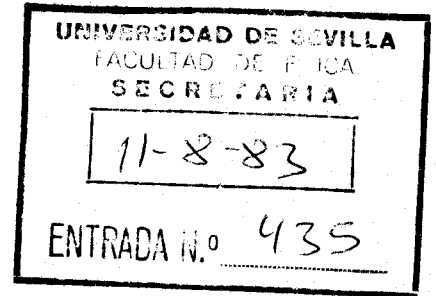


R. 428

T-3A

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE FISICA
DEPARTAMENTO DE TERMOLOGIA



MODELOS CINETICOS PARA LOS PROCESOS DE DESORCION. APLICACION A LA DESHIDROXILACION SUPERFICIAL DE LA ANATASA.

MEMORIA presentada para optar al Grado de Doctor en Ciencias Físicas por el Licenciado en Ciencias D. JOSE JUAN LUQUE PALOMO.

EL DIRECTOR

D. ANTONIO CORDOBA ZURITA,
Profesor Adjunto de Mecánica y Termología de la Facultad de Física de la Universidad de Sevilla.

EL CATEDRATICO PONENTE

D. MANUEL ZAMORA CARRANZA, Catedrático-Director del Departamento de Termología de la Facultad de Física de la Universidad de Sevilla.

Sevilla, 1983



Quiero hacer constar mi agradecimiento:

Al Dr. D. Manuel Zamora Carranza, por su estímulo en la realización de este trabajo.

Al Dr. D. Antonio Cordoba Zurita, por su apoyo y dedicación, y sin cuyos acertados consejos hubiera sido imposible la elaboración de esta tesis.

Al Dr. D. Guillermo Munuera Contreras, por la ayuda prestada, en particular en los aspectos químicos de este trabajo.

A todos los componentes del Centro de Cálculo de la Universidad de Sevilla, por su inestimable colaboración en la realización de estos cálculos.

A todos aquellos que en alguna medida han contribuido a que este trabajo se haya hecho realidad.

INDICE

I.- INTRODUCCION.....	1
II.- CINETICA DE LA DESORCION POR PAREJAS.....	12
- Métodos aproximados.....	20
Aproximación de cierre.....	20
Aproximación de Bethe.....	21
- Resultados y discusión.....	22
- Extensión al caso bidimensional.....	35
- Extensión al problema de varias especies..	37
III.- CINETICA DE LA DESORCIÓN DESDE UNA SUPERFICIE HETEROGENEA.....	39
- Influencia de la heterogeneidad en la velocidad de desorción.....	45
Red bidimensional.....	54
Distintas formas de heterogeneidad: distribuciones periódicas y en "parches".	55
Resultados y discusión.....	59
- Relajación al equilibrio de un sistema heterogeneo.....	65
Resultados y discusión.....	71
IV.- ESTUDIO DE LA DESHIDRATACION SUPERFICIAL DE LA VARIEDAD ANATASA DEL DIOXIDO DE TITANIO..	88
- Descripción de la superficie.....	88
- Superficie hidroxilada.....	94
- Proceso de deshidratación. Plano (111)....	96

- Valores de los parámetros.....	113
- Resultados y discusión.....	118
- Deshidratación del plano (001).....	144
V.- CONCLUSIONES.....	152
APENDICE A.....	157
APENDICE B.....	160
APENDICE C.....	163
BIBLIOGRAFIA.....	165

I.- INTRODUCCION.

Los procesos de adsorción de gases sobre superficies sólidas desempeñan un papel fundamental en catálisis heterogénea⁽¹⁻³⁾. Cuando los reactivos y los productos de la reacción constituyen una fase gaseosa y la función de catalizador es desempeñada por una superficie sólida, los reactivos han de ser adsorbidos sobre esta superficie, pueden disociarse, agruparse o difundirse en ella y, finalmente, los productos resultantes deben desorberse. Es evidente que el mecanismo detallado según ocurren cada una de estas etapas afecta de modo importante al proceso total. Pero existe además otro aspecto, previo al del desarrollo de la reacción química catalizada por la superficie, donde de nuevo el fenómeno de adsorción-desorción aparece como factor decisivo. En efecto, la naturaleza activa de la superficie como catalizador o soporte de catalizadores depende esencialmente de su preparación, que, en general, implica procedimientos químicos complejos. A menudo las superficies obtenidas aparecen "contaminadas" por especies no deseables para el posterior uso de aquellas y hay que intentar su eliminación. Esta eliminación es a veces relativamente sencilla, pero en ciertos casos es muy difícil, pudiendo algunas especies quedar adsorbidas en la superficie, incluso cuando se aplican temperaturas y vacíos elevados. Si la desorción de estas especies se llevara a cabo de manera uniforme y de forma total, se obtendría una superficie donde los átomos se dispondrían de modo regular, de acuerdo con la estructura del sólido subyacente y el plano de corte de la superficie. Sin embargo,

habitualmente el proceso de desorción tiene lugar de manera que se crean defectos en la regularidad de la superficie, dependiendo del modo en que ésta sea tratada y, además, si se invierten las condiciones de tratamiento, frecuentemente no se regeneran las condiciones iniciales. Esto es, las propiedades de la superficie dependen de su "historia". En la función ulterior de la superficie como catalizador o soporte de catalizadores los defectos en la regularidad superficial desempeñan un papel importante, ya que dichas irregularidades pueden originar disminuciones o aumentos de carga locales y debilitamiento o reforzamiento de ciertos enlaces, lo que hace que sean precisamente algunos de estos defectos los que se comportan como sitios activos en los procesos de catálisis. Es decir, la existencia de defectos puede no ya ser indeseable, sino conveniente en muchos casos.

Lo anterior pone de manifiesto la importancia que los procesos de adsorción tienen para determinar la naturaleza y la mayor o menor abundancia de sitios activos de una superficie sometida a determinados tratamientos.

Diversas ecuaciones han sido propuestas para estudiar la cinética de los procesos de adsorción⁽³⁻⁴⁾. Un conjunto de ellas se refieren a una descripción macroscópica, y si bien son adecuadas para caracterizar la velocidad del proceso e interpretar ciertos datos experimentales, como, por ejemplo, los obtenidos por análisis termogravimétrico, no permiten considerar otros aspectos de gran importancia, como evolución de ciertos grupos superficiales, mecanismo detallado del proceso, etc. En realidad un estudio mecano-estadístico

completo exigiría explicitar el hamiltoniano correspondiente al substrato, a la superficie y a la fase por encima de ésta, así como la interacción entre las distintas fases. Esto, en problemas que intenten aproximarse a los reales, es prácticamente imposible de llevar a cabo. Por ello, habitualmente se ha considerado como sistema objeto de estudio solamente la superficie, sobre la que se ejercen ciertas acciones externas que reflejan el efecto del substrato y de la fase sobre la superficie. La manera de considerar estas acciones en forma global es sólo aproximada y no es tampoco única; de hecho, puede dar lugar a una diversidad de tratamientos. En general, a pesar de la drástica simplificación introducida con este proceder, subsisten aún grandes dificultades, lo que obliga a introducir nuevas simplificaciones o aproximaciones y tratar a menudo sólo aspectos parciales de los problemas objeto de estudio. Así pues, existe una amplia gama de métodos que han sido aplicados en algunos casos de este tipo: métodos de simulación estadística con reglas más o menos coincidentes con la realidad física, adaptación de la Mecánica Estadística del equilibrio para reflejar situaciones que son de no-equilibrio, manipulación de las ecuaciones macroscópicas para junto con hipótesis adicionales obtener ulterior información más detallada de los mecanismos que gobiernan estos procesos, etc.

En este contexto, una descripción muy adecuada de estos fenómenos es lo que podemos llamar una descripción "mesoscópica", donde se parte de una ecuación maestra para la que se definen las probabilidades de transición entre los diferentes estados

del sistema. Estas probabilidades dependerán de los procesos elementales que tienen lugar en éste y recogen también la influencia sobre el sistema del substrato y de la fase por encima de la superficie. A partir de la ecuación maestra se puede obtener una jerarquía de ecuaciones para diferentes funciones de correlación, que implican diferentes conjuntos de sitios en la red superficial, y cuyo conocimiento suministra una información detallada del estado de la superficie en unas condiciones dadas. Como la jerarquía citada es infinita, es preciso introducir alguna hipótesis adicional que permita cerrarla a un nivel finito y existen algunas de ellas que han sido ampliamente utilizadas. En cualquier caso, sólo las primeras ecuaciones de dicha jerarquía, las de órdenes más bajos, se pueden tratar adecuadamente, dada la complejidad matemática que conllevan y habitualmente hay que utilizar el cálculo numérico. Incluso utilizando ordenadores potentes, correlaciones de orden relativamente bajo resultan fuera del alcance de los cálculos, ya que su número crece muy rápidamente al crecer su orden.

Una vez fijado el nivel de descripción del problema y el punto de partida (ecuación maestra en nuestro caso), es necesario precisar los detalles del modelo a aplicar. En el caso de adsorción localizada (esto es, cuando las partículas son adsorbidas sobre determinados puntos de la superficie y no sobre cualquier posición de ella) y en monocapa, el sistema puede representarse por un retículo cuyos nudos son los sitios adsorbentes y pueden estar ocupados por una partícula adsorbi-

da o estar vacíos. Esta situación se puede hacer corresponder con la de un "gas reticular" o un sistema de espines bidimensionales. Las partículas adsorbidas, además de con el entorno del sistema, pueden interactuar entre sí, bien con una energía atractiva o repulsiva, bien a través del hecho de que se adsorban o desorban no individualmente, sino por grupos (por ejemplo, por parejas de partículas adyacentes, formando dímeros). Si se considera que sólo interactúan entre sí vecinos inmediatos en la red, el modelo es el denominado modelo de Ising, bien conocido en Mecánica Estadística⁽⁵⁾. En situaciones de equilibrio, el modelo de Ising ha sido extensamente aplicado a problemas de adsorción^(2,6), directamente o con algunas modificaciones (por ejemplo, para incluir el caso de moléculas que ocupan más de un sitio en la red).

En 1963 Glauber⁽⁷⁾ inició el estudio del modelo de Ising en situaciones de no-equilibrio, partiendo de una ecuación maestra y definiendo adecuadamente las probabilidades de transición. Desde entonces su estudio ha sido ampliado a diferentes situaciones⁽⁸⁻³⁰⁾, preferentemente en casos unidimensionales, y en relación sobre todo con la dinámica crítica: descomposición espinodal, comportamiento del coeficiente de difusión en el punto crítico, relajación de polímeros en la transición "helix-coil", etc. Y del mismo modo, puede servir, convenientemente extendido, como punto de partida para el estudio de la cinética de los procesos de adsorción. El modo de llevar a cabo esta extensión dependerá, evidentemente, de los problemas específicos que se aborden.

Nuestro interés está enfocado hacia el estudio de las propiedades superficiales de ciertos óxidos que desempeñan un papel importante en Química⁽³¹⁾, como catalizadores o soporte de catalizadores: alúmina, sílice, rutilo, anatasa, óxido de magnesio, óxido de zinc, óxido de cromo, etc. Algunos de ellos han sido ya objeto de estudio en nuestro Departamento⁽³²⁻³⁴⁾, con métodos algo diferentes de los que aquí se desarrollarán y aplicarán, y en concreto en este trabajo nos ocuparemos de sólo uno de ellos, la variedad anatasa del dióxido de titanio, habiéndolo escogido como objeto de estudio por las razones que más adelante se expondrán.

Los rasgos generales de las superficies de estos óxidos, comunes a todos ellos, son los siguientes: Un grán número de los óxidos naturales y buena parte de los que se preparan en el laboratorio se han originado en un proceso de hidrólisis seguido de una posterior deshidratación. En estas condiciones los óxidos normalmente retienen grupos hidroxilos o moléculas de agua que completan la coordinación de los cationes superficiales. A relativamente bajas temperaturas el agua molecular se elimina, quedando el óxido total o parcialmente cubierto por una monocapa de grupos OH^- , cuya eliminación se hace mucho más difícil, incluso a altas temperaturas, aunque se van eliminando al elevarse éstas, de tal manera que la superficie del óxido presenta defectos en su regularidad debido a los OH^- presentes o generados en el curso de la eliminación de éstos. Dichos defectos desempeñan un papel importante en catálisis y en general en todos aquellos fenómenos en los que la es-

estructura superficial del óxido es un factor relevante. De aquí el gran interés que tiene el estudio de la deshidroxilación de estos óxidos para fijar su estructura superficial y ciertas propiedades ligadas a ella.

Gran parte de las investigaciones realizadas en este campo han estado encaminadas a la determinación de la estructura superficial de estos óxidos, para lo cual se han utilizado diferentes métodos experimentales: análisis termogravimétrico, espectroscopía de rayos infrarrojos, comportamiento frente a diversos reactivos, etc., que han producido un conjunto extenso de resultados experimentales.

Las dificultades para elaborar teorías o construir modelos interpretativos de los datos experimentales son notables. En primer lugar, se desconoce con exactitud la estructura superficial básica del óxido estudiado; los investigadores experimentales trabajan con muestras policristalinas y, a veces, incluso conteniendo impurezas de otras sustancias. Los métodos de preparación de dichas muestras son diversos y para fijar la posible estructura superficial se habla de la cara cristalina más probablemente expuesta, basándose también en argumentos variados; en algunos casos, mientras ciertos autores sugieren una determinada cara, otros señalan otra diferente, sin que existan criterios definitivos para zanjar la cuestión. Incluso en el caso de que el plano de exposición más probable esté correctamente determinado, no se excluye la presencia, en proporción prácticamente imposible de evaluar, de otras caras cristalinas; ahora bien, para construir un modelo teórico es

preciso partir de una estructura superficial básica bien definida, lo que puede llevar a discrepancias entre datos experimentales concretos y teorías de carácter general. Por otra parte, las divergencias que los propios datos experimentales presentan entre sí, según los autores, e incluso para un mismo autor, para diferentes muestras, son también muy apreciables. De aquí se desprende que los modelos han de tener un carácter muy general y ser forzosamente simplistas, debido a que los datos experimentales existentes no permiten discriminar cuestiones sutiles, dada su imprecisión, al quedar incontrolados parámetros que pudieran resultar relevantes en el análisis. Por ello cabe esperar una concordancia cualitativa más que cuantitativa entre las previsiones del modelo y el conjunto de datos experimentales, aunque sí es posible un ajuste cuantitativo de los datos relativos a una muestra particular. De todos modos, y a pesar de estas dificultades, es posible obtener de estos modelos conclusiones valiosas acerca de los mecanismos básicos que originan la deshidroxilación y la estructura final de la superficie de estos óxidos.

Los primeros modelos elaborados para estudiar estos fenómenos se deben a Peri⁽³⁵⁾, para la alúmina, en 1965, y a Peri y Hensley⁽³⁶⁾, para la sílice, en 1968, y utilizaban el método de simulación de Monte Carlo. Posteriormente se han estudiado otras superficies. La aplicación del modelo de Ising a este problema fué llevada a cabo por Zamora y Córdoba en 1975⁽³²⁻³⁴⁾ utilizando los métodos de la matriz de transferencia, según la Mecánica Estadística del equilibrio. Todos estos tratamientos,

si bien obtienen buenos resultados para interpretar los datos experimentales, presentan un conjunto de limitaciones, que es deseable superar dentro de un marco más general, que permita considerar de manera natural el carácter irreversible del fenómeno y los parámetros físicos relevantes tales como la energía de activación, etc. Esto puede conseguirse efectivamente construyendo un modelo para la cinética de los procesos de deshidroxilación a partir de una ecuación maestra y extendiendo a este problema los métodos utilizados en el modelo de Ising-Glauber.

El modelo de Ising-Glauber es demasiado sencillo para poder representar situaciones que se presentan en los procesos de adsorción. En efecto, deberemos considerar adsorción o desorción por parejas⁽³²⁻⁴³⁾ en redes bidimensionales que, en general, serán heterogéneas (esto es, no todos los sitios de la red son equivalentes); difusión en la red; unilateralidad en el proceso (es decir, sólo opera el mecanismo de adsorción, pero no el de desorción, o reciprocamente), de modo que no se cumple el principio de balance detallado; existencia de más de dos tipos de partículas, etc. Todo ello nos ha llevado a hacer un estudio bastante extenso, previo a la aplicación a casos concretos, de la cinética de los procesos de adsorción en general. Así, en el capítulo II, consideramos la cinética de la desorción de dímeros, tratando en primer lugar el caso en que los mecanismos de desorción, readsorción y difusión son operativos, para analizar seguidamente el caso en que no existe movilidad. Hecho el estudio detallado para la

cadena lineal y dímeros simétricos, se indica como puede extenderse la formulación a los casos de redes bidimensionales y de dímeros asimétricos. A continuación, en el capítulo III, se considera el caso de superficies heterogéneas, analizando los casos de heterogeneidad aleatoria, regular y por "parches"; y, por analogía, se estudia la relajación hacia el equilibrio de un sistema de espines en un campo magnético heterogéneo. Con ello, en los capítulos II y III quedan diseñados los métodos generales a utilizar en el problema concreto de la deshidroxilación de óxidos.

El conjunto de éstos con interés en catálisis, como se ha indicado, es numeroso y más aún si se tiene en cuenta que cada uno de ellos puede presentar diferentes estructuras superficiales según el plano de corte. Dentro de este amplio conjunto de posibilidades hemos seleccionado para su estudio a la variedad anatasa del dióxido de titanio, en sus caras (111) y (001). La anatasa es objeto de estudio experimental desde hace años por el Profesor Munuera y sus colaboradores en la Facultad de Química de la Universidad de Sevilla y ello nos ha hecho posible el acceso directo a un conjunto de datos acerca de este óxido, así como a algunas interpretaciones de los mismos por especialistas en el tema, lo que nos ha permitido establecer un modelo en íntima relación con datos experimentales recientes. Con este estudio esperamos arrojar luz acerca de la estructura superficial expuesta y de los detalles de la misma de este importante óxido y al mismo tiempo ilustrar la aplicación de los métodos previamente desarrolla-

dos al problema de la deshidroxilación de óxidos. El caso seleccionado entre los diferentes óxidos de interés es uno de los más complejos. Existe un fuerte contraste en cuanto a dificultad entre los casos de la cara (001) y la (111). Mientras la (001) nos lleva a un problema muy manejable, la (111) da lugar a uno muy complicado, que incluye la desorción de dímeros asimétricos en una red triangular heterogénea con cuatro tipos de sitios distintos y con posibilidad de difusión sobre la red. Todo ello lleva a un sistema de ecuaciones muy complicado. La resolución de este caso indica la viabilidad del método cuando se aplique a otros muchos, en general más tratables.

Este estudio de la deshidroxilación de las caras (111) y (001) de la anatasa se desarrolla en el capítulo IV, donde se describen la estructura de la superficie y el mecanismo de deshidroxilación, se construye el modelo cinético, se resuelven las ecuaciones cinéticas obtenidas y se presentan y analizan los resultados.

Por último, en el capítulo V, se hacen algunas consideraciones finales y se establecen las conclusiones de este trabajo y, también, en tres apéndices se recogen algunos cálculos y expresiones matemáticas que quizás hicieran engorrosa la lectura del texto principal si se incluyeran en él.

Con todo ello creemos haber alcanzado el objetivo propuesto al iniciar este trabajo, consistente en desarrollar un método más general que los aplicados hasta ahora para estudiar ciertas propiedades superficiales de óxidos, de interés en catálisis heterogénea y aplicarlo a un caso representativo, como es el de la anatasa.

II.- CINETICA DE LA DESORCION POR PAREJAS.

En este capítulo vamos a estudiar la cinética de los procesos de desorción por parejas, esto es, aquellos en los que cada partícula no puede ser desorbida individualmente, sino que ha de constituir un dímero con otra adyacente.

Supondremos una red (adsorbente) compuesta por puntos en los que se localizarán las partículas (centros de adsorción) y donde actuarán tres mecanismos que comportarán sendos cambios en el estado del sistema:

- la desorción de dímeros.
- la readsorción de dímeros, que una vez adsorbidos pueden disociarse en dos partículas independientes.
- la migración de un lugar a otro de la red de cada uno de los monómeros que resulta de la disociación de los dímeros.

Impondremos unas restricciones que coincidan con las condiciones del fenómeno. La desorción ocurre entre partículas que ocupan lugares contiguos en la red y cuando un dímero se readsorbe, los dos monómeros que lo integran se sitúan en lugares adyacentes. La migración de los monómeros tiene lugar entre puntos colindantes de la red.

Consideramos primeramente el problema de una red unidimensional (cadena lineal) con N sitios, cada uno de los cuales puede ser ocupado a lo sumo por una partícula. Al sitio j -ésimo de la cadena le asignamos la variable $s_j(t)$ dependiente del tiempo, con $s_j=+1$ cuando esté ocupado por una partícula y $s_j=-1$ en el caso de que esté vacío. Un estado del sistema ven-

drá determinado por un conjunto de N valores $\{s_j\}$ ($j=1,2,\dots,N$), con lo que pueden existir 2^N estados diferentes.

Los cambios en el estado del sistema debidos a los procesos descritos previamente se manifiestan del siguiente modo:

- la desorción de un dímero situado en los lugares $(j, j+1)$ hará que la configuración pase de $\{s_1, \dots, s_j=+1, s_{j+1}=+1, \dots, s_N\}$ a $\{s_1, \dots, s_j=-1, s_{j+1}=-1, \dots, s_N\}$.
- la readsorción de un dímero sobre los sitios $(j, j+1)$ cambiará el estado de $\{s_1, \dots, s_j=-1, s_{j+1}=-1, \dots, s_N\}$ a $\{s_1, \dots, s_j=+1, s_{j+1}=+1, \dots, s_N\}$.
- el paso de un monómero del lugar j al lugar $j+1$ vendrá dado por el cambio de $\{s_1, \dots, s_j=+1, s_{j+1}=-1, \dots, s_N\}$ a $\{s_1, \dots, s_j=-1, s_{j+1}=+1, \dots, s_N\}$; reciprocamente, el paso del sitio $j+1$ al j originará el cambio de $\{s_1, \dots, s_j=-1, s_{j+1}=+1, \dots, s_N\}$ a $\{s_1, \dots, s_j=+1, s_{j+1}=-1, \dots, s_N\}$.

Estos procesos elementales que dan lugar a cambios en la configuración del sistema se representan esquemáticamente en la figura 1.

El sistema está en contacto con una fase que es la receptora de partículas procedentes de la desorción y a su vez el medio proveedor de dímeros que se readsorben, siendo μ el potencial químico de cada partícula.

Un campo externo actúa sobre el sistema con una energía por partícula ϵ y únicamente se considera la interacción entre monómeros vecinos, siendo ϵ' la energía de interacción. Tanto μ como ϵ y ϵ' se suponen constantes.

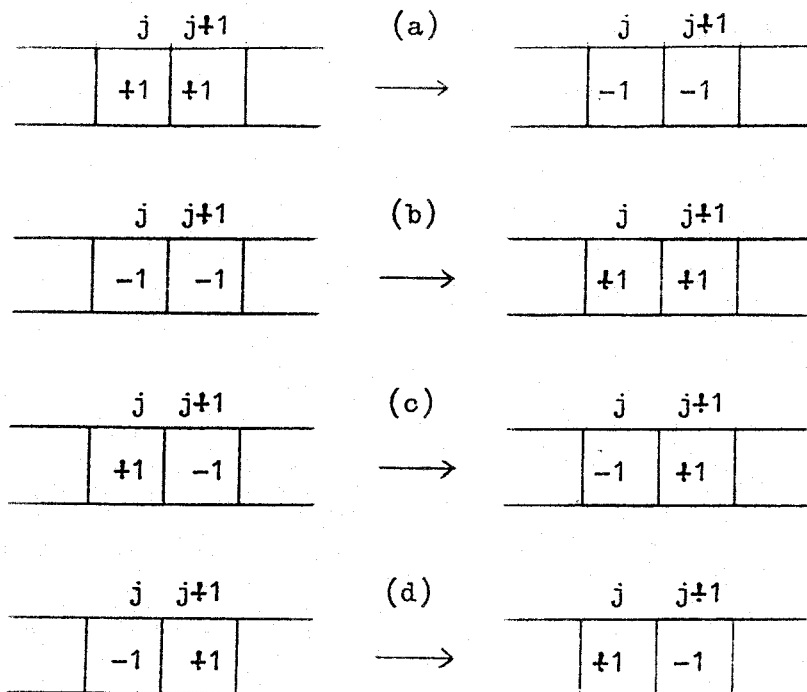


Fig. II-1. Representación de las transiciones de los estados: (a) desorción; (b) readsorción; (c) migración hacia la derecha; (d) migración hacia la izquierda.

La probabilidad de encontrar el sistema en un estado determinado $\{s_1, \dots, s_N\}$ en equilibrio termodinámico es

$$\begin{aligned}
 P_{eq}(s_1, \dots, s_N) &= \frac{1}{Q} \exp[-\beta N_+ (\epsilon - \mu) - \beta N_{++} \epsilon'] = \\
 &= \frac{1}{Q} \exp[-\rho N_+ - \gamma N_{++}] \quad (1)
 \end{aligned}$$

donde Q es la gran función de partición, N_+ es el número de sitios ocupados en la red, N_{++} el número de parejas formadas por monómeros que ocupan lugares contiguos y $\beta = 1/k_B T$, siendo k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura del sistema. Por conveniencia hemos introducido los nuevos parámetros

$\rho = \beta(\epsilon - \mu)$ y $\gamma = \beta\epsilon'$.

Con una descripción de nuestro sistema como la realizada anteriormente, supongamos que lo tenemos en una situación de equilibrio y que la alteración de una de las variables que determinan este estado, por ejemplo la temperatura, evoluciona hacia otro nuevo. En este proceso, sea $P(s_1, \dots, s_N; t)$ la probabilidad de que la cadena se encuentre en la configuración $\{s_1, \dots, s_N\}$ en el tiempo t .

Para estudiar la evolución del sistema de partículas, seguiremos el método de la ecuación maestra de un modelo de Ising unidimensional, propuesto por Glauber, que adaptado a nuestro problema toma la forma siguiente:

$$\begin{aligned} \frac{dP(s_1, \dots, s_j, s_{j+1}, \dots, s_N; t)}{dt} = & \\ & - \left\{ \sum_j W_j(s_{j-1}, s_j, s_{j+1}, s_{j+2}) \right\} P(s_1, \dots, s_j, s_{j+1}, \dots, s_N; t) \\ & + \sum_j \left\{ W_j(s_{j-1}, -s_j, -s_{j+1}, s_{j+2}) \right. \\ & \left. \times P(s_1, \dots, -s_j, -s_{j+1}, \dots, s_N; t) \right\} \end{aligned} \quad (2)$$

donde $W_j(s_{j-1}, s_j, s_{j+1}, s_{j+2})$ es la probabilidad de transición de (s_j, s_{j+1}) a $(-s_j, -s_{j+1})$, mientras que el resto de las variables s_k ($k \neq j, j+1$) permanecen temporalmente fijas. Suponemos que W_j depende también de las variables que forman el entorno más próximo del núcleo que cambia de estado.

Definimos las probabilidades como:

$$\begin{aligned} W_j(s_{j-1}, s_j, s_{j+1}, s_{j+2}) = & \\ & \frac{\alpha'}{4} (1 - s_j s_{j+1}) \left\{ 1 - \frac{1}{2} s_j (s_{j+2} - s_{j-1}) \tanh \frac{\gamma}{2} \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\alpha}{4} (1+s_j s_{j+1}) \left\{ 1 + \frac{1}{8} s_j (s_{j-1} + s_{j+2}) (s_{j-1} + s_{j+2} + 2) \tanh\left(\frac{2\rho+3\gamma}{2}\right) \right. \\
& - \frac{1}{4} s_j (s_{j-1} + s_{j+2} - 2) (s_{j-1} + s_{j+2} + 2) \tanh(\rho+\gamma) \\
& \left. + \frac{1}{8} s_j (s_{j-1} + s_{j+2}) (s_{j-1} + s_{j+2} - 2) \tanh\left(\frac{2\rho+\gamma}{2}\right) \right\} \quad (3)
\end{aligned}$$

donde α y α' son constantes de tiempo caracterizando, respectivamente, los procesos de adsorción-desorción (se supone el mismo valor para ambos procesos) y de migración.

La elección de esta forma para la probabilidad se hace para que se satisfaga el principio de balance detallado:

$$\begin{aligned}
& W_j(s_{j-1}, s_j, s_{j+1}, s_{j+2}) P_{eq}(s_1, \dots, s_j, s_{j+1}, \dots, s_N) = \\
& W_j(s_{j-1}, -s_j, -s_{j+1}, s_{j+2}) P_{eq}(s_1, \dots, -s_j, -s_{j+1}, \dots, s_N) \quad (4)
\end{aligned}$$

La ecuación (3) está formada por dos términos: el primero, proporcional a α' , depende de la energía de interacción ε' , y es la probabilidad de que se produzca el paso de una partícula a un lugar vacío contiguo, y el segundo, proporcional a α , es la probabilidad relacionada con la desorción-readsorción de un dímero.

La sustitución de la ecuación (3) en la (2), nos da la siguiente expresión para la ecuación maestra:

$$\begin{aligned}
& \frac{dP(s_1, \dots, s_j, s_{j+1}, \dots, s_N; t)}{dt} = \\
& - \left\{ \sum_j \left[\frac{\alpha'}{4} (1-s_j s_{j+1}) \left\{ 1 - \frac{1}{2} s_j (s_{j+2} - s_{j-1}) \tanh\left(\frac{\gamma}{2}\right) \right\} \right. \right. \\
& + \frac{\alpha}{4} (1+s_j s_{j+1}) \left\{ 1 + \frac{1}{8} s_j (s_{j-1} + s_{j+2}) (s_{j-1} + s_{j+2} + 2) \tanh\left(\frac{2\rho+3\gamma}{2}\right) \right. \\
& \left. \left. - \frac{1}{4} s_j (s_{j-1} + s_{j+2} - 2) (s_{j-1} + s_{j+2} + 2) \tanh(\rho+\gamma) \right\} \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{8} s_j (s_{j-1} + s_{j+2}) (s_{j-1} + s_{j+2} - 2) \tanh\left(\frac{2\rho + \gamma}{2}\right) \}] \} \\
& \times P(s_1, \dots, s_j, s_{j+1}, \dots, s_N; t) \tag{5} \\
& + \sum_j \{ [\frac{\alpha'}{4} (1 - s_j s_{j+1}) \{ 1 + \frac{1}{2} s_j (s_{j+2} - s_{j-1}) \tanh\left(\frac{\gamma}{2}\right) \} \\
& + \frac{\alpha}{4} (1 + s_j s_{j+1}) \{ 1 - \frac{1}{8} s_j (s_{j-1} + s_{j+2}) (s_{j-1} + s_{j+2} + 2) \tanh\left(\frac{2\rho + 3\gamma}{2}\right) \\
& + \frac{1}{4} s_j (s_{j-1} + s_{j+2} - 2) (s_{j-1} + s_{j+2} + 2) \tanh(\rho + \gamma) \\
& - \frac{1}{8} s_j (s_{j-1} + s_{j+2}) (s_{j-1} + s_{j+2} - 2) \tanh\left(\frac{2\rho + \gamma}{2}\right) \}] \\
& \times P(s_1, \dots, -s_j, -s_{j+1}, \dots, s_N; t) \}
\end{aligned}$$

En todo el desarrollo posterior, suponemos condiciones de contornos cíclicas,

$$s_{N+1} = s_1$$

El valor medio, dependiente del tiempo, de una función de las variables s_k , será definido como:

$$\langle f(s_k) \rangle_t = \sum_{\{s_m\}} f(s_k) P(\{s_m\}; t) \tag{6}$$

donde el sumatorio está extendido a todas las posibles configuraciones de la cadena.

A partir de (6) definiremos las siguientes funciones de correlación:

$$Q(t) = \frac{1}{N} \langle \sum_k s_k \rangle_t \tag{7a}$$

$$R_1(t) = \frac{1}{N} \langle \sum_k s_k s_{k+1} \rangle_t \tag{7b}$$

$$S_{1,m}(t) = \frac{1}{N} \langle \sum_k s_k s_{k+1} s_{k+1+m} \rangle_t \tag{7c}$$

$$T_{1,m,n}(t) = \frac{1}{N} \langle \sum_k s_k s_{k+1} s_{k+1+m} s_{k+1+m+n} \rangle_t \quad (7d)$$

etc..

Designamos por N_+ y N_- la cantidad de sitios llenos (+) y vacíos (-) que existen en la cadena. N_{++} , N_{+-} , N_{-+} , y N_{--} son los respectivos valores de los pares de sitios contiguos formados por (++) , (+-) , (-+) y (--). N_{+++} , N_{++-} , ..., sirve para designar el número de triplete (+++), (++-), ..., etc.. Y así sucesivamente se puede ir ampliando a grupos de orden superior hasta llegar a N.

Nuestro interés está centrado fundamentalmente en la cantidad de partículas y parejas de ellas, que en cada instante de tiempo hay en la superficie adsorbente. Estos vienen determinados por N_+ y N_{++} cuya densidad denominaremos θ y η . La relación entre estas y las variables s_k es la siguiente:

$$\theta(t) = \frac{N_+}{N} = \frac{1}{2N} \langle \sum_k (1+s_k) \rangle_t = \frac{1}{2} \{1+Q(t)\} \quad (8a)$$

$$\begin{aligned} \eta(t) &= \frac{N_{++}}{N} = \frac{1}{4N} \langle \sum_k (1+s_k)(1+s_{k+1}) \rangle_t \\ &= \frac{1}{4} \{1+2Q(t)+R_1(t)\} \end{aligned} \quad (8b)$$

habiendo hecho uso de las funciones definidas en (7), con lo que se observan que existe una relación biunívoca entre $Q(t)$ y $R_1(t)$ con $\theta(t)$ y $\eta(t)$.

Aplicando la ecuación (2), calculamos las derivadas de las funciones de correlación definidas en (7)

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{1}{N} \sum_{\{s_m\}} \left\{ \left(\sum_k s_k \right) \frac{dP(\{s_m\};t)}{dt} \right\} =$$

$$= - \frac{2}{N} \left\langle \sum_{k=1}^N (s_k + s_{k+1}) W_k(s_k, s_{k+1}) \right\rangle_t \quad (9a)$$

$$\begin{aligned} \frac{dR_1}{dt} &= \frac{1}{N} \sum_{\{s_m\}} \left\{ \left(\sum_k s_k s_{k+1} \right) \frac{dP(\{s_m\}; t)}{dt} \right\} \\ &= - \frac{2}{N} \left\langle \sum_{k=1}^N (s_{k-1} s_k + s_{k+1} s_{k+2}) W_k(s_k, s_{k+1}) \right\rangle_t \quad (9b) \end{aligned}$$

etc.

y sustituyendo las probabilidades de transición definidas en (3) obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{dQ(t)}{dt} &= - \alpha \{ a_1 + 2(a_2+1)Q(t) + a_1 R_1(t) + a_3 R_3(t) \\ &\quad + 2a_2 S_{1,1}(t) + a_3 T_{1,1,1}(t) \} \quad (10a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dR_1(t)}{dt} &= - \frac{\alpha'}{2} \{ -a_0 + (2+a_0)R_1(t) - 2R_2(t) + a_0 R_3(t) \\ &\quad - a_0 T_{1,1,1}(t) \} - \alpha \{ a_2 + (a_1+a_3)Q(t) \\ &\quad + (a_2+1)R_1(t) + R_2(t) + a_2 R_3(t) + (a_1+a_3)S_{1,1}(t) \\ &\quad + a_2 T_{1,1,1}(t) \} \quad (10b) \end{aligned}$$

etc., donde:

$$a_0 = -\tanh\left(\frac{\gamma}{2}\right) \quad (11a)$$

$$a_1 = \frac{1}{4} \left\{ \tanh\left(\frac{2\rho+3\gamma}{2}\right) + 2\tanh(\rho+\gamma) + \tanh\left(\frac{2\rho+\gamma}{2}\right) \right\} \quad (11b)$$

$$a_2 = \frac{1}{4} \left\{ \tanh\left(\frac{2\rho+3\gamma}{2}\right) - \tanh\left(\frac{2\rho+\gamma}{2}\right) \right\} \quad (11c)$$

$$a_3 = \frac{1}{4} \left\{ \tanh\left(\frac{2\rho+3\gamma}{2}\right) - 2\tanh(\rho+\gamma) + \tanh\left(\frac{2\rho+\gamma}{2}\right) \right\} \quad (11d)$$

resultando una jerarquía de ecuaciones, al aparecer en la expresión de las derivadas de las funciones de correlación otras funciones de orden superior.

Metodos aproximados

Un tratamiento exacto para resolver el sistema de ecuaciones obtenidas es imposible al no poderse cerrar la jerarquía que resulta, ya que como se ha indicado, en cada ecuación aparecen funciones de correlación de orden superior a aquella cuya derivada se calcula.

Una técnica habitual para resolver este problema consiste en utilizar algún tipo de aproximación por el cual las funciones de correlación de un determinado orden se expresan en función de otras de orden inferior. Dentro de este sistema de trabajo, vamos a desarrollar dos métodos que en su forma fundamental han sido empleado previamente por algunos autores^(15,18,25,44) con resultados satisfactorios.

A. Aproximación de cierre (AC)

Para describir la evolución del sistema en función de $\theta(t)$ y $\eta(t)$ es necesario conocer $Q(t)$ y $R_1(t)$, cuyas derivadas se determinan en (10a) y (10b).

Las funciones de correlación de orden superior que aparecen en este sistema de dos ecuaciones diferenciales habrá que expresarlas en términos de $Q(t)$ y $R_1(t)$.

La aproximación la hacemos sobre la probabilidad de encontrar en un estado, sitios sucesivos en situación determinada. Concretando, si i, j, k, l son indistintamente $+$ ó $-$ tendremos:

$$\frac{N_{ijk}}{N} = \frac{\frac{N_{ij}}{N} \frac{N_{jk}}{N}}{\frac{N_j}{N}} = \frac{N_{ij} N_{jk}}{N_j N} \quad (12a)$$

$$N_{ijkl} = \frac{\frac{N_{ij}}{N} \frac{N_{jk}}{N} \frac{N_{kl}}{N}}{\frac{N_j}{N} \frac{N_k}{N}} = \frac{N_{ij} N_{jk} N_{kl}}{N_j N_k N} \quad (12b)$$

que es menos restrictiva que la aproximación de Bragg-Williams⁽⁵⁾, en la que $N_{++}/N = (N_+/N)^2$.

Haciendo las adecuadas sustituciones y teniendo en cuenta los valores obtenidos en el Apéndice A, las funciones de correlación resultan ser:

$$S_{1,1} = \frac{Q^3 + QR_1^3 - 2QR_1}{Q^2 - 1} \quad (13a)$$

$$R_2 = -\frac{Q^2 - 2Q^2R_1 + R_1^2}{Q^2 - 1} \quad (13b)$$

$$T_{1,1,1} = (23Q^4 + 20^4R_1 + 24Q^3 + 24Q^3R_1 - 6Q^2 + 13Q^2R_1 + 2Q^2R_1^2 + Q^2R_1^3 + 18QR_1 + R_1^2)/(Q^2 - 1)^2 \quad (13c)$$

$$R_3 = \frac{-2Q^4 + 3Q^4R_1 + Q^2 - 3Q^2R_1^2 + R_1^3}{(Q^2 - 1)^2} \quad (13d)$$

Sustituyendo las ecuaciones (13) en las (10), se obtiene un sistema de dos ecuaciones acopladas en Q y R_1 que pueden ser resueltas numéricamente.

B. Aproximación de Bethe (AB)

El segundo método aproximado es una extensión de la aproximación de Bethe de la Mecánica Estadística del equilibrio. Una limitación de esta aproximación es que implícitamente se supone la existencia de un equilibrio local, condición que no siempre se cumple.

Llamamos $P(s_j, s_{j+1}, n, m)$ a la probabilidad de que los sitios j y $j+1$ estén en los estados s_j y s_{j+1} , $n(m)$ tomará el valor 0 ó 1 dependiendo de que el lugar $j-1(j+2)$ esté vacío o lleno. Por simetría en la cadena, tendremos que:

$$P(+1, -1, n, m) = P(-1, +1, m, n) \quad (14)$$

Definimos la probabilidad como:

$$P(+1, +1, n, m) = C_{++} e^{-(n+m)\rho - (n+m)\gamma} z^{n+m} \quad (15a)$$

$$P(+1, -1, n, m) = C_{+-} e^{-(n+m)\rho - n\gamma} z^{n+m} \quad (15b)$$

$$P(-1, -1, n, m) = C_{--} e^{-(n+m)\rho} z^{n+m} \quad (15c)$$

donde las constantes C_{++} , C_{+-} , C_{-+} y C_{--} son factores de normalización y z se introduce para tener en cuenta el efecto producido por el resto de la red.

El cálculo de las constantes de normalización y z , así como las probabilidades de grupos de sitios sucesivos se realizarán en el Apéndice B.

Resultados y discusión

Empleando ambos métodos aproximados, hemos realizados cálculos numéricos para valores del parámetro $\alpha' = \alpha$ (existe movilidad) y $\alpha' = 0$ (no existe movilidad) y varios valores de ρ y γ .

En primer lugar hemos resuelto las ecuaciones para Q y R_1 con $dQ/dt = 0$ y $dR_1/dt = 0$, usando el método de Newton-Rapson⁽⁴⁵⁾. En todos los casos, las soluciones estacionarias obtenidas con ambos métodos coinciden con las soluciones proporcionadas por la Mecánica Estadística del equilibrio. Todos los cálculos se han realizado con un ordenador UNIVAC 1108 a través del Centro de Cálculo de la Universidad de Sevilla.

Para obtener las soluciones dependientes del tiempo para Q y R_1 aplicamos el método de Runge-Kutta en la forma de Gill⁽⁴⁶⁾. Las condiciones iniciales elegidas son: $Q(0)=0'999$ y $R_1(0)=0'999$, correspondiente a una cadena prácticamente llena de partículas.

Una comparación entre ambos métodos aproximados se presenta en las figuras 2-5. Observamos que para $\rho=0$ y $\gamma=0$ la aproximación de cierre y de Bethe coinciden. Para $\rho \neq 0$ o $\gamma \neq 0$ hay diferencias entre las dos aproximaciones, especialmente para valores de γ positivos relativamente grandes, aunque en ambos casos $\theta(\infty)$ y $\eta(\infty)$ coinciden con la solución en el equilibrio. Las diferencias son mas pequeñas cuando hay movilidad.

A priori no hay ningún criterio para concluir cual de las dos aproximaciones es mas adecuada. Como se ha dicho, la aproximación de Bethe implica que se puede alcanzar un equilibrio local por algún mecanismo. En los procesos de desorción estos mecanismos son la readsorción y la movilidad. Observese que si no existe movilidad las discrepancias entre la AC y la AB son mayores, aunque al cabo del tiempo los valores estacionarios de la AB son los correctos. Utilizando unas probabilidades de transición del tipo de Arrhenius, como se describen en el capítulo siguiente, y considerando que no hay readsorción ni movilidad hemos hallado que la AB produce resultados incorrectos. Como estamos interesados en casos donde la condición de equilibrio local puede no satisfacerse, descartamos la AB y en lo que sigue únicamente discutiremos los resultados obtenidos con la AC.

Para poder estudiar la relajación de $\theta(t)$ y $\eta(t)$ introdu-



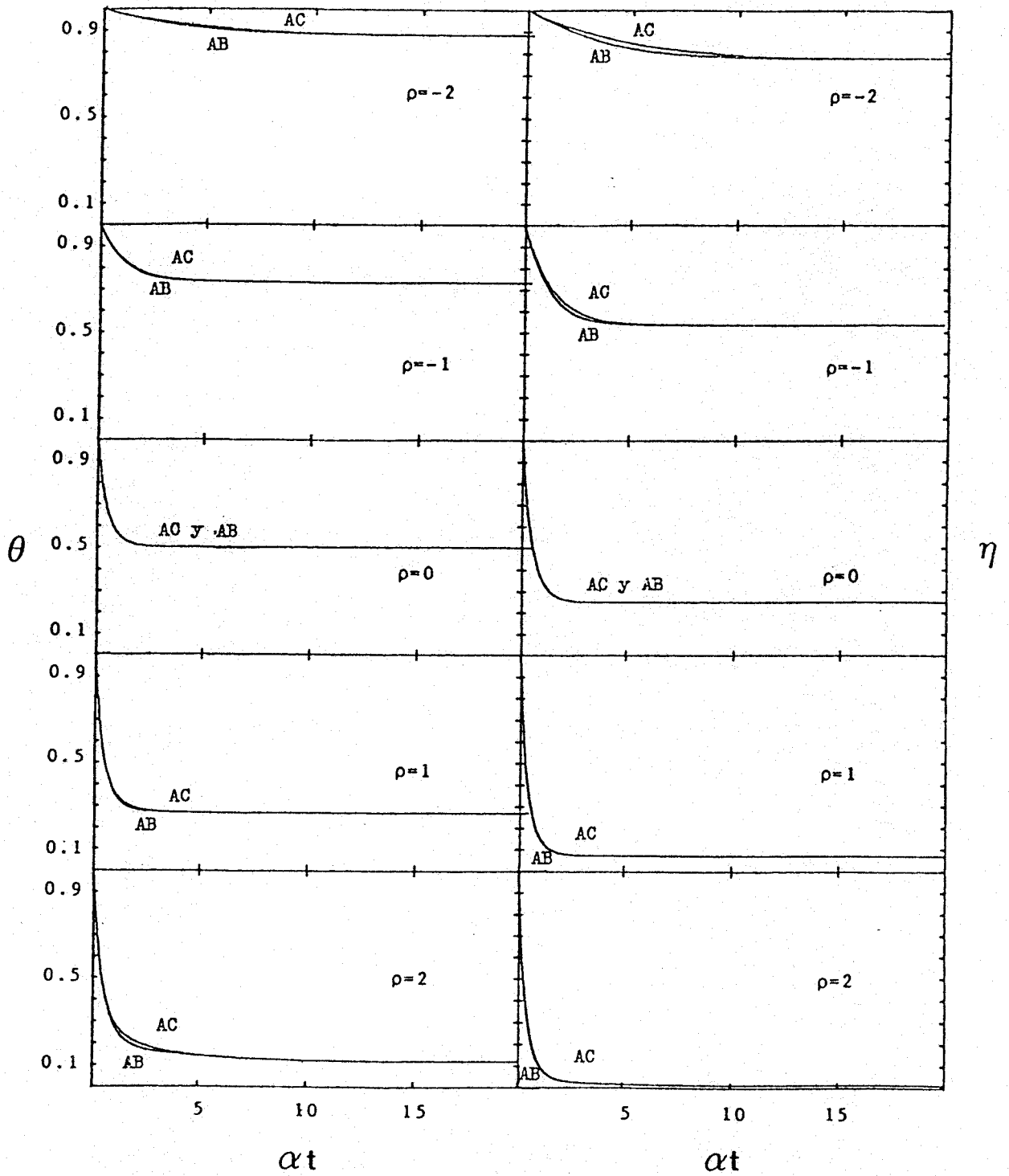


Fig. II-2. Comparación de AC y AB. Representación de θ y η frente al tiempo, con $\alpha' = \alpha$ y $\gamma = 0$, para distintos valores de ρ .

