

Tema 4

Problemas Fenómenos de Superficie

4.1.- Comparar la proporción de región superficial en dos sistemas formados por la misma cantidad de agua líquida, 1 L, en forma de una esfera de 0,062 m de radio (sistema 1) o en forma de gotas de 100 Å de radio (sistema 2).

En el sistema 1, el área “superficial” respecto al volumen sería:

$$\frac{A}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{3}{0,062} = 48,4 \text{ m}^{-1}$$

En el sistema 2, el volumen de cada gota será: $v = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi(100 \times 10^{-10})^3 \text{ m}^3$

resultando un número de gotas: $n = \frac{1\text{L}}{\frac{4}{3}\pi 10^{-24} \text{ m}^3} = \frac{1 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{\frac{4}{3}\pi 10^{-24} \text{ m}^3} = \frac{3 \times 10^{21}}{4\pi}$

con una superficie $A = n 4\pi r^2 = \frac{3 \times 10^{21}}{4\pi} 4\pi(100 \times 10^{-10})^2 \text{ m}^2 = 3 \times 10^5 \text{ m}^2$

y una relación $\frac{A}{V} = \frac{3 \times 10^5}{1^3} = \frac{3 \times 10^5}{0,1^3} = 3 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$

Seis millones de veces superior a la del sistema 1, y como el número de moléculas involucradas en las respectivas interfases son las de las capas de espesor 10 Å, en el sistema de gotas el número de moléculas superficiales es seis millones de veces superior al del sistema formado por una esfera.

Lo mismo sucedería si pasamos de un cubo de volumen 1 L a n cubos de lado 100 Å.

4.2.- Calcule a 20 °C la presión en el interior de una burbuja de gas en agua si la presión del agua es 760 torr y el radio de la burbuja es de 0,040 cm.

$\gamma_{\text{agua}} = 73 \text{ dinas/cm}$.

$$P_{\text{in}} = P_{\text{ex}} + \frac{2\gamma}{r}$$

$$P_{\text{ex}} = 760 \text{ torr} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$\gamma_{\text{agua}} = 73 \text{ dinas/cm} = 73 \times 10^{-3} \text{ N/m}$$

$$r = 0,040 \text{ cm} = 40 \times 10^{-5} \text{ m}$$

$$P_{\text{in}} = 101690 \text{ Pa} = 762,7 \text{ Torr}$$

4.3.- Calcular a 293 K la presión de vapor del agua en un sólido poroso cuyos poros tienen un diámetro de 10 Å. La presión de vapor del agua es de 3,66 kPa y la densidad 997 kg/m³ a 293 K.

$$p = p^* \exp\left(\frac{2\gamma V_m^L}{rRT}\right)$$

$$= 3,66 \cdot 10^3 (Pa) \exp\left(\frac{2 \cdot 0,07275 \text{ N m}^{-1} \cdot 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{5 \cdot 10^{-10} \text{ m} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 293 \text{ K} \cdot 997 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}\right)$$

$$= 31632 \text{ Pa} = 237 \text{ Torr}$$

4.4.- A 20 ° C, el ascenso capilar a nivel del mar del metanol en contacto con aire en un tubo de diámetro interno de 0.350 mm es de 3.33 cm. Sabiendo que el ángulo de contacto del metanol con el tubo es cero y que las densidades del metanol y del aire a 20 ° C son 0.7914 y 0.0012 g cm⁻³, calcule γ para el metanol a 20 ° C.

La ecuación de ascenso (descenso) capilar en función del radio del capilar es:

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{(\rho^L - \rho^V)gR}$$

Para el agua, podemos considerar que $\cos \theta \sim 1$ con lo que queda:

$$h = \frac{2\gamma}{(\rho^L - \rho^V)gR}$$

$$\gamma = \frac{(\rho^L - \rho^V)gRh}{2}$$

$$\begin{aligned} R &= 0.350/2 \cdot 10^{-3} \text{ m} \\ g &= 9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \\ h &= 0.033 \text{ m} \\ \rho^L &= 791.4 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3} \\ \rho^V &= 1.2 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \gamma &= 22.58 \times 10^{-3} \text{ Kg} \cdot \text{s}^{-2} = \\ &= 22.58 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} = 22.58 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} \end{aligned}$$

Si despreciamos la densidad del vapor frente al líquido, queda:

$$\gamma = \frac{\rho^L gRh}{2}$$

$$\gamma = 22.62 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

Se comete un error menor del 0.2%

4.5.- La tensión superficial a 20° C de una serie de disoluciones acuosas de surfactante en el intervalo de concentraciones entre 0 y 30 milimolar (mM), responde a la ecuación: $\gamma = 72.8 - aC^2$, donde la tensión superficial viene expresada en mN/m, la concentración en mM y la constante 'a' vale $1.1 \cdot 10^{-2} \text{ mN m}^{-1} (\text{mM})^{-2}$. Utilizando dicha relación, calcular: a) La concentración superficial de surfactante en una disolución 25 mM. b) El área promedio ocupada por una molécula de surfactante en la interfase para la disolución anterior.

a) La concentración superficial de exceso viene dada por la Isoterma de adsorción de Gibbs, que para una disolución ideal queda:

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{C_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_2} \right)_T$$

En este caso sabemos la dependencia funcional de la tensión superficial con la concentración:

$$\gamma(\text{mN/m}) = 72.8 - a \cdot C^2 = 72.8 - 1.1 \cdot 10^{-2} \cdot [C(\text{mM})]^2$$

De tal forma que la derivada de la tensión superficial frente a la concentración es:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial C} \right)_T = -2 \cdot a \cdot C$$

Con lo que la concentración superficial queda:

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C} \right)_T = \frac{2aC^2}{RT}$$

Y sustituyendo $C=25$ mM, tendremos

$$\Gamma_{2(1)} = \frac{2aC^2}{RT} = 5.64 \cdot 10^{-6} \text{ mol} / \text{m}^2$$

b) El área ocupada por mol es la inversa de la concentración superficial. Si queremos el área por molécula simplemente habrá que dividir por el número de Avogadro:

$$A_s = \frac{1}{N_A \cdot \Gamma_{2(1)}} = 2.94 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 = 29.4 \text{ \AA}^2$$

4.6.- Los siguientes datos corresponden a la adsorción de kriptón sobre 1.00 g de carbón vegetal a 193.5 K. Compruebe si el modelo de adsorción de Langmuir es válido para describir este sistema y determine la constante de equilibrio y el número de posiciones de adsorción.

P(Kr)/Torr	2.45	3.5	5.2	7.2
V(Kr)/(mL a 0 °C y 1 atm)	5.98	7.76	10.10	12.35

La isoterma de Langmuir relaciona el grado de recubrimiento de la superficie con la presión de adsorbato en equilibrio:

$$\theta = \frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{KP}{1 + KP}$$

Esta expresión puede linearizarse fácilmente:

$$\frac{V_{\text{mon}}}{V} = \frac{1 + KP}{KP}$$

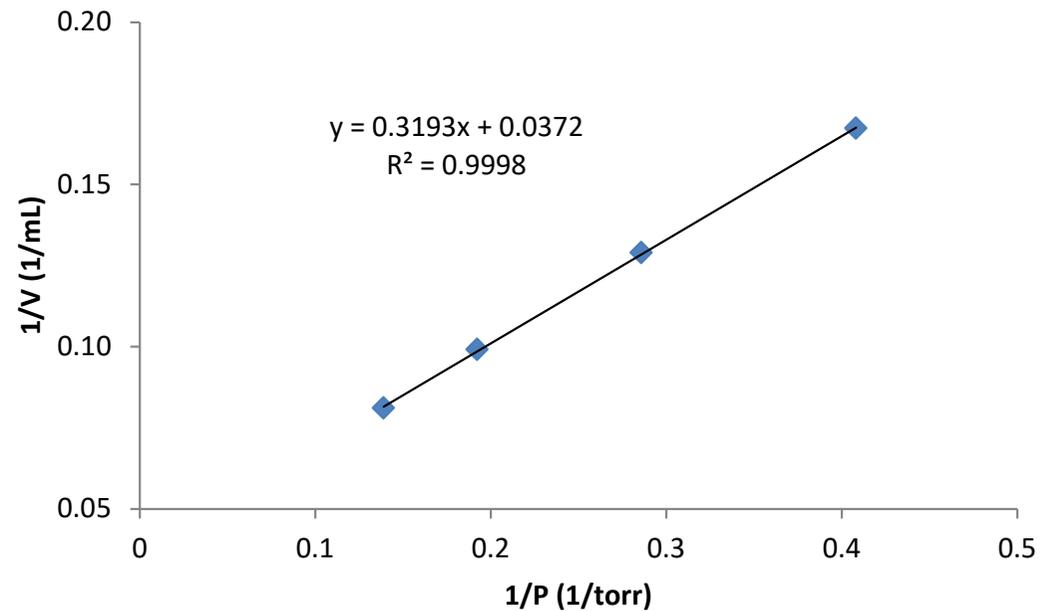
Pasando V_{mon} al otro lado de la ecuación:

$$\frac{1}{V} = \frac{1 + KP}{V_{\text{mon}} KP} = \frac{1}{V_{\text{mon}} KP} + \frac{KP}{V_{\text{mon}} KP} = \frac{1}{V_{\text{mon}} K P} + \frac{1}{V_{\text{mon}}}$$

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{\text{mon}}} K P + \frac{1}{V_{\text{mon}}}$$

Por tanto una representación de $1/V$ frente a $1/P$ debe dar una línea recta de donde obtener K y V_{mon} :

p (torr)	V (mL)	1/p (torr ⁻¹)	1/V (mL)
2.45	5.98	0.4082	0.1672
3.5	7.76	0.2857	0.1289
5.2	10.1	0.1923	0.0990
7.2	12.35	0.1389	0.0810



Comparando la ordenada en el origen y la pendiente con la ecuación de Langmuir linealizada:

$$\left. \begin{aligned}
 0.0371 \text{ mL}^{-1} &= \frac{1}{V_{\text{mon}}} \\
 0.3195 \text{ torr} \cdot \text{mL}^{-1} &= \frac{1}{KV_{\text{mon}}}
 \end{aligned} \right\} \begin{aligned}
 V_{\text{mon}} &= 26.95 \text{ mL} \\
 K &= 0.116 \text{ torr}^{-1}
 \end{aligned}$$

El **número de posiciones de adsorción** lo podemos determinar a partir del número de moléculas de adsorbato necesarias para cubrir la monocapa. Teniendo en cuenta que el volumen adsorbido se ha medido en condiciones normales:

$$N_{\text{mon}} = N_A \frac{P V_{\text{mon}}}{RT} = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \frac{1 \text{ atm} \times 26.95 \times 10^{-3} \text{ L}}{0.082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 273.15 \text{ K}} = 7.25 \times 10^{20}$$

4.7.- Los datos siguientes corresponden a la quimiadsorción de hidrógeno sobre polvo de cobre a 25 °C. Compruebe si se ajustan al comportamiento descrito por la isoterma de Langmuir y obtenga el valor de la constante de equilibrio para el proceso de adsorción y el volumen de adsorción correspondiente a un recubrimiento superficial completo. ¿El proceso es disociativo o no disociativo?

