícula en un sistema de longitud L = 2 estará determinada por:

$$\int_0^2 \sin^2(\pi x)dx = 1 \tag{7.1.8.}$$

y de encontrar a la partícula en una posición entre 0 y L = 0.4:

$$\int_0^{0.4} \sin^2(\pi x)dx = 0.15323 \tag{7.1.9.}$$

### 7.1.1. Ecuación de Schrodinger para una partícula libre

La función de onda para una partícula, cuyo estado se define a través de la energía, se determina a través de la solución de la ecuación de Schrödinger (ES), que en estado estacionario está dada por:

$$\mathbf{H}\Psi = \varepsilon\Psi \tag{7.1.1.1.}$$

Siendo $\boldsymbol{\varepsilon}$ el valor de la energía. Para una partícula que se mueve libremente en una sola dirección el hamiltoniano, se escribe:

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2m}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{7.1.1.2.}$$

la ES se corresponde con la ecuación diferencial:

$$-\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = \varepsilon\Psi \tag{7.1.1.3.}$$

sujeta a las condiciones de contorno:

$$\Psi(0) = 0 \; : \; \Psi(L) = 0 \tag{7.1.1.4.}$$

Donde la energía de la partícula está expresada en unidades atómicas, las cuales se presentan en la Tabla 7.1.1.1.

Tabla 7.1.1.1. Unidades que se emplean en los sistemas atómicos y moleculares

| Magnitud | Unidades | Nombre |
|---|---|---|
| longitud | $a_0 = 0.52\times10^{-8}\,\mathrm{cm}$ | radio de Bohr |
| carga | $e = 4.8\times10^{-10}\,\mathbf{esu}$ | carga protónica |
| energía | $\varepsilon_0 = 4.35\times10^{-11}\,\mathrm{erg}$ | Hartree |
| masa | $m = 9.01\times10^{-28}\,\mathrm{g}$ | masa del electrón |

Fuente: elaboración propia.

Al resolver la ecuación diferencial con las condiciones de contorno establecidas se obtiene:

$$\Psi(x) = C\sin\left(\pi n\frac{x}{L}\right) \tag{7.1.1.5.}$$

$$\varepsilon = \frac{n^2\pi^2}{L^2} \tag{7.1.1.6.}$$

donde:

$$n = 1,2,3,.... \tag{7.1.1.7.}$$

donde C es una constante de integración que determina que la probabilidad de que la partícula se encuentre en el intervalo entre 0 y $L$ está dada por:

$$\int_0^L C\sin^2\left(\pi n\frac{x}{L}\right)dx = 1 \tag{7.1.1.8.}$$

de tal manera que:

$$C = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{7.1.1.9.}$$

En las Figuras 7.1.1.1., 7.1.1.2. y 7.1.1.3. se muestra el comportamiento de la distribución probabilidad, la probabilidad acumulativa y la energía de la partícula libre.

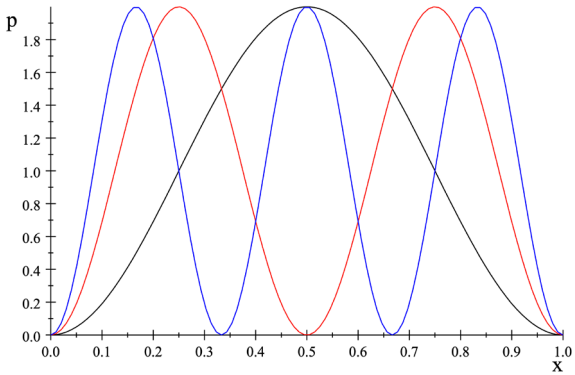



Figura 7.1.1.1. Comportamiento de la distribución de probabilidad de encontrar la partícula en la posición *x* para diferentes niveles de energía, donde el número de máximos que se observan es igual a *n*

Fuente: elaboración propia.

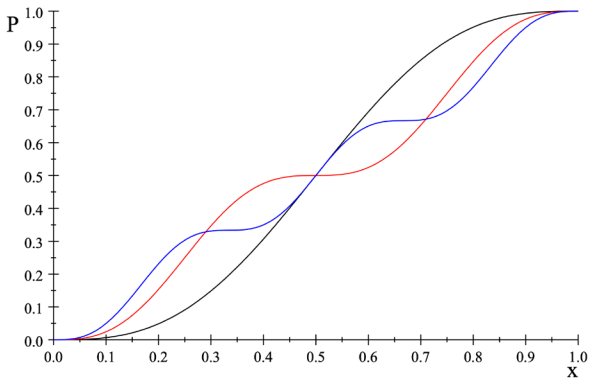



Figura 7.1.1.2. Comportamiento de la probabilidad acumulativa de encontrar la partícula

Fuente: elaboración propia.

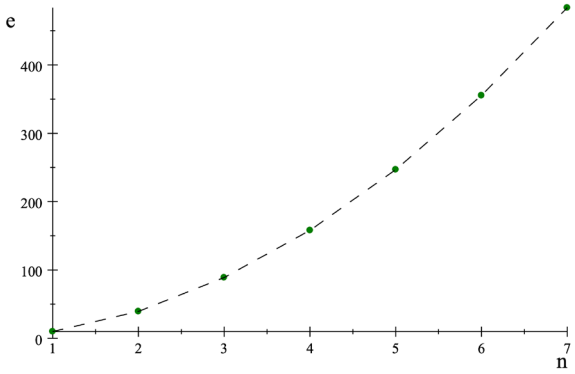



Figura 7.1.1.3. Comportamiento de los niveles de energía

Fuente: elaboración propia.

La energía toma valores cuantizados, mientras que la probabilidad de encontrar la partícula en una posición dada muestra un comportamiento ondulatorio.

## 7.2. Distribución electrónica en los átomos

La distribución electrónica en los átomos se determina considerando que los electrones se distribuyen por pares, con espines antiparalelos, en orbitales atómicos que tienen diferentes energías, y donde cada orbital tiene asociada una función de onda que se determina a partir de la solución de la ES. El hamiltoniano para este sistema involucra los siguientes términos:

- La energía cinética de los electrones $-\frac{h^2}{8\pi^2 m^2}\sum_{p=1}^{n}\nabla_p^2$
- La energía potencial de atracción entre los electrones y el núcleo $-\sum_{p=1}^{n}\frac{Z_A e^2}{r_{Ap}}$
- La repulsión de Pauli que existe entre los electrones $+\sum_{p<q}^{n}\frac{e^2}{r_{pq}}$ :

$$\mathbf{H}_{elec} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m^2}\sum_{p=1}^{n}\nabla_p^2 + \sum_{p<q}^{n}\frac{e^2}{r_{pq}} - \sum_{p=1}^{n}\frac{Z_A e^2}{r_{Ap}} \qquad (7.2.1.)$$

y la ES se escribe:

$$\mathbf{H}_{elec}\Psi_{elec} = \varepsilon\Psi_{elec} \qquad (7.2.2.)$$

La función de onda $\Psi_{elec}$ es una función de *3n* variables independientes, donde *n* es el número total de electrones, y puede ser expresada como el producto de las funciones de onda correspondientes a cada uno de los orbitales atómicos:

$$\Psi_{elec} = \prod_{k}\Psi_k \qquad (7.2.3.)$$

Los electrones se distribuyen en los orbitales atómicos siguiendo el siguiente principio:

- La distribución de electrones se lleva a cabo desde los niveles de menor energía a los niveles de mayor energía.
- En cada nivel orbital atómico solo pueden existir dos electrones con espines antiparalelos.
- En los niveles de energía en los cuales existen varios orbitales atómicos (orbitales degenerados), la distribución de electrones se lleva a cabo colocando un electrón en cada orbital hasta completar todos los orbitales, mientras que los electrones restantes se distribuyen en los orbitales semillenos con espines antiparalelos.

La ES solamente tiene solución analítica exacta para los átomos en los cuales solo hay un electrón (átomos hidrogenoides) donde la ES se escribe con base en las coordenadas esféricas. Esta solución general está dada por:

$$\begin{aligned}\phi(r,\theta,\varphi) &= R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi) \;:\; n=1,2,....\\ l &= 0,1,...,n-1\\ m &= l,(l-1),...,0,...,-(l-1),-l\end{aligned} \qquad (7.2.4.)$$

siendo $R_{nl}(r)$ la parte radial y $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ la parte angular; *n* representa el número cuántico principal, l es el número cuántico azimutal, que cuantifica el momento angular orbital total y m es el número cuántico magnético, que cuantifica el componente del momento angular a lo largo del eje polar.

La parte angular se expresa como:

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\varphi) \qquad (7.2.5.)$$

$$\Theta_{lm}(\theta) = \left(\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}\right)^{\frac{1}{2}} P_l^m(\cos\theta) \qquad (7.2.6.)$$

$$\Phi_m(\varphi) = \begin{cases}(2\pi)^{-\frac{1}{2}}\cos(m\varphi) & \text{si} \quad m=0\\ (\pi)^{-\frac{1}{2}}\cos(m\varphi) & \text{si} \quad m\neq 0\end{cases}$$

donde $P_l^m$ se conocen como polinomios de Legender. Nótese que para cada número cuántico principal existe un conjunto de 2n-1 orbitales atómicos, los cuales se identifican mediante letras s,p,d,f, de acuerdo con el valor de $l$ = 0, 1, 2. Esta solución y la forma de los orbitales atómicos correspondientes se muestran en las Tablas 7.2.1. A y B y en las Figuras 7.2.1. A y B, respectivamente.

Tabla 7.2.1.A. Orbitales atómicos hidrogenoides, parte angular

| Número cuántico | Función |
|---|---|
| $l = 0$ | $\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$ |
| $l = 1$ | $\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\cos(\theta)$ |
| | $\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\sin(\theta)\cos(\varphi)$ |
| | $\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\sin(\theta)\sin(\varphi)$ |

| Número cuántico | Función |
|---|---|
| $l = 2$ | $\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\left(3(\cos\theta)^2 - 1\right)$ |
| | $\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta\cos\theta\cos\varphi$ |
| | $\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\theta\cos\theta\sin\varphi$ |
| | $\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}(\sin\theta)^2\cos(2\varphi)$ |
| | $\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}(\sin\theta)^2\sin 2\varphi$ |

Fuente: elaboración propia.

Tabla 7.2.1.B. Orbitales atómicos hidrogenoides, parte radial

| $n$ | $l$ | $R_{n,l}$ |
|---|---|---|
| 1 | 0 | $2\xi^{\frac{3}{2}}\exp(-\xi r)$ |
| 2 | 0 | $2\xi^{\frac{3}{2}}(1-\xi r)\exp(-\xi r)$ |
| | 1 | $\left(\frac{4}{3}\right)^{\frac{1}{2}}\xi^{\frac{5}{2}} r\exp(-\xi r)$ |
| 3 | 0 | $\left(\frac{2}{3}\right)\xi^{\frac{3}{2}}\left(3-6\xi r+2\xi^2 r^2\right)\exp(-\xi r)$ |
| | 1 | $\left(\frac{8}{9}\right)^{\frac{1}{2}}\xi^{\frac{5}{2}}(2-\xi r) r\exp(-\xi r)$ |
| | 2 | $\left(\frac{8}{45}\right)^{\frac{1}{2}}\xi^{\frac{7}{2}} r^2\exp(-\xi r)$ |

Fuente: elaboración propia.

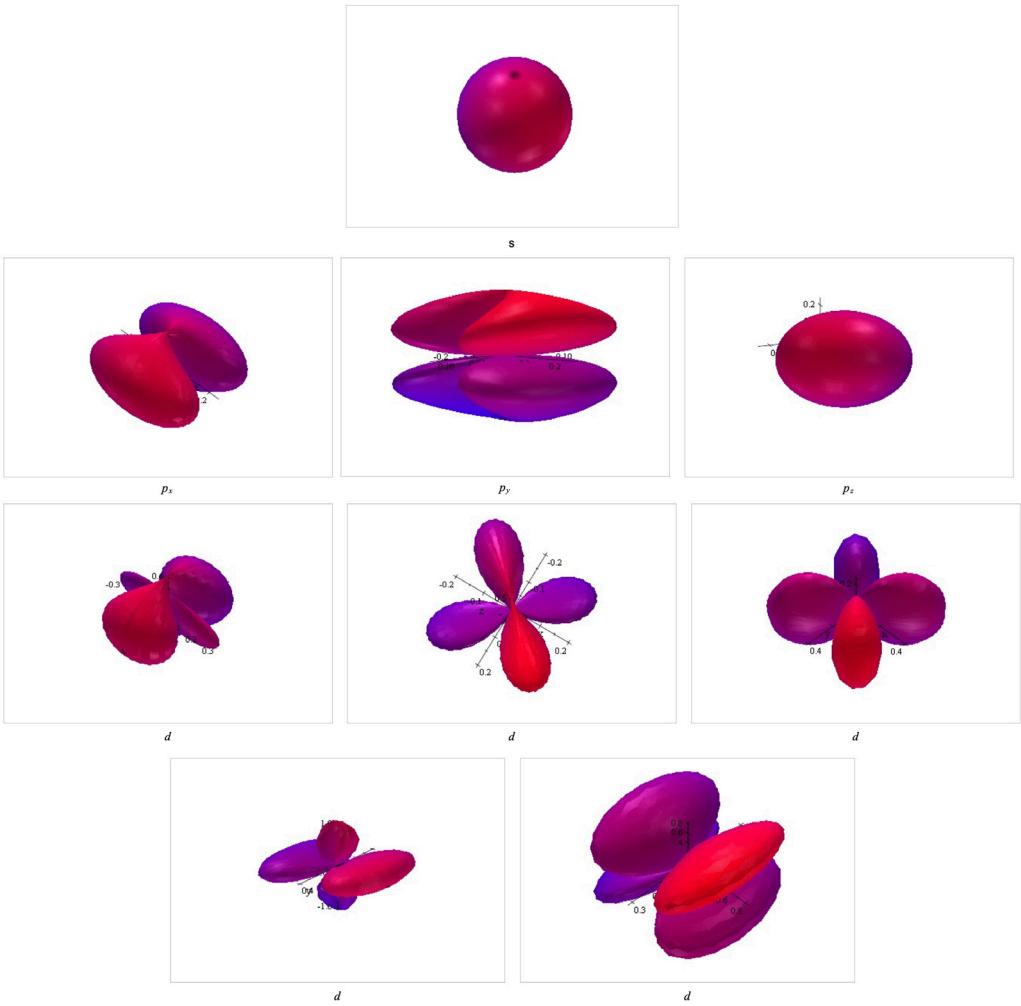



Figura 7.2.1.A. Parte angular de los orbitales atómicos hidrogenoides
Fuente: elaboración propia.

