

Tema 4. Fenómenos de Superficie

1.- Interfase líquida

1.1.- Tensión superficial

1.2.- Interfases curvas

1.2.1.- Ecuación de Young-Laplace

1.2.2.- Presión de vapor en superficies curvas

1.2.3.- Capilaridad

1.3.- Sistemas multicomponentes

2.- Interfase sólida

2.1.- Fisisorción y quimisorción

2.2.- Isotermas de adsorción

2.2.1.- Isooterma de Langmuir

2.2.2.- Extensiones de la Isooterma de Langmuir

2.2.3.- Efecto de la T sobre el equilibrio de adsorción

2.2.4.- Limitaciones en la isoterma de Langmuir

2.3.- Otras isotermas

3.- Interfases electrizadas

3.1.- Introducción

3.2.- Termodinámica de la Interfase Electrizada

3.3.- Estructura de la interfase electrizada

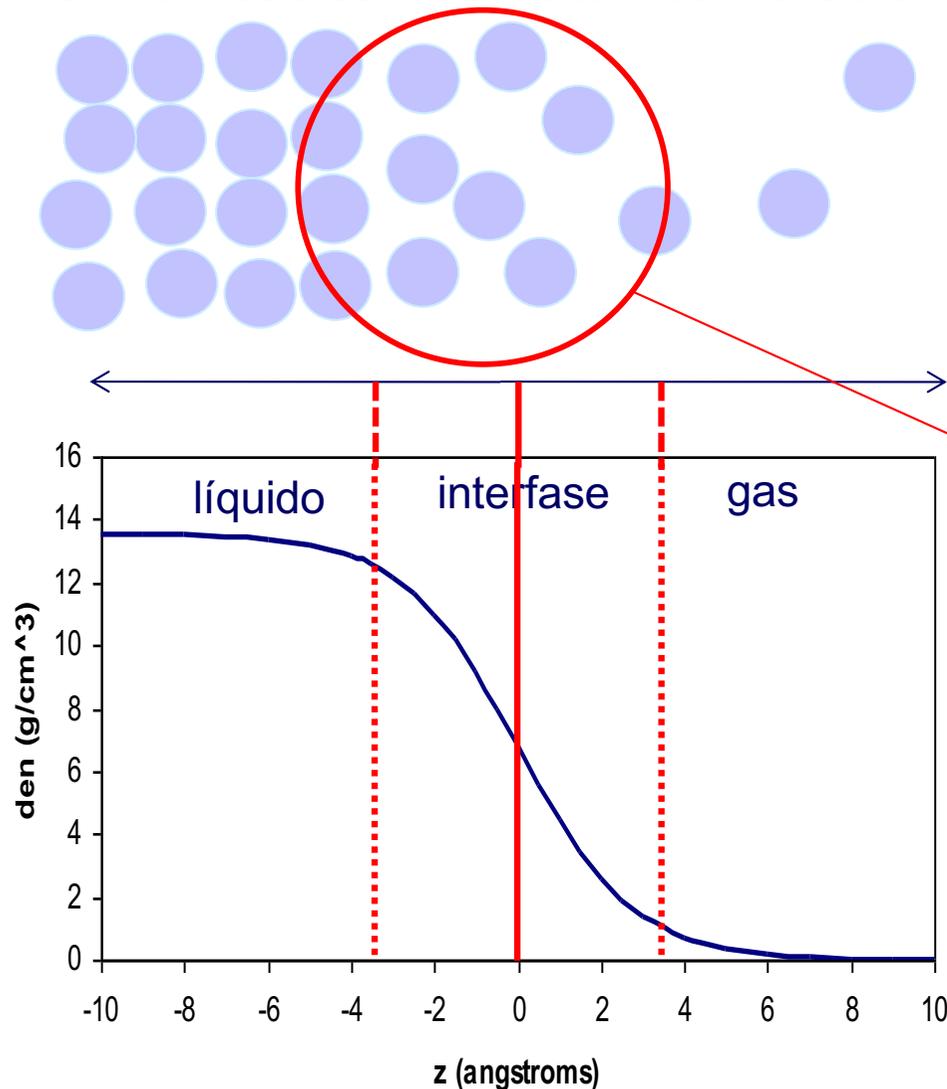
Tema 5. Fenómenos de Superficie

Bibliografía

- Peter Atkins, Julio de Paula, “Química Física”, 8ª edición, Editorial Médica Panamericana, Buenos Aires, 2008.
- Joan Bertrán Rusca, Javier Núñez Delgado (coords), “Química Física vol II”, Editorial Ariel, Barcelona, 2002.
- JA Rodríguez Renuncio, JJ Ruiz Sánchez, JS Urieta Navarro, “Termodinámica Química”, 2ª edición, Editorial Síntesis, 2000.

1. Interfase Líquida

Interfase: Región tridimensional de contacto entre dos fases en las que las propiedades termodinámicas cambian del valor característico de una fase al de la otra



Normalmente implica
3 ó 4 capas de
moléculas

1. Interfase Líquida

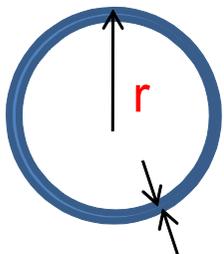