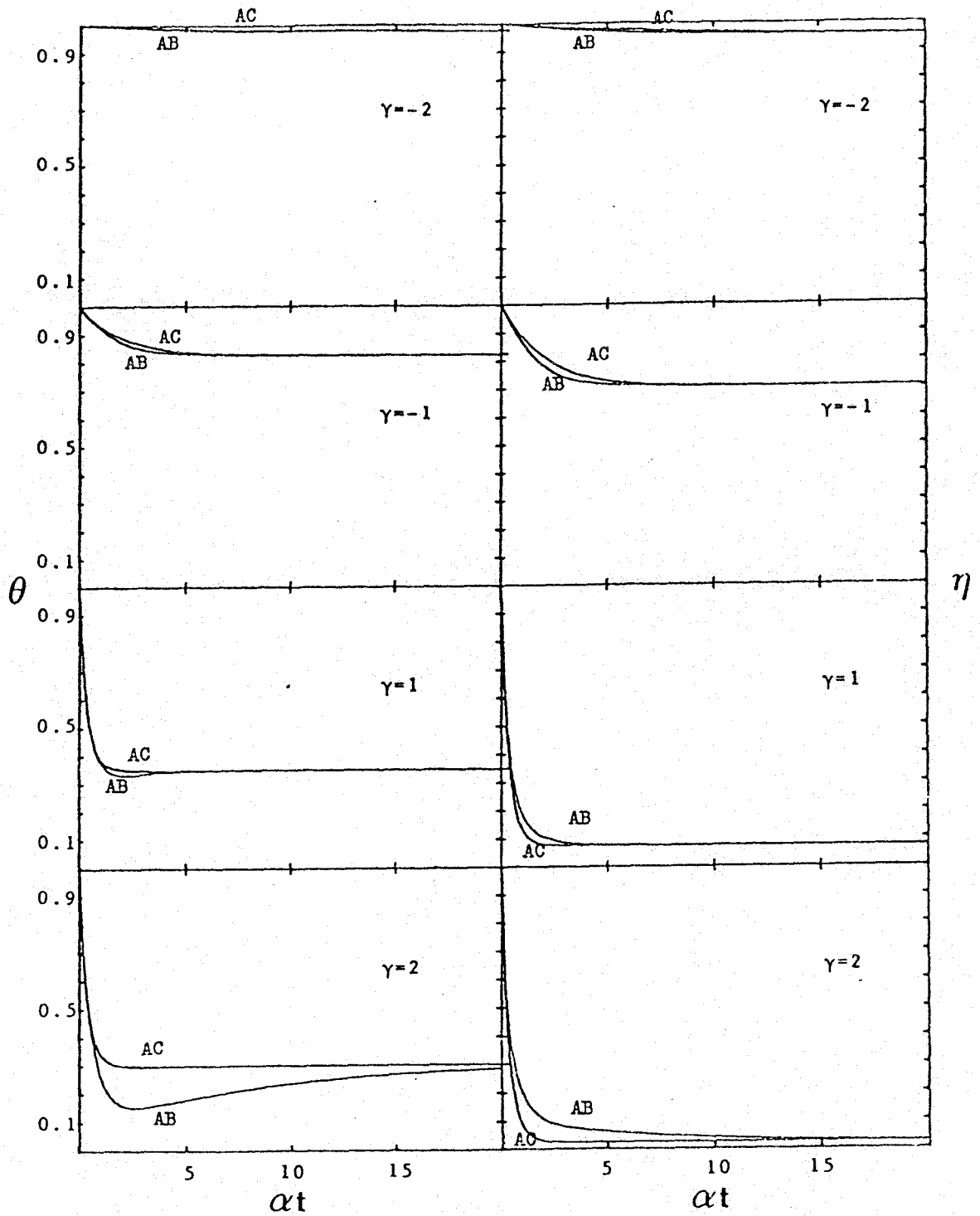


Fig. II- 3. Comparación de AC y AB. Representación de θ y η frente al tiempo, con $\alpha'=\alpha$ y $\rho=0$, para distintos valores de γ .

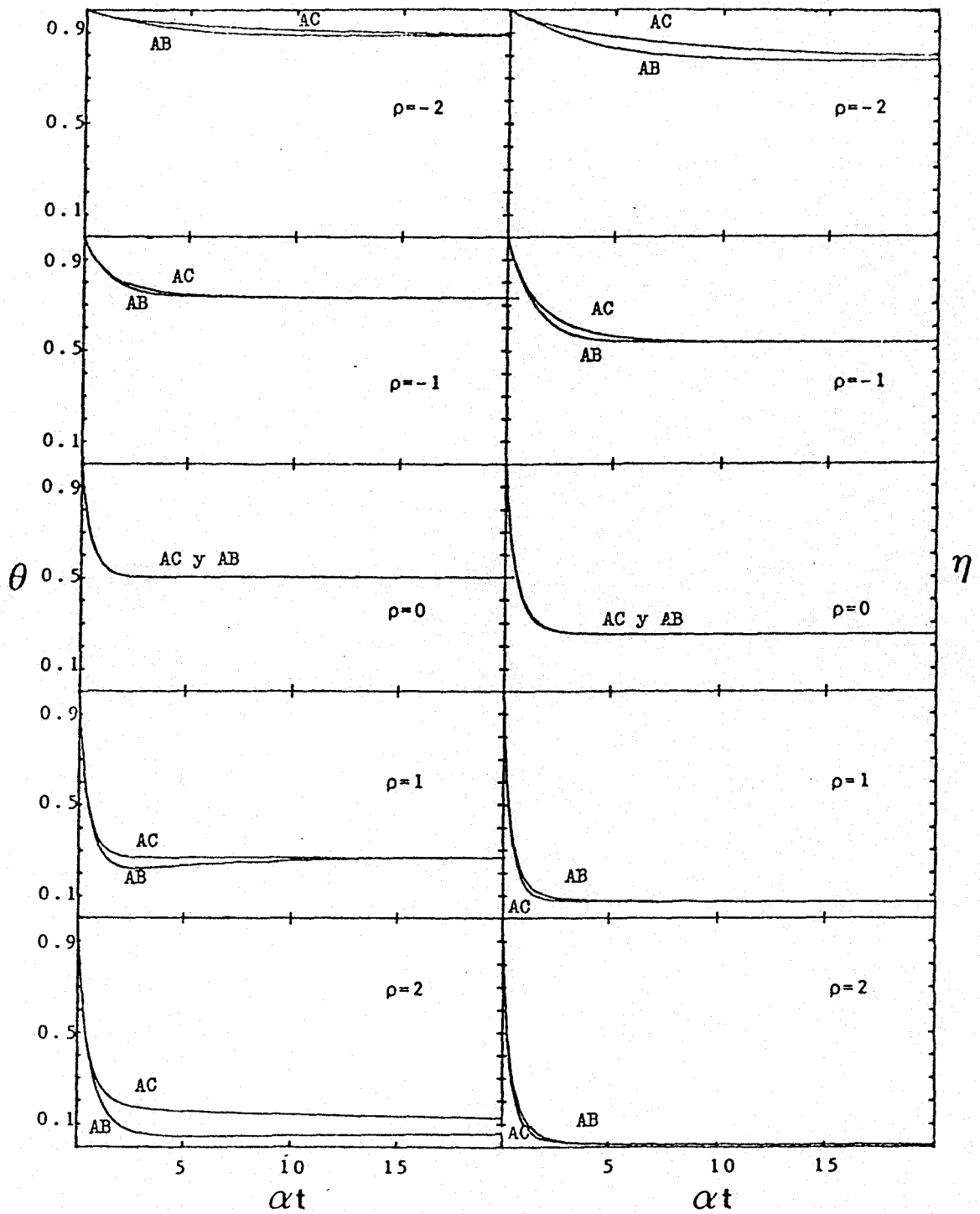


Fig. II-4. Comparación de AC y AB. Representación de θ y η frente al tiempo, con $\alpha' = 0$ y $\gamma = 0$, para distintos valores de ρ .

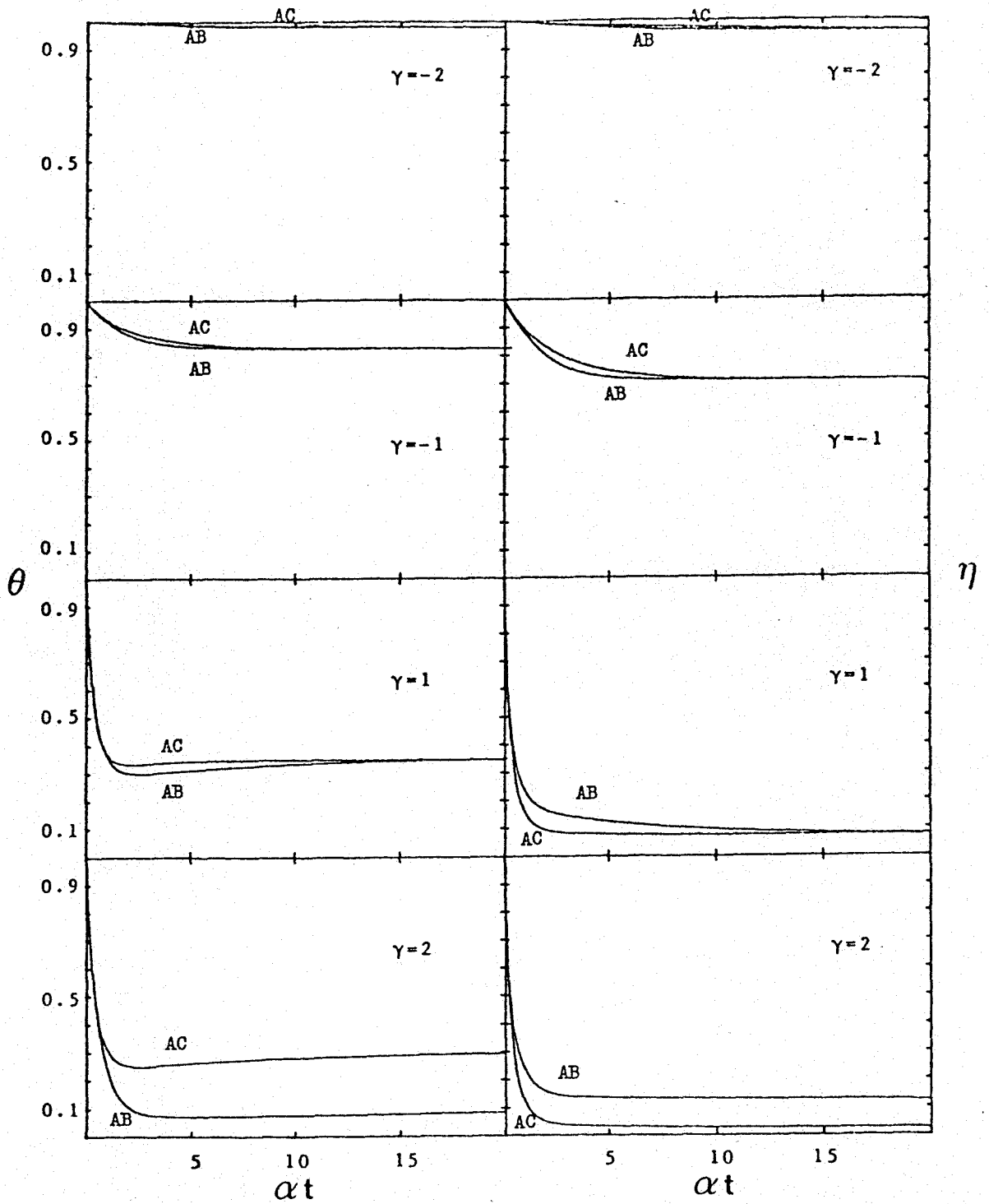


Fig. II-5. Comparación de AC y AB. Representación de θ y η frente al tiempo, con $\alpha' = 0$ y $\rho = 0$, para distintos valores de γ .

cimos las funciones:

$$A(t) = \frac{\theta(t) - \theta(\infty)}{\theta(0) - \theta(\infty)} \quad (16a)$$

$$B(t) = \frac{\eta(t) - \eta(\infty)}{\eta(0) - \eta(\infty)} \quad (16b)$$

Las figuras 6 y 7 ilustran la evolución temporal de $A(t)$ y $B(t)$ para $\alpha' = \alpha$ y $\alpha' = 0$, respectivamente, en el caso $\gamma = 0$, o sea, cuando no hay interacción lateral entre las partículas.

Las funciones $A(t)$ y $B(t)$ exhiben comportamientos similares. La relajación es más rápida en el caso $\rho = 0$ ($\theta(\infty) = 0.5$) y se hace más lenta para $\rho < 0$ ($\theta(\infty) > 0.5$) que para $\rho > 0$ ($\theta(\infty) < 0.5$). Para $\rho = 0$, la relajación no depende de la movilidad y en los otros casos la relajación es más rápida cuando hay movilidad, especialmente para $\rho < 0$.

Las figuras 8 y 9 muestran la evolución temporal de $A(t)$ y $B(t)$, para $\rho = 0$ y $\gamma \neq 0$. En el caso $\gamma > 0$, el comportamiento de $A(t)$ es bastante diferente a los otros casos: $A(t)$ desciende rápidamente, llega a hacerse negativo, pasa a través de un mínimo y tiende a cero lentamente (compárese esta conducta con la de un oscilador sobreamortiguado). Este comportamiento es más pronunciado sin movilidad que con movilidad. Se puede apreciar en las figuras 10 y 11 que para $\rho < 0$, $\gamma = 0$ y $\rho = 0$, $\gamma < 0$, donde $\theta(\infty) > 0.5$ la función de relajación A se aparta ligeramente de una exponencial simple, mientras que para $\rho > 0$, $\gamma = 0$ y $\rho = 0$, $\gamma > 0$, donde $\theta(\infty) < 0.5$, hay fundamentalmente dos tiempos de relajación, siendo la relajación inicial más rápida que la final.

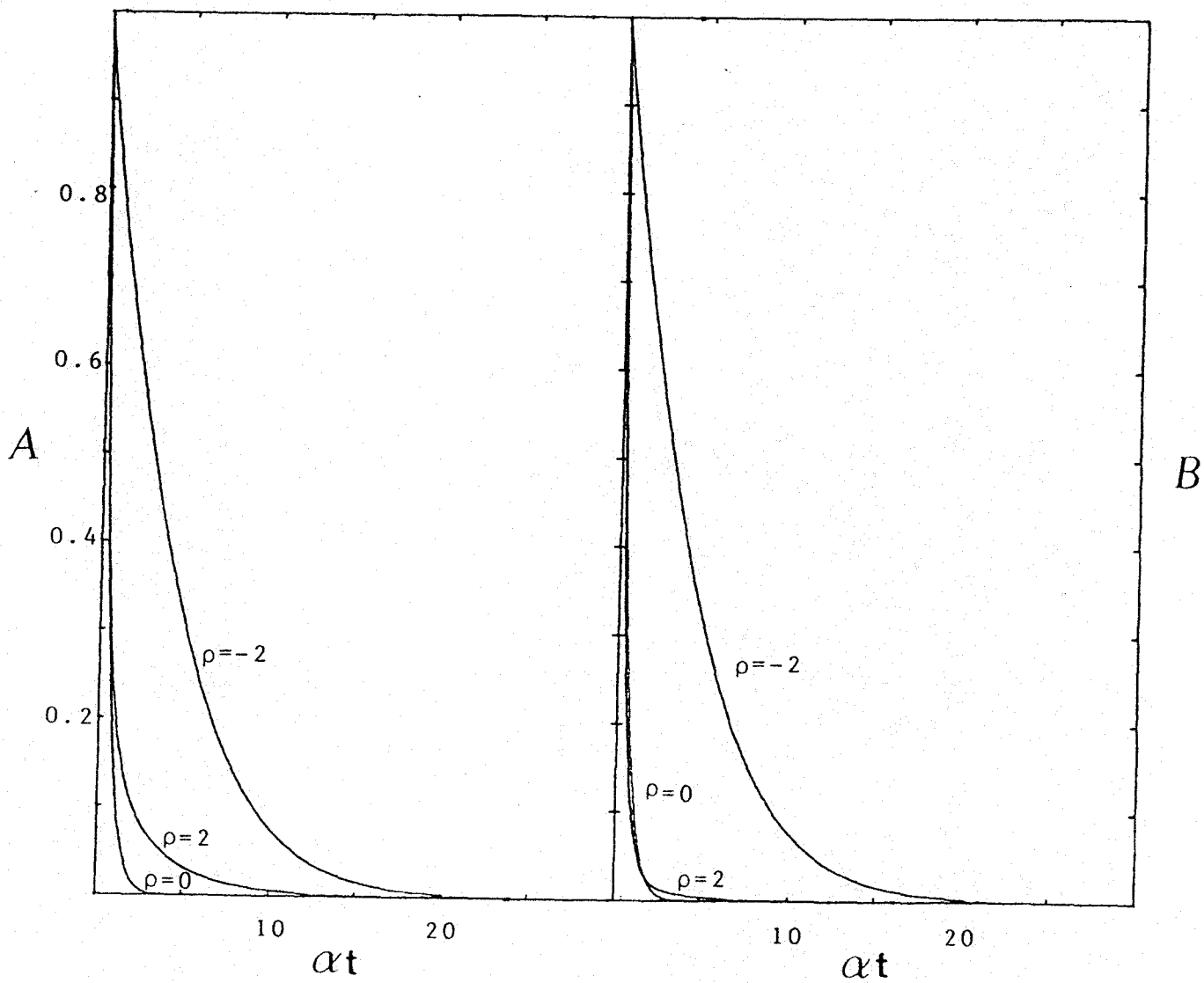


Fig. II-6. Representación de las funciones de relajación A y B frente al tiempo, con $\alpha' = \alpha$ y $\gamma = 0$, para distintos valores de ρ .

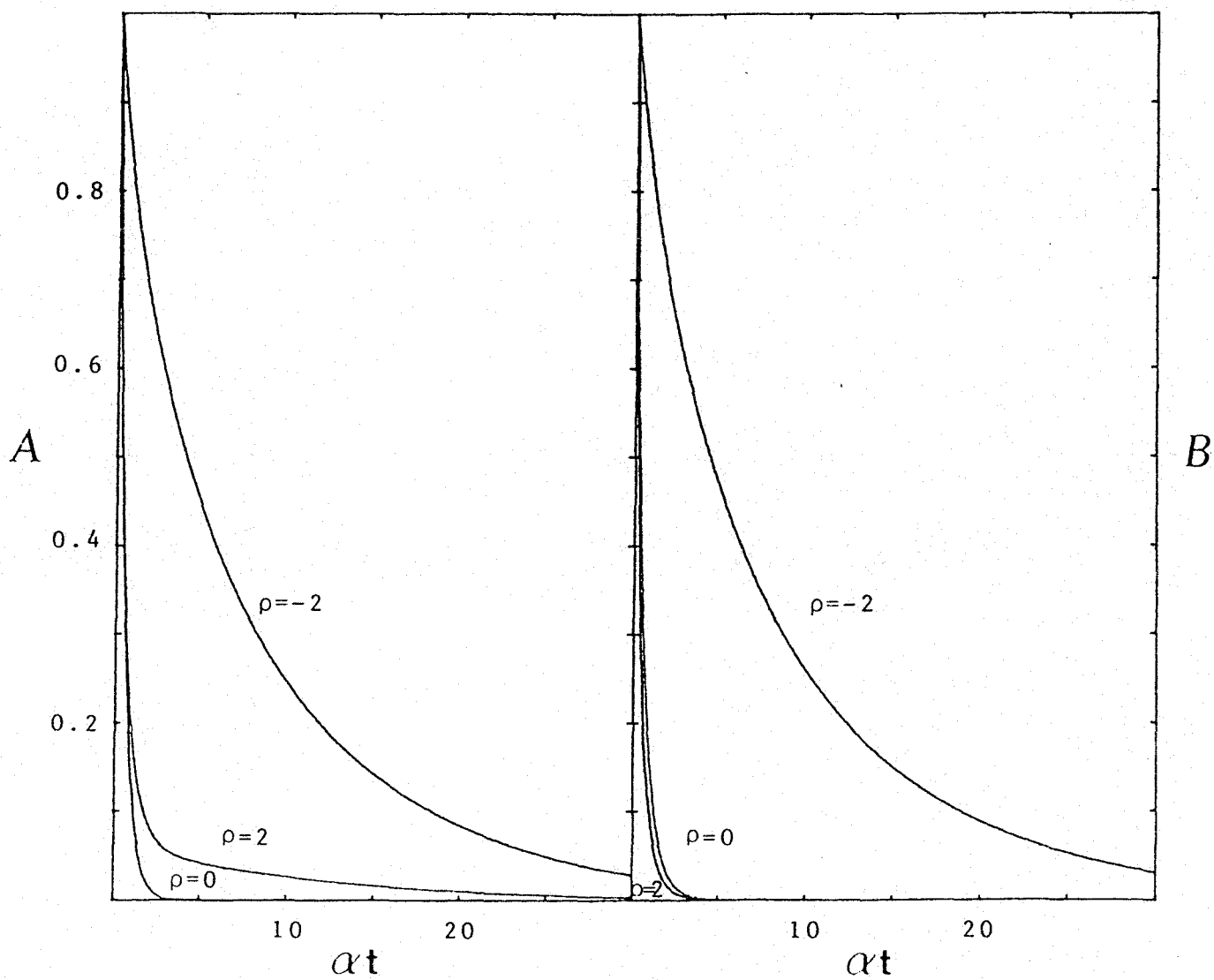


Fig. II-7. Representación de las funciones de relajación A y B frente al tiempo, con $\alpha' = 0$ y $\gamma = 0$, para distintos valores de ρ .

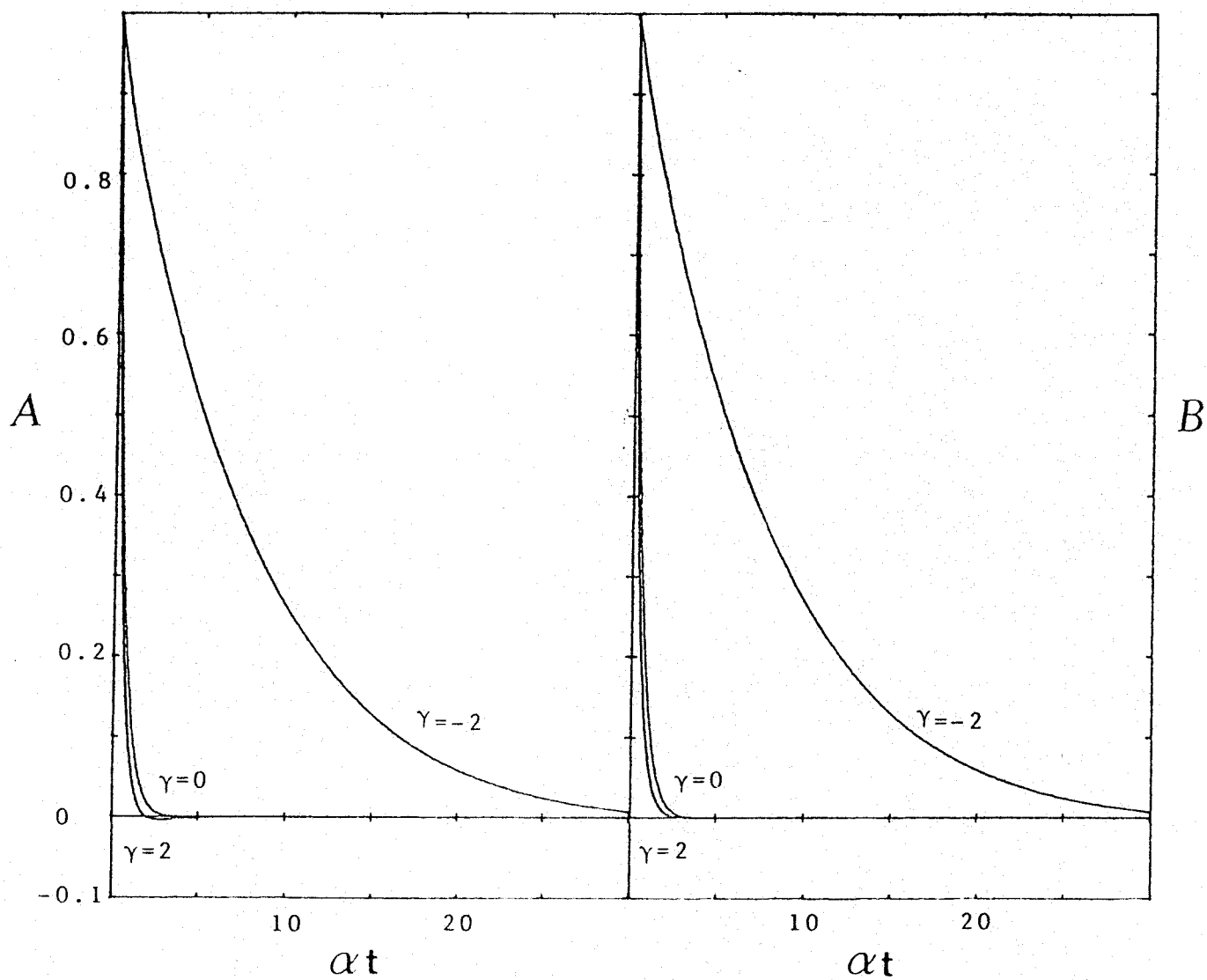


Fig. II-8. Representación de las funciones de relajación A y B frente al tiempo, con $\alpha'=\alpha$ y $\rho=0$, para distintos valores de γ .

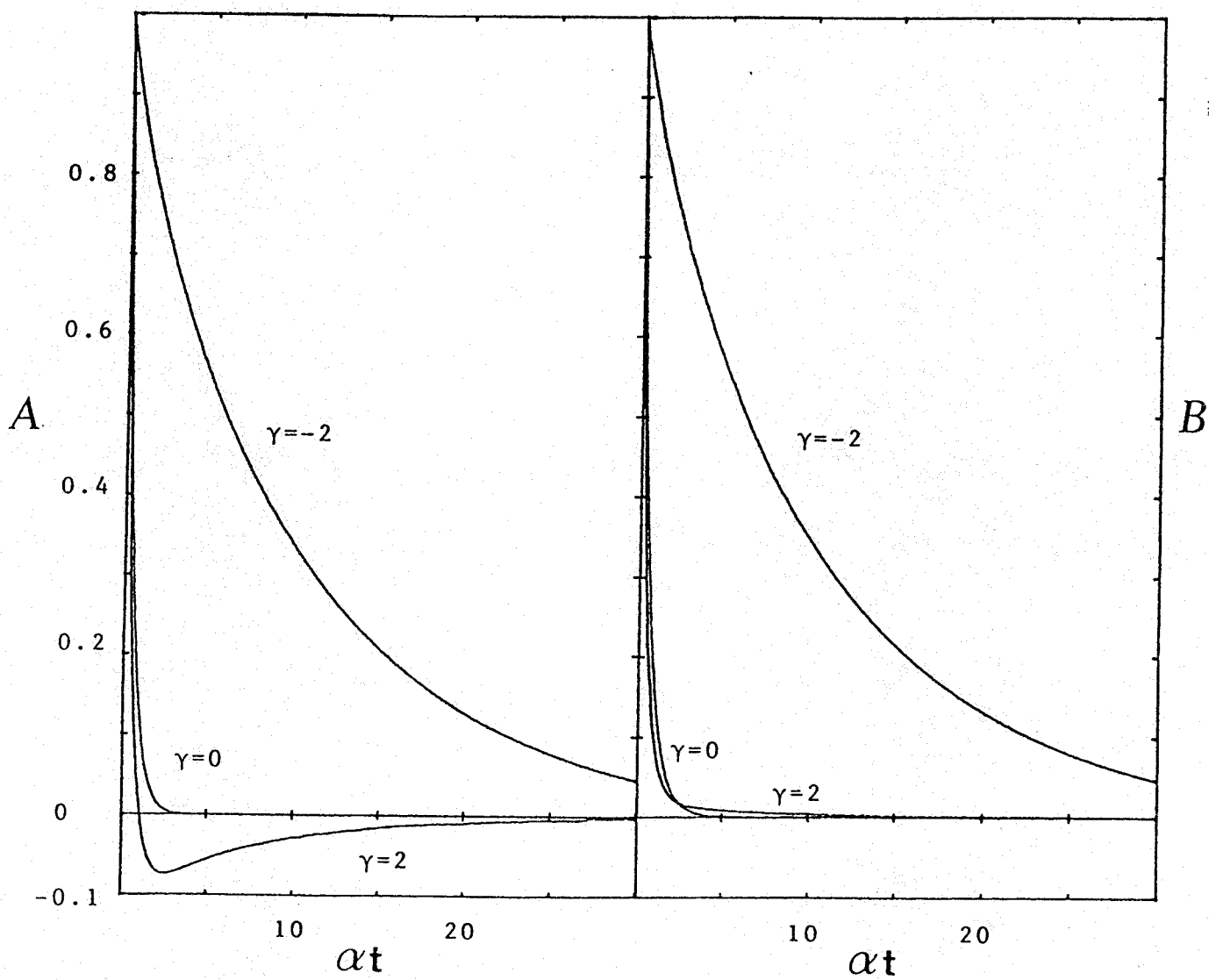


Fig. II-9. Representación de las funciones de relajación A y B frente al tiempo, con $\alpha' = 0$ y $\rho = 0$, para distintos valores de γ .

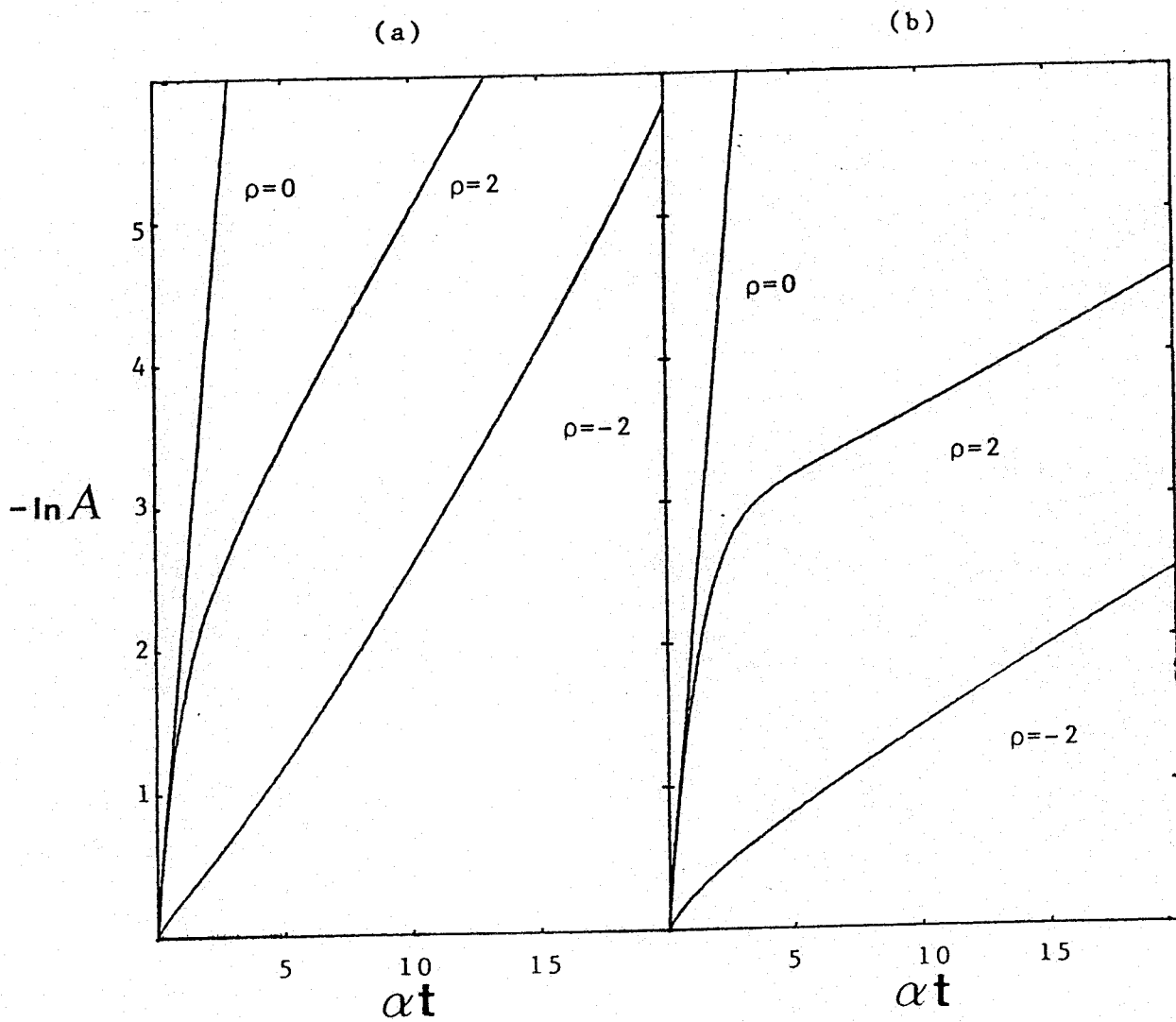


Fig. II-10. Representación de $-\ln A$ frente al tiempo, para $\gamma = 0$, con distintos valores de ρ y (a) $\alpha' = \alpha$; (b) $\alpha' = 0$.

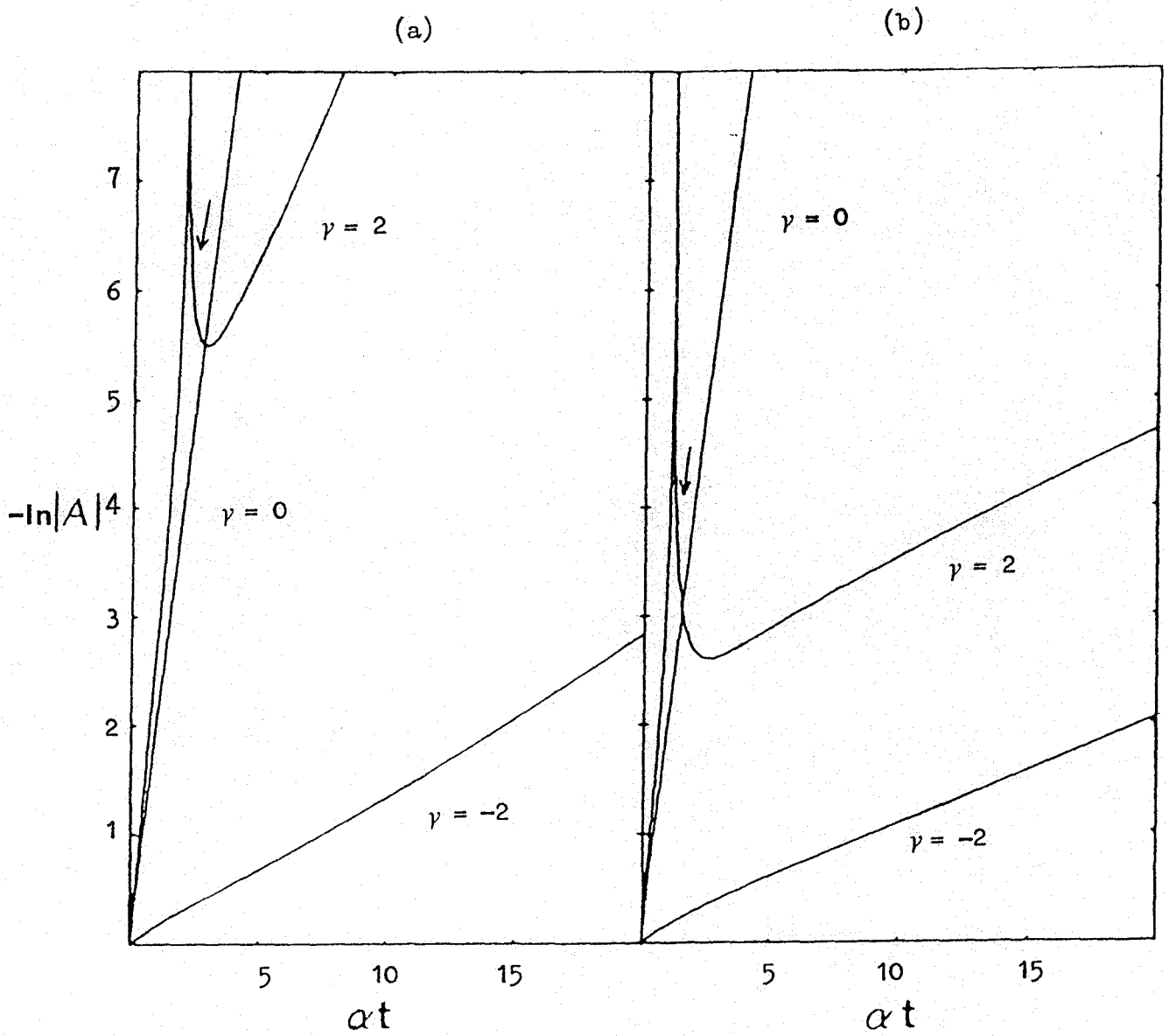


Fig. II-11. Representación de $-\ln|A|$ frente al tiempo, para $\rho = 0$, con distintos valores de γ y (a) $\alpha' = \alpha$; (b) $\alpha' = 0$.

Extensión al caso bidimensional.

Cuando la red adsorbente es bidimensional, el estudio de la evolución hacia el equilibrio requiere una formulación más compleja, que en el capítulo IV tendremos ocasión de comprobar. Sin embargo, someramente indicaremos cómo plantear el problema. Igual que ocurría en la cadena lineal, tanto los procesos de desorción-readsorción como el de difusión de partículas, tiene lugar entre sitios contiguos en la red. Al lugar de la red que ocupa la fila i y la columna j le asignamos la variable s_{ij} cuyo valor será $+1$ si está ocupado y -1 si está vacío. Así pues la desorción viene determinada por el cambio de la pareja (s_{ij}, s_{kl}) (aquí ij y kl designan sitios contiguos) de $(+1, +1)$ a $(-1, -1)$, la readsorción por el paso de $(-1, -1)$ a $(+1, +1)$ y la migración hacia el lugar vecino en cualquiera de los dos sentidos viene dado por la permuta de $(+1, -1)$ a $(-1, +1)$ y de $(-1, +1)$ a $(+1, -1)$.

La interacción con el contorno determinará la probabilidad de transición de cada uno de los procesos anteriores.

Si para fijar ideas consideramos una red cuadrada, la ecuación maestra de la que partimos debe recoger las dos direcciones en las que pueden tener lugar los procesos anteriores, siendo W_{ij}^h y W_{ij}^v las probabilidades de transición en cada una de ellas, y si admitimos interacción entre vecinos inmediatos solamente, $W_{ij}^h = W_{ij}^h(s_{i-1,j}, s_{i-1,j+1}, s_{i,j-1}, s_{i,j}, s_{i,j+1}, s_{i,j+2}, s_{i+1,j}, s_{i+1,j+1})$ y $W_{ij}^v = W_{ij}^v(s_{i-1,j}, s_{i,j-1}, s_{i,j}, s_{i,j+1}, s_{i+1,j-1}, s_{i+1,j}, s_{i+1,j+1}, s_{i+2,j})$.

En la Fig. 12 se indican los sitios que aparecen implicados en la eliminación de un par o en la difusión.

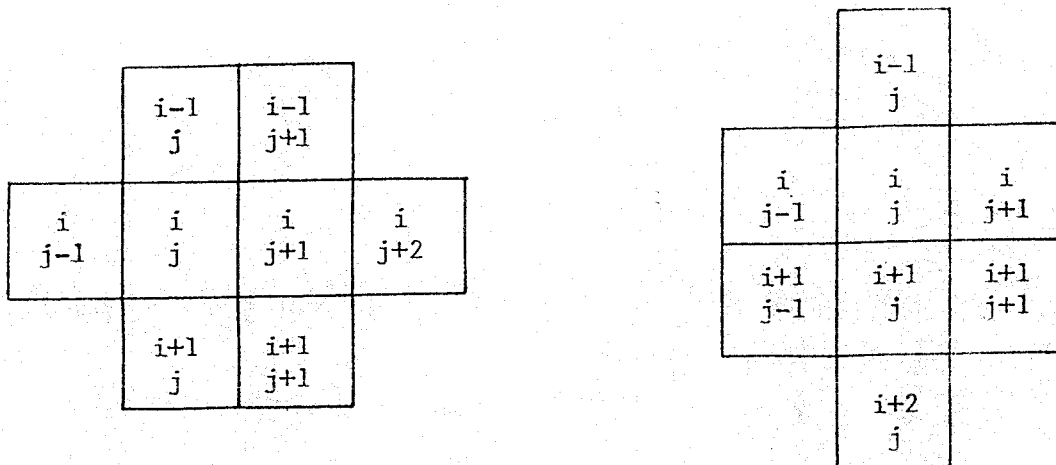


Fig. II-12. Sitios de la red implicados en la eliminación de un par y en la difusión.

Resulta:

$$\begin{aligned}
 \frac{dP(\{s_{mn}\}; t)}{dt} = & -\left\{ \sum_{i,j} W_{ij}^h(s_{ij}, s_{i,j+1}) \right\} P(\{s_{mn}\}; t) \\
 & -\left\{ \sum_{i,j} W_{ij}^v(s_{ij}, s_{i+1,j}) \right\} P(\{s_{m,n}\}; t) \\
 & + \sum_{i,j} \left\{ W_{ij}^h(-s_{ij}, -s_{i,j+1}) P(\{s_{mn}\}, -s_{ij}, -s_{i,j+1}; t) \right\} \\
 & + \sum_{i,j} \left\{ W_{ij}^v(-s_{ij}, -s_{i+1,j}) P(\{s_{mn}\}, -s_{ij}, -s_{i+1,j}; t) \right\} \quad (17)
 \end{aligned}$$

Al obtener las ecuaciones cinéticas, se extiende la aproximación de cierre para expresar las correlaciones de orden más alto en función de las de orden más bajo. Básicamente el

procedimiento es similar al del caso unidimensional, aunque los cálculos se hacen más complicados. Como se ha indicado, en el capítulo IV, al estudiar el caso de la anatasa se analizará en detalle esta cuestión.

Extensión al problema de varias especies.

Por último haremos un bosquejo, que más adelante tendremos ocasión de desarrollar, de cómo tratar la desorción cuando existen más de una especie sobre la superficie.

Un caso típico puede ser que la desorción de dos elementos A adyacentes, de lugar a un elemento B y otro C, pudiéndose dar además un intercambio de A con B.

Considerando este caso, que es bastante ilustrativo, supongamos una cadena lineal con N sitios, pudiendo existir en cada uno de ellos cualquiera de las tres especies A, B o C, siendo excluyentes entre sí. A cada uno de estos sitios le asignamos una variable s_j , pudiendo ser su valor '0' si el lugar j está ocupado por la especie A, '1' si es la especie B y '-1' para la C. Esto es similar a un sistema de espines de espín 1.

Un estado de la cadena está determinado por el conjunto $\{s_j\}$ ($j=1, \dots, N$) y los cambios que tiene lugar sobre la red se manifiestan de la siguiente forma:

- la desorción de una pareja de elementos A puede dar lugar a dos situaciones diferentes: el cambio de

$\{s_1, \dots, s_j=0, s_{j+1}=0, \dots, s_N\}$ a $\{s_1, \dots, s_j=+1, s_{j+1}=-1, \dots, s_N\}$

o el cambio de

$\{s_1, \dots, s_j=0, s_{j+1}=0, \dots, s_N\}$ a $\{s_1, \dots, s_j=-1, s_{j+1}=+1, \dots, s_N\}$

- el intercambio de sitio entre los elementos A y B será descrito como: el paso de

$\{s_1, \dots, s_j=0, s_{j+1}=+1, \dots, s_N\}$ a $\{s_1, \dots, s_j=+1, s_{j+1}=0, \dots, s_N\}$

o el paso de

$\{s_1, \dots, s_j=+1, s_{j+1}=0, \dots, s_N\}$ a $\{s_1, \dots, s_j=0, s_{j+1}=+1, \dots, s_N\}$

Una vez planteado el problema en estos términos, el desarrollo posterior hasta llegar a las ecuaciones cinéticas a partir de una ecuación maestra es similar a los casos anteriormente estudiados, escribiendo adecuadamente las expresiones de las probabilidades de transición en función de los s_i .

III.- CINÉTICA DE LA DESORCIÓN DESDE UNA SUPERFICIE HETEROGÉNEA.

En general, la desorción de un gas desde una superficie heterogénea da lugar a resultados muy diferentes de los relativos a superficies homogéneas. En la heterogeneidad de la superficie se distingue la que se induce por el propio desarrollo del proceso y la que puede estar dada previamente, con independencia del mismo. Esta última puede estar originada por la propia estructura de la red adsorbente, por la exposición de las diferentes caras cristalinas, por la presencia de impurezas, etc..

Cinéticas de desorción de orden cero, fraccionario o muy alto pueden resultar a partir de mecanismos de desorción de primer orden con una energía de activación y un factor de frecuencia que depende del tipo de sitio de la red donde la desorción ocurre o también debido a la interacción lateral. Estos dos efectos se tratan usualmente de modo conjunto, de manera que no es posible distinguir la influencia de cada uno de ellos en los procesos. Se han usado diversas expresiones empíricas para tratar la heterogeneidad^(3,6,47,48) y han sido útiles en muchos casos. Sin embargo para profundizar en los mecanismos de desorción conviene separar la heterogeneidad debida al substrato de la inducida por la interacción lateral y analizar la influencia que la ocurrencia aislada o conjunta de ellos ejerce sobre las ecuaciones cinéticas.

Abordaremos la desorción desde una superficie heterogénea en dos situaciones diferentes que corresponden a condiciones experimentales que se presentan a menudo:

A. analizaremos la influencia que distintas formas de heterogeneidad en la superficie tienen en la velocidad de desorción de un gas adsorbido, sometido a un determinado programa de calentamiento y en condiciones tales que no es posible la readsorción.

B. estudiaremos la relajación al equilibrio de un sistema heterógeno cuando se le ha sometido a una perturbación y se deja evolucionar en condiciones fijadas. En este caso el mecanismo de readsorción es operativo y es básico para alcanzar el estado de equilibrio termodinámico.

Siguiendo el mismo esquema que en el capítulo anterior, consideramos una cadena lineal con N sitios, cada uno de los cuales puede estar vacante u ocupado por una partícula adsorbida. A cada uno de estos sitios le asociamos una variable, s_j , que toma el valor $+1$ en el caso de que esté ocupado, y -1 si está vacío.

Un estado de la cadena viene descrito por un conjunto de N valores, $\{s_j\}$ ($j=1, \dots, N$) y $P(s_1, \dots, s_N; t)$ es la probabilidad de que el sistema esté en un estado $\{s_1, \dots, s_N\}$ en el tiempo t .

Como es característico de este tipo de problema, impondremos condiciones de contorno periódicas:

$$s_{N+1} = s_1.$$

Dos tipos de interacción se consideran fundamentalmente: la que tiene lugar entre partículas vecinas, que se supone constante y la debida al substrato. Al ser considerado este como heterogéneo, su contribución a la interacción es función del sitio en que se encuentre adsorbida la partícula. En lo que si-

gue, para simplificar, distinguiremos dos tipos de sitios, llamados 1 y 2. El modelo descrito anteriormente es similar al modelo Ising heterogéneo⁽⁴⁹⁻⁵¹⁾.

Cuando lo creamos conveniente para mayor claridad pondremos s_j^i para indicar que el sitio j de la red es del tipo i .

La dependencia del tiempo de $P(s_1, \dots, s_N; t)$ puede ser descrita por la ecuación maestra:

$$\begin{aligned} \frac{dP(s_1, \dots, s_N; t)}{dt} = & \\ & - \left\{ \sum_j^1 W_j^1(s_{j-1}, s_j^1, s_{j+1}) + \sum_j^2 W_j^2(s_{j-1}, s_j^2, s_{j+1}) \right\} P(s_1, \dots, s_N; t) \\ & + \sum_j^1 \left\{ W_j^1(s_{j-1}, -s_j^1, s_{j+1}) P(s_1, \dots, -s_j^1, \dots, s_N; t) \right\} \\ & + \sum_j^2 \left\{ W_j^2(s_{j-1}, -s_j^2, s_{j+1}) P(s_1, \dots, -s_j^2, \dots, s_N; t) \right\} \quad (1) \end{aligned}$$

donde la suma \sum_j^i ($i=1,2$) se extiende a todos los sitios de la cadena de tipo i . $W_j^i(s_{j-1}, s_j^i, s_{j+1})$, que depende de s_{j-1} , s_j^i y s_{j+1} a causa de la interacción entre vecinos, es la probabilidad de transición por unidad de tiempo del estado s_j al $-s_j$, mientras las otras variables s_k ($k \neq j$) permanecen fijas temporalmente.

Únicamente consideraremos la probabilidad W_j que da lugar al cambio de s_j a $-s_j$, o sea, no será operativo la migración de partículas. Así pues, la probabilidad de transición adoptará tres formas diferentes según sea el entorno del lugar j . Como se indica en la figura 1, la denominaremos W_{++}^i , $W_{+-}^i = W_{-+}^i$ y W_{--}^i .

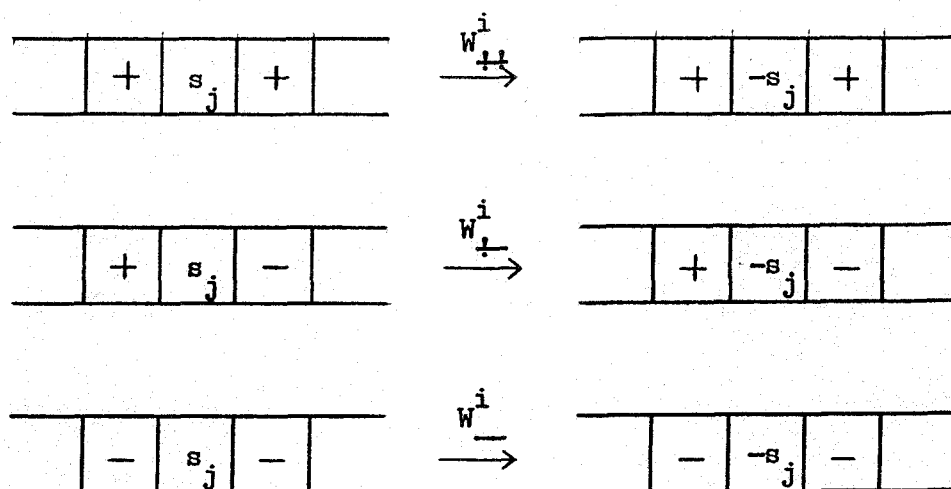


Fig. III-1. Representación de las transiciones de los estados.