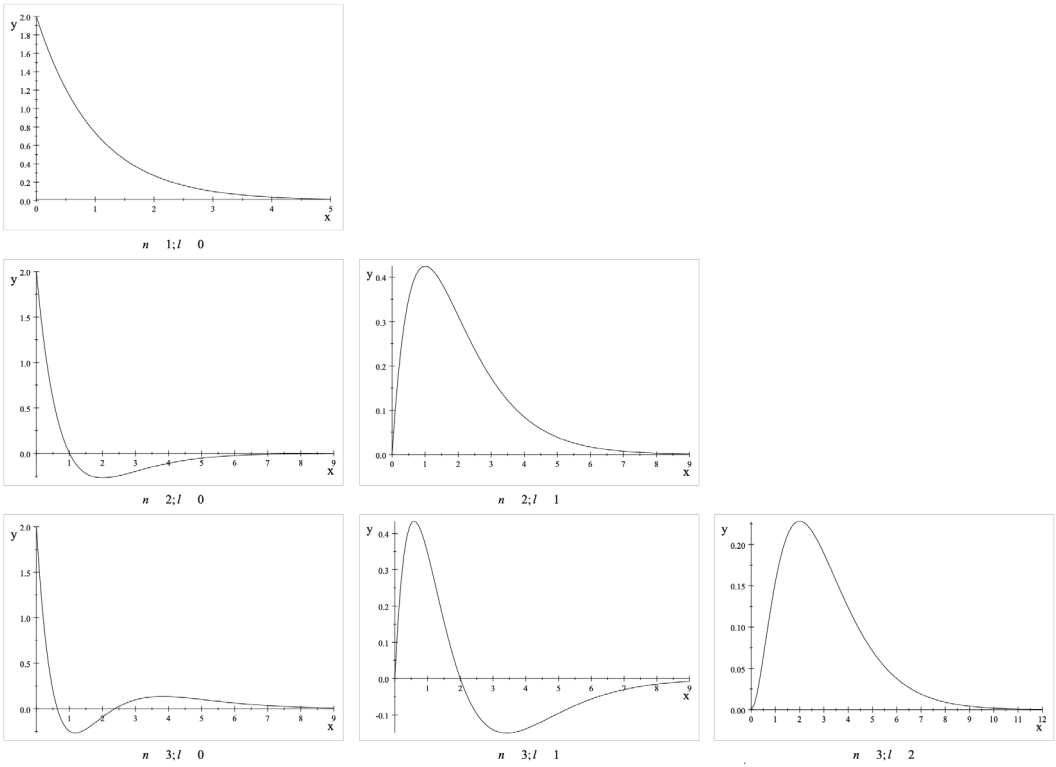



Figura 7.2.1.B. Parte angular de los orbitales atómicos hidrogenoides
Fuente: elaboración propia.

Cuando existe más de un átomo en el sistema, es necesario aplicar métodos aproximados de solución, ya que la presencia del término potencial impide que se pueda resolver la ecuación por el método de separación de variables. Han sido propuestos varios métodos, donde las limitaciones están determinadas por las consideraciones establecidas. Estos métodos se basan en dividir el hamiltoniano en dos términos: uno que se relaciona con la energía cinética y otro que se relaciona con la energía potencial, donde este último se relaciona con el potencial de atracción entre los electrones y el núcleo y con la repulsión entre los electrones. El procedimiento por seguir consta de los siguientes pasos generales:

1. Suponer las funciones de onda de los orbitales atómicos.
2. A partir de las funciones de onda supuestas se determina el término relacionado con la energía potencial.
3. Se soluciona la ES por el método de separación de variables y se comparan los orbitales atómicos obtenidos con los supuestos. En caso de

que la diferencia exceda el mínimo establecido, los orbitales calculados se consideran como supuestos y se retorna al paso 1.

Las funciones de onda forman el conjunto de funciones base. Entre las funciones base que se emplean con mayor frecuencia, se encuentran los orbitales hidrogenoides, los orbitales de Slater y las funciones gaussianas, entre otras (Baleanu et al., 2023; Reichl, 2016; Ross y Morrison, 1988; Yang y Zhang, 2019).

Para los sistemas formados por varios electrones, se aplica el principio del método variacional, el cual da una solución equivalente a la de la solución exacta de la ES, la cual se expresa a través de un desarrollo en serie que involucra infinitos términos. El método variacional puede ser adaptado a una función de onda aproximada. Este método considera que para la solución exacta, cualquier variación aplicada en el sistema debe cumplir con la condición:

$$\delta\varepsilon = \delta\langle\Psi_i[\mathbf{H}]\Psi_i\rangle \tag{7.2.7.}$$

Si ahora se especifica una función de onda aproximada que es función de un conjunto de parámetros $c_1$, $c_2$, ...

$$\Psi = f(C_1, C_2, ....) = \sum_n C_n \Phi_n \tag{7.2.8.}$$

donde $\mathbf{\Phi}_n$ representa a un conjunto de funciones base, entonces:

$$\delta\varepsilon = \sum_n \frac{\partial\varepsilon}{\partial C_n}\delta C_n \tag{7.2.9.}$$

Las funciones base son linealmente independientes, en el sentido de que ninguna de estas puede ser obtenida como una combinación lineal de las anteriores. El método variacional constituye la base para desarrollar diferentes métodos para estimar las funciones de onda electrónicas aproximadas en la teoría de los orbitales moleculares. Este indica que la solución de la ES es aquella función de onda que minimiza el valor de la energía.

## 7.3. Distribución electrónica en las moléculas

En el formalismo de la mecánica cuántica, las moléculas son visualizadas como un conjunto de átomos enlazados entre sí a través de orbitales moleculares, donde la función de onda asociada a cada uno se relaciona con la probabilidad de encontrar a un electrón en un espacio determinado.

La ES correspondiente a una molécula se escribe de la forma:

$$\mathbf{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2}\sum_{A=1}^{N}\frac{1}{M_A^2}\nabla_A^2 + \sum_{A<B}^{N}\frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}} - \frac{h^2}{8\pi^2 m^2}\sum_{p=1}^{n}\nabla_p^2 + \sum_{p<q}^{n}\frac{e^2}{r_{pq}} - \sum_{A=1}^{N}\sum_{p=1}^{n}\frac{Z_A e^2}{r_{Ap}} \qquad (7.3.1.)$$

donde el primer término representa la energía cinética de los núcleos, el segundo, el potencial de repulsión entre los núcleos, el tercero, la energía cinética de los electrones, el cuatro, el potencial de repulsión de los electrones, y el quinto término representa la energía potencial de atracción entre los electrones y los núcleos.

Todos los métodos de solución de esta ecuación se basan en la aproximación de Born Oppenheimer (ABO), que considera que los núcleos se mueven con menor velocidad respecto a los electrones, por lo que la solución de la ES puede ser dividida en dos partes, en diferentes posiciones posibles de los núcleos y para cada una se resuelve la ES calculando las posiciones de los electrones. Esto implica que de la ES se eliminan los términos relacionados con la energía cinética de los núcleos y las repulsiones entre estos, a partir de lo cual se obtiene el hamiltoniano electrónico:

$$\begin{aligned}\mathbf{H}_{elec} = &-\frac{h^2}{8\pi^2 m^2}\sum_{p=1}^{n}\nabla_p^2 \\ &+\sum_{p<q}^{n}\frac{e^2}{r_{pq}} \\ &-\sum_{A=1}^{N}\sum_{p=1}^{n}\frac{Z_A e^2}{r_{Ap}}\end{aligned} \qquad (7.3.2.)$$

y la ES se escribe:

$$\mathbf{H}_{elec}\Psi_{elec} = \varepsilon\Psi_{elec} \qquad (7.3.3.)$$

donde la energía total del sistema para cada una de las posiciones especificadas se determina como:

$$E = \varepsilon + \sum_{A<B}^{N}\frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}} \qquad (7.3.4.)$$

La aproximación final corresponde a la menor energía, por lo que desde el punto de vista práctico la obtención de la distribución electrónica de una molécula se relaciona con la aplicación de métodos numéricos de optimización y la necesidad del empleo de computadoras para su implementación. La rama de la química teórica que se dedica al desarrollo e implementación de estos métodos de cálculo se conoce como química computacional.

## 7.4. Orbitales moleculares expresados como combinación lineal de orbitales atómicos

Aunque la forma de los orbitales moleculares puede, en principio, ser obtenida a partir de la solución de las ecuaciones diferenciales, resulta razonable relacionar a estos con los orbitales atómicos que componen a la molécula en cuestión.

La manera más expedita de establecer esta relación consiste en expresar los OM $\psi_i$ como una combinación lineal de los OA, lo que se conoce como CLOA (Combinación Lineal de Orbitales Atómicos), donde la idea se basa en determinar los valores de los coeficientes $c_{ij}$ correspondientes a cada orbital molecular.

El método de Hartree-Fock ha sido implementado expresando los orbitales moleculares como una combinación lineal de orbitales atómicos, lo cual permite relacionar las propiedades de las moléculas con las de los átomos constituyentes. Cada orbital molecular puede ser expresado como:

$$\psi_i = \sum_j c_{ji}\phi_j \qquad (7.4.1.)$$

donde $\phi_j$ expresa una función atómica real. Debido a que los orbitales moleculares forman una combinación ortonormal, se debe cumplir con la condición:

$$\sum_{u,v} c_{ui}^{*} c_{vj} S_{uv} = \delta_{ij} \qquad (7.4.2.)$$

$$S_{uv} = \int \phi_u(1)\phi_v(1)d\tau_1 \qquad (7.4.3.)$$

La precisión con que se obtiene la solución del problema depende de la cantidad de orbitales atómicos considerados, donde se definen los siguientes conjuntos de orbitales atómicos:

Conjunto mínimo: considera todos los orbitales atómicos correspondientes a todos los átomos que se encuentran en el sistema.

Conjunto mínimo extendido: considera el conjunto mínimo más otros orbitales que puedan asociarse a los átomos.

Conjunto base de valencia: considera exclusivamente los orbitales de valencia pertenecientes a cada uno de los átomos.

La energía electrónica total se puede escribir en términos de integrales que se realizan sobre los orbitales atómicos. Un orbital molecular puede ser escrito como:

$$\psi_i = \sum_j c_{ji}\phi_j \tag{7.4.4.}$$

definiendo:

$$H_{uv} = \int \phi_u(1)\mathbf{H}_c\phi_v(1)d\tau_1 = \langle \phi_u / \mathbf{H}_c / \phi_v \rangle \tag{7.4.5.}$$

entonces:

$$H_{ii} = \sum_u \sum_v c_{ui}^* c_{vi} H_{uv} \tag{7.4.6.}$$

Para las integrales de Coulomb e intercambio se define:

$$(uv/\lambda\sigma) = \int \phi_u(1)\phi_v(1)\frac{1}{r_{12}}\phi_\lambda(2)\phi_\sigma(2)d\tau_1 d\tau_2 \tag{7.4.7.}$$

Estas integrales se determinan como:

$$J_{ij} = \sum_{u\lambda v\sigma} c_{ui}^* c_{\lambda j}^* c_{vi} c_{\sigma j} (uv/\lambda\sigma) \tag{7.4.8.}$$

$$K_{ij} = \sum_{u\lambda v\sigma} c_{ui}^* c_{\lambda j}^* c_{vi} c_{\sigma j} (u\lambda/v\sigma) \tag{7.4.9.}$$

La energía electrónica total se determina como:

$$E = \sum_{uv} P_{uv} H_{uv} + \frac{1}{2}\sum_{uv\lambda\sigma} P_{uv}P_{\lambda\sigma}\left((uv/\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(u\lambda/v\sigma)\right) \tag{7.4.10.}$$

donde:

$$P_{uv} = 2\sum_i c_{ui}^* c_{vi} \tag{7.4.11.}$$

y *E* es una función cuadrática de los elementos de la matriz de densidad. La idea consiste en aplicar un método matemático que permita determinar los valores de las constantes *uv*, los cuales deben ser óptimos (minimizar el valor de la energía) y autoconsistentes.

Para la solución de la ecuación anterior, resulta útil la forma:

$$\sum_{v}\left(F_{uv}-\varepsilon_i S_{uv}\right)c_{vi}=0 \qquad (7.4.12.)$$

donde:

$$F_{uv}=H_{uv}+\sum_{\lambda\sigma}P_{\lambda\sigma}\left((uv/\lambda\sigma)-\frac{1}{2}(u\lambda/v\sigma)\right) \qquad (7.4.13.)$$

lo que se conoce como las ecuaciones de Roothaan, son ecuaciones cúbicas en relación con su dependencia de los coeficientes, lo cual es una consecuencia de que el potencial que experimenta un electrón depende del número y distribución del resto que componen el sistema y esto implica el uso de métodos iterativos para su solución.

Las ecuaciones anteriores pueden ser expresadas de forma matricial:

$$[F][C]=[\hat{S}][C][E] \qquad (7.4.14.)$$

donde $[E]$ es una matriz diagonal cuyos componentes son los valores de $\varepsilon_i$.

Si se aplica la siguiente transformación a las matrices:

$$[F]^{\tau}=[S]^{-\frac{1}{2}}[F][S]^{-\frac{1}{2}} \qquad (7.4.15.)$$

$$[C]^{\tau}=[S]^{\frac{1}{2}}[C] \qquad (7.4.16.)$$

Entonces los elementos de la matriz $[E]$ se determinan a través de las raíces de la ecuación determinante:

$$\left\{F_{uv}^{\tau}-\varepsilon\delta_{uv}\right\}=0 \qquad (7.4.17.)$$

Los valores más bajos de las raíces corresponden con los orbitales moleculares ocupados. Para cada raíz se determina el valor de los coeficientes mediante el conjunto de ecuaciones lineales:

$$\sum_{v}\left(F_{uv}^{\tau}-\varepsilon_i\delta_{uv}\right)c_{vi}^{\tau}=0 \qquad (7.4.18.)$$

La matriz de los coeficientes se determina como:

$$[C]=[S]^{-\frac{1}{2}}[C]^{\tau} \tag{7.4.19.}$$

Es necesaria una iteración que consiste en suponer el valor de los coeficientes, calcular los elementos de la matriz, y determinar los coeficientes calculados. Si los valores calculados son diferentes a los asumidos, se toman entonces como asumidos y se repite todo el procedimiento hasta que la diferencia entre ambos se encuentre por debajo del error máximo establecido.