P/Torr	0.97	1.90	4.05	7.50	11.95
V/cm ³	0.163	0.221	0.321	0.411	0.471

El hidrógeno puede quimiadsorberse sobre algunos metales con o sin disociación. A continuación comprobaremos si los datos experimentales se ajustan mejor a una isoterma de adsorción de Langmuir con o sin disociación. En el caso sin disociación, la forma linealizada es:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{\text{mon}} K P} + \frac{1}{V_{\text{mon}}}$$

Si hay disociación la isoterma tiene la forma

$$\theta = \frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{(KP)^{1/2}}{1 + (KP)^{1/2}}$$

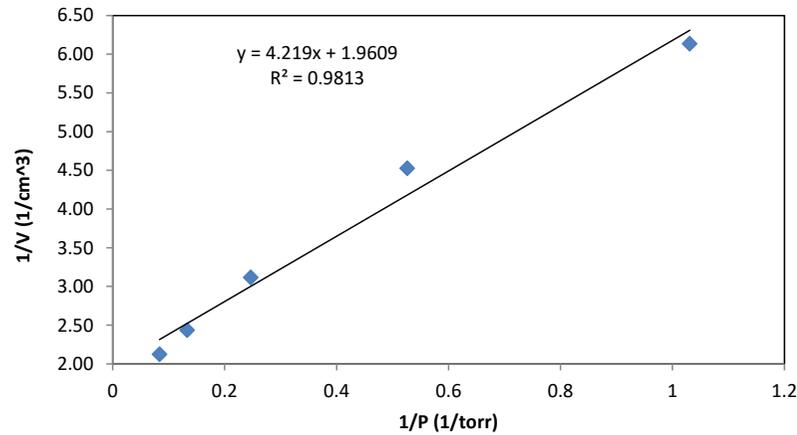
Si la linearizamos, dándole la vuelta y pasando V_{mon} al otro lado queda como:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{\text{mon}} K^{1/2} P^{1/2}} + \frac{1}{V_{\text{mon}}}$$

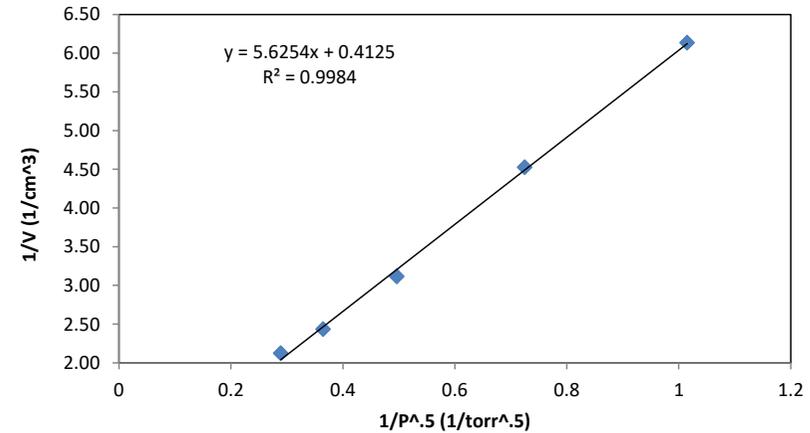
Es decir, en el primer caso obtendríamos un mejor ajuste de $1/V$ frente a $1/P$ y en el segundo el mejor ajuste resultaría de $1/V$ frente a $1/P^{1/2}$. Realizaremos ambos ajustes y comprobaremos su calidad por el coeficiente de regresión:

P(torr)	V(cm ³)	1/P (torr ⁻¹)	1/P ^{1/2} (torr ^{-1/2})	1/V (cm ⁻³)
0.97	0.163	1.0309	1.0153	6.1350
1.9	0.221	0.5263	0.7255	4.5249
4.05	0.321	0.2469	0.4969	3.1153
7.5	0.411	0.1333	0.3651	2.4331
11.95	0.471	0.0837	0.2893	2.1231

Sin disociación



Con disociación



Los datos experimentales se ajustan mejor a una adsorción disociativa. Comparando el ajuste con la ecuación correspondiente podemos obtener los parámetros de la isoterma:

$$\left. \begin{aligned}
 0.41225 \text{ cm}^{-3} &= \frac{1}{V_{\text{mon}}} \\
 5.6251 \text{ torr}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3} &= \frac{1}{K^{1/2} V_{\text{mon}}}
 \end{aligned} \right\}
 \begin{aligned}
 V_{\text{mon}} &= 2.4239 \text{ cm}^3 \\
 K &= 5.379 \cdot 10^{-3} \text{ torr}^{-1}
 \end{aligned}$$

4.8.- Los datos siguientes muestran las presiones de CO₂, en equilibrio con una muestra de carbón vegetal, necesarias para que el volumen de gas adsorbido (corregido a 1 atm y 0 °C) sea 10.0 cm³. Calcule la entalpía de adsorción para este recubrimiento parcial.

T/K	200	210	220	230	240	250
P/Torr	30.0	37.1	45.2	54.0	63.5	73.9

Tenemos un proceso de adsorción que puede venir representado por el equilibrio:



En general, la constante de equilibrio viene relacionada con la entalpía normal del proceso a través de la ecuación de van 't Hoff:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right) = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (2)$$

Si se cumple la isoterma de Langmuir podemos relacionar la entalpía de adsorción con la variación de la presión necesaria para alcanzar cierto grado de recubrimiento con la temperatura:

$$KP = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (3)$$

Tomando logaritmos neperianos y haciendo después la derivada respecto a T, manteniendo θ constante:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_{\theta} + \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{\theta} = 0 \quad (4)$$

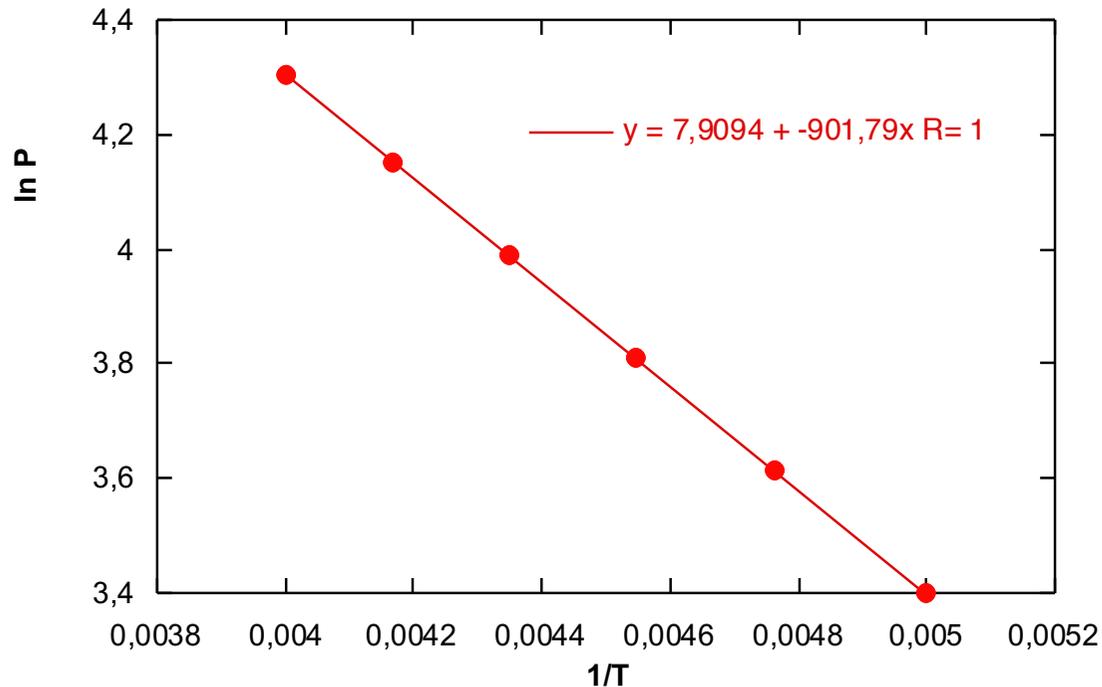
por lo que, sustituyendo en la ecuación (2), nos queda:

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{\theta} = -\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_{\theta} = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}^0}{RT^2} \quad (5)$$

Donde ΔH_{ads} es la entalpía isostérica (a θ constante) de adsorción. El tratamiento de los datos (P frente a T) es más sencillo si transformamos esta expresión recordando que $d(1/T) = -dT/T^2$. De esta forma la ecuación (5) queda

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial 1/T}\right)_{\theta} = \frac{\Delta H_{\text{ads}}^0}{R} \quad (6)$$

Es decir, que la pendiente de una representación del logaritmo neperiano de la presión frente a $1/T$ nos dará el valor de la entalpía isostérica dividido por la constante R ($8.31451 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$). Haciendo dicha representación y ajustando por mínimos cuadrados se obtiene la línea recta que aparece en la siguiente figura:



Así pues, del ajuste por mínimos cuadrados, la derivada del Ln P frente a 1/T (pendiente de la recta) es de -901.79 (en Kelvin):

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial 1/T} \right)_\theta = \frac{\Delta H_{\text{ads}}^0}{R} = -901.79 \quad \text{K}$$

Y la entalpía queda:

$$\Delta H_{\text{ads}}^0 = -901.79(\text{K}) \cdot 8.31451(\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) = -7498(\text{Jmol}^{-1}) \cong -7.5(\text{KJmol}^{-1})$$

4.9.- Los datos siguientes corresponden a la adsorción de nitrógeno sobre rutilo (TiO₂) a 75 K. Compruebe si la isoterma de BET describe correctamente la adsorción de este sistema en el rango de presiones utilizado, y determine los parámetros V_{mon} y c de dicha isoterma.

P/Torr	1.20	14.0	45.8	87.5	127.7	164.4	204.7
V/mm ³	601	720	822	935	1046	1146	1254

A 75 K la presión de vapor P^* del nitrógeno es 570 torr. Los volúmenes de nitrógeno adsorbido han sido corregidos a 1 atm y 0 °C y hacen referencia a 1.0 g de sustrato. Estime el área superficial de la muestra sabiendo que el área molecular del nitrógeno es 0.162 nm².

Isoterma BET:
$$\frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{cX}{(1-x)(1-x+cX)}$$
 Donde $x=P/P^*$

Forma linealizada:

$$\frac{V_{\text{mon}}}{V} = \frac{(1-x)(1-x+cX)}{cX}$$

$$\frac{xV_{\text{mon}}}{(1-x)V} = \frac{(1-x+cX)}{c}$$

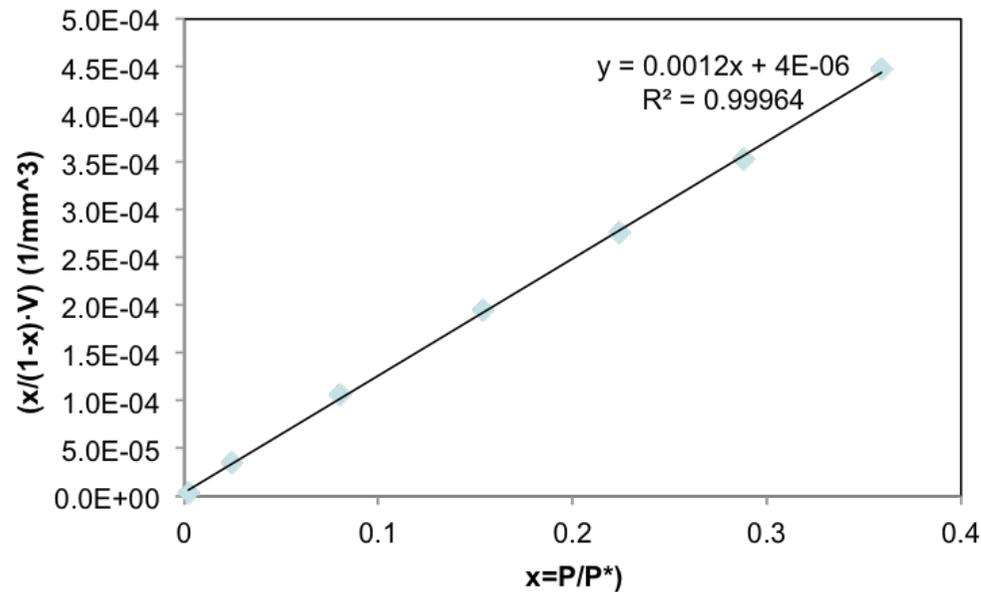
$$\frac{x}{(1-x)V} = \frac{(1-x+cX)}{c \cdot V_{\text{mon}}}$$

$$\frac{x}{(1-x)V} = \frac{1}{c \cdot V_{\text{mon}}} + \frac{(c-1)}{c \cdot V_{\text{mon}}} x$$

Es decir, representando $x/(1-x) \cdot V$ frente a x deberíamos obtener una línea recta y de la pendiente y la ordenada en el origen determinar c y V_{mon}

Con los datos experimentales podemos construir una tabla donde aparezcan los datos a ajustar

P(torr)	V(mm³)	x · 10³	[x/(1-x) · V] · 10⁴ (mm⁻³)
1.2	601	2.11	0.035
14.0	720	24.6	0.350
45.8	822	80.4	1.06
87.5	935	154	1.95
127.7	1046	224	2.76
164.4	1146	288	3.53
204.7	1254	359	4.47



El ajuste por mínimos cuadrados da:

$$\frac{x}{(1-x)V} = 3.981 \cdot 10^{-6} + 1.226 \cdot 10^{-3} x \quad R = 0.9998$$

La calidad del ajuste indica que la isoterma BET representa bien el proceso de adsorción estudiado. Comparando el ajuste con la forma linealizada de la isoterma llegamos a:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{c \cdot V_{\text{mon}}} &= 3.981 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 \\ \frac{c-1}{c \cdot V_{\text{mon}}} &= 1.226 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} c &= 310 \\ V_{\text{mon}} &= 810.5 \text{ mm}^3 \end{aligned}$$

La superficie del adsorbente puede obtenerse sabiendo el número de moléculas de adsorbato necesarias para recubrir la monocapa y el área de cada molécula (σ):

$$S = \sigma \cdot N_{\text{mon}}$$

N_{mon} se puede obtener a partir del volumen V_{mon} , teniendo en cuenta que este volumen se expresa en condiciones normales (273.15 K y 1 atm)

$$\begin{aligned} N_{\text{mon}} &= N_A \cdot n_{\text{mon}} = N_A \cdot \frac{PV_{\text{mon}}}{RT} = \\ &= 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \frac{1 \text{ atm} \cdot 810.5 \cdot 10^{-6} \text{ L}}{0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 273.15 \text{ K}} = 2.18 \cdot 10^{19} \end{aligned}$$

Quedando:

$$S = \sigma \cdot N_{\text{mon}} = 0.16 \cdot 10^{-18} \cdot 2.18 \cdot 10^{19} = 3.49 \text{ m}^2$$

4.10. Se ha determinado la curva electrocapilar de un electrodo de Hg en una disolución de NaF 0.01M a 25 °C en función del potencial aplicado.

a) Ajustar los datos experimentales a un modelo de doble capa rígida.

b) Usando dicho modelo obtener la carga y capacidades superficiales a los distintos potenciales aplicados.

c) Calcular la posición del plano de Helmholtz dentro de dicho modelo.

d) Comparar los resultados obtenidos con las predicciones del modelo de Gouy-Chapman, en la aproximación de campo débil.

