

## QUÍMICA FÍSICA III

### Tema 4

## FENÓMENOS DE SUPERFICIE

## 4.- Fenómenos de superficie

### 4.1.- Interfase líquida

#### 4.1.1.- Tensión superficial

#### 4.1.2.- Interfases curvas

##### 4.1.2.1.- Ecuación de Young-Laplace

##### 4.1.2.2.- Presión de vapor en superficies curvas

##### 4.1.2.3.- Capilaridad

#### 4.1.3.- Sistemas multicomponentes

### 4.2.- Interfase sólida

#### 4.2.1.- Fisisorción y quimisorción

#### 4.2.2.- Isotermas de adsorción

##### 4.2.2.1.- Isoterma de Langmuir

##### 4.2.2.2.- Extensiones de la Isoterma de Langmuir

##### 4.2.2.3.- Efecto de la temperatura sobre el equilibrio de adsorción

##### 4.2.2.4.- Limitaciones en la isoterma de Langmuir

#### 4.2.3.- Otras isotermas

### 4.3.- Interfases electrizadas

#### 4.3.1.- Introducción

#### 4.3.2.- Termodinámica de la interfase electrizada

#### 4.3.3.- Estructura de la interfase electrizada

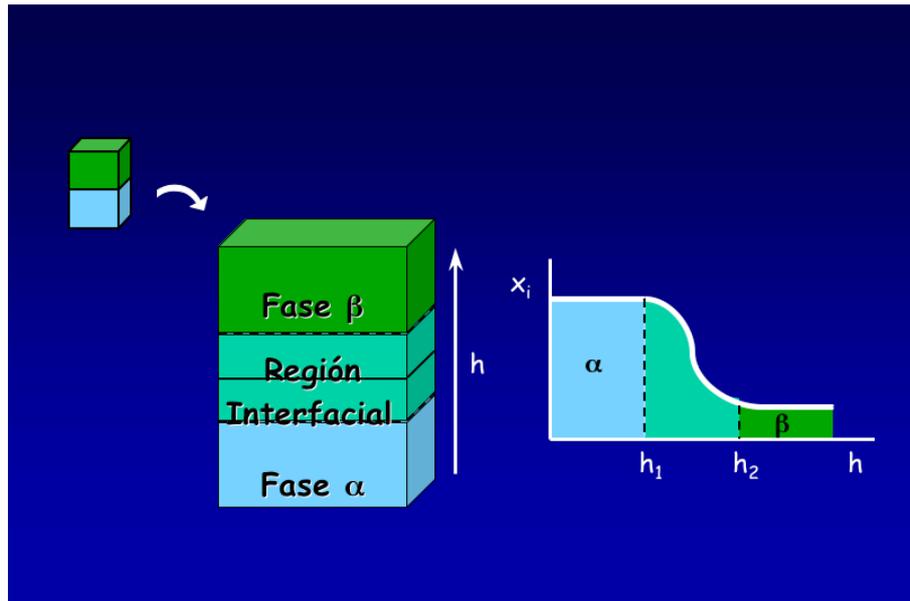
##### 4.3.3.1.- Modelo de Helmholtz-Perrin o de doble capa rígida

##### 4.3.3.2.- Modelo de Gouy-Chapman o de doble capa difusa

##### 4.3.3.3.- Modelo de Stern

#### 4.1.- Interfase líquida

En termodinámica se define como fase una región del espacio con propiedades intensivas (como  $P$ ,  $T$ ,  $c_i$ ) constantes. Si se tienen dos fases en contacto, deben diferenciarse en algunas de estas propiedades y, por lo tanto, debe existir una zona de transición donde las propiedades cambien desde su valor en una fase hasta el valor que adquieren en otra, región tridimensional de contacto entre dos fases  $\alpha$  y  $\beta$  que recibe el nombre de **interfase** o **región interfacial** y en



**Figura 4.1.-** Esquema de la variación de una propiedad intensiva en un sistema bifásico.

la que sus propiedades varían desde las correspondientes a la fase  $\alpha$  hasta las de la fase  $\beta$ . Por ejemplo, si se tiene agua en contacto con su vapor en equilibrio térmico (igual temperatura) y mecánico (igual presión), la propiedad concentración cambiará desde un valor alto en la fase líquida hasta un valor muy bajo en el vapor (tal y como se representa en la Figura 4.1). La interfase es por tanto una región no homogénea, cuyas propiedades intensivas (en este caso la concentración) cambian con la posición.

¿Qué ocurre desde el punto de vista molecular? Todas las moléculas comprendidas por debajo del plano  $h_1$  tienen un mismo entorno y forman parte exclusivamente de la fase  $\alpha$ . Del mismo modo, las moléculas situadas por encima del plano  $h_2$  tienen un mismo entorno y forman la fase  $\beta$ . Sin embargo, las moléculas situadas en la región  $h_2-h_1$  tienen un entorno molecular distinto al de las moléculas que están en el interior de cada fase. En el caso de que las fases en contacto sean un líquido y su vapor, la densidad que rodea a las moléculas de la interfase no sería ni tan alta como en el interior de la fase líquida ni tan baja como en la fase gaseosa.

En la mayoría de sistemas, el tamaño de la región interfacial es muy pequeño respecto al del sistema por lo que la fracción de moléculas presentes en la región interfacial es también muy pequeña y la influencia que ejerce sobre las propiedades macroscópicas del sistema es despreciable. Normalmente, el espesor de la región interfacial se limita a unos pocos diámetros moleculares (normalmente de 3 a 4 capas de moléculas) e involucra por tanto a una proporción pequeña de moléculas del sistema, aunque existen sistemas con una fracción significativa de moléculas en la superficie, como se puede observar en el siguiente ejemplo, siendo notables los efectos de la interfase en esos sistemas con gran área superficial, como son los coloides o los

**Ejemplo 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).

**Solución.-** 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

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

$$\frac{A}{V} = \frac{3 \times 10^5}{1^3} = \frac{3 \times 10^5}{0,1^3} = 3 \times 10^8 \text{ m}^{-1}, \text{ seis millones de veces superior a la del sistema 1, y como el}$$

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 1L a n cubos de lado 100 Å.

sólidos porosos (como las zeolitas) o las dispersiones. Las interfases también serán decisivas en aquellos procesos que tienen lugar únicamente sobre superficies (corrosión, reacciones sobre electrodos, membranas celulares...). Muchas aplicaciones químicas en la industria se basan en fenómenos superficiales (adherencia, lubricación, detergencia...). Los fenómenos de superficie implican al menos una fase condensada (sólido o líquido) y en este tema se estudiarán los fenómenos de superficie con superficies líquidas (liq-gas o liq-liq) y con superficies sólidas (sol-gas y sol-liq).

### 4.1.1.- Tensión superficial

Desde un punto de vista macroscópico puede observarse la tendencia espontánea de todo sistema a minimizar su área superficial. Por ejemplo:

i. Un líquido (en ausencia de otras fuerzas) tiende a adoptar forma esférica porque es la forma 3D que asegura una menor relación área/volumen.

ii. Dos gotas iguales de líquido se unen para formar una mayor reduciendo la superficie, sin variar la masa ni, por tanto, el volumen total. Por ejemplo, sean dos gotas de radio  $r_1$ , volumen  $V_1$ , área  $A_1$ , y masa  $m_1$ . Estas gotas tienden a unirse, como se ilustra en la Figura 4.2, formando una de mayor radio,  $r_2$ , cuyos valores de masa y volumen serán el doble de cada una de las gotas anteriores. Sin embargo, el área será sólo 1,59 veces la primera, de acuerdo con un cálculo elemental. Así, para cada esfera inicial se tendrá:  $V_1 = \frac{4}{3}\pi r_1^3$ ,  $m_1 = \frac{4}{3}\pi r_1^3 \rho$  y

$A_1 = 4\pi r_1^2$ , mientras que para la esfera final  $V_2 = 2V_1 = 2\frac{4}{3}\pi r_1^3 = \frac{4}{3}\pi r_2^3$ , de donde podrá deducirse que

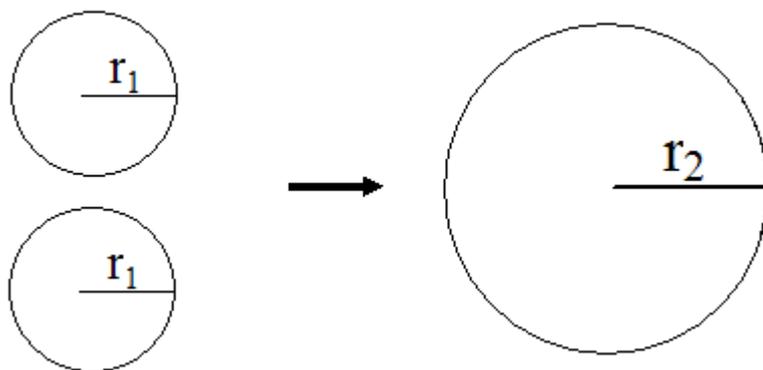


Figura 4.2.- Esquema del proceso de unión de dos gotas.

$r_2 = \sqrt[3]{2} r_1$ , con lo que  $A_2 = 4\pi r_2^2 = 4\pi \sqrt[3]{2^2} r_1^2 = 1,59(4\pi r_1^2) < 2(4\pi r_1^2)$ , habiéndose reducido la superficie en el proceso de fusión de las dos gotas en un 20,5%.

Desde un punto de vista molecular se han de considerar las fuerzas intermoleculares que mantienen unidas las moléculas de líquido y que disminuyen su energía interna. Así, si se considera un líquido en equilibrio con su vapor, como se muestra esquemáticamente en la Figura 4.3, las moléculas del interior del líquido experimentan unas fuerzas atractivas que se anulan en promedio, pues las fuerzas son iguales (en promedio) en todas las direcciones. Por

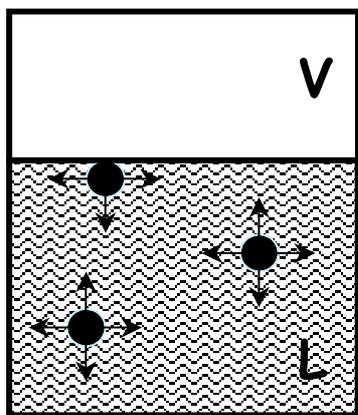


Figura 4.3.- Interacciones en un sistema líquido↔vapor.

el contrario, las moléculas de la superficie experimentan una fuerza atractiva neta hacia el interior del líquido, ya que se pueden despreciar las interacciones con las moléculas del vapor. En términos energéticos, las moléculas de la superficie tienen una energía interna promedio superior a las moléculas del interior del líquido ya que experimentan menos interacciones atractivas. El sistema tenderá a minimizar su superficie para minimizar así su energía.

Supóngase una superficie interfacial de área  $A$  entre dos fases  $\alpha$  y  $\beta$ . El número  $N$  de moléculas en la región interfacial será proporcional al área. Si se aumenta dicha área en una cantidad  $dA$ , aumentará el número de moléculas “superficiales” en  $dN$ . Dado que las moléculas son más estables en el interior de la fase, será necesario realizar un trabajo  $dw$  proporcional a  $dN$  y por tanto a  $dA$  para llevarlas a la superficie y así incrementar el área interfacial:

$$\left. \begin{array}{l} dw_{rev} \propto dN \\ dN \propto dA \end{array} \right\} dw_{rev} = \gamma dA \quad (4.1)$$

donde  $\gamma$  es el coeficiente de proporcionalidad, independiente del área, que recibe el nombre de **tensión superficial**. Sus propiedades principales son:

1) la tensión superficial será el trabajo realizado por unidad de superficie incrementada.  $\gamma > 0$  ya que para aumentar el área ( $dA > 0$ ) se requiere realizar trabajo sobre el sistema ( $dw > 0$ ).

2)  $\gamma$  depende de la naturaleza de las dos fases ( $\alpha$  y  $\beta$ ) puestas en contacto, de la temperatura y la presión. Cuando se habla de la tensión superficial de un líquido nos referimos a la  $\gamma$  de un sistema compuesto por el líquido (L) en equilibrio con su vapor (V). Ya que las interacciones con las moléculas de la fase gaseosa son despreciables, normalmente, suele medirse la tensión superficial del líquido frente a aire u otros gases inertes a bajas presiones de forma que la solubilidad del gas en el líquido sea despreciable y que la  $\gamma$  no dependa de la naturaleza de la otra fase. El efecto de la presión suele ser muy pequeño ya que, en primera aproximación, podemos considerar a las fases condensadas como incompresibles.

3)  $\gamma$  tiene unidades de energía/unidad de área, o lo que es equivalente de fuerza/unidad de longitud:

Sistema Internacional:  $\text{J}\cdot\text{m}^{-2} = (\text{N}\cdot\text{m})\cdot\text{m}^{-2} = \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$

Sistema cegesimal:  $\text{erg}\cdot\text{cm}^{-2} = \text{din}\cdot\text{cm}^{-1}$  ( $1 \text{ din}\cdot\text{cm}^{-1} = 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ )

4)  $\gamma$  puede interpretarse también como una fuerza por unidad de longitud. Imaginemos un sistema bifásico (con fases  $\alpha$  y  $\beta$ ) confinado por un pistón móvil, como el que se esquematiza en la Figura 4.4. Cuando se desplaza el pistón una distancia  $dl_y$ , se produce un aumento de

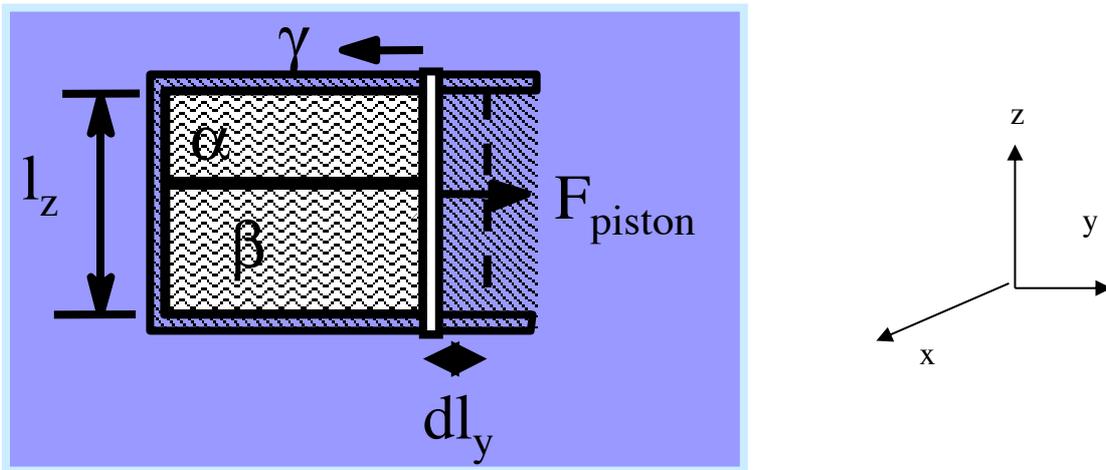


Figura 4.4.- Sistema bifásico limitado por un pistón móvil.

volumen,  $dV=l_x l_z dl_y$ , y de superficie,  $dA=l_x dl_y$ , entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$  realizando un trabajo reversible sobre el sistema  $dw_{rev}=-pdV+\gamma dA$ , siendo  $p$  la presión en el interior de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ . Por otro lado, el trabajo realizado por el pistón desde un punto de vista mecánico es:  $dw_{rev}=F_{piston} dl_y$ . Igualando los dos trabajos y sustituyendo  $dV$  y  $dA$ , se obtiene:

$$F_{piston} dl_y = -p l_x l_z dl_y + \gamma l_x dl_y \quad (4.2)$$

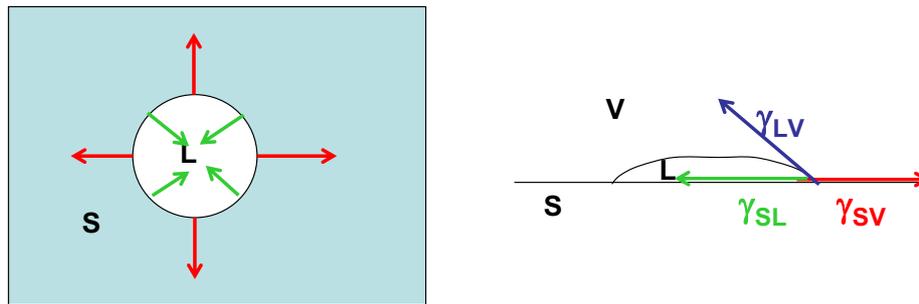
y dividiendo por  $dl_y$ :

$$F_{piston} = -p l_x l_z + \gamma l_x \quad (4.3)$$

Es decir, la fuerza realizada sobre el pistón se puede ver como la suma de una fuerza debida a la presión del sistema sobre la superficie del pistón y de otra fuerza debida a la presencia de la interfase, que pretende impedir el aumento del área interfacial. Por lo tanto, la tensión superficial se puede definir también como una fuerza por unidad de longitud, siendo  $l_x$  la longitud de la línea de contacto de la interfase con el pistón:

$$\gamma = \frac{F}{l_x} \quad (4.4)$$

Hay que tener en cuenta que, como fuerza, la tensión superficial siempre actúa intentado disminuir la superficie de contacto entre las fases, en la dirección en la que provoque una mayor disminución. Por ejemplo, en el caso de una gota de líquido sobre una superficie sólida se tienen tres fases en contacto (sólido, líquido y vapor) y por lo tanto tres interfases (LV, SV, SL). Las tensiones superficiales que aparecen son las mostradas en la Figura 4.5, concretamente  $\gamma_{LV}$ ,  $\gamma_{SV}$  y  $\gamma_{SL}$ . Cada una de ellas actúa sobre el perímetro de la superficie de contacto entre las dos fases, en la dirección en que haga disminuir la misma.



**Figura 4.5.-** Tensiones interfaciales en el sistema formado por una gota líquida sobre una superficie sólida.

5) El valor de  $\gamma$  depende de la intensidad de las interacciones intermoleculares en el líquido. A mayores interacciones, mayor valor de la tensión superficial, como se observa en la Tabla 4.1, en la que se muestran dichos valores para diferentes líquidos a 25 °C. El aumento de las interacciones intermoleculares, ya sea por interacciones de dipolo inducido-dipolo inducido (benceno), de puente de hidrógeno (etilenglicol y agua) o enlace metálico (mercurio) conducen a un aumento de la tensión superficial, ya que aumenta el trabajo necesario para llevar las moléculas desde el interior del líquido a su superficie.

**Tabla 4.1.-** Tensión superficial de líquidos a 25 °C.

Líquido	n-hexano	benceno	etilenglicol	agua	mercurio
$\gamma \cdot 10^3$ (N/m)	18,43	28,85	47,7	72,75	472

6) La tensión superficial depende de la temperatura, disminuyendo a medida que ésta aumenta. Cuando se tiene un líquido en equilibrio con su vapor, las diferencias entre las fases disminuyen a medida que nos acercamos a la temperatura crítica,  $T_c$ , momento en el que desaparece la interfase y existe una única fase (fluido supercrítico). Por lo tanto, para una temperatura igual o superior a  $T_c$ ,  $\gamma=0$ . Cabe esperar pues que  $\gamma$  disminuya a medida que  $T$  aumente hasta llegar a  $T_c$ . Desde un punto de vista molecular, el aumento de la temperatura se traduce en una mayor energía cinética de las moléculas, lo que les permite vencer más

fácilmente las atracciones existentes entre ellas y pasar más fácilmente a la interfase. Existen distintas ecuaciones empíricas que ajustan bien las medidas de  $\gamma$  a diferentes T:

i) Eötvös (1886):  $\gamma = \frac{k}{V_m^{2/3}} (T_c - T)$ ;  $V_m$  es el volumen molar del líquido, y k es una

constante con valores para muchas sustancias de  $k \approx 2,1$  erg/K y para metales líquidos de  $k \approx 0,5$  erg/K.

ii) Van der Waals (1894):  $\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n$ ;  $n \approx 11/9$  (mayoría de los líquidos);  $n \approx 0,8$

para el H<sub>2</sub>O;  $n \approx 1$  para metales líquidos.

7) La espontaneidad desde el punto de vista termodinámico viene determinada por el valor de la energía libre de Gibbs, G, en cuya determinación se deberá incorporar necesariamente el trabajo  $\gamma dA$ . Para un sistema cerrado en el que no hay variación en el número de moléculas,  $dN_i=0$ , se obtiene a partir de la primera ley de la termodinámica la variación de la energía interna en función del calor, q, y trabajo, w, como  $dU=dq+dw$ . Ahora, la variación de calor para un proceso reversible en función de la entropía viene expresado como:  $dq= TdS$ . Si el trabajo es sólo presión por volumen y debido al área superficial, se tiene  $dw=-pdV+\gamma dA$ , obteniéndose para la variación de energía interna:

$$\left. \begin{aligned} dU &= dq + dw \\ dq &= TdS \\ dw &= -pdV + \gamma dA \end{aligned} \right\} dU = TdS - pdV + \gamma dA \quad (4.5)$$

De la misma forma, teniendo en cuenta la definición de energía libre de Gibbs:  $G=H-TS=(U+pV)-TS$ , que en forma diferencial queda como  $dG=dU+pdV+Vdp-TdS-SdT$ , en la que sustituyendo (5.5) se obtiene

$$dG = Vdp - SdT + \gamma dA \quad (4.6)$$

Para procesos a p y T constantes,  $dp=0$  y  $dT=0$ , con lo que (4.6) se reduce a  $dG=\gamma dA$  y por tanto:

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T} > 0 \quad (4.7)$$

Dado que  $\gamma > 0$ , si  $dA < 0$  entonces  $dG < 0$ , es decir, las superficies interfaciales presentan una tendencia a contraerse espontáneamente. Es decir, la energía de Gibbs aumenta al aumentar la superficie y la condición de equilibrio, a T y p constantes, es que el sistema reduzca su área al mínimo, ya que G ha de hacerse mínima.

### 4.1.2.- Interfases curvas

El efecto de la tensión superficial es minimizar el área interfacial resultando en la formación de interfases curvas (los líquidos adoptan forma esférica en ausencia de otras fuerzas). Esta curvatura provoca diferencias de presión entre el interior y el exterior de la fase curvada, lo que, como se va a ver, tiene al menos dos consecuencias importantes: cambios de la presión de vapor y la capilaridad.

#### 4.1.2.1.- Ecuación de Young-Laplace

Esta ecuación, deducida independientemente por Young y Laplace en 1805, describe la dependencia de la presión de una fase con la curvatura de la superficie que la limita. Supóngase una fase  $\alpha$  formando una esfera de radio  $r$  en el interior de una fase  $\beta$ . Si la fase  $\alpha$  es un líquido y la  $\beta$  el vapor se tratará de una gota y en el caso contrario sería una burbuja, como se muestra esquemáticamente en la Figura 4.6. Si la esfera se encuentra en situación estacionaria, las

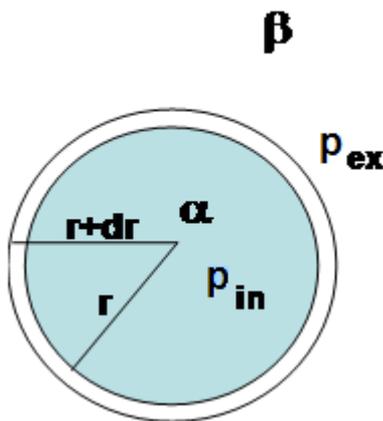


Figura 4.6.- Esquema de una gota o de una burbuja.

fuerzas que intentan comprimir la esfera (las debidas a la tensión superficial y a la presión exterior) deben estar equilibradas por la fuerza que intenta expandirla (debida a la presión interna). Las fuerzas que tienen su origen en la presión pueden escribirse como el producto de presión por el área, mientras que la debida a la tensión superficial se puede escribir como el trabajo por unidad de longitud:

$$\left. \begin{aligned} F_{exp} &= Ap_{in} = 4\pi r^2 p_{in} \\ F_{comp} &= Ap_{ex} + F_{\gamma} = Ap_{ex} + \frac{dw}{dr} = \\ &= 4\pi r^2 p_{ex} + \frac{\gamma dA}{dr} = 4\pi r^2 p_{ex} + \gamma \frac{8\pi r dr}{dr} \end{aligned} \right\}$$

donde se ha tomado  $A=4\pi r^2$  y  $dA=8\pi r dr$ . Se llega así a  $4\pi r^2 p_{in} = 4\pi r^2 p_{ex} + 8\pi r \gamma$  y dividiendo por  $4\pi r^2$ , se obtiene finalmente **la ecuación de Young-Laplace para una interfase esférica:**

$$p_{in} = p_{ex} + \frac{2\gamma}{r} \tag{4.8}$$

Dado que  $\gamma > 0$  y  $r > 0$ , la presión en el interior de una superficie curva es mayor que la presión en el exterior. En el caso de una **interfase plana**,  $r = \infty$ , por lo que  $p_{in} = p_{ex}$ , la diferencia de presiones se anula. Los efectos de curvatura serán más importantes cuanto más pequeño sea

el radio. Por ejemplo, la diferencia de presiones entre el interior y el exterior de una burbuja de  $r = 0,1 \text{ mm}$  contenida en agua ( $\gamma \sim 74 \cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ) es igual a:

$$\Delta p = p_{in} - p_{ex} = \frac{2 \times 74 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}}{1 \times 10^{-4} \text{ m}} = 1,5 \times 10^3 \text{ Pa} = 11,3 \text{ Torr}$$

La ecuación de Young-Laplace es válida con independencia de la naturaleza de las fases implicadas, ya que no se ha hecho ninguna suposición sobre ellas en su demostración. Además, la ecuación (4.8) puede generalizarse al caso de una superficie curva cualquiera, no necesariamente esférica, cuya curvatura se puede expresar por dos radios,  $r_1$  y  $r_2$ :

$$p_{in} - p_{ex} = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (4.9)$$

**Ejemplo 4.2.-** Calcular a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  la presión en el interior de una burbuja de gas en agua si la presión del agua es  $760 \text{ torr}$  y el radio de la burbuja es  $0,040 \text{ cm}$ . Dato:  $\gamma_{\text{agua}} = 73 \text{ dinas/cm}$ .