- En la mayoría de situaciones la cantidad de materia superficial de un sistema es despreciable
- En algunos casos los sistemas presentan una gran relación superficie/volumen y las propiedades de la interfase serán decisivas

Ejemplo: 1 L de agua

a) En un volumen esférico de $r = 0.062$ m

b) En una dispersión de gotas de $r = 100$ Å

$$\frac{A}{V} = \frac{4\pi r^2}{4/3\pi r^3} = \frac{3}{r} = \begin{cases} a) & 48,4 \text{ m}^{-1} \\ b) & 3 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1} \end{cases}$$



$$\Delta r = 10 \text{ Å}$$

$$\frac{\text{mat. sup.}}{\text{mat. total}} = \frac{4/3\pi r^3 - 4/3\pi(r - \Delta r)^3}{4/3\pi r^3} = 1 - \left(\frac{r - \Delta r}{r}\right)^3 = \begin{cases} a) & 6 \cdot 10^{-8} \\ b) & 0,271 \end{cases}$$

1.1. Tensión Superficial

a) Punto de vista macroscópico:

todo sistema tiende espontáneamente a reducir su superficie

i)  ESFERA → menor relación A/V



Cada Esfera Inicial

$$m_1 = \frac{4}{3}\pi r_1^3 \rho$$

$$V_1 = \frac{4}{3}\pi r_1^3$$

$$A_1 = 4\pi r_1^2$$

Esfera Final

$$m_2 = 2 \times m_1 = 2 \times \left(\frac{4}{3}\pi r_1^3 \rho\right)$$

$$V_2 = 2 \times V_1 = 2 \times \frac{4}{3}\pi r_1^3 = \frac{4}{3}\pi r_2^3$$

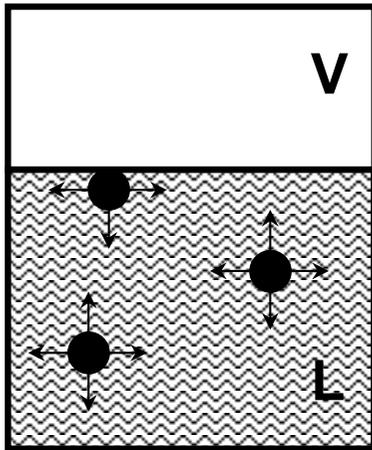
$$A_2 = 4\pi r_2^2 = 4\pi (1,59 r_1)^2 < 2(4\pi r_1^2)$$

$$\rightarrow r_2 = 1,26 r_1$$

$$\rightarrow < 20,5\%$$

1.1. Tensión Superficial

b) Punto de vista molecular



Las moléculas superficiales :