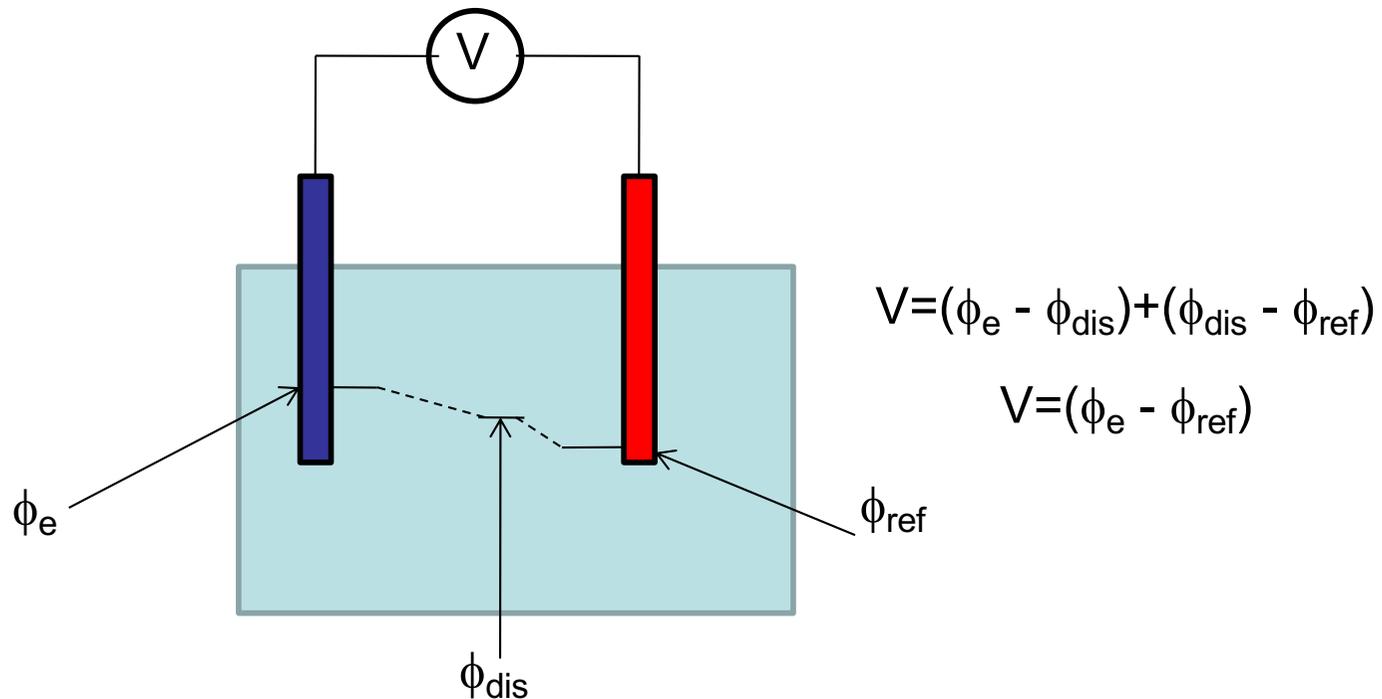
Datos $\epsilon(\text{Agua, } 25^\circ \text{C})=78.5\epsilon_0$ $\epsilon_0=8.8541878 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$

V(Volts)	γ (N/m)
-0.1	0.376
-0.2	0.397
-0.3	0.41
-0.4	0.418
-0.5	0.422
-0.6	0.422
-0.7	0.419
-0.8	0.414
-0.9	0.405
-1.0	0.395

a) El modelo de doble capa rígida predice un variación parabólica de la tensión superficial frente al potencial del electrodo.

$$\gamma = \gamma^{\max} - \frac{\varepsilon}{2d} \phi_e^2$$

En esta ecuación el máximo de la tensión superficial aparece a un potencial de electrodo nulo. El potencial V que aparece en la tabla incorpora otras contribuciones (como el potencial del contraelectrodo).



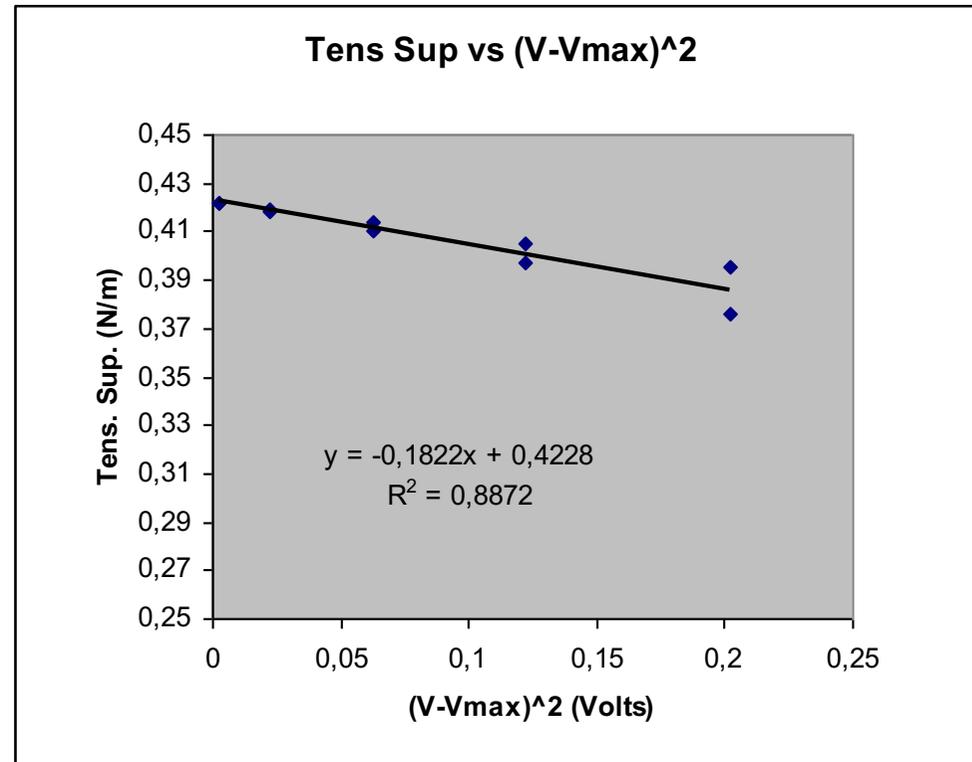
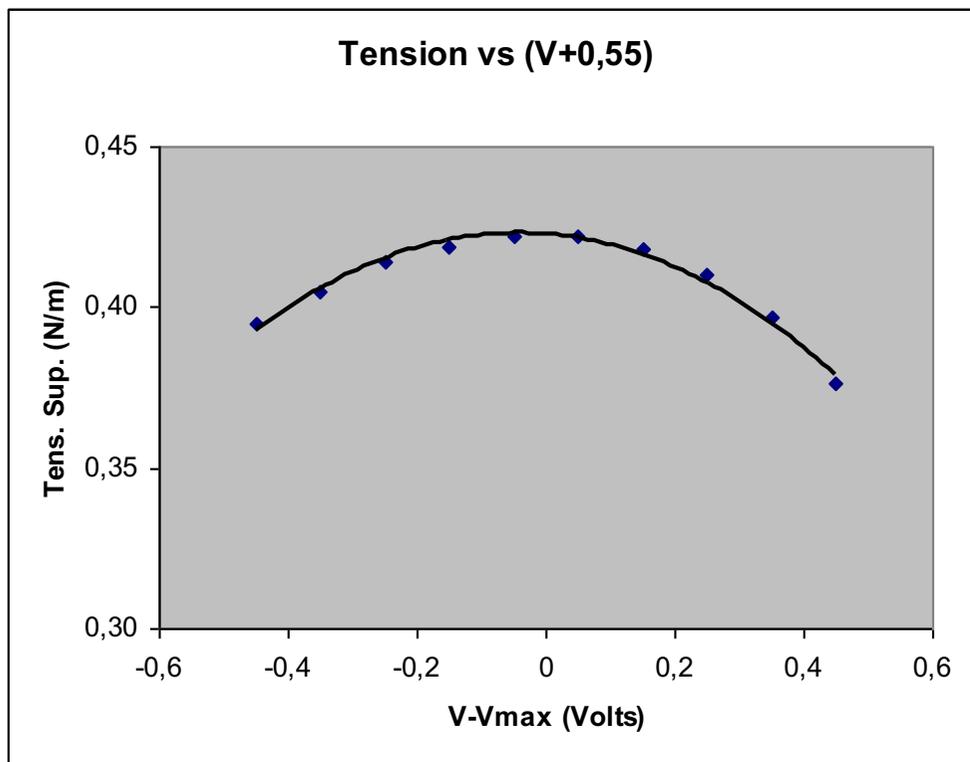
En el máximo electrocapilar la carga sobre el electrodo de trabajo es cero y por lo tanto también su potencial. El potencial de referencia es constante.

$$V^{\max} = (\phi_e - \phi_{ref}) = -\phi_{ref}$$

Por lo tanto, la relación entre el potencial total y el del electrodo será:

$$V = (\phi_e - \phi_{ref}) = \phi_e + V^{\max} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\phi_e = V - V^{\max}}$$

Así pues no podemos hacer directamente el ajuste γ vs V^2 , sino γ vs $(V-V_{\max})^2$. A partir de los datos de la tabla podemos ver que el máximo de la tensión superficial se encuentra simétricamente localizado entre -0.5 y -0.6 Volts, por lo que $V_{\max} = -0.55$ Volts.