Una vez que se produce la determinación de los orbitales moleculares, se procede al llenado, a partir de las siguientes reglas:

- Por orden creciente del nivel de energía: se llenan antes los orbitales enlazantes que los antienlazantes, siguiendo un orden creciente de energía. La molécula tenderá a rellenar los orbitales, de manera que la situación energética sea favorable.
- Siguiendo el principio de exclusión de Pauli: cuando se forman los orbitales moleculares estos podrán albergar como máximo dos electrones, teniendo estos espines distintos.
- Aplicando la regla de máxima multiplicidad de Hund: los orbitales moleculares degenerados (con el mismo nivel de energía) tienden a repartir los electrones desapareándolos al máximo (espines paralelos). Esto sucede para conseguir orbitales semi llenos que son más estables que una subcapa llena y otra vacía debido a las intensas fuerzas repulsivas entre los electrones. Gracias a ello se pueden explicar propiedades de ciertas moléculas como el paramagnetismo del oxígeno molecular (el orbital más externo de la molécula tiene electrones desapareados que interaccionan con un campo magnético).

Una vez que los electrones de valencia se distribuyen entre los orbitales moleculares asociados a la molécula en cuestión es importante distinguir dos tipos: los moleculares HOMO, que representan los orbitales ocupados que presentan la mayor energía, y los moleculares LUMO que se corresponden con los orbitales no ocupados que tienen la menor energía. Si la molécula es irradiada con luz de una longitud de onda apropiada se produce el paso de un electrón desde un orbital HOMO a un orbital LUMO, dando lugar a un estado excitado. La diferencia de energía entre los orbitales LUMO y HOMO es la energía de la banda prohibida.

La aplicación práctica de este método se basa en los siguientes pasos:

1. El número de orbitales moleculares es igual al número de orbitales atómicos de valencia:

$$\psi_n = \sum_{i=1}^{N} c_{n,i}\phi_i \;:\; n = 1,2,..,N \tag{7.4.20.}$$

donde el número de electrones a distribuir en los orbitales moleculares es igual a la suma de todos los electrones disponibles en los orbitales de valencia correspondientes a cada uno de los átomos.

2. Se toma en cuenta la geometría de los orbitales atómicos, solamente pueden combinarse los orbitales atómicos que presenten la misma simetría.

3. Se determina la energía de los orbitales atómicos $\alpha_i$:

$$\alpha_i = \langle \phi_i / \mathbf{H} / \phi_i \rangle \tag{7.4.21}$$

y las energías de enlace correspondientes a los orbitales atómicos que pueden combinarse por simetría:

$$\beta_{i,j} = \langle \phi_i / \mathbf{H} / \phi_j \rangle \tag{7.4.22.}$$

Se construye la matriz secular:

$$[\Theta] = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \beta_{1,2} & . & . & \beta_{1,N} \\ \beta_{1,2} & \alpha_2 & . & . & . \\ . & . & . & . & . \\ . & . & . & \alpha_{N-1} & . \\ \beta_{1,N} & . & . & . & \alpha_N \end{bmatrix} \tag{7.4.23}$$

La matriz secular es simétrica, donde los elementos de la diagonal corresponden a la energía de los orbitales atómicos de valencia y los elementos fuera de la diagonal corresponden a las energías del enlace entre los orbitales atómicos.

La construcción de la matriz secular se simplifica de forma significativa si se toma en consideración de forma conjunta la topología de la molécula y la teoría de los enlaces de valencia, donde esta última supone la formación de enlaces localizados en la molécula. En este caso, la hibridación de orbitales se visualiza a través de un orbital atómico híbrido que se expresa como una combinación lineal de

los orbitales correspondientes. Por otra parte, la combinación de la teoría cuántica y la de los enlaces de valencia permite asociar cada uno de los enlaces localizados con dos orbitales moleculares, uno enlazante (con energía de enlace negativa) y otro anti enlazante (con energía de enlace positiva). En la Tabla 7.4.1. se muestran las funciones de onda de los orbitales moleculares híbridos, así como la geometría correspondiente, la cual se ilustra en la Figura 7.4.1.

Tabla 7.4.1. Funciones de onda y geometría de los orbitales híbridos formados a partir de la combinación lineal de los orbitales atómicos s y p

| Tipo | Orbitales atómicos híbridos | Geometría |
|---|---|---|
| sp | $\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_x)$<br>$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_x)$ | lineal $\theta = 180^0$ |
| $sp_2$ | $\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} s + \sqrt{\frac{2}{3}} p_x$<br>$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} s - \frac{1}{\sqrt{6}} p_x + \frac{1}{\sqrt{2}} p_y$<br>$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} s - \frac{1}{\sqrt{6}} p_x - \frac{1}{\sqrt{2}} p_y$ | trigonal plana $\theta = 120^0$ |
| $sp_3$ | $\phi_1 = \frac{1}{2} s + \frac{\sqrt{3}}{2} p_z$<br>$\phi_2 = \frac{1}{2} s + \sqrt{\frac{2}{3}} p_x - \frac{1}{\sqrt{12}} p_z$<br>$\phi_3 = \frac{1}{2} s - \frac{1}{\sqrt{6}} p_x + \frac{1}{\sqrt{2}} p_y - \frac{1}{\sqrt{12}} p_z$<br>$\phi_4 = \frac{1}{2} s - \frac{1}{\sqrt{6}} p_x - \frac{1}{\sqrt{2}} p_y + \frac{1}{\sqrt{12}} p_z$ | tetraedro $\theta = 109^0$ |

Fuente: elaboración propia.

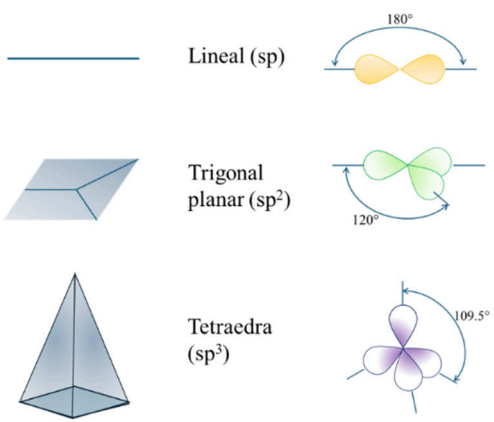



Figura 7.4.1. Formas geométricas correspondientes a las diferentes hibridaciones de acuerdo con la teoría de los enlaces de valencia

Fuente: elaboración propia.

Una vez construida la matriz secular, se determinan las energías y las funciones de onda de los orbitales moleculares. En este sentido, las energías se corresponden con los valores propios de la matriz, mientras que las funciones de onda de los orbitales moleculares se establecen a través del producto de los vectores propios de la matriz secular asociados a cada uno de los valores de energía $[v]$ y el vector de los orbitales atómicos $[\phi]$ correspondientes, de manera que el vector de los orbitales moleculares se determina como:

$$[\psi] = [v]^T [\phi]$$

En las siguientes subsecciones se ilustra la aplicación de este método en moléculas sencillas.

### 7.4.1. Moléculas diatómicas con enlace sigma

El caso que se analiza corresponde a una molécula diatómica del tipo AB, donde el subíndice 1 se refiere al átomo A que presenta una capa de valencia s con un electrón desapareado y el subíndice 2 se refiere al átomo B, que también presenta una capa de valencia s con un electrón desapareado. La formación de un enlace molecular sigma se produce a través de la combinación de dos orbitales atómicos tipo s, correspondientes a cada uno de los orbitales atómicos de valencia considerados en los cuales se encuentra un electrón. La matriz secular se escribe de la forma:

$$[\Theta] = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \beta_{1,2} \\ \beta_{1,2} & \alpha_2 \end{bmatrix} \tag{7.4.1.1.}$$

donde $\alpha_1 < \alpha_2 < 0$ y $\beta_{1,2} < 0$.

Los valores y vectores propios de esta matriz están dados por:

$$[\Theta] = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \beta_{1,2} \\ \beta_{1,2} & \alpha_2 \end{bmatrix} \tag{7.4.1.2.}$$

$$Q = \sqrt{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + 4\beta_{1,2}^2} > 0 \tag{7.4.1.3.}$$

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2 - Q) : [v_1] = \begin{bmatrix} \lambda_1 \\ 1 \end{bmatrix} \tag{7.4.1.4.}$$

$$\lambda_1 = \frac{\alpha_1 - \alpha_2 - Q}{2\beta_{1,2}} > 0 \tag{7.4.1.5.}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2 + Q) : [v_2] = \begin{bmatrix} \lambda_2 \\ 1 \end{bmatrix} \tag{7.4.1.6.}$$

$$\lambda_2 = \frac{\alpha_1 - \alpha_2 + Q}{2\beta_{1,2}} < 0 \tag{7.4.1.7.}$$

$$\varepsilon_1 < \varepsilon_2 \tag{7.4.1.8.}$$

Ya que el orbital molecular 1 es el que tiene menor energía, los dos electrones disponibles se distribuyen en este orbital, de tal manera que la energía del enlace está dada por:

$$\Delta E_1 = 2\varepsilon_1 - (\alpha_1 + \alpha_2) = -Q < 0 \ : \ \text{enlazante} \tag{7.4.1.9.}$$

El orbital molecular correspondiente está dado por:

$$\psi_1 = \lambda_1 \phi_1 + \phi_2 \tag{7.4.1.10.}$$

$$q_1 = \frac{\lambda_1^2 - 1}{\lambda_1^2 + 2\lambda_1 + 1} \tag{7.4.1.11.}$$

de tal manera que:

$$\psi_1 = C(\lambda_1 \phi_1 + \phi_2) \tag{7.4.1.12.}$$

donde C es una constante de normalización, que considera que la probabilidad está determinada por

$$P = 2\psi_1^* \psi_1 = 2C^2(\lambda_1 \phi_1 + \phi_2)^2 = 1 \tag{7.4.1.13.}$$

Tomando en cuenta que:

$$\langle \phi_1 / \phi_1 \rangle = 1 \ : \ \langle \phi_2 / \phi_2 \rangle = 1 \ : \ \langle \phi_1 / \phi_2 \rangle = S \tag{7.4.1.14.}$$

Tomando en cuenta la condición de normalización se obtiene:

$$\psi_1 = \frac{\lambda_1 \phi_1 + \phi_2}{\sqrt[2]{1 + \lambda_1^2 + 2\lambda_1 S}} \tag{7.4.1.15.}$$

La densidad de carga relacionada con el enlace covalente, que expresa en qué medida se comporta la densidad de electrones sobre cada uno de los átomos; para la molécula se escribe:

$$A^{q_1} B^{q_2} \ : \ q_2 = -q_1 \tag{7.4.1.16.}$$

se determina a partir de la función de probabilidad, donde:

$$q_1 = \frac{\lambda_1^2 - 1}{\lambda_1^2 + 2S\lambda_1 + 1} \tag{7.4.1.17.}$$

Para el orbital molecular 2 se encuentra:

$$\Delta E_2 = (\alpha_1 + \alpha_2 + Q) - (\alpha_1 + \alpha_2) = Q \qquad (7.4.1.18.)$$

es un orbital antienlazante, donde:

$$\lambda_2 = \frac{\alpha_1 - \alpha_2 + Q}{2\beta_{1,2}} < 0 \qquad (7.4.1.19.)$$

Ya que es necesario distribuir dos electrones, y estos ya se colocaron en el orbital de menor energía, que es un orbital enlazante, entonces el orbital anti enlazante estará vacío.

Si se toman como punto de partida dos átomos en los cuales la capa de valencia tipo s está ocupada por 2 electrones con espines antiparalelos, se obtienen los mismos orbitales moleculares, pero esta vez es necesario distribuir cuatro electrones, dos del orbital enlazante y dos del antienlazante. La energía de enlace en este caso se determina como:

$$\begin{aligned} \Delta E &= 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 - 2(\alpha_1 + \alpha_2) \\ &= 2\left(\frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2 - Q)\right) + 2\left(\frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2 + Q)\right) - 2(\alpha_1 + \alpha_2) \\ &= 0 \end{aligned} \qquad (7.4.1.20.)$$

Lo que indica que estos dos átomos no pueden enlazarse entre sí para formar una molécula.

### 7.4.2. Enlaces dobles y triples en moléculas diatómicas

Las moléculas del tipo $A_n$, donde los electrones de valencia del átomo $A$ se encuentran en los orbitales *s* y *p*, se caracterizan porque pueden formar enlaces dobles y triples, respectivamente, en dependencia de los electrones desapareados correspondientes a los átomos individuales. El enlace doble se produce cuando en la capa de valencia del átomo A presenta la distribución electrónica:

$$A: \underset{s}{\uparrow\downarrow} \quad \underset{p_x p_y p_z}{\uparrow\downarrow \; \downarrow \quad \downarrow}$$

tal y como ocurre en el átomo de oxígeno. Para la representación del doble enlace se va a considerar la hibridación *sp*2, donde los orbitales híbridos se forman por la combinación de 1 orbital *s* y 2 orbitales *p*, de tal manera que los 6 electrones

de valencia de cada átomo se distribuyen entre 3 orbitales $sp^2$ y un orbital $px$, que se orienta de forma perpendicular al segmento que une los átomos A en la molécula. La distribución se establece:

$$A: \begin{matrix} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \downarrow & \downarrow \\ l-sp_2 & & & p_x \end{matrix}$$

En la molécula $A_2$ los orbitales híbridos $sp^2$ (l) correspondientes a cada uno de los átomos se enlazan para formar un enlace $\sigma$, mientras que los orbitales $p_x$ ($p$) se combinan para formar un orbital $\pi$ perpendicular al primero, de acuerdo con la siguiente ilustración:

$$\begin{matrix} A_a: \begin{matrix} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \downarrow & \downarrow \\ l-sp_2 & & & p_x \end{matrix} \\ A_b: \begin{matrix} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \downarrow & \downarrow \\ l-sp_2 & & & p_x \end{matrix} \end{matrix}$$

donde los orbitales atómicos considerados son:

$$[\phi] = \begin{bmatrix} \phi_{s,a} \\ \phi_{s,b} \\ \phi_{p,a} \\ \phi_{p,b} \end{bmatrix} \qquad (7.4.2.1.)$$

donde se tendrán 4 electrones que deben distribuirse en los 4 orbitales moleculares, 2 enlaces $\sigma$ y $\pi$ enlazantes y 2 enlaces $\sigma^*$ y $\pi^*$ antienlazantes que deben formarse. Considerando que los orbitales atómicos son ortonormales se obtiene la matriz secular:

$$[\Theta] = \begin{bmatrix} \alpha_{s,a} & \beta_\sigma & 0 & 0 \\ \beta_\sigma & \alpha_{s,b} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{p,a} & \beta_\pi \\ 0 & 0 & \beta_\pi & \alpha_{p,b} \end{bmatrix} \qquad (7.4.2.2.)$$

donde $\alpha_{s,i}$ es la energía del orbital atómico híbrido $sp_2$, $\alpha_{p,i}$ la energía del orbital atómico $p$, $\beta_\sigma$ es la energía del enlace entre los orbitales híbridos $sp^2$ asociada al enlace $\sigma$ y $\beta_\pi$ es la energía de enlace de los dos orbitales atómicos p asociada al enlace $\pi$.

