



Universidad Nacional de San Luis  
Rectorado

"2017 – AÑO DE LAS ENERGÍAS RENOVABLES"

"Centenario del Natalicio del Poeta Puntano Antonio Esteban AGÜERO"

**ES COPIA**  
OSCAR GUILLERMO SEGURA  
Director de Despacho  
UNSL

SAN LUIS, 25 ABR. 2017

**VISTO:**

El Expediente EXP-USL: 1206/2017 mediante el cual se solicita la protocolización del Curso de Posgrado: **FENÓMENOS SUPERFICIALES EN PRESENCIA DE MÚLTIPLE OCUPACIÓN DE SITIOS**; y

**CONSIDERANDO:**

Que el Curso de Posgrado se dicta en el ámbito de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas y Naturales a partir del 4 de abril de 2017, con un crédito horario de 80 horas presenciales y bajo la coordinación del Dr. Antonio José **RAMIREZ PASTOR**.

Que la Comisión Asesora de Posgrado de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas y Naturales recomienda aprobar el curso de referencia.

Que el Consejo de Posgrado de la Universidad Nacional de San Luis en su reunión del 28 de marzo de 2017, analizó la propuesta y observa que el programa del curso, bibliografía, metodología de evaluación y docentes a cargo, constituyen una propuesta de formación de posgrado de calidad en su campo específico de estudio.

Que, por lo expuesto, el Consejo de Posgrado aprueba la propuesta como Curso de Posgrado, según lo establecido en Ordenanza CS N° 35/16.

Que corresponde su protocolización.

Por ello y en uso de sus atribuciones

**EL RECTOR DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN LUIS**

**RESUELVE:**

**ARTÍCULO 1°.-** Protocolizar el dictado del Curso de Posgrado: **FENÓMENOS SUPERFICIALES EN PRESENCIA DE MÚLTIPLE OCUPACIÓN DE SITIOS**, en el ámbito de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas y Naturales a partir del 4 de abril de 2017, con un crédito horario de 80 horas presenciales.

**ARTÍCULO 2°.-** Protocolizar el cuerpo docente constituido por: Responsable: Dr. Antonio José **RAMIREZ PASTOR** (DNI N° 18.446.668), Colaborador: Dr. Marcelo **PASINETTI** (DNI N° 22.543.402) ambos de esta Casa de Estudios Superiores.

Cpde RESOLUCIÓN R N° **628**

Dr. José Roberto Saad  
Vicerrector - UNSL  
A.C. Rectorado RR N° 609/17

Dra. Alicia Marcela PRINTISTA  
A.C. Secretaría de Posgrado  
U.N.S.L.



Universidad Nacional de San Luis  
Rectorado

"2017 – AÑO DE LAS ENERGÍAS RENOVABLES"  
"Centenario del Natalicio del Poeta Puntano Antonio Esteban AGÜERO"

**ES COPIA**  
OSCAR GUILLERMO SEGURA  
Director de Despacho  
UNSL

**ARTÍCULO 3º.-** Aprobar el programa del Curso de referencia, de acuerdo al **ANEXO** de la presente disposición.-

**ARTÍCULO 4º.-** Comuníquese, insértese en el Libro de Resoluciones, publíquese en el Digesto Electrónico de la UNSL y archívese.-

**RESOLUCIÓN R Nº**  
**mav**

**628**

Dra. Alicia Marcela PRINTISTA  
A/C Secretaria de Posgrado  
U.N.S.L.

Dr. José Roberto Saad  
Viceirector - UNSL  
A/C Rectorado RR N 608/17





Universidad Nacional de San Luis  
Rectorado

"2017 – AÑO DE LAS ENERGÍAS RENOVABLES"  
"Centenario del Natalicio del Poeta Puntano Antonio Esteban AGÜERO"

**ES COPIA**  
OSCAR GUILLERMO SEGURA  
Director de Despacho  
UNSL

## ANEXO

### IDENTIFICACIÓN DEL CURSO

UNIDAD ACADÉMICA RESPONSABLE: Facultad de Ciencias Físico Matemáticas y Naturales