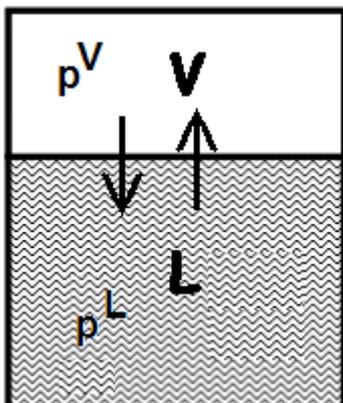
**Solución.-**

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

$P_{ex} = 760 \text{ torr} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ ;  $\gamma_{\text{agua}} = 73 \text{ dinas/cm} = 73 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ ;  $r = 0,040 \text{ cm} = 40 \times 10^{-5} \text{ m}$

$$P_{in} = 1,01325 \times 10^5 + \frac{2 \times 73 \times 10^{-3}}{40 \times 10^{-5}} = 101690 \text{ Pa} = 762,7 \text{ Torr}$$

#### 4.1.2.2.- Presión de vapor en superficies curvas



**Figura 4.7.-** Equilibrio

líquido  $\leftarrow$  vapor.  
 $\longrightarrow$

Una de las consecuencias de la ecuación de Young-Laplace es que al aumentar la presión en el interior de una superficie curva, aumentará el potencial químico de la sustancia confinada en su interior, cambiando algunas propiedades como, por ejemplo, la presión de vapor de un líquido en equilibrio con su propio vapor. Considérese que

se introduce un líquido en un recipiente en el que se ha hecho el vacío. Se establecerá un equilibrio entre el líquido (L) y su vapor (V), como se muestra en la Figura 4.7, por lo que los potenciales químicos en ambas fases serán iguales, así como sus presiones:

$$\mu^V = \mu^L \quad (4.10)$$

$$p^V = p^L = p^* \quad (\text{presión de vapor en interfase plana}) \quad (4.11)$$

¿Qué ocurre si se aumenta la presión selectivamente sobre la fase líquida, lo que puede conseguirse usando por ejemplo un pistón permeable al gas, añadiendo un gas inerte o por formación de una interfase curva que encierre a la fase líquida? El potencial químico del líquido aumentará, siendo la variación del potencial químico con la presión a temperatura constante igual al volumen molar:  $(\partial\mu/\partial p)_T = V_m$  ( $V$  es siempre positivo), por lo que:

$$d\mu^L = V_m^L dp^L \quad (4.12)$$

Para que el sistema continúe en equilibrio, el gas también debe aumentar su potencial químico (para ello el líquido se evapora aumentando la presión del gas). La variación del potencial químico valdrá:

$$d\mu^V = V_m^V dp^V \quad (4.13)$$

y si se supone que el vapor se comporta como un gas ideal  $V_m = (RT)/p$  con lo que:

$$d\mu^V = \frac{RT}{p^V} dp^V \quad (4.14)$$

En el equilibrio se igualarán de nuevo los potenciales químicos, o lo que es lo mismo sus variaciones (eqs. (4.12) y (4.14)) quedando:

$$V_m^L dp^L = \frac{RT}{p^V} dp^V \quad (4.15)$$

Si se considera un cambio finito de presiones, la expresión anterior se puede integrar habida cuenta que inicialmente  $p^V = p^L = p^*$  y que finalmente al aplicar una diferencia de presión  $\Delta p$  entre las fases la presión del vapor (fase V) cambia de  $p^*$  a  $p$  y la presión del líquido (o fase L) cambia de  $p^*$  a  $(p + \Delta p)$ , por lo que integrando:

$$\int_{p^*}^{p + \Delta p} V_m^L dp^L = \int_{p^*}^p \frac{RT}{p^V} dp^V \quad (4.16)$$

y asumiendo el líquido como incomprensible ( $V_m^L = cte$ ) para cambios pequeños de  $p$ , se obtiene:

$$V_m^L (p + \Delta p - p^*) = RT \ln\left(\frac{p}{p^*}\right) \Rightarrow \ln\left(\frac{p}{p^*}\right) = \frac{V_m^L}{RT} [(p - p^*) + \Delta p] \quad (4.17)$$

o en forma exponencial:

$$p = p^* e^{\frac{V_m^L}{RT}[(p-p^*)+\Delta p]} \quad (4.18)$$

Es decir, al aumentar la presión sobre el líquido aumenta su potencial químico y por lo tanto su tendencia a escapar: aumenta la cantidad de vapor y consecuentemente la presión de vapor,  $p > p^*$ .

¿Qué ocurre cuando el líquido está contenido en una superficie curva, por ejemplo, una gota? La sobrepresión ejercida sobre el líquido vendrá dada por la ecuación de Young-Laplace  $\Delta p = p_{in} - p_{ex} = \frac{2\gamma}{r}$  y sustituyendo en la ecuación (4.17) se obtiene:

$$\ln\left(\frac{p}{p^*}\right) = \frac{V_m^L}{RT} \left[ (p - p^*) + \frac{2\gamma}{r} \right] \quad (4.19)$$

En la Tabla 4.2 se muestran, como ejemplo de aplicación de la ecuación (4.19), la variación de la presión de vapor de agua a 20 °C en función del radio de curvatura considerando que  $V_m^L = 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ ;  $\gamma = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$  y  $p^* = 27,5 \text{ mm Hg}$ .

**Tabla 4.2.-** Variación de la presión de vapor de gotas de agua a 20 °C en función de su tamaño

r (nm)	p (mm Hg)	(p-p*) (mm Hg)	2γ/r (N/m <sup>2</sup> )
1000	27,53	0,03	145,5·10 <sup>3</sup>
100	27,80	0,30	145,5·10 <sup>4</sup>
10	30,62	3,12	145,5·10 <sup>5</sup>
1	80,63	53,13	145,5·10 <sup>6</sup>

Se puede observar que el efecto de la curvatura sobre la presión de vapor empieza a ser importante (cuantitativamente) para radios inferiores a unos 100 nm. Además, de los dos sumandos que aparecen en la parte derecha de la ecuación (4.19) habitualmente  $(2\gamma/r) \gg (p-p^*)$ , como se puede observar en la tabla anterior, y consecuentemente la expresión (4.19) puede simplificarse, quedando:

$$\ln\left(\frac{p}{p^*}\right) = \frac{V_m^L}{RT} \frac{2\gamma}{r} \quad (4.20)$$

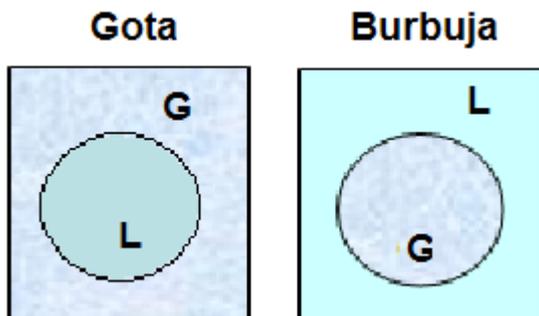
que también se puede escribir en forma exponencial como:

$$p = p^* e^{\Delta p V_m^L / RT} = p^* e^{2\gamma V_m^L / rRT} \quad (4.21)$$

expresión que se conoce como **ecuación de Kelvin** para gotas, esquematizadas en la Figura 4.8. Si lo que se tiene es una cavidad de vapor (burbuja) en el interior del líquido (véase

Figura 4.8), la presión en el líquido será ahora menor que dentro, es decir  $\Delta p = p^L - p^V = p_{ex} - p_{in} < 0$  y por tanto  $\Delta p = -2\gamma/r$ , con lo que:

$$p = p^* e^{\Delta p V_m^L / RT} = p^* e^{-2\gamma V_m^L / rRT} \quad (4.22)$$



conocida como **ecuación de Kelvin** (burbujas). La presión de vapor de un líquido encerrado en el interior de una superficie curva es mayor que bajo una superficie plana ( $p > p^*$ ); mientras que es menor cuando el líquido está en el exterior de la superficie curva ( $p < p^*$ ).

**Figura 4.8.-** Esquemas de una gota y de una burbuja.

Como se ha comentado, el efecto de la curvatura es bastante pequeño,

importancia para gotas (o burbujas) de 1-10 nm de radio. Sin embargo, el tratamiento termodinámico de sistemas muy pequeños puede no ser adecuado debido a que contienen muy pocas moléculas. Se puede valorar el efecto con el radio, calculando la relación a 20 °C entre la presión de vapor de gotas o burbujas de agua respecto al valor en una interfase plana, obteniéndose los valores que se muestran en la Tabla 4.3. Para radios de 1 nm la presión de

**Ejemplo 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/m<sup>3</sup> a 293 K.

**Solución.-**

$$\begin{aligned} p &= p^* e^{2\gamma V_m^L / (rRT)} = \\ &= 3,66 \times 10^3 e^{2 \times 0,07275 \text{ Nm}^{-1} \times 18 \times 10^{-3} \text{ kgmol}^{-1} / (5 \times 10^{-10} \text{ m} \times 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 293 \text{ K} \times 997 \text{ kg m}^{-3})} \\ &= 31632 \text{ Pa} \end{aligned}$$

**Tabla 4.3.-** Relación entre las presiones de vapor en el interior de gotas o burbujas y las de superficies planas.

r (nm)	Gota, p/p*	Burbuja, p/p*
1000	1,001	0,999
100	1,011	0,989
1	2,92	0,337
0,5	8,48	0,118

vapor casi se triplica para una gota o se reduce a un tercio para una burbuja. Este efecto sobre la presión de vapor puede ser muy importante en algunos casos y tiene consecuencias importantes en distintos sistemas:

**i) Formación de las nubes (pequeñas gotas en suspensión).** El aire caliente rico en vapor de agua se eleva hacia regiones más frías de la atmósfera. A determinada altura, la temperatura es tal que el vapor de agua es inestable frente al líquido, comenzando a condensar en forma de pequeñas gotas formadas por moléculas que se aglutinan. Inicialmente estas gotas son tan pequeñas que tienen una presión en el interior muy alta, por lo que en lugar de crecer vuelven a evaporarse (el potencial químico es alto y por lo tanto la fase formada como gota pequeña es inestable). Este efecto estabiliza el vapor, dando lugar a una fase vapor sobresaturada, ya que, a pesar de ser la concentración superior a la necesaria para condensar a esa temperatura, esta condensación no se produce. El vapor es termodinámicamente inestable frente al líquido, pero no respecto a las pequeñas gotas que es necesario formar en primer lugar. ¿Cómo se produce entonces la condensación en gotas grandes para dar lugar a las nubes ( $r \approx 1 \mu\text{m}$ )? Debido a la existencia de núcleos de condensación, partículas de polvo o de otro tipo, que proporcionan una superficie (no curva) sobre la que adherirse las moléculas de agua. Esta es la base del “sembrado” de nubes con pequeños cristales de AgI para provocar “lluvia artificial”. Si la atmósfera está excesivamente limpia, la mezcla sobresaturada de vapor no llega a condensar y no se forman nubes.

ii) El cambio de presión debido a la curvatura explica también la **estabilización de líquido** por encima de su punto de ebullición (**líquido sobrecalentado**) o por debajo del punto de congelación (**líquido subenfriado**). Experimentalmente es posible calentar agua a  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  sin que se evapore y enfriarla a  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  sin que solidifique. El sobrecalentamiento se produce porque la presión dentro de las burbujas que aparecen en el líquido es mayor que en sus alrededores, por lo que el vapor formado vuelve a condensar y las burbujas colapsan. Si el proceso de nucleación (en las paredes del recipiente o sobre un trozo de material poroso) permite la formación de burbujas suficientemente grandes, como para subsistir, el líquido hierve.

El subenfriamiento de líquido (o vapores) se debe a que las primeras partículas de sólido (o líquido) que se forman son tan pequeñas que su presión interior es mayor que la existente en el líquido (o vapor) que las rodean y vuelven a licuar (o evaporar). La misma razón explica la existencia de disoluciones sobresaturadas de soluto. Si a un líquido subenfriado en una disolución sobresaturada se le añaden centros de nucleación, cristalizan inmediatamente.

iii) El **envejecimiento de precipitados** se basa en la diferente solubilidad de cristales de distinto tamaño. Los cristales pequeños son más solubles que los grandes, por lo que se disuelven preferentemente dando lugar a una disolución sobresaturada que a su vez precipitará sobre los cristales grandes. Este fenómeno se conoce como envejecimiento de los precipitados y es el motivo por el cual en Química Analítica se hierven los precipitados para facilitar su filtración. La ecuación de Gibbs- Freundlich-Ostwald que describe la solubilidad (S)

en función del radio del cristal es formalmente idéntica a la de Kelvin: 
$$\ln\left(\frac{S}{S^*}\right) = \frac{V_m^S}{RT} \frac{2\gamma}{r}.$$

La ecuación de Kelvin presenta algunas limitaciones:

- $\gamma$  depende también del radio de curvatura, siendo esta dependencia importante para radios pequeños.

- No es completamente correcto usar la termodinámica macroscópica para sistemas con pocas moléculas, ya que en estos casos las fluctuaciones del equilibrio son muy importantes. Por ejemplo, una gota de 100 Å contiene unas  $1,4 \cdot 10^5$  moléculas de agua y una de 10 Å contiene sólo 140.

#### 4.1.2.3.- Capilaridad

Al introducir un tubo capilar en un líquido, éste asciende o desciende por el mismo, fenómeno que se conoce como **capilaridad**. Este fenómeno viene determinado por las interfases que limitan la columna de líquido: la interfase líquido/tubo (liq/sol); la interfase del líquido con la fase que esté por encima (gas normalmente) y la interfase entre el sólido del tubo y esta fase (sol/gas).

La única interfase que puede modificarse bajo la acción de las tensiones superficiales es la formada entre el líquido y el gas. La interfase liq/gas no es plana, sino que se curva formando un menisco (Figura 4.9). Cuando se alcance el equilibrio entre estas tres tensiones, se podrá escribir:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta$$

Despejando de esta igualdad, el ángulo de contacto que se formará entre el líquido y el sólido en el menisco:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

Según se deduce de esta expresión se pueden distinguir dos situaciones, como se ilustra en la Figura 4.9:

a) Si  $\gamma_{SG} > \gamma_{SL}$  entonces  $\cos \theta > 0$  y  $0 \leq \theta \leq 90$

b) Si  $\gamma_{SG} < \gamma_{SL}$  entonces  $\cos \theta < 0$  y  $90 \leq \theta \leq 180$

Dicho de otro modo, la forma del menisco depende del balance entre las fuerzas de adherencia (liq/sólido) y las fuerzas de cohesión (fuerzas internas liq/liq):

a) Si  $F_{adh} > F_{coh}$  ( $\gamma_{SL}$  pequeña)

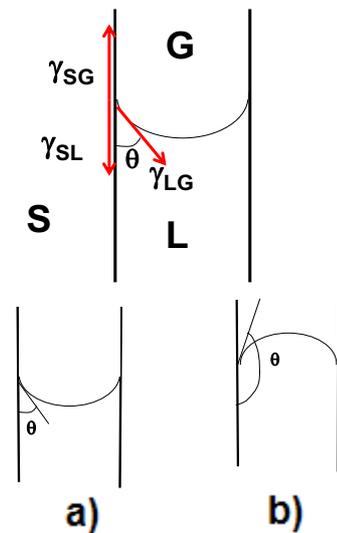


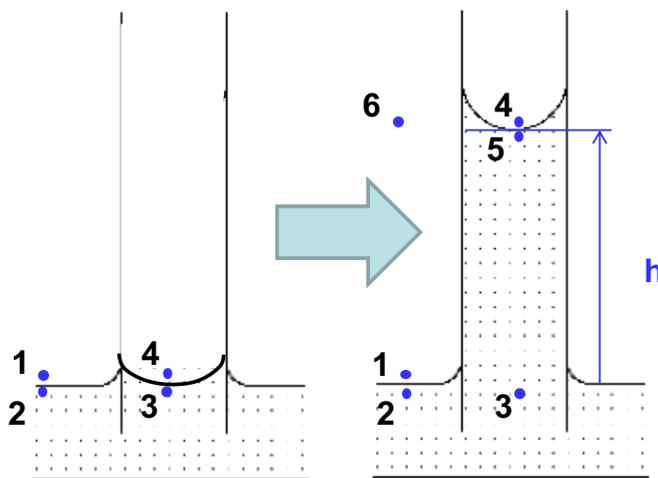
Figura 4.9.- Capilaridad y ángulos de contacto.

el líquido tiende a aumentar la superficie de contacto con el sólido, se forma un menisco hacia arriba quedándose el líquido en la parte convexa, el ángulo de contacto sol/liq  $0 \leq \theta \leq 90^\circ$ . Se dice que el líquido **moja** al sólido, tanto más cuanto menor sea  $\gamma$ . Ejemplo: H<sub>2</sub>O/vidrio.

b) Si  $F_{adh} < F_{coh}$  ( $\gamma_{SL}$  grande)

el líquido tiende a disminuir la superficie de contacto con el sólido, se forma un menisco hacia abajo quedando el líquido en la parte cóncava, el ángulo de contacto sol/liq presenta valores  $90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ . Se dice que el líquido **no moja** al sólido. Ejemplo: Hg/vidrio.

Considérese qué ocurre al introducir un tubo capilar de radio R en un líquido que moja, como se ilustra en la Figura 4.10.



**Figura 4.10.-** Capilaridad en un líquido que moja.

El punto 2 del líquido y los 1 y 4 del gas están todos ellos a la misma presión (presión atmosférica,  $p$ ). Sin embargo, la presión en el punto 3 es menor, ya que se encuentra en el exterior de la superficie curvada y según la ecuación de Young-Laplace  $p_3$  será menor que  $p_4$  ( $p_3 = p_4 - 2\gamma/r = p - 2\gamma/r$ ). Puesto que  $p_2$  es mayor que  $p_3$ , la fase líquida no está en equilibrio mecánico, por lo que el líquido se desplazará hacia las regiones de menor presión ascendiendo por el tubo capilar. El equilibrio se alcanzará cuando  $p_3 = p_2$ , lo cual se consigue por la presión hidrostática que ejerce la columna de líquido en el capilar.

Cuantitativamente, si el líquido asciende una altura  $h$  por el capilar, se tendrá que:

$$p_2 = p_6 + \rho^V gh$$

$$p_3 = p_5 + \rho^L gh$$

$$p_5 = p_4 - \frac{2\gamma}{r}$$

relaciones en las que se ha supuesto que el menisco es esférico (válido para tubos estrechos) y además se ha despreciado el peso de los lados del menisco al calcular la presión hidrostática.

Imponiendo la condición de equilibrio:  $p_2=p_3$  y teniendo en cuenta que  $p_4=p_6$  se llega a:

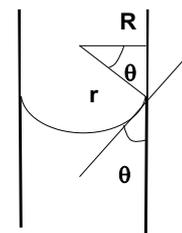
$$p_6 + \rho^V gh = p_5 + \rho^L gh = p_4 - \frac{2\gamma}{r} + \rho^L gh = p_6 + \rho^L gh - \frac{2\gamma}{r} \quad \text{que se simplifica a}$$

$\frac{2\gamma}{r} = (\rho^L - \rho^V)gh$  y despejando la altura de la columna:

$$h = \frac{2\gamma}{(\rho^L - \rho^V)gr} \quad (4.23)$$

El radio del menisco,  $r$ , se puede expresar en función del radio del capilar  $R$  y del ángulo de contacto  $\theta$ , ( $R=r \cos\theta$ ), obteniéndose finalmente para la altura que alcanza el líquido en el capilar:

$$h = \frac{2\gamma \cos\theta}{(\rho^L - \rho^V)gR} \quad (4.24)$$



**Figura 4.11.-** Radio del menisco y radio del capilar.

Si el líquido moja:  $\theta < 90^\circ$ ;  $\cos\theta > 0$ ;  $h > 0$  el líquido asciende por el capilar; por el contrario si  $\theta > 90^\circ$ :  $\cos\theta < 0$ ;  $h < 0$  y el líquido desciende.

La ecuación (4.24) se puede simplificar si se desprecia la densidad del gas frente a la del líquido y si se utilizan tubos lo suficientemente estrechos como para que  $\theta = 0^\circ$  (ó  $180^\circ$ ):

$$h = \frac{2\gamma}{\rho^L gR} \quad (4.25)$$

En general, el ángulo de contacto es una magnitud difícil de determinar con precisión experimentalmente.

**Ejercicio 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<sup>-3</sup>, calcule  $\gamma$  para el metanol a 20 °C.

**Solución.-** 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 se puede considerar que  $\cos \theta \approx 1$  con lo que queda:

$$h = \frac{2\gamma}{(\rho^L - \rho^V)gR} \text{ y, por lo tanto, } \gamma = \frac{(\rho^L - \rho^V)gRh}{2}$$

Sustituyendo datos:  
 $R=0,350/2 \cdot 10^{-3}$  m;  $g = 9,81$  m·s<sup>-2</sup>;  $h = 0,033$  m;  $\rho^L= 791,4$  Kg·m<sup>-3</sup>;  $\rho^V= 1,2$  Kg·m<sup>-3</sup> se obtiene:

$$\gamma = 22,58 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-2} = 22,58 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1} = 22,58 \cdot 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$$

Si se desprecia la densidad del vapor frente al líquido, queda  $\gamma = \frac{\rho^L gRh}{2}$  y el resultado que se obtiene con los mismos datos es:

$$\gamma = 22,62 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} . \text{ Es decir, se comete un error menor del 0,2\%.}$$

Se pueden citar como ejemplos de capilaridad cotidianos:

- i) Impermeabilización de tejidos. Se consigue aplicando un producto sobre los tejidos de forma que  $F_{adh} < F_{coh}$ , es decir,  $\theta > 90^\circ$  y el agua u otros líquidos no mojan, no penetran.
- ii) Formación de rocío sobre plantas o rocas. El vapor de agua puede condensar a presión menor que su presión de vapor sobre un capilar. Al introducirse en un capilar el agua queda en la zona convexa (moja) por lo que la presión será menor que fuera y consecuentemente disminuye la presión de vapor (ecuación de Kelvin).
- iii) Ascenso de la savia en las plantas. Como ejemplo, la altura alcanzada en función del radio del capilar para agua a 20 °C, utilizando la ecuación simplificada (4.25), toma los siguientes valores habida cuenta que  $\gamma = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ ;  $\rho = 998 \text{ kg m}^{-3}$ ;  $g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$

**Tabla 4.4.-** Altura del agua en función del radio del capilar.

R (m)	0,001	0,0001	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-10</sup>
h (m)	149·10 <sup>-4</sup>	149·10 <sup>-3</sup>	149	149·10 <sup>3</sup>

#### 4.1.3.- Sistemas multicomponentes

Un aspecto fundamental desde el punto de vista químico es la modificación de las propiedades de las interfases con la composición. En el tratamiento termodinámico de las

superficies de sistemas multicomponentes se ha de incorporar también la composición como variable. Existen dos aproximaciones:

- i) El modelo de Gibbs (1878) en el que se supone que la interfase es una superficie con volumen nulo.
- ii) El modelo desarrollado por Guggenheim (1940) que considera la capa interfacial como una fase tridimensional.

Se va a utilizar el **modelo de Gibbs** para realizar el tratamiento termodinámico de interfases en sistemas multicomponentes. En él, las fases se separan por una superficie de espesor nulo, la superficie divisoria de Gibbs. La localización de la superficie es, en principio, arbitraria pero lo lógico es situarla en el interior de la región interfacial (véase Figura 4.12). El sistema modelo se elige de forma que sus propiedades extensivas (volumen total  $V$ , energía interna  $U$ , entropía  $S$ , número de moles de cada componente  $n_i$ ) sean iguales a las del sistema real. Además las fases  $\alpha$  y  $\beta$  del modelo se definen de modo que tengan las mismas propiedades intensivas que en el sistema real. Lógicamente las propiedades extensivas de cada una de las fases del modelo no pueden ser iguales que en el sistema real, ya que se ha ‘eliminado’ una parte del sistema (la región interfacial). Así, el volumen de las fases  $V^\alpha$  y  $V^\beta$  en el modelo no pueden ser iguales a las del sistema real, ni tampoco el número de moles ( $n_i^\alpha$  y  $n_i^\beta$ ).

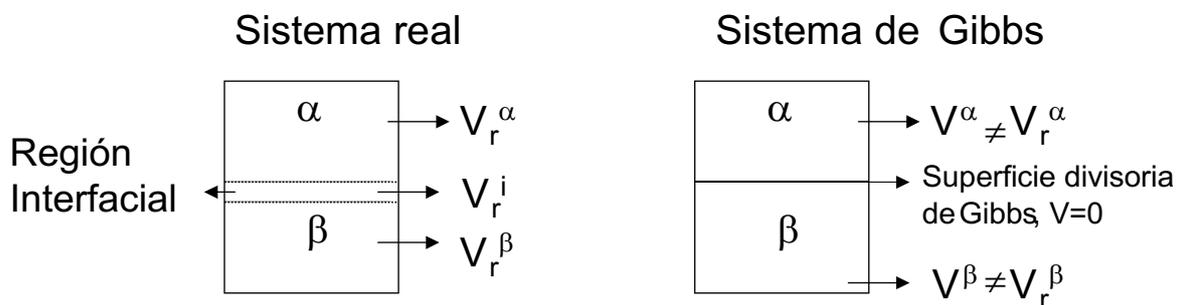


Figura 4.12.- Comparación entre el sistema bicomponente real y el de Gibbs.