Sean l, m, n índices cuyo valor puede ser $+ 0 -$, para indicar el estado lleno o vacío y i, j, k índices de valor 1 ó 2 para denotar si el sitio es del tipo 1 ó 2 . Así pues, n_i^l será la densidad de sitios i en el estado l en la cadena. n_{ij}^{lm} es la fracción de parejas de sitios vecinos, siendo el primero del tipo i en el estado l y el segundo del tipo j en el estado m . n_{ijk}^{lmn} es la fracción de triplete, etc.. Como ilustración de lo anteriormente expresado, sea por ejemplo n_{12}^{-+} : es la densidad de parejas de sitios contiguos en la red, cuyo primer elemento está vacío y es del tipo 1 y el segundo, siendo del tipo 2 está ocupado por una partícula.

Designemos por n_1 y n_2 la densidad de sitios en la cadena del tipo 1 y 2 respectivamente. n_{ij} es la densidad de parejas de sitios contiguos en la red, siendo su primer elemento del tipo i y el segundo del tipo j . n_{ijk} es la densidad de tri-

pletas, etc..

Una descripción suficientemente detallada viene determinada por la evolución con el tiempo de los grupos n_i^l y n_{ij}^{lm} . No todas las variables son independientes, existen unas ecuaciones de ligaduras como podemos observar en el Apéndice C, que reducen el número de variables independientes a siete. Las elegidas son: n_1^+ , n_2^+ , n_{11}^{++} , n_{12}^{++} , n_{22}^{++} , n_{11}^{+-} , n_{22}^{+-} .

La relación entre estas variables y las s_j^i las efectuamos a través de las siguientes funciones de correlación:

$$Q_i = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1, N}^i s_j^i \right\rangle \quad (2a)$$

$$R_{ik} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1, N}^{ik} s_j^i s_{j+1}^k \right\rangle \quad (2b)$$

$$T_{ik} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1, N}^{ik} s_{j+1}^k \right\rangle \quad (2c)$$

donde $\sum_{j=1, N}^{ik}$ indica que la suma está extendida a todos los sitios del tipo i cuyo vecino sea del tipo k .

Efectivamente, según podemos deducir de las ecuaciones del Apéndice C, obtenemos las siguientes relaciones:

$$n_1^+ = \frac{n_1 + Q_1}{2} \quad (3a)$$

$$n_2^+ = \frac{n_2 + Q_2}{2} \quad (3b)$$

$$n_{11}^{++} = \frac{n_{11} + R_{11} + 2T_{11}}{4} \quad (3c)$$

$$n_{12}^{++} = \frac{n_{12} + Q_1 + Q_2 + R_{12} - T_{11} - T_{22}}{4} \quad (3d)$$

$$n_{22}^{++} = \frac{n_{22} + R_{22} + 2T_{22}}{4} \quad (3e)$$

$$n_{11}^{+-} = \frac{n_{11} - R_{11}}{4} \quad (3f)$$

$$n_{22}^{+-} = \frac{n_{22} - R_{22}}{4} \quad (3g)$$

que pone de manifiesto la existencia de una relación lineal entre las funciones de correlación y las variables de grupo y el conocimiento de las primeras nos llevan a las segundas.

A partir de la ecuación maestra (1) obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{dQ_i}{dt} &= \frac{1}{N} \sum_{\{s_m\}} \left\{ \left(\sum_{j=1, N}^i s_j^i \right) \frac{dP(s_1, \dots, s_N; t)}{dt} \right\} \\ &= - \frac{2}{N} \left\langle \sum_{j=1, N}^i s_j^i W_j^i(s_j^i) \right\rangle \end{aligned} \quad (4a)$$

$$\begin{aligned} \frac{dR_{ik}}{dt} &= \frac{1}{N} \sum_{\{s_m\}} \left\{ \left(\sum_{j=1, N}^{ik} s_j^i s_{j+1}^k \right) \frac{dP(s_1, \dots, s_N; t)}{dt} \right\} \\ &= - \frac{2}{N} \left\langle \sum_{j=1, N}^{ik} s_j^i s_{j+1}^k [W_j^i(s_j^i) + W_{j+1}^k(s_{j+1}^k)] \right\rangle \end{aligned} \quad (4b)$$

$$\begin{aligned} \frac{dT_{ik}}{dt} &= \frac{1}{N} \sum_{\{s_m\}} \left\{ \left(\sum_{j=1, N}^{ik} s_{j+1}^k \right) \frac{dP(s_1, \dots, s_N; t)}{dt} \right\} \\ &= - \frac{2}{N} \left\langle \sum_{j=1, N}^{ik} s_{j+1}^k W_{j+1}^k(s_{j+1}^k) \right\rangle \end{aligned} \quad (4c)$$

A. Influencia de la heterogeneidad en la velocidad de desorción.

En este apartado analizaremos cómo la heterogeneidad del sustrato, así como la interacción entre partículas adsorbidas pueden influir en la velocidad de desorción. El grado de adsorción sobre los sitios del tipo i viene determinado por las ecuaciones (3a) y (3b):

$$\theta_i = \frac{n_i + Q_i}{2} \quad (5)$$

y el grado de adsorción total es:

$$\theta = \sum_i \theta_i \quad (6)$$

La dependencia del tiempo de Q_i viene fijada en la ecuación (4a).

La desorción será el único mecanismo que operará en el proceso. Cuando una partícula se desorbe del sitio j , el valor de s_j cambia de $+1$ a -1 .

Las probabilidades de transición se toman en la forma de Arrhenius:

$$W = A \exp\left(-\frac{h}{k_B T}\right) \quad (7)$$

siendo h la energía de activación, A el factor preexponencial, k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura. Cada uno de los sitios considerados de la cadena, 1 y 2, contribuyen con una energía de activación h_1 y h_2 , y la interacción entre partículas lo hace con h_0 .

Así, las probabilidades de transición quedarán:

$$W_{++}^i = A_i \exp \left(- \frac{h_i + 2h_0}{k_B T} \right) \quad (8a)$$

$$W_{+-}^i = A_i \exp \left(- \frac{h_i + h_0}{k_B T} \right) \quad (8b)$$

$$W_{--}^i = A_i \exp \left(- \frac{h_i}{k_B T} \right) \quad (8c)$$

y en general:

$$W_j^i(s_{j-1}^i, s_j^i, s_{j+1}^i) = \frac{\alpha}{8} (a_1^i + a_1^i s_j^i + a_2^i s_{j-1}^i + a_2^i s_{j+1}^i + a_2^i s_{j-1}^i s_j^i + a_2^i s_j^i s_{j+1}^i + a_3^i s_{j-1}^i s_{j+1}^i + a_3^i s_{j-1}^i s_j^i s_{j+1}^i) \quad (9)$$

donde α es una constante relacionada con el tiempo propio del proceso y :

$$a_1^i = A_i e^{-\frac{h_i}{k_B T}} \left(e^{-\frac{h_0}{k_B T}} + 1 \right)^2 \quad (10a)$$

$$a_2^i = A_i e^{-\frac{h_i}{k_B T}} \left(e^{-\frac{2h_0}{k_B T}} - 1 \right) \quad (10b)$$

$$a_3^i = A_i e^{-\frac{h_i}{k_B T}} \left(e^{-\frac{h_0}{k_B T}} - 1 \right)^2 \quad (10c)$$

Sustituyendo (9) en (4a) resulta:

$$\begin{aligned} \frac{dQ_i}{dt} = & - \frac{\alpha}{4} \left\{ n_1 a_1^i + \frac{a_1^i}{N} \left\langle \sum_j^i s_j^i \right\rangle + \frac{a_2^i}{N} \left\langle \sum_j^i s_{j-1}^i \right\rangle \right. \\ & + \frac{a_2^i}{N} \left\langle \sum_j^i s_{j+1}^i \right\rangle + \frac{a_2^i}{N} \left\langle \sum_j^i s_{j-1}^i s_j^i \right\rangle + \frac{a_2^i}{N} \left\langle \sum_j^i s_j^i s_{j+1}^i \right\rangle \\ & \left. + \frac{a_3^i}{N} \left\langle \sum_j^i s_{j-1}^i s_j^i s_{j+1}^i \right\rangle + \frac{a_3^i}{N} \left\langle \sum_j^i s_{j-1}^i s_{j+1}^i \right\rangle \right\} \quad (11) \end{aligned}$$

Definimos las siguientes funciones de correlación de tercer orden:

$$X_{lik} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1, N}^{lik} s_{j-1}^l s_j^i s_{j+1}^k \right\rangle \quad (12a)$$

$$Y_{lik} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1, N}^{lik} s_{j-1}^l s_{j+1}^k \right\rangle \quad (12b)$$

$$Z_{lik} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1, N}^{lik} s_{j+1}^k \right\rangle \quad (12c)$$

con lo que (11) queda:

$$\begin{aligned} \frac{dQ_i}{dt} = & -\frac{\alpha}{4} \left\{ n_1 a_1^i + a_1^i Q_i + 2a_2^i (Z_{1i1} + Z_{1i2} + Z_{2i1} + Z_{2i2}) \right. \\ & + 2a_2^i (R_{i1} + R_{i2}) + a_3^i (Y_{1i1} + 2Y_{1i2} + Y_{2i2}) \\ & \left. + a_3^i (X_{1i1} + 2X_{1i2} + X_{2i2}) \right\} \quad (13) \end{aligned}$$

Las ecuaciones (13) incluyen funciones de correlación que abarcan mas de un lugar en la cadena, por lo cual necesitamos aplicar algún método de aproximación para resolver estas ecuaciones. El mas simple y que utilizaremos a continuación es una extensión de la aproximación de Bragg-Williams (ABW), con la que además de llegar a resultados satisfactorios, se obtienen unas ecuaciones finales fácilmente analizables en comparación con las ecuaciones fenomenológicas que rigen la cinética de desorción. Se pueden utilizar métodos mas refinados, entre ellos el que aplicaremos posteriormente en el estudio de la relajación hacia el equilibrio.

La ABW consiste en reducir las funciones de segundo y tercer orden a las de primero, mediante las siguientes relaciones:

$$n_{ij}^{lm} = n_i^l n_j^m \quad (14a)$$

$$n_{ijk}^{lmn} = n_i^l n_j^m n_k^n \quad (14b)$$

Con esta hipótesis y mediante una serie de cálculos laboriosos pero directos llegamos a:

$$\frac{dQ_1}{dt} = -\frac{\alpha}{4} (n_1 + Q_1) \{ a_1^1 + 2a_2^1(Q_1 + Q_2) + a_3^1(Q_1 + Q_2)^2 \} \quad (15a)$$

$$\frac{dQ_2}{dt} = -\frac{\alpha}{4} (n_2 + Q_2) \{ a_1^2 + 2a_2^2(Q_1 + Q_2) + a_3^2(Q_1 + Q_2)^2 \} \quad (15b)$$

o en función de θ_1 y θ_2 :

$$\frac{d\theta_1}{dt} = -A_1 e^{-\frac{h_1}{k_B T}} \theta_1 \{ 1 + (e^{-\frac{h_0}{k_B T}} - 1)\theta \}^2 \quad (16a)$$

$$\frac{d\theta_2}{dt} = -A_2 e^{-\frac{h_2}{k_B T}} \theta_2 \{ 1 + (e^{-\frac{h_0}{k_B T}} - 1)\theta \}^2 \quad (16b)$$

Para el grado de adsorción total resulta:

$$\frac{d\theta}{dt} = -\left(A_1 e^{-\frac{h_1}{k_B T}} \theta_1 + A_2 e^{-\frac{h_2}{k_B T}} \theta_2 \right) \{ 1 + (e^{-\frac{h_0}{k_B T}} - 1)\theta \}^2 \quad (17)$$

y extendiendolo al caso de n tipos de sitios, siendo n_i la fracción de sitios del tipo i en la cadena, tenemos:

$$\frac{d\theta_i}{dt} = - A_i e^{-\frac{h_i}{k_B T}} \theta_i \{1 + (e^{-\frac{h_0}{k_B T}} - 1)\theta\}^2 \quad (18)$$

$$i=1, \dots, n$$

$$\frac{d\theta}{dt} = - \left(\sum_{i=1, n} A_i e^{-\frac{h_i}{k_B T}} \theta_i \right) \{1 + (e^{-\frac{h_0}{k_B T}} - 1)\theta\}^2 \quad (19)$$

Cuando la cadena es homogénea:

$$\frac{d\theta}{dt} = - A e^{-\frac{h}{k_B T}} \theta \{1 + (e^{-\frac{h_0}{k_B T}} - 1)\theta\}^2 \quad (20)$$

En las ecuaciones (18), (19) y (20) se observa que el efecto de la interacción entre partículas vecinas está contenido únicamente en el factor

$$\{1 + (e^{-\frac{h_0}{k_B T}} - 1)\theta\}^2.$$

Si $h_0=0$, este factor se iguala a 1 y la ecuación (20) resulta ser la ecuación de Arrhenius estándar.

Si $\exp(-h_0/k_B T)\theta \gg 1-\theta$ (interacción fuertemente repulsiva), podemos escribir (20) como:

$$\frac{d\theta}{dt} = - A \exp\left(-\frac{h+2h_0}{k_B T}\right) \theta^3 \quad (21)$$

(cinética de tercer orden), que es una ecuación similar a la de Arrhenius con $E_{\text{activación}} = h+2h_0-2k_B T \ln \theta$.

Si $\exp(-h_0/k_B T) \ll 1$ (interacción fuertemente atractiva), la ecuación (20) se aproxima a :

$$\frac{d\theta}{dt} = -A e^{-\frac{h}{k_B T}} \theta(1-\theta)^2 \quad (22)$$

Se puede notar que mientras en la ecuación (21) $d\theta/dt$ es proporcional a $(N_+/N)^3$ (o sea, a N_{+++}/N en la ABW), en la ecuación (22) es proporcional a $(N_+/N)(N_-/N)^2$ (o sea, a N_{+-}/N en la ABW).

Si integramos (20) obtenemos:

$$\ln \frac{\theta}{\theta_0} = \ln \frac{(e^{-\frac{h_0}{k_B T}} - 1)\theta + 1}{(e^{-\frac{h_0}{k_B T}} - 1)\theta_0 + 1} + \frac{1}{1 + (e^{-\frac{h_0}{k_B T}} - 1)\theta} - \frac{1}{1 + (e^{-\frac{h_0}{k_B T}} - 1)\theta_0} = -A e^{-\frac{h}{k_B T}} t. \quad (23)$$

con $\theta = \theta_0$ para $t=0$. Cuando $h_0=0$, la ecuación (23) queda:

$$\theta = \theta_0 \exp\left(-A e^{-\frac{h}{k_B T}} t\right) \quad (24)$$

que es la forma general de Arrhenius.

Volviendo al problema general, si dividimos la ecuación i-esima (18) por la primera de estas ecuaciones, obtenemos:

$$\frac{d\theta_i}{d\theta_1} = \frac{A_i e^{-\frac{h_i}{k_B T}} \theta_i}{A_1 e^{-\frac{h_1}{k_B T}} \theta_1} = r_i e^{-\frac{g_i}{k_B T}} \frac{\theta_i}{\theta_1} \quad (25)$$

donde $r_i = \frac{A_i}{A_1}$ y $g_i = h_i - h_1$, e integrando:

$$\theta_i = n_i \left(\frac{\theta_1}{n_1} \right)^{r_i} e^{-\frac{g_i}{k_B T}} \quad (26)$$

así pues el grado de adsorción total será:

$$\theta = \sum_i n_i \left(\frac{\theta_1}{n_1} \right)^{r_i} e^{-\frac{g_i}{k_B T}} \quad (27)$$

y su derivada, a partir de (19):

$$\frac{d\theta}{dt} = - \left\{ \sum_i A_i n_i e^{-\frac{h_i}{k_B T}} \left(\frac{\theta_1}{n_1} \right)^{r_i} \exp\left(-\frac{g_i}{k_B T}\right) \right\} \times \left\{ 1 + \left(e^{-\frac{h_0}{k_B T}} - 1 \right) \theta \right\}^2 \quad (28)$$

Si en vez de una distribución discreta de tipos de sitios, consideramos una distribución continua tal que $f(h)dh$ es la fracción de sitios con energía comprendida entre h_1+h y h_1+h+dh , las sumas de las ecuaciones (27) y (28) deben ser sustituidas por las correspondientes integrales

$$\theta = \int f(h) \left(\frac{\theta_1}{n_1} \right)^{r(h) \exp(-\frac{h}{k_B T})} dh \quad (29)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = - \left\{ \int A(h) e^{-\frac{h_1+h}{k_B T}} \left(\frac{\theta_1}{n_1} \right)^{r(h) \exp(-\frac{h}{k_B T})} f(h) dh \right\} \times \left\{ 1 + \left(e^{-\frac{h_0}{k_B T}} - 1 \right) \theta \right\}^2 \quad (30)$$

Para resolver (29) y (30) es necesario conocer $A(h)$ y $f(h)$. Tanto en este caso, como en el descrito en las ecuaciones (27) y (28), no es posible encontrar una solución exacta. Verdaderamente, incluso en los casos mas simples, las ecuaciones resultantes requieren una solución numérica.

A continuación ilustramos la dificultad que aparece en este problema considerando el siguiente caso continuo: $A(h)=A=\text{constante}$, o sea, $r=1$ y

$$f(h) = \begin{cases} 0 & h < 0 \\ M^{-1} & 0 \leq h \leq M \\ 0 & h > M \end{cases}$$

En este caso las ecuaciones (29) y (30) se convierten en:

$$\theta = \frac{1}{M} \int_0^M \left(\frac{\theta_1}{n_1} \right)^{\exp(-\frac{h}{k_B T})} dh \quad (31)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = - \left\{ \frac{Ae^{-\frac{h_1}{k_B T}}}{M} \int_0^M e^{-\frac{h}{k_B T}} \left(\frac{\theta_1}{n_1} \right)^{\exp(-\frac{h}{k_B T})} dh \right\} \times \{1 + (e^{-\frac{h_0}{k_B T}} - 1)\theta\}^2 \quad (32)$$

Integrando obtenemos:

$$\theta = 1 - \frac{k_B T}{M} \sum_{n=1, \infty} \frac{(e^{-\frac{nM}{k_B T}} - 1) \ln^n \left(\frac{\theta_1}{n_1} \right)}{n \cdot n!} \quad (33)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = \left\{ \frac{Ae^{-\frac{h_1}{k_B T}}}{M} \frac{k_B T}{\ln \left(\frac{\theta_1}{n_1} \right)} \left[\left(\frac{\theta_1}{n_1} \right)^{\exp(-\frac{M}{k_B T})} - \left(\frac{\theta_1}{n_1} \right) \right] \right\} \times \{1 + (e^{-\frac{h_0}{k_B T}} - 1)\theta\}^2 \quad (34)$$

A causa de no poder eliminar θ_1/n_1 de (33) y (34), debemos realizar de nuevo cálculos numéricos pero partiendo de

$$\frac{d(\theta_1/n_1)}{dt} = - Ae^{-\frac{h_1}{k_B T}} \left(\frac{\theta_1}{n_1} \right) \{1 + (e^{-\frac{h_0}{k_B T}} - 1)\theta\}^2 \quad (35)$$

Sustituyendo (33) en (35):

$$\frac{d(\theta_1/n_1)}{dt} = -Ae^{-\frac{h_1}{k_B T}} \left(\frac{\theta_1}{n_1}\right) \left\{1 + \left(e^{-\frac{h_0}{k_B T}} - 1\right) \times \left[1 - \frac{k_B T}{M} \sum_{n=1, \infty} \frac{e^{-\frac{nM}{k_B T}} - 1}{n \cdot n!} \ln^n \left(\frac{\theta_1}{n_1}\right)\right]\right\} \quad (36)$$

A partir de (36) obtenemos el valor θ_1/n_1 en función de t , truncando la serie implicada en el orden que la aproximación requiera. Después de obtener θ_1/n_1 , lo sustituimos en (33) y llegamos al valor de θ respecto de t .

Red bidimensional.

Si consideramos que las partículas son desorbidas desde una superficie cuadrada donde hay dos tipos de sitios (n_1 y n_2 son sus respectivas densidades, $n_1+n_2=1$) y aplicamos la aproximación de Bragg-Williams, obtenemos:

$$\frac{dQ_i}{dt} = -\frac{1}{16} (n_i+Q_i) A_i e^{-\frac{h_i}{k_B T}} \left\{ \left(1 + e^{-\frac{h_0}{k_B T}}\right) + \left(e^{-\frac{h_0}{k_B T}} - 1\right) Q \right\}^4 \quad (37)$$

siendo $Q=Q_1+Q_2$, o en función de θ_1 :

$$\frac{d\theta_i}{dt} = -A_i e^{-\frac{h_i}{k_B T}} \theta_i \left\{1 + \left(e^{-\frac{h_0}{k_B T}} - 1\right) \theta\right\}^4 \quad (38)$$

que es similar a la de la cadena lineal, excepto para el expo-

nente del factor debido a la interacción entre partículas vecinas. Se puede extender este resultado al caso de una red con número de coordinación c , como sigue:

$$\frac{d\theta_i}{dt} = -A_i e^{-\frac{h_i}{k_B T}} \theta_i \left\{ 1 + \left(e^{-\frac{h_0}{k_B T}} - 1 \right) \theta \right\}^c \quad (39)$$

con $\theta = \sum_i \theta_i$.

Distintas formas de heterogeneidad: distribuciones periódicas y en "parches".

El análisis hecho anteriormente es válido para el caso en que la distribución de los tipos de sitios diferentes es puramente aleatoria. Consideremos ahora el caso en que además hay una información adicional sobre la distribución. El caso mas simple es el de la red heterogénea periódica, o sea, los tipos de sitios están distribuidos periódicamente. La figura 2 muestra dos cadenas lineales heterogéneas periódicas.

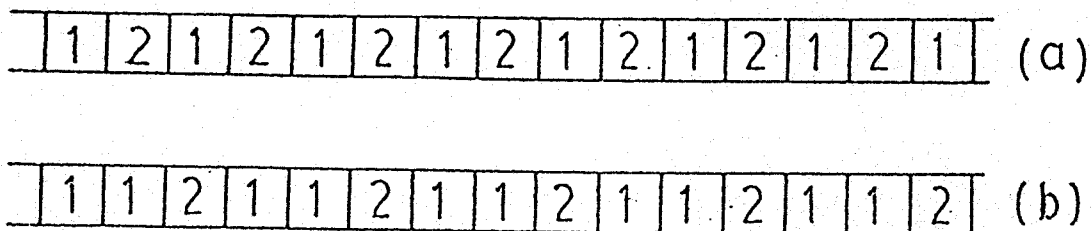


Fig. III-2. Ejemplos de cadenas lineales periódicas

Para el caso (a):

$$n_1 = n_2 = 1/2$$

$$n_{11} = n_{22} = 0, \quad n_{12} = n_{21} = 1/2$$

$$n_{111} = n_{112} = n_{122} = n_{211} = n_{221} = n_{222} = 0, \quad n_{121} = n_{212} = 1/2$$

Para el caso (b):

$$n_1 = 2/3, \quad n_2 = 1/3$$

$$n_{11} = n_{12} = n_{21} = 1/3, \quad n_{22} = 0$$

$$n_{112} = n_{121} = n_{211} = 1/3, \quad n_{111} = n_{212} = n_{221} = n_{122} = n_{222} = 0$$

Cuando todos los sitios 1 están agrupados en una parte y los sitios 2 en la otra, $n_{11} = n_1$, $n_{22} = n_2$, $n_{12} = n_{21} = 0$.

Para el caso previamente considerado de distribución aleatoria, $n_{11} = n_1^2$, $n_{22} = n_2^2$, $n_{12} = n_{21} = n_1 n_2$, $n_{111} = n_1^3$, $n_{112} = n_1^2 n_2$, etc.

La aproximación dada por las ecuaciones (14a) y (14b) puede ser expresada como:

$$n_{ij}^{lm} = \frac{n_{ij}}{n_i n_j} n_i^l n_j^m \quad (40a)$$

$$n_{ijk}^{lmn} = \frac{n_{ijk}}{n_i n_j n_k} n_i^l n_j^m n_k^n \quad (40b)$$

Así, las ecuaciones (13a) y (13b) junto con (40a) y (40b) nos lleva a:

$$\frac{d\theta_i}{dt} = -A_i e^{-\frac{h_i}{k_B T}} \theta_i \left\{ 1 + \frac{2z}{n_i} \sum_j n_{ij} \frac{\theta_j}{n_j} + \frac{z^2}{n_i} \sum_{j,k} n_{ijk} \frac{\theta_j}{n_j} \frac{\theta_k}{n_k} \right\}$$

$i, j, k = 1, 2$ (41)

donde $z = \exp\left(-\frac{h_0}{k_B T}\right) - 1$.

Finalmente trataremos un caso intermedio entre las distribuciones puramente aleatorias y las periódicas: una distribución en "parches", caracterizados por agrupar en cada uno de ellos sitios del mismo tipo.

Considerando de nuevo dos tipos de sitios, 1 y 2, los parches correspondientes irán colocados alternadamente sobre la cadena, siendo d el número de parches del tipo 1 (o del tipo 2).

Sean $F_1(m)$ y $F_2(m)$ las funciones de distribución respectivas de los tamaños de los parches, esto es, $F_i(m)$ es la probabilidad de encontrar un parche formado por m sitios consecutivos del tipo i . Las funciones $F_i(m)$ verifican:

$$\sum_m F_i(m) = 1 \quad (42)$$

y siendo n_1 y n_2 las densidades de tipo 1 y 2 en la cadena

$$\frac{n_1}{M_1} = \frac{n_2}{M_2} = \frac{d}{N} \quad (43)$$

donde

$$M_1 = \sum_m F_1(m)m ; \quad M_2 = \sum_m F_2(m)m \quad (44)$$

M_i es el tamaño medio de los parches del tipo i en la cadena.

Las variables de distribución de sitios n_i , n_{ij} , n_{ijk} ($i, j, k=1, 2$) pueden ser escritas como:

$$n_1 = \frac{M_1}{M_1 + M_2} = \frac{d}{N} M_1 \quad (45a)$$

$$n_2 = \frac{M_2}{M_1 + M_2} = \frac{d}{N} M_2 \quad (45b)$$

$$n_{11} = \frac{d}{N} \sum_m (m-1) F_1(m) = n_1 - \frac{d}{N} \sum_m F_1(m) = n_1 - \frac{n_1}{M_1} \quad (45c)$$

$$n_{22} = n_2 - \frac{n_2}{M_2} \quad (45d)$$

$$n_{12} = n_{21} = \frac{n_1}{M_1} = \frac{n_2}{M_2} \quad (45e)$$

$$n_{111} = \frac{d}{N} \sum_{m>1} (m-2) F_1(m) = \frac{n_1}{M_1} \sum_{m>1} (m-2) F_1(m) \quad (45f)$$

$$n_{222} = \frac{n_1}{M_1} \sum_{m>1} (m-2) F_2(m) \quad (45g)$$

$$n_{112} = n_{211} = \frac{n_1}{M_1} \{1 - F_1(1)\} \quad (45h)$$

$$n_{122} = n_{221} = \frac{n_1}{M_1} \{1 - F_2(1)\} \quad (45i)$$

$$n_{121} = \frac{n_1}{M_1} F_2(1) \quad (45j)$$

$$n_{212} = \frac{n_1}{M_1} F_1(1) \quad (45k)$$

Sustituyendo las ecuaciones (45) en (41) obtenemos las ecuaciones cinéticas que gobierna el proceso de desorción. Una generalización a n tipos de sitios es deducible facilmente.

La extensión de la formulación anterior a redes bidimensionales es difícil, porque para caracterizar un parche, no solo bastaría con especificar su tamaño, sino también su forma,

por lo que el problema llega a ser impracticable a causa de la cantidad tan enorme de posibilidades. Sin embargo, si introducimos alguna restricción sobre la forma de los parches o conocemos la distribución de grupos implicando un sitio y su entorno inmediato (por ejemplo, el grupo $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O}-\text{O}-\text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ para una red cuadrada), es posible tratar el problema como en la cadena lineal, aunque los cálculos se hacen engorrosos.

Resultados y discusión.

Para analizar la influencia de la interacción lateral y la heterogeneidad del sustrato en la velocidad de desorción, hemos realizados cálculos numéricos para varios casos concretos. Suponemos un programa de calentamiento lineal, siendo la relación entre la temperatura T y el tiempo t : $T = T_0 + bt$, donde b es constante. Hemos tomados todos los factores preexponenciales iguales y $A/b = 5 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$.

En primer lugar hemos considerado una cadena homogénea (ecuación 20) y estudiamos el efecto que produce la interacción lateral sobre la curva $-d\theta/dT$ como función de la temperatura T (fig. 3). Una energía de interacción repulsiva hace que la desorción empiece a temperatura mas baja que cuando es atractiva y esta produce un máximo mas agudo. Cuando no existe interacción la curva queda entre aquellas de interacción atractiva y repulsiva. En la figura 4 presentamos el efecto de una cadena heterogénea distribuido los sitios aleatoriamente. Hemos considerado dos tipos, 1 y 2, tal que $n_1 = n_2 = 1/2$ con $n_{ij} = n_i n_j$ y $n_{ijk} = n_i n_j n_k$.

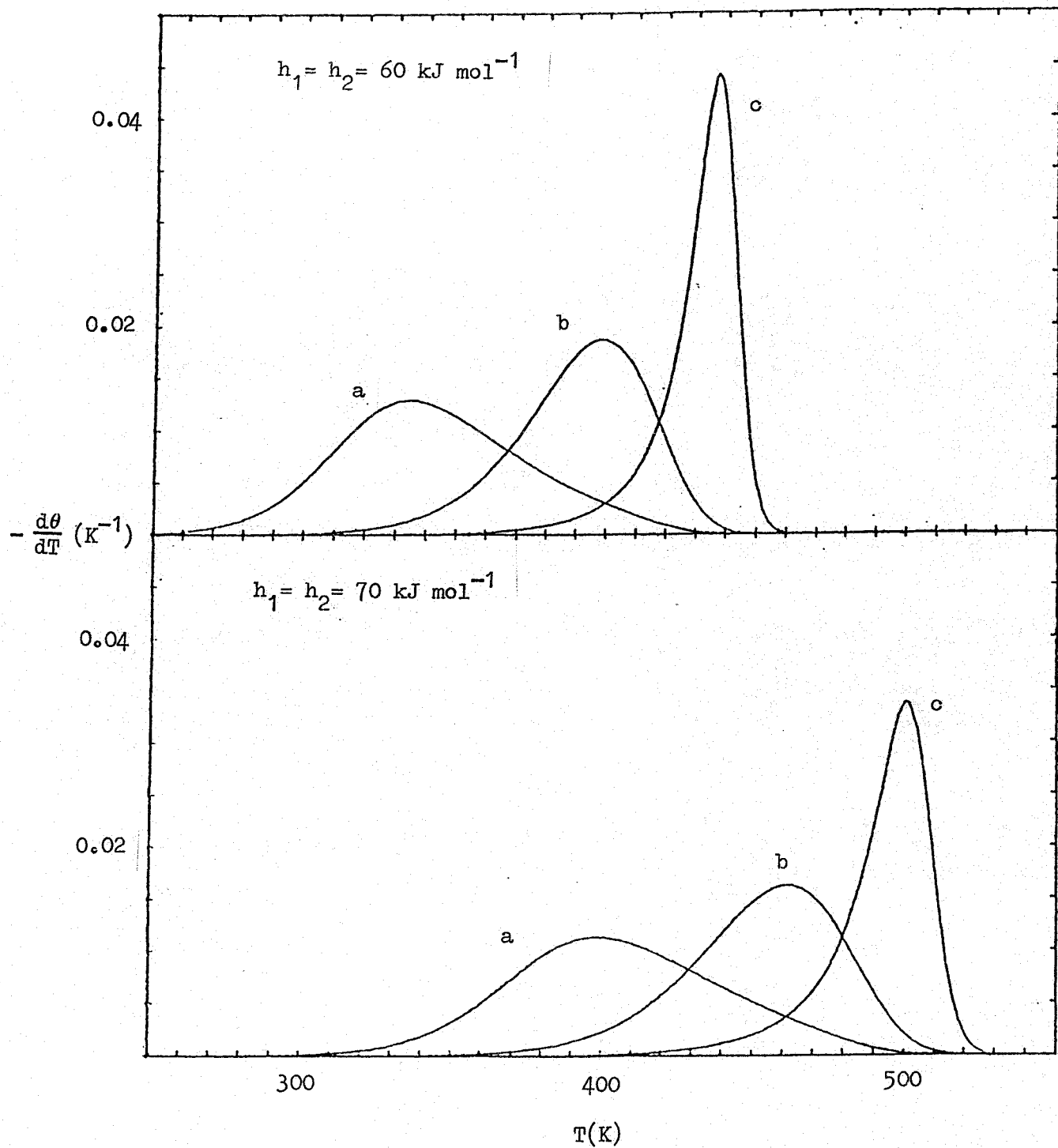


Fig. III-3. Velocidad de desorción frente a temperatura para una cadena homogénea: (a) $h_0 = -5 \text{ kJ mol}^{-1}$; (b) $h_0 = 0$; (c) 5 kJ mol^{-1}

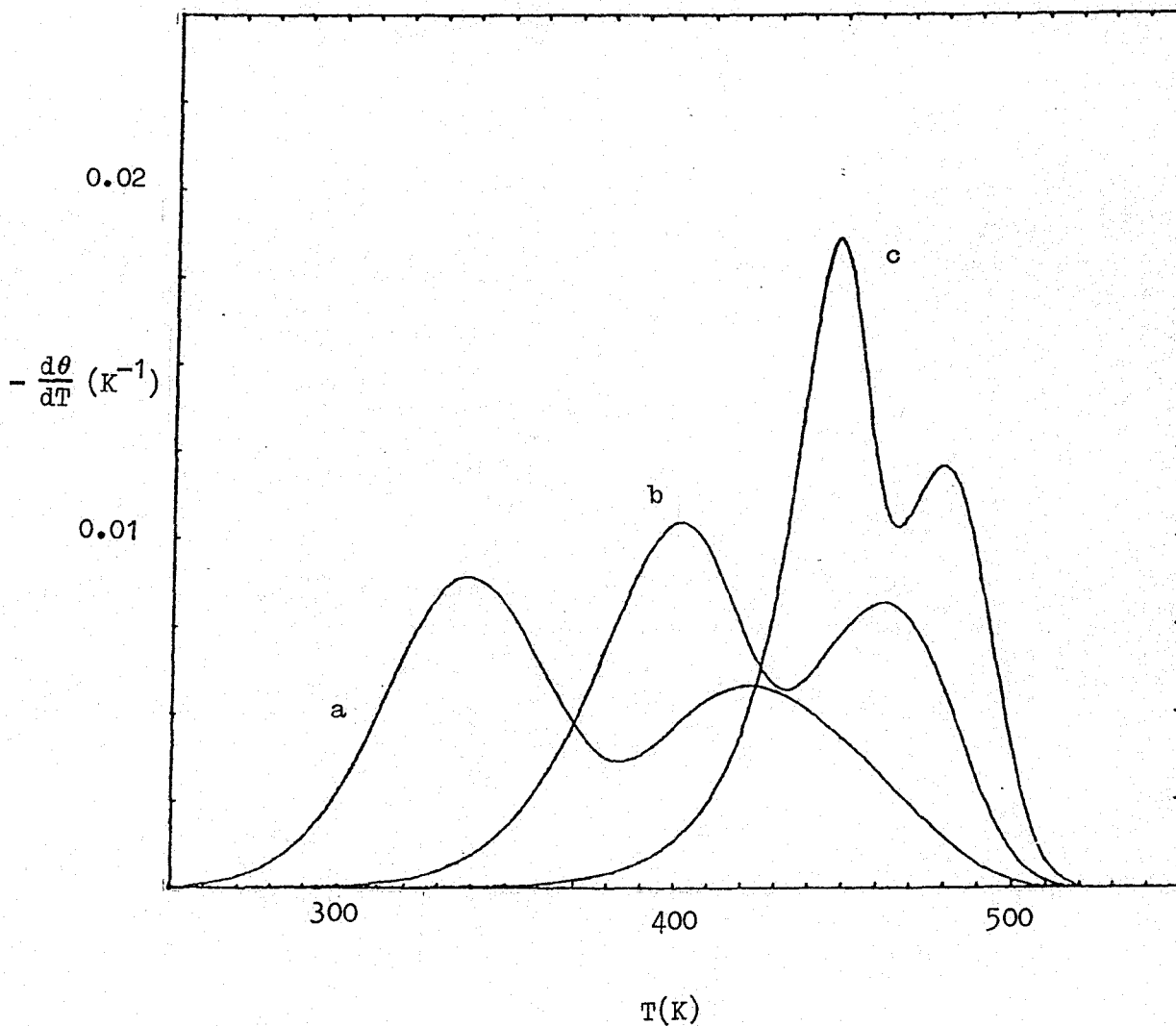


Fig. III-4. Velocidad de desorción frente a temperatura para una cadena lineal heterogénea aleatoria, con $n_1 = n_2 = 0.5$, $h_1 = 60 \text{ kJ mol}^{-1}$, $h_2 = 70 \text{ kJ mol}^{-1}$ y: (a) $h_0 = -5 \text{ kJ mol}^{-1}$; (b) $h_0 = 0$; (c) $h_0 = 5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

La heterogeneidad da dos máximos siendo el correspondiente a la temperatura más baja el más agudo.

A continuación analizamos la influencia que la distribución de la heterogeneidad sobre la cadena ejerce en la curva $-d\theta/dT$ frente a T . Las figuras 5 y 6 muestran los resultados obtenidos para dos tipos de sitios, con $n_1=n_2=0.5$ y cuatro distribuciones diferentes: a) cadena periódica o regular, como se muestra en la figura 2(a), b) distribución aleatoria de sitios con $n_{ij}=n_i n_j$, y $n_{ijk}=n_i n_j n_k$, c) distribución de sitios por parches, obedeciendo el tamaño del parche a una distribución de Poisson, con un tamaño medio dado en nuestros cálculos de diez sitios, d) distribución en dos dominios, comprendiendo cada uno de ellos todos los sitios del tipo 1 o del 2 respectivamente.

En la figura 5 se muestran los resultados de una interacción lateral atractiva. La curva presenta un único máximo en el caso a) y en los demás dos. La diferencia entre las temperaturas correspondientes a los máximos de $-d\theta/dT$ y la agudeza de estos máximos aumenta conforme el número de parejas 1-2, n_{12} , disminuye, siendo el caso d) el más extremo.

En la figura 6 se dibujan los efectos de una interacción lateral repulsiva. Los resultados ahora se invierten con respecto a los anteriores.

Comparando los resultados de la figuras 5 y 6 se puede observar que cuando la interacción lateral es repulsiva la desorción tiene lugar dentro de un rango de temperaturas más amplio y con unos máximos menos agudos que para la interacción lateral atractiva.

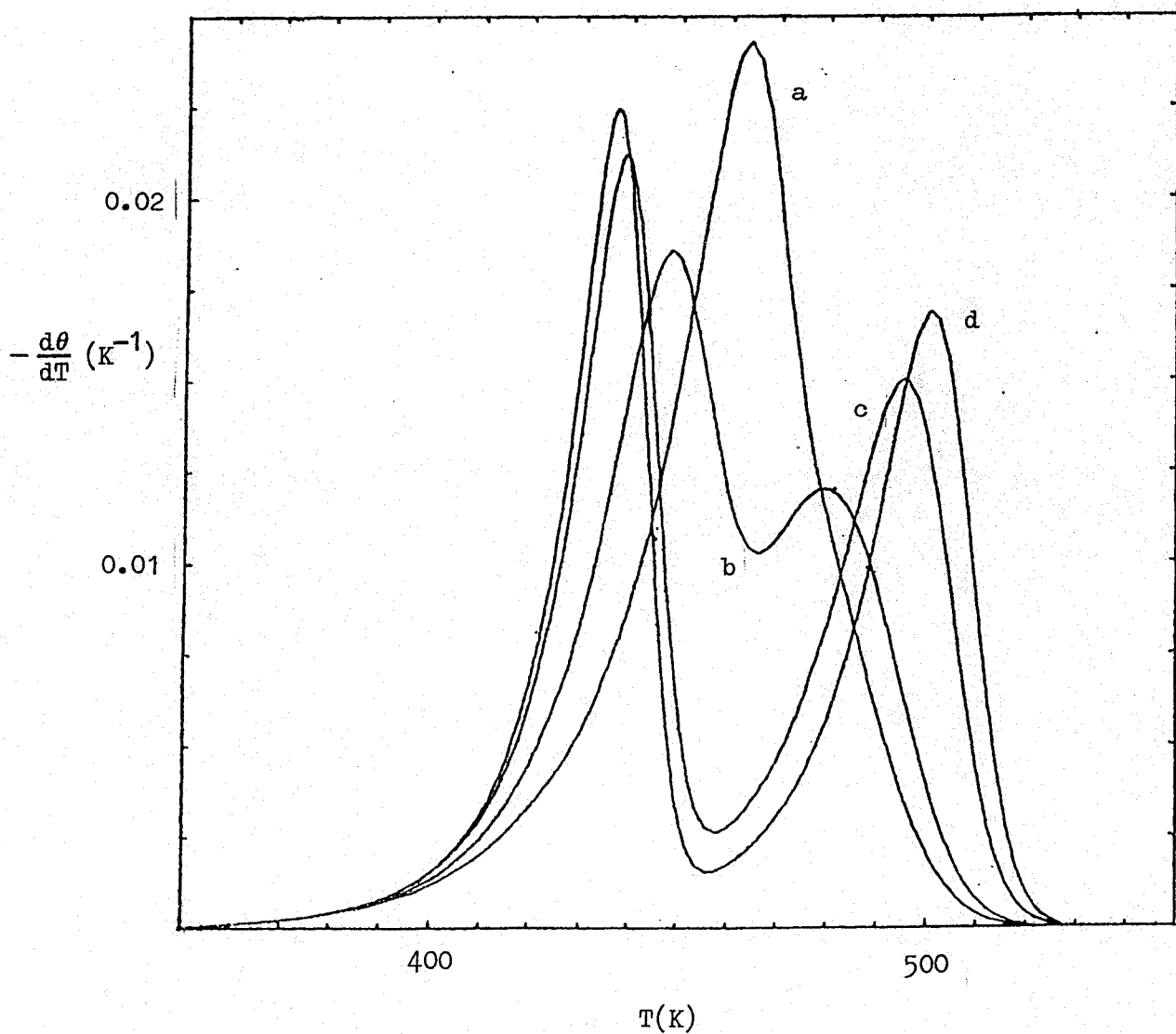


Fig. III-5. Velocidad de desorción frente a temperatura para una cadena lineal heterogénea con $n_1 = n_2 = 0.5$ y $h_1 = 60 \text{ kJ mol}^{-1}$, $h_2 = 70 \text{ kJ mol}^{-1}$, $h_0 = 5 \text{ kJ mol}^{-1}$: (a) cadena periódica; (b) cadena aleatoria; (c) parches con tamaño medio igual a diez sitios; (d) distribución en dos dominios, cada uno conteniendo los sitios 1 y 2, respectivamente.

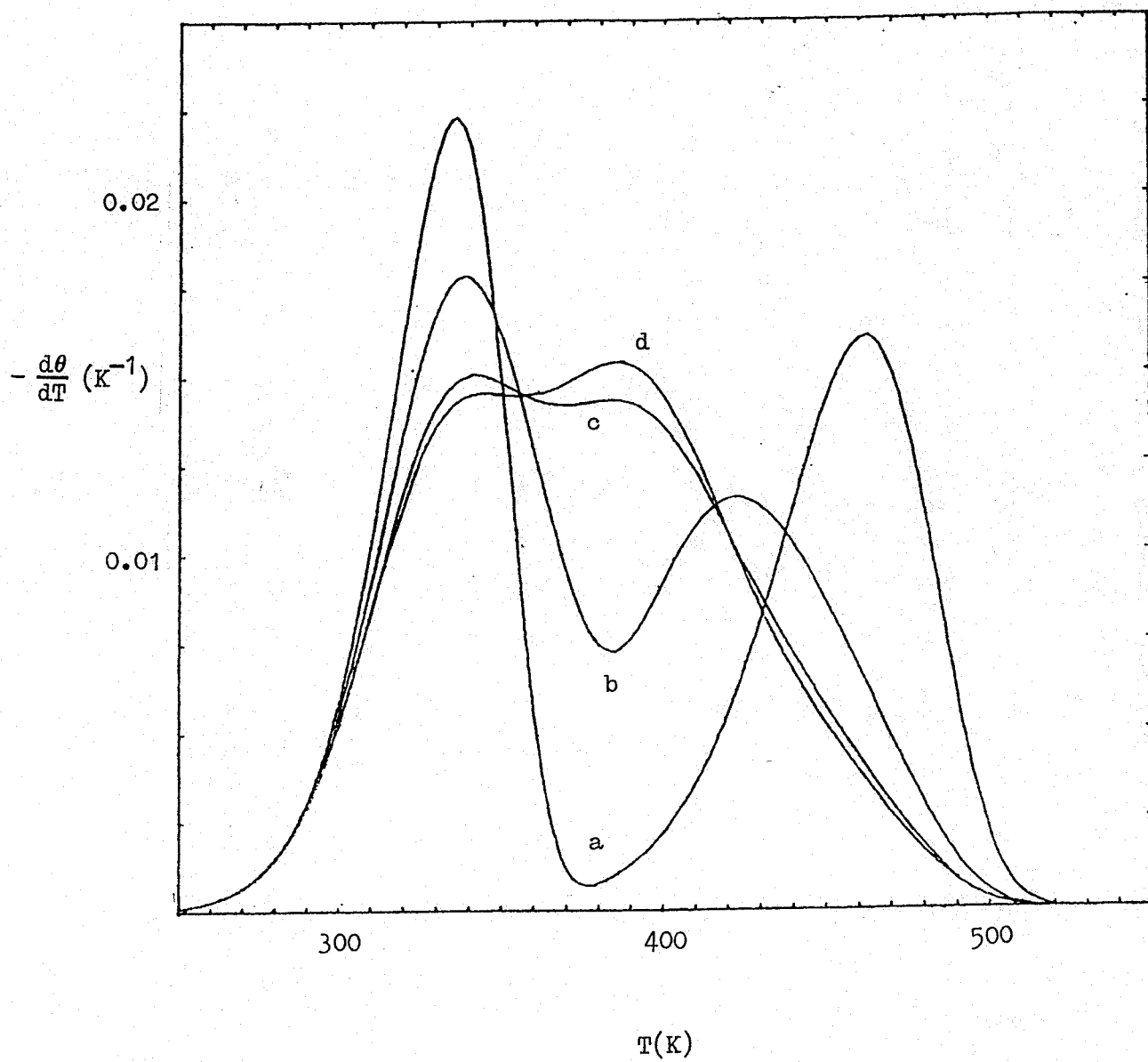


Fig. III-6. Velocidad de desorción frente a temperatura para una cadena lineal heterogénea con $n_1 = n_2 = 0.5$ y $h_1 = 60 \text{ kJ mol}^{-1}$, $h_2 = 70 \text{ kJ mol}^{-1}$, $h_0 = -5 \text{ kJ mol}^{-1}$: (a) cadena periódica; (b) cadena aleatoria; (c) parches con tamaño medio igual a diez sitios; (d) distribución en dos dominios, cada uno conteniendo los sitios 1 y 2, respectivamente.

Del análisis anterior se desprende que cuando la heterogeneidad del sustrato y la interacción lateral entre átomos coexisten, la curva de desorción $-d\theta/dT$ frente a T depende fuertemente del tipo y fracción de sitios adsorbentes y también de la distribución de estos sitios sobre la cadena (periódicamente, por parches con diferentes tamaños, etc.). Este hecho pone de manifiesto que la interacción lateral puede suavizar o reforzar la heterogeneidad del sustrato y, por tanto, para clasificar los mecanismos de adsorción-desorción es preciso caracterizar la distribución de heterogeneidades del sustrato de la forma más exacta posible, independientemente de la interacción lateral entre átomos adsorbidos.

B. Relajación al equilibrio de un sistema heterogéneo.

Consideramos ahora la relajación hacia el equilibrio de una cadena lineal en cuyos sitios pueden adsorberse y desorberse partículas, sobre las que ejerce su acción un sustrato heterogéneo y donde solo interaccionan entre sí vecinos inmediatos con una energía considerada constante e igual en todos los sitios de la cadena. La energía debida a la acción del sustrato depende, en cambio, del sitio que se considere.