DENOMINACIÓN DEL CURSO: FENÓMENOS SUPERFICIALES EN PRESENCIA DE MÚLTIPLE OCUPACIÓN DE SITIOS

CATEGORIZACIÓN: Perfeccionamiento

FECHA DE DICTADO DEL CURSO: Primer cuatrimestre a partir de 4 de abril de 2017

MODALIDAD DE DICTADO: Presencial

CRÉDITO HORARIO TOTAL: 80 horas (40 hs. teóricas – 40 hs. de práctica de Aula)

COORDINADOR: Dr. Antonio José RAMIREZ PASTOR

### EQUIPO DOCENTE

RESPONSABLE: Dr. Antonio José **RAMIREZ PASTOR** (DNI N° 18.446.668)

COLABORADOR: Dr. Marcelo **PASINETTI** (DNI N° 22.543.402)

### PROGRAMA ANALÍTICO

FUNDAMENTACIÓN: Desde el punto de vista teórico, la descripción de los fenómenos superficiales ha sido realizada principalmente en términos de adsorción localizada, por presentar ésta menores dificultades de modelización analítica. Los trabajos incluidos dentro de este grupo utilizan el modelo de adsorción de Langmuir, o generalizaciones del mismo que toman en cuenta las interacciones entre moléculas adsorbidas, heterogeneidad superficial o efectos de adsorción en multicapas. Una característica fundamental del modelo de Langmuir se conserva en estas teorías y podría resumirse diciendo que cada molécula adsorbida ocupa un sitio sobre la red de sitios de adsorción. El sentido que se le da al sitio de adsorción es arbitrario, pero usualmente se corresponde en dimensiones al tamaño de la molécula adsorbida.

Aunque el concepto de adsorción unisitio puede ser aceptado en el caso de moléculas compactas, falla completamente en casos tan comunes como la adsorción de cadenas de hidrocarburos que son altamente flexibles y cuyos grupos CH<sub>x</sub> tienden a adsorberse como segmentos individuales. Aparece aquí, la necesidad de incorporar un tópico conocido como adsorción con múltiple ocupación de sitios. El abordaje de este tema es hoy uno de los principales desafíos en la moderna fisicoquímica de superficies y no debe faltar en la formación de un docente-investigador dedicado a este campo de la Física.

### OBJETIVOS:

Se pretende que el alumno adquiera los conocimientos de la termodinámica de adsorción de monómeros y moléculas poliatómicas en distintos sustratos bidimensionales. Aplicación de metodologías modernas de aproximación teórica, como teoría de escaleo finito y técnicas de

Cpde RESOLUCIÓN R N° **628**

*Dr. José Roberto Saad*  
Vice Rector - UNSL  
A.C. Rectorado RR  
6/9/17

*Alicia Micaela*  
A.C. Secretaría de Posgrado  
U.N.S.L.





Universidad Nacional de San Luis  
Rectorado

"2017 – AÑO DE LAS ENERGÍAS RENOVABLES"

"Centenario del Natalicio del Poeta Puntano Antonio Esteban AGÜERO"

**ES COPIA**  
OSCAR GUILLERMO SEGURA  
Director de Despacho  
UNSL

simulación numérica avanzada aplicada específicamente al problema de la múltiple ocupación de sitios. Estudio de los procesos de transporte en sistema de múltiple ocupación. Procesos de no equilibrio en presencia de múltiple ocupación de sitios.

#### CONTENIDOS MÍNIMOS:

Adsorción con múltiple ocupación de sitios: breve reseña histórica. Termodinámica estadística de un gas de red de  $k$ -meros en 1-D y en  $n$ -D. Simulación de Monte Carlo y técnicas de escaleo de tamaño finito Adsorción de moléculas poliatómicas sobre superficies heterogéneas. Difusión de moléculas lineales adsorbidas en superficie. Adsorción con multicapas con múltiple ocupación de sitios. Percolación de especies poliatómicas. Procesos cinéticos con especies poliatómicas.

#### PROGRAMA DETALLADO:

##### Unidad 1: INTRODUCCION

Adsorción con múltiple ocupación de sitios: breve reseña histórica. Simulación de Monte Carlo. Objetivos y organización del curso.