- ➡ sufren una fuerza promedio hacia el interior
- ➡ tienen una energía media superior a las del interior

Aumentar superficie interfacial requiere un trabajo

$$dA \propto dN$$

$$dw_{\text{rev}} \propto dN$$

$$dw_{\text{rev}} = \gamma \cdot dA$$

$\gamma = \text{Tensión Superficial}$

1.1. Tensión Superficial

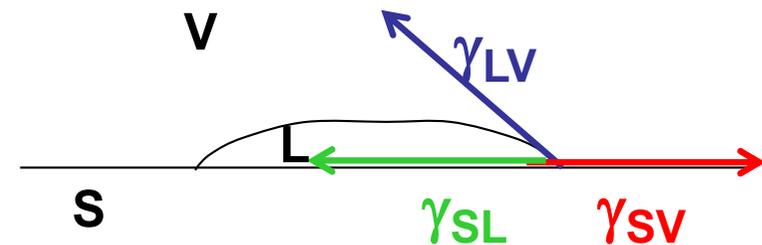
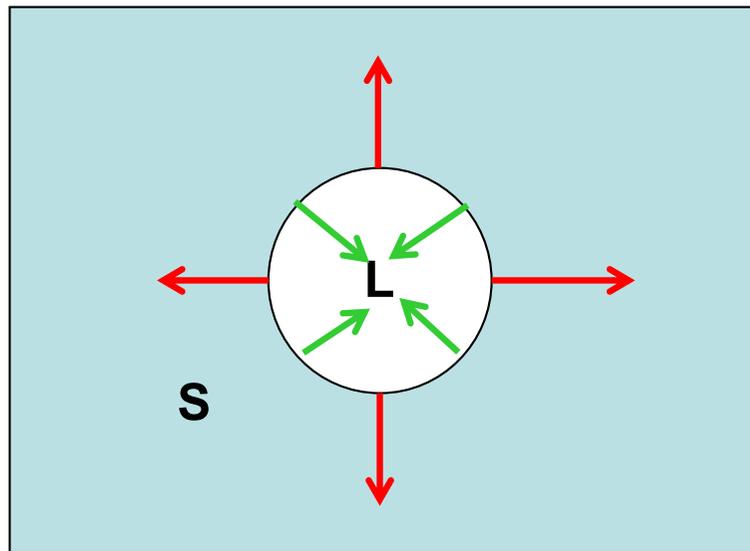
Características de la tensión superficial:

1. su valor es siempre positivo $dw_{\text{rev}} = \gamma dA$
2. su valor depende de las dos fases
3. tiene unidades de energía/área o fuerza/longitud: $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}=\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
4. se puede interpretar como una fuerza por unidad de longitud

1.1. Tensión Superficial

La **tensión superficial** es una fuerza por unidad de longitud que actúa sobre el perímetro de las interfases en la dirección en la que provoca una máxima disminución del área de contacto entre las fases

Supongamos una **gota de líquido** sobre una superficie sólida



1.1. Tensión Superficial

Características de la tensión superficial:

1. su valor es siempre positivo $dw_{\text{rev}} = \gamma dA$
2. su valor depende de las dos fases
3. tiene unidades de energía/área o fuerza/longitud: $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}=\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
4. se puede interpretar como una fuerza por unidad de longitud
5. depende de la intensidad de las interacciones intermoleculares