A partir de los valores y vectores propios de la matriz $[\Theta]$ se obtienen los orbitales moleculares y los valores de energía correspondientes:

$$\varepsilon_\sigma = \frac{1}{2}\left(\alpha_{s,a} + \alpha_{s,b} - \sqrt{\Delta}\right) : \left[\lambda_1\right] = \left[\frac{\alpha_{s,b} - \alpha_{s,a} - \sqrt{\Delta}}{2\beta_\sigma} \quad 1 \quad 0 \quad 0\right] \tag{7.4.2.3.}$$

$$\psi_\sigma = \phi_{s,b} + \frac{\left(\alpha_{s,b} - \alpha_{s,a} - \sqrt{\Delta}\right)}{2\beta_\sigma}\phi_{s,a} \ : \ \text{enlazante} \tag{7.4.2.4.}$$

$$\varepsilon_{\sigma^*} = \frac{1}{2}\left(\alpha_{s,a} + \alpha_{s,b} + \sqrt{\Delta}\right) : \left[\lambda_2\right] = \left[-\frac{\alpha_{s,b} - \alpha_{s,a} - \sqrt{\Delta}}{2\beta_\sigma} \quad 1 \quad 0 \quad 0\right] \tag{7.4.2.5.}$$

$$\psi_{\sigma^*} = \phi_{s,b} - \frac{\left(\alpha_{s,b} - \alpha_{s,a} - \sqrt{\Delta}\right)}{2\beta_\sigma}\phi_{s,a} \ : \ \text{anti enlazante} \tag{7.4.2.6.}$$

$$\varepsilon_\pi = \beta_\pi + \alpha_{p,a} \ : \ \left[\lambda_3\right] = \left[0 \quad 0 \quad 1 \quad 1\right] \tag{7.4.2.7.}$$

$$\psi_\pi = \phi_{p,a} + \phi_{p,b} \ : \ \text{enlazante} \tag{7.4.2.8.}$$

$$\varepsilon_{\pi^*} = \alpha_{p,a} - \beta_\pi \ : \ \left[\lambda_4\right] = \left[0 \quad 0 \quad -1 \quad 1\right] \tag{7.4.2.9.}$$

$$\psi_{\pi^*} = \phi_{p,b} - \phi_{p,a} \ : \ \text{anti enlazante} \tag{7.4.2.10.}$$

$$\Delta = 4\beta_\sigma^2 + \left(\alpha_{s,a} - \alpha_{s,b}\right)^2 \tag{7.4.2.11.}$$

Comparando las energías de los orbitales moleculares obtenidos:

$$\begin{gathered}\varepsilon_\sigma < \varepsilon_\pi < \varepsilon_{\pi^*} < \varepsilon_{\sigma^*} \\ \frac{1}{2}\left(\alpha_{s,a} + \alpha_{s,b} - \sqrt{\Delta}\right) < \beta_\pi + \alpha_{p,a} < \alpha_{p,a} - \beta_\pi < \frac{1}{2}\left(\alpha_{s,a} + \alpha_{s,b} + \sqrt{\Delta}\right)\end{gathered} \tag{7.4.2.12.}$$

por lo tanto, la distribución de electrones en la molécula es:

$$\psi_\sigma^2 \psi_\pi^2$$

donde la energía de enlace está dada por:

$$\begin{aligned}\Delta E &= 2\varepsilon_\sigma + 2\varepsilon_\pi - \left(\alpha_{s,a} + \alpha_{s,b} + \alpha_{p,a} + \alpha_{p,b}\right) \\ &= \left(\alpha_{s,a} + \alpha_{s,b} - \sqrt{\Delta}\right) + 2\left(\beta_\pi + \alpha_{p,a}\right) - \left(\alpha_{s,a} + \alpha_{s,b} + \alpha_{p,a} + \alpha_{p,b}\right) \\ &= 2\beta_\pi - \sqrt{\Delta} + \alpha_{p,a} - \alpha_{p,b} = 2\beta_\pi - \sqrt{\Delta} < 0\end{aligned} \tag{7.4.2.13.}$$

El enlace triple se produce cuando en la capa de valencia del átomo *A* presenta la distribución electrónica:

$$A: \underset{s}{\uparrow\downarrow} \quad \underset{p_x p_y p_z}{\uparrow\downarrow \ \uparrow \ \uparrow}$$

existiendo tres electrones desapareados (por ejemplo, el átomo de nitrógeno). La formación del triple enlace se puede representar a través de la formación de dos enlaces híbridos *sp*:

$$A_a: \underset{l-sp}{\uparrow\downarrow} \quad \underset{p_x}{\uparrow} \quad \underset{p_z}{\uparrow}$$
$$A_a: \underset{l-sp}{\uparrow\downarrow} \quad \underset{p_x}{\downarrow} \quad \underset{p_y}{\downarrow}$$

Los dos orbitales sp correspondientes a cada uno de los átomos se combinan para formar un enlace $\sigma$, mientras que los orbitales atómicos $p_x$ y $p_y$ se enlazan para formar dos enlaces $\pi$ perpendiculares entre sí. La matriz secular $[\Theta]$ se escribe entonces:

$$[\Theta] = \begin{bmatrix} \alpha_{s,a} & \beta_{\sigma} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta_{\sigma} & \alpha_{s,b} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{p_x,a} & \beta_{\pi_x} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_{\pi_x} & \alpha_{p_x,b} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_{p_y,a} & \beta_{\pi_y} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_{\pi_y} & \alpha_{p_y,b} \end{bmatrix} \tag{7.4.2.14.}$$

donde el vector correspondiente a los orbitales atómicos está dado por:

$$[\phi] = \begin{bmatrix} \phi_{s,a} \\ \phi_{s,b} \\ \phi_{p_x,a} \\ \phi_{p_x,b} \\ \phi_{p_y,a} \\ \phi_{p_y,b} \end{bmatrix} \tag{7.4.2.15.}$$

Debiendo producirse la formación de 6 orbitales moleculares, de 1 enlace $\sigma$ y dos enlaces $\pi$ enlazantes y 1 enlace $\sigma^*$ y dos enlaces $\pi^*$ anti enlazantes. Estos orbitales

moleculares y los correspondientes valores de energía se determinan a partir de los vectores y los valores propios, respectivamente, de la matriz $[\Theta]$:

$$\varepsilon_\sigma = \frac{1}{2}\left(\alpha_{s,a} + \alpha_{s,b} - \sqrt{\Delta_\sigma}\right) : \lambda_\sigma = \frac{\alpha_{s,a} - \alpha_{s,b} - \sqrt{\Delta_\sigma}}{2\beta_\sigma} \tag{7.4.2.16.}$$

$$\psi_\sigma = \phi_{s,b} + \lambda_\sigma \phi_{s,a} \ : \ \text{enlazante}$$

$$\varepsilon_{\sigma^*} = \frac{1}{2}\sqrt{\Delta_\sigma} + \frac{1}{2}\alpha_{s,a} + \frac{1}{2}\alpha_{s,b} \ : \ \lambda_{\sigma^*} = \frac{1}{2\beta_\sigma}\left(\sqrt{\Delta_\sigma} + \alpha_{s,a} - \alpha_{s,b}\right) \tag{7.4.2.17.}$$

$$\psi_{\sigma^*} = \phi_{s,b} + \lambda_{\sigma^*}\phi_{s,a} \ : \ \text{anti enlazante}$$

$$\Delta_\sigma = 4\beta_\sigma^2 + \alpha_{s,a}^2 - 2\alpha_{s,a}\alpha_{s,b} + \alpha_{s,b}^2 \tag{7.4.2.18.}$$

$$\varepsilon_{\pi_x} = \frac{1}{2}\left(\alpha_{p_x,a} + \alpha_{p_x,b} - \sqrt{\Delta_x}\right) : \lambda_{\pi_x} = \frac{\left(\alpha_{p_x,a} - \alpha_{p_x,b} - \sqrt{\Delta_x}\right)}{2\beta_{P_x}} \tag{7.4.2.19.}$$

$$\psi_{\pi_x} = \phi_{p_x,b} + \lambda_\pi \phi_{p_x,a} \ : \ \text{enlazante}$$

$$\varepsilon_{\pi_x^*} = \frac{1}{2}\left(\alpha_{p_x,a} + \alpha_{p_x,b} + \sqrt{\Delta_x}\right) : \lambda_{\pi_x^*} = -\frac{\left(\alpha_{p_x,a} - \alpha_{p_x,b} - \sqrt{\Delta_x}\right)}{2\beta_{P_x}} \tag{7.4.2.20.}$$

$$\psi_{\pi_x^*} = \phi_{p_x,b} + \lambda_{\pi^*}\phi_{p_x,a} \ : \ \text{anti enlazante}$$

$$\Delta_x = 4\beta_{P_x}^2 + \alpha_{p_x,a}^2 - 2\alpha_{p_x,a}\alpha_{p_x,b} + \alpha_{p_x,b}^2 \tag{7.4.2.21.}$$

$$\varepsilon_{\pi_y} = \frac{1}{2}\left(\alpha_{p_y,a} + \alpha_{p_y,b} - \sqrt{\Delta_y}\right) : \lambda_{\pi_y} = \frac{\left(\alpha_{p_y,a} - \alpha_{p_y,b} - \sqrt{\Delta_y}\right)}{2\beta_{P_y}} \tag{7.4.2.22.}$$

$$\psi_{\pi_y} = \phi_{p_y,b} + \lambda_{\pi_y}\phi_{p_y,a} \ : \ \text{enlazante}$$

$$\varepsilon_{\pi_y^*} = \frac{1}{2}\left(\alpha_{p_y,a} + \alpha_{p_y,b} + \sqrt{\Delta_y}\right) : \lambda_{\pi_y^*} = -\frac{\left(\alpha_{p_y,a} - \alpha_{p_y,b} - \sqrt{\Delta_y}\right)}{2\beta_{P_y}} \tag{7.4.2.23.}$$

$$\psi_{\pi_y^*} = \phi_{p_y,b} + \lambda_{\pi_y^*}\phi_{p_y,a} \ : \ \text{anti enlazante}$$

$$\Delta_y = 4\beta_{P_y}^2 + \alpha_{p_y,a}^2 - 2\alpha_{p_y,a}\alpha_{p_y,b} + \alpha_{p_y,b}^2 \tag{7.4.2.24.}$$

La distribución de los 6 electrones en los orbitales moleculares se determina como:

$$\psi_\sigma^2 \psi_{\pi_x}^2 \psi_{\pi_y}^2$$

donde la energía del triple enlace se estima:

$$\begin{aligned} \Delta E &= 2\varepsilon_\sigma + 2\varepsilon_{\pi_x} + \varepsilon_{\pi_y} - T_r[\phi] \\ &= -\sqrt{\Delta_x} - \sqrt{\Delta_y} - \sqrt{\Delta_\sigma} < 0 \end{aligned} \tag{7.4.2.25}$$

donde $T_r[\phi]$ representa la traza de la matriz $[\phi]$.

Los electrones en los enlaces moleculares tipo $\pi$ se encuentran deslocalizados en la molécula. La deslocalización electrónica, en física y en química, es el fenómeno que se produce cuando uno o varios electrones que no están asociados a un solo átomo o enlace covalente pueden distribuirse o moverse entre varios centros (por ejemplo, átomos en una molécula, iones o metales). El término deslocalización es general y puede tener significados ligeramente diferentes en distintos campos. En química orgánica, el término deslocalización está asociado a la resonancia en sistemas conjugados y aromáticos. En física del estado sólido, el término se refiere a los electrones libres que facilitan la conductividad eléctrica.

De acuerdo con la mecánica cuántica, todos los electrones de un sistema son equivalentes e indistinguibles, y carecen de trayectoria, de forma que no es estrictamente correcto decir que en una molécula hay $N$ pares de electrones localizados y $m$ electrones itinerantes o deslocalizados. Sin embargo, el concepto de deslocalización electrónica es muy útil para describir y racionalizar cierto tipo de sistemas, tales como las estructuras electrónicas de las sustancias sólidas, como se verá más adelante. Las estructuras metálicas consisten en cationes alineados en un "mar" de electrones deslocalizados. Esto significa que los electrones se mueven libremente a través de toda la estructura, dando lugar a propiedades como la conductividad.

En el diamante, los cuatro electrones de la capa de valencia de cada átomo de carbono están localizados entre los átomos en un enlace covalente. El movimiento de los electrones es restringido y por lo tanto el diamante no conduce la electricidad. Sin embargo, en el grafito, cada átomo de carbono utiliza únicamente tres de sus cuatro electrones de valencia para enlazarse de manera covalente con otros tres carbonos que se encuentran sobre el plano. Cada átomo de carbono contribuye con un electrón para dar lugar a un sistema de deslocalización que es también parte del enlace químico. Los electrones deslocalizados se pueden mover a través de todo el plano, por lo que el grafito sí conduce la electricidad a través del plano formado por los átomos de carbono, pero no conduce en dirección perpendicular al plano.

## 7.5. Orbitales moleculares en sólidos cristalinos

Los métodos anteriormente discutidos para obtener los orbitales moleculares en las moléculas pueden también ser empleados para obtener los orbitales que describen la distribución electrónica en sustancias sólidas cristalinas.

Los sólidos presentan una estructura molecular organizada, donde la estructura más pequeña que describe la disposición de los núcleos se denomina celda unitaria, de tal manera que la estructura cristalina puede ser representada como una repetición periódica de esta celda unitaria (Figura 7.5.1). Esta repetición

periódica de la celda elemental o celda unitaria le confiere propiedades de simetría de traslación a la estructura molecular del cristal.

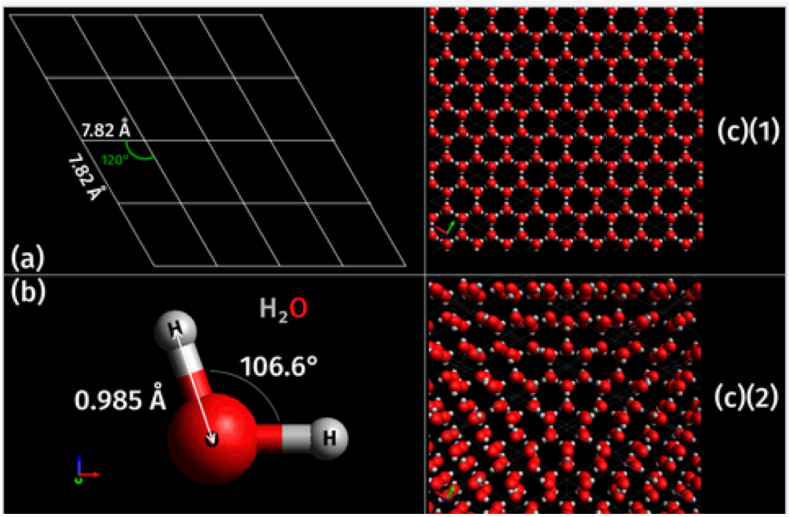



Figura 7.5.1. Visualización de la estructura molecular de un sólido cristalino, la cual se expresa a través de una repetición periódica de una celda unitaria
Fuente: elaboración propia.