El sistema que consideramos aquí es equivalente a un sistema de espines donde la energía de intercambio es la misma para todas las parejas, pero el campo magnético H puede tomar diferentes valores, de acuerdo con una distribución previamente dada. Mientras que el modelo Ising "heterogéneo" en el equilibrio ha sido objeto de muchos estudios, no ha ocurrido lo mismo con las situaciones de no-equilibrio⁽²⁶⁻²⁸⁾. De aquí que los

resultados que después se expondrán, de amplia generalidad, y no específicos del problema de adsorción tratado, son de interés en el estudio de sistemas de espines, polímeros, aleaciones, etc.

Siguiendo el método ya aplicado previamente, partimos de las ecuaciones (3) y (4) y definimos ahora las probabilidades de transición como:

$$W_j^i(s_{j-1}, s_j, s_{j+1}) = \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha}{8} \{ a_1^i s_j^i + a_2^i s_j^i (s_{j-1} + s_{j+1}) + a_3^i s_{j-1}^i s_{j+1}^i \} \quad (46)$$

donde α es una constante relacionada con el tiempo propio del proceso y siendo:

$$A_n^i = \tanh \left(\frac{\rho_i + n\gamma}{2} \right), \quad (47)$$

los coeficientes a_j^i tienen la forma siguiente:

$$a_1^i = A_2^i + 2A_1^i + A_0^i \quad (48a)$$

$$a_2^i = A_2^i - A_0^i \quad (48b)$$

$$a_3^i = A_2^i - 2A_1^i + A_0^i \quad (48c)$$

donde ρ_i y γ son parámetros relacionados con la interacción entre las partículas y el substrato y entre ellas.

Del mismo modo que en el capítulo II, estas probabilidades de transición se han escogido de manera que verifiquen el principio de balance detallado pues la solución estacionaria de las ecuaciones cinéticas debe tender a la solución obtenida con los

métodos de la Mecánica Estadística del equilibrio.

Sustituyendo en las ecuaciones (4), con las funciones de correlación definidas en (12) obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{dQ_i}{dt} = & -\frac{\alpha}{4} \{4Q_i + a_1^i n_1 + 2a_2^i (T_{i1} + T_{i2}) \\ & + a_3^i (Y_{1i1} + 2Y_{1i2} + Y_{2i2})\} \end{aligned} \quad (49a)$$

$$\begin{aligned} \frac{dR_{ik}}{dt} = & -\frac{\alpha}{4} \{(a_2^i + a_2^k) n_{ik} + 8R_{ik} + a_1^i T_{ik} + a_1^k T_{ki} \\ & + a_2^i (Y_{1ik} + Y_{2ik}) + a_2^k (Y_{1ki} + Y_{2ki}) \\ & + a_3^i (Z_{kil} + Z_{ki2}) + a_3^k (Z_{ik1} + Z_{ik2})\} \end{aligned} \quad (49b)$$

$$\begin{aligned} \frac{dT_{ik}}{dt} = & -\frac{\alpha}{4} \{a_1^k n_{ik} + 4T_{ik} + a_2^k T_{ki} + a_2^k (Z_{ik1} + Z_{ik2}) \\ & + a_3^k (Y_{1ki} + Y_{2ki})\} \end{aligned} \quad (49c)$$

El paso de las ecuaciones anteriores, que nos describen las derivadas de las funciones de correlación en función de ellas mismas, a las ecuaciones que determinan la evolución de los grupos independientes de tipo n_i^1 y n_{ij}^{lm} en función de ellos mismos y de los de tercer orden, se realiza a partir de las relaciones del Apéndice C, resultando el sistema de ecuaciones (50). Este conjunto de ecuaciones constituye una jerarquía en las que aparecen correlaciones de tercer orden a través de las variables n_{ijk}^{lmn} . Para cerrar la jerarquía hemos hecho dos tipos

$$\frac{dn_1^+}{d(\alpha t)} = -\frac{1}{2} \left\{ (A_3^1 - 1)n_1 + 2n_1^+ + 2(A_1^1 - A_3^1)(n_2^{++} + n_{11}^{++} + n_{11}^{+-} - n_{22}^{++} - n_{22}^{+-}) + (A_2^1 - 2A_1^1 + A_3^1)(n_{111}^{+++} + n_{111}^{+-+} + 2n_{112}^{+++} + 2n_{112}^{+-+} + n_{212}^{+++} + n_{212}^{+-+}) \right\} \quad (50a)$$

$$\frac{dn_2^+}{d(\alpha t)} = -\frac{1}{2} \left\{ (A_3^2 - 1)n_2 + 2n_2^+ + 2(A_1^2 - A_3^2)(n_{12}^{++} + n_{12}^{+-} + n_{22}^{++} + n_{22}^{+-}) + (A_2^2 - 2A_1^2 + A_3^2)(n_{121}^{+++} + n_{121}^{+-+} + 2n_{122}^{+++} + 2n_{122}^{+-+} + n_{222}^{+++} + n_{222}^{+-+}) \right\} \quad (50b)$$

$$\frac{dn_{11}^{++}}{d(\alpha t)} = - \left\{ (A_1^1 + 1)n_{11}^{++} + (A_1^1 - 1)n_{11}^{+-} + (A_2^1 - A_1^1)(n_{111}^{+++} + n_{111}^{+-+} + n_{112}^{+++} + n_{112}^{+-+}) \right\} \quad (50c)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{12}^{++}}{d(\alpha t)} = & -\frac{1}{2} \left\{ (A_1^1 + A_1^2 + 2)n_{12}^{++} + (A_1^2 - 1)n_{12}^{+-} + (A_1^1 - 1)n_{12}^{-+} + (A_2^1 - A_1^1)(n_{112}^{+++} + n_{112}^{+-+} + n_{212}^{+++} + n_{212}^{+-+}) + \right. \\ & \left. + (A_2^2 - A_1^2)(n_{121}^{+++} + n_{121}^{+-+} + n_{221}^{+++} + n_{221}^{+-+}) \right\} \end{aligned} \quad (50d)$$

$$\frac{dn_{22}^{++}}{d(\alpha t)} = - \{ (A_1^2+1)n_{22}^{++} + (A_1^2-1)n_{22}^{+-} + (A_2^2-A_1^2)(n_{122}^{+++}+n_{122}^{+-+}+n_{222}^{+++}+n_{222}^{+-+}) \} \quad (50e)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{11}^{+-}}{d(\alpha t)} = - \frac{1}{2} \{ & (A_3^1-1)n_{11}^{+-} - (A_1^1+A_3^1)n_{11}^{++} - (A_1^1+A_3^1-4)n_{11}^{+-} - (A_2^1-A_1^1)(n_{111}^{+++}+n_{111}^{+-+}+n_{211}^{+++}+n_{211}^{+-+}) + \\ & + (A_1^1-A_3^1)(n_{111}^{++-}+n_{111}^{+--}+n_{211}^{++-}+n_{211}^{+--}) \} \end{aligned} \quad (50f)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{22}^{+-}}{d(\alpha t)} = - \frac{1}{2} \{ & (A_3^2-1)n_{22}^{+-} - (A_1^2+A_3^2)n_{22}^{++} - (A_1^2+A_3^2-4)n_{22}^{+-} - (A_2^2-A_1^2)(n_{122}^{+++}+n_{122}^{+-+}+n_{222}^{+++}+n_{222}^{+-+}) + \\ & + (A_1^2-A_3^2)(n_{122}^{++-}+n_{122}^{+--}+n_{222}^{++-}+n_{222}^{+--}) \} \end{aligned} \quad (50g)$$

de aproximaciones: a) una del tipo de Bragg-Williams ya ensayada en el apartado A de este capítulo y b) una aproximación en la que los tripletes se expresan como función de los grupos de primero y segundo orden.

a) Aproximación de Bragg-Williams (ABW).

Al expresar las correlaciones de segundo y tercer orden en función de las de primero a partir de las relaciones ya utilizadas antes (40a) y (40b) obtenemos un sistema de ecuaciones en n_1^+ y n_2^+ con lo que basta con quedarse con (50a) y (50b).

b) Aproximación de cierre a nivel de tripletes (ACT).

Consiste en hacer:

$$n_{ijk}^{lmn} = n_{ijk} \frac{n_{ij}^{lm}}{n_{ij}} \frac{n_{jk}^{mn}}{\sum_n n_{jk}^{mn}} \quad (51a)$$

o bien:

$$n_{ijk}^{lmn} = n_{ijk} \frac{n_{jk}^{mn}}{n_{jk}} \frac{n_{ij}^{lm}}{\sum_l n_{ij}^{lm}} \quad (51b)$$

Obviamente las hipótesis (40a) y (40b), con (51a) y (51b) son compatibles con las condiciones:

$$\sum_{k,n} n_{ijk}^{lmn} = n_{ij}^{lm} \quad (52)$$

$$\sum_{l,m,n} n_{ijk}^{lmn} = n_{ijk} \quad (53)$$

que deben cumplirse necesariamente para que la aproximación sea coherente. Además la ecuación (51) en el caso de una cadena ho-

mogénea se reduce a:

$$n^{lmn} = \frac{n^{lm} n^{mn}}{n^m} \quad (54)$$

que es la ecuación de cierre de tripletes usada en el capítulo II.

Para calcular los valores de equilibrio y así comparar con los estacionarios en las dos aproximaciones anteriores, hemos utilizados los métodos de la matriz de transferencia descritos en la referencia (32) y en los casos no-periódicos se ha tomado $L=1000$ (L es el número de factores que tomamos en el producto de la matriz de transferencia). La matriz correspondiente a este caso es:

$$P_i = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ e^{-\rho_i} & e^{-\rho_i - \gamma} \end{bmatrix}$$

Para aplicar este método es necesario precisar en que forma están distribuidas las heterogeneidades del substrato.

Resultados y discusión.

Hemos efectuados cálculos utilizando ambas aproximaciones previamente descritas: ABW y ACT. En todos los casos se parte de una situación inicial $n^+ = 1$.

En primer lugar se han comparados los valores estacionarios de n_1^+ , n_2^+ y $n^+ = n_1^+ + n_2^+$ obtenidos con ambas aproximaciones y los que resultan de aplicar la Mecánica Estadística del equilibrio. Un conjunto de valores para n^+ se presentan en la Tabla I.

TABLA I. Comparación de los valores de n^+ de equilibrio y de los estacionarios en ABW y ATC, para una distribución puramente aleatoria con $n_1=n_2=0'5$

ρ_1	ρ_2	γ	Equilibrio	ABW	ATC
-2	-1	5	0'3891	0'3527	0'3925
-2	-1	2	0'4547	0'4506	0'4548
-2	-1	0	0'8059	0'8059	0'8059
-2	-1	-2	0'9951	0'9952	0'9951
-2	-1	-5	1'0000	1'0000	1'0000
-2	2	5	0'3178	0'2735	0'3070
-2	2	2	0'3569	0'3407	0'3543
-2	2	0	0'5000	0'5000	0'5000
-2	2	-2	0'8817	0'8985	0'8822
-2	2	-5	0'9998	0'9998	0'9998
1	2	5	0'1446	0'1430	0'1444
1	2	2	0'1501	0'1490	0'1500
1	2	0	0'1941	0'1941	0'1941
1	2	-2	0'7574	0'7752	0'7536
1	2	-5	0'9998	0'9998	0'9998

Las diferencias que se obtienen para n_1^+ y n_2^+ en los diversos casos son del tipo de las que presentan n^+ y no se han tabulado por no hacerla demasiado extensa. La distribución considerada es puramente aleatoria con $n_1=n_2=0.5$. En la Tabla I se pueden observar ciertas diferencias entre los tres casos. Las diferencias entre los valores de equilibrio y los de la ACT son pequeñas y se hacen mayores para los de la ABW, por lo que aún siendo cualitativamente el comportamiento obtenido por las dos aproximaciones el mismo, con la ACT se consigue una mejora apreciable. Para $\rho_1 < 0$ y $\rho_2 < 0$ las diferencias se intensifican con $\gamma > 0$ al aumentar γ . En cambio con $\rho_1 > 0$ y $\rho_2 > 0$ son mayores con $\gamma < 0$ (siempre que n^+ no sea próximo a 1).

Una vez analizados los dos métodos de aproximación, hacemos un análisis comparativo de la influencia de la heterogeneidad en la relajación hacia el equilibrio. Se han considerado tres posibles distribuciones de tipos de sitios, denominados 1 y 2, con $n_1=n_2=0.5$: a) distribución puramente aleatoria de sitios, esto es, $n_{ij}=n_i n_j$, $n_{ijk}=n_i n_j n_k$; b) distribución periódica donde se alternan sitios 1 y 2; c) distribución por parches cuyo tamaño medio es cinco sitios y obedecen a una distribución de Poisson. En la Tabla II se comparan valores estacionarios obtenidos con las tres distribuciones. Se puede observar que cuando $\gamma=0$, obviamente no hay diferencia entre las tres distribuciones. Las funciones de relajación A_1 , A_2 y A , definidas como en el capítulo II, coinciden y son exponenciales, siendo α^{-1} el tiempo característico de la relajación. Pero para $\gamma \neq 0$ esta conducta puramente exponencial cambia y es diferente para

TABLA II. Valores estacionarios de n_1^+ , n_2^+ y n^+ obtenidos para tres distribuciones de sitios: aleatoria pura, periódica donde se alternan los sitios de tipo 1 y 2 y parches cuyo tamaño medio es 5 sitios y obedece a una distribución de Poisson: En todos los casos $n_1 = n_2 = 0.5$.

ρ_1	ρ_2	γ	n_1^+			n_2^+			n^+		
			A	Pe	Pa	A	Pe	Pa	A	Pe	Pa
-2	-1	5	0'2453	0'3880	0'2230	0'1473	0'0367	0'1677	0'3925	0'4247	0'3907
-2	-1	2	0'2792	0'3690	0'2588	0'1756	0'0936	0'1947	0'4548	0'4626	0'4535
-2	-1	0	0'4404	0'4404	0'4404	0'3655	0'3655	0'3655	0'8059	0'8059	0'8059
-2	-1	-2	0'4987	0'4987	0'4986	0'4965	0'4966	0'4962	0'9951	0'9952	0'9947
-2	-1	-5	0'5000	0'5000	0'4998	0'5000	0'5000	0'4996	1'0000	1'0000	0'9994
-2	0	5	0'2681	0'4254	0'2238	0'0922	0'0095	0'1254	0'3604	0'4349	0'3492
-2	0	2	0'3087	0'4167	0'2670	0'1038	0'0311	0'1366	0'4125	0'4478	0'4036
-2	0	0	0'4404	0'4404	0'4404	0'2500	0'2500	0'2500	0'6904	0'6904	0'6904
-2	0	-2	0'4986	0'4985	0'4985	0'4897	0'4907	0'4887	0'9883	0'9892	0'9872
-2	0	-5	0'5000	0'5000	0'4998	0'5000	0'5000	0'4991	1'0000	1'0000	0'9989
-2	2	5	0'2832	0'4386	0'2265	0'0237	0'0011	0'0402	0'3070	0'4397	0'2667
-2	2	2	0'3293	0'4374	0'2771	0'0250	0'0039	0'0403	0'3543	0'4413	0'3174
-2	2	0	0'4404	0'4404	0'4404	0'0596	0'0596	0'0596	0'5000	0'5000	0'5000
-2	2	-2	0'4969	0'4961	0'4977	0'3852	0'4374	0'3298	0'8822	0'9335	0'8275
-2	2	-5	0'5000	0'5000	0'4998	0'4998	0'4998	0'4961	0'9998	0'9998	0'9959
1	2	5	0'1013	0'1140	0'0947	0'0431	0'0374	0'0467	0'1444	0'1514	0'1413
1	2	2	0'1052	0'1171	0'0991	0'0448	0'0391	0'0481	0'1500	0'1562	0'1472
1	2	0	0'1345	0'1345	0'1345	0'0596	0'0596	0'0596	0'1941	0'1941	0'1941
1	2	-2	0'4194	0'4067	0'4334	0'3342	0'3693	0'2979	0'7536	0'7760	0'7313
1	2	-5	0'4999	0'4999	0'4973	0'4998	0'4998	0'4979	0'9998	0'9998	0'9952

A: Aleatorio; Pe: Periódico; Pa: Parches

los casos a), b) y c).

En la figura 7 se presenta el comportamiento de la relajación para $\rho_1 = -2$, $\rho_2 = 0$ y diferentes valores de γ . En este caso $n^+(\infty) \sim 1$ para $\gamma = -2$ y $\gamma = -5$, y representamos solo los casos $\gamma = 2$ y $\gamma = 5$. Respecto de A_1 , el comportamiento es el de una relajación inicial rápida haciéndose negativa, pasa por un mínimo relajándose lentamente al final. Este comportamiento es muy acusado para la distribución periódica, seguido de la puramente aleatoria y mas suave para los parches. También lo es mucho más para $\gamma = 5$ que para $\gamma = 2$. Basicamente existen dos tiempos de relajación, uno para la etapa inicial y otro para la final con un comportamiento logicamente muy distorsionado en una etapa intermedia en la zona que comprende el mínimo de A_1 , como puede verse por una representación de $\ln|A_1|$ (figura 8). El tiempo de relajación final es mayor que el inicial y no muy diferente para los tres casos a), b) y c). En la relajación inicial en cambio sí existen diferencias siendo la relajación más rápida en el caso periódico y menos rápida en la de los parches. Respecto de A_2 , en todo caso $A_2 > 0$ con una relajación más rápida para el caso de parches y más lenta para el caso periódico y la respuesta es claramente no-lineal (figura 9). La conducta de A es similar a la de A_1 , si bien suavizada por la contribución de A_2 .

Un comportamiento algo diferente se observa para valores de ρ_1 y ρ_2 que originan un $n^+(\infty)$ más alejado del valor inicial. Consideramos el caso $\rho_1 = 1$, $\rho_2 = 2$. Con $\gamma = 0$ la relajación es evidentemente igual que en el caso anterior. Para $\gamma = -2$ la relajación es prácticamente exponencial y difiere poco en los tres casos a), b) y c) (figura 10). Para $\gamma = 2$ y $\gamma = 5$ el comportamiento

de A_1 es del tipo que resultaba para el caso antes estudiado de $\rho_1 = -2$ y $\rho_2 = 0$, para el caso periódico, aunque más suavizado, y con $A_1 > 0$ en los otros dos casos. El mayor o menor grado de linealidad de la respuesta y la influencia de γ en la rapidez de la relajación puede apreciarse en las figuras 11 y 12.

Por último hemos considerado la evolución hacia el equilibrio de algunas parejas n_{ij}^{lm} . En las figuras 13, 14, 15, 16 y 17 se presenta la evolución hacia el valor de equilibrio de las parejas n_{11}^{++} , n_{11}^{+-} , n_{12}^{++} , n_{22}^{++} y n_{22}^{+-} , respectivamente, para el caso $\rho_1 = 1$, $\rho_2 = 2$ y diferentes valores de γ . En el caso periódico únicamente se representa n_{12}^{++} . Mientras que n_{11}^{++} , n_{12}^{++} y n_{22}^{++} parten de un valor inicial máximo y decaen a un estado estacionario final menor que el inicial, n_{11}^{+-} y n_{22}^{+-} parten de cero, pasan por un máximo y finalmente decaen a un estado estacionario final, salvo para el caso $\gamma = -2$ en que crece continuamente desde cero hasta el valor final.

En resumen podemos inferir de todo lo anterior que el comportamiento de la relajación puede ser muy diferente para $\gamma = 0$, $\gamma < 0$ y $\gamma > 0$ y que en estos dos casos (sobre todo en el último) ejerce una gran influencia en los resultados la forma detallada en que se distribuyan las heterogeneidades en la cadena.

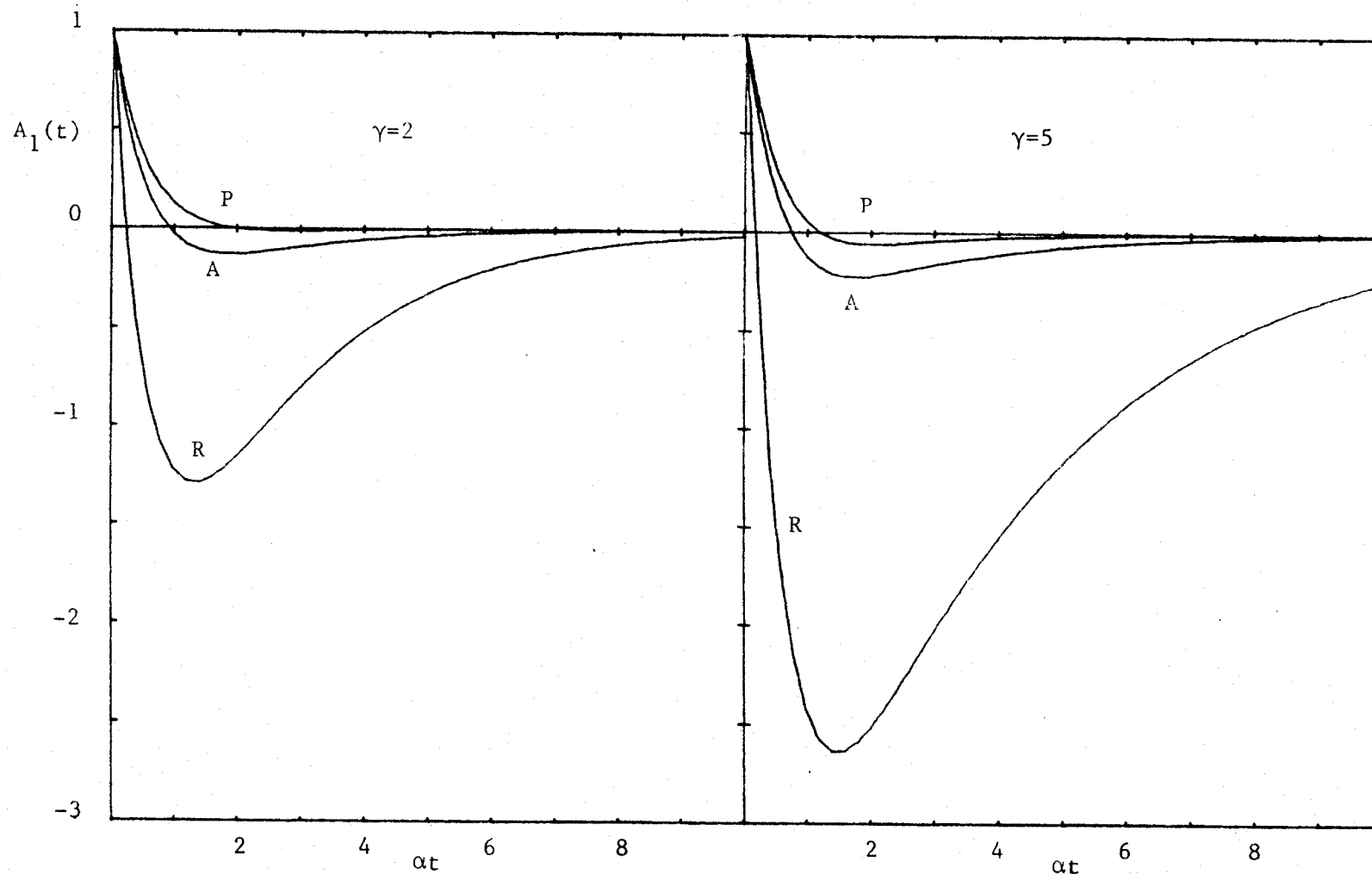


Fig. III-7. Representación de $A_1(t)$ frente al tiempo para $\rho_1 = -2$, $\rho_2 = 0$ y distintos valores de γ para las tres distribuciones: A, aleatoria; R, regular; P, parches.

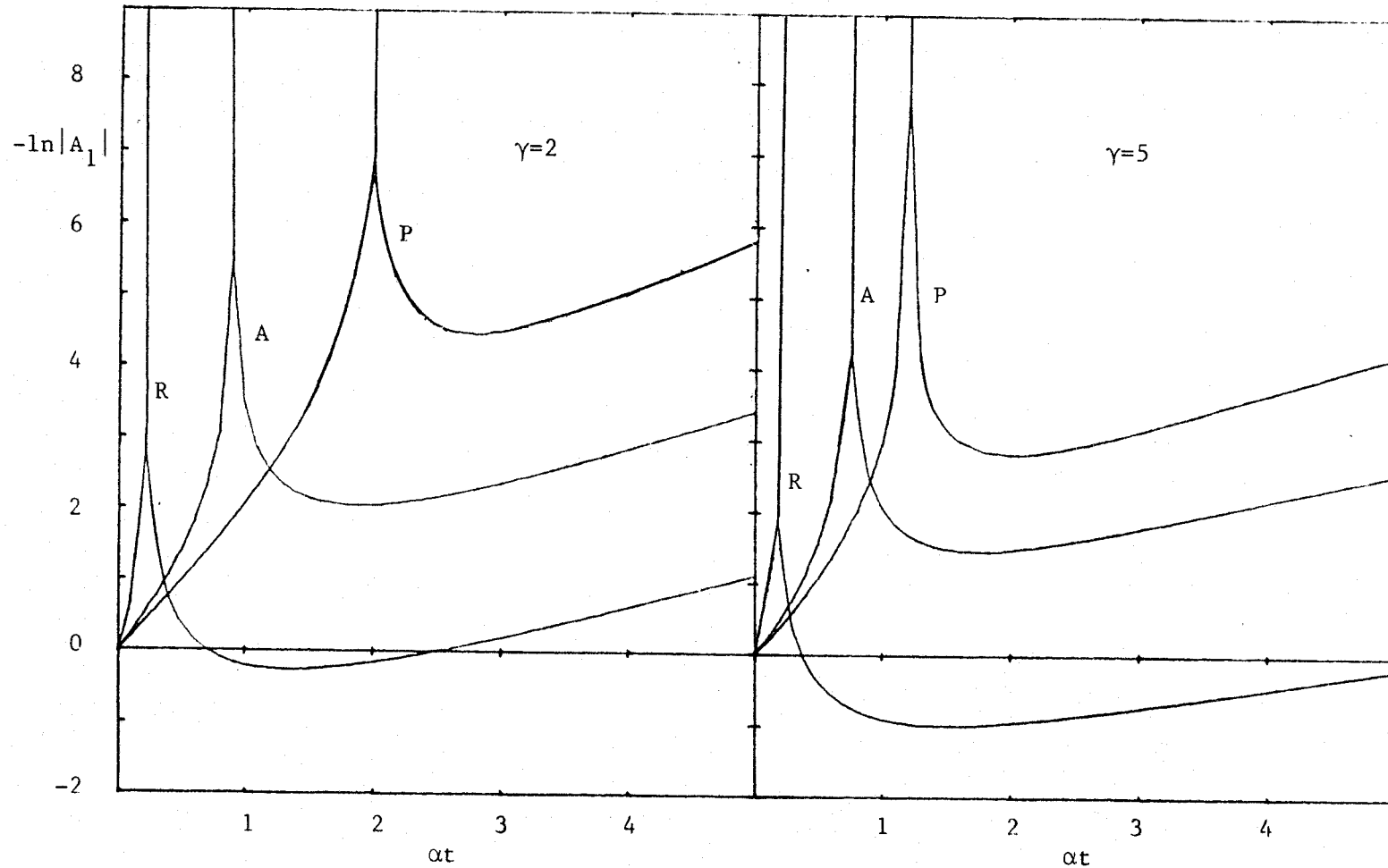


Fig. III-8. Representación de $-\ln|A_1|$ frente al tiempo para $\rho_1=-2$, $\rho_2=0$ y distintos valores de γ para las tres distribuciones: A, aleatoria; R, regular; P, parches.

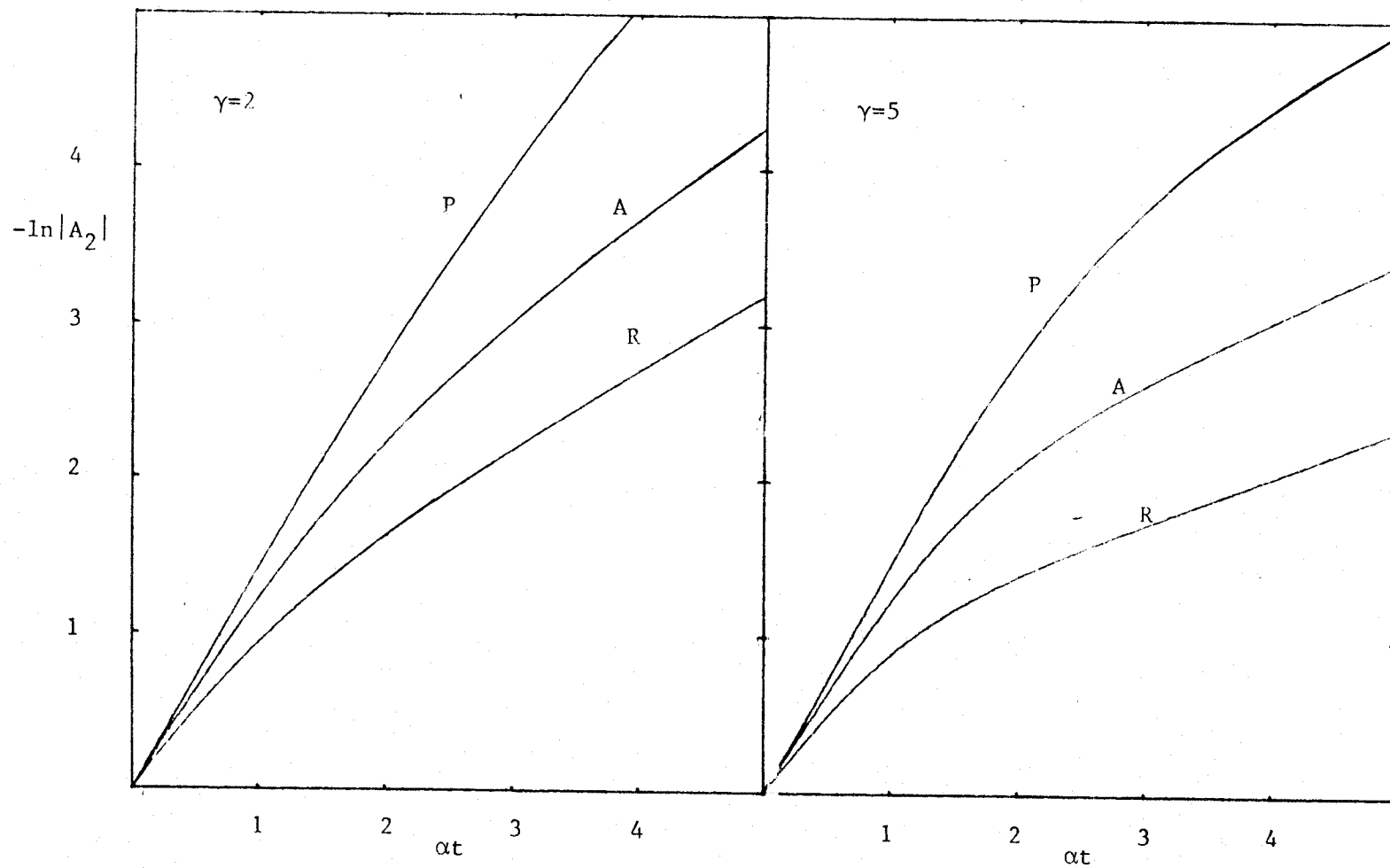


Fig. III-9. Representación de $-\ln|A_2|$ frente al tiempo para $\rho_1=-2$, $\rho_2=0$ y distintos valores de γ para las tres distribuciones: A, aleatoria; R, regular; P, parches.

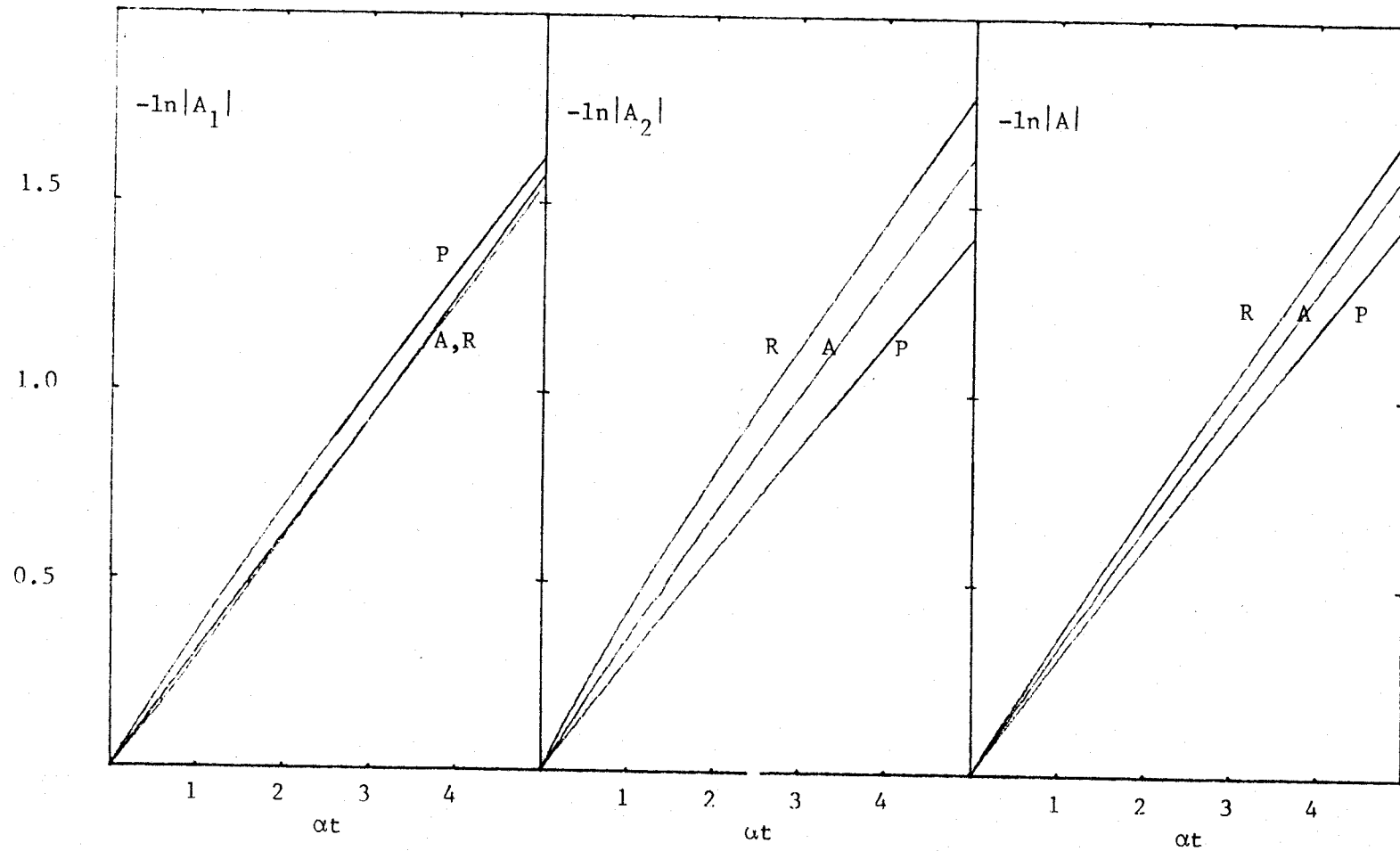


Fig. III-10. Representación de $-\ln|A_1|$, $-\ln|A_2|$ y $-\ln|A|$ frente al tiempo para $\rho_1=1$, $\rho_2=2$ $\gamma=-2$, en las tres distribuciones utilizadas: A, aleatoria; R, regular; P, parches.

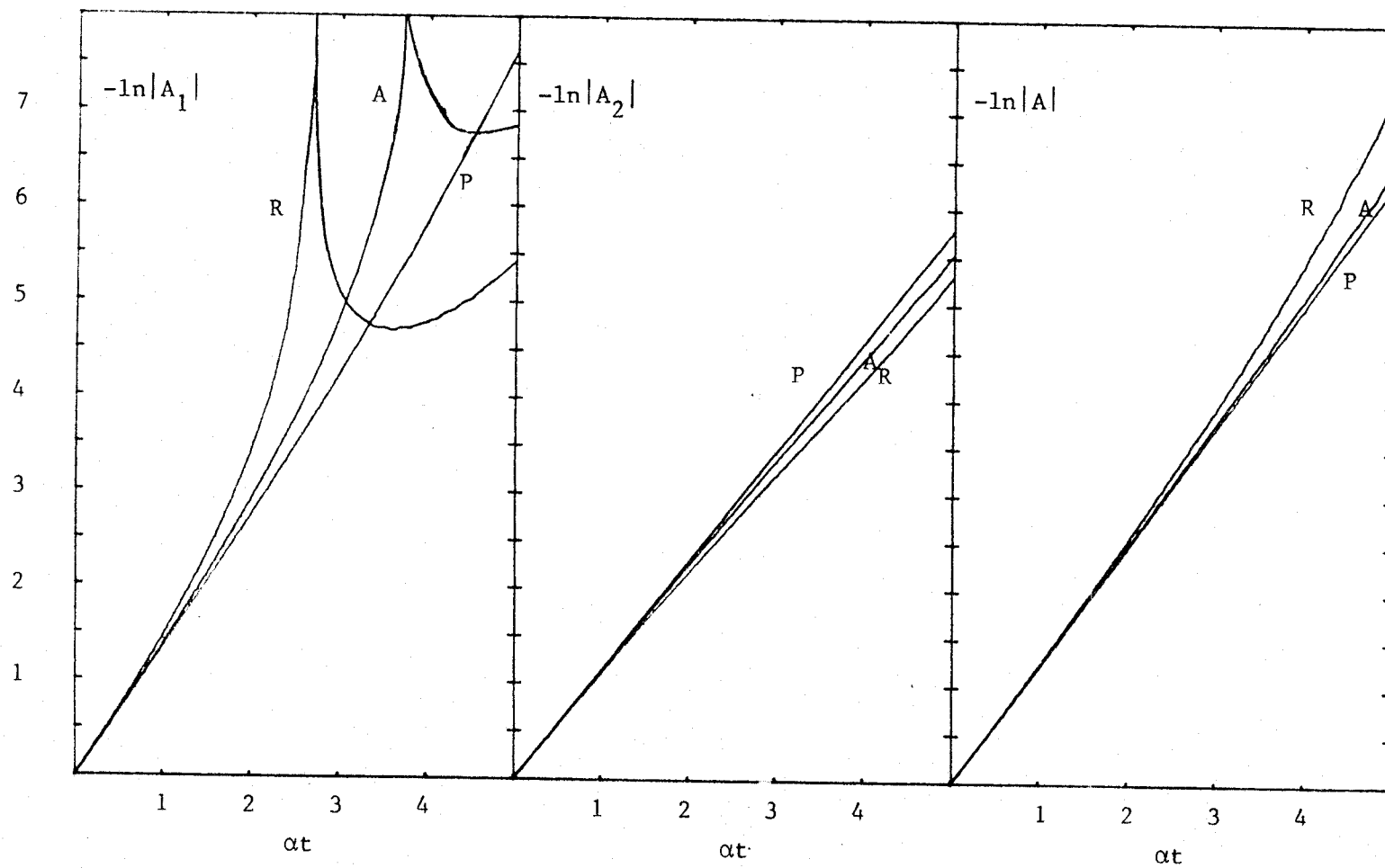


Fig. III-11. Representación de $-\ln|A_1|$, $-\ln|A_2|$ y $-\ln|A|$ frente al tiempo para $\rho_1=1$, $\rho_2=2$, $\gamma=2$, en las tres distribuciones utilizadas: A, aleatoria; R, regular; P, parches.

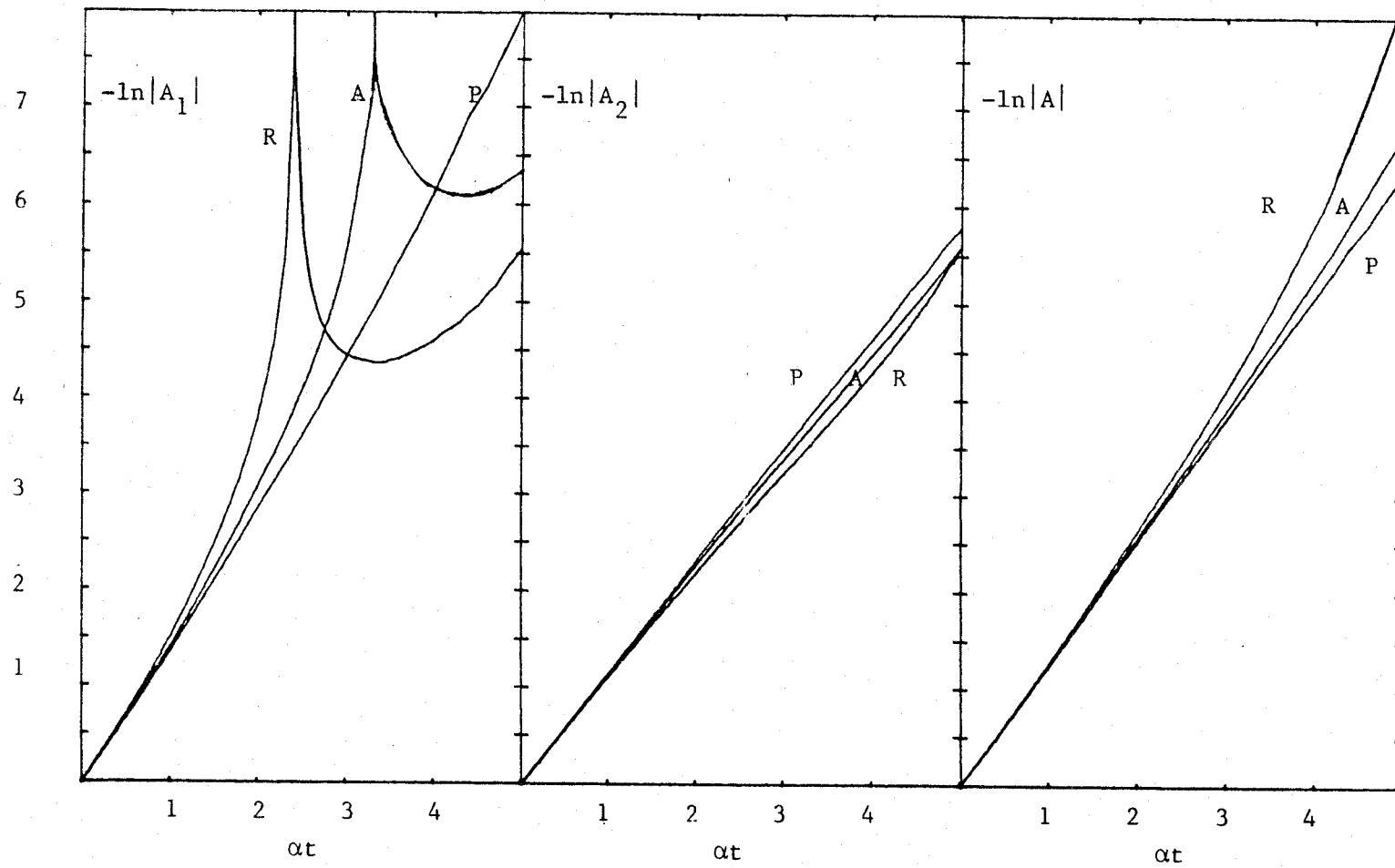


Fig. III-12. Representación de $-\ln|A_1|$, $-\ln|A_2|$, $-\ln|A|$ frente al tiempo para $\rho_1=1$, $\rho_2=2$, $\gamma=5$, en las tres distribuciones utilizadas: A, aleatoria; R, regular; P, parches.

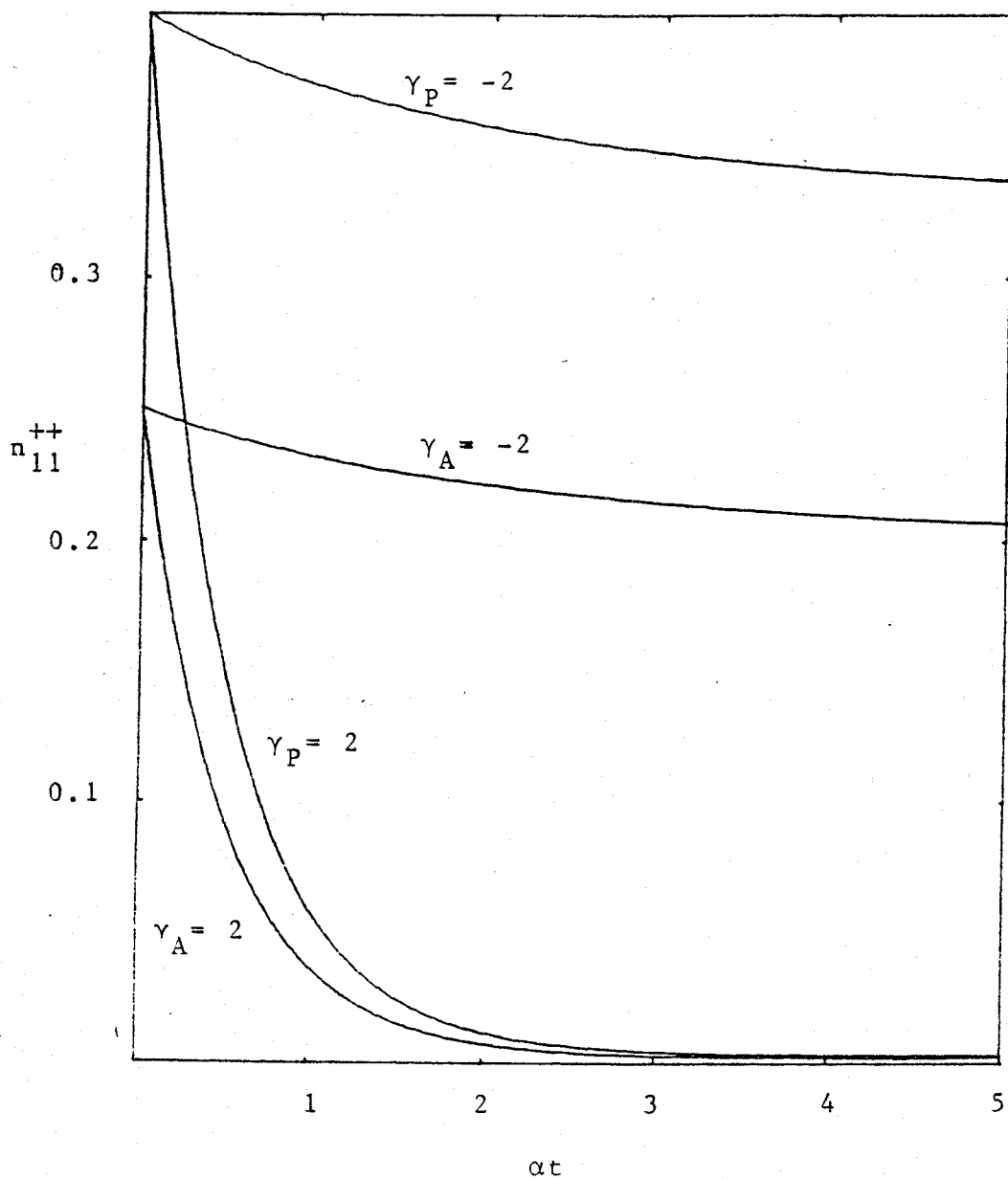


Fig. III-13. Evolución de n_{11}^{++} frente al tiempo para una cadena lineal heterogénea, con $n_1 = n_2 = 0.5$, siendo $\rho_1 = 1$ y $\rho_2 = 2$ y distintos valores de γ . Los subíndices de γ indican el tipo de distribución: A, aleatoria; P, parches.