La clave del modelo reside en asignar a la superficie divisoria los valores de las propiedades termodinámicas que sean necesarios para que el modelo tenga un volumen,  $V$ , energía,  $U$ , entropía,  $S$ , y número de moles del componente  $i$ ,  $n_i$ , iguales a los del sistema real. Estas propiedades asignadas a la superficie divisoria se conocen como *propiedades de exceso superficial*. Así, siendo  $V$  el volumen total del sistema real se puede escribir como sumatorio de las distintas partes en que se ha dividido el sistema,  $V=V^\alpha+V^\beta+V^\sigma=V^\alpha+V^\beta$ , ya que, por definición del modelo, el volumen de exceso superficial es nulo ( $V^\sigma=0$ ). Asimismo, la energía total para el modelo debe ser igual a la del sistema real:

$$U=U^\alpha+U^\beta+U^\sigma \tag{4.26}$$

de donde se deduce que la energía interna de exceso superficial será

$$U^\sigma=U-U^\alpha-U^\beta .$$

Igualmente se puede definir la entropía de exceso superficial,  $S^\sigma$ :

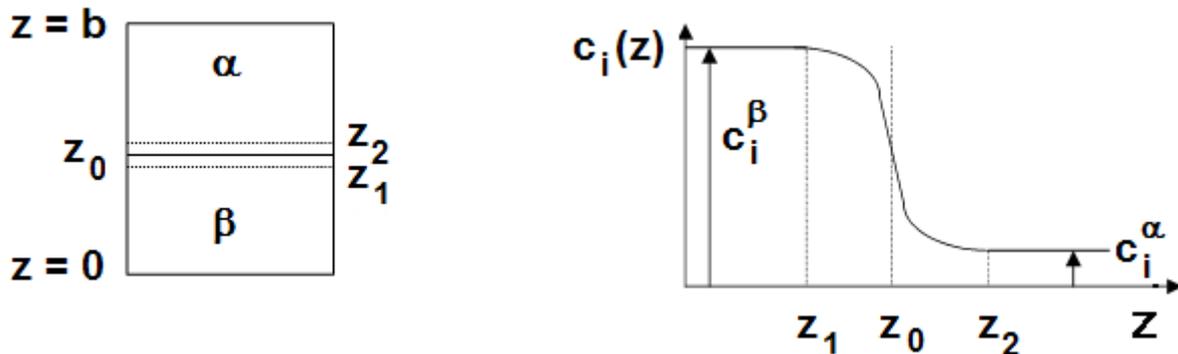
$$S^\sigma = S - S^\alpha - S^\beta \quad (4.27)$$

y el número de moles de exceso superficial para cada componente  $i$  del sistema (cantidad de exceso superficial),  $n_i^\sigma$ :

$$n_i^\sigma = n_i - n_i^\alpha - n_i^\beta = n_i - (c_i^\alpha V^\alpha + c_i^\beta V^\beta) \quad (4.28)$$

donde  $n_i$  es el número de moles de  $i$  en el sistema real (y en el modelo);  $c_i^\alpha$ ,  $c_i^\beta$  las concentraciones molares de  $i$  en las fases  $\alpha$  y  $\beta$  del modelo (y por ser magnitud intensiva, también en el sistema real). Por ello, la cantidad de exceso superficial  $n_i^\sigma$  será la diferencia entre la cantidad de  $i$  en el sistema real y la cantidad de  $i$  que existiría si las fases  $\alpha$  y  $\beta$  fueran homogéneas hasta la superficie divisoria. Como se verá esta cantidad de exceso puede ser positiva, nula o incluso negativa.

Supongamos un sistema que se extiende desde  $z=0$  a  $z=b$ , y donde la concentración molar de la especie  $i$  ( $c_i$ ) cambia desde  $c_i^\beta$  hasta  $c_i^\alpha$ , como se esquematiza en la Figura 4.13. La superficie divisoria (de área  $A$ ) se sitúa en  $z_0$  mientras que la interfase real se extiende desde  $z_1$  a  $z_2$ .



**Figura 4.13.-** Dimensiones y variación de la concentración en un sistema bifásico.

El número de moles del componente  $i$  en una sección de espesor  $dz$  valdrá:

$$dn_i = c_i dV = c_i A dz \quad (4.29)$$

y el número de moles totales en todo el sistema será:

$$n_i = \int_0^b dn_i = A \int_0^b c_i dz,$$

donde  $A$  es el área transversal igual para todo valor de  $z$ .

El número de moles de  $i$  en las fases  $\alpha$  y  $\beta$  del sistema modelo, considerando que se mantiene la homogeneidad hasta la superficie divisoria  $z_0$ , será:

$$n_i^\beta = A \int_0^{z_0} c_i^\beta dz; \quad n_i^\alpha = A \int_{z_0}^b c_i^\alpha dz \quad (4.30)$$

Por lo tanto, la cantidad de exceso superficial:

$$\begin{aligned} n_i^\sigma &= n_i - n_i^\alpha - n_i^\beta = A \left[ \int_0^b c_i dz - \int_{z_0}^b c_i^\alpha dz - \int_0^{z_0} c_i^\beta dz \right] = A \left[ \int_0^{z_0} c_i dz + \int_{z_0}^b c_i dz - \int_{z_0}^b c_i^\alpha dz - \int_0^{z_0} c_i^\beta dz \right] = \\ &= A \left[ \int_0^{z_0} (c_i - c_i^\beta) dz \right] + \left[ \int_{z_0}^b (c_i - c_i^\alpha) dz \right] \end{aligned} \quad (4.31)$$

El valor de  $n_i^\sigma$  depende de dónde se sitúe la superficie divisoria y puede ser mayor, menor o igual a cero. En la Figura 4.14 se muestran diferentes situaciones en las que  $n_i^\sigma$  puede ser nulo, positivo o negativo. De acuerdo con la ecuación anterior  $n_i^\sigma$  vendrá dado por el área comprendida entre las rectas que representan  $c_i^\alpha$  (o  $c_i^\beta$ ) y la curva que da la variación de la concentración de  $i$  a lo largo de todo el sistema ( $c_i(z)$ ). Cada uno de los dos sumandos que

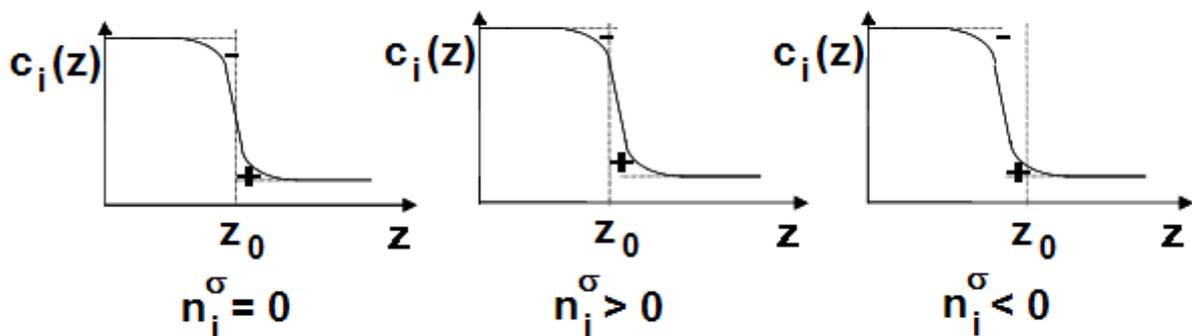


Figura 4.14.- Variación de  $n_i^\sigma$  con la superficie divisoria.

aparecen en la ecuación (4.31) viene dado por el área encerrada entre la recta que da la concentración en cada fase (constante) y la curva que da la concentración como función de  $z$ . Tal y como puede verse en los tres casos representados, el primer término es negativo ya que la concentración real va por debajo de la de la fase  $\beta$  en la región interfacial. El segundo término es positivo ya que la concentración real va por encima de la de la fase  $\alpha$  en esta misma región. La suma de ambos sumandos puede dar un resultado total nulo, positivo o negativo en función de donde se sitúe la superficie divisoria ( $z_0$ ). Lógicamente, todas las magnitudes que sean función de  $n_i^\sigma$  ( $U^\sigma, S^\sigma, \dots$ ) dependerán de la posición donde se sitúe la superficie divisoria  $z_0$ .

### Descripción termodinámica del modelo de Gibbs

Considerando un sistema abierto,  $dn_i \neq 0$ , formado por  $i$  componentes y  $\delta$  fases, de acuerdo con la primera ley de la termodinámica:  $dU=dq+dw$ , y para un proceso reversible  $dq=TdS$  y

$$dw = -pdV + \gamma dA + \sum_{\delta} \sum_i^{fases\ comp} \mu_i^{\delta} dn_i^{\delta} \quad (4.32)$$

donde se ha supuesto que la interfase es plana y por tanto  $p^{\alpha}=p^{\beta}=p$ . Para un proceso reversible, el sistema pasa por estados de equilibrio en los que el potencial químico de cualquier componente es el mismo en todas las fases:

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = \mu_i^{\sigma} = \mu_i \quad (4.33)$$

y por lo tanto:

$$\sum_{\delta} \sum_i \mu_i^{\delta} dn_i^{\delta} = \sum_i \mu_i d(n_i^{\alpha} + n_i^{\beta} + n_i^{\sigma}) = \sum_i \mu_i dn_i \quad (4.34)$$

De esta forma la ecuación (4.32) puede simplificarse, quedando:

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{proceso reversible, interfase plana}) \quad (4.35)$$

Para cada una de las fases del sistema modelo de Gibbs se puede escribir:

$$dU^{\alpha} = TdS^{\alpha} - pdV^{\alpha} + \sum_i \mu_i dn_i^{\alpha} \quad (4.36)$$

$$dU^{\beta} = TdS^{\beta} - pdV^{\beta} + \sum_i \mu_i dn_i^{\beta} \quad (4.37)$$

por lo que para la superficie divisoria:

$$\begin{aligned} dU^{\sigma} &= dU - dU^{\alpha} - dU^{\beta} = TdS - pdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i - TdS^{\alpha} + pdV^{\alpha} \\ &\quad - \sum_i \mu_i dn_i^{\alpha} - TdS^{\beta} + pdV^{\beta} - \sum_i \mu_i dn_i^{\beta} = \\ &= T(dS - dS^{\alpha} - dS^{\beta}) - p(dV - dV^{\alpha} - dV^{\beta}) + \gamma dA + \sum_i \mu_i (dn_i - dn_i^{\alpha} - dn_i^{\beta}) \end{aligned} \quad (4.38)$$

expresión que se puede simplificar, teniendo en cuenta las definiciones de magnitudes de exceso y que el volumen de la interfase es nulo, hasta:

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \quad (4.39)$$

Integrando esta ecuación para un proceso en que el sistema pase de un estado 1 al 2 aumentando el área sin variar las variables intensivas (p, T, c<sub>i</sub>):

$$\int_1^2 dU^\sigma = T \int_1^2 dS^\sigma + \gamma \int_1^2 dA + \sum_i \mu_i \int_1^2 dn_i^\sigma \quad (4.40)$$

se obtiene:

$$U_2^\sigma - U_1^\sigma = T(S_2^\sigma - S_1^\sigma) + \gamma(A_2 - A_1) + \sum_i \mu_i (n_{i,2}^\sigma - n_{i,1}^\sigma) \quad (4.41)$$

Se puede tomar como estado 1 el estado con tamaño cero, en el que todas las propiedades extensivas (U, S, A, n<sub>i</sub>) se anulan, llegándose a:

$$U^\sigma = TS^\sigma + \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^\sigma \quad (4.42)$$

Considerando la diferencial total de la expresión anterior:

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + S^\sigma dT + \gamma dA + Ad\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i \quad (4.43)$$

Esta derivada se ha realizado sin tener en cuenta que algunas variables dependen de otras; por ejemplo, la tensión superficial depende de la temperatura. Por eso, si se compara con (4.39) se puede ver que no se obtiene el mismo resultado. Existen una serie de restricciones sobre los cambios de estas variables que se deben considerar. Para que las ecuaciones (4.43) y (4.39) coincidan se ha de verificar que:

$$S^\sigma dT + Ad\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad (4.44)$$

conocida como **ecuación de Gibbs-Duhem superficial**, ecuación que indica que los cambios en la tensión superficial, la temperatura y la composición no son independientes, están ligados a través de (4.44), que un cambio en la temperatura y/o en la composición lleva asociado un cambio en la tensión superficial. Si se está interesado en conocer la dependencia con la composición, considerando un proceso isoterma, T= cte, la ecuación anterior queda como:

$$Ad\gamma = -\sum_i n_i^\sigma d\mu_i \quad (4.45)$$

Y dividiendo por A:

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i^\sigma d\mu_i \quad (4.46)$$

que es la **isoterma de adsorción de Gibbs**, donde  $\Gamma_i^\sigma = \frac{n_i^\sigma}{A}$  es la concentración superficial de exceso del componente  $i$  (número de moles en exceso o defecto del componente  $i$  por unidad de área). La isoterma de adsorción de Gibbs relaciona las variaciones en la tensión superficial con el potencial químico de los componentes a través de la concentración superficial de exceso. Para que estas propiedades tengan significado físico se han de referir a una superficie divisoria concreta. Normalmente se toma como superficie divisoria aquella para la que se anula  $n_1^\sigma$ , siendo 1 el componente mayoritario (el disolvente), tal y como se muestra en el apéndice 4.1.

$$\begin{aligned}\Gamma_1^\sigma &= \frac{n_1^\sigma}{A} = \frac{1}{A} [n_1 - n_1^\beta - n_1^\alpha] = \frac{1}{A} [n_1 - c_1^\beta V^\beta - c_1^\alpha V^\alpha] = \\ &= \frac{1}{A} [n_1 - c_1^\beta A z_0 - c_1^\alpha A (b - z_0)] = 0\end{aligned}\tag{4.47}$$

de esta forma, se definen las adsorciones relativas del componente  $i$  respecto al componente 1:

$$\Gamma_{i(1)}^\sigma = \frac{n_{i(1)}^\sigma}{A}\tag{4.48}$$

donde  $\Gamma_{i(1)}^\sigma$  es la concentración superficial de exceso del componente  $i$  relativa al componente 1. Esta cantidad puede ser positiva, nula o negativa. A partir de la posición de la interfase, definida por la ecuación (4.47), puede encontrarse la siguiente expresión para el cálculo de  $\Gamma_{i(1)}^\sigma$  en función de magnitudes diferentes de las de la interfase (Anexo 4.1):

$$\Gamma_{i(1)}^\sigma = \frac{1}{A} \left[ (n_i - c_i^\alpha V) - (n_1 - c_1^\alpha V) \frac{c_i^\alpha - c_i^\beta}{c_1^\alpha - c_1^\beta} \right]\tag{4.49}$$

Según esta expresión la adsorción superficial relativa es independiente de la posición de la superficie divisoria y se puede determinar experimentalmente a partir de las concentraciones en las fases,  $c_i$ , el número de moles,  $n$ , y el volumen del sistema,  $V$ . Cuando la adsorción relativa  $\Gamma_{i(1)}^\sigma$  del soluto  $i$  es positiva, significa que el componente  $i$  es adsorbido en la interfase, la proporción moles de  $i$  a moles de disolvente (1) es mayor en la interfase que en el seno de la fase líquida. La interfase se enriquece en el componente  $i$ . Cuando  $\Gamma_{i(1)}^\sigma$  es negativo, significa que el componente  $i$  es desorbido de la interfase, la proporción moles de  $i$  a moles de componente 1 es menor en la interfase que en el seno de la fase líquida. La interfase se empobrece en  $i$  (ver anexo para los detalles de la interpretación de la concentración superficial de exceso relativa).

Teniendo en cuenta estas consideraciones la isoterma de adsorción (4.46) se expresa como:

$$d\gamma = -\sum_{i \neq 1} \Gamma_{i(1)} d\mu_i \quad (4.50)$$

que para un sistema de dos componentes se reduce a

$$d\gamma = -\Gamma_{2(1)} d\mu_2 \quad (4.51)$$

La expresión general para el potencial químico de una especie en disolución viene dada por:

$$\mu_2 = \mu_2^{0,\beta}(T,P) + RT \ln a_2^\beta \quad (4.52)$$

siendo  $a_2$  la actividad del soluto. A temperatura constante, y teniendo en cuenta que la dependencia del potencial químico con la presión es poco importante en fases condensadas:

$$d\mu_2 = RT d(\ln a_2) \quad (4.53)$$

y si se trata de una disolución diluida, se puede aproximar actividad a concentración quedando:

$$d\mu_2 = RT d(\ln c_2^\beta / c^0) \quad (4.54)$$

siendo  $c^0$  la concentración estándar (1 mol/L). Sustituyendo este valor en (4.51), se obtiene:

$$d\gamma = -RT \Gamma_{2(1)} d(\ln c_2^\beta / c^0) \quad (4.55)$$

por lo que

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \ln(c_2^\beta / c^0)} \right)_T \quad (4.56)$$

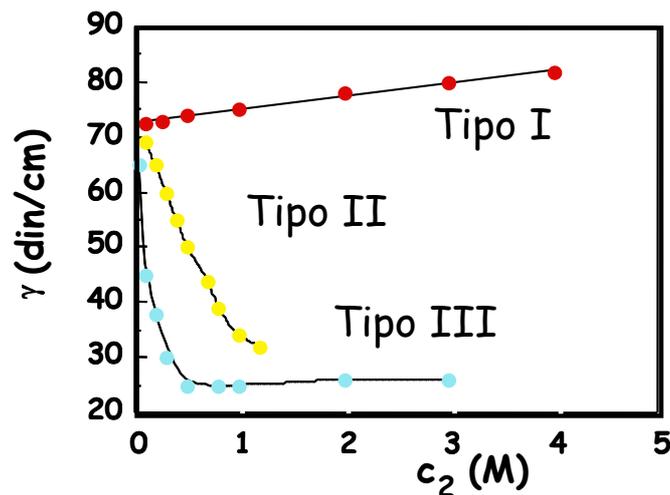
o lo que es lo mismo:

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{c_2^\beta}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial c_2^\beta} \right)_T \quad (4.57)$$

La isoterma de adsorción de Gibbs da, por tanto, la variación de la tensión superficial con la concentración del soluto en función de la adsorción, positiva o negativa, de dicho soluto en la interfase. Si el soluto presenta una adsorción superficial relativa al disolvente positiva (su proporción respecto al disolvente es mayor que en el interior de la fase), la tensión superficial

disminuye a medida que aumenta la concentración. Si por el contrario el soluto tiene una adsorción superficial relativa negativa,  $\Gamma_{2(1)} < 0$ , la tensión superficial aumentará con la concentración.

En general, si el disolvente (componente 1) es agua, se pueden observar tres tipos de comportamiento para la tensión superficial en función de la concentración de soluto (componente 2), dependiendo de la naturaleza de este último, como se muestra en la Figura 4.15:

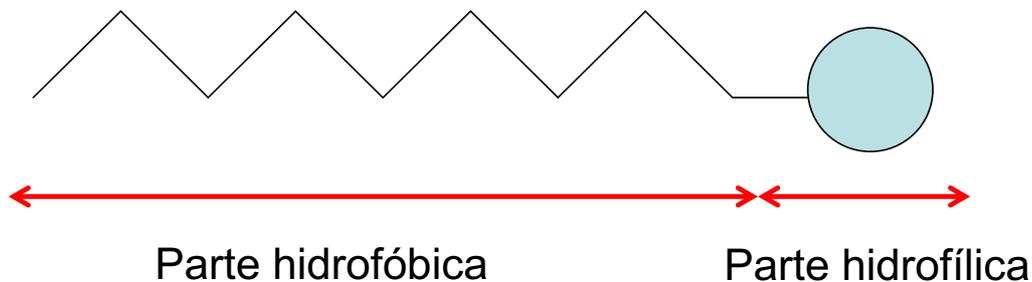


**Figura 4.15.-** Variación con la concentración de la tensión superficial de disoluciones acuosas de diferentes sustancias.

i) Tipo I o **sustancias inactivas** . Para estas sustancias, la tensión superficial aumenta ligeramente con la concentración  $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_2}\right) > 0$  y, de acuerdo con la ecuación (4.57),  $\Gamma_{2(1)} < 0$ . Es decir, son sustancias que no tienen tendencia a adsorberse en la interfase, sino, por el contrario, se acumulan en el interior de la fase acuosa. Este tipo de comportamiento lo dan sustancias solubles, que interactúan fuertemente con las moléculas de disolvente (motivo por el que se acumulan en el interior de la fase acuosa). Para el caso del agua, son sustancias inactivas las sales inorgánicas (NaCl) y otras sustancias orgánicas como la sacarosa. Debido a las interacciones con las moléculas de disolvente (ejemplo ion-dipolo para los sólidos iónicos) su situación energética será más estable en el seno de la disolución que en la superficie, donde van a carecer de este entorno tan favorable. Las moléculas de agua establecen fuertes interacciones con estos solutos por lo que un aumento del área superficial requerirá más trabajo para llevar moléculas del interior a la interfase. La tensión superficial aumenta con respecto al disolvente puro, y tanto más cuanto mayor sea la concentración de soluto, como se muestra en la figura anterior.

ii) Tipos II y III. Para estas sustancias la tensión superficial disminuye con la concentración  $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_2}\right) < 0$ , siendo esta disminución mucho más pronunciada en el caso III, por

lo que de acuerdo con la isoterma de Gibbs  $\Gamma_{2(1)} > 0$ . Son sustancias que tienden a adsorberse en la interfase, mostrando una mayor concentración relativa al disolvente que en el interior de la fase acuosa. Se comportan así sustancias sólo parcialmente solubles en el disolvente, como en el caso del agua, las sustancias orgánicas poco polares. De particular interés son las sustancias que presentan una parte polar o **hidrofílica** (ejemplo grupos -OH, -COOH) y una parte no polar o **hidrófoba** (cadenas hidrocarbonadas), esquematizadas en la Figura 4.16.



**Figura 4.16.-** Esquema de moléculas tipo II ó III.

Mientras que la parte polar (por ejemplo, grupos ácido, alcohol, ...) interacciona fuertemente con las moléculas de agua, aumentando la solubilidad, la parte hidrocarbonada interaccionará débilmente con las moléculas de agua. La parte hidrocarbonada tenderá a situarse fuera del disolvente ya que de esta manera no rompe las interacciones H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O que son fuertes (puentes de hidrógeno). Así,  $\Gamma_{2(1)} > 0$ . La tensión superficial disminuye puesto que para aumentar la superficie ahora, se pondrían esencialmente moléculas del soluto en la interfase. Estas moléculas interaccionan débilmente con el disolvente por lo que costaría menos trabajo llevarlas del interior de la fase acuosa a la interfase.

El comportamiento II ó III lo determina la insolubilidad de la sustancia, por ejemplo, la longitud de la cadena hidrocarbonada. Cuando es pequeña (etanol, ácido acético) el compuesto es parcialmente soluble en agua y se acumula lentamente en la interfase dando lugar a una evolución tipo II. Si la cadena hidrocarbonada es grande (con 10 o más átomos de carbono), como, por ejemplo:

- Sales de ácidos orgánicos [RCOO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>] como el oleico [CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-COOH]

- Sales de sulfato de alquilo: 
$$\text{R-O-S}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}^- \end{matrix}\text{Na}^+$$

- Sales de sulfonatos de alquilo: 
$$\text{R-S}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}^- \end{matrix}\text{Na}^+$$

- Sales de aminas cuaternarias (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>RN<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>

estas moléculas son muy poco solubles y se acumulan rápidamente en la superficie dando una evolución tipo III ( $\Gamma$  aumenta rápidamente con la concentración, por lo que de acuerdo con la

isoterma de Gibbs,  $\gamma$  disminuye rápidamente con la misma). Las moléculas se sitúan de forma que los grupos polares queden dirigidos hacia el interior de la fase acuosa y los restos hidrocarbonados hacia fuera. A medida que aumenta la concentración, la superficie tiende a saturarse. En los solutos tipo III la saturación se alcanza rápidamente, por lo que la tensión superficial disminuye muy rápidamente al principio para, una vez alcanzada la saturación, permanecer relativamente constante, como se observa en la figura anterior. Los compuestos de tipo III se denominan agentes **tensoactivos** o **surfactantes** y se emplean como detergentes, ya que al disminuir la tensión superficial H<sub>2</sub>O/grasa permiten eliminar ésta de los tejidos.

**Ejercicio 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  $a=1.1 \times 10^{-2} \text{ mN m}^{-1} (\text{mM})^{-2}$ . 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.

**Solución.-**

a) La concentración superficial de exceso viene dada por la isoterma de adsorción de Gibbs, que para una disolución ideal queda, (4.57):

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{c_2}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial c_2} \right)_T$$

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

$$\gamma(\text{mN/m}) = 72,8 - ac^2 = 72,8 - 1,1 \times 10^{-2} [c(\text{mM})]^2$$

la derivada de la tensión superficial frente a la concentración será  $\left( \frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_T = -2ac$ , quedando

para la concentración superficial:

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

Finalmente, sustituyendo los valores de  $a=1.1 \times 10^{-2}$ ,  $c=25 \text{ mM}$  y  $T=293.16 \text{ K}$  se obtiene:

$$\Gamma_{2(1)} = \frac{2ac^2}{RT} = 5,64 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2$$

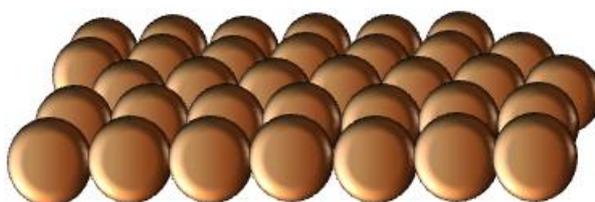
b) El área ocupada por mol es la inversa de la concentración superficial. Si queremos el área por molécula simplemente habrá que dividir por el número de Avogadro:

$$A_S = \frac{1}{N_A \Gamma_{2(1)}} = 2,94 \times 10^{-19} \text{ m}^2 = 29,4 \text{ \AA}^2$$

## 4.2.-Interfase sólida

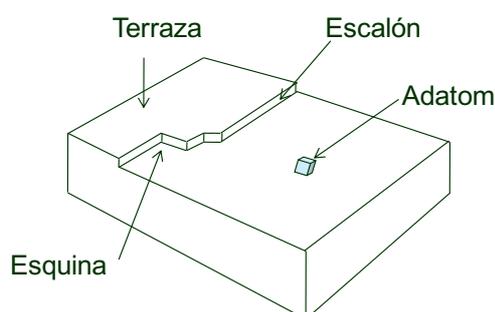
En el apartado anterior se han tratado los fenómenos de superficie cuando la fase condensada es líquida y la otra fase es, normalmente, gaseosa. El objetivo de éste es el estudio de los fenómenos de superficie cuando la fase condensada es un sólido y la otra es, normalmente, una fase gaseosa.