Valores de γ a 20 ° C para diversos líquidos

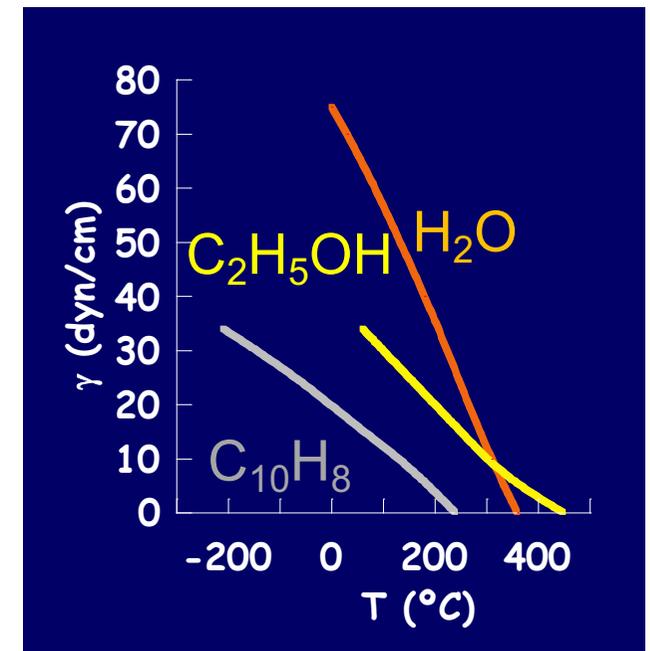
	n-hexano	benceno	etilenglicol	H ₂ O	Hg (l)
$\gamma \cdot 10^3$ (N/m)	18,43	28,85	47,7	72,75	472

1.1. Tensión Superficial

Características de la tensión superficial:

1. su valor es siempre positivo $dw_{\text{rev}} = \gamma dA$
2. su valor depende de las dos fases
3. tiene unidades de energía/área o fuerza/longitud: $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}=\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
4. se puede interpretar como una fuerza por unidad de longitud
5. depende de la intensidad de las interacciones intermoleculares
6. depende de la temperatura

Si $\uparrow T \downarrow \gamma$ hasta $T_c \rightarrow \gamma = 0$

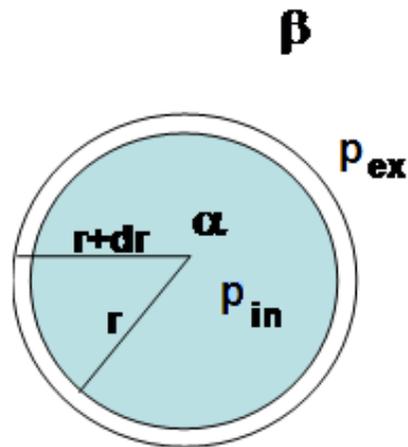


1.1. Tensión Superficial

Características de la tensión superficial:

1. su valor es siempre positivo $dw_{\text{rev}} = \gamma dA$
2. su valor depende de las dos fases
3. tiene unidades de energía/área o fuerza/longitud: $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}=\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
4. se puede interpretar como una fuerza por unidad de longitud
5. depende de la intensidad de las interacciones intermoleculares
6. depende de la temperatura
7. desde el punto de vista termodinámico: $\gamma =(\partial G/\partial A)_{P,T}$

1.2. Interfases Curvas



Supongamos una fase encerrada en una superficie esférica. El tamaño de esa fase puede crecer/decrecer como resultado de la acción de 3 fuerzas:

- Fuerza debida a la presión exterior
- Fuerza debida a la presión interior
- Fuerza debida a la tensión superficial

Fuerzas de Expansión $F_{exp} = A \cdot P_{in} = 4\pi r^2 P_{in}$

Fuerzas de Compresión $F_{comp} = A \cdot P_{ex} + F_{\gamma} = 4\pi r^2 P_{ex} + \frac{dw}{dr} = 4\pi r^2 P_{ex} + \frac{\gamma \cdot dA}{dr}$

$A = 4\pi r^2 \Rightarrow dA = 8\pi r dr$

$= 4\pi r^2 P_{ex} + \gamma \frac{8\pi r dr}{dr} = 4\pi r^2 P_{ex} + 8\pi r \gamma$

Equilibrio

$F_{exp} = F_{comp}$

$4\pi r^2 P_{in} = 4\pi r^2 P_{ex} + 8\pi r \gamma$



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

Ec. Young-Laplace
(interfases esféricas)