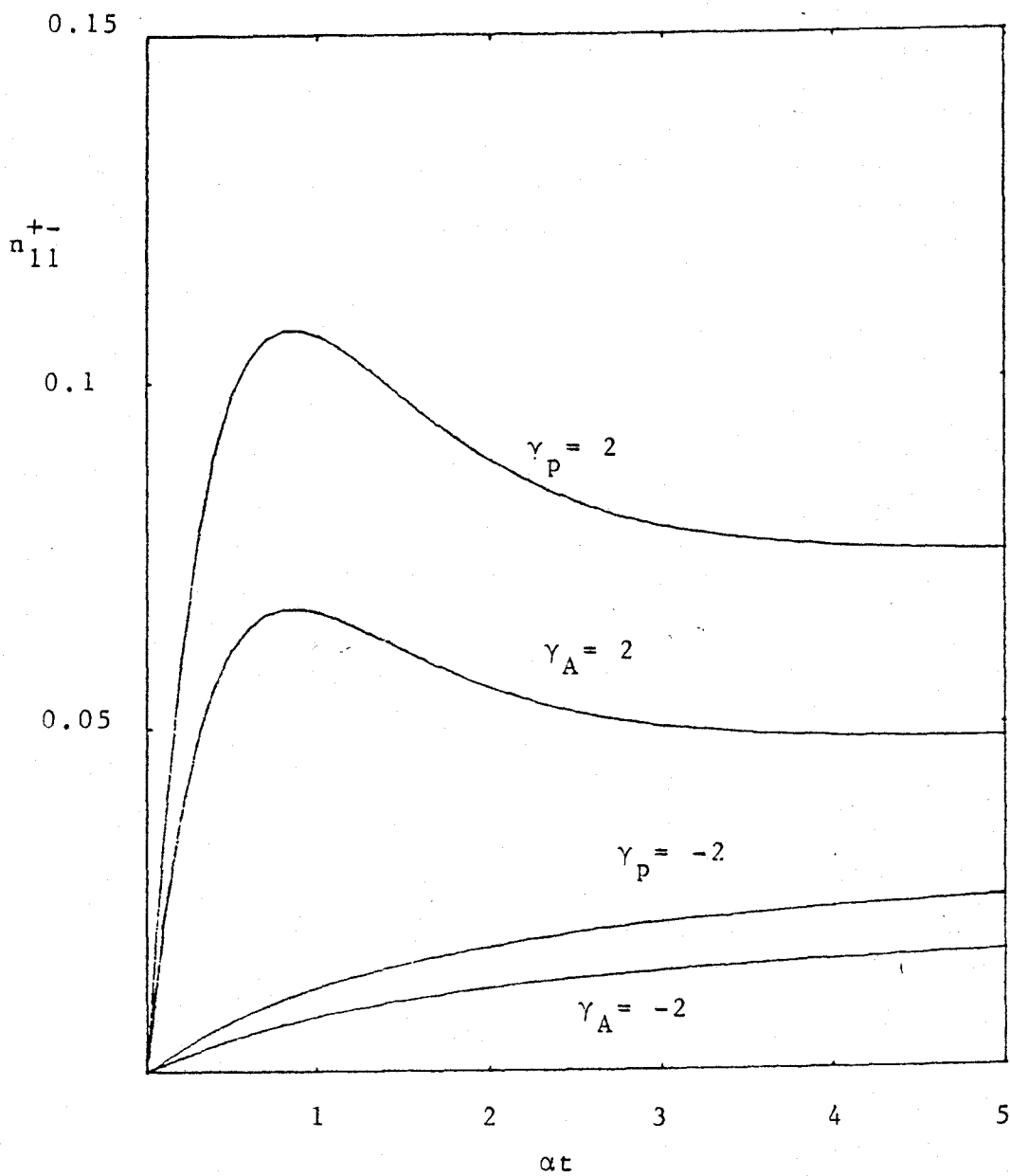


Fig. III-14. Evolución de n_{11}^{+-} frente al tiempo para una cadena lineal heterogénea, con $n_1 = n_2 = 0.5$, siendo $\rho_1 = 1$ y $\rho_2 = 2$ y distintos valores de γ . Los subíndices de γ indican el tipo de distribución: A, aleatoria; P, narches.

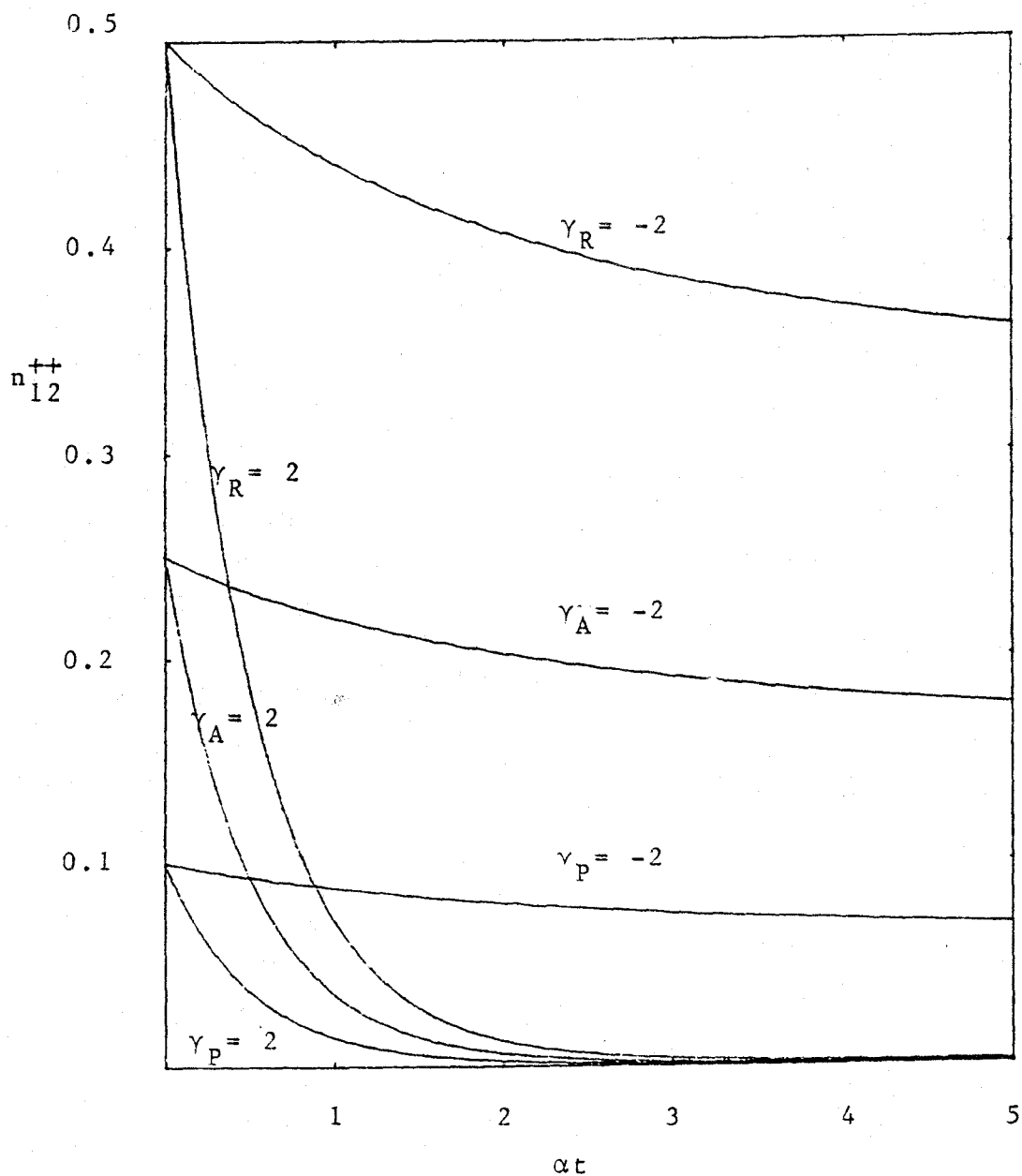


Fig. III.15. Evolución de n_{12}^{++} frente al tiempo para una cadena lineal heterogénea, con $n_1 = n_2 = 0.5$, siendo $\rho_1 = 1$ y $\rho_2 = 2$ y distintos valores de γ . Los subíndices de γ indican el tipo de distribución: A, aleatoria; R, regular; P, parches.

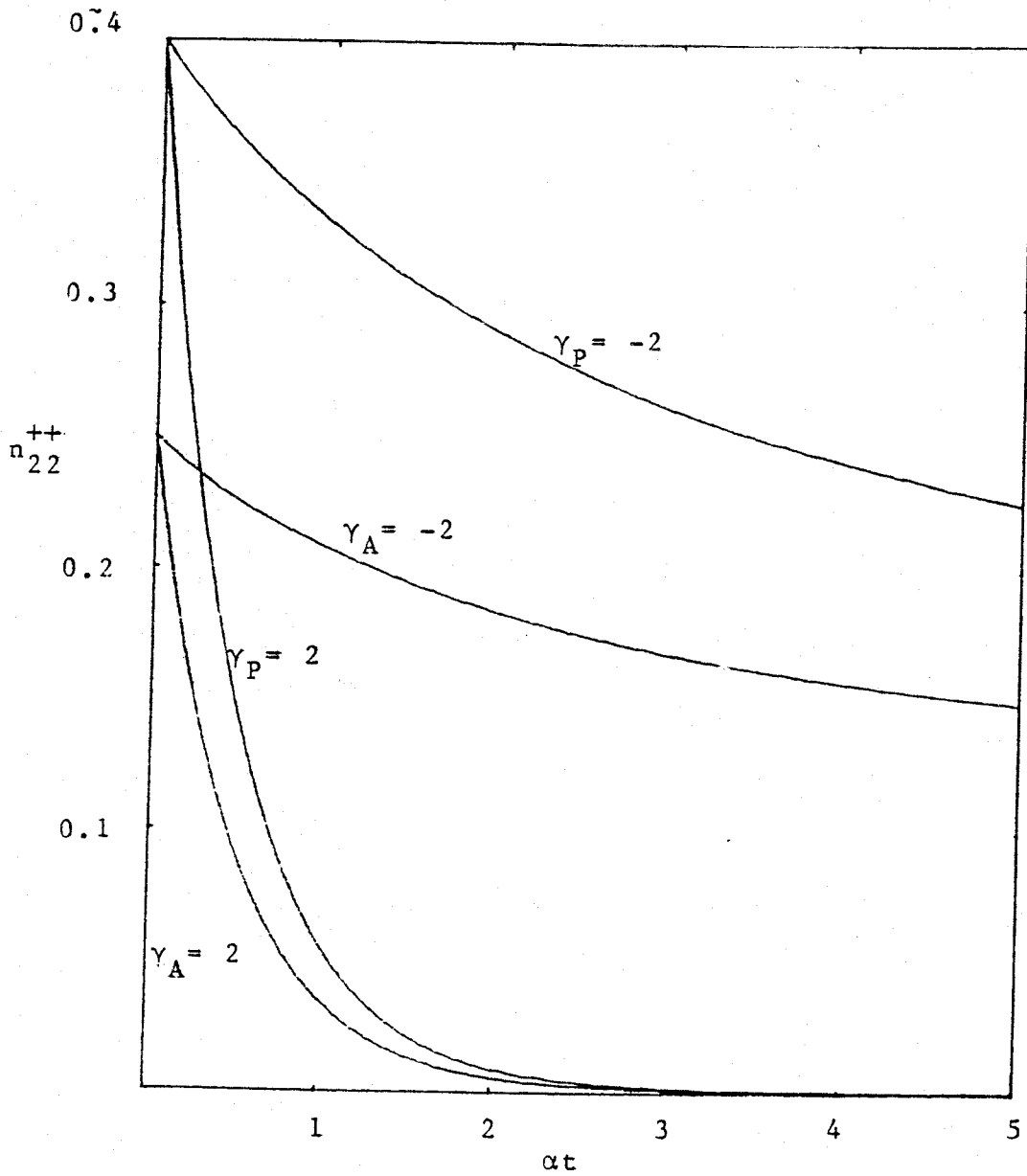


Fig. III.16. Evolución de n_{22}^{++} frente al tiempo para una cadena lineal heterogénea, con $n_1 = n_2 = 0.5$, siendo $\rho_1 = 1$ y $\rho_2 = 2$ y distintos valores de γ . Los subíndices de γ indican el tipo de distribución: A, aleatoria; P, parches.

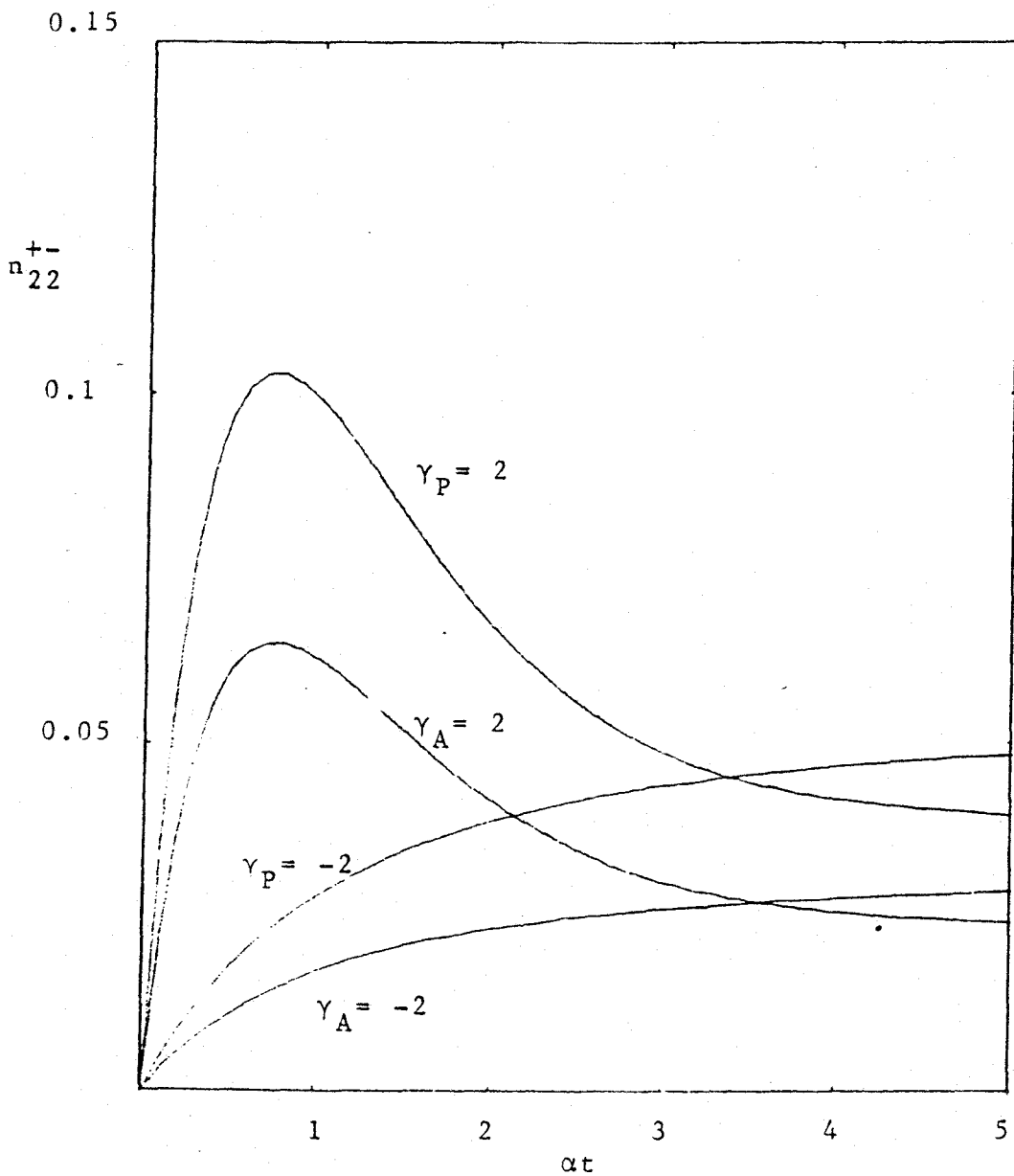


Fig. III.17. Evolución de n_{22}^{+-} frente al tiempo para una cadena lineal heterogénea, con $n_1 = n_2 = 0.5$, siendo $\rho_1 = 1$ y $\rho_2 = 2$ y distintos valores de γ . Los subíndices de γ indican el tipo de distribución: A, aleatoria; P, parches.

IV.- ESTUDIO DE LA DESHIDRATACION SUPERFICIAL DE LA VARIEDAD ANATASA DEL DIOXIDO DE TITANIO.

Descripción de la superficie

En este capítulo vamos a hacer aplicación de las técnicas previamente desarrolladas al estudio de las propiedades superficiales de la variedad anatasa del dióxido de titanio. Seguidamente describimos las características generales del problema (52-58).

De las tres modificaciones que presenta el dióxido de titanio, anatasa, rutilo y brookita, las dos primeras pertenecen al sistema tetragonal y son las estables a baja y alta temperatura, respectivamente, mientras que la brookita pertenece al sistema rómbico, se presenta en el ámbito de temperaturas intermedias y es poco estable.

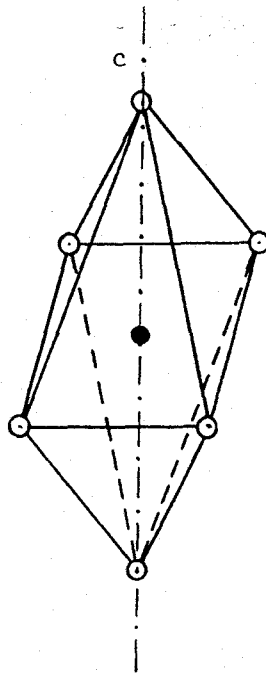


Fig. IV-1. Octaedro básico de los cristales de dióxido de titanio.

Las tres variedades pueden considerarse estructuralmente constituidas por condensación de octaedros más o menos distorsionados unidos por sus aristas. Los octaedros $-TiO_6-$ estarían formados por los iones oxígeno y en el centro iónico titanio (figura 1), hallándose deformados para hacer mínima la repulsión entre estos últimos. En la anatasa cada octaedro comparte cuatro aristas; en la brookita, tres; y en el rutilo, tan solo dos. Rutilo y anatasa presentan cadenas de estos octaedros, que se extienden en la dirección del eje c (figura 1).

En la estructura de la anatasa los iones oxígenos considerados aisladamente forman una estructura cúbica compacta en la que uno de cada dos huecos octaédricos se halla ocupado por los iones metálicos. De hecho, los oxígenos a lo largo del eje c están a 1.96 Å de los iones titanio, mientras que los otros cuatro forman un tetraedro muy plano a distancias mas cortas, 1.94 Å.

La variedad anatasa del TiO_2 existe como mineral de origen primario y secundario presentando cristales de hábito tabular y piramidal. La forma tabular (basal) es la más común, mostrando el plano (001) generalmente limitado por las caras (111), mientras que la forma piramidal expone exclusivamente el plano (111).

Existen dos métodos generales para la obtención artificial de TiO_2 a partir de la ilmenita consistentes en el ataque del mineral con ácido sulfúrico o cloro e hidrólisis posterior.

Las propiedades de las muestras así preparadas son importantes en numerosos procesos tecnológicos en los que se emplea TiO_2 , tales como catálisis de contacto, procesos de lubricación

ción, pigmentación del caucho y otros elastómeros, preparación de pigmentos y lacas, aditivos textiles, cosméticos, etc., lo que hace que el control de las propiedades de la superficie del óxido presente un notable interés.

Teniendo en cuenta los planos (001) y (111) ^{que} son los que se presentan en las formas naturales de anatasa, se suele admitir que son estos también los que se presentan en las muestras artificiales.

Plano (001).- El plano de fractura (001) presenta el aspecto mostrado en la figura 2. En dicho plano existen $7.1 \text{ Ti}^{4+} / 100 \text{ \AA}^2$, separados 3.78 \AA entre sí, todos los cuales poseen una coordinación 5 Ti^{4+} (en adelante, la coordinación de los cationes se indica con un subíndice a la izquierda). Cada uno de los cationes expuestos en este plano posee un exceso de carga de $+2/3$. El plano lo completan tres clases de oxígenos denominados en la figura 2 (1), (2) y (3). Los oxígenos (1) poseen coordinación 2 y una carga sin compensar $-2/3$, con lo que compensan la carga de los cationes, (2) y (3) poseen coordinación 3, por lo que su valencia electrostática se halla compensada. Mientras que los cationes se hallan en el plano (001), los oxígenos (1) se hallan ligeramente por encima de dicho plano y los (2) ligeramente por debajo, si bien partiendo del modelo ideal de la figura 2 pueden considerarse equivalentes desde el punto de vista estructural, aunque solo los oxígenos (1) poseen un exceso de carga sin compensar.

Plano (111).- En el plano (111) se originan cuatro tipos de oxígenos, denominados (0), (1), (2) y (3). Los oxígenos (0)

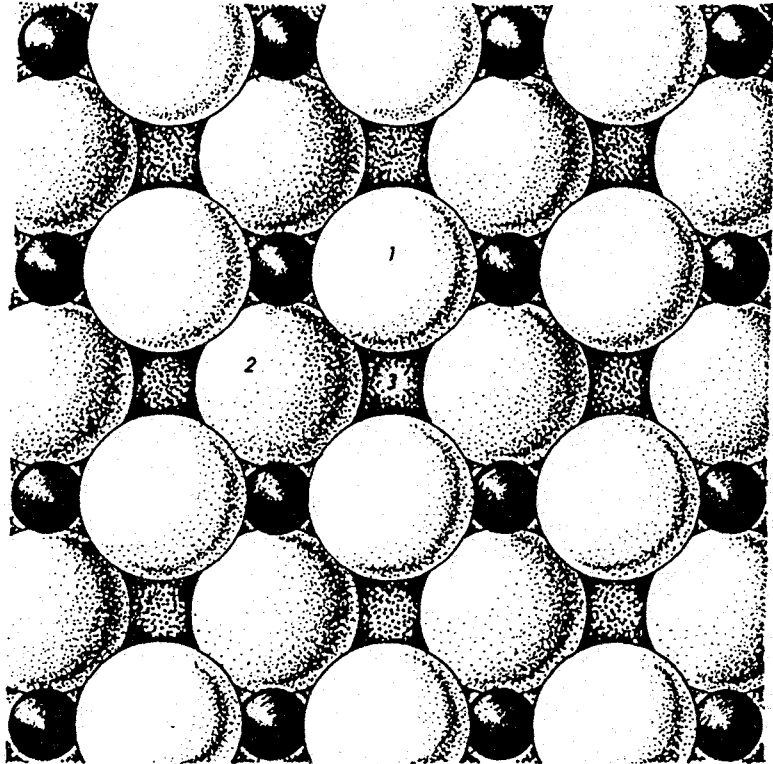


Fig. IV-2.

10 A

SUPERFICIE DE LA ANATASA

Plano (001) ideal, libre de grupos hidroxilo.

solo están unidos a un ión Ti^{4+} del plano, al igual que un 50% de los oxígenos (1) y (2), mientras que todos los oxígenos (3) se hallan coordinados a dos cationes en la porción del cristal por debajo del plano, lo cual se cumple también para el otro 50% de los oxígenos (1) y (2).

Sustrayendo todos los oxígenos que sólo se hallan coordinados a un solo catión en la porción de cristal representada y dibujando el resto de los iones a escala adecuada, se obtiene el esquema de la figura 3, que corresponde a la estructura atómica del plano buscado. El plano (111) presenta iones Ti^{4+} expuestos con dos coordinaciones distintas (cuatro y cinco) y existen $\approx 1.9 \text{ }_4Ti^{4+}/100 \text{ \AA}^2$ en la superficie y $\approx 3.8 \text{ }_5Ti^{4+}/100 \text{ \AA}^2$. Estos a su vez son de dos tipos distintos que se diferencian en su posición en la superficie. La distancia más corta entre dos cationes de la primera clase es de 5.33 \AA y la superficie posee una cierta rugosidad a escala atómica con distintos tipos de oxígenos superficiales. Los oxígenos marcados con (1) en la figura 3 se hallan por encima del plano (111) unos 0.5 \AA y su número coincide con el de los iones Ti^{4+} en la coordinación cuatro ($1.9 \text{ }_4O^{2-}(1)/100 \text{ \AA}^2$). Estos oxígenos poseen una carga negativa en exceso de $-2/3$. Los oxígenos (2) y (3) también son portadores de un exceso de carga negativa que vale $-2/3$.

La neutralidad eléctrica de la superficie representada puede determinarse considerando los iones dentro del área limitada por la línea de trazos, que es de 52.6 \AA^2 .

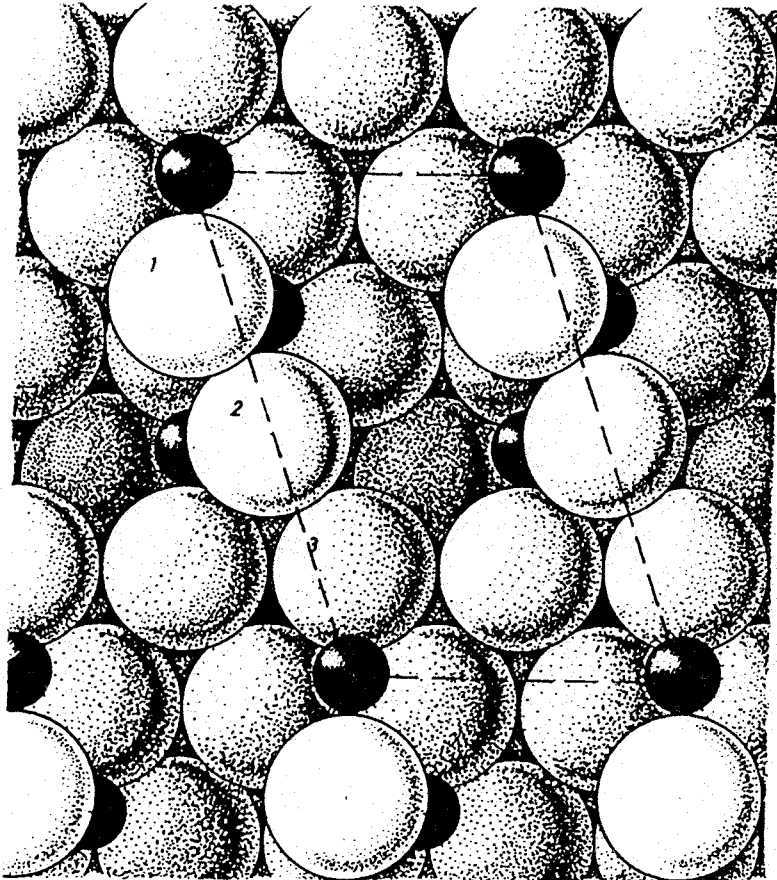


Fig. IV-3.

SUPERFICIE DE LA ANATASA:

Plano (111) ideal, libre de grupos hidroxilo

Superficie hidroxilada

Los modelos a escala atómica para los planos (001) y (111) indicados anteriormente corresponden a una superficie ideal completamente libre de especies extrañas y constituyen una imperfección en la red del cristal en la que existe acumulada una energía superficial que determina una tendencia de la superficie a modificar su estado de modo que aquella sea mínima.

Debido a que los iones de la superficie tienen incompleta su coordinación, deben poseer una gran afinidad para captar ligandos bien de una fase gaseosa o de una disolución para completar la coordinación, disminuyendo así la energía superficial. El caso más frecuente, tratándose de óxidos preparados en medio acuoso y sinterizados en la atmósfera en presencia de humedad, es que los ligandos sean grupos OH^- o moléculas de H_2O captadas del medio, por lo que consideraremos este proceso a continuación.

Plano (001).- En este plano las moléculas de vapor de agua que se adsorben actuarán como sexto ligando de los 5Ti^{4+} expuestos en este plano completando su coordinación, siendo el máximo grado de adsorción de $7.1 \text{ H}_2\text{O}/100 \text{ \AA}^2$. Posteriormente, con objeto de minimizar la energía superficial, la molécula de H_2O puede ceder un protón a un ión oxígeno vecino (O^{2-}) dando lugar a dos tipos de OH^- . La nueva superficie completamente hidroxilada representada en la figura 4 tiene un total de $14.2 \text{ OH}/100 \text{ \AA}^2$ de los cuales la mitad son de un tipo y la otra mitad de otro. Los grupos OH^- del primer tipo (0) con un exceso de carga negativa sin compensar ($-1/3$) se hallan sepa-

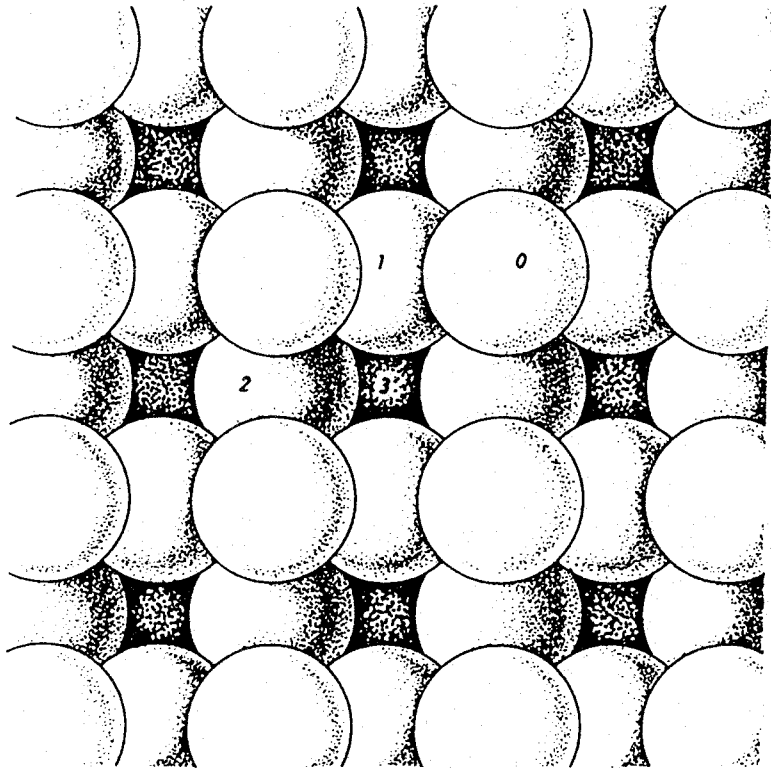


Fig. IV-4.

SUPERFICIE DE ANATASA

Plano (001) ideal, completamente hidroxilado.

rados entre sí 3.78 Å al igual que los hidroxilos del tipo (1) con un exceso de carga +1/3, mientras que la distancia entre dos hidroxilos de distinto tipo, portadores de un exceso de carga de signo contrario, es sólo de 1.89 Å.

Plano (111).- La rehidratación del plano (111), como en el caso anterior, tiende a completar la coordinación octaédrica de los cationes, lo que requiere dos moléculas de agua por cada ión ${}_{4}\text{Ti}^{4+}$ y una por cada uno de los ${}_{5}\text{Ti}^{4+}$, lo que da una adsorción máxima de $7.6 \text{ H}_2\text{O}/100 \text{ Å}^2$. También con objeto de minimizar la energía superficial se produce una transferencia de protones a los oxígenos (1), (2) y (3), de modo que resulte la superficie que se muestra en la figura 5, en la que existen $15.2 \text{ OH}^-/100 \text{ Å}^2$. Al igual que en el plano (001), la densidad de OH^- en la superficie completamente hidroxilada es bastante alta, por lo que cabe esperar cierta inestabilidad en esta superficie.

La situación de las hileras (0) y (3) parece en principio menos estable que la que se da en las hileras (1) y (2) debido a que los hidroxilos de las filas (0) y (3) tienen exceso de carga -1/3 y +1/3, respectivamente, mientras que en las hileras (1) y (2) se alternan iones con excesos +1/3 y -1/3.

Proceso de deshidratación. Plano (111).

Según el modelo de superficie descrito anteriormente, la cara (111) de la anatasa se puede representar por una red triangular formada por cadenas paralelas, que designaremos como 0, 1, 2 y 3, escalonadas (la 0 es la más exterior, la 3 la más interna), que se repiten periódicamente de cuatro en cuatro

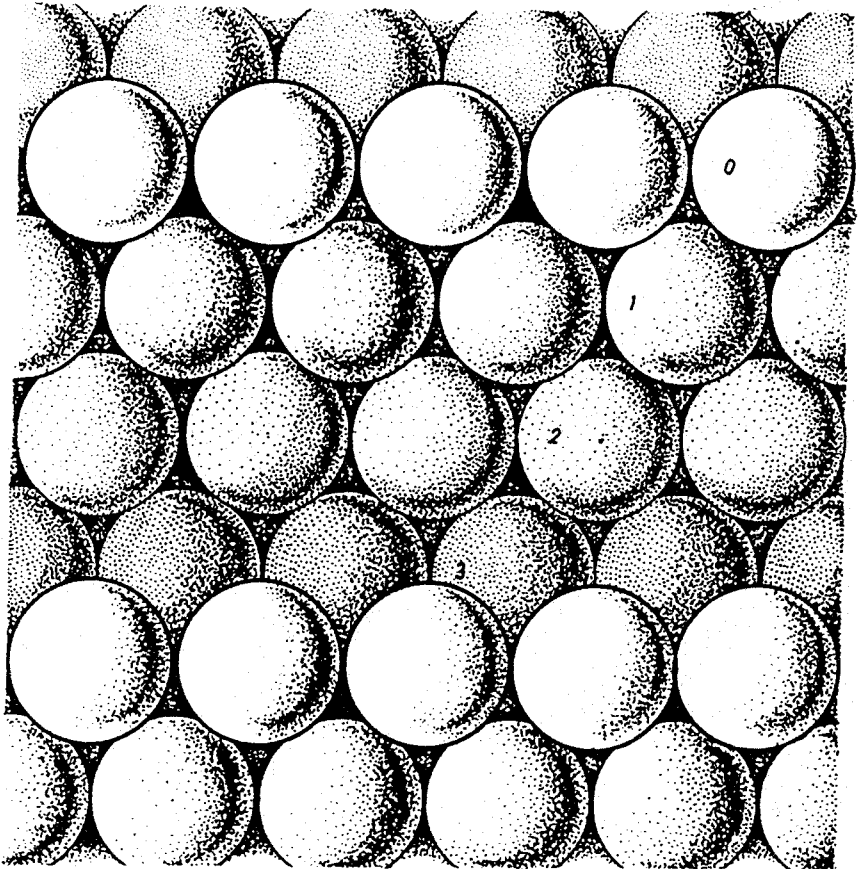


Fig. IV-5.

SUPERFICIE DE LA ANATASA:

Plano (111) ideal, completamente hidroxilado.

(vease figura 6). Se puede suponer que en el instante inicial se encuentra totalmente llena de OH^- . Al elevarse la temperatura estos OH^- se pueden eliminar de dos en dos, estando asociada la mayor o menor facilidad de eliminación con la mayor o menor facilidad de intercambio de un protón entre dos OH^- contiguos. Al eliminarse los dos OH^- adyacentes dejan sobre la superficie un ión O^{2-} y un hueco (constituyen un "dímero asimétrico"). La eliminación de los OH^- puede producirse del siguiente modo, ordenando de mayor a menor facilidad de eliminación (ver figura 6):

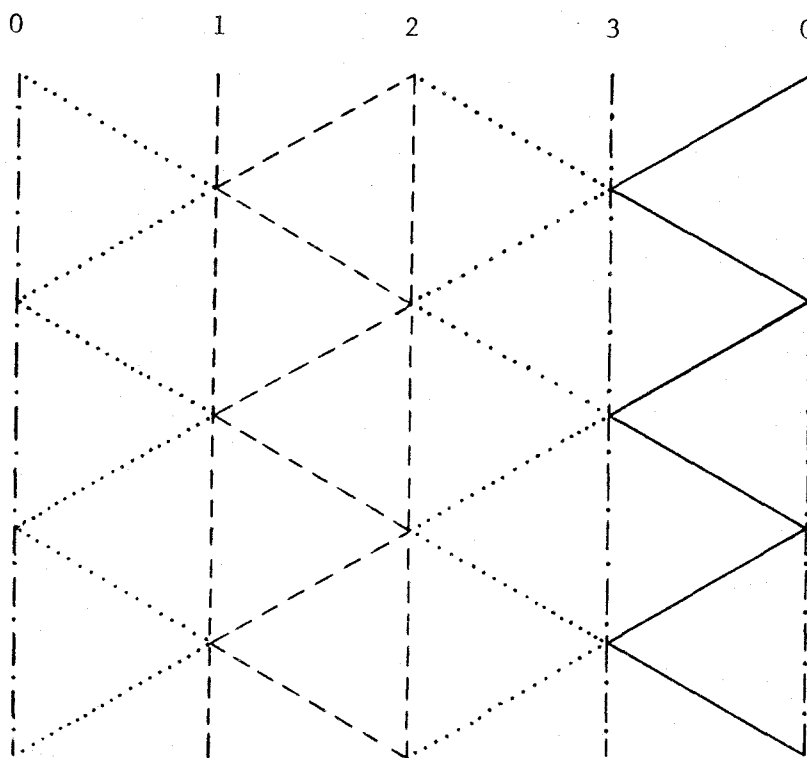


Fig. IV-6. Esquema de la red asociada a la cara (111) de la anatasa y mecanismo de deshidroxilación.

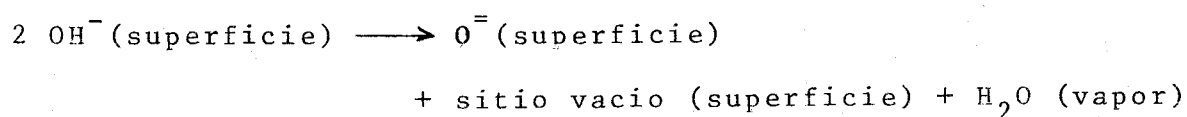
1) Eliminación de un OH^- de la fila 0 con un OH^- de la fila 3 (línea quebrada 3-0), dejando un O^- en la fila 3 y un hueco en la 0 (en trazo continuo en la figura —).

2) Eliminación de dos OH^- situados ambos en la fila 1, ambos en la fila 2 o uno en la fila 1 y otro en la fila 2. Quedan un hueco y un ión O^- sobre la superficie, al azar (hileras 1 y 2 y quebrada 1-2, señaladas en la figura con trazo discontinuo ----).

3) Eliminación de un OH^- de la fila 0 con uno de la fila 1 (quebrada 0-1) dejando un hueco en la fila 0 y un O^- en la 1; eliminación de un OH^- de la fila 2 con uno de la fila 3 (quebrada 2-3) dejando un hueco en la fila 2 y un O^- en la 3 (en línea de puntos en la figura).

4) No es posible que dos OH^- adyacentes en la fila 0 o dos OH^- adyacentes en la fila 3 se eliminen entre sí (en trazo de raya y punto en la figura -.-).

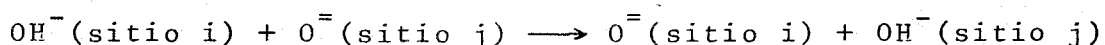
Cada uno de estos procesos se puede esquematizar como



y se caracterizará en cada caso por una velocidad de reacción diferente.

Observese que a partir de una superficie inicial completamente hidroxilada, con este mecanismo no se crean iones oxígenos en la cara más externa (0) y siempre hay en ella hidroxilos o sitios vacíos; ni tampoco se originan sitios vacíos en la más interna (3) y siempre hay en ella hidroxilos o iones oxígenos.

Además de estos procesos de eliminación cabe considerar el de difusión de un protón de la red, de modo que si i y j designan dos sitios adyacentes y están ocupados respectivamente por un ión OH^- y un ión O^- , el primero cede un protón al segundo. Se puede esquematizar este proceso del siguiente modo:



Si no existiera este proceso de difusión, algunos OH^- quedarían aislados (esto es, sin ningún otro OH^- en su entorno inmediato) y su eliminación sería imposible por mucho que se elevara la temperatura. Sin embargo, si la difusión existe, cuando algún OH^- quedara aislado, con algún O^- en su vecindad, al cabo de algún tiempo este O^- puede aceptar un protón de otro OH^- inmediato, constituyéndose así un par $\text{OH}^- - \text{OH}^-$, que se puede desorber de acuerdo con las condiciones antes establecidas. Aún podría darse el caso de un OH^- aislado o una pareja aislada que no pudiera desorberse según dichas condiciones, y que no tuvieran ningún O^- adyacente, pero esta situación es muy improbable y llevaría a un remanente de OH^- residuales muy pequeño.

Por último, cabe indicar que en las condiciones experimentales habituales el agua desorbida es inmediatamente arrastrada lejos de la superficie, de modo que cabe considerar que la readsorción no tiene lugar.

De acuerdo con este esquema, se puede construir un modelo cinético para el proceso de deshidratación de la cara (111) de la anatasa.

En un estado de deshidratación intermedio los sitios de

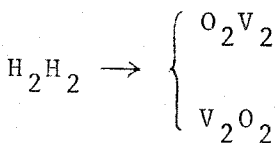
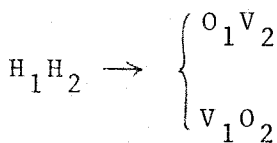
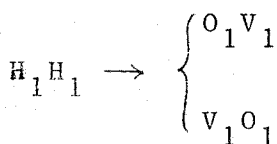
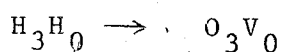
la red estarán ocupados por iones OH^- (que designaremos por H), por iones O^- (que designaremos por O) o estarán vacíos (los designaremos por V). A cada punto de la red se le asocia una variable s_{ij} que toma los valores

$$s_{ij} = \begin{cases} -1 & \text{si el sitio } ij \text{ está vacío} \\ 0 & \text{si el sitio } ij \text{ está ocupado por un } \text{OH}^- \\ +1 & \text{si el sitio está ocupado por un } \text{O}^- \end{cases}$$

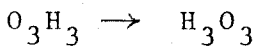
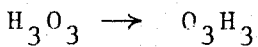
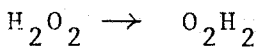
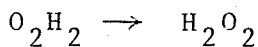
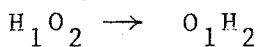
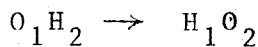
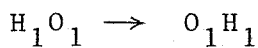
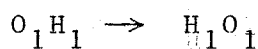
esto es, el sistema es asimilable a un sistema de espines de espín 1.

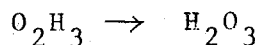
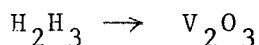
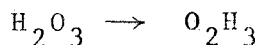
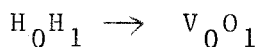
Siguiendo el formalismo desarrollado en los primeros capítulos de esta memoria, formulamos la ecuación maestra. Los procesos elementales que cambian el estado del sistema y que corresponden al mecanismo previamente descrito pueden esquematizarse del siguiente modo (el subíndice indica la fila en que se encuentra el H, el O o el V):

Eliminación



Difusión





En el proceso de difusión no se han considerado los casos $H_0O_1 \rightarrow O_0H_1$, $O_3H_0 \rightarrow H_3O_0$, $H_0O_0 \rightarrow O_0H_0$ ni $O_0H_0 \rightarrow H_0O_0$, porque suponemos que por ningún mecanismo se crean iones O^- en la capa más externa.

La velocidad de reacción para cada proceso elemental de eliminación se considera de la forma de Arrhenius:

$$f_{ij}^1 = A_{ij}^1 \exp \left(- \frac{E_{ij}^1}{RT} \right) \quad (1a)$$

$$f_{ij}^2 = A_{ij}^2 \exp \left(- \frac{E_{ij}^2}{RT} \right) \quad (1b)$$

donde los subíndices i y j se refieren a las filas en que se encuentran los H ($j=i$ ó $j=i+1$; en este segundo caso, si $i=3$, $j=0$) que se eliminan y los superíndices 1 y 2 se refieren al hecho de que la pareja H-H puede dar lugar a una pareja O-V (superíndice 1) ó V-O (superíndice 2), que a priori se puede considerar que tienen distintas probabilidades. A_{ij}^1 y A_{ij}^2 son los factores de frecuencia, E_{ij}^1 y E_{ij}^2 las energías de activación por mol, R la constante de los gases y T la temperatura.

Del mismo modo, para los procesos de difusión se tiene

$$g_{ij}^1 = A_{dij}^1 \exp \left(- \frac{E_{dij}^1}{RT} \right) \quad (2a)$$

$$g_{ij}^2 = A_{dij}^2 \exp \left(- \frac{E_{dij}^2}{RT} \right) \quad (2b)$$

Aquí los A_{dij}^1 y A_{dij}^2 cabe considerarlos como el producto del factor de frecuencia de la reacción de disociación $OH^- \rightarrow O^- + H^+$ por el inverso de un tiempo típico asociado al proceso de difusión "física". Como se discutirá más adelante, este tiempo típico de difusión puede ser de varias horas, de modo que los A_{dij}^1 y A_{dij}^2 son mucho menores que si se consideran simplemente como factores de frecuencia en el fenómeno de disociación. Por contra, las E_{dij}^1 y E_{dij}^2 suelen ser mucho menores que las E_{ij}^1 y E_{ij}^2 .

Introduciendo las expresiones para las probabilidades de transición en la ecuación maestra, obtenemos la ecuación básica de nuestro modelo a partir del cual se deducen las ecuaciones cinéticas.

Haremos la descripción del proceso en función de n_i^1 y n_{ij}^{1m} , donde n_i^1 indica la fracción de sitios en la red de la fila i ($i=0,1,2,3$) en el estado l (V, H, O, o mejor, -, 0, +) y n_{ij}^{1m} se refiere a la fracción de parejas en sitios adyacentes. Las variables n_i^0 también las designaremos por θ_i siendo $\theta = \sum_i \theta_i$. No todas las n_i^1 y n_{ij}^{1m} son independientes unas de otras, sino que han de cumplir las siguientes ecuaciones de ligadura:

$$n_i^0 + n_i^+ + n_i^- = \frac{1}{4} \quad (3a)$$

$$n_{i,i+1}^{00} + n_{i,i+1}^{0+} + n_{i,i+1}^{0-} = 2n_i^0 \quad (3b)$$

$$n_{i,i+1}^{+0} + n_{i,i+1}^{++} + n_{i,i+1}^{+-} = 2n_i^+ \quad (3c)$$

$$n_{i,i+1}^{-0} + n_{i,i+1}^{-+} + n_{i,i+1}^{--} = 2n_i^- \quad (3d)$$

$$n_{i-1,i}^{00} + n_{i-1,i}^{+0} + n_{i-1,i}^{-0} = 2n_i^0 \quad (3e)$$

$$n_{i-1,i}^{0+} + n_{i-1,i}^{++} + n_{i-1,i}^{-+} = 2n_i^+ \quad (3f)$$

$$n_{i-1,i}^{0-} + n_{i-1,i}^{+-} + n_{i-1,i}^{--} = 2n_i^- \quad (3g)$$

$$n_{ii}^{00} + n_{ii}^{0+} + n_{ii}^{0-} = n_i^0 \quad (3h)$$

$$n_{ii}^{+0} + n_{ii}^{++} + n_{ii}^{+-} = n_i^+ \quad (3i)$$

$$n_{ii}^{-0} + n_{ii}^{-+} + n_{ii}^{--} = n_i^- \quad (3j)$$

siendo $i = 1, 2, 3, 0$. Si $i=0$, $i-1=3$ y si $i=3$, $i+1=0$.

Resolviendo estas ecuaciones, escribimos las n_i^- , n_{ij}^{0-} , n_{ij}^{+-} , n_{ij}^{--} , n_{ij}^{-+} , n_{ii}^{0-} , n_{ii}^{+0} , n_{ii}^{+-} , n_{ii}^{-0} , n_{ii}^{-+} , n_{ii}^{--} , donde $i=0,1,2,3$ y $j=i+1$ (si $i=3$, $j=0$), en función de las n_i^0 , n_i^+ , n_{ij}^{00} , n_{ij}^{0+} , n_{ij}^{++} , n_{ij}^{-0} , n_{ii}^{00} , n_{ii}^{0+} , n_{ii}^{++} que se toman como independientes.

Las ecuaciones cinéticas para las n_i^1 y n_{ij}^{1m} independientes son:

$$\frac{dn_i}{dt} = \left(\frac{dn_i}{dt}\right)_e + \left(\frac{dn_i}{dt}\right)_d \quad (4a)$$

$$\frac{dn_{ij}^{1m}}{dt} = \left(\frac{dn_{ij}^{1m}}{dt}\right)_e + \left(\frac{dn_{ij}^{1m}}{dt}\right)_d \quad (4b)$$

detallándose las expresiones de los segundos términos en las páginas siguientes.