##### Unidad 2: TERMODINAMICA ESTADISTICA DE UN GAS DE RED DE $K$ -MEROS EN 1-D

Gas de red unidimensional de  $k$ -meros adsorbidos sin interacciones laterales. Gas de red unidimensional de  $k$ -meros adsorbidos con interacciones laterales. Métodos de cálculo: aproximación cuasi-química y método de la red efectiva. Cantidades principales: entropía molar, isoterma de adsorción, ecuación de estado, calor isostérico de adsorción, energía de adsorción por sitio de red, calor específico.

##### Unidad 3: TERMODINAMICA ESTADISTICA DE UN GAS DE RED DE $K$ -MEROS EN $n$ -D

Función de partición para un gas de  $k$ -meros no interactuantes en  $n$ -dimensiones. Extensión de la solución exacta en 1-D a  $n$ -D. Aproximación de Bragg-Williams. Teoría de Flory-Huggins de polímeros en solución. Comparación de la teoría de Flory-Huggins con el modelo basado en la solución exacta en 1-D. Otras aproximaciones en 2-D: Expansión en coeficientes del Virial. Balance de Ocupación.

##### Unidad 4: SIMULACIÓN DE MONTE CARLO Y TÉCNICAS DE ESCALEO DE TAMAÑO FINITO

Simulación de Monte Carlo en la asamblea Gran Canónica (MCGC). Simulación de Monte Carlo en la asamblea Canónica (MCC). Técnicas de escaleo de tamaño finito en el estudio de transiciones de fase. Teoría de escaleo de tamaño finito en el estudio de una transición orden-desorden. Método de integración termodinámica y técnica de construcción del hamiltoniano artificial para el cálculo de entropía de  $k$ -meros adsorbidos. Simulación de Monte Carlo sobre una red unidimensional: comparación con resultados exactos. Diagramas de fase correspondientes a dímeros homonucleares interactuantes adsorbidos sobre una red cuadrada: comparación con resultados de campo medio. Caso de interacciones laterales atractivas. Caso de interacciones laterales repulsivas. Simulación de Monte Carlo en el Gran Canónico de las principales cantidades de adsorción para redes cuadradas, hexagonales y triangulares:

Cpde RESOLUCIÓN R N° 628

*[Handwritten signature]*  
Dr. José Roberto Saad  
Vicerrector - UNSL  
A.C. Rectorado RR N  
6/3/14

*[Handwritten signature]*  
Dra. Alicia Marveja PRINTISTA  
A.C. Secretaria de Posgrado  
U.N.S.L.





Universidad Nacional de San Luis  
Rectorado

"2017 – AÑO DE LAS ENERGÍAS RENOVABLES"

"Centenario del Natalicio del Poeta Puntano Antonio Esteban AGÜERO"

**ES COPIA**  
OSCAR GUILLERMO SEGURA  
Director de Despacho  
UNSL

isotermas de adsorción, factor termodinámico, energía de adsorción y calor isostérico de adsorción. Caso de interacciones laterales atractivas. Caso de interacciones laterales repulsivas.

#### Unidad 5: ADSORCIÓN DE MOLECULAS POLIATOMICAS SOBRE SUPERFICIES HETEROGENEAS

Estudio de Marczewski del efecto de la múltiple ocupación de sitios sobre la distribución de las energías de adsorción. Moléculas poliatómicas sobre grandes parches. Moléculas poliatómicas sobre superficies aleatorias. Caso continuo. Otros casos. Modelo de Nitta. Contribución de la isoterma homogénea exacta al modelo de Nitta: comparación de los resultados obtenidos con simulación de Monte Carlo y el modelo de Nitta original. Otros modelos para la isoterma de adsorción sobre superficies heterogéneas.