1.2. Interfases Curvas

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

- γ y $r > 0$ \Rightarrow $P_{in} > P_{ex}$ \Rightarrow presión interior gota $>$ exterior
presión interior burbuja $>$ exterior

- Interfase Plana ($r \rightarrow \infty$) $P_{in} - P_{ex} = 0$ \Rightarrow $P_{in} = P_{ex}$

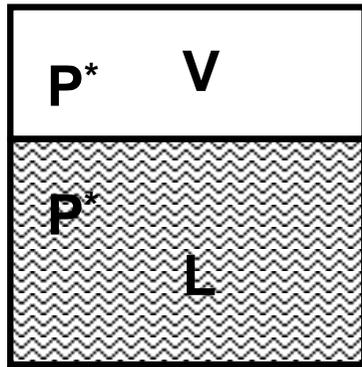
- El efecto es mayor a menor radio

Ej: burbujas en agua $\gamma = 72,75 \text{ mN m}^{-1}$

$$r = 1 \text{ mm} \quad \Delta P = 1,13 \text{ mmHg}$$

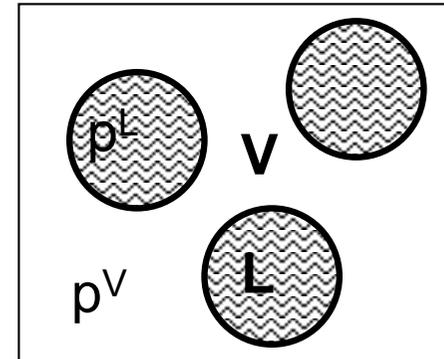
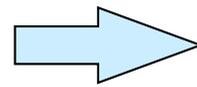
$$r = 0,1 \text{ mm} \quad \Delta P = 11,3 \text{ mmHg}$$

1.2. Interfases Curvas



$$\mu^L = \mu^V$$

$$P^L = P^V = P^*$$



$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m$$

$$V_m > 0$$

$$\uparrow P \quad \uparrow \mu$$

Se alcanza un nuevo equilibrio en el que

$$d\mu^L = d\mu^V$$

$$P^V > P^*$$

1.2. Interfases Curvas

$$\left. \begin{aligned} d\mu^L &= V_m^L dP^L \\ d\mu^V &= V_m^V dP^V = \frac{RT}{P^V} dP^V \end{aligned} \right\}$$

$$V_m^L dP^L = \frac{RT}{P^V} dP^V$$



$$\int_{P^*}^{P+\Delta P} V_m^L dP^L = \int_{P^*}^P \frac{RT}{P^V} dP^V$$



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



$$P = P^* \exp\left[\frac{V_m^L}{RT} [(P - P^*) + \Delta P]\right]$$

Si se forma una gota, la sobrepresión sobre el líquido es

$$\Delta P = P^L - P^V = P_{in} - P_{ex} = \frac{2\gamma}{r}$$

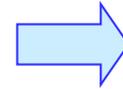
1.2. Interfases Curvas

$$P = P^* \exp \frac{V_m^L}{RT} \left[(P - P^*) + \frac{2\gamma}{r} \right]$$

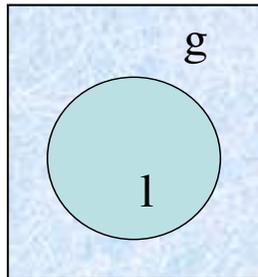
r (nm)	P (mmHg)	$2\gamma/r$ (mm Hg)	$P-P^*$ (mmHg)	P/P^*
1000	27.53	1.09×10^3	0.0296	1.001
100	27.80	1.09×10^4	0.2297	1.011
1	80.54	1.09×10^5	53	2.92
0.5	235.80	2.18×10^5	208	8.48