En estas expresiones

$$F_{ij} = f_{ij}^1 + f_{ij}^2 \quad (5a)$$

TERMINO DE ELIMINACION DE LAS ECUACIONES CINETICAS

$$\left(\frac{dn_i^0}{dt}\right)_e = -n_{i-1,i}^{00} F_{i-1,i} - 2n_{i,i}^{00} F_{i,i} - n_{i,i+1}^{00} F_{i,i+1}$$

$$\left(\frac{dn_i^+}{dt}\right)_e = n_{i-1,i}^{00} f_{i-1,i}^2 + n_{i,i}^{00} F_{i,i} + n_{i,i+1}^{00} f_{i,i+1}^1$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{dn_{i,i+1}^{00}}{dt}\right)_e = & -n_{i,i+1}^{00} F_{i,i+1} - 4B_{i-1,i,i+1}^{000} F_{i-1,i} - 2(A_{i,i,i+1}^{000} + B_{i,i,i+1}^{000}) F_{i,i} - 2(A_{i,i+1,i+1}^{000} + B_{i,i+1,i+1}^{000}) F_{i+1,i+1} \\ & - 2(A_{i,i,i+1}^{000} + A_{i,i+1,i+1}^{000}) F_{i,i+1} - 4B_{i,i+1,i+2}^{000} F_{i+1,i+2} \end{aligned}$$

$$\left(\frac{dn_{i,i+1}^{0+}}{dt}\right)_e = -4B_{i-1,i,i+1}^{00+} F_{i-1,i} - 2(A_{i,i,i+1}^{00+} + B_{i,i,i+1}^{00+}) F_{i,i} + (A_{i,i+1,i+1}^{000} + B_{i,i+1,i+1}^{000}) F_{i+1,i+1} -$$

$$- 2A_{i,i+1,i+1}^{00+} F_{i,i+1} + 2A_{i,i,i+1}^{000} f_{i,i+1}^2 + 4B_{i,i+1,i+2}^{000} f_{i+1,i+2}^1$$

$$\left(\frac{dn_{i,i+1}^{++}}{dt}\right)_e = 4B_{i-1,i,i+1}^{00+} f_{i-1,i}^2 + (A_{i,i,i+1}^{00+} + B_{i,i,i+1}^{00+}) F_{i,i} + (A_{i,i+1,i+1}^{+00} + B_{i,i+1,i+1}^{+00}) F_{i+1,i+1} +$$

$$+ 2A_{i,i+1,i+1}^{00+} f_{i,i+1}^1 + 2A_{i,i,i+1}^{+00} f_{i,i+1}^2 + 4B_{i,i+1,i+2}^{+00} f_{i+1,i+2}^1$$

$$\left(\frac{dn_{i,i+1}^{-0}}{dt}\right)_e = 4B_{i-1,i,i+1}^{000} f_{i-1,i}^1 + (A_{i,i,i+1}^{000} + B_{i,i,i+1}^{000}) F_{i,i} - 2(A_{i,i+1,i+1}^{-00} + B_{i,i+1,i+1}^{-00}) F_{i+1,i+1} -$$

$$- 2A_{i,i,i+1}^{-00} F_{i,i+1} + 2A_{i,i+1,i+1}^{000} f_{i,i+1}^2 - 4B_{i,i+1,i+2}^{-00} F_{i+1,i+2}$$

$$\left(\frac{dn_{i,i}^{00}}{dt}\right)_e = -n_{i,i}^{00}F_{i,i} - 2(A_{i-1,i,i}^{000} + B_{i-1,i,i}^{000})F_{i-1,i} - 2B_{i,i,i}^{000}F_{i,i} - 2(A_{i,i,i+1}^{000} + B_{i,i,i+1}^{000})F_{i,i+1}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{dn_{i,i}^{0+}}{dt}\right)_e = & - (A_{i-1,i,i}^{00+} + B_{i-1,i,i}^{00+})F_{i-1,i} + (A_{i-1,i,i}^{000} + B_{i-1,i,i}^{000})f_{i-1,i}^2 - B_{i,i,i}^{00+}F_{i,i} + B_{i,i,i}^{000}f_{i,i}^1 - \\ & - (A_{i,i,i+1}^{0+0} + B_{i,i,i+1}^{+00})F_{i,i+1} + (A_{i,i,i+1}^{000} + B_{i,i,i+1}^{000})f_{i,i+1}^1 \end{aligned}$$

$$\left(\frac{dn_{i,i}^{++}}{dt}\right)_e = 2(A_{i-1,i,i}^{00+} + B_{i-1,i,i}^{00+})f_{i-1,i}^2 + B_{i,i,i}^{00+}F_{i,i} + 2(A_{i,i,i+1}^{+00} + B_{i,i,i+1}^{+00})f_{i,i+1}^1$$

TERMINO DE DIFUSION DE LAS ECUACIONES CINETICAS

$$\left(\frac{dn_i^0}{dt}\right)_d = n_{i-1,i}^{0+} g_{i-1,i}^1 - n_{i-1,i}^{+0} g_{i-1,i}^2 - n_{i,i+1}^{0+} g_{i,i+1}^1 + n_{i,i+1}^{+0} g_{i,i+1}^2$$

$$\left(\frac{dn_i^+}{dt}\right)_d = -n_{i-1,i}^{0+} g_{i-1,i}^1 + n_{i-1,i}^{+0} g_{i-1,i}^2 + n_{i,i+1}^{0+} g_{i,i+1}^1 - n_{i,i+1}^{+0} g_{i,i+1}^2$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{dn_{i,i+1}^{00}}{dt}\right)_d &= 4B_{i-1,i,i+1}^{0+0} g_{i-1,i}^1 - 4B_{i-1,i,i+1}^{+00} g_{i-1,i}^2 + (B_{i,i,i+1}^{0+0} - B_{i,i,i+1}^{+00}) G_{i,i} + (B_{i,i+1,i+1}^{0+0} - B_{i,i+1,i+1}^{+00}) G_{i+1,i+1} + \\ &+ 2(A_{i,i,i+1}^{00+} - A_{i,i+1,i+1}^{+00}) g_{i,i+1}^1 - 2(A_{i,i,i+1}^{+00} - A_{i,i+1,i+1}^{00+}) g_{i,i+1}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{dn_{i,i+1}^{0+}}{dt}\right)_d &= -n_{i,i+1}^{0+}g_{i,i+1}^1 + n_{i,i+1}^{+0}g_{i,i+1}^2 + 4B_{i-1,i,i+1}^{0++}g_{i-1,i}^1 - 4B_{i-1,i,i+1}^{+0+}g_{i-1,i}^2 - \\
&- (B_{i,i,i+1}^{0++} - B_{i,i,i+1}^{+0+})G_{i,i} + (B_{i,i+1,i+1}^{00+} - B_{i,i+1,i+1}^{+00})G_{i+1,i+1} - 2(A_{i,i,i+1}^{00+} + A_{i,i+1,i+1}^{0++})g_{i,i+1}^1 + \\
&+ 2(A_{i,i,i+1}^{+00} + A_{i,i+1,i+1}^{++0})g_{i,i+1}^2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{dn_{i,i+1}^{++}}{dt}\right)_d &= -4B_{i-1,i,i+1}^{0++}g_{i-1,i}^1 + 4B_{i-1,i,i+1}^{+0+}g_{i-1,i}^2 + (B_{i,i,i+1}^{+0+} - B_{i,i,i+1}^{0++})G_{i,i} + (B_{i,i+1,i+1}^{+0+} - B_{i,i+1,i+1}^{++0})G_{i+1,i+1} + \\
&+ 2(A_{i,i+1,i+1}^{0++} - A_{i,i,i+1}^{+0+})g_{i,i+1}^1 + 2(A_{i,i,i+1}^{++0} - A_{i,i+1,i+1}^{++0})g_{i,i+1}^2 + 4B_{i,i+1,i+2}^{+0+}g_{i+1,i+2}^1 - 4B_{i,i+1,i+2}^{++0}g_{i+1,i+2}^2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{dn_{i,i+1}^{-0}}{dt}\right)_d &= (B_{i,i+1,i+1}^{-+0} - B_{i,i+1,i+1}^{-0+})G_{i+1,i+1} + 2A_{i,i,i+1}^{0-+}g_{i,i+1}^1 - 2A_{i,i,i+1}^{+-0}g_{i,i+1}^2 - 4B_{i,i+1,i+2}^{-0+}g_{i+1,i+2}^1 + \\
&+ 4B_{i,i+1,i+2}^{-0+}g_{i+1,i+2}^2
\end{aligned}$$

$$\left(\frac{dn_{i,i}^{00}}{dt}\right)_d = 2(A_{i-1,i,i}^{0+0} + B_{i-1,i,i}^{0+0})g_{i-1,i}^1 - 2(A_{i-1,i,i}^{+00} + B_{i-1,i,i}^{+00})g_{i-1,i}^2 + (B_{i,i,i}^{0+0} - B_{i,i,i}^{00+})G_{i,i} -$$

$$- 2(A_{i,i,i+1}^{00+} + B_{i,i,i+1}^{00+})g_{i,i+1}^1 + 2(A_{i,i,i+1}^{0+0} + B_{i,i,i+1}^{0+0})g_{i,i+1}^2$$

$$\left(\frac{dn_{i,i}^{0+}}{dt}\right)_d = -n_{i,i}^{0+} g_{i,i}^1 + n_{i,i}^{+0} g_{i,i}^2 + (A_{i-1,i,i}^{0++} + B_{i-1,i,i}^{0++} - A_{i-1,i,i}^{0+0} - B_{i-1,i,i}^{0+0})g_{i-1,i}^1 + (A_{i-1,i,i}^{+00} + B_{i-1,i,i}^{+00} - A_{i-1,i,i}^{+0+} - B_{i-1,i,i}^{+0+})g_{i-1,i}^2$$

$$+ (B_{i,i,i}^{00+} + B_{i,i,i}^{0++})g_{i,i}^1 - (B_{i,i,i}^{0+0} + B_{i,i,i}^{+0+})g_{i,i}^2 + (A_{i,i,i+1}^{00+} + B_{i,i,i+1}^{00+} - A_{i,i,i+1}^{+0+} - B_{i,i,i+1}^{+0+})g_{i,i+1}^1 +$$

$$+ (A_{i,i,i+1}^{++0} + B_{i,i,i+1}^{++0} - A_{i,i,i+1}^{0+0} - B_{i,i,i+1}^{0+0})g_{i,i+1}^2$$

$$\left(\frac{dn_{i,i}^{++}}{dt}\right)_d = -2(A_{i-1,i,i}^{0++} + B_{i-1,i,i}^{0++})g_{i-1,i}^1 + 2(A_{i-1,i,i}^{+0+} + B_{i-1,i,i}^{+0+})g_{i-1,i}^2 + (B_{i,i,i}^{+0+} - B_{i,i,i}^{0++})G_{i,i} +$$

$$+ 2(A_{i,i,i+1}^{+0+} + B_{i,i,i+1}^{+0+})g_{i,i+1}^1 - 2(A_{i,i,i+1}^{++0} + B_{i,i,i+1}^{++0})g_{i,i+1}^2$$

$$G_{ij} = g_{ij}^1 + g_{ij}^2 \quad (5b)$$

A_{ijk}^{lmn} representa la fracción de grupos como los que se indican en la figura 7, tal que el sitio i está en estado l , el j en el m y el k en el n y B_{ijk}^{lmn} representa la fracción de grupos como los que se indican en la figura 8. Tanto las A_{ijk}^{lmn} como las B_{ijk}^{lmn} son funciones que implican tres sitios de la red.

En total, tenemos treinta y seis ecuaciones (ocho para las correlaciones de primer orden y veintiocho para las de segundo), que constituyen una jerarquía abierta, puesto que en ellas aparecen los A_{ijk}^{lmn} y los B_{ijk}^{lmn} .

Para cerrarla, hacemos la aproximación de expresar las A_{ijk}^{lmn} y B_{ijk}^{lmn} en la forma:

$$A_{ijk}^{lmn} = n_{ijk} \frac{\frac{n_{ij}^{lm} n_{jk}^{mn}}{n_{ij}^{lm} n_{jk}^{mn}}}{\frac{n_i^m}{n_j}} \quad (6a)$$

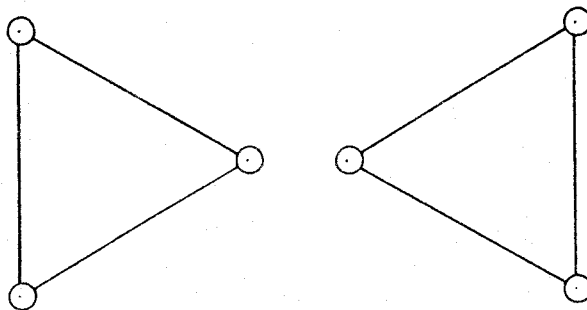


Fig. IV-7. Esquema de los grupos A_{ijk}^{lmn} .

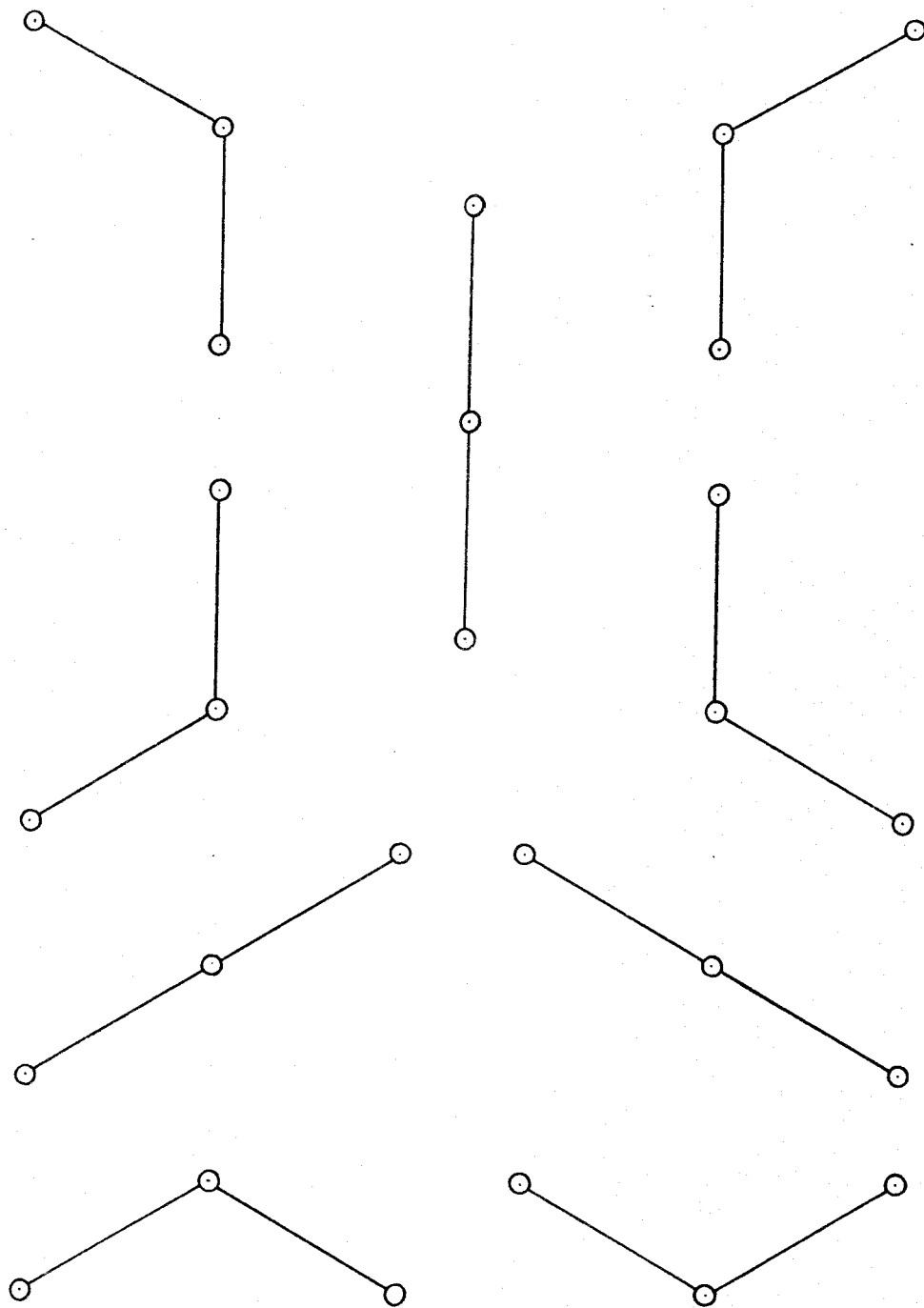


Fig. IV-8. Esquema de los grupos B_{ijk}^{lmn} .

$$B_{ijk}^{lmn} = n_{ijk} \frac{n_{ij}^{lm}}{n_{ij}} \frac{n_{jk}^{mn}}{\sum_{\alpha} n_{jk}^{m\alpha}} \quad (6b)$$

Con ello obtenemos un sistema cerrado de treinta y seis ecuaciones diferenciales, donde las primeras derivadas respecto al tiempo de las n_i^l y n_{ij}^{lm} se expresan como funciones no-lineales de estas funciones. La resolución de las mismas ha de hacerse por procedimientos numéricos.

Valores de los parámetros.

Una de las mayores dificultades con que se tropieza al elaborar modelos representativos de fenómenos superficiales, es la incertidumbre en los valores de los parámetros que aparecen en la formulación de dichos modelos. Ello es así porque en las medidas experimentales es a menudo difícil separar en el valor de una magnitud la contribución volúmica de la superficial, que son en general muy distintas. Por otra parte un modelo detallado implica un conjunto de varios parámetros que, dejados en principio indeterminados, se podrían ajustar a posteriori con datos experimentales. Sin embargo, estos datos no son suficientes ni en variedad ni en precisión para hacer un ajuste riguroso. Por ello, nos vemos obligados a utilizar un método híbrido entre los dos citados. En efecto, tomaremos para estos parámetros valores comprendidos en ciertos intervalos, que cabe esperar a priori de acuerdo con los aspectos generales del sistema en consideración, y seguidamente haremos un ajuste, dentro de esos intervalos, comparando los resultados

del modelo con datos experimentales específicos del fenómeno que se estudia. Puesto que los datos experimentales presentan a menudo un gran dispersión y aquí tratamos de presentar un modelo general, no es de esperar un ajuste cuantitativo demasiado refinado, sino mas bien de tipo cualitativo. Por otra parte los valores de los parámetros que resultan de este ajuste constituyen una primera estimación de los mismos, que podría mejorarse cuando se disponga de nuevos datos experimentales más completos y precisos. Seguidamente analizamos los valores de los parámetros que hemos tomados.

Se ha supuesto, de acuerdo con el mecanismo descrito en el apartado anterior que:

$$A_{30}^1 = A_1$$

$$A_{11}^1 = A_{11}^2 = A_{12}^1 = A_{12}^2 = A_{22}^1 = A_{22}^2 = A_2$$

$$A_{01}^2 = A_{23}^2 = A_3$$

$$A_{d11}^1 = A_{d11}^2 = A_{d12}^1 = A_{d12}^2 = A_{d22}^1 = A_{d22}^2 = A_{d33}^1 = A_{d33}^2 \\ = A_{d23}^1 = A_{d23}^2 = A_d$$

con lo que consideramos solo cuatro factores preexponenciales, tres para la eliminación, A_1 , A_2 y A_3 , y uno para la difusión, A_d . En cuanto a la energía, consideramos una sola energía de activación, E , para el proceso de eliminación y una sola, E_d , para la difusión de un protón. Tenemos, pues, en general seis parámetros.

Analizaremos en primer lugar los valores de las energías. Un valor típico para la energía de difusión en problemas de

desorción de agua desde la superficie de óxidos metálicos es $E_d = 0.1E$, esto es, una décima parte de la energía de desorción⁽⁵⁹⁾, hipótesis que aceptaremos en nuestros cálculos. Por otra parte en las escasas estimaciones de E que existen, parece que E depende del grado de cubrimiento de la superficie, θ , y que E se hace mayor a medida que θ disminuye. Un rango de variación típico de E se puede acotar del siguiente modo: el valor mínimo de E ha de ser al menos igual al valor del calor de vaporización del agua ($\approx 40 \text{ kJ mol}^{-1}$); sin embargo, este valor es demasiado bajo y correspondería a agua molecular adsorbida físicamente, por lo que para el agua quimiadsorbida formando grupos OH^- junto con los iones oxígenos del óxido es de esperar valores más altos para el valor inicial de E. Una posible cota superior de E puede ser el valor del calor de inmersión en agua de la anatasa que Morimoto et al.⁽⁶⁰⁾ han determinado como $\approx 100 \text{ kJ mol}^{-1}$. La variación de E, pues, la consideraremos en un subintervalo del dado por estos dos valores extremos. Otra cuestión es establecer la forma funcional de E respecto de θ . La más sencilla es suponer una dependencia lineal $E = c - a\theta$. Aunque no existan medidas calorimétricas del calor de desorción del agua desde una superficie de anatasa que establezcan su dependencia de θ a lo largo de todo el proceso de deshidratación, para otros óxidos se ha encontrado experimentalmente una variación lineal de la energía de activación con el cubrimiento⁽⁶¹⁾. Así pues adoptamos también esta hipótesis. La dependencia de E con θ podría provenir de dos causas: una, interacción entre grupos OH^- adsorbidos; la segunda, mo-

dificación en alguna medida del substrato al producirse la desorción. La primera, si existe, debe ser pequeña. La segunda, en cambio, puede ser más importante, no ya en cuanto a una deformación geométrica o variación del área específica de la muestra, sino en el sentido de que las partículas adsorbidas modifican la configuración electrónica de los átomos del substrato en la capa superficial o en las inmediatamente adyacentes. En este sentido, y como se indicó en el capítulo I, un modelo más general que tratará esta cuestión desde un punto de vista más básico tendría que considerar el substrato, o al menos las capas más próximas a la superficie, formando parte del sistema objeto de estudio y considerar la interacción de las moléculas del substrato entre sí y con las moléculas adsorbidas. Esto llevaría a un problema prácticamente intratable desde el punto de vista matemático. Por ello, y limitándonos estrictamente al sistema bidimensional que representa la superficie, el efecto de estas posibles alteraciones del substrato, que es tratado como un agente exterior al sistema, se considera en un sentido medio suponiendo que E es función de θ . Admitida la hipótesis de variación lineal de E con θ , quedan por ajustar los valores de los parámetros a y c .

En cuanto a los valores de los factores de frecuencia A_1 , A_2 y A_3 , en el proceso de eliminación, unos valores típicos para procesos dimoleculares controlados por una reacción de superficie están comprendidos en el rango 10^4 - 10^8 min^{-1} (59,62). Para los procesos que implican la eliminación de los pares 3-0 donde los OH^- tienen mayor libertad de vibración cabe esperar

el valor mayor, esto es, $A_1 \sim 10^8 \text{ min}^{-1}$. En cambio el valor de A_3 será aproximadamente de 10^4 min^{-1} ya que los OH^- correspondientes a este proceso son más difíciles de eliminar y es posible pensar que se ha perdido algún grado de libertad rotacional en el complejo activado. Adoptamos, pues, los valores extremos 10^4 min^{-1} y 10^8 min^{-1} para A_3 y A_1 . El valor de A_2 se tomará intermedio entre ambos, del orden de 10^6 min^{-1} . Finalmente queda por precisar el valor de A_d para el proceso de difusión de un protón. A_d se puede considerar como el producto de un factor de frecuencia en el proceso de disociación y reorganización posterior $\text{OH}^- + \text{O}^- \rightarrow \text{O}^- + \text{OH}^-$ y el inverso de un tiempo típico de difusión del protón en la red. El factor de frecuencia es aproximadamente del orden antes citado $10^4 - 10^8 \text{ min}^{-1}$, pero el proceso de difusión es muy lento. En efecto, evidencias experimentales muestran que por encima de 350°C la eliminación del agua está controlada por el proceso de difusión y no por el valor de la energía de activación, de modo que manteniendo constante la temperatura se consigue una eliminación prácticamente total de los OH^- superficiales. El tiempo que hay que esperar sin embargo, es de varias horas, lo que indica que el proceso de difusión es lento. El valor de A_d es por lo tanto inferior en varios ordenes a 10^4 min^{-1} .

Así pues, fijamos los valores $A_1 = 10^8 \text{ min}^{-1}$, $A_3 = 10^4 \text{ min}^{-1}$, $E = c - a\theta$ y $E_d = 0.1E$. Quedan por ajustar $A_2 \sim 10^6 \text{ min}^{-1}$, $A_d < 10^4 \text{ min}^{-1}$ y a y c , tal que $40 \text{ kJ mol}^{-1} < c - a\theta < 100 \text{ kJ mol}^{-1}$. Mas que un ajuste riguroso de estos parámetros, se ha hecho

una estimación de los mismos comparando los resultados teóricos con datos experimentales de análisis termogravimétrico buscando una concordancia cualitativa más que cuantitativa. Los valores asignados a los parámetros cabe considerarlos como una primera estimación de los mismos, susceptibles de ser refinados cuando se disponga de un conjunto de datos experimentales más completo y preciso.

Resultados y discusión.

Para estimar los valores de los parámetros se han considerado los datos experimentales de termogravimetría de una muestra Degussa P-25 estudiada por Munuera et al. (63,64) con un programa lineal de calentamiento de 7.5 °C/min. Admitimos que en el instante inicial la superficie está hidroxilada al 100% y no existe agua en forma molecular. Esta hipótesis es quizás un poco drástica, pero no hay medio de saber en los datos experimentales existentes cual es el estado de partida exacto.

Procedemos entonces a la estimación de los parámetros que han quedado indeterminados en el apartado anterior. Como se ha indicado se trata de una primera aproximación a ellos. En la figura 9 puede verse que la curva teórica toca a todos los puntos experimentales, salvo uno que quizás sea incorrecto desde el punto de vista experimental (el tamaño de los puntos experimentales corresponde aproximadamente con el error con el que se han obtenido).

El comportamiento de la curva en su fase inicial queda

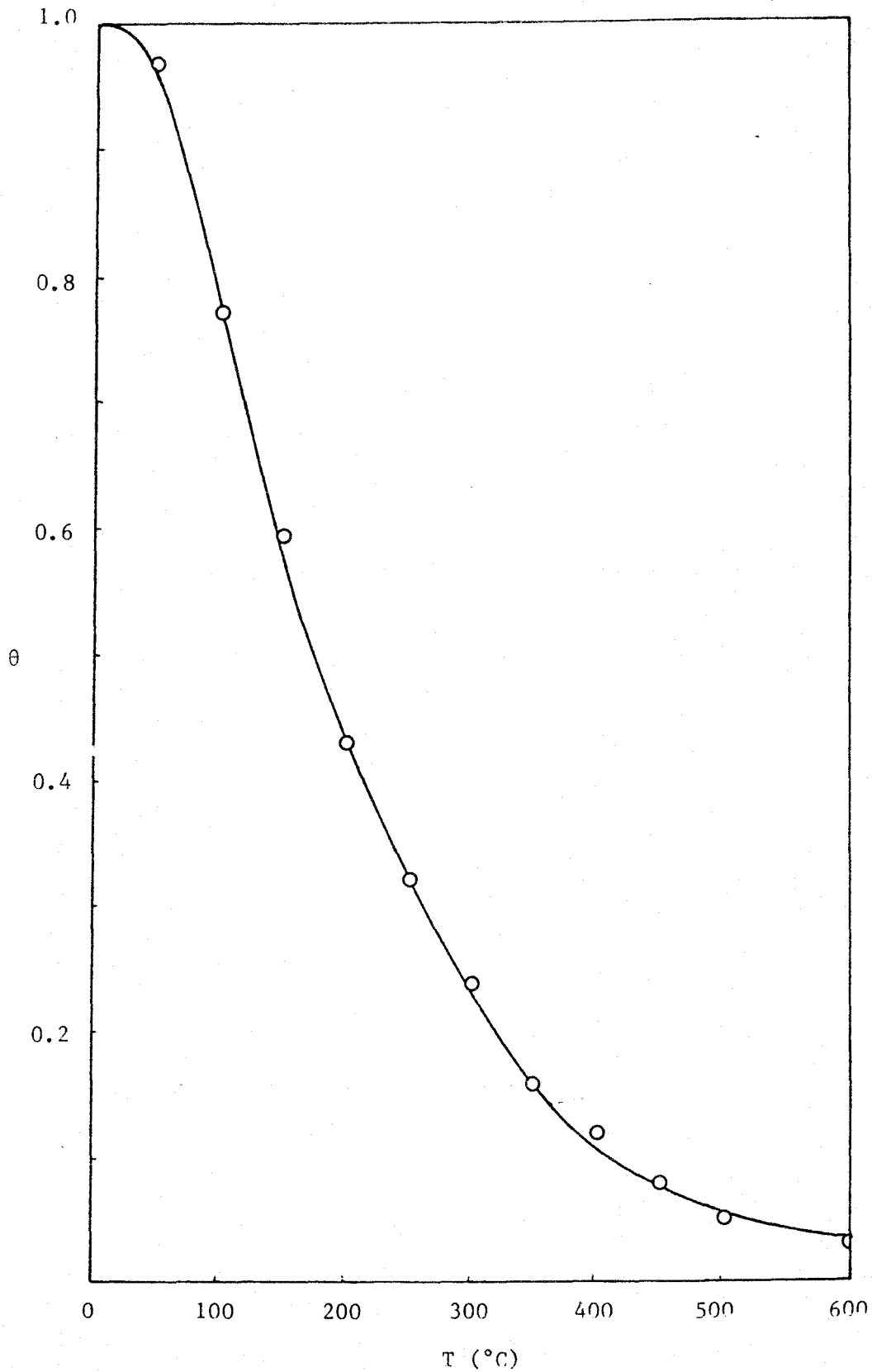


Fig. IV.9. Evolución del grado de adsorción con la temperatura. El trazo continuo representa el resultado de nuestro modelo y los círculos los datos experimentales.

determinado fundamentalmente por los valores de la energía, en la zona intermedia por el valor de A_2 y en la parte final por el valor de A_d . Los valores obtenidos son:

$$E = 89 - 300 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$A_2 = 1.9 \times 10^6 \text{ min}^{-1}$$

$$A_d = 5 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1},$$

que están dentro de los rangos previstos. El valor de A_d , que es muy bajo, señala que el tiempo típico de "salto" de un sitio a otro en la red es el factor determinante en el proceso de difusión, más que la disociación de un OH^- para liberar un protón.

Otro criterio para confirmar lo correcto de la estimación de estos valores, es la comparación de la derivada $-d\theta/dT$, que da la velocidad de deshidroxilación, frente a T , con los datos de análisis termogravimétrico diferencial. En estos se encuentra un máximo acusado a 100°C , un "hombro" aproximadamente a 225°C y una cola por encima de 350°C . La relación entre la altura del "hombro" y del máximo es 0.46 . Este comportamiento es reproducido por nuestra curva (figura 10), donde existe un máximo a 96°C , un "hombro" aproximadamente a 235°C (aparece ligeramente desplazado respecto del valor experimental), y una cola por encima de 350°C . La relación entre la altura del "hombro" y del máximo es de 0.48 . Para valores de A_2 algo diferentes del indicado el "hombro" se convierte en un máximo poco marcado, como se ha observado para otras muestras (por ejemplo, la muestra denominada C en la referencia 57).

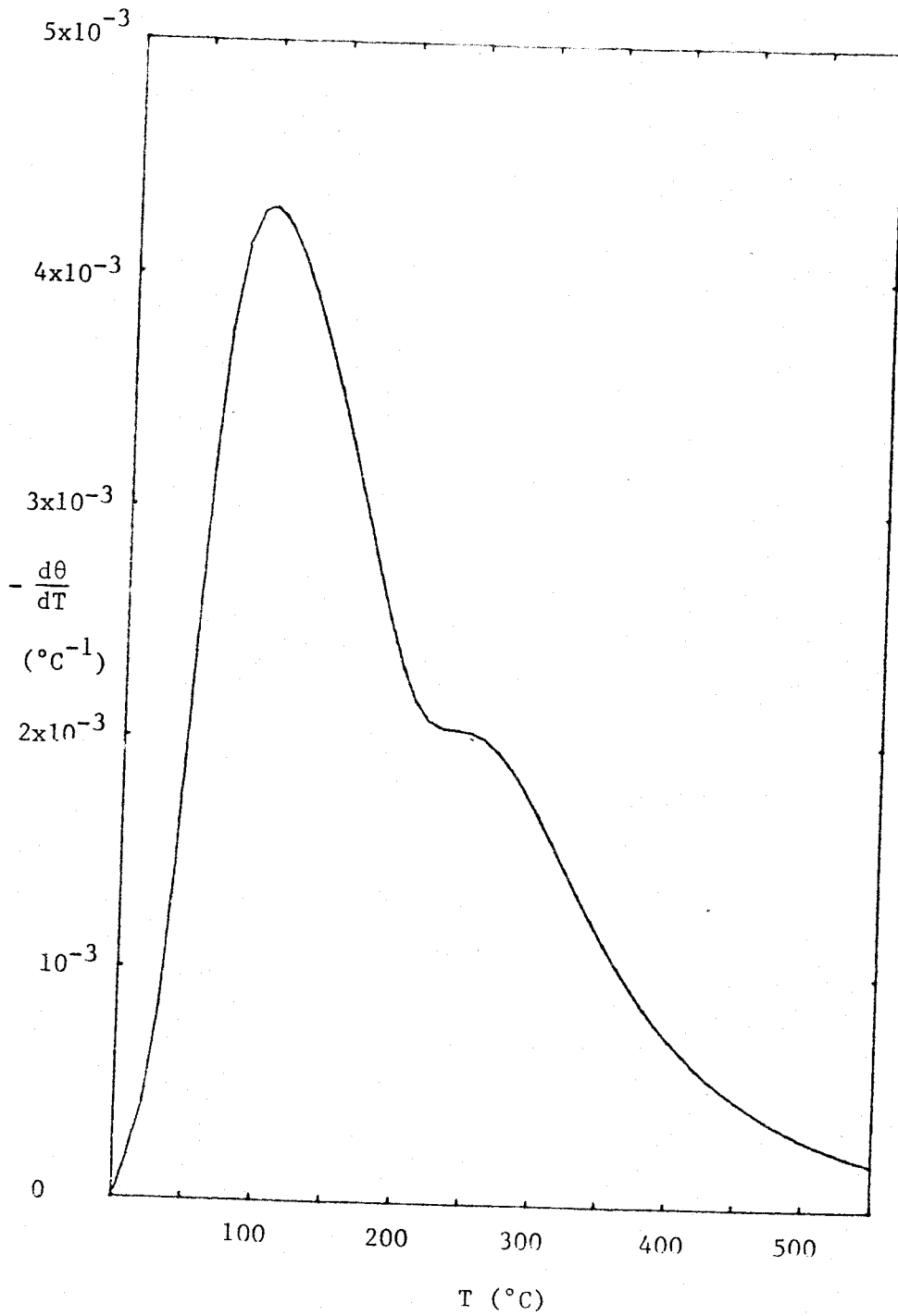


Fig. IV.10. Evolución de la velocidad de desorción con la temperatura.

En la figura 11 se representa la densidad de grupos OH^- en los diferentes tipos de sitios y en la 12 las respectivas velocidades de variación del cubrimiento. En las Fig. 13, 14, 15 y 16 se presenta la evolución de parejas $\text{OH}^- - \text{OH}^-$, $\text{OH}^- - \text{O}^-$, $\text{O}^- - \text{O}^-$ y vacío-vacío, respectivamente.

Analizando las Fig. 11, 12 y 17 se puede poner de manifiesto de forma más detallada como tiene lugar el proceso de deshidroxilación. En este análisis resulta evidente el papel decisivo que desempeña la difusión de protones. Si no hubiera movilidad los $\text{OH}^-(0)$ se eliminarían con los $\text{OH}^-(3)$ a relativamente bajas temperaturas y prácticamente en su totalidad y los $\text{OH}^-(1)$ y los $\text{OH}^-(2)$ se eliminarían a temperaturas más altas, con una zona de solapamiento con el proceso anterior, quedando un remanente de aproximadamente el 5% (unos $0.76 \text{ OH}^- / 100 \text{ \AA}^2$). Anteriormente a nuestro estudio las curvas experimentales del tipo de la aquí ajustada, se han interpretado considerando tres fases bien diferenciadas: una primera donde se produce la eliminación de OH^- en mayor grado, que origina el máximo a 100°C y que correspondería a las filas (0) y (3), y una segunda donde se elimina en un rango de temperaturas más amplio la mayor parte de los OH^- de las filas (1) y (2), produciendo un máximo menos marcado que el anterior o un hombro a $\sim 200^\circ\text{C}$, dejando un remanente de OH^- debido a que la desorción por dímeros puede crear OH^- aislados; por último y como el proceso de deshidroxilación sigue, se supone que a altas temperaturas empieza a actuar el proceso de difusión que origina la larga cola que aparece en la curva experimental.

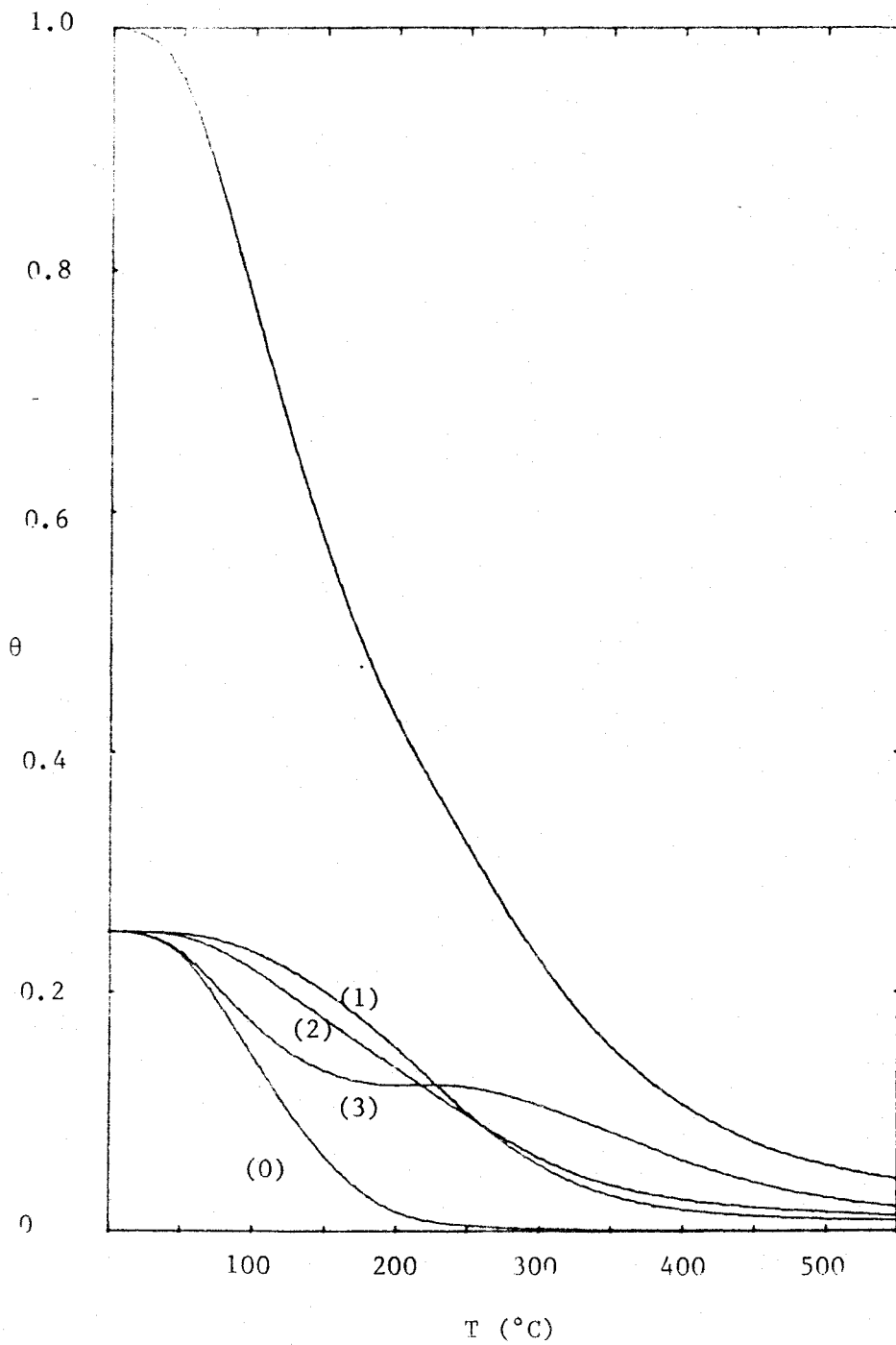


Fig. IV.11. Evolución con la temperatura del cubrimiento en las diferentes hileras (0), (1), (2) y (3).

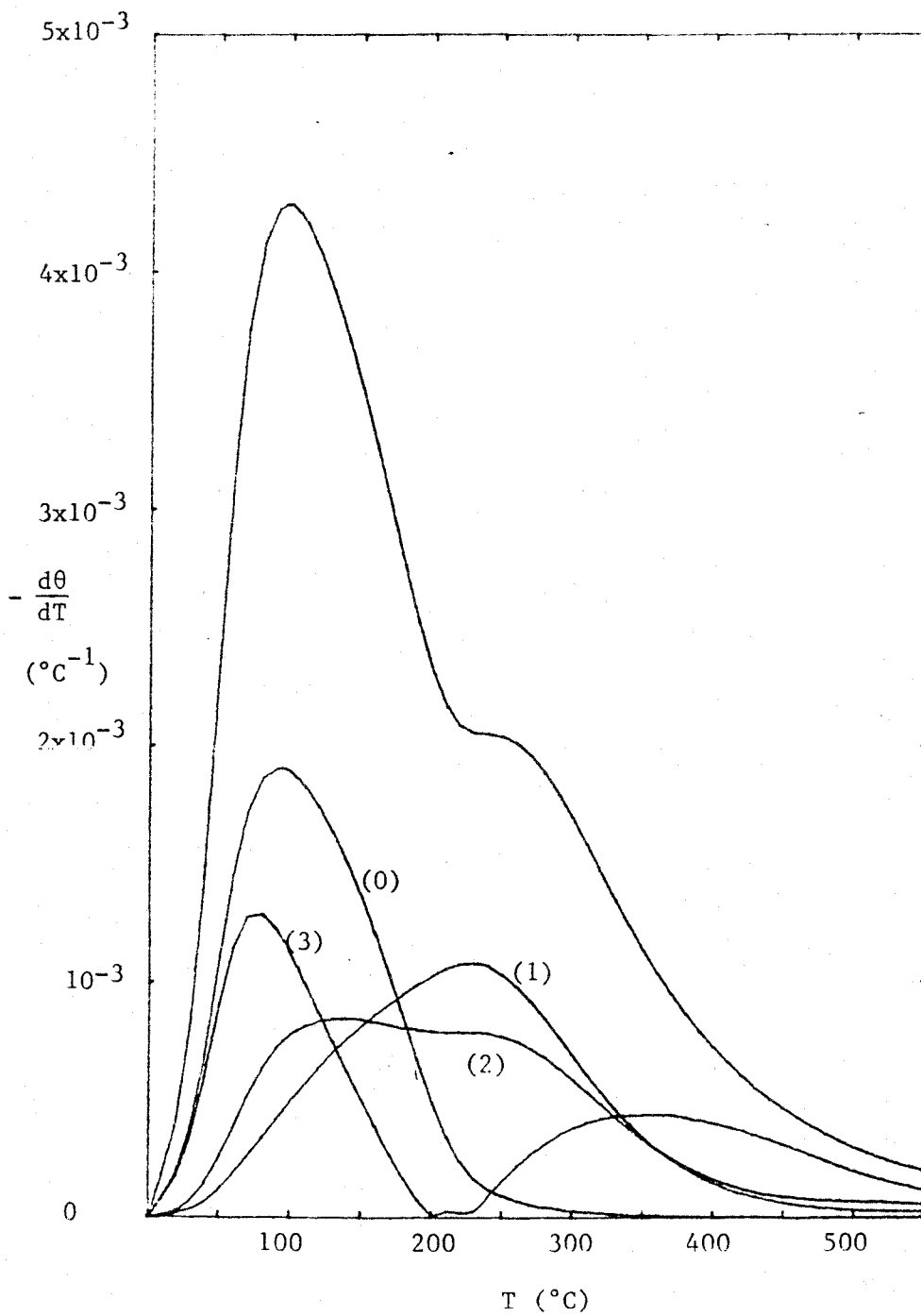


Fig. IV.12. Evolución con la temperatura de menos la velocidad de cubrimiento en las diferentes hileras.



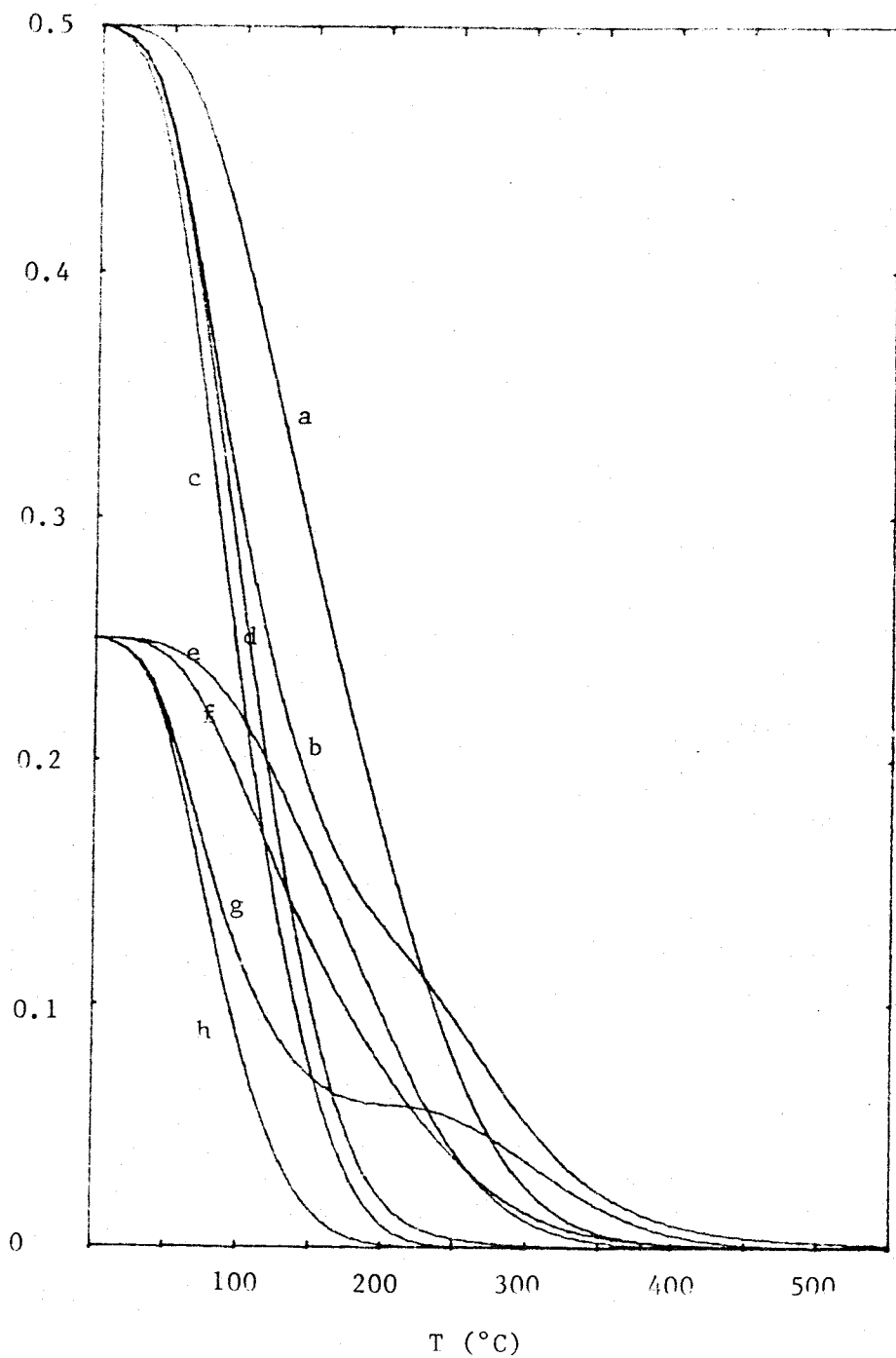


Fig. IV.13. Evolución con la temperatura de las parejas $\text{OH}^- - \text{OH}^-$. a) n_{12}^{00} , b) n_{23}^{00} , c) n_{30}^{00} , d) n_{01}^{00} , e) n_{11}^{00} , f) n_{22}^{00} , g) n_{33}^{00} , h) n_{00}^{00} .