Antes de comenzar el estudio de estos fenómenos, en concreto la adsorción y la reactividad (catálisis heterogénea) se han de describir brevemente las superficies sólidas, pues presentan diferencias importantes respecto a su estructura. Normalmente se puede pensar en la superficie de un sólido como una estructura homogénea donde los átomos ocupan posiciones bien definidas y por tanto se repiten regularmente, como se aprecia en la Figura 4.17, aunque esta es una situación ideal difícil de conseguir en la práctica, ya que la superficie de un sólido



**Figura 4.17.-** Superficie ideal de un sólido.

suele estar llena de defectos, debidos al proceso de crecimiento del cristal o bien a procesos sufridos una vez formado. Estos defectos pueden clasificarse según su topología y la Figura 4.18 muestra algunos de ellos. La presencia de defectos puede ser importante en el estudio de los procesos superficiales, ya que los átomos implicados en ellos son más reactivos, al tener menos valencias cubiertas que el resto.



**Figura 4.18.-** Defectos en la superficie de un cristal.

Además de los defectos estructurales, a la hora de acercarse al estudio de las superficies sólidas se ha de tener en cuenta cuál será la composición que se va a encontrar. En condiciones normales, las partículas de gas bombardean continuamente la superficie del sólido cubriéndola rápidamente. Como se estudió en el Tema 2, la velocidad de este proceso

puede calcularse usando la teoría cinética de gases. Así, el número de colisiones por unidad de área y unidad de tiempo viene dado por (2.13):

$$Z_p = \frac{1}{A} \frac{dN_p}{dt} = \frac{1}{4} \left( \frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{N}{V} = \frac{1}{4} \langle v \rangle \frac{N}{V}$$

que a 298,15 K toma un valor de:

$$Z_p (\text{cm}^2 \text{s}^{-1}) = 2,034 \times 10^{21} \frac{p(\text{mmHg})}{\sqrt{M(\text{gmol}^{-1})}}$$

Para el aire a 1 atmósfera ( $M = 29 \text{ g mol}^{-1}$ )  $Z_p = 3 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , lo que significa que, puesto que en  $1 \text{ cm}^2$  de superficie se ubican aproximadamente  $10^{15}$  átomos, el número de choques sobre cada átomo superficial aproximadamente de  $10^8$  cada segundo. Aun cuando sólo una pequeña fracción de las colisiones conduzca a adsorción, el tiempo que una superficie recién preparada permanece limpia es muy corto.

Para mantener limpias las superficies se emplean técnicas de vacío. Mediante un vacío típico, se consiguen presiones de  $\approx 10^{-6} \text{ mm Hg}$ , lo cual reduce la frecuencia de impacto sobre cada átomo a 1 cada 10 s y mediante técnicas de ultravacío (UHV, ultra-high vacuum) se pueden alcanzar presiones de  $\approx 10^{-11} \text{ mm Hg}$ , lo que amplía aún más el tiempo entre impactos (un impacto por átomo de superficie cada  $10^6$  s, uno cada 10 días). En los aparatos de UHV la muestra se calienta a 200-300 °C durante horas para limpiar la superficie. La muestra puede ser una lámina, filamento o punta fina. La limpieza puede hacerse también por bombardeo con iones gaseosos acelerados.

#### 4.2.1.-Fisorción y quimisorción

Cuando una molécula de gas golpea una superficie sólida, puede rebotar o quedar fijada sobre la superficie, es decir, sufrir adsorción. En este último caso, la molécula adsorbida puede difundirse (moverse) sobre la superficie, permanecer fija, sufrir una reacción química o disolverse en el interior del sólido (proceso conocido como absorción y del que es un conocido ejemplo el empleo de  $\text{CaCl}_2$  anhidro como desecador: el agua de la atmósfera es adsorbida y a continuación absorbida para formar un hidrato). En este tema, nuestro estudio se va a centrar en el proceso de adsorción y posteriormente (tema siguiente) en los procesos de reacción (catálisis heterogénea) que pueden derivarse. Para empezar, se define el primero de estos procesos como:

- adsorción: proceso de unión de una molécula procedente de otra fase sobre la superficie de un sólido.
- desorción: proceso inverso a la adsorción

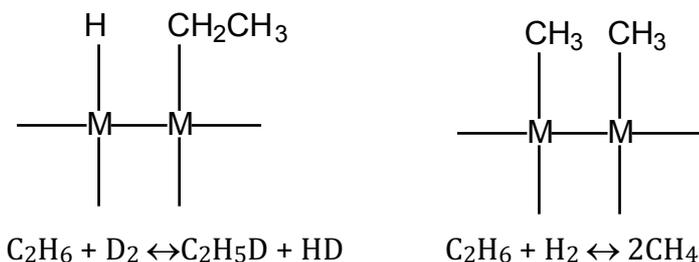
pudiendo distinguirse dos comportamientos límites de adsorción: fisisorción y quimisorción, aunque es frecuente observar comportamientos intermedios.

En la **adsorción física o fisisorción** las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals (interacciones dipolares, dispersión y/o inducción), mientras que en la **adsorción química o quimisorción**, propuesta por Langmuir en 1916, las moléculas de gas se mantienen unidas a la superficie formando un enlace químico fuerte. En la Tabla 4.5, se resumen las características que definen a ambos tipos de adsorción.

Algunos ejemplos de quimisorción son:

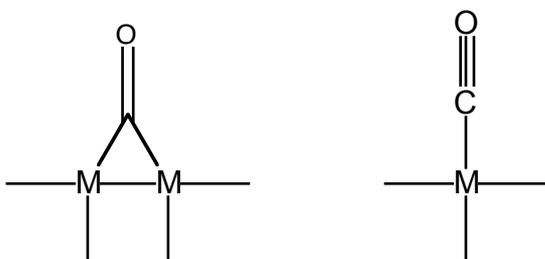
a) H<sub>2</sub> quimisorbido sobre metales: aparecen átomos de H enlazados a átomos metálicos lo que se pone en evidencia por el hecho de que los metales que quimisorben H<sub>2</sub> catalizan la reacción de intercambio  $H_2 + D_2 \leftrightarrow 2HD$ .

b) La quimisorción del C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> sobre metales se produce a través de la ruptura de un enlace C-H y, en menor extensión, de la rotura del enlace C-C, lo que se comprueba porque estos metales catalizan las reacciones de intercambio y de craqueo:



c) La quimisorción de CO<sub>2</sub> sobre óxidos metálicos se produce por formación de iones carbonato  $CO_2 + O^{2-} \leftrightarrow CO_3^{2-}$ .

d) El CO sobre metales puede formar dos tipos de enlace en función de la presión y del metal:



Las especies que tienen pares de electrones no compartidos o enlaces múltiples pueden ser quimisorbidas sin disociar, por ejemplo: CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

**Tabla 4.5.-** Diferencias entre fisisorción y quimisorción

Propiedad	Fisisorción	Quimisorción
Interacciones Intermoleculares	van der Waals o de larga distancia	Enlace químico (covalente)
$\Delta H_{\text{adsorción}}$	De -20 a -40 kJ mol <sup>-1</sup>	De -100 a -500 kJ mol <sup>-1</sup>
Tipo de proceso	Reversible, no específico	Reversible a T>>, específico
$E_{\text{activación}}$	$\approx 0$	$\gg 0$
La desorción produce productos	idénticos a los adsorbidos	diferentes a los adsorbidos
Número de capas absorbidas	Multicapas	Monocapas
El aumento de presión produce	Condensación	No condensación
Estructura de las especies adsorbidas	Similar a las de las moléculas del gas adsorbido	Diferente a las de las moléculas del gas adsorbido
Velocidad	Mayor	Menor

#### 4.2.2.- Isotermas de adsorción

Como se estudió anteriormente, en el caso de líquidos, su adsorción en la interfase se estudió a través de la variación de la tensión superficial mediante la isoterma de adsorción de Gibbs, dada por (4.51):  $d\gamma = -\Gamma_{2(1)}d\mu_2$ .

En el caso de los sólidos la tensión superficial no es una magnitud fácilmente determinable, siendo mucho más sencillo medir directamente la cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada en función de la presión  $p$  del gas en equilibrio con el sólido.

¿Cómo se realiza esta medida experimentalmente? Como se comentó al principio del apartado la superficie del sólido debe encontrarse inicialmente limpia, para lo que se calienta el sólido en alto vacío. Alternativamente puede evaporarse y recondensar el sólido en alto vacío, bombardear la superficie con iones o romper el cristal sólido en el vacío generando así una superficie limpia. El sólido se introduce entonces en un recipiente con una cantidad conocida de gas (a través de la presión, por ejemplo) y se deja que se alcance el equilibrio. La cantidad adsorbida se puede conocer:

- por la diferencia de presión del gas en ausencia o presencia de la superficie
- por gravimetría
- por desorción en flash: se calienta rápidamente la superficie, desorbiendo el gas y midiendo el aumento de la presión
- mediante trazadores radiactivos
- por métodos de flujo: se hace circular un gas y se determina la diferencia entre lo que entra y lo que sale.

Repitiendo el experimento a distintas presiones se obtienen datos de cantidad de gas adsorbido frente a la presión en equilibrio a una temperatura dada. Estos datos de cantidad de gas adsorbido frente a la presión de gas que queda en equilibrio tomados a una misma temperatura constituyen la **isoterma de adsorción**. En las isotermas de adsorción de sólido se representa la presión de gas en equilibrio (p) en el eje X, mientras que en el eje Y se representa la cantidad adsorbida. Esta magnitud puede expresarse de diferentes formas:

- Moles adsorbidos/gramos de adsorbente (n/m).

- Volumen de gas adsorbido/gramos de adsorbente (v), que es proporcional a la cantidad anterior

$$v = \frac{V}{m} = \frac{nRT}{mp} = \frac{RT}{p} \frac{n}{m};$$

(por cuestiones históricas el volumen suele expresarse como el

volumen que ocuparía el gas adsorbido si estuviese en condiciones normales T=273,15 K, p= 1 atm).

Con muy pocas excepciones y de acuerdo con S. Brunauer, las isotermas experimentales pueden clasificarse en cinco tipos, que se ilustran en la Figura 4.19. Antes de entrar en la descripción de cada uno de los tipos, se ha de tener en cuenta que las isotermas se detienen cuando se llega a la presión de vapor (p\* en la figura). A esta presión, cualquier pequeño aumento en la cantidad de gas produciría su condensación, aumentando entonces verticalmente la cantidad de gas “adsorbida” sobre el sólido (permaneciendo constante la presión en equilibrio).

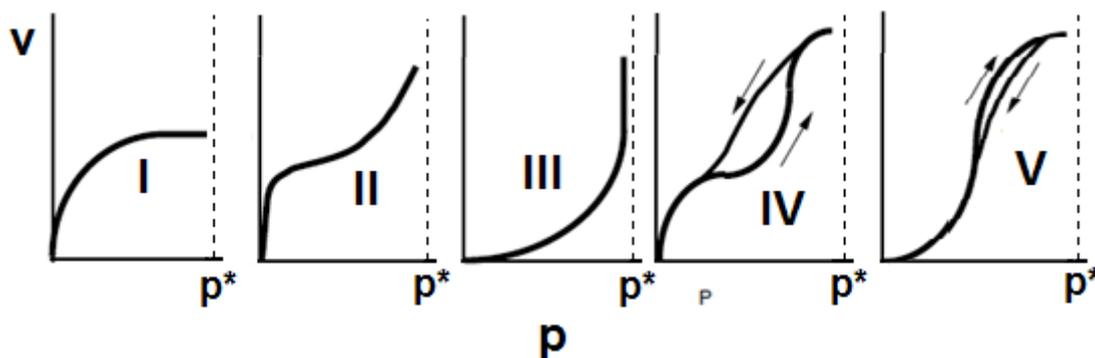


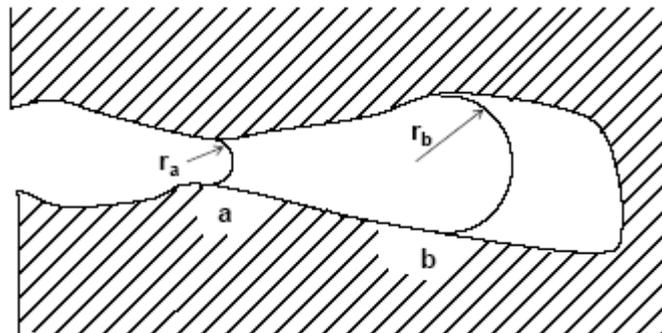
Figura 4.19.- Tipos de isotermas.

La **isoterma Tipo I**, denominada isoterma de Langmuir, corresponde a una **adsorción en monocapa**. La cantidad adsorbida aumenta con p hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa. Es la isoterma característica de un proceso únicamente de **quimisorción**.

La del **Tipo II** es indicativa de una adsorción **física en multicapa**. El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa, que tiene en este caso una constante de formación mayor que para el resto de capas (la entalpía de formación de la primera capa es más negativa que para el resto). Al seguir aumentando la presión se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de otras más.

La del **Tipo III** corresponde también a una adsorción **física en multicapas** pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes (no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa y del resto).

Las de los **Tipos IV y V** corresponden a adsorción en **multicapas sobre materiales porosos**. Difieren de los Tipos II y III por la presencia de una rama horizontal (saturación) y un ciclo de histéresis (las curvas de adsorción y desorción difieren). El ciclo de histéresis es debido a la condensación por la forma irregular de los capilares. En este contexto, supóngase un capilar



**Figura 4.20.-** Vista de poro con radio variable.

con un diámetro variable, como se ilustra en la Figura 4.20. El sitio donde aparece primero la condensación capilar será donde, de acuerdo a la ecuación de Kelvin (4.21), el radio sea menor, es decir en **a**. El poro queda taponado, pero al aumentar la presión, este tapón es empujado hacia dentro, se igualan las presiones en todo el capilar y vuelve a aparecer condensación en **a** y en aquellos otros puntos que les corresponda según la ecuación de Kelvin. Este proceso de equilibrio tendrá lugar hasta que el capilar esté lleno. En cambio para la desorción el proceso es completamente diferente. Así, supóngase que el capilar se ha vaciado hasta **a**, con una presión de equilibrio  $p$ , según la ecuación de Kelvin. A esta presión debería haberse ya evaporado el líquido situado en el punto **b**, ya que el radio es mayor. Sin embargo, el sitio por donde puede evaporarse el líquido es por **a**. Pero en **a** la presión de vapor es menor ( $r_a < r_b$ ) y, por consiguiente, no habrá evaporación. Hasta que la presión exterior disminuya al valor apropiado no se producirá el vaciado (de golpe) de todo el capilar. El proceso de desorción no es de equilibrio mientras que el de adsorción sí, de ahí la histéresis.

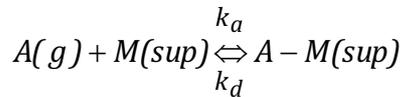
#### 4.2.2.1.- Isoterma de Langmuir

En 1918 I. Langmuir dedujo la isoterma Tipo I empleando un modelo simplificado de la superficie de un sólido:

- La superficie proporciona un cierto número de posiciones para la adsorción y todas son equivalentes.
- Sólo se adsorbe una molécula sobre cada posición.

- La adsorción de una molécula es independiente de la ocupación de las posiciones vecinas (las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí).

El proceso dinámico de adsorción de un gas A se puede plantear como:



donde  $k_a$  es la constante de velocidad de adsorción y  $k_d$  la constante de velocidad de desorción.

Para expresar el grado de extensión de la adsorción se introduce la fracción de recubrimiento  $\theta$ . Teniendo en cuenta que sobre cada posición sólo puede adsorberse una molécula:

$$\theta = \frac{\text{n}^\circ \text{ moléculas adsorbidas}}{\text{n}^\circ \text{ posiciones adsorción}} = \frac{\text{n}^\circ \text{ posiciones ocupadas}}{\text{n}^\circ \text{ posiciones adsorción}} \quad (4.58)$$

En un instante  $t$  se cumple:

- número de posiciones de adsorción ocupadas =  $\theta N$

- número de posiciones de adsorción libres =  $N - \theta N = N(1 - \theta)$

donde  $N$  es el número total de posiciones de adsorción en la superficie.

Si se consideran cinéticas de primer orden, se obtiene que la velocidad de adsorción es proporcional al número de colisiones entre las moléculas de la fase gaseosa y las posiciones de adsorción vacías, ya que sólo se forma una monocapa:

$$v_a = k_a p (1 - \theta) N \quad (4.59)$$

y la velocidad de desorción será proporcional al número de moléculas adsorbidas:

$$v_d = k_d N \theta \quad (4.60)$$

Al llegar al equilibrio se igualan ambas velocidades, obteniéndose:

$$k_a p N (1 - \theta) = k_d N \theta \quad (4.61)$$

que se simplifica a

$$k_a - k_a p \theta = k_d \theta \quad (4.62)$$

Si se despeja la fracción de recubrimiento:

$$\theta = \frac{k_a p}{k_d + k_a p} \quad (4.63)$$

Por último, definiendo la constante de equilibrio como  $K=(k_a/k_d)$  se obtiene la **isoterma de Langmuir**:

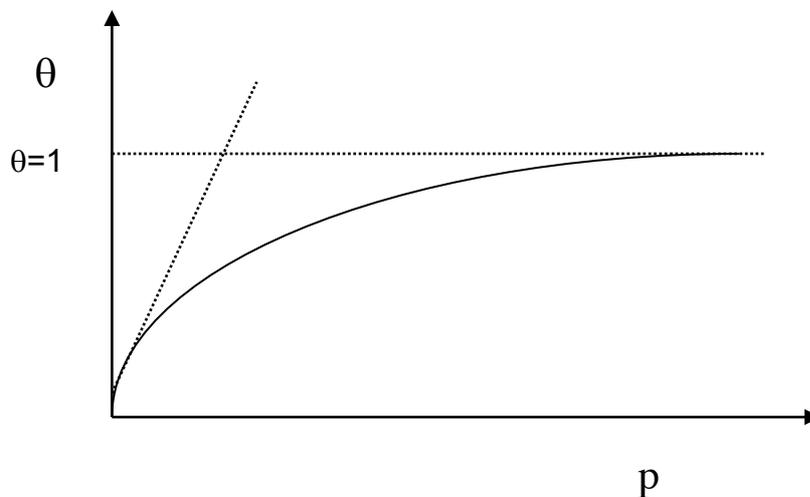
$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (4.64)$$

Alternativamente, esta expresión puede deducirse a partir del equilibrio entre productos (posiciones ocupadas) y reactivos (posiciones libres y moléculas en fase gas):

$$K = \frac{N\theta}{N(1-\theta)p} \quad (4.65)$$

que, reordenando, conduce a la expresión anterior (4.64).

Experimentalmente, el grado de recubrimiento puede obtenerse por la relación entre el volumen de gas adsorbido a la presión  $p$  y el volumen adsorbido cuando la monocapa está sobresaturada, es decir, cubre totalmente la superficie:  $\theta = \frac{V}{V_{mon}}$ . En función de la presión, se obtiene el siguiente comportamiento de  $\theta$ . Cuando  $p=0$ ,  $\theta = 0$ ; a valores pequeños de  $p$ ,  $\theta \approx Kp$  y a valores altos de  $p$ ,  $\theta \rightarrow 1$ , adquiriendo la funcionalidad que se muestra en la Figura 4.21.

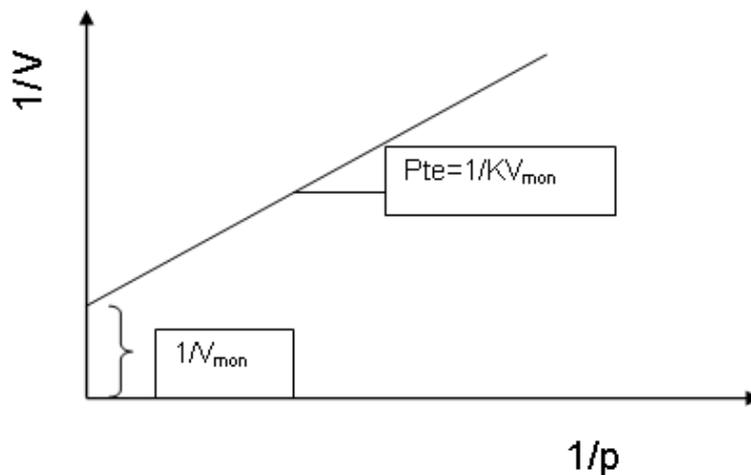


**Figura 4.21.-** Isoterma de Langmuir.

La ecuación (4.64) puede linealizarse para comprobar más fácilmente si el comportamiento experimental cumple la isoterma de Langmuir. Así, dando la vuelta a la ecuación de Langmuir,  $\theta = \frac{V}{V_{mon}} = \frac{Kp}{1 + Kp}$  y multiplicando por  $V_{mon}$  se obtiene:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{KV_{mon}p} + \frac{1}{V_{mon}} \quad (4.66)$$

Es decir, al representar  $1/V$  frente a  $1/p$  la ordenada en el origen vale  $1/V_{\text{mon}}$  y la pendiente  $1/(KV_{\text{mon}})$ , tal como se muestra en la Figura 4.22.



**Figura 4.22.-** Representación de la ecuación linealizada de la isoterma de Langmuir.

**Ejercicio 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

**Solución.-** La isoterma de Langmuir (4.54) 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:

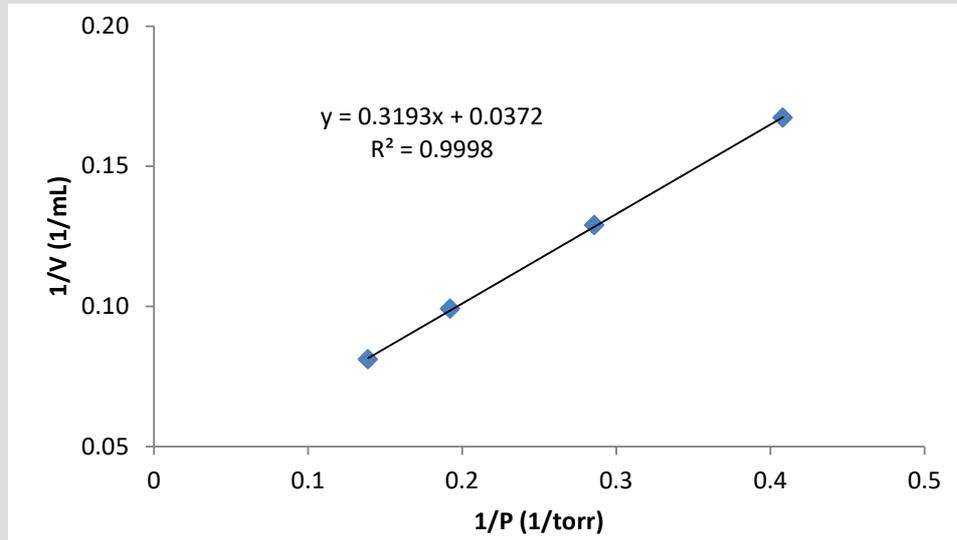
$$\frac{V_{\text{mon}}}{V} = \frac{1 + KP}{KP}$$

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

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

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

P (torr)	V (mL)	1/P (torr <sup>-1</sup> )	1/V (mL <sup>-1</sup> )
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:

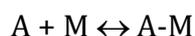
$$\left. \begin{aligned} 0.0371 \text{ mL}^{-1} &= \frac{1}{V_{\text{mon}}} \\ 0.3195 \text{ torr} \cdot \text{mL}^{-1} &= \frac{1}{K V_{\text{mon}}} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} V_{\text{mon}} &= 26.95 \text{ mL} \\ K &= 0.116 \text{ torr}^{-1} \end{aligned}$$

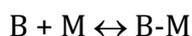
El número de posiciones de adsorción lo podemos determinar a partir del número de moléculas de adsorbato necesarias para cubrir la monocapa. Teniendo en cuenta que el volumen adsorbido se ha medido en condiciones normales:

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

#### 4.2.2.2.- Extensiones de la isoterma de Langmuir

i) Adsorción competitiva entre dos gases A y B:





Cuando dos gases compiten por los mismos centros de adsorción, entonces se han de resolver los dos equilibrios simultáneamente para obtener las fracciones de recubrimiento del gas A ( $\theta_A$ ) y del gas B ( $\theta_B$ ) en función de las presiones de A y B ( $p_A$  y  $p_B$ ). Teniendo en cuenta que la fracción de centros libres será ahora  $1-\theta_A-\theta_B$ , se pueden escribir los equilibrios como:

$$K_A = \frac{N\theta_A}{N(1-\theta_A-\theta_B)p_A} \quad (4.67)$$

$$K_B = \frac{N\theta_B}{N(1-\theta_A-\theta_B)p_B} \quad (4.68)$$

Las soluciones para las fracciones de recubrimiento, despejando de las expresiones anteriores son:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (4.69)$$

$$\theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (4.70)$$

ii) Adsorción disociativa: cuando un gas se disocia al quimiadsorberse se necesitan entonces dos posiciones de adsorción para fijar los fragmentos producidos:



La velocidad de adsorción es proporcional a la presión y a la probabilidad de que ambos átomos encuentren posiciones de adsorción disponibles simultáneamente:

$$v_a = k_a p [N(1-\theta)]^2 \quad (4.71)$$

y la velocidad de desorción es proporcional a la frecuencia de encuentros de dos átomos sobre la superficie y, por tanto, del cuadrado de centros ocupados:

$$v_d = k_d (N\theta)^2 \quad (4.72)$$

En el equilibrio:  $v_a = v_d$

$$k_d N^2 \theta^2 = k_a N^2 (1-\theta)^2$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} = (Kp)^{1/2} \quad (4.73)$$

$$\theta = \frac{(Kp)^{1/2}}{1+(Kp)^{1/2}}$$

Las curvas correspondientes a las isothermas de Langmuir con y sin disociación son muy similares. El recubrimiento se acerca a 1 con la presión, como se observa en la Figura 4.23, en la que se representa la isoterma de Langmuir con disociación (línea discontinua) y sin disociación (línea continua) para distintos valores de K (con unidades de presión a la menos uno).