1.2. Interfases Curvas

$$P = P^* \exp \frac{V_m^L}{RT} \left[(P - P^*) + \frac{2\gamma}{r} \right]$$

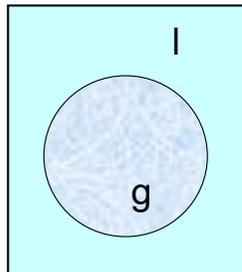


$$P = P^* \exp \left[\frac{V_m^L}{RT} \frac{2\gamma}{r} \right]$$



$$P = P^* \cdot e^{2\gamma \cdot V_m^L / (r \cdot RT)}$$

Ec. Kelvin para gotas



$$P = P^* \cdot e^{-2\gamma \cdot V_m^L / (r \cdot RT)}$$

Ec. Kelvin para burbujas

1.2. Interfases Curvas

EJEMPLO (AGUA a 20°C) $P^*=27,5$ mmHg; $V_m=18,03$ cm³·mol⁻¹ $\gamma=72,75$ mN·m⁻¹

GOTA

BURBUJA

r (nm)	P (mmHg)	P/ P*	P(mmHg)	P/ P*
1000	27.53	1.001	27.47	0.999
100	27.80	1.011	27.17	0.989
1	80.54	2.92	9.27	0.337
0.5	235.80	8.48	3.25	0.118

1.2. Interfases Curvas

Consecuencias de la Ecuación de Kelvin

- **SOBRESATURACIÓN:** Procesos evaporación \Leftrightarrow condensación (formación de nubes, lluvia artificial)
- **SOBRECALENTAMIENTO** de líquidos (agua a 280°C)
- **SUBENFRIAMIENTO** de líquidos (agua a -40°C)
- **ENVEJECIMIENTO de PRECIPITADOS** (diferente solubilidad de cristales de distinto tamaño)
- **BURBUJAS:** al calentar un líquido, al abrir una botella de bebida carbonatada

G



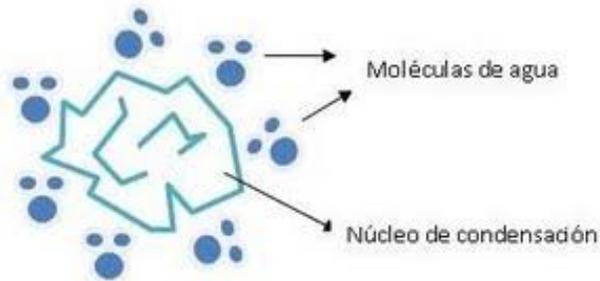
Microgotas ($r \sim 10^{-10}$ m)



Gas

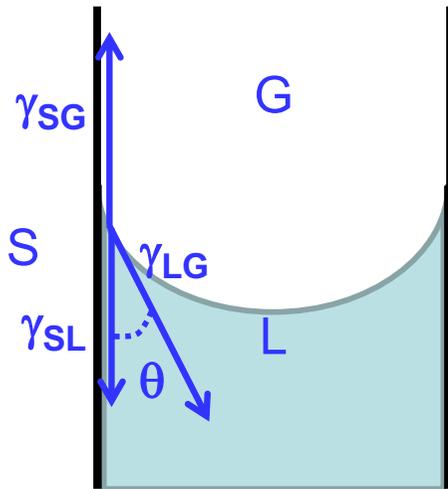


Líquido ($r \sim 10^{-6} - 10^{-3}$ m)



1.2. Interfases Curvas

Capilaridad



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

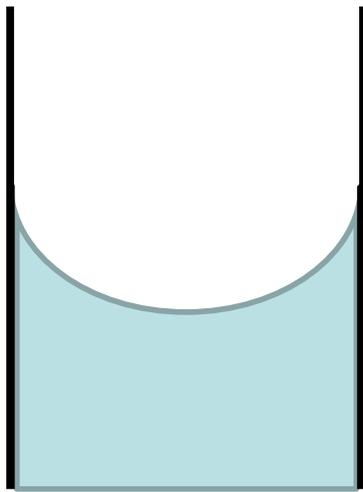
$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