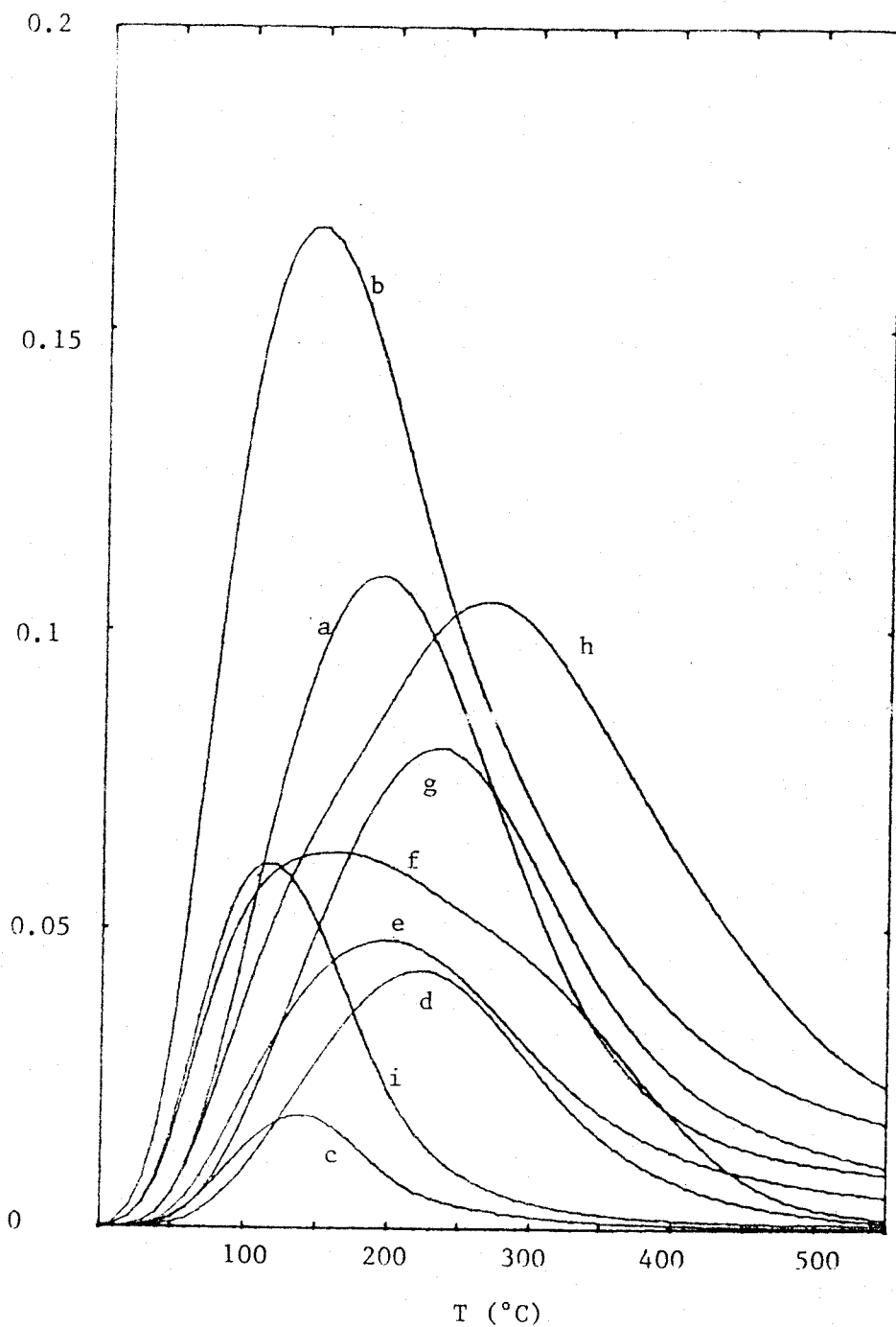


Fig. IV.14. Evolución con la temperatura de las parejas $\text{OH}^- - \text{O}^=$ y $\text{O}^- - \text{OH}^-$. a) n_{12}^{0+} , b) n_{23}^{0+} , c) n_{01}^{0+} , d) n_{11}^{0+} , e) n_{22}^{0+} , f) n_{33}^{0+} , g) n_{12}^{+0} , h) n_{23}^{+0} , i) n_{30}^{+0} .

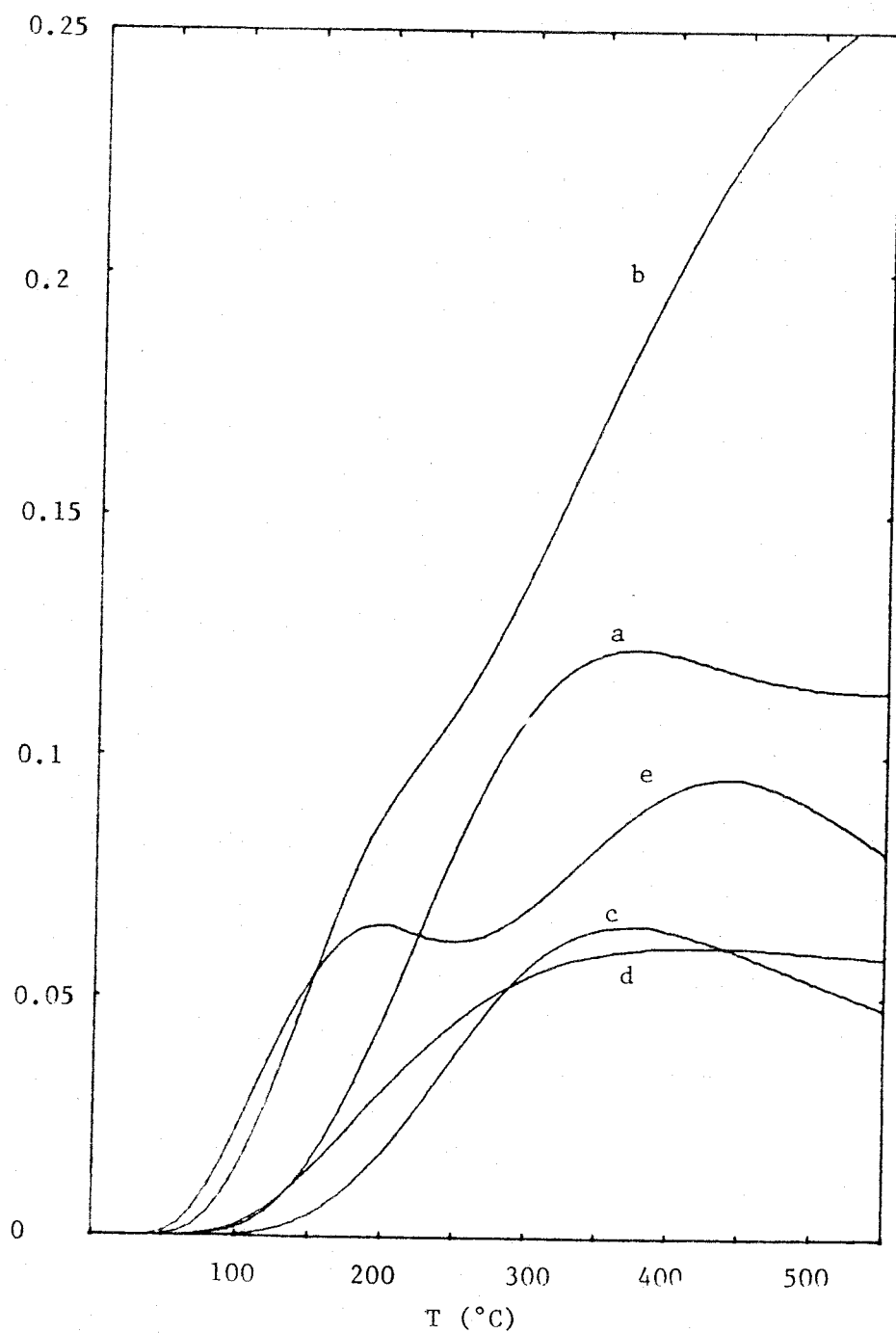


Fig. IV.15. Evolución con la temperatura de las parejas 0^--0^-- . a) n_{12}^{++} , b) n_{23}^{++} , c) n_{11}^{++} , d) n_{22}^{++} , e) n_{33}^{++} .

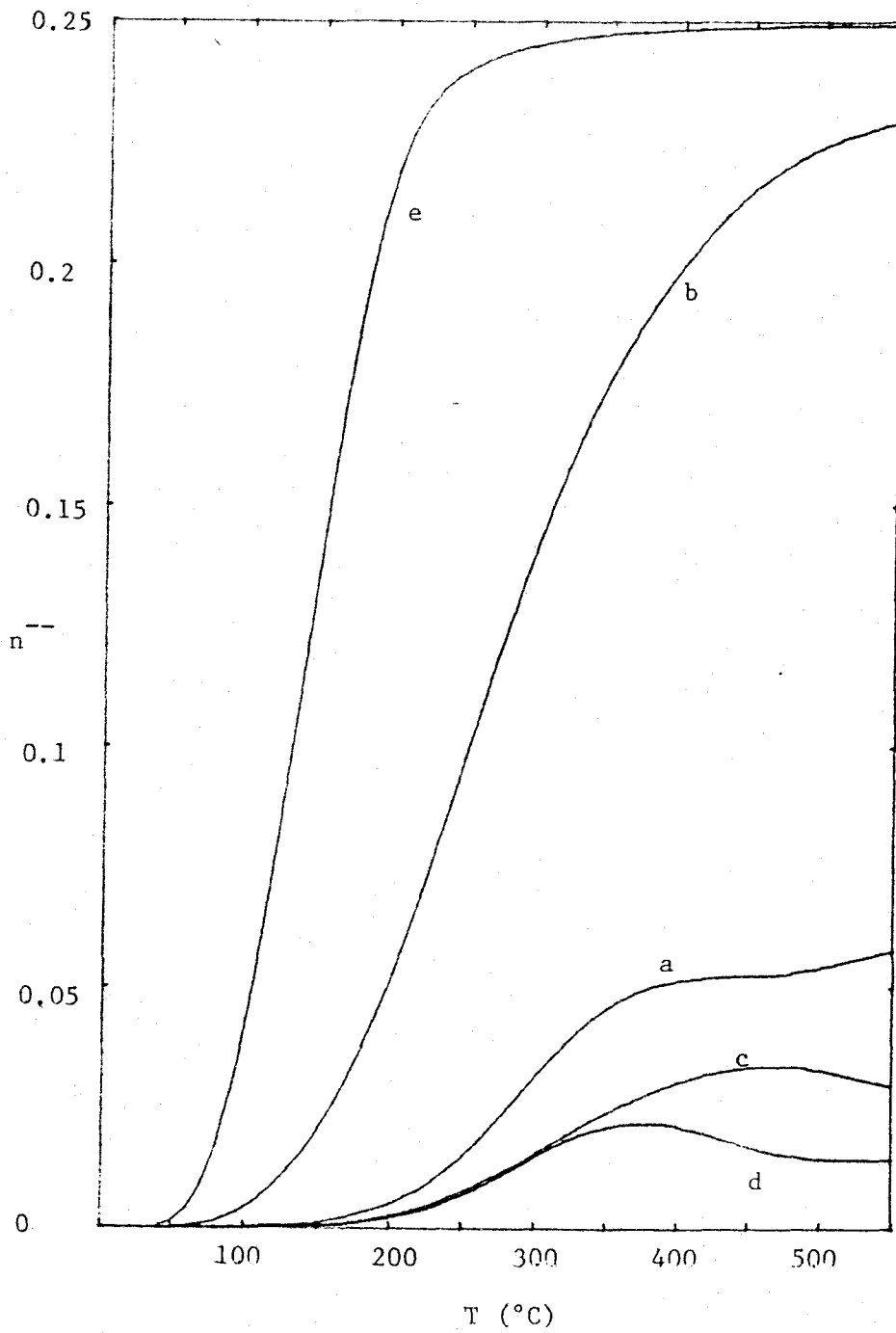


Fig. IV.16. Evolución con la temperatura de las parejas de sitios vacantes contiguos. a) $n_{12}^{\bar{\bar{}}}$, b) $n_{01}^{\bar{\bar{}}}$, c) $n_{11}^{\bar{\bar{}}}$, d) $n_{22}^{\bar{\bar{}}}$, e) $n_{00}^{\bar{\bar{}}}$.

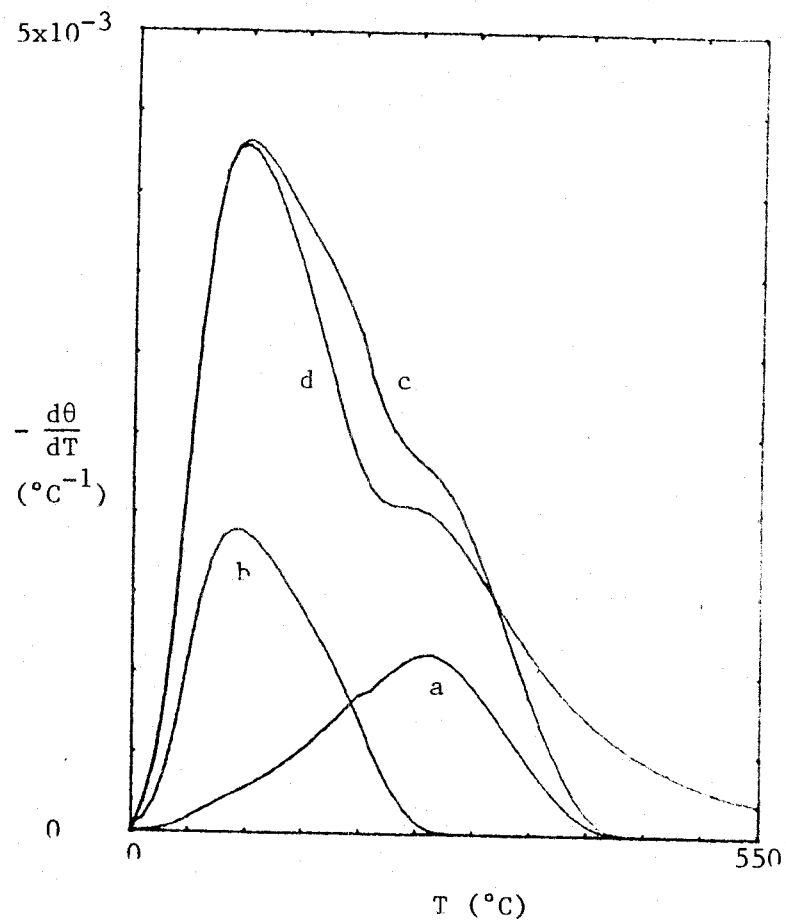
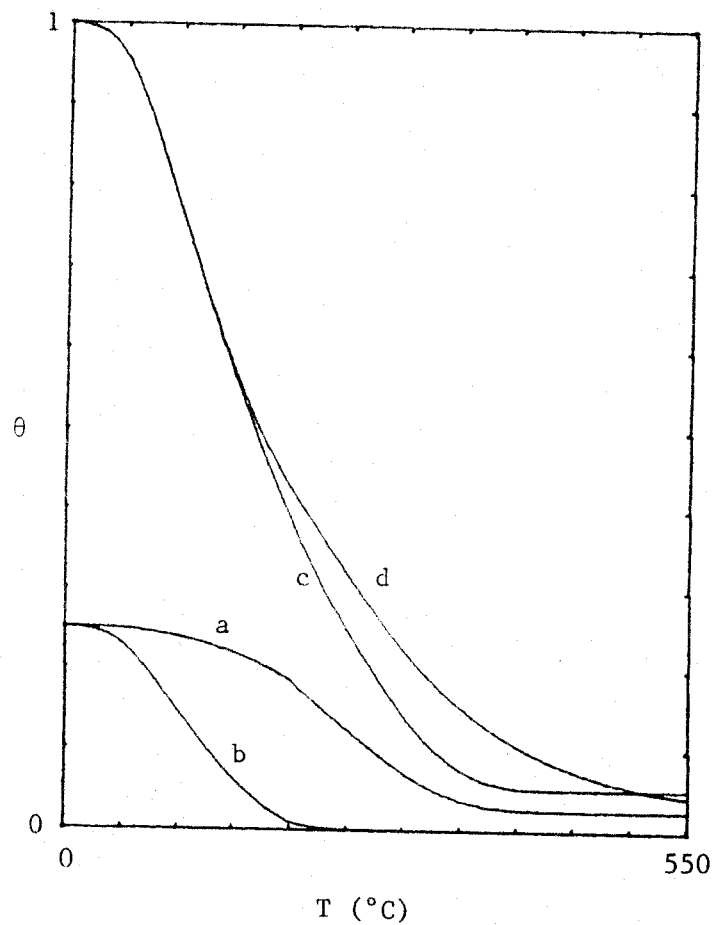


Fig. IV.17. Evolución del cubrimiento y de la velocidad del proceso cuando no existe difusión de protones: a) filas (1) y (2), b) filas (3) y (0). c) total superficie, d) caso en que existe difusión.

Sin embargo nuestro análisis pone de manifiesto que debido a la difusión, que se hace más activa a altas temperaturas, pero que actúa desde el principio, el mecanismo es algo más complejo y las etapas en que tiene lugar el proceso no están tan claramente diferenciadas. En efecto, inicialmente comienza la eliminación de pares $\text{OH}^-(0)-\text{OH}^-(3)$, creándose sitios vacíos en la (0) y O^- en la (3). Como la fila (3) tiene un exceso de carga $+1/3$ por OH^- y $-2/3$ por O^- y la (2) tiene OH^- con exceso de carga $+1/3$ y $-1/3$, alternativamente⁽⁵⁶⁾, hay una tendencia de ceder protones por la fila (2) (neutra en su conjunto) a la (3) (que a medida que avanza el proceso aumenta el valor de su carga negativa), buscando una menor inhomogeneidad en la distribución de carga superficial. Esto hace que $-d\theta_0/dT$ sea mayor que $-d\theta_3/dT$ ya que parte de los OH^- que pierde la fila (3) le son compensados por la difusión de protones de la fila (2). Por otra parte $-d\theta_2/dT$ es mayor que $-d\theta_1/dT$, básicamente no porque los $\text{OH}^-(2)$ se desorban más rápidamente que los $\text{OH}^-(1)$, sino porque ceden un protón a la fila (3) y se convierten en O^- . Así, si se comparan los resultados obtenidos con y sin movilidad, θ_1 y θ_0 tienen comportamiento similares en ambos casos, pero no así θ_3 y θ_2 (comparese las figuras 11 y 12 con la 17). Así el proceso de deshidroxilación tiene lugar fundamentalmente del siguiente modo: una primera etapa entre 0°C y $\approx 200^\circ\text{C}$ en que se eliminan prácticamente todos los $\text{OH}^-(0)$, con una velocidad de desorción máxima para $T \approx 100^\circ\text{C}$, y una eliminación de los $\text{OH}^-(3)$ compensada en parte por difusión a la fila (3) de los $\text{OH}^-(2)$, de modo que queda un remanente de $\theta_3 \approx 0.12$; una

segunda etapa, solapada en parte con la anterior, entre 50°C y 400°C, con un máximo para $T \approx 225^\circ\text{C}$, en que la eliminación tiene lugar en las filas (1) y (2); y una tercera etapa, solapada también en parte con la anterior, con un máximo a $T \approx 350^\circ\text{C}$ y una larga cola por encima de esta temperatura, en que el remanente de OH^- (3) se difunde a las filas (1) y (2) donde se va eliminando lentamente.

Un aspecto a tener en cuenta en el proceso es el siguiente: se ha considerado un programa de calentamiento lineal $T = T_0 + bt$. A medida que transcurre el tiempo, aumenta la temperatura y disminuye el cubrimiento θ de la superficie. Pero si se detiene el calentamiento a una temperatura dada y se observa la evolución del sistema con el tiempo, se advierte que aunque la temperatura se mantiene constante el proceso de deshidroxilación sigue su avance, aunque de manera mucho más lenta. En la Fig. 18 se representa θ frente a t , habiendo detenido el calentamiento a 250°C, 350°C y 450°C, respectivamente y siguiendo la evolución del sistema durante 3 horas. De nuevo se pone de manifiesto que el problema de la difusión depende más del tiempo característico de salto de un sitio a otro, que de la energía de activación para la liberación de un protón, que es baja. Esto nos indica que a temperaturas relativamente bajas y si se espera suficiente tiempo (muchas horas en ciertos casos), se puede llegar a una deshidroxilación prácticamente total. Existen evidencias experimentales de este hecho (53). Esto indica que cuando se estudia una muestra y se caracteriza su superficie en función de un conjunto de datos

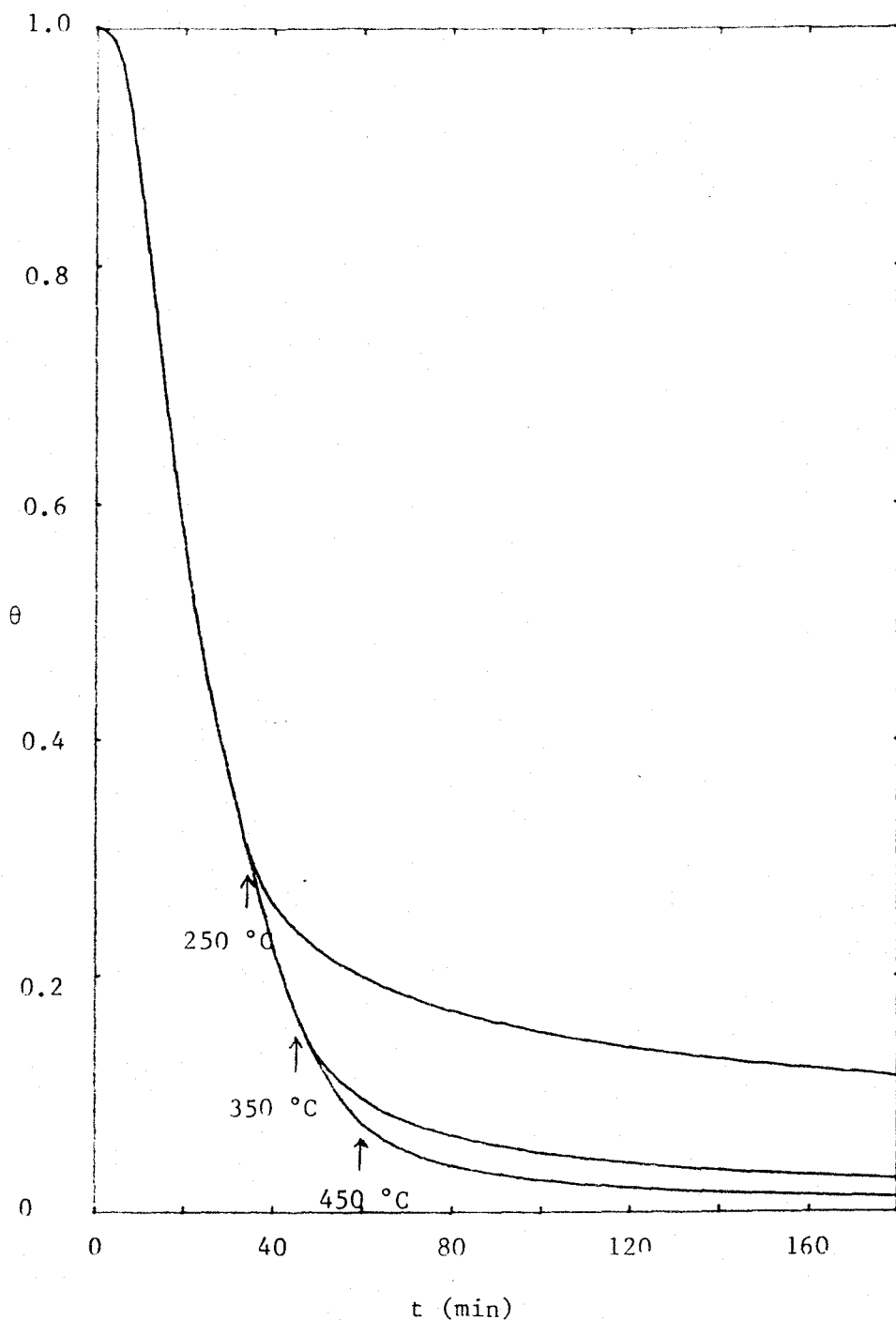


Fig. IV.18. Evolución del grado de adsorción con el tiempo para diferentes temperaturas finales del programa de calentamiento. Las flechas indican el instante y la temperatura en que se interrumpe el aumento de la temperatura.

experimentales, si transcurre suficiente tiempo en condiciones poco controladas, la información que poseemos puede perder su validez y es preciso obtener de nuevo información sobre el estado de la superficie de la muestra antes de utilizarla en aplicaciones específicas.

Otra cuestión a analizar es la evolución de los grupos superficiales, concretamente de las parejas. Obviamente las parejas $\text{OH}^- - \text{OH}^-$ van disminuyendo a medida que avanza el proceso (Fig. 13) y lo hacen de modo coherente con la interpretación del proceso descrita más arriba. Las parejas $\text{O}^- - \text{OH}^-$, que posibilitan la difusión, parten de un valor inicial cero, pasan por un máximo y decaen finalmente otra vez a cero. Observese (Fig. 14) que el máximo más alto corresponde a n_{23}^{0+} en la fase inicial, lo que facilita el proceso de difusión de protones de la fila (2) a la (3), y el n_{23}^{+0} en la fase final, lo que facilita el proceso de difusión inverso de la (3) a la (2), que permite sacar de su aislamiento al remanente de $\text{OH}^-(1)$ y $\text{OH}^-(2)$ aislados posibilitando su eliminación, de acuerdo con la interpretación dada al proceso.

Para analizar la reactividad superficial de la superficie es interesante considerar las parejas $\text{O}^- - \text{O}^-$ y vacío-vacío. Las primeras darán lugar a excesos de carga negativa en forma local, mientras las segundas originarán excesos de carga positiva. Del análisis de la Fig. 15 se desprende, por comparación con los valores que resultarían en caso de una superficie deshidroxilada ideal (Fig. 3), que mientras n_{23}^{++} y n_{12}^{++} para $T=550^\circ\text{C}$, difieren poco de los valores ideales 0'25 y 0'125, respectiva-

mente, resulta $n_{33}^{++} \approx 0'08$ (valor ideal 0'25), $n_{22}^{++} \approx 0'05$ (valor ideal 0) y $n_{11}^{++} \approx 0'06$ (valor ideal 0). Esto es, la fila (3) tiene un número de parejas $0^- - 0^-$ mucho menor que la prevista en el caso ideal, es decir, tiene menor exceso de carga negativa, mientras que la fila (2) y (1) tienen mayor exceso de carga negativa que el previsto. O sea, las filas (1) y (2) han de mostrar una mayor reactividad que la que cabía esperar de una superficie regular, por su tendencia a captar protones para disminuir dicho exceso de carga.

La evolución de las parejas vacío-vacío se presenta en la Fig. 16. Comparando la situación para $T=550$ °C con la de la superficie deshidroxilada ideal, existe un defecto de parejas n_{12}^{--} , lo que indica que en las filas (1) y (2) aparecen localmente excesos de carga negativa (de acuerdo con lo indicado anteriormente).

Como se ha indicado, cuando se corta el calentamiento, si queda un remanente de OH^- superficiales puede seguir el proceso de deshidroxilación a través de un proceso lento de difusión de protones. Esto afectaría a la distribución de parejas. Sin embargo, si el calentamiento se interrumpe cuando θ es de solo unas unidades por ciento, las modificaciones en la distribución de parejas que no impliquen OH^- , no deben ser importantes y el análisis anterior permanece válido.

Otra cuestión a considerar es la influencia en los resultados de la velocidad de variación de la temperatura con el tiempo en el programa de calentamiento. Se han hecho cálculos para $b = 16^\circ C \text{min}^{-1}$ y se comparan con los obtenidos previamente

para $b=7'5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (figuras 19-22). En la figura 19 se presenta la curva $\theta-T$ para los dos valores de b ; la curva para $b=16^{\circ}\text{C min}^{-1}$ aparece desplazada hacia la derecha (esto es, para una temperatura dada el cubrimiento es mayor) respecto de la obtenida para el otro valor de b , pero son cualitativamente del mismo tipo. Algo similar ocurre con la curva de velocidad de desorción (fig. 19) donde el máximo y el "hombro" aparecen también ligeramente desplazados hacia la derecha y tienen valores algo menores que en el otro caso, pero tampoco cambia cualitativamente. Evidentemente si en vez de representar los resultados frente a la temperatura se representan frente al tiempo, se apreciaría que el proceso tiene lugar de modo mucho más rápido en el caso $b=16^{\circ}\text{C min}^{-1}$ que en el otro,

En cuanto a la evolución de los grupos frente al cubrimiento de la superficie, se han representado el total de parejas $\text{OH}^{-}-\text{OH}^{-}$, $\text{OH}^{-}-\text{O}^{\equiv}$ y $\text{O}^{\equiv}-\text{OH}^{-}$ y $\text{O}^{\equiv}-\text{O}^{\equiv}$ en las figuras 20, 21 y 22 respectivamente, para los dos valores de b . En ellas puede apreciarse que en el primero y tercer caso la influencia de la velocidad de calentamiento es prácticamente despreciable y muy pequeña en el segundo caso. Esto indica que la configuración de la superficie depende fundamentalmente del grado de cubrimiento θ y no de las condiciones de calentamiento. Antes de hacer este análisis de los resultados obtenidos, se podría pensar que un calentamiento rápido produciría una deshidroxilación más desordenada dando lugar a configuraciones apreciablemente distintas de las obtenidas con programas

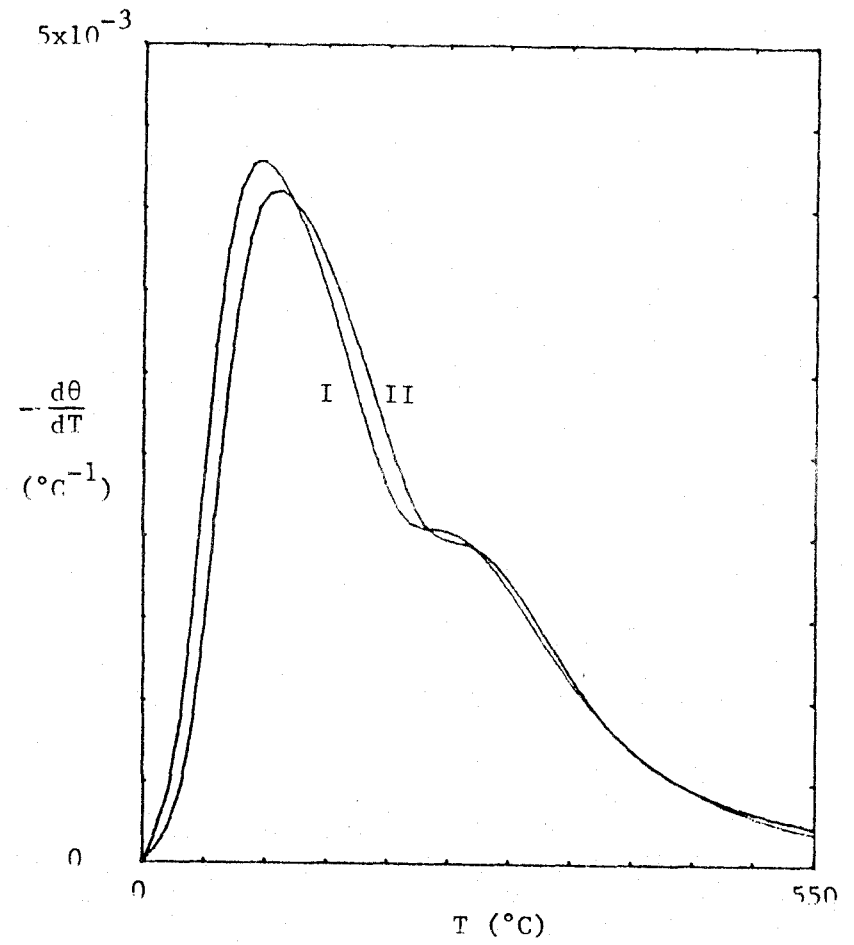
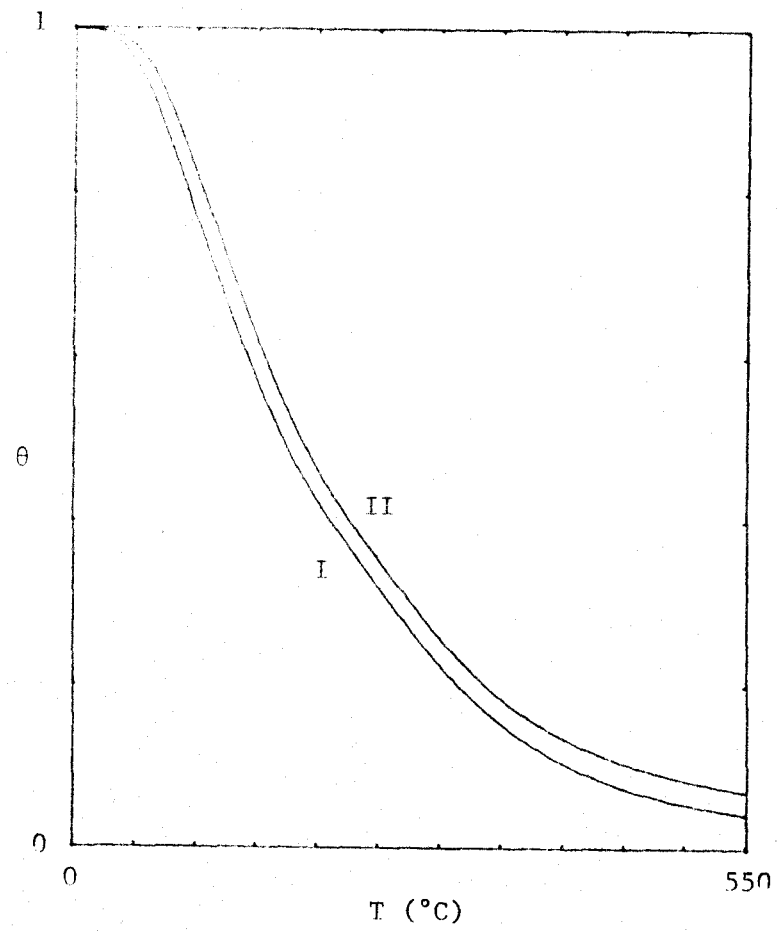


Fig. IV.19. Evolución con la temperatura del grado de adsorción y de la velocidad de desorción para dos programas de calentamiento diferentes: I) $h=7.5$ °C min⁻¹, II) $h=16$ °C min⁻¹.

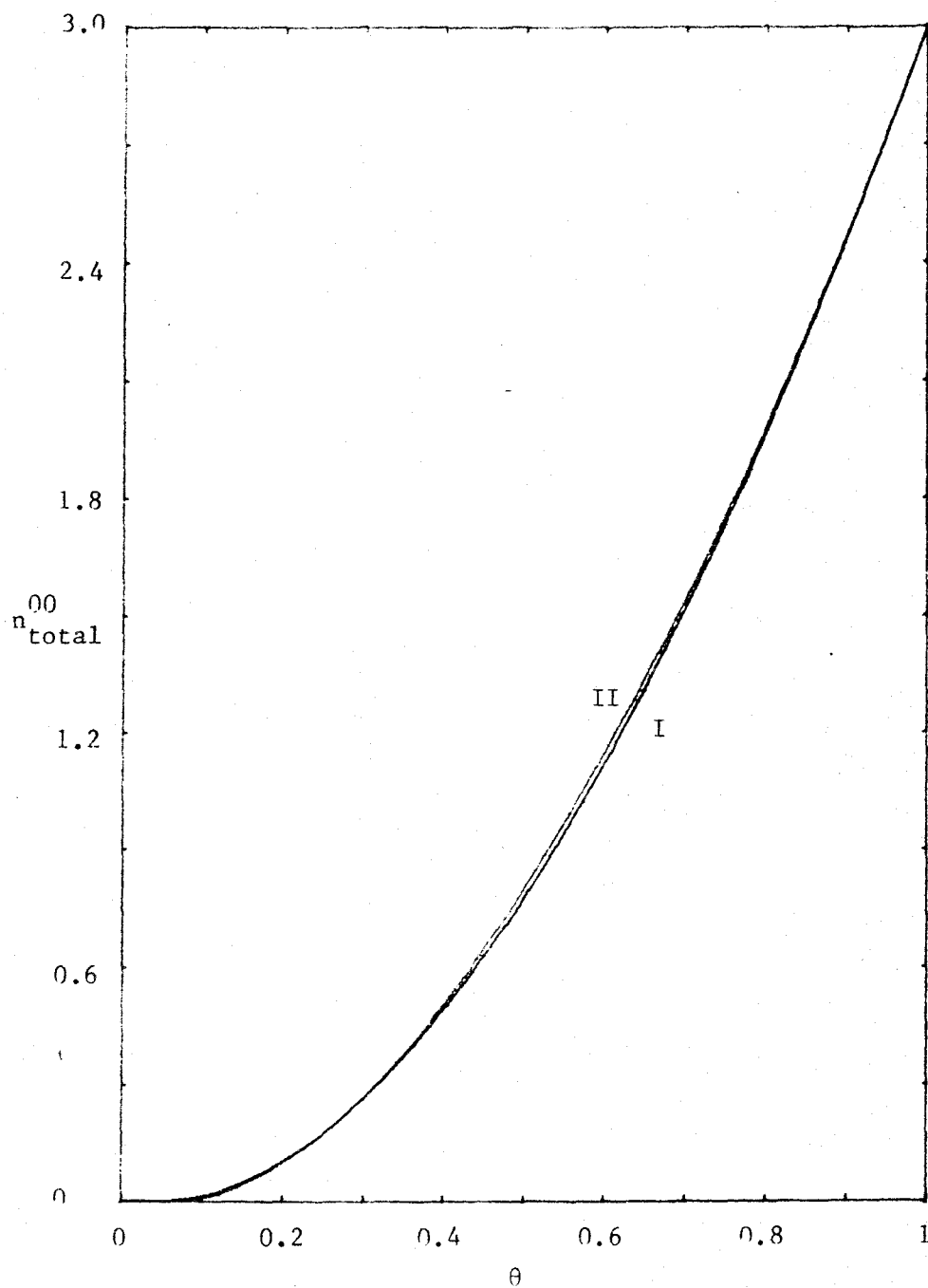


Fig. IV.20. Evolución con el cubrimiento del número total de parejas OH^- - OH^- para dos programas de calentamiento diferentes: I) $b=7.5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, II) $b=16 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

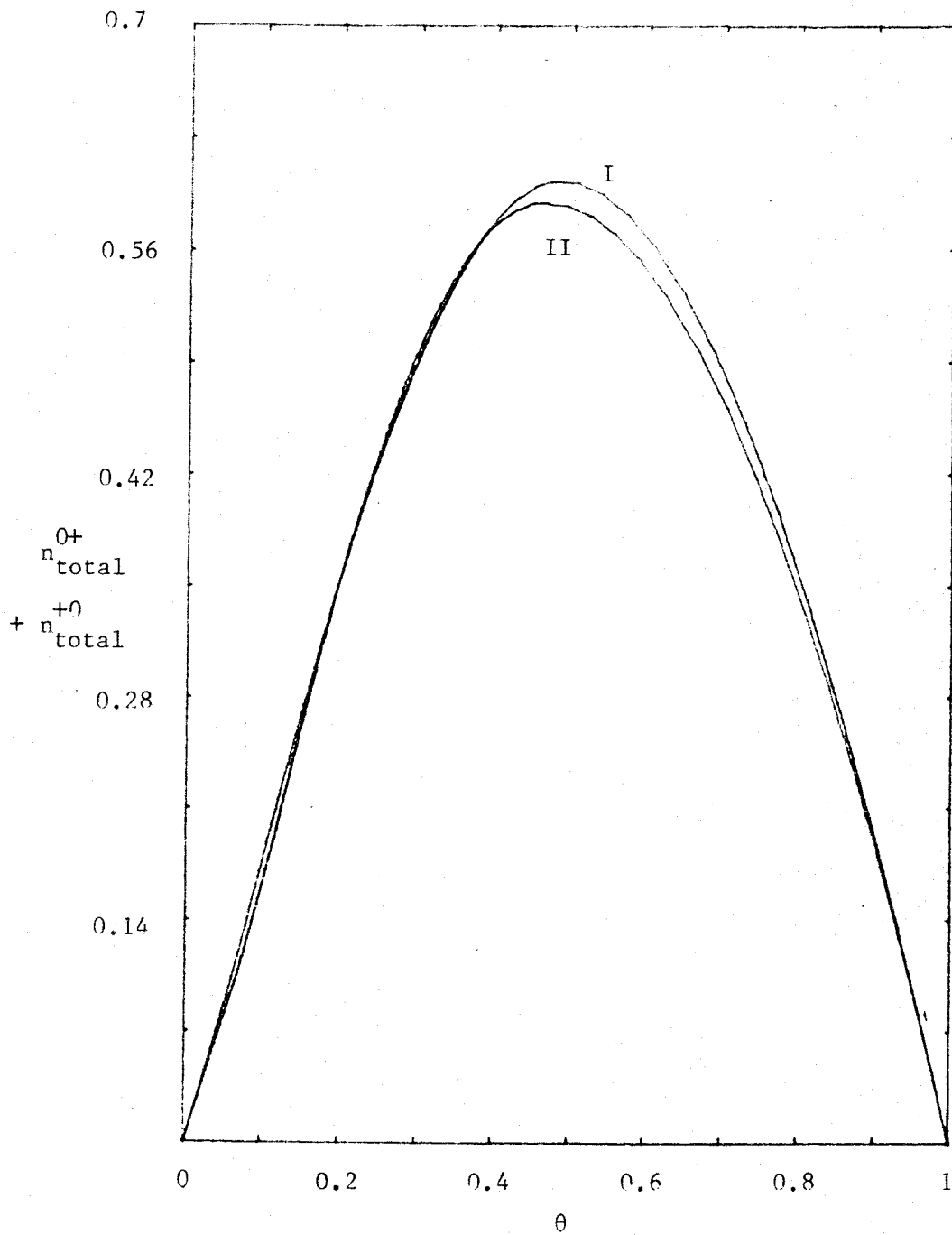


Fig. IV.21. Evolución con el cubrimiento del número total de parejas $\text{OH}^- - \text{O}^-$ y $\text{O}^- - \text{OH}^-$ para dos programas de calentamiento diferentes: I) $b=7.5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, II) $b=16 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

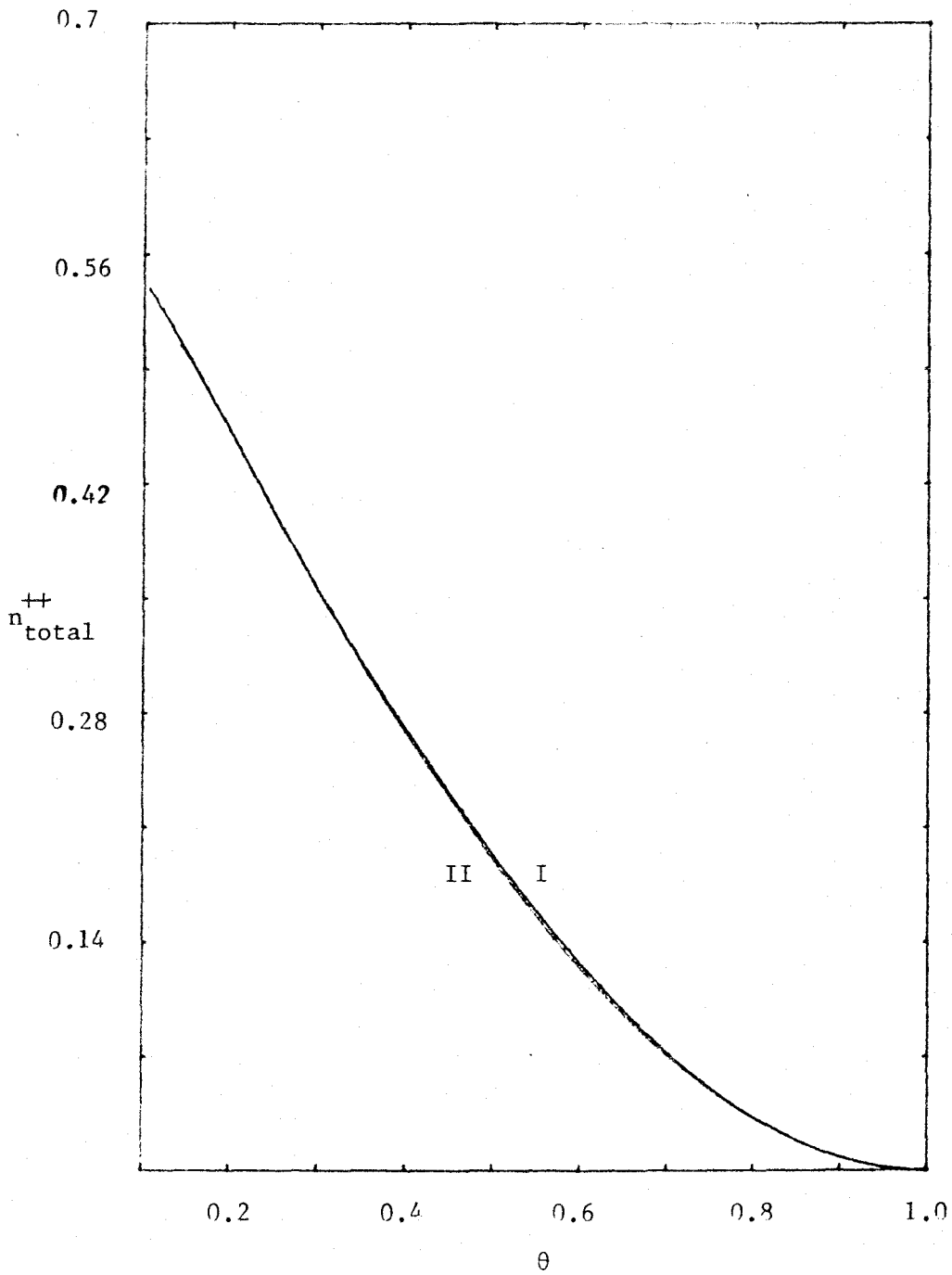


Fig. IV.22. Evolución con el cubrimiento del número total de parejas $O-O$ para dos programas de calentamiento diferentes: I) $b=7.5 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$, II) $b=16 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$.

de calentamientos lentos. Sin embargo, podemos concluir que no es así y las diferencias entre configuraciones obtenidas con distintos valores de b y para el mismo valor de θ , son poco importantes. De ello se infiere, que para una muestra de anatasa dada sometida a distintos programas de calentamiento, las propiedades químicas y espectroscópicas de su superficie dependerán fundamentalmente de θ .

Por último analizaremos la influencia de las condiciones iniciales. Hemos partido en lo anterior de una superficie totalmente hidroxilada. Esta es probablemente una situación ideal o al menos una situación que se presenta solo en ciertos casos. En otros, el cubrimiento inicial de la superficie puede no ser total. En las figuras 23 y 24 se comparan con el caso de cubrimiento inicial total dos casos diferentes de cubrimiento inicial parcial. El caso (b) corresponde a un $\theta_{\text{inicial}}=60\%$ donde los n_i^k y n_{ij}^{kl} iniciales han tomado los valores correspondientes a $\theta=0.6$ en el estudio anterior. La curva $\theta-T$ indica que inicialmente no hay deshidroxilación, hasta que se alcanza una temperatura adecuada y a partir de entonces el proceso se desarrolla aproximadamente como en el caso de cubrimiento inicial total. La curva $-d\theta/dT$ frente a T tiene dos máximos, el primero de ellos mucho menos marcado y desplazado hacia la derecha respecto del caso de cubrimiento inicial total. El caso (c) corresponde a una situación donde $\theta_{\text{inicial}}=70\%$ y los n_i^k y n_{ij}^{kl} han tomados valores al azar, con la única condición de ser compatibles con el valor θ_{inicial} . La situación inicial escogida al azar es muy inestable por-

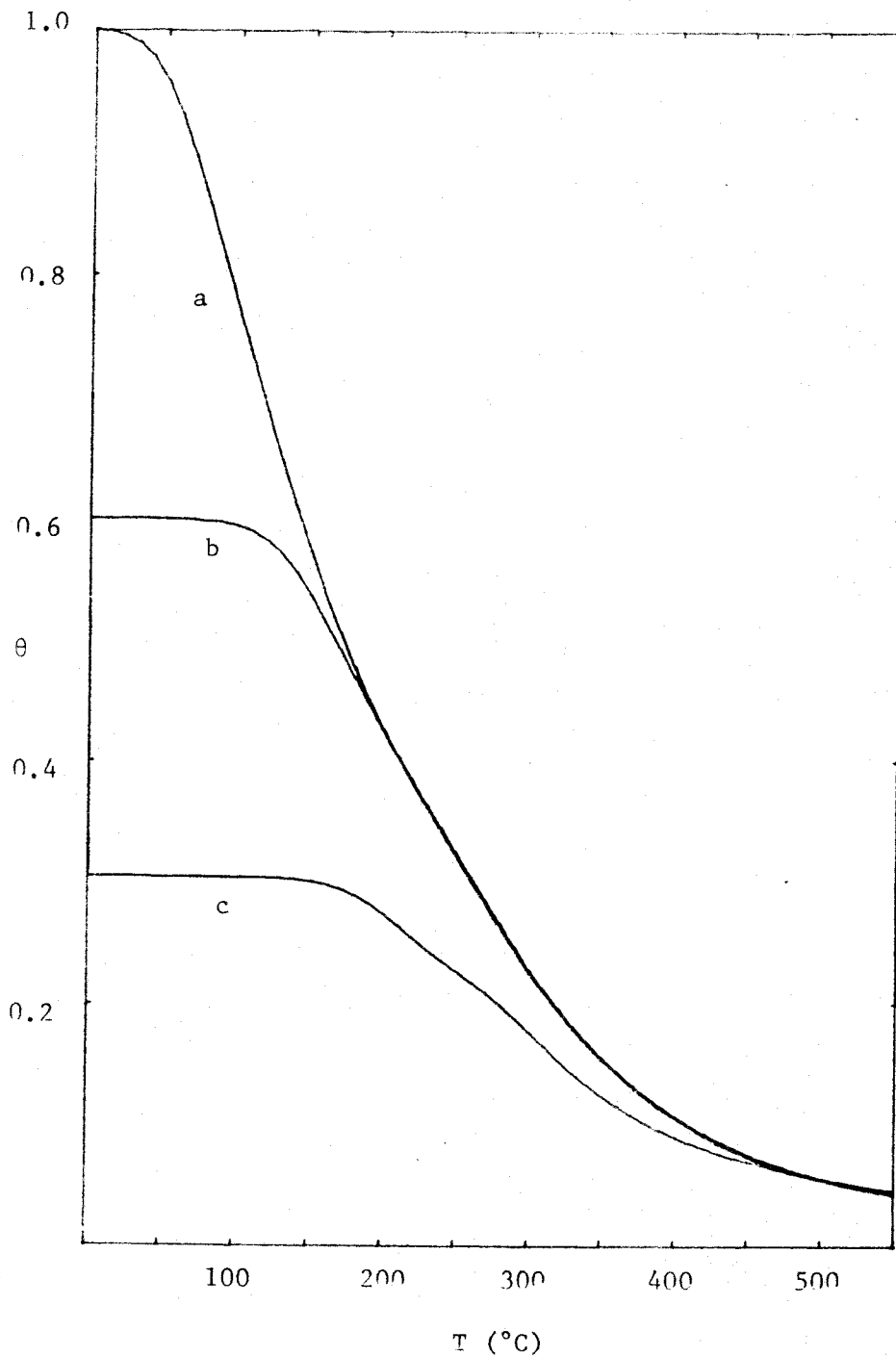


Fig. IV.23. Evolución del grado de adsorción con la temperatura para diferentes condiciones iniciales: a) $\theta_{\text{inicial}}=1$, b) $\theta_{\text{inicial}}=0.6$ y distribución de parejas inicial igual a la que resulta del proceso de deshidroxilación a partir de un cubrimiento total para $\theta=0.6$, c) $\theta_{\text{inicial}}=0.7$ y distribución de parejas aleatoria.