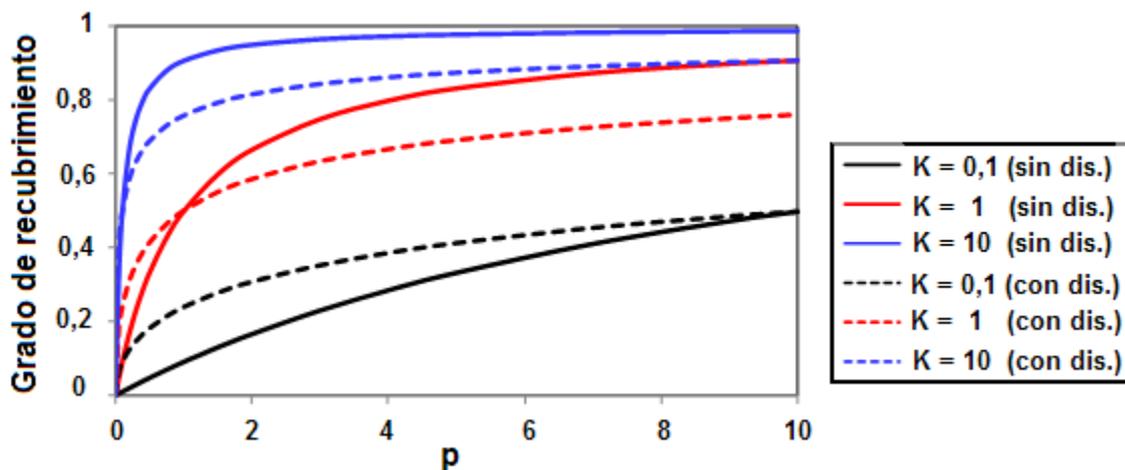


Figura 4.23.- Isothermas con disociación y sin disociación para diferentes valores de K

A presiones o valores de K pequeños, la fracción de recubrimiento es mayor para el caso con disociación, ya que se ocupan más posiciones con una misma cantidad de gas. Sin embargo, a medida que el equilibrio se desplaza a la derecha, a valores de p y/o K grandes, el grado de recubrimiento es menor en el caso con disociación, ya que es más difícil encontrar simultáneamente dos posiciones libres para producir la adsorción.

**Ejercicio 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 <sup>3</sup>	0.163	0.221	0.321	0.411	0.471

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

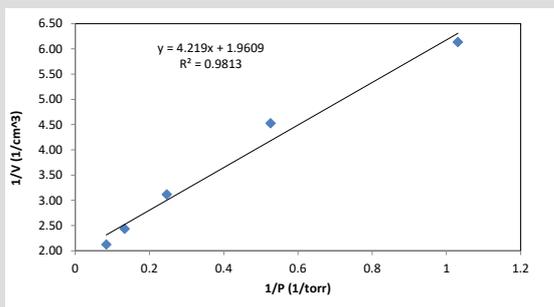
Si la linearizamos, dándole la vuelta y pasando  $V_{\text{mon}}$  al otro lado queda como:

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

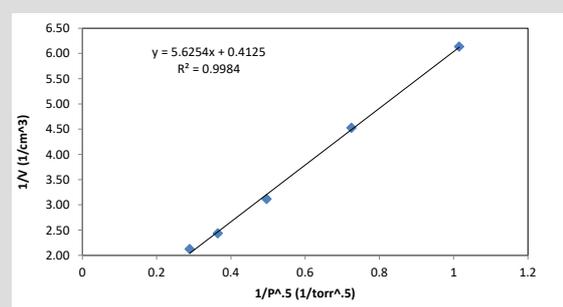
Es decir, en el primer caso obtendríamos un mejor ajuste de  $1/V$  frente a  $1/P$  y en el segundo el mejor ajuste resultaría de  $1/V$  frente a  $1/P^{1/2}$ . Realizaremos ambos ajustes y comprobaremos su calidad por el coeficiente de regresión:

P(torr)	V(cm <sup>3</sup> )	1/P (torr <sup>-1</sup> )	1/P <sup>1/2</sup> (torr <sup>-1/2</sup> )	1/V (cm <sup>-3</sup> )
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:

$$0.41225 \text{ cm}^{-3} = \frac{1}{V_{\text{mon}}} \quad V_{\text{mon}} = 2.4239 \text{ cm}^3$$

$$5.6251 \text{ torr}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{1}{K^{1/2} V_{\text{mon}}} \quad K = 5.379 \cdot 10^{-3} \text{ torr}^{-1}$$

#### 4.2.2.3.- Efecto de la temperatura sobre el equilibrio de adsorción

Una vez deducido el modelo de la isoterma de Langmuir para la adsorción en monocapa, se puede analizar, desde diferentes puntos de vista, cuál es el efecto de la temperatura sobre dicho equilibrio.

- Dado que  $\Delta H^{\circ}_{ads} < 0$ , según el principio de Le Chatelier, al aumentar la temperatura el equilibrio se desplaza hacia los reactivos disminuyendo  $\theta$ , lo que a nivel molecular significa que a medida que aumenta la temperatura, aumenta la movilidad de las moléculas adsorbidas sobre la superficie del sólido, con lo que aumenta la probabilidad de que escapen de la superficie.

- También se puede razonar con la ecuación de Van't Hoff que da la variación de la constante de equilibrio con la temperatura como  $\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H_r^{\circ}}{RT^2}$ . En el caso en el que la reacción sea una adsorción, la ecuación de Van't Hoff se puede particularizar a:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_{\theta} = \frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT^2}. \quad (4.74)$$

Si, como es habitual,  $\Delta H^{\circ}_{ads} < 0$ , como se mostró en la Tabla 4.5, al aumentar la temperatura la constante de equilibrio disminuye.

¿Cómo se puede determinar  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  utilizando la isoterma de Langmuir?

Otra forma de escribir la isoterma de Langmuir, como se deduce de (4.64), es  $Kp = \frac{\theta}{1-\theta}$  que tomando logaritmos se transforma en  $\ln K + \ln p = \ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)$ . Si se mantiene  $\theta$  constante, se obtiene para la variación con la temperatura:

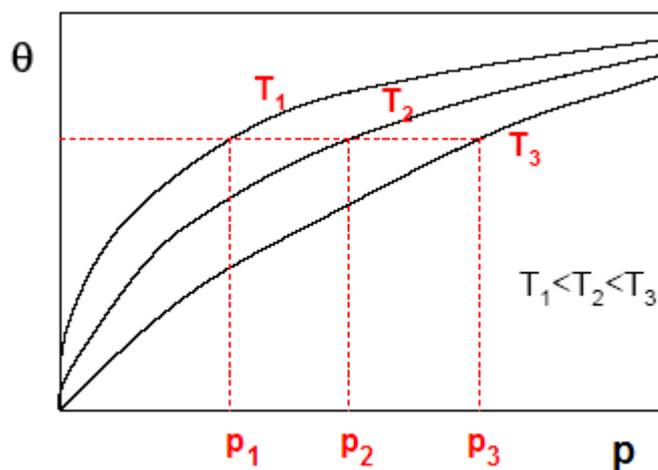
$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_{\theta} + \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\theta} = 0 \quad (4.75)$$

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\theta} = -\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_{\theta} = -\frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT^2} \quad (4.76)$$

De acuerdo con esta última expresión, se puede determinar la **entalpía de adsorción isostérica** (con grado de recubrimiento constante) midiendo la presión necesaria para alcanzar un cierto grado de recubrimiento a distintas temperaturas, tal y como se indica esquemáticamente en la Figura 4.24. A medida que aumenta la temperatura, si la adsorción es exotérmica, hará falta una presión mayor para conseguir un mismo grado de recubrimiento.

De la gráfica se pueden ir tomando parejas de valores  $(p, T)_\theta$ . Como:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial 1/T}\right)_\theta = -T^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\theta = \frac{\Delta H_{ads}^0}{R} \quad (4.77)$$



**Figura 4.24.-** Variación de la fracción de recubrimiento  $\theta$  con la presión  $p$  a diferentes temperaturas  $T$

Si  $\Delta H_{ads}^0$  es constante, la representación de  $\ln p$  frente a  $1/T$  debe dar una línea recta cuya pendiente es  $\Delta H_{ads}^0 / R$ .

**Ejercicio 4.8.-** Los datos siguientes muestran las presiones de  $\text{CO}_2$ , en equilibrio con una muestra de carbón vegetal, necesarias para que el volumen de gas adsorbido (corregido a 1 atm y  $0^\circ\text{C}$ ) sea  $10.0 \text{ cm}^3$ . 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

**Solución.-** 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:

$$KP = \frac{\theta}{1-\theta}$$

Tomando logaritmos neperianos y haciendo después la derivada respecto a T, manteniendo  $\theta$  constante:

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

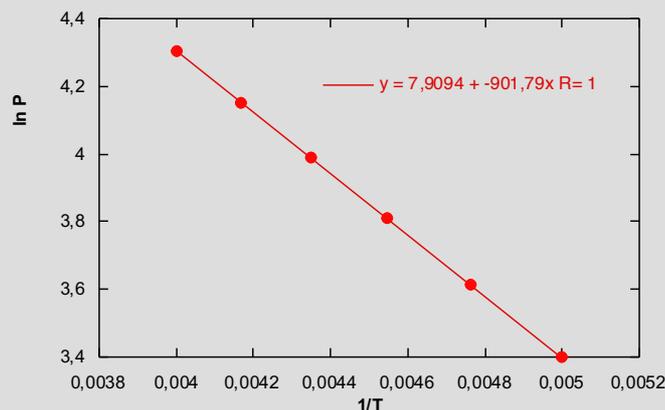
por lo que, sustituyendo en la ecuación (2), nos queda:

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

donde  $\Delta H_{\text{ads}}$  es la entalpía isostérica (a  $\theta$  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 anterior queda

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

Es decir, 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 ( $8,31451 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ). 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:

$$\Delta H_{\text{ads}}^0 = -901,79(\text{K}) \times 8,31451(\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) = -7498(\text{J mol}^{-1}) \cong -7,5(\text{kJ mol}^{-1})$$

#### 4.2.2.4.- Limitaciones en la isoterma de Langmuir.

Las suposiciones usadas en la deducción de Langmuir no son rigurosamente ciertas y así, entre otras, se tiene que:

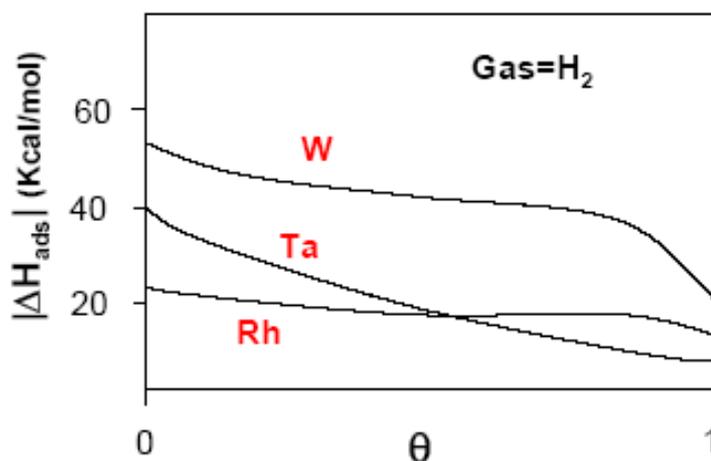
- Las posiciones de adsorción no son totalmente equivalentes, pues en la superficie aparecen bordes, esquinas,... ocupándose primero aquellas posiciones que den lugar a la formación de un enlace más estable.

- Las interacciones entre las moléculas adsorbidas pueden ser significativas, influyendo el grado de ocupación sobre la afinidad entre adsorbato y adsorbente.

Como consecuencia de los dos puntos anteriores la entalpía de adsorción disminuirá a medida que  $\theta$  aumenta ya que primero se ocupan las posiciones de mayor energía de enlace y también a que a medida que la superficie se llena aumentan las repulsiones entre especies adsorbidas. Por lo tanto, la entalpía de adsorción no será constante, tal y como muestran las mediciones experimentales que aparecen en la Figura 4.25, para la adsorción de  $H_2$ .

- Puede existir movilidad de las moléculas adsorbidas a lo largo de la superficie, dando lugar a la ocupación de posiciones distintas.

- Sobre la monocapa quimisorbida pueden formarse otras capas de fisisorción.



**Figura 4.25.-** Variación con la fracción de recubrimiento de la entalpía de adsorción de  $H_2$  sobre diferentes sólidos.

#### 4.2.3.- Otras isothermas

La isoterma de Langmuir ignora la posibilidad de formación de capas de fisisorción sobre la inicial, motivo por el que se llega a una saturación de la superficie a presiones altas. Si

se admite la posibilidad de formación de multicapas, el crecimiento sería indefinido hasta producirse la condensación del gas. En este contexto, la isoterma más empleada para analizar la adsorción en multicapas se debe a S. Brunauer, P. Emmett y E. Teller (1938), denominada **isoterma BET**.

Para su deducción se parte de tres supuestos:

- i) Todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes
- ii) La capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.
- iii) Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera.

El resultado de la isoterma de BET se puede sintetizar en (véase el apéndice 4.2. para su deducción):

$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (4.78)$$

donde V es el volumen de gas adsorbido y  $V_{mon}$  es el volumen de gas necesario para completar la primera capa. La constante c solo depende de la temperatura:  $c=K/K^*$ , K es la constante de equilibrio para las posiciones que tienen una molécula adsorbida,  $K^*$  es la constante de equilibrio para las posiciones que tienen más de una molécula adsorbida y x se determina mediante:

$$x = K^* p = \frac{p}{p^*} \quad (4.79)$$

siendo p la presión del gas y  $p^*$  la presión de vapor de su correspondiente líquido condensado en las multicapas. La expresión que representa la isoterma de BET puede expresarse también en función de p, K y  $K^*$ , quedando como:

$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{Kp}{(1-K^*p)(1-K^*p+Kp)} \quad (4.80)$$

En la Figura 4.25, se muestran isotermas BET para diferentes valores de las constantes de equilibrio. Como se observa, si la constante de formación de las capas por encima de la primera es cero, entonces la isoterma BET se reduce a una isoterma de Langmuir, tal y como aparece en la figura para  $c \rightarrow \infty$ , esta curva es la *isoterma de tipo I*. Un valor grande de c indica que la constante de formación de la primera monocapa es mucho mayor que la constante del resto y por lo tanto el proceso viene dominado por este proceso. Una vez formada la primera capa empieza a notarse la formación del resto (curva con  $c \approx 100$ ). Esta curva corresponde a la *isoterma de tipo II*. Si  $c = 1$  todas las capas tienen una misma constante de formación. En este caso, la formación de todas las capas avanza gradualmente y la curva corresponde a las

isotermas de tipo III. Hay que señalar que el caso  $c < 1$  ( $K^* > K$ ) no tiene sentido pues en este caso las moléculas de adsorbato tendrían mayor afinidad entre sí que con la superficie y no se producirá la adsorción.

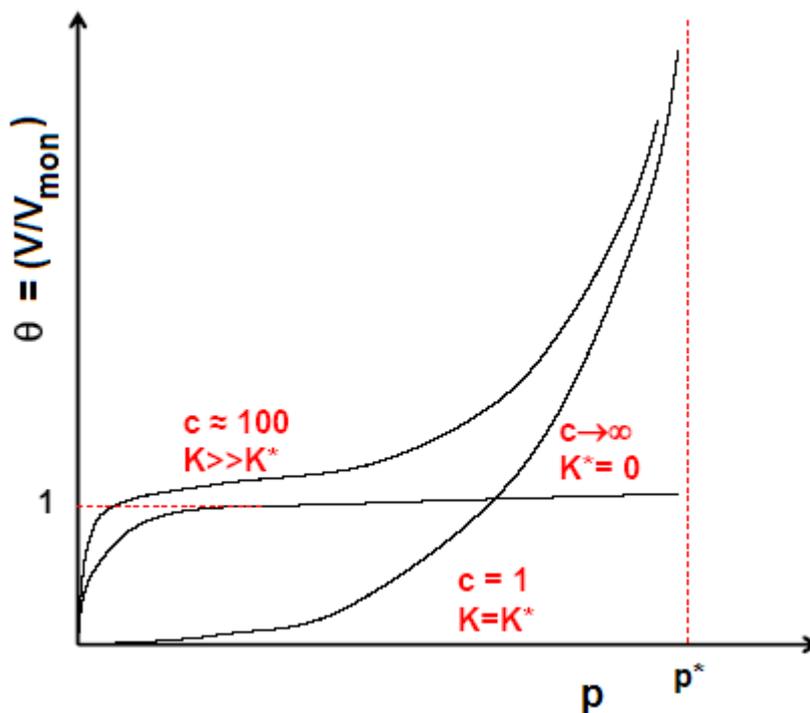


Figura 4.26.- Isotermas BET para diferentes valores de  $c$

**Ejercicio 4.9.-** Los datos siguientes corresponden a la adsorción de nitrógeno sobre rutilo ( $TiO_2$ ) 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 <sup>3</sup>	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 nm<sup>2</sup>.

**Solución.-**

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

$$\text{Forma linealizada: } \frac{V_{mon}}{V} = \frac{(1-x)(1-x+cx)}{cx}$$

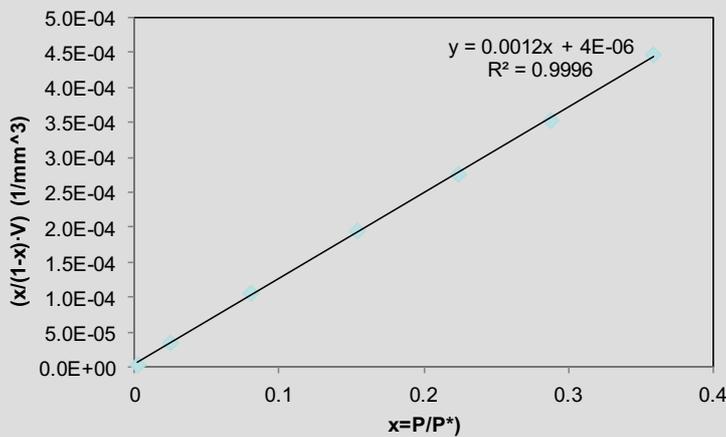
$$\frac{xV_{mon}}{(1-x)V} = \frac{(1-x+cx)}{c} \quad \frac{x}{(1-x)V} = \frac{(1-x+cx)}{cV_{mon}}$$

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

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

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

P(torr)	V(mm <sup>3</sup> )	x 10 <sup>3</sup>	[x/(1-x) V]x10 <sup>4</sup> (mm <sup>-3</sup> )
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:

$$\frac{x}{(1-x)V} = 3.981 \times 10^{-6} + 1.226 \times 10^{-3} x \quad R = 0.9996$$

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:

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

La superficie del adsorbente puede obtenerse sabiendo el número de moléculas de adsorbato necesarias para recubrir la monocapa y el área de cada molécula ( $\sigma$ ):  $S = \sigma N_{\text{mon}}$

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

$$N_{\text{mon}} = N_A n_{\text{mon}} = N_A \frac{P V_{\text{mon}}}{RT} = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \frac{1 \text{ atm} \times 810.5 \times 10^{-6} \text{ L}}{0.082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 273.15 \text{ K}} = 2.18 \times 10^{19}$$

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

Otras **isotermas** empíricas bastante utilizadas son las **de Freundlich**:

$$\theta = kp^{1/n} \quad (4.81)$$

que no es válida para presiones altas pero es más precisa que la de Langmuir a presiones intermedias y la **isoterma de Temkin**:

$$\theta = A \ln(Bp) \quad (4.82)$$

que se utiliza para sistemas cuya entalpía de adsorción decrece linealmente con  $\theta$ , factor que no se tiene en cuenta en las isotermas de Langmuir. En la primera, de la representación de  $\ln \theta$  frente a  $\ln p$  se pueden evaluar las constantes  $k$  y  $n$ ; mientras que en la segunda (4.82), de la representación de  $\theta$  frente a  $\ln p$  pueden determinarse  $A$  y  $B$ .

### 4.3.- Interfases electrizadas

#### 4.3.1.- Introducción

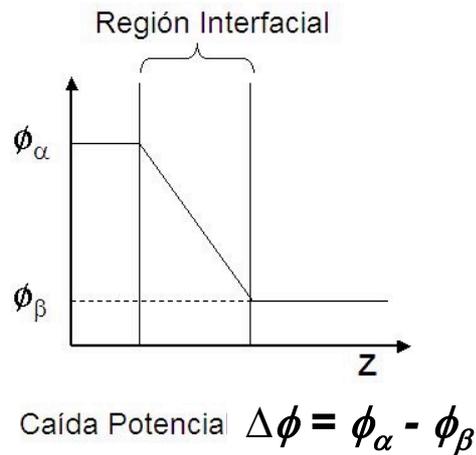
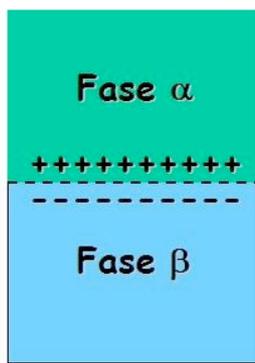
Hasta ahora se ha estudiado el efecto de la presión, temperatura y, principalmente, la composición sobre las propiedades de la interfase. Sin embargo, existen otras variables que afectan el comportamiento termodinámico de los sistemas. En general, el cambio de energía libre de un sistema viene expresado por:

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_j Y_j dX_j \quad (4.83)$$

donde  $Y$  y  $X$  son otras variables intensivas y extensivas. Un caso muy importante serían aquellos sistemas químicos donde hay presente cargas libres (por ejemplo iones) donde  $Y$  sería el potencial eléctrico ( $\phi$ ) y  $X$  la carga ( $Q$ ). Si a través de una interfase se tiene una separación de cargas, habrá también una caída de potencial eléctrico y las propiedades de la interfase (la tensión superficial) dependerán de ese potencial, como se esquematiza en la Figura 4.27.

Son variadas las causas de la separación de cargas entre dos fases, entre las que se incluyen:

- Puede haber una transferencia espontánea de electrones entre las dos fases. Por ejemplo, si se ponen en contacto dos metales, debido a la diferencia entre los niveles energéticos de los electrones, puede haber una cierta transferencia de carga hasta igualar la energía de los electrones en ambos metales.



**Figura 4.27.-** Variación del potencial en un sistema bifásico.

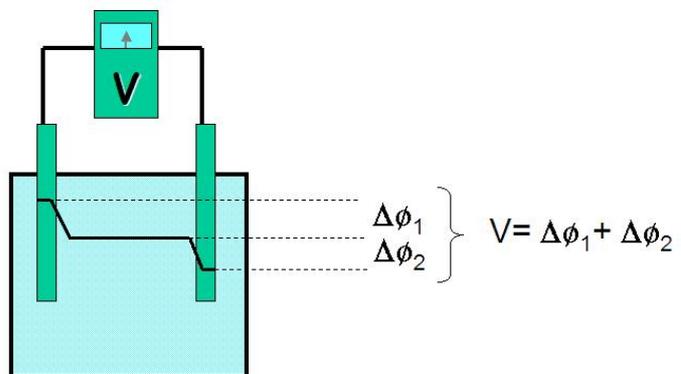
- Se puede producir un proceso de adsorción de los iones de una disolución sobre la superficie de un sólido. Del lado de la disolución predominarán entonces los iones de signo contrario.

- Una fuente externa de potencial conectada a un electrodo puede provocar un flujo de electrones hacia el mismo, lo que a su vez provocará la redistribución de los iones de la disolución, acercándose aquellos con carga contraria.

En realidad, todos estos procesos pueden ser simultáneos y autoalimentarse. La aparición de una separación de cargas en el límite entre dos fases no es exclusiva de las interfases electrodo-disolución, sino que podrá darse siempre que existan especies cargadas. Nuestra atención en este tema se va a centrar, por su importancia, en los sistemas electroquímicos, es decir, dos electrodos sumergidos en una/s disolución/es iónica/s. De esta manera, despreciando el circuito externo, se tendrán dos interfases: electrodo 1-disolución 1 y electrodo 2-disolución 1 (ó 2), según muestra el esquema de la Figura 4.28.

La caída de potencial total, producida en todo el sistema será pues:

$$V = (\phi_1 - \phi_d) + (\phi_d - \phi_2) = \Delta\phi_1 + \Delta\phi_2 \quad (4.84)$$



**Figura 4.28.-** Esquema de un sistema electroquímico

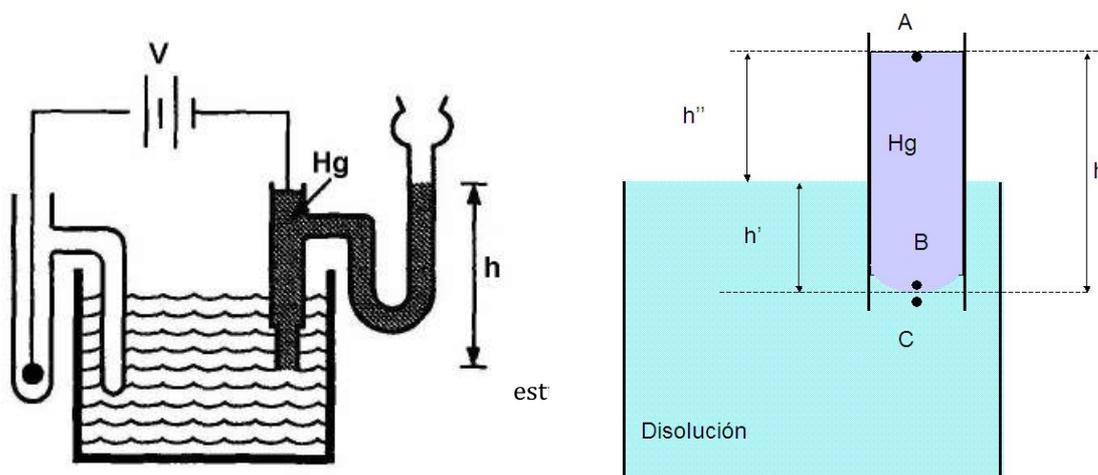
Una forma de poner en evidencia los efectos que una separación de cargas o una caída de potencial tienen sobre las propiedades de una interfase

es mediante el empleo de un electrodo de mercurio. El mercurio tiene la ventaja de ser un metal (y por lo tanto conductor) líquido, con lo que es muy fácil medir su tensión superficial.

En concreto se emplean electrodos de mercurio introducido en un capilar. Sumergiéndolo en una disolución y cerrando el circuito con otro electrodo (normalmente de calomelanos  $\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$ ) se puede comprobar cómo al variar el potencial aplicado entre los dos electrodos cambian las propiedades de la interfase mercurio/disolución electrolítica.