El resultado del ajuste es: $\gamma = 0.4228 - 0.1822(V - V_{\max})^2$ $R = 0.942$ (1)

Lo que implica que $\gamma^{\max} = 0.423$ N/m y $\frac{\epsilon}{2d} = 0.1822$ N/mV²

El hecho de que en la representación gráfica aparezcan los puntos desdoblados implica que las dos ramas de la parábola no son exactamente simétricas.

b) A partir de esta ecuación electrocapilar podemos obtener la densidad de carga superficial y la capacidad superficial, completando así la tabla original:

$$\sigma = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial V}\right) = -[-2 \cdot 0.1822(V - V_{\max})] = 0.3644(V - V_{\max}) \quad (2)$$

$$C = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right) = 0.3644 \quad (3)$$

V(Volts)	γ exp. (N/m)	γ (N/m) (ec 1)	σ(C/m²) (ec 2)	C(F/m²) (ec 3)
-0.1	0.376	0.3859	0.1640	0.3644
-0.2	0.397	0.4005	0.1275	0.3644
-0.3	0.41	0.4114	0.0911	0.3644
-0.4	0.418	0.4187	0.0547	0.3644
-0.5	0.422	0.4223	0.0182	0.3644
-0.6	0.422	0.4223	-0.0182	0.3644
-0.7	0.419	0.4187	-0.0547	0.3644
-0.8	0.414	0.4114	-0.0911	0.3644
-0.9	0.405	0.4005	-0.1275	0.3644
-1.0	0.395	0.3859	-0.1640	0.3644

c) Teniendo en cuenta que:

$$\frac{\varepsilon}{2d} = 0.1822 \quad \text{Nm}^{-1}\text{V}^{-2}$$

$$d = \frac{\varepsilon(\text{C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2})}{2 \cdot 0.1822(\text{Nm}^{-1}\text{V}^{-2})} = 1.9 \cdot 10^{-9} \text{m} = 1.9 \text{ nm} \quad (\text{recordar que el } V=J/C=\text{Nm}/C)$$

d) En el modelo de doble capa difusa, dentro del límite de campo débil, la curva electrocapilar viene dada por:

$$\gamma = \gamma^{\max} - \frac{\varepsilon}{2x_D} \phi_e^2$$

En este caso el espesor de la doble capa se puede calcular a partir de la fuerza iónica resultando:

$$x_D = \left(\frac{\varepsilon RT}{2F^2 I} \right)^{1/2} = 3.04 \cdot 10^{-9} \text{m} = 3.04 \text{ nm}$$

Así, tomando el valor del máximo calculado con anterioridad, la curva electrocapilar, la densidad de carga y la capacidad superficial serían:

$$\gamma(\text{N/m}) = 0.4228 - 0.1143\phi_e^2(\text{Volts}) = 0.4228 - 0.1143(V - V_{\max})^2(\text{Volts}) \quad (4)$$

$$\sigma(\text{C}\cdot\text{m}^{-2}) = -\left(\frac{\partial\gamma}{\partial V}\right) = -[-2 \cdot 0.1143\phi_e] = 0.2286(V - V_{\max}) \quad (5)$$

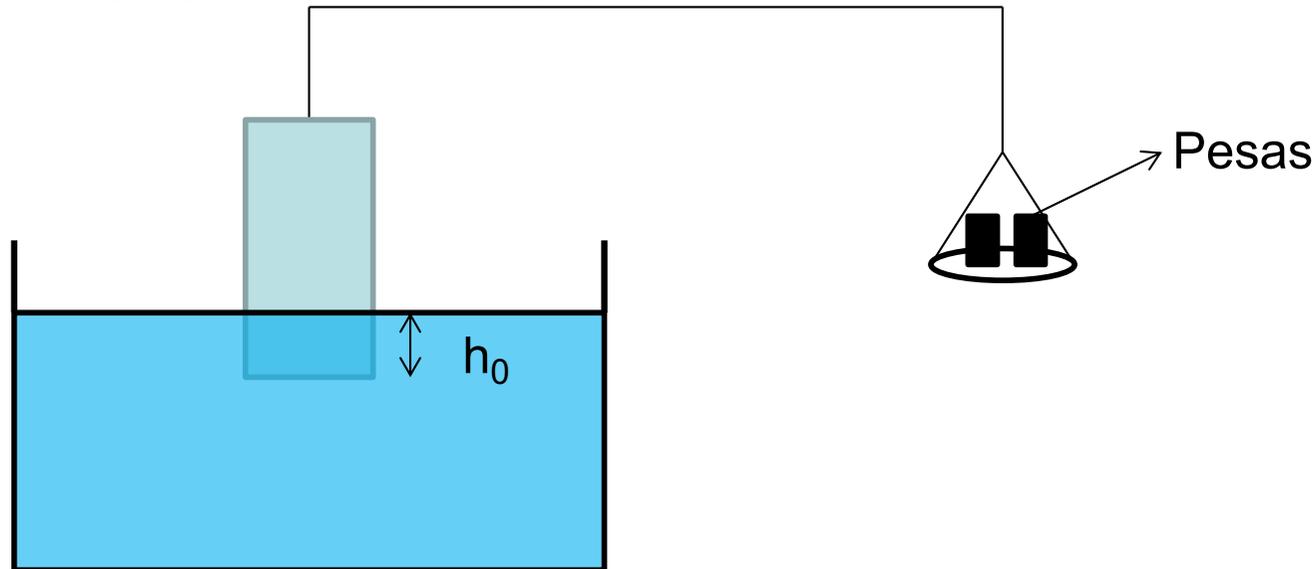
$$C(\text{F}\cdot\text{m}^{-2}) = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right) = 0.2286 \quad (6)$$

Podemos por lo tanto completar la tabla anterior con las tensiones superficiales, cargas y capacidades obtenidas con el modelo de doble capa difusa:

V(Volts)	γ exp. (N/m)	γ (N/m) (ec 1)	σ (C/m ²) (ec 2)	C(F/m ²) (ec 3)	γ (N/m) (ec 4)	σ (C/m ²) (ec 5)	C(F/m ²) (ec 6)
-0.1	0.376	0.3859	0.1640	0.3644	0.3997	0.1029	0.2286
-0.2	0.397	0.4005	0.1275	0.3644	0.4088	0.0800	0.2286
-0.3	0.41	0.4114	0.0911	0.3644	0.4157	0.0572	0.2286
-0.4	0.418	0.4187	0.0547	0.3644	0.4202	0.0343	0.2286
-0.5	0.422	0.4223	0.0182	0.3644	0.4225	0.0114	0.2286
-0.6	0.422	0.4223	-0.0182	0.3644	0.4225	-0.0114	0.2286
-0.7	0.419	0.4187	-0.0547	0.3644	0.4202	-0.0343	0.2286
-0.8	0.414	0.4114	-0.0911	0.3644	0.4157	-0.0572	0.2286
-0.9	0.405	0.4005	-0.1275	0.3644	0.4088	-0.0800	0.2286
-1.0	0.395	0.3859	-0.1640	0.3644	0.3997	-0.1029	0.2286

Puede sorprender que el modelo de doble capa rígida proporcione valores mejores para la tensión superficial pero debemos recordar que con este modelo hemos ajustado el valor de d para reproducir los valores experimentales mientras que en el modelo de doble capa difusa no hay parámetros ajustables y por tanto tiene más capacidad predictiva.

4.11. -En un aparato de Wilhelmy se utiliza un vidrio cubreobjetos de microscopio de 2.100 cm de perímetro. Una muestra de 10.00 mL de agua se coloca en el recipiente y se equilibra el brazo. El agua se retira y se reemplaza con muestras de 10.00 mL de 5.00, 10.00 y 20.00 % (porcentaje en masa) de acetona en el mismo recipiente. Para restablecer el equilibrio del brazo en cada caso, deben retirarse las masas siguientes: 35.27, 49.40 y 66.11 mg, respectivamente. Calcúlese la tensión superficial de cada solución si la tensión superficial del agua es $71.97 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$. Suponga que el líquido moja completamente y el ángulo de contacto es cero. Además, puede despreciarse el efecto de las diferencias de densidad.



En el vacío el peso de las pesas ($m \cdot g$) debe igualar el peso del vidrio (P)

$$m \cdot g = P$$

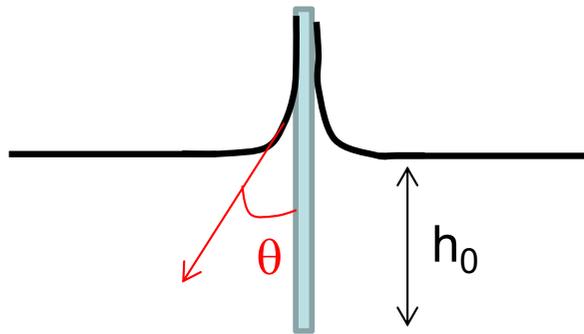
Si el vidrio se sumerge en un fluido, el peso de las pesas debe igualar a la resultante del peso menos el empuje

$$m \cdot g = P - E$$

$$E = \rho \cdot V \cdot g$$

El empuje es igual al peso del fluido desplazado

Si el vidrio no está completamente sumergido, sino sólo hasta una determinada altura h_0 , entonces, además del peso y el empuje hay que tener en cuenta la fuerza debida a la tensión superficial. Efectivamente, el líquido moja el vidrio y para reducir la superficie de la interfase actúa como una fuerza que tira hacia abajo del vidrio. Si lo vemos de perfil:



$$m \cdot g = P - E(h_0) + \gamma \cdot \ell \cdot \cos \theta$$

ℓ es el perímetro del vidrio y θ es ángulo de contacto. Si consideramos que el líquido moja completamente entonces $\cos \theta \sim 1$. Así, cuando el líquido se sumerge en agua pura tendríamos una relación entre el peso de las pesas y la tensión superficial del agua pura (γ^0):

$$m \cdot g = P - E(h_0) + \gamma^0 \cdot \ell$$

Cuando cambiamos el agua por mezclas acetona/agua la tensión superficial cambia y por tanto cambiará las pesas necesarias para equilibrar la balanza:

$$m' \cdot g = P - E'(h_0) + \gamma' \cdot \ell$$

Si sumergimos siempre por igual el vidrio (h_0) y despreciamos los cambios en la densidad, entonces podemos suponer que el empuje es igual. Restando las dos ecuaciones anteriores quedaría

$$(m - m') \cdot g = (\gamma^0 - \gamma') \cdot \ell$$

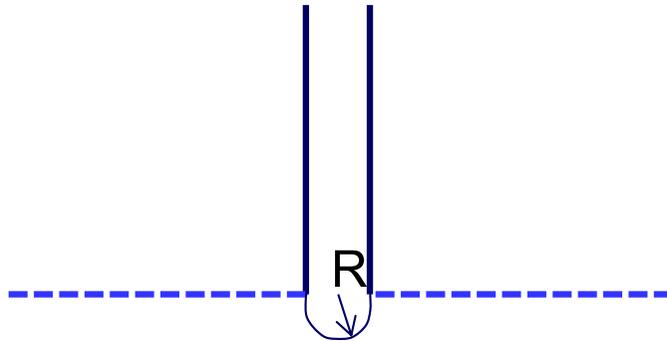
Despejando de esta ecuación la tensión superficial de las mezclas agua/acetona:

$$\gamma = \gamma^0 - \frac{(m - m') \cdot g}{\ell}$$

Sustituyendo los datos del problema podemos comprobar cómo la acetona produce una disminución de la tensión superficial. Se trata de un compuesto de tipo II:

% acetona	$(m - m') \cdot 10^6$ (kg)	$\gamma \cdot 10^3$ (N·m⁻¹)
5	35.27	55.5
10	49.40	48.9
20	66.11	41.1

4.12.- Considérese un tubo capilar de radio 0.0500 cm que justo se introduce un poco en un líquido con una tensión superficial de 0.0720 N m⁻¹. ¿Qué exceso de presión se requiere para formar una burbuja con un radio igual al del capilar? Supóngase que la profundidad de inmersión es despreciable.



La ecuación de Young-Laplace nos indica la diferencia de presión entre el interior y el exterior de la burbuja

$$\Delta P = P_{\text{in}} - P_{\text{ex}} = \frac{2 \cdot \gamma}{r}$$

El radio de la burbuja r coincide con el del capilar $r=R=5 \cdot 10^{-4}$ m.

$$\Delta P = \frac{2 \cdot 0.072 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}}{5 \cdot 10^{-4} \text{ m}} = 288 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} = 288 \text{ Pa}$$

4.13.- Se midieron las tensiones superficiales de una serie de disoluciones acuosas de un surfactante a 20 ° C y se obtuvieron los siguientes resultados:

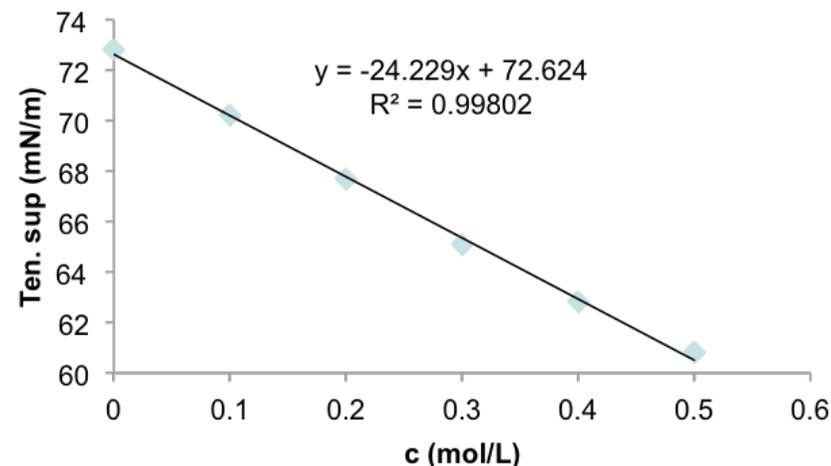
[Surfactante]/(mol L ⁻¹)	0	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
γ /(mN m ⁻¹)	72.8	70.2	67.7	65.1	62.8	60.8

Calcular la concentración superficial de exceso y el área ocupada por molécula

La concentración superficial de exceso viene dada por la Isoterma de adsorción de Gibbs, que para una disolución ideal queda:

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{C_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_2} \right)_T$$