### 7.5.1. Teoría de bandas

La teoría de bandas está basada en la mecánica cuántica y procede de la teoría de los orbitales moleculares (TOM). Se considera el enlace metálico como un caso extremo del enlace covalente, en el que los electrones de valencia son compartidos de forma conjunta y simultánea por todos los cationes. Desaparecen los orbitales atómicos y se forman orbitales moleculares con energías muy parecidas, tan próximas entre ellas que todos en conjunto ocupan lo que se denomina una "banda de energía".

Aunque los electrones van llenando los orbitales moleculares en orden creciente de energía, estas son tan próximas que pueden ocupar cualquier posición dentro de la banda. La banda ocupada por los orbitales moleculares con los electrones de valencia se llama de valencia, mientras que la banda formada por los orbitales moleculares vacíos se llama de conducción. A veces, ambas bandas se solapan energéticamente hablando. Este modelo explica bastante bien el comportamiento eléctrico no solo de las sustancias conductoras, sino también de las semiconductoras y las aislantes.

En los metales, sustancias conductoras, la banda de valencia se solapa energéticamente con la banda de conducción que está vacía, disponiendo de orbitales moleculares vacíos que pueden ocupar con un mínimo aporte de energía, es decir, que los electrones están casi libres pudiendo conducir la corriente eléctrica. En los semiconductores y en los aislantes, la banda de valencia no se solapa con la de conducción. Hay una zona intermedia llamada banda prohibida. En los semiconductores, como el silicio (Si) o el germanio (Ge), la anchura de la banda prohibida no es muy grande y los electrones con suficiente energía cinética pueden pasar a la banda de conducción, por esa razón, los semiconductores conducen la electricidad mejor en caliente. Sin embargo, en los aislantes, la banda prohibida es tan ancha que ningún electrón puede saltarla. La banda de conducción está siempre vacía.

La idea central + en la descripción de la estructura electrónica de los sólidos metálicos es que los electrones de valencia de cada átomo se distribuyen a través de toda la estructura. Este concepto se expresa, de una manera más formal, haciendo una simple extensión de la TOM, en la que el sólido se trata como molécula infinitamente larga. Estos principios se aplican a la descripción de sólidos no metálicos como los iónicos o los moleculares.

El solapamiento de un gran número de orbitales atómicos conduce a un conjunto de orbitales moleculares que se encuentran muy próximos en energías y que forman virtualmente lo que se conoce como una banda. Estas se encuentran separadas entre sí mediante espacios energéticos a los que no les corresponde ningún orbital molecular. Los sólidos pueden clasificarse en tres grupos básicos de acuerdo con la capacidad de conducir la corriente eléctrica: aislantes, semiconductores y conductores. Para explicar estas propiedades a partir de la teoría de bandas, el modelo de cadena lineal debe ser extendido para considerar las tres dimensiones, donde las propiedades de los sólidos dependerán de la forma en que los electrones llenen las bandas disponibles.

Cuando la longitud de la celda unitaria es relativamente grande, las bandas de energía se estrechan y se centran en los niveles atómicos de energía del tipo *s* y *p*. Sin embargo, cuando el espaciamiento reduce las bandas electrónicas se ensanchan hasta que estas se solapan entre sí. A cierta distancia de equilibrio, las bandas electrónicas que se encuentran en los niveles 2 y *p* se solapan y se separan de los orbitales atómicos más internos que tienen una menor energía. En este contexto, el hecho de que un sólido sea un metal o un no metal depende de tres factores fundamentales:

1. La separación que exista entre las energías de los orbitales atómicos.
2. El tamaño de la celda unitaria que representa la mínima estructura del sólido.
3. El número de electrones que puede aportar cada átomo.

En un aislante, las bandas electrónicas están completamente llenas o vacías, existiendo una región prohibida con un tamaño apreciable que se encuentra entre el nivel ocupado de mayor energía (banda de valencia) y el nivel vacío de menor de energía (banda de conducción). No se produce el solapamiento entre las bandas, y por lo tanto la banda de valencia se encuentra completamente ocupada por electrones que no pueden pasar a una banda de conducción.

En los metales, la banda de valencia se encuentra parcialmente llena, y se solapa con la banda de conducción, de tal forma que los electrones se distribuyen sobre todo el metal en orbitales moleculares completamente deslocalizados. Los electrones se mueven de forma organizada bajo la acción de un campo eléctrico externo, donde la oposición a este movimiento se origina en el choque con los iones positivos que se encuentran en la estructura. Cuando se incrementa la temperatura se incrementan las vibraciones de las celdillas (distancia entre los núcleos), de manera que la conductividad eléctrica disminuye.

Los semiconductores tienen una banda prohibida de tamaño pequeño, y los electrones pueden pasar fácilmente a la banda de conducción cuando su energía se incrementa debido al incremento de la temperatura o la absorción de luz de frecuencia apropiada.

### 7.5.2. Modelo del electrón libre

En este modelo, el sólido cristalino se visualiza a nivel molecular formado por una red de cationes entre los cuales se encuentran electrones que son capaces de moverse libremente. Los electrones experimentan un potencial nulo y se encuentran confinados dentro del espacio ocupado por el sólido. Para el caso unidireccional, la ecuación de Schrödinger se escribe:

$$-\frac{h^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \qquad (7.5.2.1.)$$

la cual tiene como solución general:

$$\psi = C_1 \exp(kix) + C_2 \exp(-ikx) \;:\; k = \frac{\sqrt{2mE}}{h} \qquad (7.5.2.2.)$$

La función de onda electrónica debe ser capaz de describir la simetría de traslación en la estructura cristalina, por lo que es necesario introducir condiciones de contorno que tomen en cuenta este aspecto. En la traslación dentro de un sistema lineal no se puede establecer la equivalencia entre el movimiento a la derecha (+x) y el movimiento a la izquierda (-x), pero es posible establecer esta equivalencia visualizando el sistema lineal como cíclico con perímetro *L*, de tal manera que un punto *M* en el sistema lineal se caracteriza a través de un ángulo en el sistema cíclico:

$$\varphi_M = 2\frac{x}{L}\pi \;:\; \varphi_M = [-\pi, \pi] \tag{7.5.2.3.}$$

Las condiciones de contorno que representan la simetría de traslación se expresan de la forma:

$$\psi\left(\frac{L}{2}\right) = \psi\left(-\frac{L}{2}\right) \;:\; \psi'\left(-\frac{L}{2}\right) = -\psi'\left(\frac{L}{2}\right) \tag{7.5.2.4.}$$

Estas condiciones de contorno, conocidas como condiciones de Bohr-Von Karman, solo se satisfacen si

$$k\frac{L}{2} = n\pi \;:\; k = \frac{2n\pi}{L} \;:\; n = 0,1,2, \tag{7.5.2.5.}$$

de tal manera que cualquier combinación lineal de las funciones degeneradas:

$$\psi = \sin\left(\frac{kL}{2}\right) \tag{7.5.2.6.}$$

con energía:

$$E = \frac{(hk)^2}{2m} \;:\; k = \frac{2n\pi}{L} \tag{7.5.2.7.}$$

constituye una solución del problema. Para pasar del sistema cíclico al sistema lineal, se considera:

$$E = \frac{(hk)^2}{2m} \;:\; k = 0, \pm\frac{2\pi}{L}, \ldots, \pm\frac{2n\pi}{L} \tag{7.5.2.8.}$$

Ya que se desprecian las repulsiones entre los electrones, estos se van llenando desde los niveles más bajos de energía tomando en cuenta la cantidad permitida en cada estado base. Así, para el valor de *k* igual a cero se admiten dos electrones con espines antiparalelos, mientras que para *n* diferente de cero se admiten cuatro electrones, dos con espines antiparalelos del lado negativo de *k*, y dos con espines antiparalelos del lado positivo de *k*. El nivel de mayor energía que se encuentra ocupado por electrones a una temperatura de 0 K es el nivel de Fermi (Figura 7.5.2.1.).

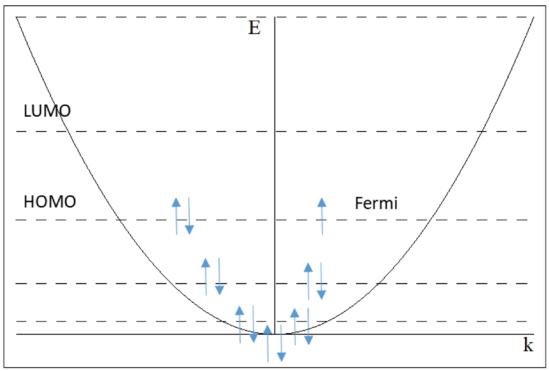



Figura 7.5.2.1. Distribución de los electrones en los diferentes niveles de energía de acuerdo con el modelo del electrón libre

Fuente: elaboración propia.

Ya que el sistema es muy grande, los valores adyacentes de k se encuentran muy cercanos, de tal manera que el espectro de energía es muy denso y exhibe un comportamiento prácticamente continuo. Esto da origen a la banda de energía, dentro de la cual se encuentra el nivel de Fermi que distingue las zonas ocupadas y no ocupadas por los electrones.

Para una temperatura *T*, la función que expresa la probabilidad de que los electrones se encuentren en un estado y tenga una energía *E* se describe a través de la distribución de Fermi-Dirac:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{\kappa_B T}\right)} \qquad (7.5.2.9.)$$

siendo $E_f$ la energía correspondiente al nivel de Fermi y $\kappa_B$ la constante de Boltzmann. En este caso, según se muestra en la Figura 7.5.2.2. a medida que aumenta la temperatura, se incrementa el número de electrones que se puede encontrar en el estado con energía *E* que es mayor que la de Fermi.

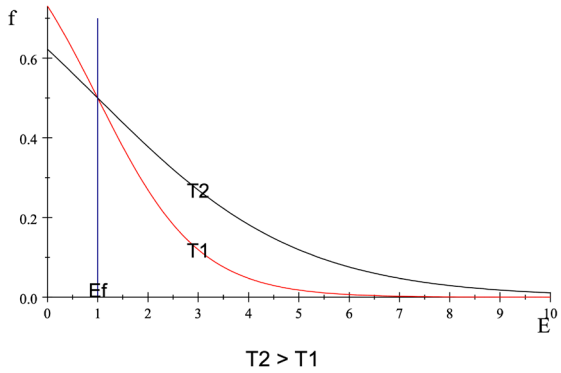



Figura 7.5.2.2. Comportamiento de la función de distribución de probabilidad asociada a los estados de energía que pueden ser ocupados por los electrones
Fuente: elaboración propia.

En principio, los electrones que se encuentran en un estado de energía mayor que el de Fermi pueden moverse bajo los efectos de un campo eléctrico con una aceleración que va disminuyendo con el tiempo debido al choque de los electrones con los cationes hasta que se alcanza un estado estacionario en el que todos los electrones se mueven a una velocidad constante. La distribución de electrones en los diferentes niveles de energía que se establece cuando se alcanza el estado estacionario se muestra en la Figura 7.5.2.3. La aplicación de un campo eléctrico lleva a una despoblación de estados por debajo del nivel de Fermi para los valores de k negativos, y una sobrepoblación de estados por encima del nivel de Fermi para los valores de k positivos.

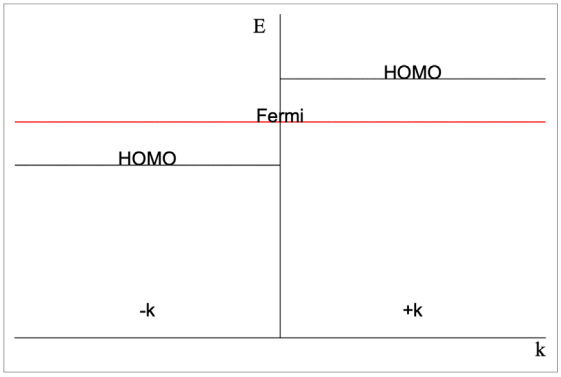



Figura 7.5.2.3. Distribución de electrones entre los niveles de energía en presencia de un campo eléctrico externo
Fuente: elaboración propia.

De acuerdo con este modelo, los cristales que son buenos conductores tienen una gran densidad de estados permitidos muy cercanos al nivel de Fermi. Cuando la temperatura se eleva existe una mayor vibración en la red de cationes (fonones) que incrementa los choques entre los electrones y los cationes, lo que ralentiza el movimiento de los electrones. Por esta razón, la conductividad disminuye con el incremento de la temperatura.

### 7.5.3. Orbitales de Bloch

El modelo del electrón libre permite comprender las propiedades de los sólidos cristalinos, pero es una representación bastante simplificada que tiene muchas limitaciones. Se trata de construir y analizar la estructura de banda de un cristal, que es un compuesto periódico, tomando en consideración su estructura cristalina particular. Específicamente, se describe el comportamiento electrónico con base en funciones de onda monoelectrónicas escritas como una combinación lineal de los orbitales atómicos de valencia de los diferentes átomos que componen el sistema.
Este método se basa en las siguientes consideraciones y principios:

1. Seleccionar los $N_o$ orbitales atómicos de valencia que se emplean para describir una celda unitaria. El cristal se visualiza como una estructura periódica compuesta por n celdas unitarias y $n.N_0$ orbitales atómicos que se denotan como $\phi_{j,m}$ donde $j = 1,..,N_0$ se refiere a los orbitales que describen una celda unitaria y $m = 1,..,n$ se refiere al número y posición de las celdas unitarias, como se muestra en la Figura 7.5.3.1.

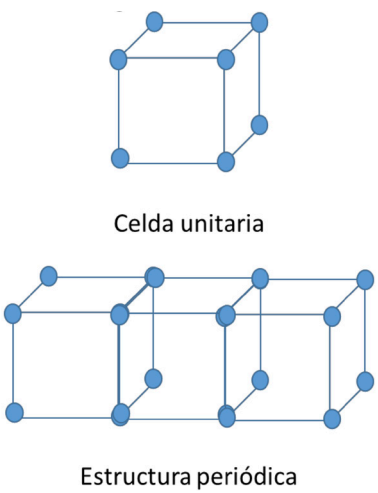



Figura 7.5.3.1. Celda unitaria y simetría traslacional en un sólido cristalino
Fuente: elaboración propia.

2. Se combinan $\phi_{j,m}$ orbitales que sean equivalentes por simetría de traslación para obtener los orbitales de Bloch $BO_j$ que se caracterizan por un número $k_a$.

3. Los orbitales del cristal $CO$ se obtienen a través de una combinación lineal de orbitales de Bloch, donde las funciones de onda y las energías correspondientes se obtienen a partir del determinante de la matriz asociada a la ecuación secular de la energía, de forma semejante a como en una molécula se obtienen los orbitales moleculares en una combinación lineal de los orbitales atómicos de valencia.