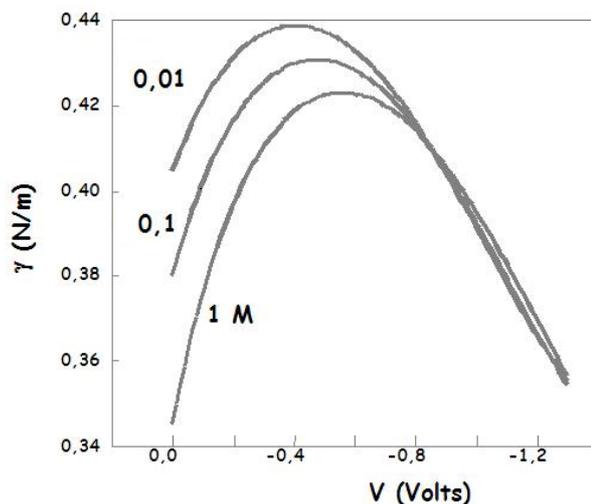
El funcionamiento práctico del electrómetro capilar es el siguiente (Figura 4.29). La altura de la columna de mercurio se ajusta de tal forma que la posición del menisco de la interfase mercurio/disolución sea constante. En ese momento el sistema está en equilibrio mecánico de forma que el peso de la columna de mercurio está compensado por la fuerza superficial. Variaciones de la tensión superficial se reflejarán en variaciones en la altura del capilar que de acuerdo con la ecuación (4.25), se pueden calcular a partir de:

$$\gamma = \frac{h\rho_{\text{Hg}}gR}{2} \quad (4.85)$$



**Figura 4.29.-** Dispositivo general para el estudio de las propiedades de la interfase electrizada.

tras considerar que  $\rho_{\text{Hg}} \gg \rho_{\text{dis}} \gg \rho_{\text{aire}}$  y que el ángulo de contacto para la interfase disolución/mercurio/vidrio  $\theta \approx 0$ . Así, midiendo alturas para distintas diferencias de potencial aplicadas se obtienen las llamadas curvas electrocapilares que tienen la forma que aparece en la Figura 4.30.



**Figura 4.30.-** Curvas electrocapilares.

Son curvas, como se observa, de forma aproximadamente parabólica que dependen de la concentración y naturaleza del electrolito presente en la disolución. Existe, a priori, una pequeña complicación para interpretar estas gráficas, y es que la diferencia de potencial aplicada (V) se reparte entre las dos interfases (electrodo Hg-disolución y electrodo 2-disolución; ver ecuación (4.84)). Para evitar este inconveniente se aprovecha el hecho de que el electrodo de medida (el de mercurio) es un electrodo idealmente polarizable, es decir, al aplicar una diferencia de potencial, no se produce transferencia de carga a su través sino que se traduce en un aumento de la diferencia de potencial en su interfase. Si este electrodo se combina con uno idealmente no polarizable (al cambiar la diferencia de potencial se produce automáticamente una transferencia de carga a su través sin que se altere la caída de potencial en su interfase) entonces cualquier cambio en el potencial externo aplicado es igual al cambio en la caída de potencial en la interfase del electrodo de mercurio:  $\Delta V = \Delta(\Delta\phi_1)$ . Los electrodos de calomelanos son un buen ejemplo de electrodo idealmente no polarizable.

Nuestro objetivo en este tema será, en primer lugar, introducir en el tratamiento termodinámico de las interfases los efectos de las diferencias de potencial, para así obtener una interpretación macroscópica de las curvas electrocapilares. Como ya ha ocurrido anteriormente, este tratamiento macroscópico o termodinámico permite obtener información útil para predecir, a priori, el comportamiento experimental. Posteriormente, en una segunda parte, se abordará el estudio de diversos modelos estructurales que permitan explicar y predecir las curvas electrocapilares experimentales. Como es habitual en Química Física, en los tratamientos microscópicos se ganará en capacidad predictiva, pero se perderá la exactitud proporcionada por las relaciones puramente termodinámicas.

#### **4.3.2.-Termodinámica de la Interfase electrizada**

El tratamiento termodinámico de la interfase electrizada se va a realizar siguiendo el mismo procedimiento ya empleado en el apartado 4.1.3 para analizar el efecto de la composición sobre la tensión superficial, según el modelo de Gibbs. Se deberá ahora incluir un término extra para tener en cuenta la presencia de una cierta carga Q en el sistema y de un potencial eléctrico  $\phi$  (véase Apéndice 4.3).

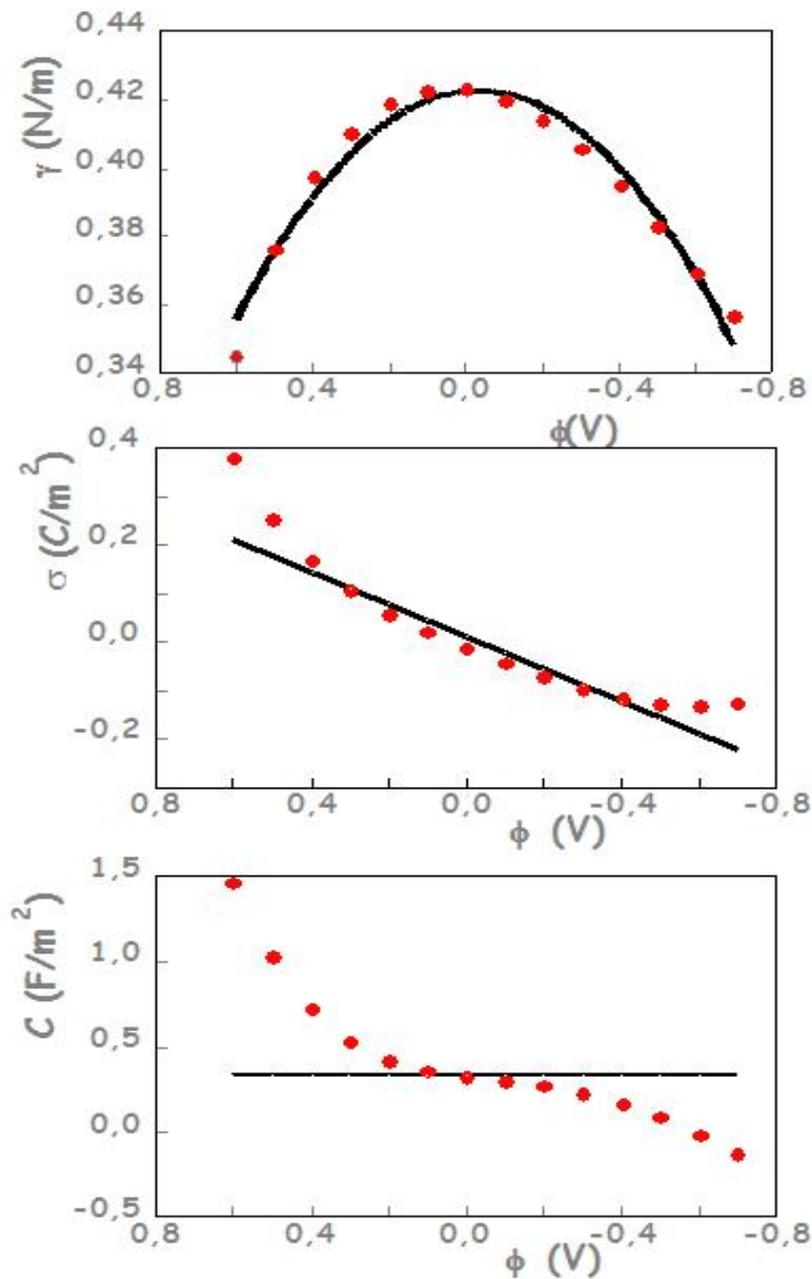
La isoterma de adsorción de Gibbs para sistemas multicomponentes en el caso de interfases electrizadas queda como:

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i - \sigma d(\Delta\phi) \quad (4.86)$$

donde  $\sigma$  es la densidad de carga superficial de exceso (carga por unidad de área). A partir de esta relación, trabajando en condiciones en que la caída de potencial en la interfase se mantenga constante,  $d(\Delta\phi)=0$ , se recuperará la isoterma de Gibbs tal como se vio en el estudio del efecto de la composición, en (4.46). Por otra parte, trabajando con un electrodo sumergido en una disolución de composición constante ( $d\mu=0$ ) en el que se puede variar el potencial aplicado, la ecuación anterior se simplifica a:

$$\left( \frac{\partial\gamma}{\partial(\Delta\phi)} \right)_{T,\mu} = \left( \frac{\partial\gamma}{\partial V} \right)_{T,\mu} = -\sigma \quad (4.87)$$

Si se tiene en cuenta que el electrodo de mercurio es idealmente polarizable y el de referencia no polarizable entonces  $\Delta V = \Delta\phi = \Delta(\phi^\alpha - \phi^\beta)$ . La ecuación (4.87) se conoce como **ecuación de Lippmann** y es la ecuación básica de la electrocapilaridad, permitiendo extraer información a partir de las curvas electrocapilares  $\gamma$ -V. La derivada de esta curva (la variación de la tensión superficial con el potencial aplicado) nos da la densidad de carga superficial de exceso en cada una de las fases puestas en contacto (iguales y de signo contrario). En nuestro caso, siguiendo el criterio dado en la ec (4.84), la carga obtenida corresponde a la superficie del electrodo. Por lo tanto, estudiando cómo cambia la tensión superficial de un electrodo se puede averiguar cuál es la carga acumulada por unidad de área a ambos lados de la interfase: sobre la superficie del electrodo y sobre la superficie de la disolución electrolítica que está en contacto con éste.



**Figura 4.31.-** Variación de la tensión superficial,  $\gamma$ , la densidad de carga,  $\sigma$ , y la capacidad,  $C$  de una interfase electrificada en función del potencial de la interfase. Los puntos rojos se corresponden con los valores experimentales y las líneas continuas con el modelo de Helmholtz

Nuestra interfase es capaz por lo tanto de acumular una separación de cargas, que puede caracterizarse por la capacidad por unidad de área de un condensador equivalente a nuestra interfase:

$$C = \frac{d\sigma}{dV} = - \left( \frac{\partial^2 \gamma}{\partial V^2} \right)_{T, \mu} \quad (4.88)$$

Por lo tanto, si se obtiene la curva electrocapilar de un sistema, su derivada proporciona la densidad de carga superficial y su derivada segunda la capacidad por unidad de área de la interfase. Para un electrodo de mercurio frente a uno de calomelanos sumergidos en una disolución de CsCl 1M a 25 °C se obtienen los valores experimentales (puntos rojos) que se muestran en la Figura 4.31. Las gráficas muestran claramente que la curva electrocapilar es

sólo aproximadamente parabólica, por lo que su derivada no es exactamente una línea recta ni su derivada segunda una línea horizontal. Un punto particularmente interesante en estas curvas es el máximo electrocapilar. En el máximo, la derivada primera es nula, lo que indica que en ese punto se anula la densidad de carga superficial en ambos lados de la interfase.

El tratamiento termodinámico permite por tanto extraer información útil a partir de los valores experimentales de las curvas electrocapilares, pero no permite en modo alguno predecir a priori cómo deben de ser estas curvas. Para ello, se debería integrar la ecuación de Lippmann:

$$\int d\gamma = -\int \sigma d(\Delta\phi) \quad (4.89)$$

factible si se dispone de una función que proporcione la dependencia de la densidad de carga superficial con la caída de potencial  $\sigma = \sigma(\Delta\phi)$ , relación que sólo es posible obtener a partir de modelos microscópicos, más o menos complejos.

### 4.3.3.-Estructura de la interfase

La descripción de la interfase entre un electrodo y una disolución puede ser muy laboriosa. A la complejidad propia de la superficie del electrodo se ha de añadir la presencia en la disolución de al menos tres especies distintas: el disolvente, los cationes y los aniones. Las moléculas de agua pueden estar libres o formando una esfera de solvatación alrededor de los iones o del electrodo. La orientación de estas moléculas de agua dependerá a su vez de la carga del ión o del electrodo: si es positiva las aguas se orientarán con el oxígeno hacia la carga, si es negativa con los hidrógenos. Respecto a los iones, además de distribuirse en función de la carga del electrodo (los de signo contrario se acercarán más en promedio al electrodo) pueden sufrir procesos específicos de quimiadsorción, dependiendo de la naturaleza del electrodo. Todo ello da lugar a un sistema realmente complejo donde la consideración de las interacciones intermoleculares es decisiva para obtener una buena descripción. Las técnicas de simulación (Dinámica Molecular, por ejemplo) pueden ser empleadas para el estudio de estos sistemas.

Sin embargo, muchas veces resulta conveniente disponer además de modelos simplificados que justifiquen el comportamiento macroscópico a un nivel de complejidad mucho menor. En este contexto, se va a abordar aquí el estudio de tres modelos simplificados de la interfase electrificada. Estos modelos, de complejidad creciente, comparten tres puntos de partida:

- (i) El electrodo se considerará un plano perfecto ilimitado (plano  $zy$ ). El potencial variará únicamente a lo largo del eje  $x \rightarrow \phi = \phi(x)$ .
- (ii) El disolvente se tratará como un continuo caracterizado por su constante dieléctrica ( $\epsilon$ ).

(iii) Sólo se tendrá en cuenta la contribución al potencial eléctrico de las cargas libres (iones y electrones), ignorando, por ejemplo, la contribución de los dipolos de las moléculas de disolvente. Así, se podrá tomar el origen de potenciales en el seno de la disolución, donde los iones se distribuyen homogéneamente, y la caída de potencial entre el electrodo (e) y la disolución (d) podrá escribirse:  $\Delta\phi = \phi_e - \phi_d = \phi_e$

#### 4.3.3.1.- Modelo de Helmholtz-Perrin o de doble capa rígida

El primero de los modelos desarrollados fue el de Helmholtz-Perrin, quienes supusieron que la interfase poseía una estructura rígida de tipo condensador plano. La doble capa en una interfase metal-disolución consiste, de acuerdo con este modelo, en un exceso o defecto de electrones en el metal y una cantidad equivalente de iones de carga opuesta a una distancia  $d$  que depende del radio iónico. Al lugar geométrico ocupado por los centros de los iones se le conoce como plano de Helmholtz. Este modelo presupone por tanto la existencia de dos capas rígidas, como se ilustra en la Figura 4.32.

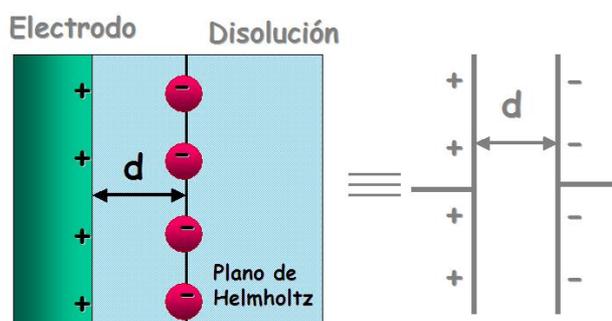


Figura 4.32.- Representación del modelo de Helmholtz de la interfase electrodo-disolución.

La dependencia de la tensión superficial con el potencial del electrodo se resume en la siguiente relación:

$$\gamma = \gamma^{max} - \frac{\epsilon}{2d} \phi_e^2 \quad (4.90)$$

donde ( $\gamma^{max}$ ) es el máximo valor de la curva electrocapilar,  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del medio y  $d$  es el espesor del plano de Helmholtz (véase Apéndice 4.4). A partir de esta ecuación, que corresponde a una curva parabólica, se puede calcular la densidad de carga superficial y la capacidad de la interfase, derivando respecto al potencial una y dos veces, respectivamente:

$$\sigma = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -\frac{d\gamma}{d\phi_e} = \frac{\varepsilon}{d}\phi_e$$

$$C = -\left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial V^2}\right)_{T,\mu} = -\frac{d^2 \gamma}{d\phi_e^2} = \frac{\varepsilon}{d} \quad (4.91)$$

Es decir, en el modelo de Helmholtz-Perrin, la curva electrocapilar es una curva cuadrática, la densidad de carga varía linealmente con el potencial y la capacidad es constante dependiendo únicamente de la constante dieléctrica del disolvente y de la situación del plano de Helmholtz  $d$ . Este último suele usarse como parámetro ajustable para reproducir lo más fielmente posible los valores experimentales. Así, para la curva electrocapilar correspondiente al CsCl 1M a 25 °C, el valor de  $d$  obtenido ajustando los valores experimentales es de aprox. 20 Å. La Figura 4.31 muestra las curvas teóricas deducidas del modelo de doble capa rígida frente a los puntos experimentales.

En resumen, el modelo de doble capa rígida es un modelo simple cuyo interés es fundamentalmente cualitativo. Introduce el concepto de doble capa, que será la base de modelos posteriores, pudiendo citar entre sus principales defectos el que predice capacidades constantes, que no tiene en cuenta en forma directa la influencia de la concentración del electrolito y que, dado que  $d$  es un parámetro ajustable, el modelo carece de poder predictivo. Las causas de estos defectos habrán de achacarse a que sólo se consideran las interacciones ión-electrodo y a la constancia en el valor de la constante dieléctrica del disolvente, cuando puede cambiar en la zona de la interfase, concretamente, puede llegar a ser hasta 10 veces inferior al valor en el seno del disolvente (las moléculas tienen menos libertad de movimiento). Este valor no es fácil de conocer a priori por lo que normalmente se utiliza el valor estándar.

#### 4.3.3.2.-Modelo de Gouy-Chapman o de doble capa difusa

En el modelo de doble capa rígida sólo se consideran las fuerzas atractivas entre los iones de la disolución y las cargas del electrodo, originando una disposición rígida de las cargas. En el modelo de Gouy-Chapman se consideran también las fuerzas entre los iones de la disolución y la agitación térmica, que tienden a romper el orden creado por la interacción con el electrodo. La disposición rígida de los iones en la disolución a una cierta distancia  $d$  del electrodo se convierte ahora en una estructura difusa, de tal forma que el exceso de carga iónica de la disolución no se encuentra localizada en la inmediata vecindad de la superficie del electrodo sino que se distribuye gradualmente desde dicha superficie hasta el seno de la disolución. El modelo resultante se conoce también como de doble capa difusa y aparece representado esquemáticamente en la Figura 4.33.

Alrededor del electrodo cargado se distribuyen los iones de la disolución,

predominando en las cercanías aquellos con carga opuesta.

La dependencia de la tensión superficial con el potencial del electrodo se resume en la siguiente relación (ver Apéndice 4.5):

$$\gamma = \gamma^{max} - \frac{\epsilon}{2x_D} \phi_e^2 \quad (4.92)$$

donde

$$x_D = \left( \frac{\epsilon RT}{2F^2 I} \right)^{1/2} \quad (4.93)$$

El término  $x_D$  depende de la concentración y naturaleza del electrolito (fuerza iónica,  $I = 1/2 \sum z_i^2 c_i^0$ ), de la temperatura y de la constante dieléctrica del medio. Tiene dimensiones de longitud y como se verá puede interpretarse como el espesor efectivo de la capa iónica que se forma alrededor del electrodo. La Tabla 4.6 muestra cómo cambia este espesor con la concentración y carga del electrolito. La fuerza iónica del medio determina el hecho de que la capa iónica difusa que se forma alrededor del electrodo sea más o menos compacta y por lo tanto más o menos efectiva a la hora de apantallar el potencial eléctrico. A mayor fuerza iónica, mayor apantallamiento del potencial, como puede observarse.

**Tabla 4.6.-** Variación de  $x_D$  (nm) con la concentración para diversos electrolitos  $z^+ : z^-$  en agua ( $\epsilon = 78,5\epsilon_0$ ) a 298 K.

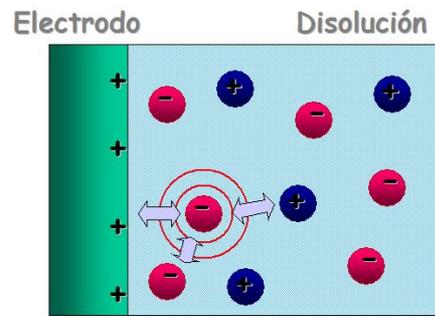
c(M)	Tipo electrolito $z^+ : z^-$		
	1:1	1:2	2:2
0.0001	30.4	19.2	15.2
0.01	3.04	1.92	1.52
0.1	0.96	0.61	0.48

Una vez conocida la función que da el potencial eléctrico, el modelo queda completamente determinado. Así, se puede determinar la densidad de carga superficial y derivar la densidad de carga para obtener la capacidad superficial:

$$\sigma = -\epsilon \left( \frac{d\phi}{dx} \right)_{x=0} = \frac{\epsilon}{x_D} \phi_e \quad (4.94)$$

$$C = \frac{d\sigma}{d\phi_e} = \frac{\epsilon}{x_D} \quad (4.95)$$

Si estos resultados se comparan con los del modelo de Helmholtz-Perrin, se observa que, dentro de la aproximación de campo débil, el modelo de Gouy-Chapman conduce a los mismos



**Figura 4.33.-** Modelo de doble capa difusa.

resultados, excepto que ahora la situación del plano de Helmholtz puede calcularse y depende de la fuerza iónica. Por tanto, subrayando que se ha tomado una aproximación para resolver el problema, el modelo de doble capa difusa sería equivalente a un condensador plano paralelo, donde la distancia entre las capas vendría dada por  $x_D$  y por lo tanto dependería de la naturaleza y concentración del electrolito. Se tendría que, dentro de la aproximación de campo débil, se ha conseguido incorporar la dependencia de las curvas electrocapilares con la concentración, pero se sigue obteniendo una capacidad superficial constante, en desacuerdo con la experiencia, aunque realmente esto no es debido propiamente al modelo, sino a la aproximación utilizada para resolverlo. Es posible utilizar otra estrategia para obtener la dependencia del potencial con la distancia, consistente en suponer que en la disolución existe un electrolito en el que la carga del anión y el catión sean iguales ( $z_+=z_-=z$ ). Con esta otra estrategia (de campo alto), puede resolverse analíticamente la ecuación de Poisson-Boltzman que relaciona el potencial con la distancia, obteniendo para la capacidad superficial la relación:

$$C = \frac{\varepsilon}{x_D} \cosh\left(\frac{zF\phi_e}{2RT}\right) \quad (4.96)$$

Es decir, que la capacidad ahora sí depende del potencial aplicado en el modelo de doble capa difusa. Por supuesto, en el límite de campo bajo (primera aproximación) esta ecuación coincide con la (4.95), ya que  $\cos h(x) \approx 1$  si  $x \ll 1$ .

Resumiendo, se puede decir que la principal ventaja del modelo de Gouy-Chapman es que permite introducir la influencia de la concentración y naturaleza del electrolito en el tratamiento de la interfase a través de la fuerza iónica. El problema es que sólo funciona razonablemente bien para disoluciones diluidas. En la Tabla 4.7 se comparan las capacidades superficiales experimentales y deducidas del modelo.

**Tabla 4.7.-** Capacidades superficiales en el máximo electrocapilar ( $\text{mF}/\text{cm}^2$ ) experimentales y obtenidas por el modelo de doble capa difusa para disoluciones acuosas de CsCl a 298 K.

c(M)	Capacidad G-C	Capacidad exp.
0.0001	7.2	6.0
0.01	72.2	20.7
0.1	228	25.7

Como se puede observar, el modelo funciona razonablemente bien para concentraciones hasta  $10^{-3}$ - $10^{-2}$  M, pero falla estrepitosamente al llegar a concentraciones aproximadamente 1 M. Las principales limitaciones del modelo que conducen a este desacuerdo con los datos experimentales hay que buscarlas en que:

- Se han considerado los iones como cargas puntuales, sin tamaño, que pueden situarse en la misma superficie del electrodo (desde  $x=0$ ). Esto lleva a una sobreestimación de la

capacidad de apantallamiento de los iones, es decir a valores muy pequeños para el espesor de la capa iónica y por tanto a capacidades muy grandes ( $C=\epsilon/x_D$ ).

- Sólo se han introducido las interacciones electrostáticas carga-carga (con los iones y con los electrodos) sin considerar otro tipo de interacciones intermoleculares.

- No se ha considerado tampoco la posibilidad de que una fracción del electrolito se encuentre asociado en forma de pares iónicos.

- Se ha tomado como constante dieléctrica del medio la del disolvente puro, sin considerar que en las inmediaciones de la interfase puede cambiar notablemente. De esta manera se sobreestima la constante dieléctrica y por tanto la capacidad.

**Ejercicio 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, con los siguientes valores:

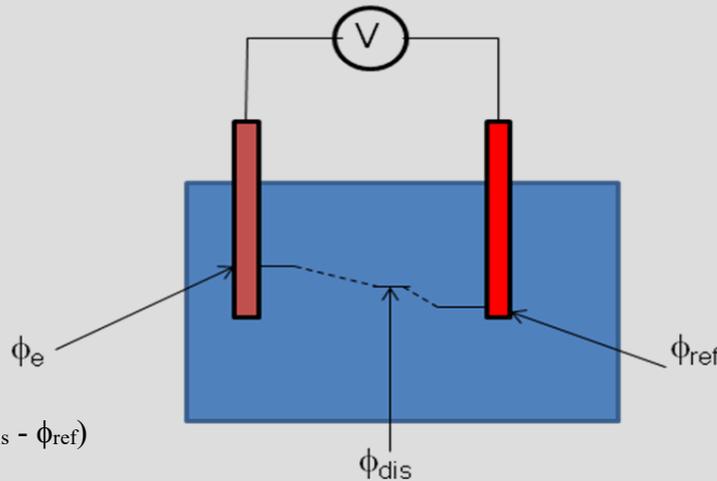
V (Volts)	$\gamma$ (N/m)
-0.1	0.376
-0.2	0.397
-0.3	0.410
-0.4	0.418
-0.5	0.422
-0.6	0.422
-0.7	0.419
-0.8	0.414
-0.9	0.405
-1	0.395

- Ajustar los datos experimentales a un modelo de doble capa rígida.
- Usando dicho modelo obtener la carga y capacidades superficiales a los distintos potenciales aplicados.
- Calcular la posición del plano de Helmholtz dentro de dicho modelo.
- Comparar los resultados obtenidos con las predicciones del modelo de Gouy-Chapman, en la aproximación de campo débil.