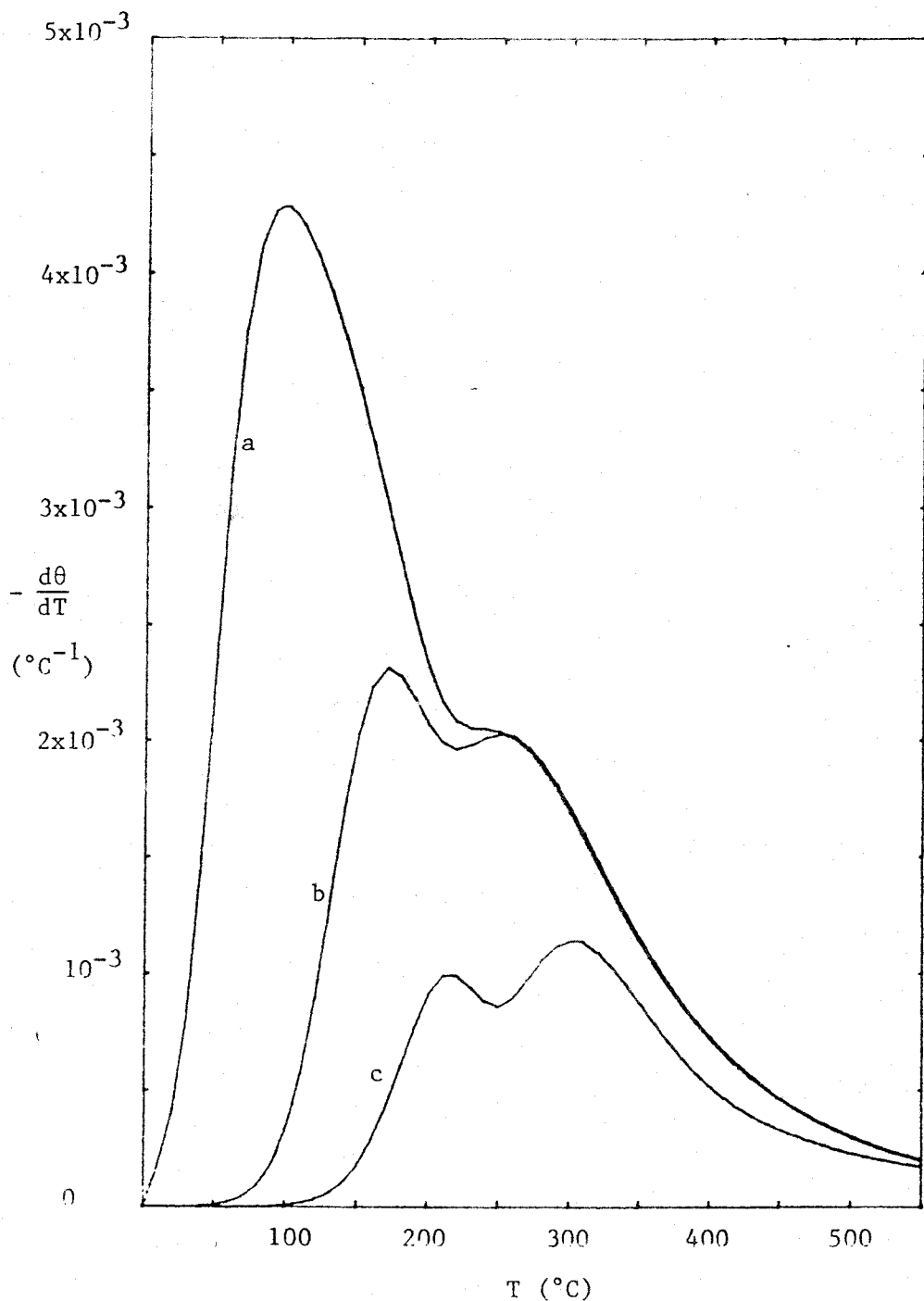


Fig. IV.24. Evolución de la velocidad de desorción con la temperatura para diferentes condiciones iniciales: a) $\theta_{\text{inicial}}=1$, b) $\theta_{\text{inicial}}=0.6$ y distribución de parejas inicial igual a la que resulta del proceso de deshidroxilación a partir de un cubrimiento total para $\theta=0.6$, c) $\theta_{\text{inicial}}=0.7$ y distribución de parejas aleatoria.

que la deshidroxilación es muy brusca al principio, cayendo el valor de θ inmediatamente a un 30%, se paraliza el proceso hasta alcanzar una determinada temperatura y a partir de ahí la evolución tiende a ser del tipo de los otros casos. Aparte la deshidroxilación instantánea inicial la curva $-d\theta/dT$ frente a T tiene dos máximos, siendo el valor del segundo mayor que el del primero.

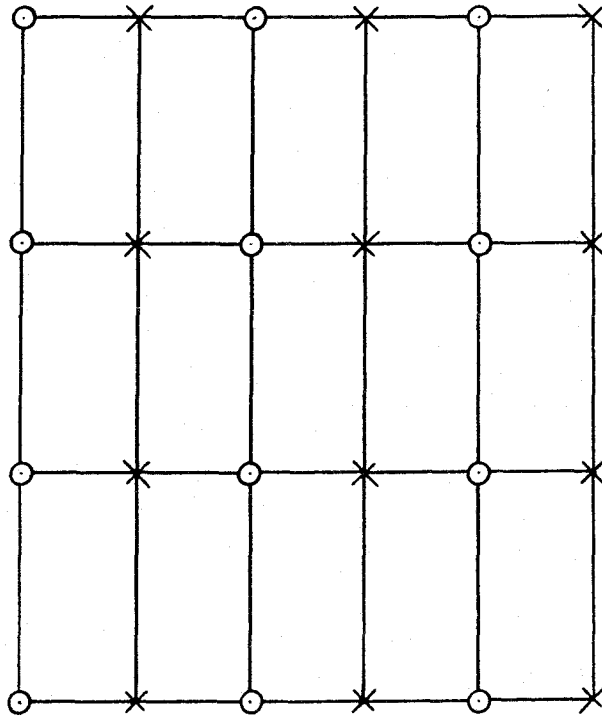
En los casos en que exista una deshidroxilación parcial de la superficie junto con agua adsorbida en forma molecular, habrá que superponer a las curvas de deshidroxilación las correspondientes a la eliminación de agua molecular, que suele tener lugar a bajas temperaturas. Como los datos experimentales se refieren al conjunto de ambos procesos, ello puede explicar que incluso para una muestra sometida a distintos procesos de deshidratación y rehidratación ulterior, se obtengan curvas experimentales diferentes, porque las condiciones iniciales son también diferentes para distintos procesos de deshidroxilación. Es, pues, muy importante, con vista a interpretar correctamente los procesos de deshidratación superficial, precisar del mejor modo posible las condiciones iniciales.

En conclusión podemos a la vista de lo anterior, deducir que el modelo propuesto interpreta de modo aceptable los datos experimentales existentes acerca de la deshidroxilación de la anatasa y suministra un método de análisis válido para preveer su configuración superficial y sus propiedades en procesos posteriores.

Deshidratación del plano (001).

De acuerdo con la descripción previa hecha al principio de este capítulo, a la cara (001) de la anatasa totalmente hidroxilada se le puede asociar una red rectangular, donde cada rectángulo elemental tiene dimensiones $1'89 \text{ \AA} \times 3'78 \text{ \AA}$ ($14'2 \text{ sitios}/100 \text{ \AA}^2$) y donde existen partículas de dos tipos, 0 y 1, dispuestas como se indican en la fig. 25. En ella puede verse que la distancia entre dos partículas del mismo tipo es $3'78 \text{ \AA}$, mientras que dos contiguas de distinto tipo están separadas solo $1'89 \text{ \AA}$. Debido a esto la eliminación de OH^- en el curso del proceso de deshidratación ha de hacerse por parejas de OH^- contiguos en la misma fila, uno de tipo 0 y otro de tipo 1, de modo que podemos considerar nuestro sistema bidimensional como un conjunto de cadenas lineales similares a la que se indica en la fig. 26, independientes unas de otras, con lo que el sistema a estudiar es unidimensional.

En un estado de deshidratación intermedio habrá sobre la superficie hidroxilos de tipo 0 y de tipo 1, por lo que en este sentido la superficie es heterogénea y resultados de medidas tales como las de espectroscopía infrarroja reflejarán este hecho con dos bandas bien diferenciadas. Sin embargo, respecto de los resultados de análisis termogravimétrico, la superficie se comportará como si fuera homogénea, ya que la eliminación incluye siempre un hidroxilo 0 y otro 1. Por tanto, ^{en} las curvas de análisis termogravimétrico diferencial cabe esperar la aparición de un solo máximo.



○ hidroxilos 0

× hidroxilos 1

Fig. IV-25. Esquema de la red asociada a la cara (001) de la anatasa.

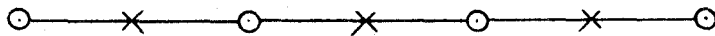
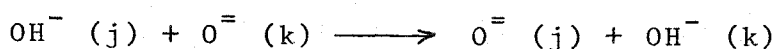


Fig. IV-26. Cadena lineal sobre la que tiene lugar la deshidroxilación en la cara (001) de la anatasa.

La eliminación de OH^- dejará sobre la cadena un sitio vacío y un ión oxígeno, que suponemos se distribuyen al azar. Si no hay movilidad pueden quedar OH^- aislados y para su eliminación sería preciso que hubiera algún mecanismo de movilidad. Realmente lo que puede ocurrir es que se difunda un protón, de modo que:

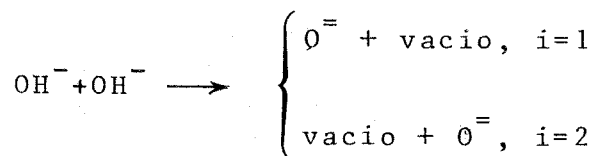


donde j y k indican dos sitios adyacentes en la cadena en la que los OH^- y O^- están situados. Este mecanismo llevaría a la eliminación de casi todos los OH^- . Realmente podrían quedar todavía aislados los dispuestos entre dos sitios vacíos (vacío- OH^- -vacío), pero su número es muy pequeño.

De acuerdo con este modelo, las ecuaciones cinéticas que se obtienen son las presentadas en la página siguiente, siendo

$$f_i = A_i e^{-\frac{E_i}{RT}} \quad (7)$$

y A_i y E_i son el factor preexponencial y la energía de activación correspondiente a la reacción:



y $F = f_1 + f_2$, en el término de eliminación, y en el relativo a la difusión:

$$g_i = A_{di} e^{-\frac{E_{di}}{RT}} \quad (8)$$

ECUACIONES CINÉTICAS DE LA CARA (001)

$$\frac{dn_1^0}{dt} = - 2n_{10}^{00}F - 2n_{10}^{0+}g_1 + 2n_{10}^{+0}g_2$$

$$\frac{dn_0^0}{dt} = - 2n_{10}^{00}F + 2n_{10}^{0+}g_1 - 2n_{10}^{+0}g_2$$

$$\frac{dn_1^+}{dt} = 2n_{10}^{00}f_1 + 2n_{10}^{0+}g_1 - 2n_{10}^{+0}g_2$$

$$\frac{dn_0^+}{dt} = 2n_{10}^{00}f_2 - 2n_{10}^{0+}g_1 + 2n_{10}^{+0}g_2$$

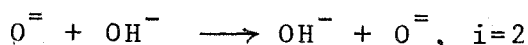
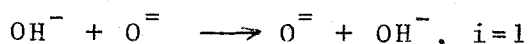
$$\frac{dn_{12}^{00}}{dt} = - (n_{10}^{00} + n_{101}^{000} + n_{010}^{000})F + (n_{101}^{0+0} - n_{010}^{+00})g_1 - (n_{101}^{00+} - n_{010}^{0+0})g_2$$

$$\frac{dn_{10}^{0+}}{dt} = n_{101}^{000}f_2 - n_{010}^{00+}F - (n_{10}^{0+} + n_{101}^{0+0} + n_{010}^{+0+})g_1 + (n_{10}^{+0} + n_{101}^{00+} + n_{010}^{0++})g_2$$

$$\frac{dn_{10}^{0+}}{dt} = n_{010}^{000}f_1 - n_{101}^{+00}F + (n_{10}^{0+} + n_{101}^{++0} + n_{010}^{+00})g_1 - (n_{10}^{+0} + n_{101}^{+0+} + n_{010}^{0+0})g_2$$

$$\frac{dn_{10}^{++}}{dt} = n_{010}^{00+}f_1 + n_{101}^{+00}f_2 - (n_{101}^{++0} - n_{010}^{+0+})g_1 + (n_{101}^{+0+} - n_{010}^{0++})g_2$$

siendo A_{di} y E_{di} el factor preexponencial y la energía de activación de la reacción:



y $G = g_1 + g_2$.

A estas ecuaciones se aplica la condición de cierre (III-51).

Cuando se intenta ajustar con este modelo los datos experimentales de la muestra Degussa P-25, se encuentra que es posible ajustar solo la parte correspondiente a temperaturas bajas y que la curva de velocidad de desorción presenta solo un máximo y una cola, pero es imposible reproducir el hombro o el máximo intermedio (figuras 27 y 28).

En este ajuste los valores de los parámetros son:

$$A_1 = A_2 = 10^7 \text{ min}^{-1}$$

$$E_1 = E_2 = 95 - 400 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$A_{d1} = A_{d2} = 0.7 \text{ min}^{-1}$$

$$E_{d1} = E_{d2} = 0.1E_1$$

Este resultado confirma la hipótesis de Munuera et al. (64) de que la cara expuesta preferentemente en este tipo de muestras es la (111) y no la (001). Es probable que puesto que las muestras son policristalinas existan expuestas en realidad ambas caras, siendo la (111) la dominante. Esta situación mixta puede tratarse superponiendo los resultados correspondientes a ambas caras, convenientemente pesados.

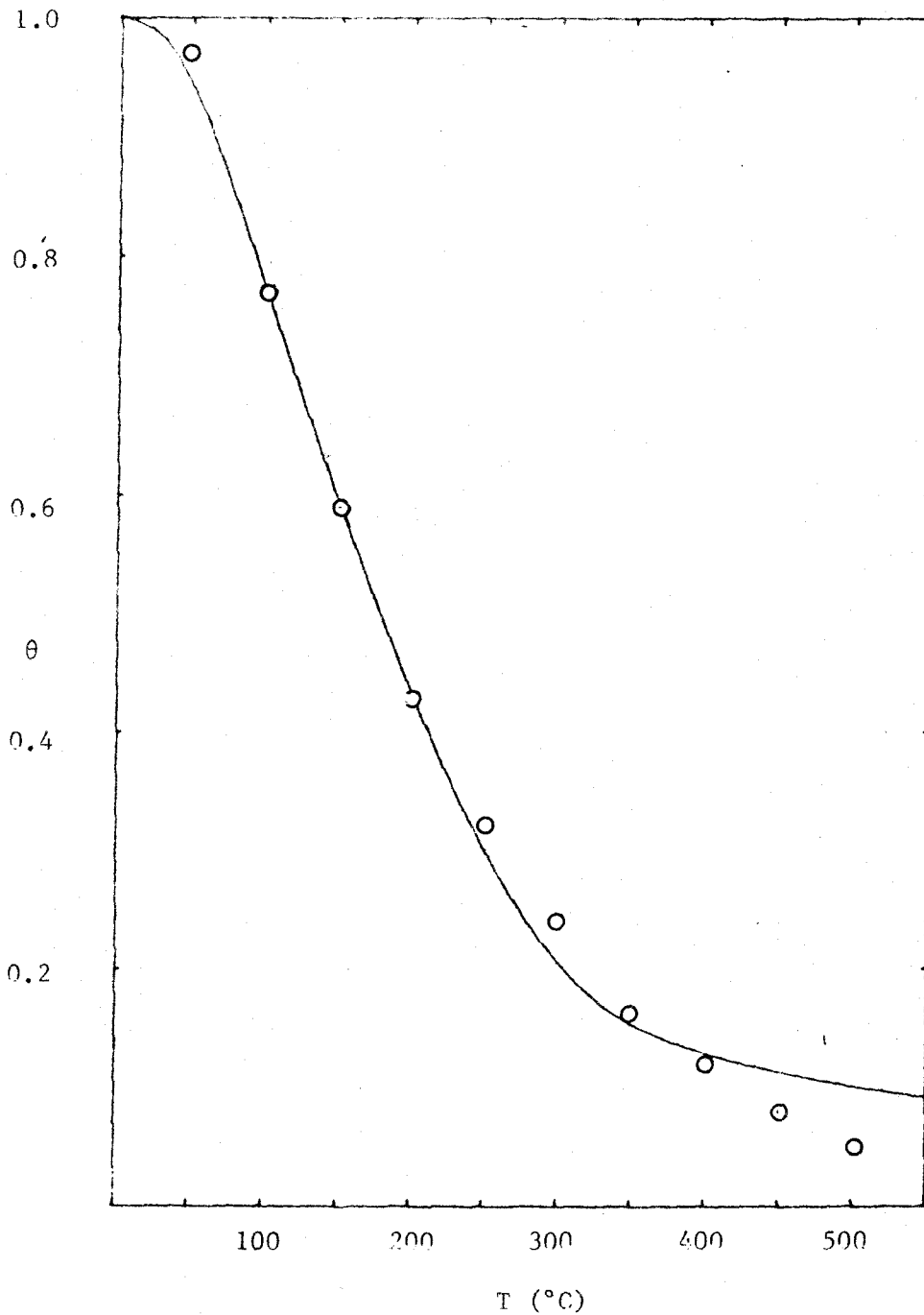


Fig. IV.27. Evolución del grado de adsorción con la temperatura para la cara (001) y comparación con los datos experimentales (círculos).

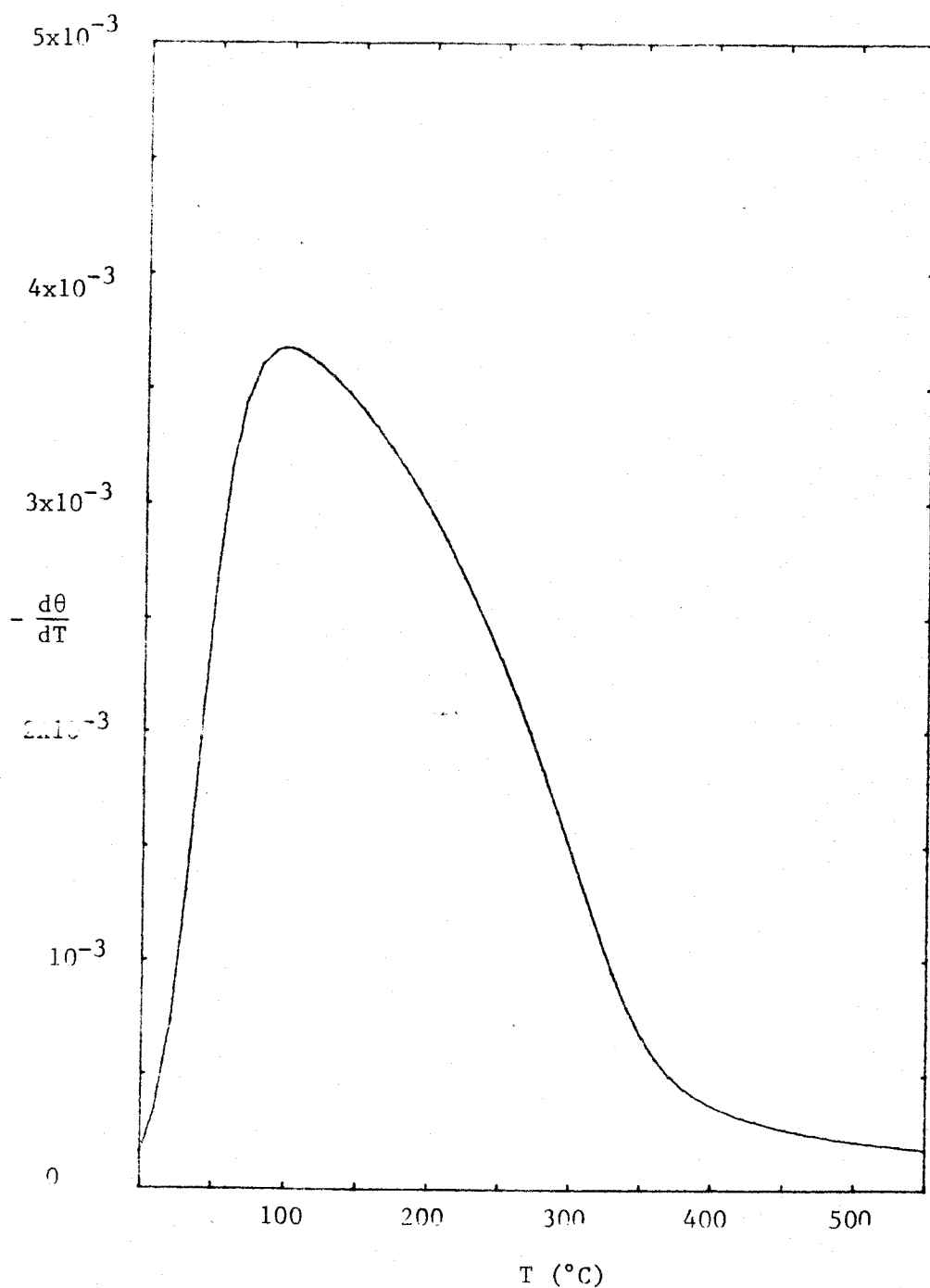


Fig. IV.28. Evolución de la velocidad de desorción con la temperatura para la cara (001).

V.- CONCLUSIONES.

Brevemente resumiremos los puntos básicos tratados en nuestro trabajo y sus conclusiones:

- A partir de una extensión del modelo de Glauber-Ising se ha obtenido, para una cadena lineal, las ecuaciones que gobiernan la cinética de los procesos de adsorción-desorción y difusión de dímeros que pueden disociarse.

- Al considerar la relajación del sistema al equilibrio en un proceso de desorción neta, se encuentra que en general no se puede describir por una exponencial simple. Mientras que en unos casos, la separación de esta conducta es pequeña, en otros existen básicamente dos tiempos típicos de relajación, siendo siempre la relajación inicial más rápida que la final. La relajación es más lenta cuando no existe movilidad que cuando las partículas adsorbidas son móviles. El estado de equilibrio se alcanza lo más rápido posible cuando no existe interacción lateral; la interacción lateral atractiva produce una relajación más lenta que cuando la interacción es nula, mientras que la interacción repulsiva favorece una relajación inicial muy rápida y el sistema alcanza un grado de adsorción más bajo que el final, pasa a través de un mínimo y tiende al estado de equilibrio lentamente.

- Se han obtenido también las ecuaciones que gobiernan la cinética de desorción a partir de una superficie heterogénea, cuando además las partículas adsorbidas interaccionan entre si, tanto en el caso de una distribución discreta co-

mo en el de una continua. En el caso particular de una superficie homogénea se obtiene una ecuación que es una generalización de la ecuación clásica de Arrhenius, donde se pone de manifiesto el papel que desempeña la interacción entre partículas adsorbidas y permite justificar que mecanismos de primer orden para el proceso de desorción den lugar a ecuaciones cinéticas que corresponderían a procesos de orden superior.

- Se estudia el proceso de desorción a partir de una superficie heterogénea mediante un programa de calentamiento lineal. Se consideran distintas distribuciones de heterogeneidades (periódica, puramente aleatoria, por parches, en dos dominios) y se pone de manifiesto que, debido a la interacción lateral entre partículas adsorbidas, las curvas de desorción son muy sensibles al modo específico en que estas heterogeneidades están distribuidas. Este hecho pone de manifiesto que para interpretar mecanismos de adsorción-desorción a partir de curvas de desorción a temperatura programada, es preciso caracterizar la distribución de heterogeneidades del substrato adsorbente del modo más exacto posible e independientemente de la interacción lateral entre átomos adsorbidos.

- Se analiza también la relajación hacia el equilibrio de un sistema heterogéneo, siendo los resultados extensibles directamente a otros sistemas tales como conjuntos de espines, polímeros, aleaciones, etc.. En este análisis se evidencia

que la influencia de la distribución específica de heterogeneidades en las funciones de relajación tanto de monómeros como de parejas tiene más bien carácter cuantitativo que cualitativo. Las diferencias en los resultados para las distintas distribuciones son especialmente apreciables en el caso de la energía de interacción lateral repulsiva.

- Como aplicación de los métodos generales previamente desarrollados, se hace un estudio de la deshidroxilación superficial de la variedad anatasa del dióxido de titanio, en sus caras (111) y (001). Se pone de manifiesto que la cara expuesta por una muestra Degussa P-25, cuyos datos de análisis termogravimétrico se toman como referencia, debe ser básicamente la (111), según propone Munuera et al.

- El proceso de deshidroxilación tiene lugar fundamentalmente en tres etapas y desde el principio la difusión de protones desempeña un papel importante. Inicialmente, entre 0°C y 200°C, comienza la eliminación de parejas de hidroxilos en las filas (0) y (3), creandose sitios vacantes en la (0) y oxigenos en la (3). Se produce simultaneamente una difusión de protones de la fila (2) a la (3) con objeto de homogeneizar la distribución de carga superficial. En la segunda etapa, solapada en parte con la anterior, entre 50°C y 400°C, la eliminación tiene lugar en las filas (1) y (2); y en la tercera etapa, también solapada en parte con la anterior y que da lugar en la curva de desorción diferencial a una larga cola por encima de 350°C, el remanente de hidroxilos en la fila (3) se difunde a las (1) y (2), donde

se va eliminando lentamente.

- Se hace una estimación de los factores de frecuencia y energías de activación implicados en el proceso y se encuentran unos valores comprendidos en los intervalos previstos. La energía de activación para la desorción aumenta linealmente con el grado de desorción y el valor del factor de frecuencia en el proceso de difusión, que es muy bajo, se interpreta como debido a que el mecanismo dominante en la difusión de un protón es el salto de este de un sitio de la red a otro contiguo, más que el de su liberación a partir de un grupo hidroxilo, y este tiempo típico de salto es grande. Se confirma sobre esta base, que esperando suficiente tiempo, y aunque la temperatura no sea demasiado elevada, se produzca la deshidroxilación superficial via este proceso de difusión, según se ha observado experimentalmente en ciertos casos.

- Se analiza la distribución de grupos iónicos superficiales creados en el proceso de deshidroxilación y se pone de manifiesto que las hileras (1) y (2) deben ser más activas en procesos ulteriores en que se utilice la muestra deshidroxilada, que si la superficie deshidroxilada fuera regular. Por otra parte, la velocidad de calentamiento no influye sensiblemente en la creación de defectos superficiales, viniendo determinados estos fundamentalmente por el grado de hidroxilación de la superficie.

- Se pone de manifiesto la influencia del estado inicial en el desarrollo del proceso y la necesidad de caracterizar

aquel del mejor modo posible para interpretar correctamente los datos experimentales.

- En conclusión, se desarrolla un método muy general para obtener ecuaciones que gobiernen la cinética de procesos de adsorción-desorción y difusión superficial, poniendo de manifiesto, al tratar un caso tan complejo como el de la deshidroxilación superficial de la anatasa, su versatilidad y amplias posibilidades de aplicación a otros problemas en este campo.

APENDICE A.

No todas las variables que definen los grupos son independientes entre si. Entre ellas existen las siguientes relaciones:

- de orden 1:

$$N_+ + N_- = N$$

- de orden 2:

$$N_{++} + N_{+-} = N_+$$

$$N_{++} + 2N_{+-} + N_{--} = N$$

- de orden 3:

$$N_{+++} + N_{++-} = N_{++}$$

$$N_{+-+} + N_{+--} + N_{++-} + N_{-+-} = 2N_{+-}$$

$$3N_{+++} + 2N_{+-+} + 4N_{++-} + 2N_{+--} + N_{-+-} = 3N_+$$

$$N_{+++} + 2N_{++-} + N_{+-+} + 2N_{+--} + N_{-+-} + N_{---} = N$$

- de orden 4:

$$N_{+++-} + N_{++++} = N_{+++}$$

$$N_{++-+} + N_{+--+} = N_{+-+}$$

$$N_{+---} + N_{+----} + N_{+--+} + N_{-+--} = N_{+--}$$

$$4N_{+++-} + 2N_{++-+} + 3N_{++++} + 2N_{++-+} + N_{+---} = 3N_{++}$$

$$N_{+++-} + N_{++-+} + N_{+---} + 2N_{++-+} + 3N_{+--+} + N_{+--+} + N_{+---} + 2N_{+---} = 3N_{+-}$$

$$3N_{+++-} + 2N_{++-+} + N_{+---} + 2N_{++++} + 3N_{++-+} + 2N_{+--+} + N_{+--+} + N_{+---} + N_{+---} = 2N_+$$

$$2N_{+++-} + 2N_{++-+} + 2N_{+---} + N_{++++} + 2N_{++-+} + 2N_{+--+} + N_{+--+} + N_{+---} + 2N_{+---} + N_{---} = N$$

Eligiendo como variables independientes: N_+ , N_{++} , N_{+++} , N_{+-+} , N_{++-} ,

N_{+--} , N_{+--- , las restantes en función de estas quedan:

$$N_- = N - N_+$$

$$\begin{aligned}
N_{+-} &= N_+ - N_{++} \\
N_{--} &= N - 2N_+ + N_{++} \\
N_{+++} &= N_{++} - N_{++++} \\
N_{+--} &= N_+ - N_{++} - N_{+-+} \\
N_{-+-} &= N_+ - 2N_{++} + N_{+++} \\
N_{---} &= N - 3N_+ + 2N_{++} + N_{+-+} \\
N_{++++} &= N_{+++} - N_{++++-} \\
N_{+--+} &= -N_{++} + N_{+++} + N_{+-+} + N_{+--+} \\
N_{-+++} &= N_{++} - N_{+++} - N_{++++-} \\
N_{-+--} &= N_+ - N_{++} - N_{+-+} - N_{+--+} \\
N_{----} &= N - 3N_+ + 2N_{++} + N_{+-+} - N_{+--+} \\
N_{+++-} &= N_{++} - N_{+++} - N_{+--+} \\
N_{+--+} &= N_+ - N_{++} - N_{+-+} - N_{+--+}
\end{aligned}$$

Con estas relaciones de dependencia las funciones de correlación quedan así:

$$Q = \frac{N_+ - N_-}{N} = \frac{-N + 2N_+}{N}$$

$$R_1 = \frac{N_{++} - 2N_{+-} + N_{--}}{N} = \frac{N - 4N_+ + 4N_{++}}{N}$$

$$\begin{aligned}
R_2 &= \frac{N_{+++} - N_{++-} + N_{+-+} - N_{+--} - N_{-++} + N_{-+-} - N_{--+} + N_{---}}{N} \\
&= \frac{N - 4N_+ + 4N_{+++} + 4N_{+-+}}{N}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S_{1,1} &= \frac{N_{+++} - N_{++-} - N_{+-+} + N_{+--} - N_{-++} + N_{-+-} + N_{--+} - N_{---}}{N} \\
&= \frac{-N + 6N_+ - 8N_{++} + 4N_{+++} - 4N_{+-+}}{N}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
R_3 &= (N_{++++} - N_{+++-} + N_{+--+} - N_{+---} + N_{-+++} - N_{-++-} + N_{-+-+} - N_{-+--} \\
&\quad - N_{-+++} + N_{-++-} - N_{-+-+} + N_{-+--} - N_{-+++} + N_{-++-} - N_{-+-+} + N_{-+--}) / N \\
&= (N + 4N_{++} - 4N_{+++} - 4N_{+--+} - 4N_{++++} - 8N_{++--} - 4N_{+---}) / N
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T_{1,1,1} &= (N_{++++} - N_{+++-} - N_{+--+} + N_{+---} - N_{-+++} + N_{-++-} + N_{-+-+} - N_{-+--} \\
&\quad - N_{-+++} + N_{-++-} + N_{-+-+} - N_{-+--} + N_{-+++} - N_{-++-} - N_{-+-+} + N_{-+--}) / N \\
&= (N - 4N_{+} + 4N_{++++} + 4N_{+--+} - 4N_{++++} + 8N_{++--} - 4N_{+---}) / N
\end{aligned}$$

APENDICE B.

Los factores de normalización que se introducen en las probabilidades de la aproximación de Bethe, en el capítulo II, son calculados a partir de las relaciones:

$$\sum_{m,n=0,1} \{P(+1,+1,n,m)+P(+1,-1,n,m)+P(-1,+1,n,m)+P(-1,-1,n,m)\}=1$$

$$\sum_{m,n=0,1} \{P(+1,+1,n,m)-P(-1,-1,n,m)\}=Q$$

$$\sum_{m,n=0,1} \{P(+1,+1,n,m)+P(-1,-1,n,m)-P(+1,-1,n,m)-P(-1,+1,n,m)\}=\Gamma_1$$

El factor z se determina por la condición de que hallar una partícula en el núcleo $(j,j+1)$ es tan probable como hallarlo en el entorno $(j-1,j+2)$:

$$\sum_{m,n=0,1} \{2P(+1,+1,n,m)+P(+1,-1,n,m)+P(-1,+1,n,m)\}=$$

$$=\sum_{m,n=0,1} (n+m)\{P(+1,+1,n,m)+P(+1,-1,n,m)+P(-1,+1,n,m)+P(-1,-1,n,m)\}$$

La resolución del sistema de ecuaciones da para las constantes de normalización los siguientes valores:

$$C_{++} = \frac{-1+2Q+\Gamma_1}{4(1+ze^{-\rho-\gamma})^2}$$

$$C_{+-} = \frac{1-\Gamma_1}{4(1+ze^{-\rho})(1+ze^{-\rho-\gamma})}$$

$$C_{--} = \frac{1-2Q+\Gamma_1}{4(1+ze^{-\rho})^2}$$

y sustituyéndolas en la ecuación para z resulta:

$$z = \frac{Q + \sqrt{Q^2 + (1-Q^2)e^{-\gamma}}}{(1-Q)e^{-\rho-\gamma}}$$

Para completar la aproximación, expresamos las variables que determinan los grupos en función de las probabilidades:

$$\begin{aligned} \frac{N_+}{N} &= \frac{1}{2} \sum_{n,m} \{2P(+1,+1,n,m) + P(+1,-1,n,m) + P(-1,+1,n,m)\} \\ &= \sum_{n,m} \{P(+1,+1,n,m) + P(+1,-1,n,m)\} \end{aligned}$$

$$\frac{N_{++}}{N} = \sum_{n,m} P(+1,+1,n,m)$$

$$\begin{aligned} \frac{N_{+++}}{N} &= \frac{1}{2} \sum_{n,m} \{nP(+1,+1,n,m) + mP(+1,+1,n,m)\} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{n,m} (n+m)P(+1,+1,n,m) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{N_{+-+}}{N} &= \frac{1}{2} \sum_{n,m} \{nP(-1,+1,n,m) + mP(+1,-1,n,m)\} \\ &= \sum_{n,m} mP(+1,-1,n,m) \end{aligned}$$

$$\frac{N_{+++ -}}{N} = \sum_{n,m} n(1-m)P(+1,+1,n,m)$$

$$\frac{N_{++--}}{N} = \sum_{n,m} n(1-m)P(+1,-1,n,m)$$

$$\frac{N_{+---}}{N} = \sum_{n,m} n(1-m)P(-1,-1,n,m)$$

y sustituyendo los valores de las probabilidades:

$$\frac{N_+}{N} = \frac{1+Q}{2}$$

$$\frac{N_{++}}{N} = \frac{1+2Q+\Gamma_1}{4}$$

$$\frac{N_{+++}}{N} = \frac{1+2Q+\Gamma_1}{4} \frac{ze^{-\rho-\gamma}}{1+ze^{-\rho-\gamma}}$$

$$\frac{N_{++++}}{N} = \frac{1+2Q+\Gamma_1}{4} \frac{ze^{-\rho-\gamma}}{(1+ze^{-\rho-\gamma})^2}$$

$$\frac{N_{++--}}{N} = \frac{1-\Gamma_1}{4} \frac{ze^{-\rho-\gamma}}{(1+ze^{-\rho})(1+ze^{-\rho-\gamma})}$$

$$\frac{N_{+---}}{N} = \frac{1-2Q+\Gamma_1}{4} \frac{ze^{-\rho}}{(1+ze^{-\rho})^2}$$

APENDICE C.

Entre todas las variables n_j^1 y n_{ij}^{1m} que definen la situación en una superficie heterogénea, estudiada en el capítulo III, podemos establecer las ecuaciones de ligaduras siguientes:

$$n_+^1 + n_-^1 = n_1$$

$$\sum_{m=1,2} (n_{++}^{1m} + n_{+-}^{1m}) = n_+^1$$

$$\sum_{m=1,2} (n_{-+}^{1m} + n_{--}^{1m}) = n_-^1$$

$$n_{ij}^{1m} = n_{ji}^{m1}$$

siendo $1, m=1, 2$.

Si como variables independientes tomamos:

$$n_+^1, n_+^2, n_{++}^{11}, n_{++}^{12}, n_{++}^{22}, n_{+-}^{11}, n_{+-}^{22},$$

después de resolver el anterior sistema de ecuaciones, el resto de las variables resultan ser:

$$n_-^1 = n_1 - n_+^1$$

$$n_-^2 = n_2 - n_+^2$$

$$n_{-+}^{11} = n_{+-}^{11}$$

$$n_{--}^{11} = n_{11}^1 - n_{++}^{11} - 2n_{+-}^{11}$$

$$n_{+-}^{12} = n_+^1 - n_{++}^{11} - n_{++}^{12} - n_{+-}^{11}$$

$$n_{-+}^{12} = n_+^2 - n_{++}^{12} - n_{++}^{22} - n_{+-}^{22}$$

$$n_{--}^{12} = n_{12}^1 - n_+^1 - n_+^2 + n_{++}^{11} + n_{++}^{12} + n_{++}^{22} + n_{+-}^{11} + n_{+-}^{22}$$

$$n_{++}^{21} = n_{++}^{12}$$

$$n_{+-}^{21} = n_{-+}^{12}$$

$$n_{-+}^{21} = n_{+-}^{12}$$

$$n_{--}^{21} = n_{--}^{12}$$

$$n_{-+}^{22} = n_{+-}^{22}$$

$$n_{--}^{22} = n_{22} - n_{++}^{22} - 2n_{+-}^{22}$$

Las relaciones entre las funciones de correlación definidas en (III-2) y (III-12) y las variables de grupos son:

$$Q_i = n_+^i - n_-^i$$

$$R_{ik} = n_{++}^{ik} + n_{--}^{ik} - n_{+-}^{ik} - n_{-+}^{ik}$$

$$T_{ik} = n_{++}^{ik} + n_{-+}^{ik} - n_{+-}^{ik} - n_{--}^{ik}$$

$$X_{lik} = n_{+++}^{lik} - n_{++-}^{lik} - n_{+-+}^{lik} + n_{+--}^{lik} - n_{-++}^{lik} + n_{-+-}^{lik} + n_{--+}^{lik} - n_{---}^{lik}$$

$$Y_{lik} = n_{+++}^{lik} - n_{++-}^{lik} + n_{+-+}^{lik} - n_{+--}^{lik} - n_{-++}^{lik} + n_{-+-}^{lik} - n_{--+}^{lik} + n_{---}^{lik}$$

$$Z_{lik} = n_{+++}^{lik} - n_{++-}^{lik} + n_{+-+}^{lik} - n_{+--}^{lik} + n_{-++}^{lik} - n_{-+-}^{lik} + n_{--+}^{lik} - n_{---}^{lik}$$

Las relaciones que existen entre las funciones $Q_1, Q_2, R_{11}, R_{12}, R_{22}, T_{11}, T_{22}$ y las variables independientes después de haber hecho uso de las ecuaciones anteriores son:

$$Q_1 = -n_1 + 2n_+^1$$

$$Q_2 = -n_2 + 2n_+^2$$

$$R_{11} = n_{11} - 4n_{+-}^{11}$$

$$R_{12} = n_{12} - 2n_+^1 - 2n_+^2 + 2n_{++}^{11} + 4n_{++}^{12} + 2n_{++}^{22} + 2n_{+-}^{11} + 2n_{+-}^{22}$$

$$R_{22} = n_{22} - 4n_{+-}^{22}$$

$$T_{11} = -n_{11} + 2n_{++}^{11} + 2n_{+-}^{11}$$

$$T_{22} = -n_{22} + 2n_{++}^{22} + 2n_{+-}^{22}$$

BIBLIOGRAFIA.

- 1) B. Claudel, ed., "La catalyse au laboratoire et dans l'industrie", Masson & Cie, Paris, 1967.
- 2) A. Clark, "The theory of adsorption and catalysis", Academic Press, New York, 1970.
- 3) A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surface", Wiley, New York, 1976.
- 4) M. Diaz Peña y A. Roig Muntaner, "Química Física", Vol. 2, Alhambra, Madrid, 1978.
- 5) K. Huang, "Statistical Mechanics", Wiley, New York, 1963.
- 6) J. G. Dash, "Films on solid surfaces", Academic Press, New York, 1975.
- 7) R. J. Glauber, J. Math. Phys. 4, 294 (1963).
- 8) S. P. Heims, J. Chem. Phys. 45, 370 (1966).
- 9) K. Kawasaki, Phys. Rev. 145, 224 (1966).
- 10) K. Kawasaki, Phys. Rev. 148, 375 (1966).
- 11) L. P. Kadanoff y J. Swift, Phys. Rev. 165, 310 (1968).
- 12) T. Obokata, J. Phys. Soc. Jpn. 26, 895 (1969).
- 13) D. Bedeaux, K. E. Shuler y I. Oppenheim, J. Stat. Phys. 2, 1 (1970).
- 14) B. U. Felderhof y M. Suzuki, Physica (Utrecht) 56, 43 (1971).
- 15) H. W. Huang, Phys. Rev. A 8, 2553 (1973).
- 16) T. Tanaka, A. Wada y M. Suzuki, J. Chem. Phys. 59, 3799 (1973).
- 17) D. J. Isbister y D. A. McQuarrie, J. Chem. Phys. 60, 1937 (1974).

- 18) R. H. Lacombe y R. Simha, J. Chem. Phys. 61, 1899 (1974).
- 19) H. W. Huang, Phys. Rev. B 11, 1144 (1975).
- 20) H. J. Hilhorst, Physica A 79, 171 (1975).
- 21) Y. Saito y R. Kubo, J. Stat. Phys. 15, 233 (1976).
- 22) M. Tanaka y K. Takahashi, J. Phys. Soc. Jpn. 43, 1832 (1977).
- 23) T. Kawasaki, Prog. Theor. Phys. 59, 1812 (1978).
- 24) A. Baumgartner y K. Binder, J. Stat. Phys. 18, 423 (1978).
- 25) A. Baumgartner y K. Binder, J. Chem. Phys. 70, 429 (1979).
- 26) J. I. Lee, H. I. Zhang y A. K. Rajagopal, Phys. Rev. A 20, 1125 (1979).
- 27) J. C. Kimball, J. Stat. Phys. 21, 289 (1979).
- 28) D. Dhar y M. Barma, J. Stat. Phys. 22, 259 (1980).
- 29) S. Zumer, Phys. Rev. B 21, 1298 (1980).
- 30) G. O. Berim y A. R. Kessel, Physica A 101, 112 (1980).
- 31) Vease, por ejemplo, la monografía "Surface Chemistry of oxides", Disc. Faraday Society, 1971, que contiene abundantes referencias.
- 32) A. Cordoba, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 1975.
- 33) M. Zamora y A. Cordoba, J. Phys. Chem. 82, 584 (1978).
- 34) M. Zamora y A. Cordoba, J. Phys. Chem. 82, 588 (1978).
- 35) J. B. Peri, J. Phys. Chem. 69, 220 (1965).
- 36) J. B. Peri y L. Hensley, J. Phys. Chem. 72, 2926 (1968).
- 37) J. K. Roberts y A. Miller, Proc. Cambridge Philos. Soc. 35, 293 (1939).
- 38) J. K. Mackensie, J. Chem. Phys. 37, 723 (1962).
- 39) B. Widom, J. Chem. Phys. 44, 3888 (1966).

- 40) K. J. Vette, T. W. Orent, D. K. Hoffmann y R. S. Hansen, J. Chem. Phys. 60, 4854 (1975).
- 41) D. K. Hoffmann, J. Chem. Phys. 65, 95 (1976).
- 42) I. R. Epstein, Biopolymers 18, 765 (1979).
- 43) N. O. Wolf, D. R. Burgess y D. K. Hoffmann, Surf. Sci. 100, 453 (1980).
- 44) G. Schwarz, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 40 (1971).
- 45) F. Freudenstein y B. Roth, J. Assoc. Comput. Mach. 10, 550 (1963).
- 46) S. Gill, Proc. Cambridge Philos. Soc. 47, 96 (1951).
- 47) B. Kindl, R. A. Pachovsky, B. A. Spencer y B. W. Wojciechowsky, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 69, 1162 (1973).
- 48) Y. Tokoro, T. Uchijima y Y. Yoneda, J. Catal. 56, 110 (1979).
- 49) B. M. McCoy y T. T. Wu, "The two dimensional Ising model", Harvard Un. Press, Cambridge, 1973.
- 50) I. Morgenstern, K. Binder y A. Baumgärtner, J. Chem. Phys. 69, 253 (1978).
- 51) I. Morgenstern, K. Binder y R. M. Hornreich, Phys. Rev. B 23, 287 (1981).
- 52) H. P. Boehm, Adv. in Catalysis 16, 179 (1966).
- 53) M. Primet, J. Basset, M. V. Mathieu y M. Prettre, J. Phys. Chem. 74, 2868 (1970).
- 54) M. Primet, P. Pichat y M. V. Mathieu, J. Phys. Chem. 75, 1216 (1971).
- 55) M. Primet, P. Pichat y M. V. Mathieu, J. Phys. Chem. 75, 1221 (1971).

- 56) F. Moreno Lucas, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 1972.
- 57) G. Munuera, F. Moreno y F. Gonzalez, "Reactivity of Solids", Chapman and Hall Ltd., pag. 681, 1972.
- 58) G. D. Parfitt, Progress in Surface and Membrane Science 11, 181 (1976).
- 59) P. Malet, Tesina de Licenciatura, Universidad de Sevilla, 1978.
- 60) T. Morimoto, M. Nagao y T. Omori, Bull. Chem. Soc. Jpn 42, 943 (1969).
- 61) F. Rouquerol, S. Regnier y J. Rouquerol, Thermal Analysis, 1, 313 (1974).
- 62) H. F. Cordes, J. Phys. Chem. 72, 2185 (1968).
- 63) G. Munuera, V. Rives-Arnau y A. Saucedo, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 75, 736 (1979).
- 64) G. Munuera, comunicación privada.

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes
el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de
D. José Juan Duque Palomo
alada: "Modelos cinéticos para los procesos de
desorción. Aplicación a la deshidroxilación su-
perficial de la Anatasa"
Se acordó otorgarle la calificación de SOBRESALIENTE
"COM LAUDE"

Sevilla 7 de Octubre 1.983

El Vocal,

El Vocal.

El Vocal.

Presidente.

El Secretario.

El Doctorado.