Para un sistema periódico visualizado en una dimensión (1D), se considera que este es generado por una celda unitaria de referencia M0 y un vector de traslación a, donde la celda Mm es la imagen de la celda M0 después de realizada una traslación m.a, siendo *a* el tamaño que caracteriza la celda unitaria. La longitud total del sistema es *n.a*, donde *n* se supone par y un número muy grande.

Ya que *n* es muy grande, se supone que la función de onda que describe el comportamiento de los electrones en este sistema periódico sea capaz de reflejar la simetría de traslación asociada a esta estructura. Como en el caso del modelo del electrón libre, la celda unitaria no es invariante a la simetría de traslación en un sistema lineal, siendo necesario aplicar las condiciones de contorno de Bohr y van Karman para resolver el problema, las cuales establecen una equivalencia entre el sistema lineal y un sistema cíclico. La traslación asociada con el vector ma para el sistema lineal es equivalente a una rotación $C_n^m$ en el sistema cíclico, y la equivalencia entre los puntos y $-\frac{L}{2}$ y $\frac{L}{2}$. En este sentido, la localización de la celda $M_m$ $\left(m=0,\pm1,\pm2,..,\pm1(n_1-1) : n_1=\frac{n}{2}\right)$ se indica a través del ángulo $\varphi_M=\frac{2\pi m}{n}$ que se encuentra en el intervalo $-\pi,\pi$.

La combinación de orbitales adaptados a la simetría de traslación se construye aplicando los principios de la teoría de grupos, haciendo uso del grupo puntual $C_n$, lo cual permite, sin perder generalidad, establecer las propiedades de la simetría traslacional de todos los sistemas periódicos independientemente de la naturaleza de la celda unitaria. En la Tabla 7.5.3.1. se presentan los caracteres correspondientes a este grupo de simetría.

Tabla 7.5.3.1. Caracteres y representaciones irreducibles del grupo rotacional

| $C_n$ | $E$ | $C_2$ | $C_n$ | $C_n^m$ | $C_n^{-n_1+1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Gamma_l : l=0,.,n_1$ | 1 | (-1)$^l$ | $\exp\left(-\frac{2\pi l}{n}i\right)$ | $\exp\left(-\frac{2\pi ml}{n}i\right)$ | $\exp\left(-\frac{2\pi(-n_1+1)l}{n}i\right)$ |
| $\Gamma_{\phi_j}=\sum_{l=-n_1+1}^{n_1}\Gamma_l$ | n | 0 | 0 | 0 | 0 |

Fuente: elaboración propia.

La combinación lineal de $\phi_j$ orbitales que forma una representación irreducible se determina como:

$$\psi_{j,l} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{m=-n_1+1}^{n_1} \exp\left(-\frac{2\pi m l}{n} i\right) \phi_{j,m} \ : \ l = 0,., n_1 \tag{7.5.3.1.}$$

La suma sobre *m* permite considerar todas las celdas unitarias, donde el orbital de cada celda se precede por un factor de fase que depende de la posición de la celda unitaria respecto a la celda unitaria de referencia. El próximo paso consiste en sustituir la posición de la celda por el vector de traslación $r_m = ma$ para poder obtener orbitales que se expresan como una combinación lineal de orbitales adaptados a la simetría de traslación, los que se conocen como orbitales de Bloch:

$$OB_j(k_a) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{m=-n_1+1}^{n_1} \exp(-k r_m i) \phi_{j,m} \tag{7.5.3.2.}$$

$$k = 0, \pm\frac{2\pi}{an}, \pm\frac{4\pi}{an}, .., \pm\frac{2(n_1-1)\pi}{an}, \pm\frac{\pi}{a} \tag{7.5.3.3.}$$

$$l = 1, \ldots, N_0 \tag{7.5.3.4.}$$

Los orbitales de Bloch pueden ser escritos en función de un parámetro no dimensional:

$$k_a = \frac{ak}{2\pi} = \frac{m}{n} \tag{7.5.3.5.}$$

Sustituyendo apropiadamente se obtiene:

$$OB_j(k_a) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{m=-n_1+1}^{n_1} \exp(-2\pi k_a m i) \phi_{j,m} \tag{7.5.3.6.}$$

donde:

$$k_a = 0, \pm\frac{1}{n}, \pm\frac{2}{n}, .., \pm\frac{(n_1-1)}{n}, \pm\frac{1}{2} \tag{7.5.3.7.}$$

El parámetro $k_a$, que aparece involucrado en la función exponencial que representa el factor de fase, plasma el vector de onda, que es el parámetro asociado a cada uno de los orbitales de Bloch. El intervalo $\left[-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right]$ que contiene los valores permitidos de $k_a$ se identifica con la zona Brillouin del sistema. Dos orbitales de Bloch que tienen

asociados diferentes valores de $k_a$ poseen diferentes propiedades de simetría, por lo que la interacción entre ellos es nula.

Por último, los orbitales del cristal se expresan con base en una combinación lineal de orbitales de Bloch que presentan la misma simetría de traslación:

$$CO_{k_a} = \sum_{j=1}^{N_0} c_j(k_a) BO_j(k_a) \tag{7.5.3.8.}$$

La ecuación de Schrödinger que describe el comportamiento del sistema es:

$$\mathbf{H} CO_{k_a} = E CO_{k_a} \tag{7.5.3.9.}$$

$$\mathbf{H}\left[\sum_{j=1}^{N_0} c_j(k_a) BO_j(k_a)\right] = E\left[\sum_{j=1}^{N_0} c_j(k_a) BO_j(k_a)\right] \tag{7.5.3.10.}$$

donde los orbitales moleculares del cristal y los valores de energía correspondientes se obtienen a partir de los vectores y valores propios de la matriz secular correspondiente, de forma semejante a como se obtienen los orbitales moleculares en las moléculas. Los elementos de esta matriz se definen a partir de las siguientes definiciones:

$$h_{jk} = \langle BO_j(k_a) \mathbf{H} BO_k(k_a) \rangle \tag{7.5.3.11.}$$

$$S_{jk} = \langle BO_j(k_a) / BO_k(k_a) \rangle \tag{7.5.3.12.}$$

### 7.5.4. Energía de los orbitales del cristal aplicando la aproximación de Huckel

En esta aproximación, cada celda unitaria se representa a través de un solo orbital atómico de valencia $\phi_m$ que corresponde al átomo central. En este caso:

$$CO_{k_a} = BO(k_a) \tag{7.5.4.1}$$

La energía de los orbitales cristalinos coincide con la energía de los orbitales de Bloch y está dada por:

$$E(k_a) = \frac{\langle BO(k_a) \mathbf{H} BO(k_a) \rangle}{\langle BO(k_a) / BO(k_a) \rangle} \tag{7.5.4.2.}$$

Si se toma en cuenta que:

$$\left\langle \phi_{m_0} / \phi_{m_1} \right\rangle = \delta_{m_0, m_1} \tag{7.5.4.3.}$$

$$\left\langle \phi_{m_0} \mathbf{H} \phi_{m_1} \right\rangle = \alpha \delta_{m_0, m_1} \tag{7.5.4.4.}$$

$$\left\langle \phi_{m_0} \mathbf{H} \phi_{m_0 \pm 1} \right\rangle = \beta \delta_{m_0 \pm 1} \tag{7.5.4.5.}$$

donde $\alpha$ es la energía del orbital atómico y $\beta$ la energía de enlace entre el átomo correspondiente a una celda unitaria y el átomo correspondiente a la celda unitaria adyacente, entonces la energía correspondiente a cada uno de los orbitales está dada por:

$$\varepsilon_k = \alpha + 2\beta \cos(2\pi k_a) \; : \; k_a = 0, \pm\frac{1}{n}, \pm\frac{2}{n}, .., \pm\frac{(n_1 - 1)}{n}, \pm\frac{1}{2} \tag{7.5.4.6.}$$

La energía del nivel más bajo (enlazante) está dada por:

$$\varepsilon_{\min, k_a = 0} = \lim_{N \to \infty} (\alpha + 2\beta \cos(0)) = \alpha + 2\beta \tag{7.5.4.7.}$$

y la del nivel de energía más alto:

$$\varepsilon_{\max, k_a = \pm\frac{1}{2}} = \lim_{N \to \infty} (\alpha + 2\beta \cos(\pi)) = \alpha - 2\beta \tag{7.5.4.8.}$$

La diferencia de energía entre dos niveles de energía contiguos está dada por:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{k+1} - \varepsilon_k &= \alpha + 2\beta \cos\left(2\pi \frac{q+1}{n}\right) - \left(\alpha + 2\beta \cos\left(2\pi \frac{q}{n}\right)\right) \\ &= 2\beta \cos \frac{(2\pi + 2\pi q)}{n} - 2\beta \cos 2\frac{\pi}{n} q \end{aligned} \tag{7.5.4.9.}$$

Cuando $n \to \infty$ se obtiene:

$$\lim_{n \to \infty} (\varepsilon_{k+1} - \varepsilon_k) = 0 \tag{7.5.4.10.}$$

Así, $k_a$ puede ser considerada como una variable continua. Si se establece esta consideración se llega a la estructura de bandas, donde:

$[\alpha + 2\beta; \alpha]$ : banda con energía enlazante

$[\alpha - 2\beta; \alpha]$ : banda con energía anti enlazante

Las bandas enlazantes y antienlazantes están separadas por el nivel de Fermi $\alpha$ que representa el nivel más alto de energía que es ocupado por los electrones. El intervalo de valores de ka $\left[-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right]$ se conoce como la zona de Brillouin (ver Figura 7.5.4.1.).

La densidad de los niveles de energía o densidad de estados $N(\varepsilon)$ es una función que da el número de niveles o estados dentro de un intervalo infinitesimal de energía, y cuantitativamente se define como:

$$N(\varepsilon)=\left(\frac{d\varepsilon_k}{dk_a}\right)^{-1} \qquad (7.5.4.11.)$$

de tal forma que:

$$N(\varepsilon)=-\frac{1}{4\pi\beta\sin 2\pi k_a} \qquad (7.5.4.12.)$$

Sustituyendo apropiadamente se obtiene:

$$N(\varepsilon)=-\frac{1}{2\pi\beta\sqrt{\left(4-\frac{(\alpha-\varepsilon)^2}{\beta^2}\right)}} \qquad (7.5.4.13.)$$

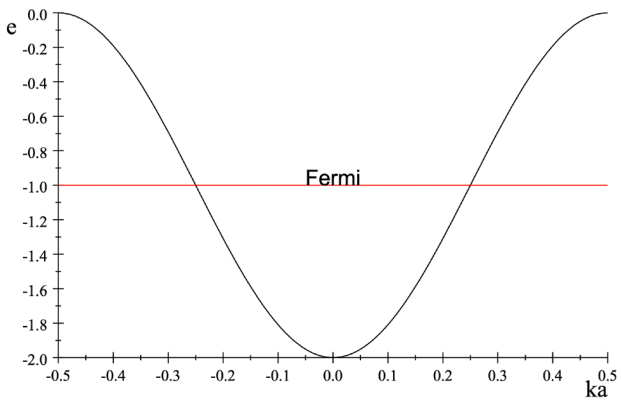



Figura 7.5.4.1. Comportamiento de la energía respecto al factor de fase en una zona de Brillouin para un sistema en el cual las interacciones entre los fonones y electrones puede considerarse despreciable

Fuente: elaboración propia.

En el cristal, el potencial periódico de los núcleos causa una perturbación en los niveles de energía, desaparece la degeneración de los estados correspondientes

al nivel $\pm\frac{\pi}{a}$ en la presencia de un *gap* o zona prohibida que se manifiesta en la presencia de discontinuidades en el espectro de energía. Esta perturbación se debe a la interacción entre los electrones y los núcleos que forman la red cristalina, que a su vez presentan vibraciones cuánticas *fonones*. El efecto de los núcleos sobre la distribución electrónica en los cristales también suele denominarse interacción electrón-fonón. Estas interacciones, así como las propiedades de los orbitales atómicos de valencia y los electrones disponibles, determinan en última instancia las propiedades conductoras de los metales.

Para los valores de $\kappa$ en los cuales la longitud de onda es igual a $\lambda a$, se presentan discontinuidades, de tal forma que los espacios entre estas discontinuidades también forman diferentes zonas de Brillouin (Figura 7.5.4.2.). En la siguiente figura se muestra la zona de Brillouin y los correspondientes valores de energía, así como el nivel de Fermi y el correspondiente comportamiento de la densidad de estados. La diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LOMU se denomina la zona prohibida. Mientras menor es el intervalo de energía involucrado en esta zona es posible que los electrones pasen a la zona de mayor energía.

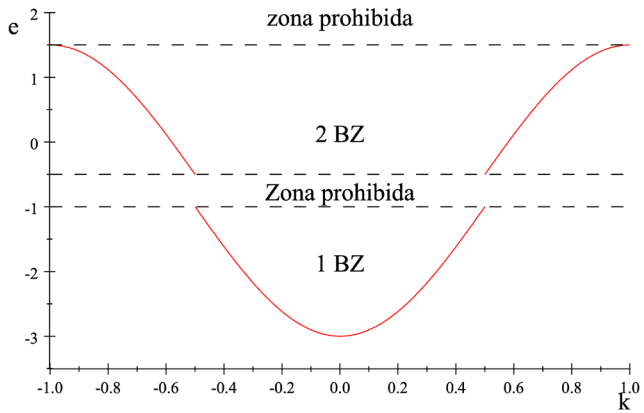



Figura 7.5.4.2. Comportamiento de las diferentes zonas de Brillouin, donde el nivel de Fermi se encuentra situado en el interior de la zona prohibida en un sistema en el cual las interacciones entre los electrones y los fonones son importantes

Fuente: elaboración propia.

## 7.6. Interacciones de Van der Waals

Las fuerzas de Van der Waals son relativamente débiles comparadas con los enlaces químicos normales, pero desempeñan un papel fundamental en campos tan diversos como química supramolecular, biología estructural, ciencia de polímeros, nanotecnología, ciencia de superficies y física de la materia condensada. Las fuerzas

de Van der Waals definen el carácter químico de muchos compuestos orgánicos. También definen la solubilidad de los alcoholes inferiores. Las propiedades del grupo polar hidroxilo dominan a las débiles fuerzas intermoleculares de Van der Waals. En los alcoholes superiores, las propiedades del radical alquílico apolar (R) dominan y definen la solubilidad. Las fuerzas de Van der Waals crecen con la longitud de la parte no polar de la sustancia.