Datos:  $\epsilon(\text{agua}, 25^\circ\text{C})=78.5\epsilon_0$  ;  $\epsilon_0=8.8541878 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$  ;  $\rho(\text{Hg a } 25^\circ \text{C})=13579 \text{ kg m}^{-3}$

**Solución.-**

a) El modelo de doble capa rígida predice una variación parabólica de la tensión superficial frente al potencial del electrodo  $\gamma = \gamma^{\max} - \frac{\epsilon}{2d} \phi_e^2$ . 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).



$$V = (\phi_e - \phi_{\text{dis}}) + (\phi_{\text{dis}} - \phi_{\text{ref}})$$

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

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.

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

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

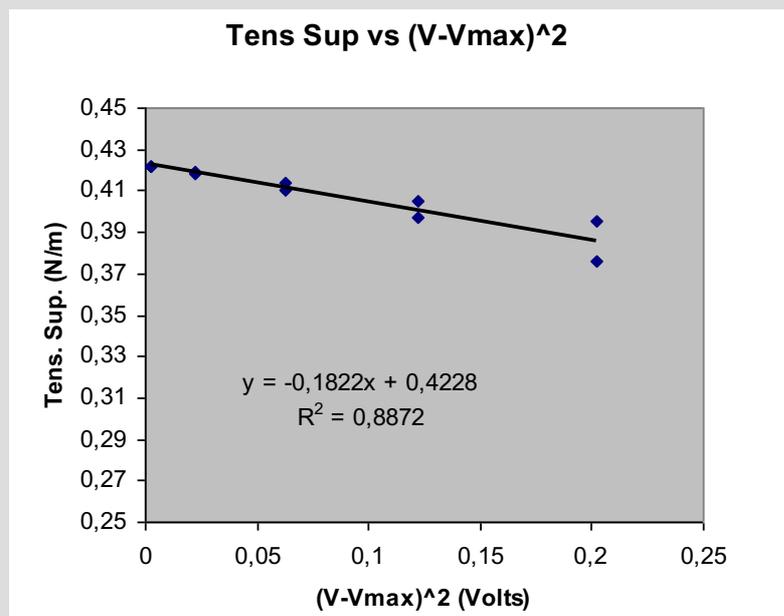
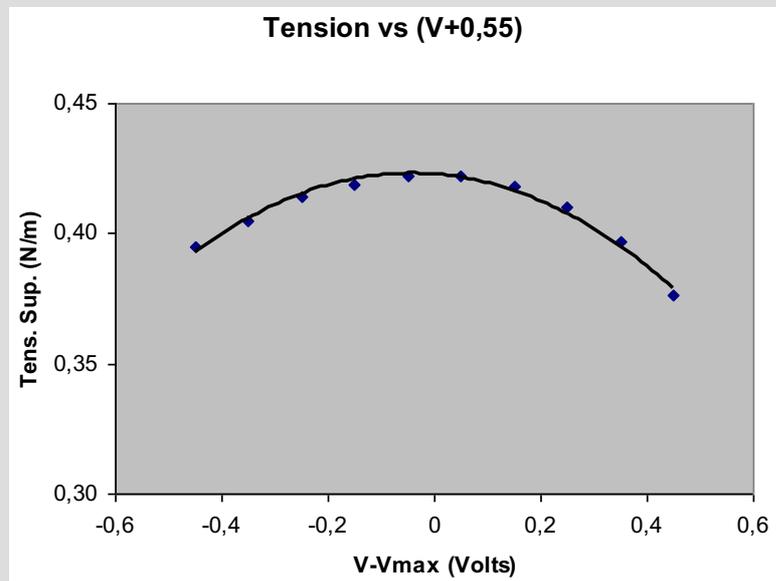
$$V = (\phi_e - \phi_{\text{ref}}) = \phi_e + V^{\max} \quad \Rightarrow \quad \phi_e = V - V^{\max}$$

Así pues, no se puede hacer directamente el ajuste  $\gamma$  vs  $V^2$ , sino  $\gamma$  vs  $(V - V_{\max})^2$ . A partir de los datos de la tabla se puede 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:

$$\gamma = 0.4228 - 0.1822(V - V_{\max})^2 \quad R = 0.942 \quad (1)$$

lo que implica que  $\gamma^{\max} = 0.423$  N/m y 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 se puede 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)	$\gamma$ exp (N/m)	$\gamma$ (N/m), ec. (1)	$\sigma$ (C/m <sup>2</sup> ), ec.(2)	C(F/m <sup>2</sup> ), 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

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

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:

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

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

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

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

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

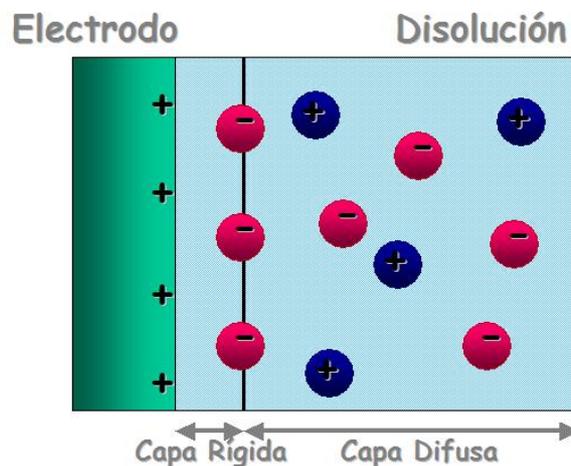
Se puede, por tanto, completar la tabla anterior con las tensiones superficiales, cargas y capacidades obtenidas con el modelo de doble capa difusa:

V(Volts)	$\gamma_{exp.}$ (N/m)	$\gamma$ (N/m) (ec 1)	$\sigma$ (C/m <sup>2</sup> ) (ec 2)	C (F/m <sup>2</sup> ) (ec 3)	$\gamma$ (N/m) (ec 4)	$\sigma$ (C/m <sup>2</sup> ) (ec 5)	C (F/m <sup>2</sup> ) (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 mejores valores para la tensión superficial, pero se debe recordar que con este modelo se ha 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.

#### 4.3.3.3.- Modelo de Stern

Una posibilidad de mejora muy evidente es considerar que los iones sólo pueden acercarse hasta una distancia  $d$  del electrodo, distancia que dependerá del tamaño iónico y las interacciones puestas en juego. A partir de esta distancia los iones se repartirían de acuerdo a la ecuación de Poisson-Boltzmann (PB). En definitiva, esta mejora consiste en combinar una doble capa rígida con una doble capa difusa, tal y como se indica esquemáticamente en la Figura 4.34.



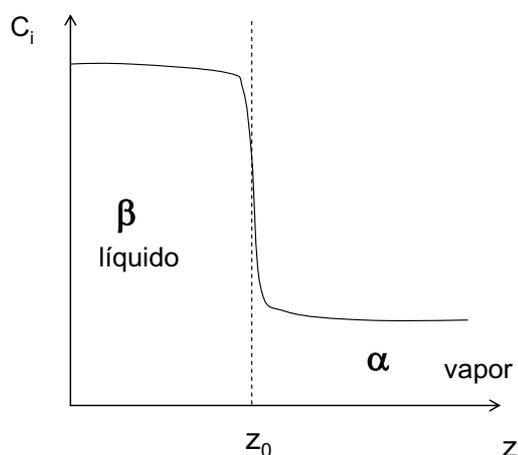
**Figura 4.34.-** Modelo de Stern para la interfase electrizada.

El modelo de Stern, aun manteniendo muchas de las limitaciones del modelo de la doble capa difusa (interacciones intermoleculares, constante dieléctrica, formación de pares iónicos) permite a través del plano de Helmholtz considerar el tamaño iónico, ya que existe una distancia por debajo de la cual es imposible acercar los iones al electrodo. De esta manera el apantallamiento de los iones al potencial del electrodo es menos efectivo que en el modelo de GC y por lo tanto se predicen capacidades menores, en mejor acuerdo con los valores experimentales. Este modelo puede aún mejorarse considerando no un único plano de Helmholtz, sino uno para cada tipo de iones, cuya situación dependería del tamaño iónico y de las interacciones establecidas con la superficie (así, los iones que pudieran quimiadsorberse estarían situados en un plano más cercano al electrodo que los que interactuaren únicamente por fuerzas electrostáticas). El desarrollo matemático del modelo se incluye en el Apéndice 4.6.

#### 4.4.- Apéndices

##### Apéndice 4.1.- Posición de la superficie divisoria de Gibbs e interpretación de la concentración superficial de exceso relativa

Supongamos un sistema formado por dos fases (una gaseosa que llamaremos  $\alpha$  y otra líquida que llamaremos  $\beta$ ): El sistema está formado por dos componentes, uno mayoritario (1, el disolvente) y otro minoritario (2, el soluto). Ambos componentes están presentes en ambas fases, pero su concentración en la fase vapor es lógicamente mucho menor que en la fase líquida (ver figura).



De acuerdo con lo dicho en el tema (ecuación 4.47) podemos elegir la posición de la superficie divisoria ( $z_0$ ) de forma que la concentración superficial de exceso del disolvente sea cero. Despejando de esta ecuación y teniendo en cuenta que  $A$  es el volumen ( $V$ ) del sistema

$$z_0 = \frac{(C_1^\alpha V - n_1)}{(C_1^\alpha - C_1^\beta)A} \quad (A1)$$

Sabiendo ahora la posición de la superficie divisoria, podemos obtener la expresión para la concentración superficial de exceso de 2 relativa a 1. La cantidad de moles de exceso superficial es:

$$n_2^\sigma = n_2 - n_2^\alpha - n_2^\beta = n_2 - (C_2^\alpha V^\alpha + C_2^\beta V^\beta) \quad (A2)$$

En el sistema modelo la suma de los volúmenes de las fases homogéneas es igual al volumen total ( $V^\alpha = V - V^\beta$ ) y el volumen de la fase  $\beta$  es simplemente  $z_0 A$ , con lo que la ecuación anterior se escribe:

$$\begin{aligned}
n_2^\sigma &= n_2 - \left( C_2^\beta V^\beta + C_2^\alpha (V - V^\beta) \right) = n_2 - V^\beta (C_2^\beta - C_2^\alpha) - C_2^\alpha V = \\
&= n_2 - A z_0 (C_2^\beta - C_2^\alpha) - C_2^\alpha V
\end{aligned} \tag{A3}$$

Y sustituyendo (A1) en (A3):

$$n_2^\sigma = n_2 - \frac{(C_1^\alpha V - n_1)}{(C_1^\alpha - C_1^\beta)} (C_2^\beta - C_2^\alpha) - C_2^\alpha V = (n_2 - C_2^\alpha V) - (n_1 - C_1^\alpha V) \frac{(C_2^\beta - C_2^\alpha)}{(C_1^\beta - C_1^\alpha)} \tag{A4}$$

con lo que la concentración superficial de exceso relativa a 1 queda:

$$\Gamma_{2(1)}^\sigma = \frac{n_2^\sigma}{A} = \frac{1}{A} \left[ (n_2 - C_2^\alpha V) - (n_1 - C_1^\alpha V) \frac{C_2^\alpha - C_2^\beta}{C_1^\alpha - C_1^\beta} \right] \tag{A5}$$

que coincide con la ecuación (4.49).

Consideremos ahora el sistema real, formado por las dos fases ( $\alpha$  y  $\beta$ ) y una región interfacial que denotaremos por la letra S. El número de moles del soluto (componente 2) en el sistema real será la suma de los moles que hay en las dos fases y en la región interfacial:

$$n_2 = n_{2,r}^\alpha + n_{2,r}^\beta + n_{2,r}^S = C_2^\alpha V_r^\alpha + C_2^\beta V_r^\beta + n_{2,r}^S \tag{A6}$$

Si el volumen de la interfase S es despreciable frente al volumen de las dos fases, entonces podemos escribir:

$$\begin{aligned}
V &\cong V_r^\alpha + V_r^\beta \\
n_2 &= C_2^\alpha (V - V_r^\beta) + C_2^\beta V_r^\beta + n_2^S \\
n_2 - C_2^\alpha V &= V_r^\beta (C_2^\beta - C_2^\alpha) + n_2^S
\end{aligned} \tag{A7}$$

Para el disolvente (componente 1) podremos escribir una igualdad equivalente:

$$n_1 - C_1^\alpha V = V_r^\beta (C_1^\beta - C_1^\alpha) + n_1^S \tag{A8}$$

Cuando la concentración de ambos componentes (1 y 2) es mucho mayor en una de las fases (por ejemplo si la fase  $\beta$  es una disolución y la  $\alpha$  el vapor en equilibrio) entonces podemos simplificar ( $C_i^\beta \gg C_i^\alpha$ ) quedando:

$$\begin{aligned}
n_1 - C_1^\alpha V &\approx V_r^\beta C_1^\beta + n_1^S = n_{1,r}^\beta + n_1^S \\
n_2 - C_2^\alpha V &\approx V_r^\beta C_2^\beta + n_2^S = n_{2,r}^\beta + n_2^S
\end{aligned} \tag{A9}$$

Además de estas relaciones, el último cociente que aparece en la expresión de la concentración superficial de exceso de 2 relativa a 1 (A5), puede simplificarse de la forma:

$$\frac{C_2^\alpha - C_2^\beta}{C_1^\alpha - C_1^\beta} \approx \frac{C_2^\beta}{C_1^\beta} = \frac{n_{2,r}^\beta}{n_{1,r}^\beta} \quad (\text{A10})$$

Sustituyendo las tres últimas igualdades (A9 y A10) en la expresión de  $\Gamma_{2(1)}$  (A5) nos queda:

$$\Gamma_{2(1)} \approx \frac{1}{A} [(n_{2,r}^\beta + n_2^S) - (n_{1,r}^\beta + n_1^S) \frac{n_{2,r}^\beta}{n_{1,r}^\beta}] \quad (\text{A11})$$

Y operando y simplificando esta expresión:

$$\begin{aligned} \Gamma_{2(1)} &= \frac{1}{A} \left[ \frac{n_{2,r}^\beta n_{1,r}^\beta + n_2^S n_{1,r}^\beta - n_{2,r}^\beta n_{1,r}^\beta - n_1^S n_{2,r}^\beta}{n_{1,r}^\beta} \right] = \frac{n_1^S}{A} \left[ \frac{n_2^S n_{1,r}^\beta - n_1^S n_{2,r}^\beta}{n_{1,r}^\beta n_1^S} \right] = \\ &= \frac{n_1^S}{A} \left[ \frac{n_2^S}{n_1^S} - \frac{n_{2,r}^\beta}{n_{1,r}^\beta} \right] \end{aligned} \quad (\text{A12})$$

Interpretación:

$\frac{n_2^S}{n_1^S}$  es la proporción entre el número de moles del soluto y el disolvente en la interfase

$\frac{n_{2,r}^\beta}{n_{1,r}^\beta}$  es la proporción entre el número de moles de soluto y disolvente en la fase  $\beta$

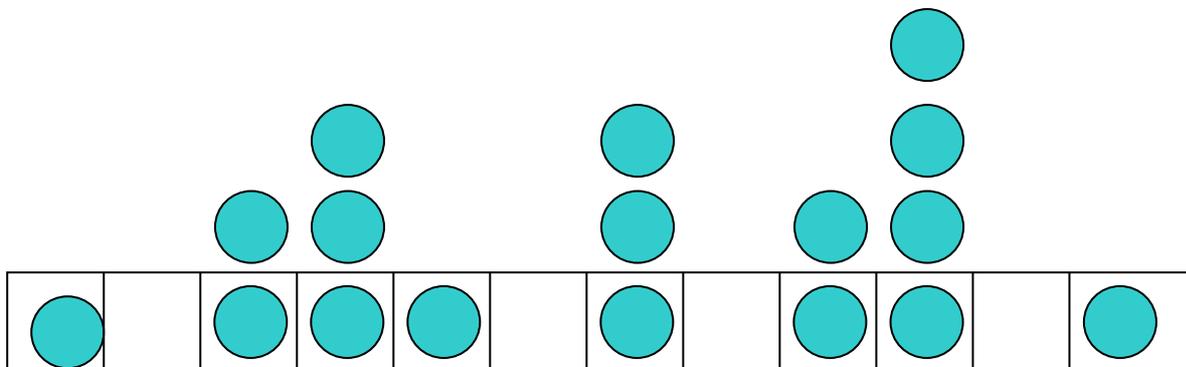
(líquida) del sistema real.

$\Rightarrow$  Si  $\Gamma_{2(1)} > 0$ , quiere decir que  $\frac{n_2^S}{n_1^S} > \frac{n_{2,r}^\beta}{n_{1,r}^\beta}$ , significa que el soluto es adsorbido en la interfase, la proporción moles de soluto a moles de disolvente es mayor en la interfase que en el seno de la fase líquida. La interfase se enriquece en 2.

$\Rightarrow$  Si  $\Gamma_{2(1)} < 0$ , quiere decir que  $\frac{n_2^S}{n_1^S} < \frac{n_{2,r}^\beta}{n_{1,r}^\beta}$ , significa que el soluto es desorbido en la interfase, la proporción moles de soluto a moles de disolvente es menor en la interfase que en el seno de la fase líquida. La interfase se empobrece en 2.

## Apéndice 4.2.- Deducción de la isoterma de BET

El objetivo es calcular la relación entre el número total de moléculas adsorbidas ( $n$ ) y el número total de centros de adsorción ( $n_0$ ). A diferencia de la isoterma de Langmuir, ahora el número de moléculas adsorbidas no coincide con el de posiciones ocupadas, ya que puede haber posiciones con más de una molécula. El grado de recubrimiento ya no valdrá entre 0 y 1 sino entre 0 e infinito. Para su cálculo, de forma equivalente a la deducción de la isoterma de Langmuir, se establece la condición de equilibrio para cada una de las capas formadas, definiendo el número de posiciones de adsorción con  $j$  moléculas adsorbidas ( $s_j$ ). Veamos el siguiente ejemplo:



En este caso tenemos:

$s_0$ =número de posiciones de adsorción con 0 moléculas adsorbidas=4

$s_1$ =número de posiciones de adsorción con 1 moléculas adsorbidas=3

$s_2$ =número de posiciones de adsorción con 2 moléculas adsorbidas=2

$s_3$ =número de posiciones de adsorción con 3 moléculas adsorbidas=2

$s_4$ =número de posiciones de adsorción con 4 moléculas adsorbidas=1

En base a los valores de  $s_j$  podemos calcular  $n$  y  $n_0$ :

$$n = \sum_{j=0}^{\infty} j s_j = 0 \times 4 + 1 \times 3 + 2 \times 2 + 3 \times 2 + 4 \times 1 = 17 \quad (\text{A13})$$

$$n_0 = \sum_{j=0}^{\infty} s_j = 4 + 3 + 2 + 2 + 1 = 12 \quad (\text{A14})$$

Los valores de las  $s_j$  pueden relacionarse entre sí estableciendo la condición de equilibrio entre posiciones de adsorción con un número diferente de moléculas adsorbidas.

Para el caso de posiciones vacantes ( $s_0$ ) y posiciones con una única molécula ( $s_1$ ) esta condición de equilibrio viene dada por la isoterma de Langmuir:

$$\frac{s_1}{s_0} = \frac{N\theta}{N(1-\theta)} = KP \quad (\text{A15})$$

La teoría de BET extiende esta relación postulando entre posiciones con  $j-1$  y  $j$  moléculas adsorbidas, siendo la constante de equilibrio  $K^*$  para todo valor de  $j > 1$ :

$$\frac{s_j}{s_{j-1}} = K^* P \quad \text{para } j = 2, 3, \dots \quad (\text{A16})$$

Mediante el uso de esta ecuación y la anterior podemos relacionar cualquier  $s_j$  con el número de posiciones vacantes  $s_0$ :

$$s_j = K^* P s_{j-1} = (K^* P)^2 s_{j-2} = (K^* P)^{j-1} s_1 = KP (K^* P)^{j-1} s_0 \quad (\text{A17})$$

Si llamamos  $c = K/K^*$  (valor que dependerá únicamente de la temperatura) y  $x = K^* P$ , la relación anterior queda como:

$$s_j = c s_0 x^j \quad (\text{A18})$$

De esta manera ya estamos en disposición de evaluar el número total de moléculas adsorbidas y el número de posiciones de adsorción:

$$n = \sum_{j=0}^{\infty} j s_j = c s_0 \sum_{j=0}^{\infty} j x^j \quad (\text{A19})$$

$$n_0 = \sum_{j=0}^{\infty} s_j = s_0 + \sum_{j=1}^{\infty} s_j = s_0 + c s_0 \sum_{j=1}^{\infty} x^j \quad (\text{A20})$$

En estas expresiones aparecen dos series matemáticas convergentes cuyo valor es:

$$\sum_{j=0}^{\infty} j x^j = \frac{x}{(1-x)^2}; \quad \sum_{j=1}^{\infty} x^j = \frac{x}{1-x} \quad (\text{A21})$$

quedando entonces:

$$n = \frac{c s_0 x}{(1-x)^2}; \quad n_0 = s_0 + \frac{c s_0 x}{(1-x)} \quad (\text{A22})$$

La relación entre moléculas adsorbidas y posiciones de adsorción será por lo tanto el grado de recubrimiento  $\theta$ :

$$\frac{n}{n_0} = \frac{c s_0 x / (1-x)^2}{(s_0 (1-x) + c s_0 x) / (1-x)} = \frac{c x}{(1-x)(1-x + c x)} \quad (\text{A23})$$

En esta expresión, el número total de moléculas adsorbidas ( $n$ ) es proporcional al volumen de gas adsorbido ( $V$ ) y el número de posiciones de adsorción ( $n_0$ ) es proporcional al volumen de gas necesario para completar la primera monocapa ( $V_{mon}$ ), por lo que la isoterma BET normalmente se expresa de la forma:

$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (A24)$$

Esta fórmula puede expresarse también en función de  $P$ ,  $K$  y  $K^*$ , quedando:

$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{KP}{(1-K^*P)(1-K^*P+KP)} \quad (A25)$$

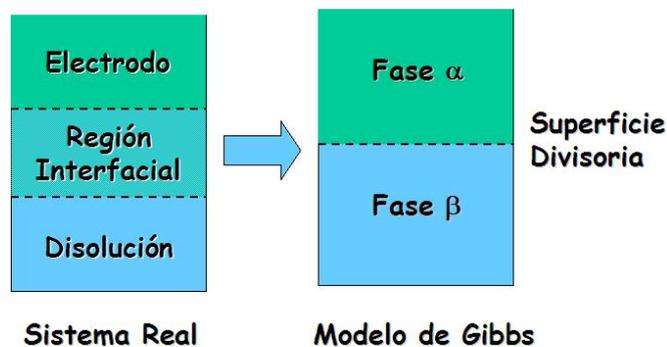
Para completar la deducción de la isoterma BET nos queda encontrar una expresión para  $x=K^*P$ . Para ello debemos recordar que, en el límite de una adsorción en una capa de  $j$  muy elevado, el proceso de adsorción es totalmente asimilable a la condensación del gas. Es decir, para las capas muy alejadas de la superficie del sólido podemos considerar el equilibrio de adsorción como un equilibrio vapor  $\leftrightarrow$  líquido:

$A(g) + (A_{j-1})_{(ads)} \leftrightarrow (A_j)_{(ads)}$  si  $j$  es muy alto es prácticamente lo mismo que  $A(g) \leftrightarrow A(l)$  cuya constante de equilibrio sería simplemente  $1/P^*$ , siendo  $P^*$  la presión de vapor del líquido puro. Así pues, podemos considerar que  $K^*$  (puesto que hemos supuesto que después de la primera monocapa todas son equivalentes) es igual a la inversa de la presión de vapor:

$$x = K^* P = \frac{P}{P^*} \quad (A26)$$

### Apéndice 4.3.- Termodinámica de la interfase electrizada

Para realizar el tratamiento termodinámico de la interfase electrizada nos basaremos en el modelo de Gibbs en el que la región interfacial se sustituye por una superficie divisoria de volumen nulo:



La única diferencia será que tendremos que incluir dentro del tratamiento termodinámico un término extra para tener en cuenta la presencia de una cierta carga Q en el sistema y de un potencial eléctrico  $\phi$ :

$$dU = -pdV + TdS + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i + \phi dQ \quad (\text{A27})$$

Este último término puede englobarse junto con el del potencial químico, definiendo así el potencial electroquímico. La carga Q del sistema, se debe a la presencia de  $n_i$  moles de  $i$  especies diferentes con carga  $z_i F$  (F es la constante de Faraday, 96485,3415 C/mol, que transforma la carga al S.I.),  $Q = \sum_i z_i F n_i$  por lo que la ecuación (A27) queda de la forma:

$$\begin{aligned} dU &= -pdV + TdS + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i z_i F \phi dn_i = \\ &= -pdV + TdS + \gamma dA + \sum_i (\mu_i + z_i F \phi) dn_i = -pdV + TdS + \gamma dA + \sum_i \bar{\mu}_i dn_i \end{aligned} \quad (\text{A28})$$

siendo  $\bar{\mu}_i$  el potencial electroquímico. De esta forma el tratamiento de la interfase es exactamente el mismo que el empleado para deducir la isoterma de Gibbs, excepto que donde figure el potencial químico debe substituirse por el potencial electroquímico. Siguiendo los mismos pasos llegaríamos a la *isoterma de adsorción de Gibbs para interfases electrizadas*:

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\bar{\mu}_i = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i - \sum_i \Gamma_i z_i F d\phi \quad (\text{A29})$$

donde  $\Gamma_i = n_i^S / A$  es la concentración superficial de exceso. El segundo sumatorio, sobre todas las especies cargadas, puede separarse en dos: uno para las cargas presentes en la fase  $\alpha$  y otro para las de la fase  $\beta$ :

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i - \sum_j \Gamma_j z_j F d\phi^\alpha - \sum_k \Gamma_k z_k F d\phi^\beta \quad (\text{A30})$$

Lo que aparece dentro de cada uno de los sumatorios es la densidad de carga superficial de exceso (carga por unidad de área):

$$\begin{aligned} \sum_i \Gamma_i z_i F &= \sum_i \frac{n_i^S}{A} z_i F = \sigma^\alpha \\ \sum_k \Gamma_k z_k F &= \sum_k \frac{n_k^S}{A} z_k F = \sigma^\beta \end{aligned} \quad (\text{A31})$$

y teniendo en cuenta que se ha de preservar la electroneutralidad del sistema, las dos densidades de cargas superficial de exceso, la de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , deben de ser iguales y de signo contrario y la ecuación (A30) queda:

$$\begin{aligned}
d\gamma &= -\sum_i \Gamma_i d\mu_i - \sigma^\alpha d\phi^\alpha - \sigma^\beta d\phi^\beta = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i - \sigma^\alpha d\phi^\alpha + \sigma^\alpha d\phi^\beta = \\
&= -\sum_i \Gamma_i d\mu_i - \sigma^\alpha d(\phi^\alpha - \phi^\beta) = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i - \sigma^\alpha d(\Delta\phi)
\end{aligned}
\tag{A32}$$

A partir de esta relación, si trabajamos en condiciones en que la caída de potencial en la interfase se mantiene constante,  $d(\Delta\phi)=0$ , recuperamos la isoterma de Gibbs tal como la conocimos en el estudio del efecto de la composición, ec. (4.46). Si trabajamos con un electrodo sumergido en una disolución de composición constante ( $d\mu=0$ ) en el que cambiamos el potencial aplicado, la ecuación anterior queda simplemente como:

$$\left( \frac{\partial\gamma}{\partial(\Delta\phi)} \right)_{T,\mu} = -\sigma^\alpha
\tag{A33}$$

y si tenemos en cuenta que el electrodo de mercurio es idealmente polarizable y el de referencia no polarizable entonces  $\Delta V = \Delta\Delta\phi = \Delta(\phi^\alpha - \phi^\beta)$ :

$$\left( \frac{\partial\gamma}{\partial V} \right)_{T,\mu} = -\sigma
\tag{A34}$$

donde, para simplificar, eliminamos el superíndice para referirnos a una de las fases. Esta ecuación se conoce como ecuación de Lippmann y es la ecuación básica de la electrocapilaridad.