#### Unidad 6: DIFUSION DE MOLECULAS LINEALES ADSORBIDAS EN SUPERFICIE

Difusión de moléculas poliatómicas con interacciones laterales: resultados exactos en 1-D. Difusión de monómeros ( $k = 1$ ) sobre una red efectiva. Cálculo de  $D_j(\theta)$  mediante la aproximación cuasiquímica. Difusión de moléculas poliatómicas con interacciones laterales en 1-D. Estudio de Monte Carlo para la difusión de dímeros sobre una red cuadrada. Mecanismos elementales de difusión. Determinación de las cantidades de difusión a partir de la simulación de Monte Carlo. Caso Langmuir ( $w = 0$ ). Caso de interacciones repulsivas ( $w > 0$ ). Caso de interacciones atractivas ( $w < 0$ ).

#### Unidad 7: ADSORCION EN MULTICAPAS CON MULTIPLE OCUPACION DE SITIOS

El modelo B.E.T. Deducción de la ecuación B. E. T. Generalización de la ecuación de B.E.T. para moléculas lineales en una dimensión. Solución particular para el caso de dímeros. Efecto del reordenamiento en el adsorbato sobre la isoterma de adsorción. Extensión de la solución a 2-D. Efecto del tamaño del adsorbato sobre  $c$  y la superficie específica. Aplicación de los resultados en el análisis de datos experimentales.

SISTEMA DE EVALUACIÓN: Examen escrito individual sobre teoría y problemas

#### BIBLIOGRAFÍA:

- Hill, T. L. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*; Addison-Wesley Publishing Company: Reading, Mass. 1960.
- Rudzinski, W.; Everett, D. H. *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*; Academic Press: New York, 1992.
- Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*.
- Nicholson, D.; Parsonage, N. G. *Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption*; Academic Press: London, 1982.
- Binder, K. *Applications of the Monte Carlo method in statistical physics. Topics in current Physics Vol. 36*; Springer: Berlin, 1984.
- Stanley, H. E. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*; Clarendon Press: Oxford, 1971.
- Yeomans, J. M. *Statistical Mechanics of Phase Transitions*; Clarendon Press: Oxford, 1992.

Cpde RESOLUCIÓN R N° 628

*[Handwritten signature]*  
Dr. José Roberto Saad  
Vicerrector - UNSL  
A.C. Rectorado RR N°  
608/17

*[Handwritten signature]*  
Dra. Alicia Marcela PRINTISTA  
A.C. Secretaria de Posgrado  
U.N.S.L.





Universidad Nacional de San Luis  
Rectorado

"2017 – AÑO DE LAS ENERGÍAS RENOVABLES"

"Centenario del Natalicio del Poeta Puntano Antonio Esteban AGÜERO"