Para calcular la derivada de la tensión superficial con la concentración podemos usar los datos de la tabla. Para obtener más fácilmente la derivada, haremos un ajuste de la tensión superficial vs la concentración, que en este caso muestra una dependencia lineal (ver gráfica)



$$\gamma(\text{mN/m}) = 72.624 - 24.229 \cdot C_2(\text{mol/L})$$

De donde la derivada queda:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_2} \right)_T = -24.229 \left(\frac{\text{mN} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{m}} \right) = -24.229 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\text{N} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{m}} \right)$$

Y la concentración superficial de exceso será:

$$\Gamma_{2(1)}(\text{mol/m}^2) = -\frac{C_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_2} \right)_T = -\frac{C_2(\text{mol/L})}{8.3145(\text{J/mol} \cdot \text{K}) \cdot 293.15(\text{K})} \cdot (-24.229 \cdot 10^{-3}(\text{N} \cdot \text{L}/\text{mol} \cdot \text{m}))$$

$$\Gamma_{2(1)}(\text{mol/m}^2) = 9.94 \cdot 10^{-6} C_2(\text{mol/L})$$

Para un surfactante podemos considerar que todas las moléculas se acumulan en la interfase:

$$\Gamma_{2(1)} = \frac{n_2^\sigma}{A} \approx \frac{n_2}{A} = \frac{N_2}{N_A \cdot A}$$

Así, el área ocupada por molécula será

$$A_S = \frac{A}{N_2} = \frac{1}{N_A \cdot \Gamma_{2(1)}}$$

Con estas ecuaciones podemos ahora completar la siguiente tabla

C(mol/L)	γ(mN/m)	$\Gamma_{2(1)} \cdot 10^6$ (mol/m²)	A_s (Å²)
0	72.8	0	---
0.1	70.2	0.991	167.7
0.2	67.7	1.988	83.5
0.3	65.1	2.982	55.7
0.4	62.8	3.976	41.8
0.5	60.8	4.970	33.4

4.14.- A 21 ° C, las tensiones superficiales de algunas disoluciones acuosas de $C_6H_5CH_2CH_2COOH$, en función de la molalidad de soluto son:

$m/(mmol \cdot kg^{-1})$	11.66	15.66	19.99	27.40	40.8
$\gamma/(mN \cdot m^{-1})$	61.3	59.2	56.1	52.5	47.2

Calcule $\Gamma_{2(1)}$ para una disolución con 20 mmoles de soluto por kilogramo de agua.

La isoterma de adsorción de Gibbs para un sistema de dos componentes en función del potencial químico es:

$$d\gamma = -\Gamma_{2(1)} d\mu_2$$

Para una disolución real, el potencial químico es función de la actividad

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \cdot \ln a_2$$

Esta actividad puede escribirse en función de diferentes escalas de concentración, por ejemplo usando la molalidad (la cual puede ser conveniente en algún caso ya que no cambia con la temperatura)

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \cdot \ln \left(\gamma_2 \frac{m_2}{m^0} \right)$$

Donde γ_2 es el coeficiente de actividad (no confundir con la tensión superficial) y m^0 es la concentración del estado estándar elegido (1 molal)

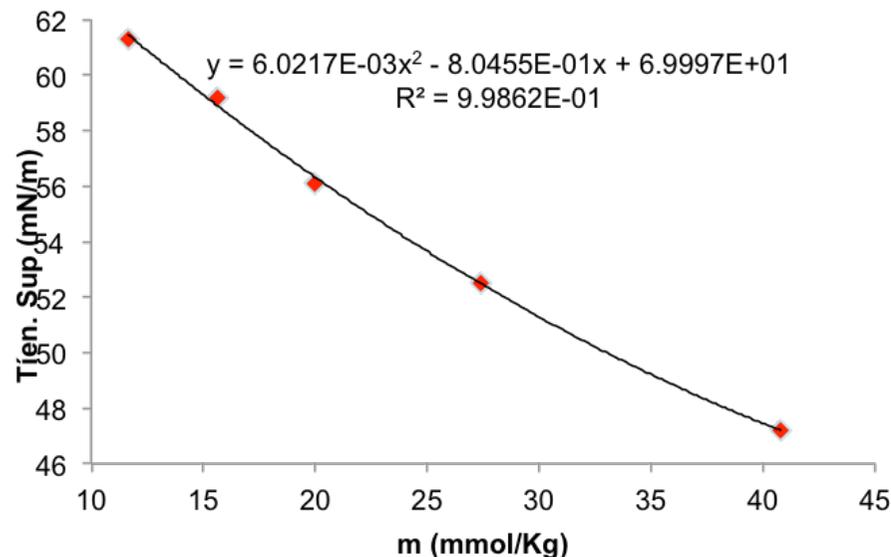
Si suponemos comportamiento ideal, entonces el coeficiente de actividad es la unidad y la variación del potencial químico quedaría

$$d\mu_2 = RT \cdot d\ln\left(\frac{m_2}{m^0}\right)$$

Con lo que la isoterma de Gibbs sería:

$$d\gamma = -\Gamma_{2(1)} RT \cdot d\ln\left(\frac{m_2}{m^0}\right) \quad \Rightarrow \quad \Gamma_{2(1)} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln \frac{m_2}{m^0}} \right)_T = -\frac{m_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial m_2} \right)_T$$

Si representamos la tensión superficial frente a m_2 vemos que en este caso no se ajusta a una línea recta sino a una curva de tipo parabólica:



El resultado del ajuste es:

$$\gamma(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}) = 69.997 - 0.80455\cdot m_2(\text{mmol}\cdot\text{Kg}^{-1}) + 6.0217\cdot 10^{-3}\cdot (m_2(\text{mmol}\cdot\text{Kg}^{-1}))^2$$

Con lo que la derivada, necesaria para el cálculo de la concentración superficial de exceso es:

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial m_2}\right)_T (\text{mN}\cdot\text{Kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{mmol}^{-1}) = -0.80455 + 12.0434\cdot 10^{-3}\cdot m_2(\text{mmol}\cdot\text{Kg}^{-1})$$

Para una disolución $m_2=20$ mmol/Kg, la derivada vale:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\gamma}{\partial m_2}\right)_T &= -0.80455 + 12.0434\cdot 10^{-3}\cdot 20 = -0.56368 \frac{\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}}{\text{mmol}\cdot\text{Kg}^{-1}} = \\ &= -5.637\cdot 10^{-4} \frac{\text{N}\cdot\text{m}^{-1}}{\text{mmol}\cdot\text{Kg}^{-1}} \end{aligned}$$

Y la concentración superficial de exceso es:

$$\begin{aligned} \Gamma_{2(1)} &= -\frac{m_2}{RT} \left(\frac{\partial\gamma}{\partial m_2}\right)_T = -\frac{20\text{mmol}\cdot\text{Kg}^{-1}}{8.3145\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot 294.15\text{K}} \cdot \left(-5.637\cdot 10^{-4} \frac{\text{N}\cdot\text{m}^{-1}}{\text{mmol}\cdot\text{Kg}^{-1}}\right) \\ &= 4.610\cdot 10^{-6} \text{mol}\cdot\text{m}^{-2} \end{aligned}$$

4.15.- Para disoluciones acuosas de un determinado soluto orgánico, la tensión superficial (en unidades del SI) es función de la concentración molar (C) de soluto de acuerdo con la expresión:

$$\gamma = \gamma^* - a \ln(1 + bC)$$

determina el valor de a (en unidades del SI) sabiendo que a 298 K, para concentraciones altas de soluto, el área ocupada por molécula es de 32 Å².

La concentración superficial de exceso viene dada por la isoterma de adsorción de Gibbs, que para una disolución ideal queda:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C} \right)_T$$

Como en el problema anterior sabemos la dependencia funcional de la tensión superficial con la concentración:

$$\gamma = \gamma^* - a \cdot \ln(1 + bC)$$

De tal forma que la derivada de la tensión superficial frente a la concentración es:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial C} \right)_T = -\frac{a \cdot b}{1 + b \cdot C}$$

Sustituyendo en la isoterma de Gibbs nos queda que la concentración superficial de exceso será

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C} \right)_T = \frac{a \cdot b \cdot C}{RT(1 + b \cdot C)}$$

Para concentraciones altas de soluto podremos suponer que $b \cdot C \gg 1$, con lo que la expresión anterior se puede simplificar:

$$\Gamma = \frac{a \cdot b \cdot C}{RT(1 + b \cdot C)} \approx \frac{a \cdot b \cdot C}{RT \cdot b \cdot C} = \frac{a}{RT}$$

A partir de esta expresión podemos obtener el área ocupada por molécula:

$$A_s = \frac{1}{\Gamma \cdot N_A} = \frac{1}{\frac{a}{RT} \cdot N_A} = \frac{RT}{a \cdot N_A} = \frac{kT}{a}$$

Sabiendo que A_s vale $32 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ podemos obtener el valor de a :

$$32 \cdot 10^{-20} = \frac{1.3806 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{a} \quad \Rightarrow \quad a = 0.0129 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} = 12.9 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$$

4.16.- La adsorción del cloruro de etilo sobre una muestra de carbón vegetal a 0°C y diferentes presiones proporciona los siguientes datos:

P/Torr	20	50	100	200	300
x/gramos adsorbidos	3.0	3.8	4.3	4.7	4.8

Utilizando la isoterma de Langmuir determine la fracción de superficie cubierta a cada presión. Si el área de la molécula de cloruro de etilo se estima en 0.260 nm², ¿cual es el área superficial del carbón vegetal de esta muestra?

La isoterma de Langmuir relaciona el grado de recubrimiento de la superficie con la presión de adsorbato en equilibrio. Este grado de recubrimiento puede expresarse en función de la masa de adsorbato:

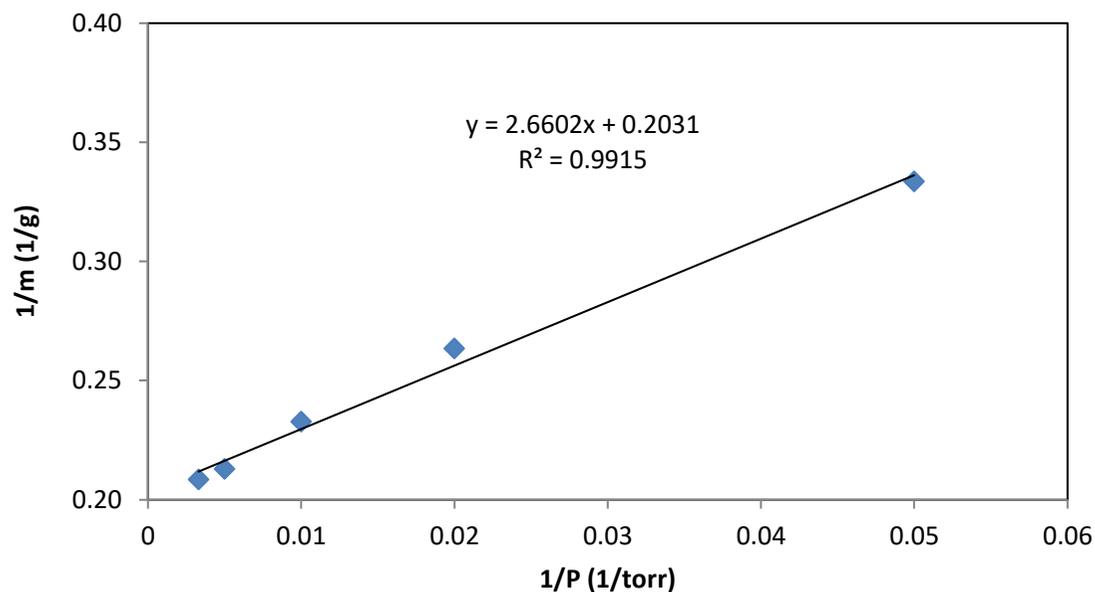
$$\theta = \frac{m}{m_{\text{mon}}} = \frac{KP}{1 + KP}$$

Esta expresión puede linealizarse fácilmente:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_{\text{mon}}} \cdot \frac{1}{K P} + \frac{1}{m_{\text{mon}}}$$

Por tanto una representación de $1/m$ frente a $1/P$ debe dar una línea recta de donde obtener K y m_{mon}

P(torr)	m(g)	1/P (torr⁻¹)	1/m (g⁻¹)
20	3.0	0.05	0.3333
50	3.8	0.02	0.2632
100	4.3	0.01	0.2326
200	4.7	0.0050	0.2128
300	4.8	0.0033	0.2083



Comparando la ordenada en el origen y la pendiente con la ecuación de Langmuir linealizada:

$$\left. \begin{aligned} 0.203 \text{ g}^{-1} &= \frac{1}{m_{\text{mon}}} \\ 2.660 \text{ torr} \cdot \text{g}^{-1} &= \frac{1}{K \cdot m_{\text{mon}}} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} m_{\text{mon}} &= 4.926 \text{ g} \\ K &= 0.076 \text{ torr}^{-1} \end{aligned}$$

La superficie del adsorbente puede obtenerse sabiendo el número de moléculas de adsorbato necesarias para recubrir la monocapa y el área de cada molécula (σ):

$$S = \sigma \cdot N_{\text{mon}} = \sigma \cdot N_A \frac{m_{\text{mon}}}{M} = 0.26 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \frac{4.926 \text{ g}}{64.515 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.20 \cdot 10^4 \text{ m}^2$$

El grado de recubrimiento a cada presión se puede determinar a partir del cociente

$$\theta = \frac{m}{m_{\text{mon}}}$$

Con lo que podemos completar la tabla:

P(torr)	m(g)	θ
20	3.0	0.61
50	3.8	0.77
100	4.3	0.87
200	4.7	0.95
300	4.8	0.97

4.17.- Para el nitrógeno adsorbido sobre una muestra de carbón activo a -77 °C, los volúmenes adsorbidos (corregidos a 0 °C y 1 atm) por gramo de carbón activo son, frente a la presión de N₂

P/atm	3.5	10.0	16.7	25.7	33.5	39.2
V/cm ³	101	136	153	162	165	166

Compruebe qué isoterma, Langmuir, Freundlich o Temkin, describe mejor la adsorción de este sistema y calcule los parámetros de la isoterma en cada caso.