#### Apéndice 4.4.- Modelo de Helmholtz-Perrin o de doble capa rígida

Para obtener la densidad de carga superficial e integrar la ecuación de Lippmann, se necesita conocer cuál es la función de la variación del potencial con la distancia  $\phi(x)$ . De acuerdo con la ecuación de Poisson, en una región donde la densidad de carga ( $\rho$ ) es nula, debe de cumplirse:

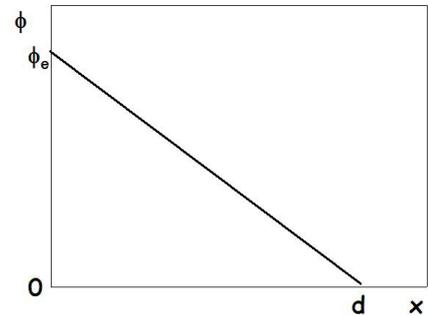
$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon} = 0 \rightarrow \frac{d\phi}{dx} = cte
\tag{A35}$$

al no existir cargas entre el electrodo y el plano de Helmholtz el potencial debe variar linealmente entre la superficie del electrodo y el plano de Helmholtz. Si el potencial varía linealmente, sabiendo que en la superficie del electrodo ( $x=0$ ) vale  $\phi_e$  y en el plano de Helmholtz ( $x=d$ , a partir de donde la disolución se puede considerar homogénea) es nulo, la función potencial debe de ser:

$$\phi(x) = \phi_e \left( 1 - \frac{x}{d} \right) \quad (\text{A36})$$

A partir de esta expresión del potencial, podemos calcular la densidad de carga superficial aplicando el teorema de Gauss, que para una superficie plana establece que:

$$\sigma = -\varepsilon \left( \frac{d\phi}{dx} \right)_{x=0} \quad (\text{A37})$$



En nuestro caso, aplicando la ecuación (A36) a la expresión (A37), encontramos que la densidad superficial de carga en el electrodo ( $x=0$ ) debe de ser:

$$\sigma = \frac{\varepsilon}{d} \phi_e \quad (\text{A38})$$

Con esta relación ya podemos integrar la ecuación de Lippmann para llegar a:

$$\int d\gamma = -\int \sigma d\phi_e \rightarrow \gamma = -\frac{\varepsilon}{2d} \phi_e^2 + cte \quad (\text{A39})$$

La constante de integración puede determinarse a partir de la condición de que cuando el potencial sea nulo, la carga superficial debe ser nula, ec. (A38), y por lo tanto debemos encontrarnos en el máximo de la curva electrocapilar ( $\gamma^{max}$ ), quedando así:

$$\gamma = \gamma^{max} - \frac{\varepsilon}{2d} \phi_e^2 \quad (\text{A40})$$

#### Apéndice 4.5.- Modelo de Gouy-Chapman o de doble capa difusa

Al igual que hicimos en el modelo anterior, necesitamos conocer cuál es la función que nos da el potencial con la distancia  $\phi(x)$ . Para ello podemos aplicar la ecuación de Poisson, pero teniendo en cuenta que la densidad de carga libre ya no es nula, sino que se distribuye gradualmente a lo largo del eje x:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon} \quad (\text{A41})$$

La densidad de carga viene dada por la concentración de los diferentes tipos de iones con carga  $z_i F$  (F, constante de Faraday, es la carga en culombios de un mol de electrones 96485 C/mol). Esta concentración también cambiará con la distancia x. Así, si el electrodo es

positivo, los iones negativos se acumularán en  $x=0$  y luego su concentración irá disminuyendo, mientras que para los positivos tendremos el comportamiento contrario:

$$\rho(x) = \sum_i z_i F c_i(x) \quad (\text{A42})$$

Cuando se alcance el equilibrio entre las fuerzas de los iones con el electrodo, con los demás iones y la agitación térmica, los iones alcanzarán una distribución de Boltzmann. Así, la concentración en  $x$ , con respecto al valor en el seno de la disolución  $c^0$  vendrá dada por la ecuación:

$$\frac{c_i(x)}{c_i^0} = e^{-\frac{E_i(x) - E_i(x=\infty)}{RT}} = e^{-\frac{z_i F \phi(x) - z_i F \phi(\infty)}{RT}} = e^{-\frac{z_i F \phi(x)}{RT}} \quad (\text{A43})$$

Sustituyendo (A43) en (A42) y ésta en (A41) llegamos a la *ecuación de Poisson-Boltzmann* (PB):

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = -\frac{F}{\varepsilon} \sum_i z_i c_i^0 e^{-\frac{z_i F \phi(x)}{RT}} \quad (\text{A44})$$

Esta es una ecuación diferencial de segundo orden, complicada de resolver. Lo habitual es emplear distintas aproximaciones en su resolución. La más sencilla consiste en suponer que el potencial eléctrico no es muy alto, con lo que  $zF\phi \ll RT$  (aproximación de campo débil). De esta manera, haciendo un desarrollo de Taylor de la exponencial:

$$e^{-\frac{z_i F \phi}{RT}} = \left( 1 - \frac{z_i F \phi}{RT} + \dots \right) \approx 1 - \frac{z_i F \phi}{RT} \quad (\text{A45})$$

Con esta aproximación la ecuación de PB puede escribirse:

$$\frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = -\frac{F}{\varepsilon} \sum_i z_i c_i^0 \left( 1 - \frac{z_i F \phi}{RT} \right) = -\frac{F}{\varepsilon} \left[ \sum_i z_i c_i^0 - \sum_i \frac{z_i^2 c_i^0 F \phi}{RT} \right] \quad (\text{A46})$$

Teniendo en cuenta que en el seno de la disolución ésta debe ser neutra, el primer sumatorio del término de la derecha de la ecuación anterior debe ser nulo, quedando:

$$\frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = \frac{F^2 \phi}{\varepsilon RT} \sum_i z_i^2 c_i^0 \quad (\text{A47})$$

y recordando la definición de fuerza iónica:  $I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i^0$  podemos escribir:

$$\frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = \frac{2IF^2 \phi(x)}{\epsilon RT} \quad (\text{A48})$$

El factor que acompaña al potencial en el término de la derecha es una constante (no depende de  $x$ ) y suele agruparse definiendo  $x_D$  como:

$$\frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = \frac{\phi(x)}{x_D^2} \quad (\text{A49})$$

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

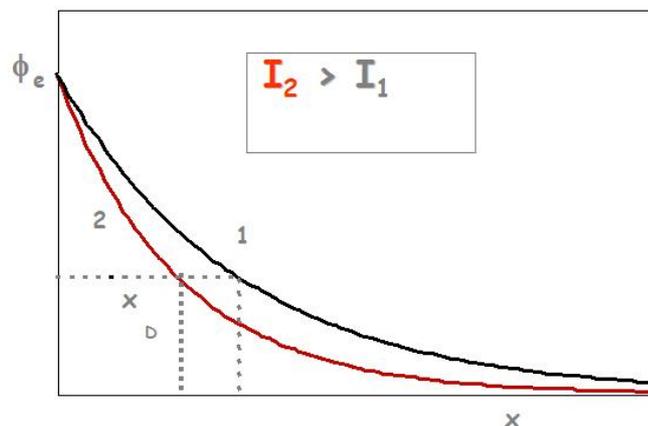
El término  $x_D$  depende de la concentración y naturaleza del electrolito, la temperatura y la constante dieléctrica del medio. Tiene dimensiones de longitud y como veremos puede interpretarse como el espesor efectivo de la capa iónica que se forma alrededor del electrodo. La solución a la ecuación diferencial (A49) es una exponencial del tipo:

$$\phi(x) = cte e^{-\frac{x}{x_D}} \quad (\text{A50})$$

siendo cte la constante de integración que puede calcularse sabiendo que en la superficie del electrodo ( $x=0$ ) el potencial vale  $\phi_e$ . Así nos queda:

$$\phi(x) = \phi_e e^{-\frac{x}{x_D}} \quad (\text{A51})$$

En la siguiente figura se representa la función potencial para dos valores distintos de la fuerza iónica, o lo que es lo mismo para dos espesores distintos de la doble capa  $x_D$ :



Es decir, el potencial eléctrico decae exponencialmente desde la superficie del electrodo, anulándose sólo en el seno de la disolución ( $x=\infty$ ). El decaimiento del potencial es tanto más rápido cuanto mayor es la fuerza iónica, o, lo que es lo mismo, cuanto menor es el espesor de la doble capa. Podríamos decir que al aumentar la fuerza iónica del medio (porque aumenta la concentración de electrolito o las cargas de los iones  $z_+$  y  $z_-$ ), la capa iónica que rodea al electrodo se hace más compacta (menor  $x_D$ ) y apantalla mejor el potencial eléctrico del electrodo.

Una vez conocida la función que nos da el potencial eléctrico nuestro modelo queda completamente determinado. Así, a partir de la ec. (A36) podemos determinar la densidad de carga superficial usando el teorema de Gauss, ec. A37, e integrar la ecuación de Lippmann para obtener una expresión de la tensión superficial en función del potencial:

$$\sigma = -\varepsilon \left( \frac{d\phi}{dx} \right)_{x=0} = \frac{\varepsilon}{x_D} \phi_e \quad (A52)$$

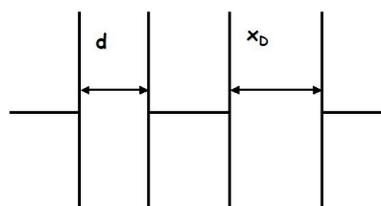
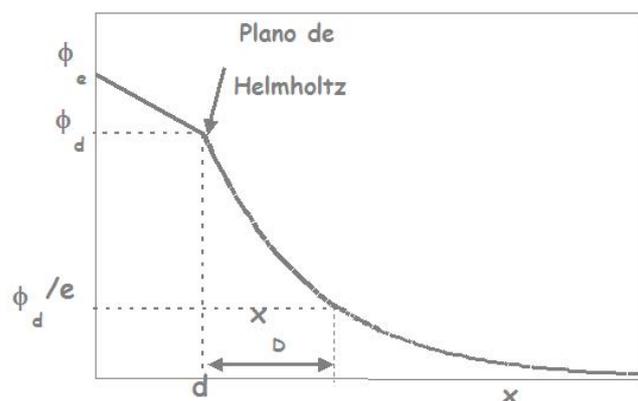
$$\int d\gamma = -\int \sigma d\phi \rightarrow \gamma = cte - \frac{\varepsilon}{2x_D} \phi_e^2 \rightarrow \gamma = \gamma^{max} - \frac{\varepsilon}{2x_D} \phi_e^2 \quad (A53)$$

#### Apéndice 4.6.- Modelo de Stern

Al ser el modelo de Stern una combinación de los anteriores, sabemos de hecho cuál será la función que describe la caída del potencial eléctrico desde la superficie del electrodo hasta el seno de la disolución. El potencial caerá linealmente desde el valor que tenga en la superficie ( $\phi_e$  en  $x=0$ ) hasta un cierto valor en el plano de Helmholtz ( $\phi_d$  en  $x=d$ ). Luego caerá siguiendo una función exponencial desde  $\phi_d$  en  $x=d$  hasta anularse cuando  $x=\infty$ . Así pues, la variación del potencial eléctrico en función de  $x$  vendrá dado por:

$$\left. \begin{aligned} \phi(x) &= \phi_e + (\phi_d - \phi_e) \frac{x}{d} & x < d \\ \phi(x) &= \phi_d \exp\left(-\frac{x}{x_D}\right) & x \geq d \end{aligned} \right\} \quad (A54)$$

El resto de propiedades del modelo pueden calcularse a partir de esta función. Desde el punto de vista de la capacidad, el modelo resultante de combinar primero una capa rígida y después una capa difusa, es equivalente a situar dos condensadores planos paralelos: el primero con una distancia entre plano igual a  $d$  y el segundo con una distancia entre plano igual a  $x_D$  y que por tanto depende de la fuerza iónica.



El segundo condensador tiene una distancia entre plano igual a  $x_D$  y que por tanto

La capacidad superficial de la interfase de acuerdo con el modelo de Stern ( $C_S$ ) es la de un condensador equivalente a dos conectados en serie, la capacidad del primero de ellos dada por el modelo de Helmholtz-Perrin ( $C_{HP}$ ) y la del segundo por el modelo de Gouy-Chapman ( $C_{GC}$ ):

$$\frac{1}{C_S} = \frac{1}{C_{HP}} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (A55)$$

#### 4.5.- Ejercicios adicionales

**Ejercicio 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 disolución 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.

**Solución.-** 55.5, 48.9 y  $41.1 \text{ mN m}^{-1}$

**Ejercicio 4.12.-** Considérese un tubo capilar de radio 0,0500 cm que se introduce un poco en un líquido con una tensión superficial de  $0,0720 \text{ N m}^{-1}$ . ¿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.

**Solución.-** 288 Pa

**Ejercicio 4.13.-** Se midieron las tensiones superficiales de una serie de disoluciones acuosas de un surfactante a  $20^\circ \text{C}$  y se obtuvieron los siguientes resultados:

[Surfactante]/(mol L <sup>-1</sup> )	0	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
$\gamma$ /(mN m <sup>-1</sup> )	72,8	70,2	67,7	65,1	62,8	60,8

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

**Solución.-** 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)

$$\gamma(\text{mN/m}) = 72,624 - 24,229c_2(\text{mol/L})$$

De donde la derivada queda:

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial c_2}\right)_T = -24,229\left(\frac{\text{mNL}}{\text{mol m}}\right) = -24,229 \times 10^{-3}\left(\frac{\text{NL}}{\text{mol m}}\right)$$

Y la concentración superficial de exceso será:

$$\Gamma_{2(1)}(\text{mol/m}^2) = -\frac{c_2}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial c_2}\right)_T = -\frac{c_2(\text{mol/L})}{8,3145(\text{J/mol K}) \times 293,15(\text{K})}(-24,229 \times 10^{-3}(\text{NL/mol m}))$$

$$\Gamma_{2(1)}(\text{mol/m}^2) = 9,94 \times 10^{-6} c_2(\text{mol/L})$$

c(mol/L)	$\gamma(\text{mN/m})$	$\Gamma_{2(1)} \cdot 10^6 (\text{mol/m}^2)$	$A_S (\text{\AA}^2)$
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

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

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

Con lo que el área ocupada por molécula es:

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

**Ejercicio 4.14.-** A 21 °C, las tensiones superficiales de algunas disoluciones acuosas de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , en función de la molalidad de soluto son:

m, mmol kg <sup>-1</sup>	11,66	15,66	19,99	27,40	40,8
$\gamma$ , mN m <sup>-1</sup>	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.

**Solución.-** 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  $\mu_2 = \mu_2^{0,\beta}(T,P) + RT \ln a_2^\beta$ . Esta actividad puede expresarse 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) y  $\mu_2 = \mu_2^0(T,P) + RT \ln\left(\gamma_2 \frac{m_2}{m^0}\right)$ , donde  $\gamma_2$  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

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

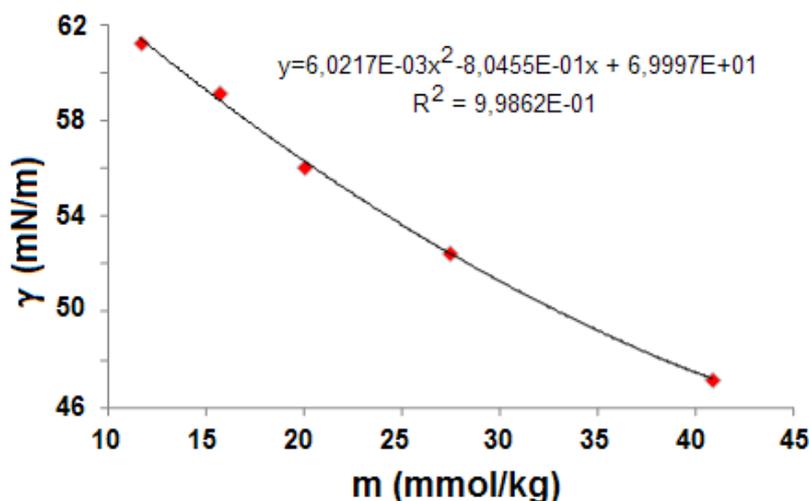
con lo que la isoterma de Gibbs sería:

$$d\gamma = -\Gamma_{2(1)}RTd \ln\left(\frac{m_2}{m^0}\right)$$

y

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

Si se representa la tensión superficial frente a  $m_2$  se ve que el ajuste no es lineal, sino una curva de tipo parabólica:



El resultado del ajuste es:

$\gamma(\text{mNm}^{-1}) = 69,997 - 0,80455 m^2 (\text{mmol Kg}^{-1}) + 6,0217 \cdot 10^{-3} (m^2 (\text{mmol Kg}^{-1}))^2$ , con lo que la derivada, necesaria para el cálculo de la concentración superficial de exceso es:

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial m_2}\right)_T (\text{mMKg m}^{-1} \text{mmol}^{-1}) = -0,80455 + 12,0434 \times 10^{-3} m_2 (\text{mmolKg}^{-1})$$

Para una disolución  $m_2 = 20 \text{ mmol/Kg}$ , la derivada vale:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\gamma}{\partial m_2}\right)_T &= -0,80455 + 12,0434 \times 10^{-3} \times 20 = -0,56368 \frac{\text{mNm}^{-1}}{\text{mmolKg}^{-1}} = \\ &= -5,5637 \times 10^{-4} \frac{\text{Nm}^{-1}}{\text{mmolKg}^{-1}} \end{aligned}$$

y la concentración superficial de exceso es:

$$\begin{aligned} \Gamma_{2(l)} &= -\frac{m_2}{RT} \left(\frac{\partial\gamma}{\partial m_2}\right)_T = -\frac{20 \text{mmolKg}^{-1}}{8,3145 \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1} \times 294,15 \text{K}} \left(-5,637 \times 10^{-4}\right) \frac{\text{Nm}^{-1}}{\text{mmolKg}^{-1}} \\ &= 4,610 \times 10^{-6} \text{mol m}^{-2} \end{aligned}$$

**Ejercicio 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  $32 \text{ \AA}^2$ .

**Solución.-**  $12,9 \text{ mN m}^{-1}$

**Ejercicio 4.16.-** La adsorción del cloruro de etilo sobre una muestra de carbón vegetal a  $0^\circ\text{C}$  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  $0.260 \text{ nm}^2$ , ¿Cuál es el área superficial del carbón vegetal de esta muestra?

**Solución.-**  $\theta = 0.61, 0.77, 0.87, 0.95, 0.97; s = 1.196 \cdot 10^4 \text{ m}^2$

**Ejercicio 4.17.-** Para el nitrógeno adsorbido sobre una muestra de carbón activo a  $-77^\circ\text{C}$ , los volúmenes adsorbidos (corregidos a  $0^\circ\text{C}$  y 1 atm) por gramo de carbón activo son, frente a la presión de  $\text{N}_2$ :

P/atm	3.5	10.0	16.7	25.7	33.5	39.2
V/cm <sup>3</sup>	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.

**Solucion.-** Langmuir,  $V_{\text{mon}}=176.8 \text{ cm}^3$ ,  $K= 0.376 \text{ atm}^{-1}$

**Ejercicio 4.18.-** Utilice el modelo de Langmuir para deducir las expresiones de las fracciones de superficie cubiertas  $\theta_A$  y  $\theta_B$  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.

**Ejercicio 4.19.-** Para el CO adsorbido no disociativamente sobre el plano (111) del Iridio metálico,  $A_{\text{des}} = 2.4 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$  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  $E_{\text{a,des}} = 15.1 \text{ kJ/mol}$ ?

**Solución.-**  $5.66 \cdot 10^{11} \text{ s}$  y  $1.23 \cdot 10^{12} \text{ s}$

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

- 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.
- 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  $0,242 \text{ nm}^2$ .

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

**Solución.-** a)  $V_{\text{mon}}=106,87 \text{ cm}^3$ ,  $K= 1,054 \cdot 10^{-3} \text{ mmHg}^{-1}$ ; b) Area=  $695,72 \text{ m}^2$ .

**Ejercicio 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 <sup>3</sup> /g)	16.46	20.72	24.38	27.13	29.08

- Utilizando la isoterma de BET, calcúlese el volumen a STP adsorbido por gramo cuando el polvo está cubierto por una monocapa;  $p^*=103.24 \text{ kPa}$ .
- Si el área de la sección transversal de una molécula de butano es  $44.6 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ , ¿cuál es el área por gramo del polvo?

**Solución.-** a)  $V_{\text{mon}}=27,66 \text{ cm}^3$ ; b) Area=  $331,63 \text{ m}^2$ .

**Ejercicio 4.22.-** Se tiene N<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> son:

V/(cm <sup>3</sup> /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<sub>2</sub> 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.

c) Suponer que una molécula de  $N_2$  adsorbida ocupa una superficie de  $16 \text{ \AA}^2$ . Calcular el área superficial correspondiente a 1 g de ZnO pulverizado.

**Solución.-** a) isoterma de BET; b)  $V_{\text{mon}}=0,843 \text{ cm}^3$ ,  $c= 73,66$  ; b) Área=  $3,63 \text{ m}^2$ .

**Ejercicio 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:

(a) Las constantes características de dicha isoterma.

(b) ¿Cuál sería la presión a la cual la superficie del sólido se encontraría medio cubierta?

(c) Si la superficie de una molécula de benceno es igual a  $0.44 \text{ nm}^2$ , ¿cuál sería la superficie de un gramo de Norit?

**Solución.-** a)  $m_{\text{mon}}=0,3034 \text{ g}$ ,  $c= 840,74$ ; b)  $P=11,852 \text{ Pa}$ ; c) Area=  $1030,66 \text{ m}^2$ .

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

a)  $10^{-2} \text{ M KCl}$ ; b)  $10^{-6} \text{ M KCl}$ ; c)  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M MgSO}_4$ ; d)  $2.0 \text{ M MgSO}_4$

La constante dieléctrica del agua a 25 °C es  $\epsilon=78.5 \epsilon_0$ , siendo  $\epsilon_0=8.8541878 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$ .

**Solución.-** a) 3.04 nm; b) 304 nm; c) 2.15 nm; d) 1.08 Å

**Ejercicio 4.25.** 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  $\text{CaCl}_2$  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  $0.428 \text{ Nm}^{-1}$ .

a) Utilizando el modelo de doble capa difusa determinar 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  $\Gamma=1.6 \times 10^{-5} c$  (para  $c < 1 \text{ mol m}^{-3}$ ). ¿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  $13579 \text{ kg m}^{-3}$

**Solución.-** a) 11.65 cm; b) 12.26 cm

**Ejercicio 4.26.-** a) Las alturas que alcanzan en un capilar las disoluciones acuosas de un determinado tensioactivo a 20 °C dependen de la concentración molar de éste de acuerdo con la expresión:

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

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  $72.8 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$ , calcular el radio del capilar empleado. Datos: suponga que la densidad de la disolución es aproximadamente la del agua pura  $0.9982 \text{ g cm}^{-3}$ . La aceleración de la gravedad es de  $9.81 \text{ m s}^{-2}$

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:

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

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 g·cm<sup>-3</sup>. 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 ε<sub>0</sub>

**Solución.-** a) 0.1 mm; b) 31.1 Å<sup>2</sup>; c) V<sup>max</sup>=-0.55 V, γ<sup>max</sup>=0.428 Nm<sup>-1</sup>; d) c=0.083M

#### 4.6.- Bibliografía

- Atkins, P.; de Paula, J. *Química Física*, 8ª ed.; Médica Panamericana: Buenos Aires, 2008.
- *Química Física, Vol. II*, Bertrán Rusca, J., Núñez Delgado, J., coords.; Ariel: Barcelona, 2002.
- Moore, W. J. *Química Física, tomo 1*; Urmo: Bilbao, 1978.
- Rodríguez Renuncio, J. A.; Ruiz Sánchez, J. J.; Urieta Navarro, J. S. *Termodinámica Química*, 2ª ed.; Síntesis: Madrid, 2000.
- Castellan, G. W. *Fisicoquímica*, 2ª ed.; Addison-Wesley Iberoamericana: México, 1998.
- Ball, D. W. *Fisicoquímica*; Paraninfo: México, 2004.
- Vemulapalli, G. K. *Physical Chemistry*; Prentice Hall International: Englewood Cliffs, 1993.
- Engel, T.; Reid, P. *Química Física*; Pearson Addison Wesley: San Francisco, 2006.
- Díaz Peña, M.; Roig Muntaner, A. *Química Física, Vol. 2*; Alhambra: Madrid, 1980.