Las fuerzas de Van der Waals incluyen atracciones entre átomos, moléculas y superficies. Difieren del enlace covalente y del enlace iónico en que están causados por correlaciones en las polarizaciones fluctuantes de partículas cercanas (una consecuencia de la dinámica cuántica). Las fuerzas intermoleculares tienen cuatro contribuciones importantes. En general, un potencial intermolecular tiene un componente repulsivo que evita el colapso de las moléculas, debido a que al acercarse las entidades unas a otras las repulsiones dominan.

Las moléculas formadas por átomos de diferente naturaleza tienen asociado un momento dipolar, el cual se relaciona con la asimetría de la carga eléctrica en el enlace químico. El momento dipolar para una molécula diatómica se expresa como el producto de la longitud del enlace r y el valor de las cargas iguales y opuestas en el enlace químico, que como se expresan a través de la relación:

$$q_1 = \frac{\lambda_1^2 - 1}{\lambda_1^2 + 2S\lambda_1 + 1} \; : \; \lambda_1 = \frac{\beta - S\varepsilon_1}{\alpha_1 - \varepsilon_1} \; : \; q_2 = -q_1 \qquad (7.6.1.)$$

donde el valor de q expresa el grado de compartición de la carga en un enlace covalente, y en última instancia está determinada por las diferencias de electronegatividad de los átomos que forman la molécula. Para este caso, el momento dipolar estará expresado como:

$$\mu = q.r \qquad (7.6.2.)$$

En el caso de moléculas poliatómicas formadas por varios átomos, el momento dipolar se expresa a través de una suma vectorial, que en determinados casos puede dar como resultado un momento dipolar igual a cero (moléculas no polares), dependiendo de la geometría de la molécula en cuestión. Las moléculas complejas pueden exhibir un comportamiento anfipático (amifílico), exhibiendo partes de esta con un carácter polar, mientras que otras tienen un carácter no polar.

El enlace químico se establece entre átomos que se unen entre sí para formar una estructura de menor energía y más estable, donde los orbitales moleculares se expresan como una combinación lineal de los atómicos de valencia

de los átomos constituyentes. Cuando se distribuyen los electrones disponibles en los orbitales moleculares, debe cumplirse que el número de electrones sea mayor en los orbitales enlazantes que el número de electrones en los orbitales antienlazantes. Si este requerimiento no se cumple se establece una repulsión entre los electrones, conocida como repulsión de Pauli, que impide la formación del enlace.

La repulsión de Pauli, que se establece entre dos moléculas, decrece exponencialmente con la distancia, hasta que, cuando esta distancia alcanza un valor determinado, esta repulsión se contrarresta con interacciones de atracción que decrecen en el orden *R-n* y que se conocen como interacciones de Van der Waals. Estas son interacciones de largo alcance, que pueden ser descritas en términos de integrales $\beta$ que expresan el resultado de las pequeñas interacciones que se establecen entre estados ortogonales de diferentes simetrías y energías. En este contexto, para determinados casos relativamente sencillos los valores de estas integrales pueden ser obtenidos a través de conceptos electrostáticos clásicos. Desde el punto de vista teórico, estas interacciones pueden ser descritas haciendo uso de la teoría de la perturbación de Rayleigh Schrödinger (RS).

### 7.6.1. Teoría de la perturbación RS

En mecánica cuántica, la teoría perturbacional o de perturbaciones es un conjunto de esquemas aproximados para describir sistemas cuánticos complicados en términos de otros más sencillos. La idea es empezar con un sistema simple y gradualmente ir activando hamiltonianos "perturbativos", que representan pequeñas alteraciones al sistema. Si la alteración o perturbación no es demasiado grande, las diversas magnitudes físicas asociadas al sistema perturbado (por ejemplo, sus niveles de energía y sus estados propios) podrán ser generados de forma continua a partir de los del sistema sencillo. De esta forma, podemos estudiar el sistema complejo basándonos en el sencillo.

En particular, al estudiar las energías de un sistema físico, el método consiste en identificar dentro del hamiltoniano (perturbado) que parte de este corresponde a un problema con solución conocida (hamiltoniano no perturbado en caso de que su solución sea analítica) y considerar el resto como un potencial que modifica al anterior. Dicha identificación permite escribir a los autoestados del hamiltoniano perturbado como una combinación lineal de los autoestados del que está sin perturbar y a las autoenergías como las autoenergías del problema sin perturbar más términos correctivos.

Se tiene la ecuación de Schrödinger:

$$(\mathbf{H}_0 - E_0)\Psi_0 = 0 \qquad (7.6.1.1.)$$

de la cual se conoce el valor propio $E_0$ y la función propia $\Psi_0$ de forma exacta. La idea entonces es conocer la solución de este sistema si se produce una perturbación en el mismo que en última instancia causa un cambio en la función de onda y en la energía, siendo $\mathbf{H}_0$ el hamiltoniano del sistema sin perturbar. Para esto, se procede a una descomposición hermítica del hamiltoniano del sistema perturbado:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \delta\mathbf{H}_1 \qquad (7.6.1.2.)$$

donde $\delta$ se relaciona con el orden de la perturbación y $\mathbf{H}_1$ es la perturbación.

El valor y la función propia del hamiltoniano perturbado se expresan como un desarrollo en series de potencias de $\delta$, de tal manera que:

$$E^n = E_0 + \delta E_1 + \delta^2 E_2 + .. + \delta^n E_n \qquad (7.6.1.3.)$$

$$\Psi^n = \Psi_0 + \delta\Psi_1 + \delta^2\Psi_2 + .. + \delta^n\Psi_n \qquad (7.6.1.4.)$$

donde la potencia máxima n considerada en el desarrollo de potencias representa el orden de la corrección. Sustituyendo en la ES y separando en ecuaciones donde $\delta$ tiene la misma potencia se obtiene para una corrección de segundo orden:

$$\begin{aligned} \delta^0 &: (\mathbf{H}_0 - E_0)\Psi_0 = 0 \\ \delta^1 &: (\mathbf{H}_0 - E_0)\Psi_1 + (\mathbf{H}_1 - E_1)\Psi_0 = 0 \\ \delta^2 &: (\mathbf{H}_0 - E_0)\Psi_2 + (\mathbf{H}_1 - E_1)\Psi_1 - E_2\Psi_0 = 0 \end{aligned} \qquad (7.6.1.5.)$$

A partir de lo cual se obtienen las correcciones de energía correspondientes a cada uno de los órdenes:

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi_0 \mathbf{H}_0 \Psi_0 \rangle \\ E_1 &= \langle \Psi_0 \mathbf{H}_1 \Psi_0 \rangle \\ E_2 &= \langle \Psi_0 \mathbf{H}_1 - E_1 / \Psi_1 \rangle \end{aligned} \qquad (7.6.1.6.)$$

donde $E_0$ y $E_1$ son los valores promedios de los hamiltonianos $\mathbf{H}_0$ y $\mathbf{H}_1$ sobre $\Psi_0$ mientras que $E_2$ representan integrales de transición que relacionan las funciones de onda del estado base $\Psi_0$ y el estado excitado $\Psi_1$ a través de $\mathbf{H}_1$. La condición de ortogonalidad se expresa:

$$\langle \Psi_0 / \Psi_1 \rangle = 0 \qquad (7.6.1.7.)$$

La teoría de la perturbación RS se aplica para describir las interacciones entre dos moléculas *A* y *B* cuyo potencial intermolecular asociado a las interacciones de Coulomb entre todos los pares *i* y *j* de partículas cargadas (electrones + núcleos) es:

$$\mathbf{V} = \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \qquad (7.6.1.8.)$$

donde el subíndice *i* se refiere a las partículas de *A* y el subíndice *j* se refiere a las partículas de *B*. El campo estático de cada molécula se define como:

$$U^A = \langle A_0 \mathbf{V} A_0 \rangle \; : \; U^B = \langle B_0 \mathbf{V} B_0 \rangle \qquad (7.6.1.9.)$$

se establece la expresión para la energía electrostática clásica que ocurre entre la molécula no distorsionada y la distorsionada:

$$E^{ind,A} = -\sum_i \frac{|A_0 A_i / U^B|}{\varepsilon_i} \; : \; E^{ind,B} = -\sum_j \frac{|B_0 B_j / U^A|}{\varepsilon_j} \qquad (7.6.1.10.)$$

siendo $\varepsilon_i$ y $\varepsilon_j$ las energías de excitación correspondientes a los átomos A y B. La interacción de dispersión se determina entonces a través de la relación:

$$E_2^{disp} = -\sum_i \sum_j \frac{\langle A_i B_j / r_{ij}^{-1} / A_0 B_0 \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j} \qquad (7.6.1.11.)$$

La interacción de dispersión es un término puramente electrónico que se genera como resultado de las fluctuaciones de densidad de los electrones de las moléculas *A* y *B*, las cuales se encuentran acopladas a través de un término de repulsión electrónica. Esta interacción depende de la distancia $R^{-n}$ siendo *R* la distancia entre los centros de masa de las moléculas, así como de la orientación relativa entre estas.

### 7.6.2. Modelo de dos estados para interacciones de largo alcance

Este modelo considera dos estados, uno inicial $\Psi_0$ y uno excitado final $\Psi_1$ donde el estado resultante se escribe como una superposición lineal de ambos:

$$\Psi = C_0 \Psi_0 + C_1 \Psi_1 \qquad (7.6.2.1.)$$

De forma semejante a como se determinaron los orbitales moleculares, se obtiene la matriz:

$$[\Theta]=\begin{bmatrix} H_{0,0} & H_{0,1} \\ H_{0,1} & H_{1,1} \end{bmatrix} \tag{7.6.2.2.}$$

cuyos vectores y valores propios determinan la función de onda y la energía del sistema. En este caso:

$$E=\frac{1}{2}\left(H_{0,0}+H_{1,1}-\Delta\right):\ \Delta=\sqrt{\left(H_{0,0}-H_{1,1}\right)^2+4H_{0,1}^2} \tag{7.6.2.3.}$$

$$\Psi=\left(\frac{1}{2}\frac{H_{0,0}-H_{1,1}-\Delta}{H_{0,1}}\right)\Psi_0+\Psi_1 \tag{7.6.2.4.}$$

Expandiendo $\Delta$ en potencias de $H_{0,1}$:

$$\Delta\approx\left(H_{0,0}-H_{1,1}\right)+\frac{2H_{0,1}^2}{\left(H_{0,0}-H_{1,1}\right)} \tag{7.6.2.5.}$$

$$E=\frac{1}{2}\left(H_{0,0}+H_{1,1}+\left(\left(H_{0,0}-H_{1,1}\right)+\frac{2H_{0,1}^2}{\left(H_{0,0}-H_{1,1}\right)}\right)\right)=H_{0,0}-\frac{H_{0,1}^2}{H_{1,1}-H_{0,0}} \tag{7.6.2.6.}$$

La diferencia de energía entre el estado base y el excitado estará dada por:

$$\Delta E=E-E_0=-\frac{\beta^2}{\Delta\varepsilon} \tag{7.6.2.7.}$$

$$\beta^2=H_{0,1}^2\ :\ \Delta\varepsilon=H_{1,1}-H_{0,0}>0 \tag{7.6.2.8.}$$

donde $\beta$ representa la transición del base al excitado causada por una energía de excitación positiva $\Delta\varepsilon$. El parámetro $\beta$ se encuentra relacionado con el momento dipolar $\mu$ de la molécula y su polarizabilidad $\alpha$, donde este momento dipolar puede ser permanente o inducido. De forma general:

$$\beta=-\mu_i F \tag{7.6.2.9.}$$

donde $F$ es el campo externo (que puede estar generado por la interacción con otra molécula) y

$$\alpha_i=\frac{2\mu_i}{\varepsilon_i} \tag{7.6.2.10.}$$

donde $\mu_i$ es el momento dipolar asociado a la transición del estado base al excitado y $\varepsilon_i$ es la energía de excitación.

La polarización es un fenómeno isotrópico en los átomos, pero es anisótropo para las moléculas, ya que en estas últimas esta polarización depende de la orientación del campo externo y de la estructura y simetría molecular.

A grandes distancias del orden de R, que representa el intervalo de alcance de las fuerzas de Van der Waals, se establece una débil interacción entre las moléculas cuyo valor de energía más bajo estará dado por:

$$\Delta E = -\frac{\beta^2}{\Delta\varepsilon} \qquad (7.6.2.11.)$$

donde:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_i \text{ o } \varepsilon_j \qquad (7.6.2.12.)$$

si hay una inducción, es decir, una excitación única de A o B, respectivamente,

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_i + \varepsilon_j \qquad (7.6.2.13.)$$

si existe una dispersión, es decir, una excitación simultánea de ambas moléculas que se encuentran interaccionando entre sí.

### 7.6.3. Estimación de la energía de interacción de Van der Waals

Las propiedades químico-físicas de las sustancias, así como las interacciones que se establecen entre los objetos macroscópicos, se encuentran estrechamente relacionadas con las interacciones de Van der Waals. Estas fuerzas pueden ser descritas a través de los principios de la química cuántica, aunque en determinados casos se puede emplear con éxito el formalismo basado en la electrostática clásica. Las fuerzas de Van der Waals pueden ser divididas considerando diferentes tipos de interacciones que se pueden presentar, donde el efecto final se obtiene a través de la suma de todas estas interacciones. Entonces, el tipo de interacción depende del momento dipolar de las moléculas que interaccionan.

#### *Interacción de Coulomb monopolo-dipolo*

Se establece entre una molécula con momento dipolar permanente (dipolo) y un ión (monopolo), donde la energía potencial de interacción está dada por:

$$V_C = -\frac{Q^2\mu^2}{6(4\pi\varepsilon_0)^2\kappa_B T}\frac{1}{R^4} \qquad (7.6.3.1.)$$

siendo $Q$ la carga del ión, $\mu$ el momento dipolar de la molécula, $\varepsilon_0$ la permitividad dieléctrica del medio, $k_B$ la constante de Boltzman, $T$ la temperatura absoluta y $R$ la distancia entre el ión y la molécula.

### *Interacción de Keesom dipolo-dipolo*

Se establece entre dos moléculas con momento dipolar permanente (polares)

$$V_K = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\varepsilon_0)^2 \kappa_B T} \frac{1}{R^6} \qquad (7.6.3.2.)$$

### *Interacción de Debey (dipolo-dipolo inducido)*

Se establece entre una molécula polar o un ion y una molécula no polar, y se relaciona con la inducción de un momento dipolar en una molécula no polar debido a la interacción de la molécula no polar con la molécula polar.

Si la interacción ocurre entre un mono polo (ion) y una molécula no polar:

$$V_D = -\frac{Q^2 \alpha_i}{2(4\pi\varepsilon_0)^2} \frac{1}{R^4} \qquad (7.6.3.3.)$$

mientras que si la interacción ocurre entre una molécula polar y una molécula no polar:

$$V_D = -\frac{\mu^2 \alpha_i}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \frac{1}{R^6} \qquad (7.6.3.4.)$$

donde $\alpha_i$ es la polarizabilidad de la molécula no polar.