Isoterma Langmuir:

$$\theta = \frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{KP}{1+KP}$$

Forma linealizada:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{\text{mon}}} \cdot \frac{1}{K P} + \frac{1}{V_{\text{mon}}}$$

El ajuste por mínimos cuadrados proporciona:

$$\frac{1}{V} = 5.655 \cdot 10^{-3} + 1.503 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{1}{P} \dots R = 0.998$$

De donde podemos obtener:

$$\left. \begin{aligned} 5.665 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-3} &= \frac{1}{V_{\text{mon}}} \\ 1.503 \cdot 10^{-2} \text{ atm} \cdot \text{cm}^{-3} &= \frac{1}{K V_{\text{mon}}} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} V_{\text{mon}} &= 176.8 \text{ cm}^3 \\ K &= 0.376 \text{ atm}^{-1} \end{aligned}$$

Isoterma Freundlich:

$$\theta = \frac{V}{V_{\text{mon}}} = K \cdot \left(\frac{P}{P^0} \right)^{1/n}$$

Donde P^0 es la presión estándar (1 atm)

Forma linealizada:

$$V = K \cdot V_{\text{mon}} \cdot \left(\frac{P}{P^0} \right)^{1/n}$$

$$\ln V = \ln(K \cdot V_{\text{mon}}) + \frac{1}{n} \cdot \ln \frac{P}{P^0}$$

El ajuste por mínimos cuadrados de $\ln V$ frente a $\ln P$ proporciona:

$$\ln V = 4.396 + 0.208 \cdot \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) \dots R = 0.977$$

De donde podemos obtener:

$$0.208 = \frac{1}{n}$$

$$4.396 = \ln(K \cdot V_{\text{mon}})$$

$$n = 4.82$$

$$K \cdot V_{\text{mon}} = 81.2 \text{ cm}^3$$

Isoterma Temkin:

$$\theta = \frac{V}{V_{\text{mon}}} = A \cdot \ln(B \cdot P)$$

Forma linealizada:

$$V = V_{\text{mon}} \cdot A \cdot \ln(B \cdot P)$$

$$V = A \cdot V_{\text{mon}} \cdot \ln B + A \cdot V_{\text{mon}} \cdot \ln P$$

El ajuste por mínimos cuadrados de V frente a lnP proporciona:

$$V = 70.215 + 27.487 \cdot \ln P \dots R = 0.988$$

De donde podemos obtener:

$$A \cdot V_{\text{mon}} = 27.487 \text{ cm}^3$$

$$A \cdot V_{\text{mon}} \cdot \ln B = 70.215$$

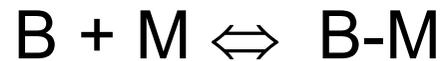
$$B = 12.865 \text{ atm}^{-1}$$

4.18.- Utilice el modelo de Langmuir para deducir las expresiones de las fracciones de superficie cubiertas θ_A y θ_B durante la adsorción de dos gases A y B. Asuma que las moléculas de A y de B compiten por las mismas posiciones de adsorción y se adsorben sin disociarse.

Adsorción Competitiva



$$K_A = \frac{\theta_A}{P_A(1 - \theta_A - \theta_B)} \quad (1)$$



$$K_B = \frac{\theta_B}{P_B(1 - \theta_A - \theta_B)} \quad (2)$$

Para despejar las fracciones de recubrimiento utilizamos la ec (1) y el resultado de dividir (2) entre (1):

$$K_A = \frac{\theta_A}{P_A(1 - \theta_A - \theta_B)} \quad (1)$$

$$\frac{K_B P_B}{K_A P_A} = \frac{\theta_B}{\theta_A} \quad (3)$$

Si despejamos θ_B de (3) y sustituimos en (1):

$$K_A = \frac{\theta_A}{P_A \left(1 - \theta_A - \frac{K_B P_B}{K_A P_A} \theta_A \right)}$$

$$K_A P_A \left(1 - \theta_A - \frac{K_B P_B}{K_A P_A} \theta_A \right) = \theta_A$$

$$K_A P_A - K_A P_A \theta_A - K_B P_B \theta_A = \theta_A$$

$$K_A P_A = \theta_A + K_A P_A \theta_A + K_B P_B \theta_A$$

$$\theta_A (1 + K_A P_A + K_B P_B) = K_A P_A$$

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)} \quad (4)$$

Si sustituimos (4) en (3)

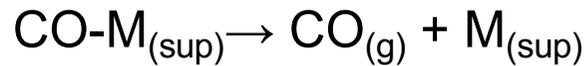
$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{K_A P_A} \theta_A$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{K_A P_A} \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

4.19.- Para el CO adsorbido no disociativamente sobre el plano (111) del Iridio metálico, $A_{\text{des}} = 2.4 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ y $E_{\text{a,des}} = 151 \text{ kJ/mol}$. Calcule el tiempo de vida media del CO quimiadsorbido sobre Ir(111) a 300 K. ¿Cuál sería su valor si $E_{\text{a,des}} = 15.1 \text{ kJ/mol}$?

El proceso de desorción será:



Si es un proceso elemental, la velocidad se escribirá:

$$v_{\text{des}} = k_{\text{des}} \cdot N\theta$$

Se trata de una cinética de primer orden por lo que el tiempo de vida media de la especie adsorbida será:

$$\tau = \frac{\ln 2}{k_{\text{des}}}$$

Y de acuerdo con la ecuación de Arrhenius la cte de velocidad será:

$$k_{\text{des}} = A_{\text{des}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{a,des}}}{RT}}$$

Con los datos del problema la constante de velocidad y el tiempo de vida media valen:

$$\text{Si } E_{\text{a,des}} = 151 \text{ kJ/mol} \Rightarrow k_{\text{des}} = 1.228 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1} \Rightarrow \tau = 5.66 \cdot 10^{11} \text{ s}$$

$$\text{Si } E_{\text{a,des}} = 15.1 \text{ kJ/mol} \Rightarrow k_{\text{des}} = 5.632 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} \Rightarrow \tau = 1.23 \cdot 10^{-12} \text{ s}$$

4.20.- Los datos que se dan a continuación corresponden a las presiones de CO sobre carbono vegetal a 273 K.

a) Comprobar que los datos se ajustan a la isoterma de Langmuir y determinar la constante K y el volumen que corresponde a la superficie completamente cubierta.

b) Los volúmenes de CO adsorbidos se han corregido a 1 atm y 0 °C y se refieren a 1 g de sustrato. Estimar el área superficial de la muestra sabiendo que el área molecular del CO es 0.242 nm².

P(mm Hg)	100	200	300	400	500	600	700
V (cm ³)	10.2	18.6	25.5	31.4	36.9	41.6	46.1

a) Isoterma Langmuir:

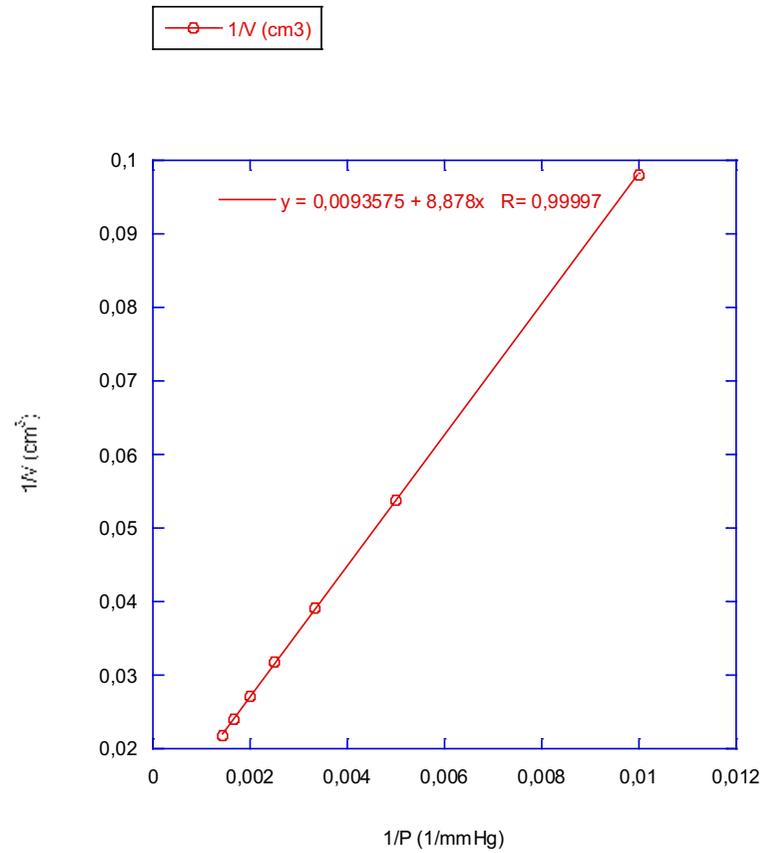
$$\theta = \frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{KP}{1+KP}$$

Forma linealizada:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{\text{mon}}} \cdot \frac{1}{K \cdot P} + \frac{1}{V_{\text{mon}}}$$

El ajuste por mínimos cuadrados proporciona:

$$\frac{1}{V} = 9.3575 \cdot 10^{-3} + 8.878 \cdot \frac{1}{P} \dots R = 0.99997$$



De donde podemos obtener:

$$9.3575 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-3} = \frac{1}{V_{mon}}$$

$$8.878 \text{ mmHg} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{1}{K V_{mon}}$$

$$V_{mon} = 106.87 \text{ cm}^3$$

$$K = 1.054 \times 10^{-3} \text{ mmHg}^{-1}$$

b) Área superficial de la muestra:

$$S = \sigma \cdot N_{mon} = \sigma \cdot N_A \frac{PV_{mon}}{RT} = 0.242 \cdot 10^{-18} m^2 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} mol^{-1} \frac{1 atm \times 106,87 \times 10^{-3} L}{0.082 atmL / molK \times 273K}$$

$$S = 695.72 m^2$$

4.21.- La adsorción del butano sobre un polvo de NiO se midió a 0 °C. Los volúmenes de butano a 0 °C y 1 atm adsorbidos por gramo de NiO son:

P(kPa)	7.543	11.852	16,448	20.260	22.959
V (cm ³ /g)	16.46	20.72	24.38	27.13	29.08

a) Utilizando la isoterma de BET, calcúlese el volumen a STP adsorbido por gramo cuando el polvo está cubierto por una monocapa; $p^*=103.24$ kPa.

b) Si el área de la sección transversal de una molécula de butano es 44.6×10^{-20} m², ¿cuál es el área por gramo del polvo?.