**ES COPIA**  
OSCAR GUILLERMO SEGURA  
Director de Despacho  
UNSL

- "Monte Carlo study of dimers adsorption at monolayer on square lattices", A. J. Ramirez-Pastor, J. L. Riccardo, V. Pereyra. Surface Science, 411, 1998, 294-302.
- "Statistical thermodynamics and transport of linear adsorbates", A. J. Ramirez-Pastor, T. P. Eggarter, V. Pereyra, J. L. Riccardo. Phys. Rev. B, 59, 1999, 11027-11036
- "Multisite-occupancy adsorption and surface diffusion of linear adsorbates in low dimensions: rigorous results for a lattice gas model", A. J. Ramirez-Pastor, F. Romá, A. Aligia and J. L. Riccardo. Langmuir, 16, 5100-5105, (2000).
- "Multilayer Adsorption with Multisite-Occupancy: New Improved Isotherm for Surface Characterization", J. Riccardo, A. J. Ramirez-Pastor, F. Romá. Langmuir, 18, 2130-2134, 2002.
- "Multisite Occupancy Adsorption: Comparative Study of New Different Analytical Approaches", F. Romá, A. J. Ramirez-Pastor, J. L. Riccardo, Langmuir, 19, 6770-6777, 2003.
- "Fractional Statistical Theory of Adsorption of Polyatomics", J. L. Riccardo, A. J. Ramirez-Pastor, F. Romá, Physical Review Letters, 93, 186101, 2004.
- "Quasi-chemical approximation for polyatomics: statistical thermodynamics of adsorption", M. Dávila, F. Romá, J. L. Riccardo, A. J. Ramirez-Pastor, Surface Science, 600, 2011, 2006.
- "Adsorption of polyatomics: theoretical approaches in model systems and applications", J. L. Riccardo, F. Romá, A. J. Ramirez-Pastor, Invited Review in International Journal of Modern Physics B, 20, 4709-4778, 2006.
- "Surface diffusion of  $k$ -mers in one dimensional systems", F. Bulnes, A. J. Ramirez-Pastor and G. Zgrablich, Surface Science, 601, 2007, 569-577.
- "Determination of the Critical Exponents for the Isotropic-Nematic Phase Transition in a System of Long Rods on Two-dimensional Lattices: Universality of the Transition", D. A. Matoz-Fernandez, D. H. Linares, A. J. Ramirez-Pastor, Europhysics Letters, 82, 50007, 2008.
- "Fractional Statistical Theory and Use of Quasi-Chemical Approximation for Adsorption of Interacting  $k$ -mers", M. Dávila, J. L. Riccardo, A. J. Ramirez-Pastor, Surface Science, 603, 683-689, 2009.
- "Exact statistical thermodynamics of alkane binary mixtures in zeolites: new interpretation of the adsorption preference reversal phenomenon from multisite-occupancy theory", M. Dávila, J. L. Riccardo, A. J. Ramirez-Pastor, Chem. Phys. Lett., 477, 402-405, 2009.
- New Isotherm for Multisite Occupancy Adsorption of Long Straight Rigid Rods, D. A. Matoz-Fernandez, D. H. Linares, A. J. Ramirez-Pastor, Langmuir, 27, 2456, 2011.
- First-order phase transitions in repulsive rigid  $k$ -mers on two-dimensional lattices, P. M. Pasinetti, F. Romá and A.J. Ramirez-Pastor, Journal of Chemical Physics, 136, 064113, 2012.
- Fractional statistics description applied to protein adsorption: effects of excluded surface area on adsorption equilibria, E. Quiroga, J. L. Riccardo, and A. J. Ramirez-Pastor, Chem. Phys. Lett., 585, 189-192, 2013.

### CARACTERÍSTICAS DEL CURSO

DESTINATARIOS Y REQUISITOS DE INSCRIPCIÓN: Egresados con título de grado universitario de 4 años o más en Física, Matemática, Informática, Ingeniería Química, Ingeniería Electrónica y en disciplinas afines a la temática del curso.

CUPO: Sin límite.

Cpde RESOLUCIÓN R N° **628**

*Dr. José Roberto Saad*  
Vicerrector - UNSL  
A.C. Rectorado RR.N.  
607/17

*Alicia Marcela PRINTISTA*  
A.C. Secretaria de Posgrado  
U.N.S.L.



Universidad Nacional de San Luis  
Rectorado

"2017 – AÑO DE LAS ENERGÍAS RENOVABLES"  
"Centenario del Natalicio del Poeta Puntano Antonio Esteban AGÜERO"

**ES COPIA**  
OSCAR GUILLERMO SEGURA  
Director de Despacho  
UNSL

CRONOGRAMA DE ACTIVIDADES: Primer cuatrimestre de 2017.

LUGAR DE DICTADO: Aula 34

FECHA PREVISTA PARA ELEVAR LA NÓMINA DE ALUMNOS APROBADOS:  
Agosto de 2017.

### FINANCIAMIENTO DEL CURSO

FUENTES DE FINANCIAMIENTO: Instituto de Física Aplicada, Departamento de Física –  
Facultad de Ciencias Físico Matemáticas y Naturales. UNSL.

ARANCEL GENERAL: Gratuito.

BECA AL DOCENTE DE LA UNSL: Se otorgará beca del 100% a docentes.

BECA AL ALUMNO DE LA UNSL: Se otorgará beca del 100% a alumnos de posgrado de la  
UNSL.

Cpde RESOLUCIÓN R N°  
mav

**628**

  
Dra. Alicia Marceja PRINTISTA  
A/C Secretaria de Posgrado  
U.N.S.L.

  
Dr. José Roberto Saad  
Vice rector - UNSL  
A.C Rectorado RR N 609/17