### *Interacciones de dispersión de London (dipolo inducido - dipolo inducido)*

Las energías de las interacciones de Coulomb, Keesom y Debey pueden ser determinadas a partir de los principios de la electrostática clásica, pero esto no sucede en el caso de las interacciones de dispersión de London, las cuales se refieren a las que ocurren entre las moléculas no polares. Estas interacciones solo pueden ser descritas mediante la aplicación de la teoría de la perturbación establecida en la química cuántica.

Estas interacciones permiten explicar las que se establecen entre las moléculas no polares, las cuales se encuentran estrechamente relacionadas con las ecuaciones de estado y los procesos de cambio de fase.

El potencial de interacción de London puede ser estimado a través de la relación:

$$V_L = -\frac{3}{2}\frac{\alpha_i \alpha_j}{(4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{\varepsilon_i \varepsilon_j}{\varepsilon_i + \varepsilon_j}\frac{1}{R^6} \qquad (7.6.3.5.)$$

donde $\varepsilon_i + \varepsilon_j$ representan las energías de ionización de las moléculas.

De forma general, las fuerzas de atracción de Van der Waals están determinadas por:

$$V_{vdw} = V_K + V_D + V_L \qquad (7.6.3.6.)$$

### 7.6.4. Potencial de Lennard-Jones

Un par de átomos o moléculas neutros están sujetos a dos fuerzas distintas en el límite de una gran separación y de una pequeña separación: una fuerza atractiva actúa a grandes distancias (fuerza de Van der Waals, o fuerza de dispersión) y una fuerza repulsiva actuando a pequeñas distancias (el resultado de la sobreposición de los orbitales electrónicos, conocido como la repulsión de Pauli). El potencial de Lennard-Jones (también conocido como el potencial L-J) es un modelo matemático sencillo para representar este comportamiento, el cual de forma general se escribe:

$$V_{LJ} = 4\varepsilon\left(\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^{6}} \qquad (7.6.4.1.)$$

Donde
r: distancia entre partículas (m o Å)
σ: parámetro de distancia (m o Å)
ε: parámetro de energía (J o eV)
$V_{LJ}$: Potencial de Lennard-Jones (J o eV)
A y B: son constantes que dependen de ε y σ

El potencial de Lennard-Jones es fundamental en el estudio de superficies sólidas debido a su capacidad para describir de manera efectiva las interacciones entre átomos o moléculas, tanto en la superficie como en sus proximidades. Este se utiliza ampliamente en simulaciones de dinámica molecular, permitiendo modelar la interacción entre partículas y facilitando el estudio de su comportamiento en superficies sólidas bajo diferentes condiciones.

Además, el potencial de Lennard-Jones es esencial para entender el proceso de adsorción, que es la forma en la que las moléculas se adhieren a las superficies sólidas. Esto es particularmente relevante en campos como: catálisis, corrosión y desarrollo de sensores, donde el conocimiento de las interacciones a nivel molecular es crucial. También juega un papel importante en el análisis de la estabilidad y la estructura de superficies sólidas. Al utilizar este potencial, es posible predecir cómo se reorganizan los átomos o moléculas en respuesta a defectos estructurales o a la introducción de impurezas.

Otra aplicación del potencial de Lennard-Jones es en el estudio de las interacciones entre partículas cercanas a la superficie, lo cual es relevante en la nanociencia y en el diseño de materiales con propiedades específicas. A pesar de su simplicidad, este modelo captura la esencia de las interacciones de Van der Waals y las repulsiones a cortas distancias, proporcionando una base sólida para comprender y predecir comportamientos complejos en superficies sólidas.

# Referencias


Adams, J. J. (2014). Asphaltene adsorption, a literature review. *Energy & Fuels: An American Chemical Society Journal*, *28*(5), 2831-2856. https://doi.org/10.1021/ef500282p

Anderson, R. B. (1946). Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller equation1. *Journal of the American Chemical Society*, *68*(4), 686-691.

Aveyard, R. y Haydon, D. A. (1973). *Cambridge texts in chemistry and biochemistry: An introduction to the principles of surface chemistry*. Cambridge University Press.

Baleanu, D., Guvenc, Z. B. y Tenreiro Machado, J. A. (2014). *New trends in nanotechnology and fractional calculus applications*. Springer.

Baleanu, D., Karaca, Y., Vázquez, L. y Macías-Díaz, J. E. (2023). Advanced fractional calculus, differential equations and neural networks: Analysis, modeling and numerical computations. *Physica Scripta*, *98*(11), 110201.

Barbero, G., Evangelista, L. R. y Lelidis, I. (2021). Effective adsorption energy and generalization of the Frumkin-Fowler-Guggenheim isotherm. *Journal of Molecular Liquids*, *327*, 114795. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114795

Bird, R. B. (2003). *Transport Phenomena: International edition* (2.ª ed.). John Wiley and Sons (WIE).

Butt, H.-J., Graf, K. y Kappl, M. (2023). *Physics and chemistry of interfaces* (4.ª ed.). Blackwell Verlag.

Butt, H.-J. y Kappl, M. (2018). *Surface and Interfacial Forces*. Wiley-VCH Verlag.

Cadenhead, D. A., Danielli, J. F. y Rosenberg, M. D. (2013). *Progress in Surface and Membrane Science*. Elsevier Science.

Christmann, K. (2013). *Introduction to surface physical chemistry (Vol. 1)*. Springer Science & Business Media.

Clay, C., Cummings, L. y Hodgson, A. (2007). Mixed water/OH structures on Pd (1 1 1). *Surface Science, 601*(2), 562-568.

Dagastine, R. R., Prieve, D. C. y White, L. R. (2002). Calculations of Van der Waals forces in 2-dimensionally anisotropic materials and its application to carbon black. *Journal of Colloid and Interface Science, 249*(1), 78-83. https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8239

Devaney, R. y Keen, L. (1989). *Chaos and fractals: The mathematics behind the computer graphics.* American Mathematical Society.

Dukhin, A. S. y Goetz, P. J. (2010). Fundamentals of interface and colloid science. En *Studies in Interface Science* (pp. 21-89). Elsevier.

Franz, S. (2004). Critical Phenomena in Natural Sciences: Chaos, Fractals, Self organization and Disorder: Concepts and Tools. *Journal of Physics A: Mathematical and General, 37*(40), 9604-9605.

Gao, L. y McCarthy, T. J. (2007). A commercially available perfectly hydrophobic material (thetaA/thetaR = 180 degrees/180 degrees). *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids, 23*(18), 9125-9127. https://doi.org/10.1021/la701097k

Garritz, A. (2014). Historia de la química cuántica. *Educación Química, 25*, 170-175. https://doi.org/10.1016/s0187-893x(14)70555-5

Gellings, P. J. (2020). *Handbook of solid-state electrochemistry.* CRC Press.

Gerdroodbar, A. E., Alihemmati, H., Safavi-Mirmahaleh, S. A., Golshan, M., Damircheli, R., Eliseeva, S. N. et al. (2023). A review on ion transport pathways and coordination chemistry between ions and electrolytes in energy storage devices. *Journal of Energy Storage, 74*, 109311.

Goodwin, J. W. (2004). *Colloids and interfaces with surfactants and polymers: An introduction*. John Wiley & Sons.

Hamaker, H. C. (1937). The London-Van der Waals attraction between spherical particles. *Physica, 4*(10), 1058-1072. https://doi.org/10.1016/s0031-8914(37)80203-7

Hermann, J., DiStasio Jr, R. A. y Tkatchenko, A. (2017). First-principles models for Van der Waals interactions in molecules and materials: Concepts, theory, and applications. *Chemical Reviews, 117*(6), 4714-4758. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00446

Hiemenz, P.C. y Rajagopalan, R. (2016). *Principles of Colloid and Surface Chemistry, Revised and Expanded* (3.ª ed.). CRC Press. https://doi.org/10.1201/9781315274287

Hopkins, A. J., McFearin, C. L. y Richmond, G. L. (2005). Investigations of the solid-aqueous interface with vibrational sum-frequency spectroscopy. *Current Opinion in Solid State and Materials Science, 9*(1-2), 19-27. https://doi.org/10.1016/j.cossms.2006.04.001

Hosseini-Dastgerdi, Z., Tabatabaei-Nejad, S. R., Sahraei, E. y Nowroozi, H. (2014). Morphology and Size Distribution Characterization of Precipitated Asphaltene from Live Oil During Pressure Depletion. *Journal of Dispersion Science and Technology, 36*(3), 363-368. https://doi.org/10.1080/01932691.2014.910668

Israelachvili, J. N. (2011). *Intermolecular and surface forces.* Elsevier eBooks. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-391927-4.10024-6

Joud, J.-C. y Barthes-Labrousse, M.-G. (2015). *Physical chemistry and acid-base properties of surfaces* (1.ª ed.). Standards Information Network.

Kolasinski, K. W. (2019). Surface Science: Foundations of catalysis and Nanoscience. *Focus on Catalysts, 2019*(12), 7. https://doi.org/10.1016/j.focat.2019.11.052

Kontogeorgis, G. M. y Kiil, S. (2016). *Introduction to Applied Colloid and Surface Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd. https://doi.org/10.1002/9781118881194

Magnasco, V. (2011). *Models for Bonding in Chemistry.* Ed. John Wiley & Sons, Ltd.

Majd, M. M., Kordzadeh-Kermani, V., Ghalandari, V., Askari, A. y Sillanpää, M. (2022). Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010-2020). *Science of The Total Environment, 812,* 151334. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151334

Ortiz del Toro, P. J. y Pérez, C. S. (2016). *Química cuántica.* Ed. Félix Varela.

Parsegian, V. A. (2005). *Van der Waals forces: a handbook for biologists, chemists, engineers, and physicists*. Cambridge University Press.

Pashley, R. M. y Karaman, M. E. (2021). *Applied colloid and surface chemistry*. John Wiley & Sons.

Peng, J., Guo, J., Ma, R. y Jiang, Y. (2022). Water-solid interfaces probed by high-resolution atomic force microscopy. *Surface Science Reports, 77*(1), 100549. https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2021.100549

Reichl, L. E. (2016). *A modern course in statistical physics*. Wiley-VCH Verlag.

Ross, S. y Morrison, I. D. (1988). *Colloidal Systems and Interfaces*. John Wiley & Sons.

Said, Z., Sundar, L. S., Tiwari, A. K., Ali, H. M., Sheikholeslami, M., Bellos, E. et al. (2021). Recent advances on the fundamental physical phenomena behind stability, dynamic motion, thermophysical properties, heat transport, applications, and challenges of nanofluids. *Physics Reports*, 946, 1-94. https://doi.org/10.1016/j.physrep.2021.07.002

Shi, P., Guan, W. y Hu, H. (2018). Dependence of dynamic electrokinetic-coupling-coefficient on the electric double layer thickness of fluid-filled porous formations. *Annals of Geophysics, 61*(3), SE340-SE340.

Tao, J. (2010). *Density functional theory of atoms, molecules, and solids*. VDM Verlag.

Tian, Y., Chen, Q., Yan, C., Deng, H. y He, Y. (2020). Classification of adsorption isotherm curves for shale based on pore structure. *Petrophysics, 61*(05), 417-433.

Wang, D. (2006). Colloid science. Principles, methods and applications. Edited by Terence Cosgrove. *Angewandte Chemie (International Ed. in English), 45*(16), 2498-2498. https://doi.org/10.1002/anie.200585362

Yang, Y. y Zhang, H. H. (2019). *Fractional calculus with its applications in engineering and technology.* Morgan & Claypool Publishers.

Zhou, Y. (2022). *Basic Theory of Fractional Differential Equations*. World Scientific. https://doi.org/10.1142/13289

**Algunas obras de los mismos autores:**

- Mecánica cuántica y termodinámica estadística para ingeniería
- Aplicaciones del cálculo fraccionario en la descripción de fenómenos físicos y químicos

Consulta estos títulos dentro del catálogo de Libros UAT del Consejo de Publicaciones en el siguiente enlace:

*https://libros.uat.edu.mx*

*https://publicaciones.uat.edu.mx*

**Equipo editorial**

Coordinación: Venancio Vanoye Eligio

Gestión y administración: Jessica Abigail Rodríguez Tinajero, María Teresa Maldonado Sada

Revisión y corrección de estilo: José Luis Énder Velarde García, Jorge Alberto Vázquez Herrera

Diseño y maquetación: Erika González Navarro, Wendy Castillo Cruz, Lorena E. Cortez Rodríguez

*Análisis de superficies sólidas: conceptos y aplicaciones* de Josué F. Pérez-Sánchez, Edgardo J. Suárez-Domínguez, Elena F. Izquierdo-Kulich, autores, publicado por la Universidad Autónoma de Tamaulipas y Editorial Fontamara en marzo de 2025. La revisión y diseño editorial correspondieron al Consejo de Publicaciones UAT.

editorial fontamara

VERDAD, BELLEZA, PROBIDAD

En este libro se presentan aspectos relacionados con la morfología y las propiedades de las superficies sólidas y de diferentes procesos en los cuales estas estructuras se encuentran involucradas. Está estructurado en siete capítulos. En el Capítulo 1 se exponen las características morfológicas de las superficies y partículas sólidas, y se explican las razones por las cuales el área superficial de los sólidos se determina experimentalmente mediante diferentes métodos que se exponen en el Capítulo 2 y nunca puede ser conocida con total exactitud. En el Capítulo 3 se proponen un conjunto de métodos que permiten describir el proceso de morfogénesis de las superficies con base en los formalismos de los métodos estocásticos y la geometría fractal, respectivamente. En los Capítulos 4 y 5 se describen los fenómenos de adsorción y quimisorción que eventualmente pueden ocurrir sobre las superficies sólidas; mientras que en el Capítulo 6 se describe como las propiedades de las superficies afectan la cinética de las reacciones heterogéneas del tipo gas sólido. Por último, en el Capítulo 7 se presentan las propiedades de moleculares de las superficies y cómo el estudio de las mismas se aborda desde el formalismo de la química cuántica. Los temas tratados en este libro son de amplia aplicación en el área de la ingeniería de procesos y la química, debido a la abundancia de procesos químicos en los cuales las propiedades de las superficies de los sólidos que participan en los mismos son determinantes sobre la eficiencia de estos procesos. Por otro lado, tiene aplicaciones prácticas en la arquitectura y la ingeniería civil, por el estudio de las superficies que constituyen casi todos los elementos que integran una construcción, y que pueden evaluarse con diversas metodologías aplicadas a partir de los mismos principios descritos en este capítulo.

ISBN UAT: 978-607-8888-69-6
ISBN Editorial Fontamara: 978-607-736-972-1

Consejo de Publicaciones

ISBN: 978 607 736 972 1