Isoterma BET:
$$\frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{cX}{(1-x)(1-x+cX)}$$

Forma linealizada:

$$\frac{V_{\text{mon}}}{V} = \frac{(1-x)(1-x+cX)}{cX}$$

$$\frac{xV_{\text{mon}}}{(1-x)V} = \frac{(1-x+cX)}{c}$$

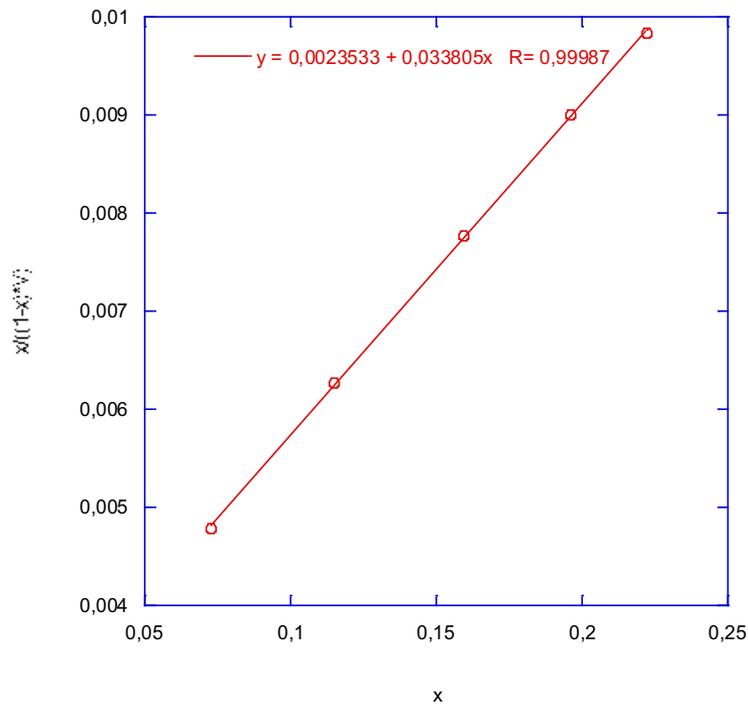
$$\frac{x}{(1-x)V} = \frac{(1-x+cX)}{c \cdot V_{\text{mon}}}$$

$$\frac{x}{(1-x)V} = \frac{1}{c \cdot V_{\text{mon}}} + \frac{(c-1)}{c \cdot V_{\text{mon}}} x$$

$$\frac{x}{(1-x)V} = \frac{1}{c \cdot V_{\text{mon}}} + \frac{(c-1)}{c \cdot V_{\text{mon}}} x$$

El ajuste por mínimos cuadrados da:

$$\frac{x}{(1-x)V} = 0,0023533 + 0,033805x \quad R = 0.9998$$



$$\frac{1}{c \cdot V_{\text{mon}}} = 0,0023533 \text{ cm}^3$$

$$\frac{c-1}{c \cdot V_{\text{mon}}} = 0,033805 \text{ cm}^3$$

$$c = 15,36$$

$$V_{\text{mon}} = 27,66 \text{ cm}^3$$

La superficie del adsorbente puede obtenerse sabiendo el número de moléculas de adsorbato necesarias para recubrir la monocapa y el área de cada molécula (σ):

$$S = \sigma \cdot N_{\text{mon}}$$

N_{mon} se puede obtener a partir del volumen V_{mon} , teniendo en cuenta que este volumen se expresa en condiciones normales (273.15 K y 1 atm)

$$\begin{aligned} N_{\text{mon}} &= N_A \cdot n_{\text{mon}} = N_A \cdot \frac{PV_{\text{mon}}}{RT} = \\ &= 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \frac{1 \text{ atm} \cdot 27,66 \cdot 10^{-3} \text{ L}}{0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 273.15 \text{ K}} = 7,44 \cdot 10^{20} \end{aligned}$$

Quedando:

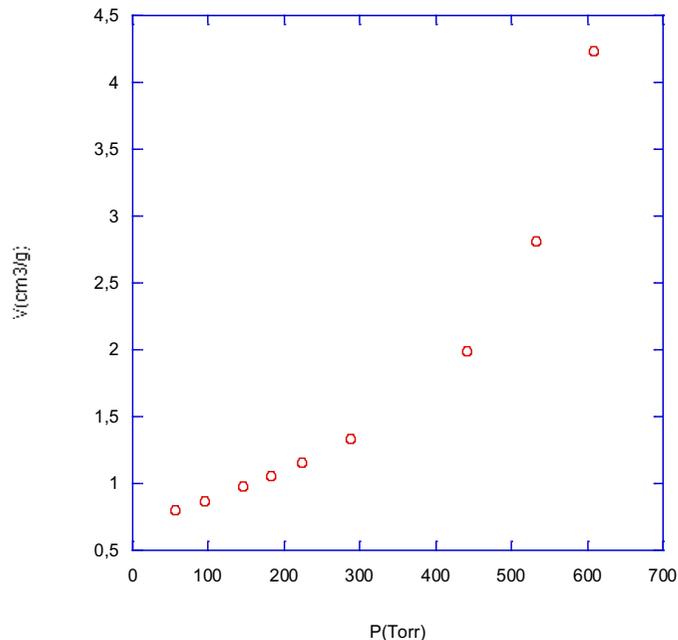
$$S = \sigma \cdot N_{\text{mon}} = 44,6 \cdot 10^{-20} \cdot 7,44 \cdot 10^{20} = 331,63 \text{ m}^2$$

4.22.- Se tiene N_2 adsorbido sobre una muestra de ZnO a 77 K. Los volúmenes adsorbidos (recalculados a 0 °C y 1 atm) por gramo de ZnO en función de la presión de N_2 son:

$V/(cm^3/g)$	0.798	0.871	0.978	1.06	1.16	1.33	1.99	2.81	4.23
$p/Torr$	56	95	145	183	223	287	442	533	609

El punto de ebullición normal (a 1 atm) del N_2 es 77 K.

- Representar gráficamente V frente a p comprobando si los datos experimentales se ajustan mejor a la isoterma de Langmuir o a la de BET.
- Utilizar la ecuación seleccionada en el apartado a) para calcular el volumen necesario para formar la monocapa y calcular también la otra constante.
- Suponer que una molécula de N_2 adsorbida ocupa una superficie de 16 \AA^2 . Calcular el área superficial correspondiente a 1 g de ZnO pulverizado.



a) La representación se ajusta mejor a una isoterma de BET.

$$\frac{x}{(1-x)V} = \frac{1}{c \cdot V_{mon}} + \frac{(c-1)}{c \cdot V_{mon}} x$$

El ajuste por mínimos cuadrados da:

$$\frac{x}{(1-x)V} = 0,01610 + 1,16991x \quad R = 0.99997$$

$$\frac{1}{c \cdot V_{mon}} = 0,01610 \text{ cm}^{-3}$$

$$\frac{c-1}{c \cdot V_{mon}} = 1,16991 \text{ cm}^{-3}$$

$$c = 73,66$$

$$V_{mon} = 0,843 \text{ cm}^3$$

$$N_{\infty} = \frac{P_0 V_m}{RT_0} N_A = \frac{1 \times 0,843 \times 10^{-3}}{0,082 \times 273,15} 6,022 \times 10^{23} = 2,266 \times 10^{19} \text{ molecules}$$

$$S = N_{\infty} \sigma = 2,266 \times 10^{19} \times 16 \times 10^{-20} = 3,63 \text{ m}^2$$

4.23.- En la adsorción del vapor de benceno sobre carbón activo de madera (Norit) a 293 K se obtuvieron los siguientes resultados:

P (Pascal)	10	20	100	500	1000
m (g)	0.190	0.234	0.254	0.308	0.335

donde m es la masa en gramos de benceno adsorbida por gramo de masa del sólido. Demuestre que en el intervalo de presiones estudiadas el sistema puede ser descrito por la isoterma BET.

Sabiendo que la presión de vapor del benceno a 293 K es 10 kPa, calcule:

- Las constantes características de dicha isoterma.
- ¿Cuál sería la presión a la cual la superficie del sólido se encontraría medio cubierta?
- Si la superficie de una molécula de benceno es igual a 0.44 nm^2 , ¿cuál sería la superficie de un gramo de Norit?

$$\frac{x}{(1-x)m} = \frac{1}{c \cdot m_{mon}} + \frac{(c-1)}{c \cdot m_{mon}} x$$

El ajuste por mínimos cuadrados da:

$$\frac{x}{(1-x)m} = 0,00392 + 3,29177x \quad R = 0.99970$$

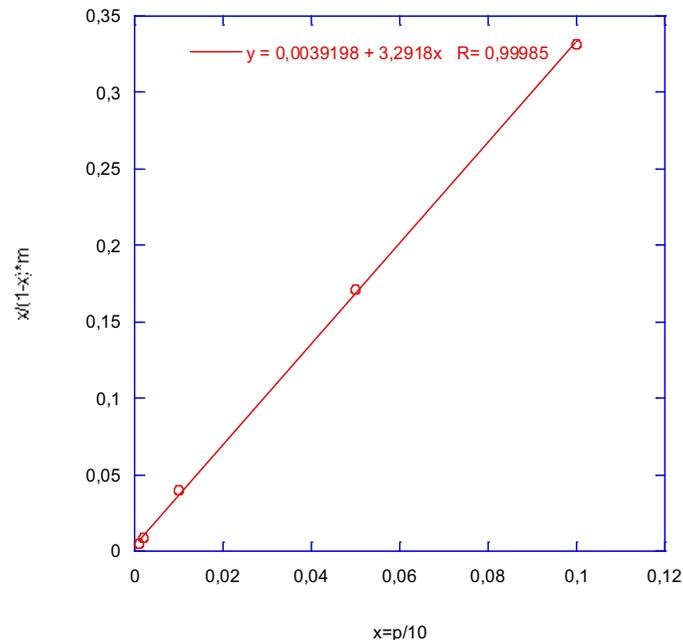
$$\frac{1}{c \cdot m_{mon}} = 0,00392 \text{ g}^{-1}$$

$$\frac{c-1}{c \cdot m_{mon}} = 3,29177 \text{ g}^{-1}$$

$$c = 840,74$$

$$m_{mon} = 0,3034 \text{ g}$$

a)



b)

$$\theta = \frac{m}{m_{mon}} = 0,5 = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)}$$

$$x = \frac{P}{P^*} = 0,001185; \quad P = 11,852 Pa$$

c)

$$Area = \frac{m_{mon}}{M_{benc}} N_A \sigma = \frac{0,3034}{78} 6,022 \times 10^{23} \times 0,44 \times 10^{-18}$$

$$Area = 1030,66 m^2$$

4.24. Calcula el espesor de la doble capa eléctrica para las siguientes disoluciones acuosas a 25°C:

a) 10^{-2} M KCl; b) 10^{-6} M KCl; c) $5 \cdot 10^{-3}$ M MgSO_4 ; d) 2.0 M MgSO_4

La constante dieléctrica del agua a 25 ° C es $\varepsilon = 78.5 \cdot \varepsilon_0$, siendo $\varepsilon_0 = 8.8541878 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$.

El espesor de la doble capa viene dado por la expresión:

$$x_D = \left(\frac{\varepsilon RT}{2F^2 I} \right)^{1/2}$$

donde:

$$R = 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T = 298.15 \text{ K}$$

$$\varepsilon = 78.5 \cdot 8.8541878 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} = 6.9505 \cdot 10^{-10} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

a) La fuerza iónica de una disolución 10^{-2} M de KCl es:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot C_i = \frac{1}{2} [1^2 \cdot 10^{-2} + (-1)^2 \cdot 10^{-2}] = 10^{-2} \text{ M} = 10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

Y el espesor de la doble capa será:

$$\begin{aligned} x_D &= \left(\frac{\varepsilon RT}{2F^2 I} \right)^{1/2} = \left(\frac{6.9505 \cdot 10^{-10} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}{2 \cdot (96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1})^2 \cdot 10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}} \right)^{1/2} \\ &= 9.45 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}}{\text{C}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot 10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}} \right)^{1/2} = 3.04 \cdot 10^{-9} \left(\frac{\text{N}^{-1} \cdot \text{J}}{\text{m}^{-1}} \right)^{1/2} \\ &= 3.04 \cdot 10^{-9} \left(\frac{\text{N}^{-1} \cdot \text{N} \cdot \text{m}}{\text{m}^{-1}} \right)^{1/2} = 3.04 \cdot 10^{-9} \text{ m} = \\ &= 3.04 \text{ nm} \end{aligned}$$

b) La fuerza iónica de una disolución 10^{-6} M de KCl es:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot C_i = \frac{1}{2} [1^2 \cdot 10^{-6} + (-1)^2 \cdot 10^{-6}] = 10^{-6} \text{ M} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

Y el espesor de la doble capa será:

$$x_D = \left(\frac{\varepsilon RT}{2F^2 I} \right)^{1/2} = \left(\frac{6.9505 \cdot 10^{-10} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}{2 \cdot (96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1})^2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}} \right)^{1/2} = 3.04 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 304 \text{ nm}$$

c) La fuerza iónica de una disolución $5 \cdot 10^{-3}$ M de MgSO_4 es:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot C_i = \frac{1}{2} [2^2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} + (-2)^2 \cdot 5 \cdot 10^{-3}] = 0.02 \text{ M} = 20 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

Y el espesor de la doble capa será:

$$x_D = \left(\frac{\varepsilon RT}{2F^2 I} \right)^{1/2} = \left(\frac{6.9505 \cdot 10^{-10} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}{2 \cdot (96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1})^2 \cdot 20 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}} \right)^{1/2} = 2.15 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 2.15 \text{ nm}$$

c) La fuerza iónica de una disolución 2 M de MgSO_4 es:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot C_i = \frac{1}{2} [2^2 \cdot 2 + (-2)^2 \cdot 2] = 8 \text{ M} = 8 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

Y el espesor de la doble capa será:

$$x_D = \left(\frac{\varepsilon RT}{2F^2 I} \right)^{1/2} = \left(\frac{6.9505 \cdot 10^{-10} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}{2 \cdot (96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1})^2 \cdot 8 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}} \right)^{1/2} = 1.08 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

4.25. a) Se introduce un capilar de 0.1 mm de diámetro relleno de mercurio en el interior de una disolución acuosa que contiene 0.01 M de CaCl_2 a 25 °C. Se conecta este capilar, junto con un electrodo de referencia, a una fuente de alimentación. Cuando se aplica una diferencia de potencial de -0.45 V la carga superficial en la interfase mercurio/disolución se anula y la tensión superficial vale $0.428 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$.

a) Utilizando el modelo de doble capa difusa determina cuál será la altura del mercurio en el capilar en equilibrio cuando la diferencia de potencial total aplicada sea nula.

b) Se decide trabajar a un potencial constante igual a -0.45 V y se añade un soluto neutro cuya concentración superficial de exceso puede expresarse, en el sistema internacional, como $\Gamma = 1.6 \cdot 10^{-5} \cdot C$ (para $C < 1 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$). ¿Cuál será la altura alcanzada por el mercurio en el capilar si la concentración de soluto es de $0.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$?

Datos: la densidad del mercurio a 25° C es $13579 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

Este problema recoge dos formas diferentes de variar la tensión superficial: cambiando el potencial eléctrico (a) y cambiando la composición (b)

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i - \sigma^\alpha d(\Delta\phi) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \Delta\phi = \text{cte} & d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i \\ \mu = \text{cte} & d\gamma = -\sigma^\alpha d(\Delta\phi) \end{array} \right.$$

a) La altura dependerá de la tensión superficial y esta a su vez del potencial. Para estudiar la variación con el potencial usamos el modelo de doble capa difusa:

$$\gamma = \gamma^{\max} - \frac{\varepsilon}{2x_D} \phi_e^2 = \gamma^{\max} - \frac{\varepsilon}{2x_D} (V - V^{\max})^2$$

Cuando $\sigma = 0 \Rightarrow \phi_e = 0 \Rightarrow V = V^{\max} \Rightarrow \gamma = \gamma^{\max}$

Por lo tanto, en este sistema $V^{\max} = -0.45 \text{ V}$
 $\gamma^{\max} = 0.428 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$

El espesor de la doble capa viene dado por la expresión:

$$x_D = \left(\frac{\varepsilon RT}{2F^2 I} \right)^{1/2}$$

Donde la fuerza iónica de una disolución 10^{-2} M de CaCl_2 es:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot C_i = \frac{1}{2} [2^2 \cdot 10^{-2} + (-1)^2 \cdot 2 \cdot 10^{-2}] = 3 \cdot 10^{-2} \text{ M} = 30 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$$

Con lo que el espesor de la doble capa vale:

$$x_D = \left(\frac{\varepsilon RT}{2F^2 I} \right)^{1/2} = 1.756 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

Una vez determinados todos los parámetros que aparecen en la expresión de la doble capa difusa podemos obtener la tensión superficial cuando $V=0$ y con ella la altura

$$\gamma = \gamma^{\max} - \frac{\varepsilon}{2x_D} (V - V^{\max})^2 = 0.428 - \frac{78.5 \cdot 8.8542 \cdot 10^{-12}}{2 \cdot 1.756 \cdot 10^{-9}} (0 + 0.45)^2 = 0.388 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$$

Y la altura de la columna será:

$$h = \frac{2\gamma}{R\rho_{\text{Hg}}g} = \frac{2 \cdot 0.388 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}}{5 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot 13579 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3} \cdot 9.81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}} = 0.1165 \text{ m} = 11.65 \text{ cm}$$

b) Ahora trabajamos a potencial constante y cambiamos la composición. De acuerdo con la isoterma de Langmuir:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C} \right)_T \quad \Rightarrow \quad -\frac{RT}{C} \Gamma dC = d\gamma$$

La concentración superficial viene dada por $\Gamma(\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}) = b \cdot C(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$ siendo $b = 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ m}$

Para saber la altura necesitamos determinar la tensión superficial cuando $C = 0.5 \text{ M} = 0.5 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$. Para ello integraremos la isoterma de Langmuir. Las condiciones iniciales son $C=0$ y $\gamma=\gamma^{\max}$ (ya que $V=-0.45\text{V}$)

$$-\int_0^C \frac{RT}{C} b \cdot C dC = \int_{\gamma^{\max}}^{\gamma} d\gamma$$

Resolviendo la integral obtenemos:

$$\gamma = \gamma^{\max} - RTb \cdot C =$$

$$= 0.428(\text{N}\cdot\text{m}^{-1}) - 8.3145(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) \cdot 298.15(\text{K}) \cdot 1.6 \cdot 10^{-5}(\text{m}) \cdot 0.5(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}) = 0.408 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$$

Y la altura de la columna será:

$$h = \frac{2\gamma}{R\rho_{\text{Hg}}g} = \frac{2 \cdot 0.408 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}}{5 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot 13579 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3} \cdot 9.81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}} = 0.1226 \text{ m} = 12.26 \text{ cm}$$

4.26. a) La altura que alcanzan en un capilar las disoluciones acuosas de un determinado tensioactivo a 20 ° C depende de la concentración molar de éste de acuerdo con la expresión:

$$h = 14.87 \cdot 10^{-2} - 2.655 \cdot 10^{-2} \cdot \ln(1 + 2.5 \cdot 10^4 \cdot C)$$

Donde h es la altura en metros y C la concentración molar de tensioactivo.

Sabiendo que la tensión superficial del agua pura a esta temperatura es de $72.8 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, calcular el radio del capilar empleado.

Datos: suponga que la densidad de la disolución es aproximadamente la del agua pura $0.9982 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. La aceleración de la gravedad es de $9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$

b) Asumiendo un comportamiento ideal ¿Cuál es el área ocupada por molécula de tensioactivo en el límite de concentraciones altas del mismo?

c) A continuación se utiliza el mismo capilar en un electrómetro y se determina la altura que alcanza la columna de mercurio a 25 ° C en función del potencial aplicado. Los resultados se ajustan a una parábola obteniéndose:

$$h = 3.833 - 8.554 \cdot V^2 - 9.409 \cdot V$$

Donde h es la altura en centímetros y V el potencial total en voltios.

¿A qué valor del potencial se alcanza el máximo electrocapilar? ¿Cuánto vale la tensión superficial en el máximo electrocapilar? Datos: la densidad del mercurio es de $13.597 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. En caso de no haber encontrado el radio del capilar en el apartado a, utilice un valor cualquiera, pero razonable, indicándolo claramente en la resolución del problema.

d) Utilizando el modelo de doble capa difusa determine el espesor de la capa iónica. Si se ha utilizado un electrolito de tipo 1:2, ¿cuál es su concentración en moles por litro?

Datos: la constante dieléctrica de la disolución de electrolito es $78.5 \cdot \epsilon_0$

a) Cuando $C=0$ (agua pura) la altura es de $h=14.87 \text{ cm} = 0.1487 \text{ m}$.

La ecuación de ascenso capilar nos dice que:

$$h = \frac{2\gamma}{\rho g r}$$

Y despejando el radio:

$$r = \frac{2\gamma}{\rho g h} = 10^{-4} \text{ m} = 0.1 \text{ mm}$$

b) El área ocupada por molécula puede obtenerse a partir de la concentración superficial. La concentración superficial viene dada por la isoterma de adsorción de Gibbs:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial C}$$

Para calcular la derivada de la tensión superficial con la concentración podemos utilizar la regla de la cadena:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial C} = \frac{\partial \gamma}{\partial h} \cdot \frac{\partial h}{\partial C} = \frac{\rho g r}{2} \left[-2.655 \cdot 10^{-2} \frac{2.5 \cdot 10^4}{1 + 2.5 \cdot 10^4 C} \right]$$

Si C es muy grande:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial C} = \frac{\rho g r}{2} \left[-2.655 \cdot 10^{-2} \frac{2.5 \cdot 10^4}{1 + 2.5 \cdot 10^4 C} \right] \approx \frac{\rho g r}{2} \left[-2.655 \cdot 10^{-2} \frac{2.5 \cdot 10^4}{2.5 \cdot 10^4 C} \right] = -\frac{2.655 \cdot 10^{-2} \rho g r}{2 \cdot C}$$

Por lo que la concentración superficial queda:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial C} = \frac{2.655 \cdot 10^{-2} \rho_{gr}}{2RT} = 5.33 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

Y el área ocupada por molécula será:

$$A = \frac{1}{\Gamma \cdot N_A} = \frac{2 \cdot RT}{2.655 \cdot 10^{-2} \rho_{gr} \cdot N_A} = 31.12 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$$

c) En el máximo electrocapilar se cumplirá $\frac{\partial h}{\partial V} = 0$

$$\frac{\partial h}{\partial V} = -2 \cdot 8.554 \cdot V - 9.409 = 0 \Rightarrow V^{\max} = -0.55 \text{ V}$$

Y la altura máxima la obtendremos sustituyendo este valor en la ecuación que da la altura en función del potencial:

$$h^{\max} = 3.833 - 8.554 \cdot (-0.55)^2 - 9.409 \cdot (-0.55) = 6.42 \text{ cm} = 6.42 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

Y utilizando la ecuación del ascenso del mercurio en el capilar de $r=0.1 \text{ mm}$:

$$\gamma^{\max} = \frac{h^{\max} \rho_{\text{Hg}} g r}{2} = 0.428 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

d) En el modelo de doble capa difusa:

$$\gamma = \gamma^{\max} - \frac{\epsilon}{2x_D} \phi_e^2$$

Donde:

$$\phi_e = V - V^{\max} = V + 0.55 \Rightarrow \gamma = \gamma^{\max} - \frac{\epsilon}{2x_D} (V + 0.55)^2$$

A partir de la tensión superficial podemos obtener la altura de la columna de mercurio:

$$h = \gamma \frac{2}{\rho_{\text{Hg}} g r} = \gamma^{\text{max}} \frac{2}{\rho_{\text{Hg}} g r} - \frac{\varepsilon}{2x_D} \frac{2}{\rho_{\text{Hg}} g r} (V + 0.55)^2$$

Si utilizamos el sistema internacional la altura vendría en metros. Si la queremos directamente en centímetros sólo hay que multiplicar por 100:

$$h(\text{cm}) = \gamma^{\text{max}} \frac{200}{\rho_{\text{Hg}} g r} - \frac{\varepsilon}{x_D} \frac{100}{\rho_{\text{Hg}} g r} (V + 0.55)^2$$

Si comparamos esta expresión con la que nos dan el enunciado del problema podemos comprobar que necesariamente el término que multiplica V^2 deberá ser:

$$\frac{\varepsilon}{x_D} \frac{100}{\rho_{\text{Hg}} g r} = 8.554$$

La única incógnita es el espesor de la doble capa. Recordando que las magnitudes vienen en unidades del SI podemos obtener:

$$x_D = 6.09 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

El espesor de la doble capa viene relacionado con la concentración de electrolito a través de la fuerza iónica:

$$x_D = \left(\frac{\varepsilon RT}{2F^2 I} \right)^{1/2}$$

Para un electrolito 1:2 se cumplirá:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot C_i = \frac{1}{2} [1^2 \cdot 2C + 2^2 \cdot C] = 3C$$

Con lo que nos queda:

$$x_D = 6.09 \cdot 10^{-10} = \left(\frac{\varepsilon RT}{2F^2 3C} \right)^{1/2}$$

Y la concentración será despejando:

$$C = \frac{\varepsilon RT}{6F^2 x_D^2} = 83 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 0.083 \text{ M}$$