$$\gamma_{SG} > \gamma_{SL} \quad \cos \theta > 0 \quad 0 \leq \theta \leq 90$$

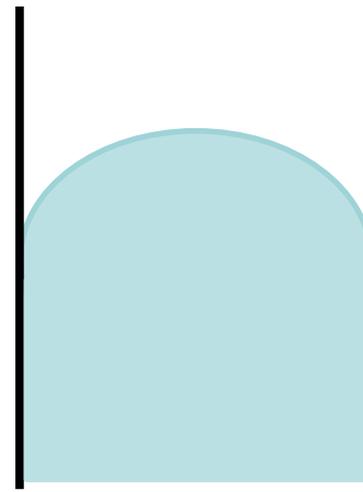
$$\gamma_{SG} < \gamma_{SL} \quad \cos \theta < 0 \quad 90 \leq \theta \leq 180$$

1.2. Interfases Curvas

Capilaridad



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



F Adhesión \uparrow F Cohesión \downarrow

γ_{SL} \downarrow

$0 \leq \theta < 90^\circ$

LÍQUIDO QUE **MOJA**

(mayoría de líquidos)

F Adhesión \downarrow F Cohesión \uparrow

γ_{SL} \uparrow

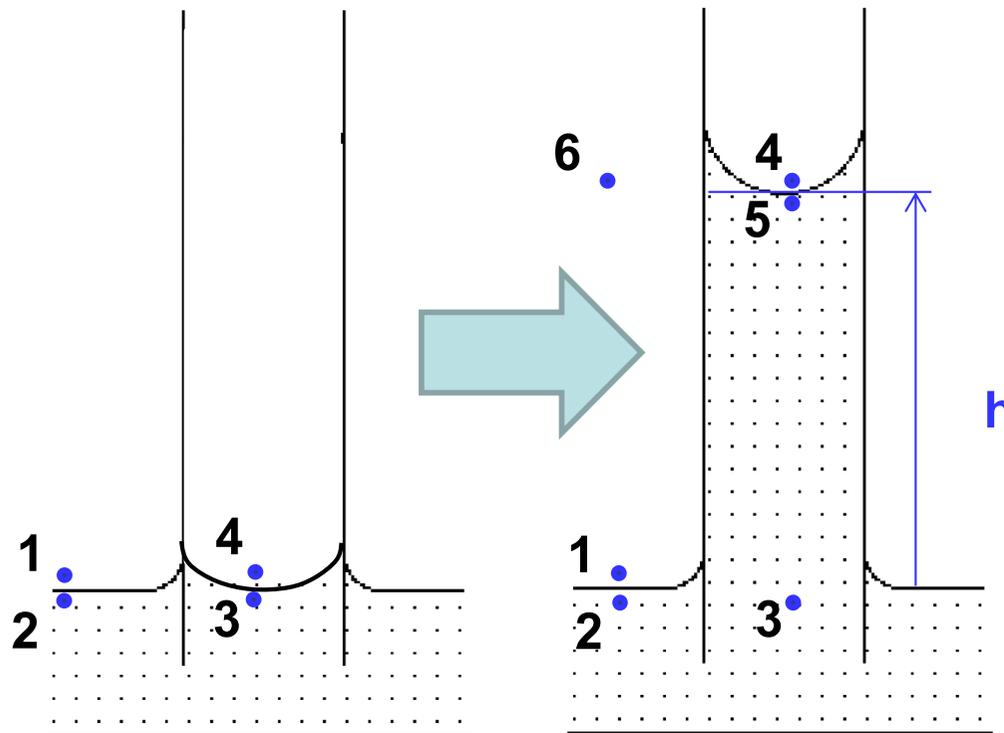
$90 < \theta \leq 180^\circ$

LÍQUIDO QUE **NO MOJA**

(mercurio)

1.2. Interfases Curvas

Capilaridad



Int. Plana $P_1 = P_2 = P_4$

Int. Curva $P_3 < P_4$

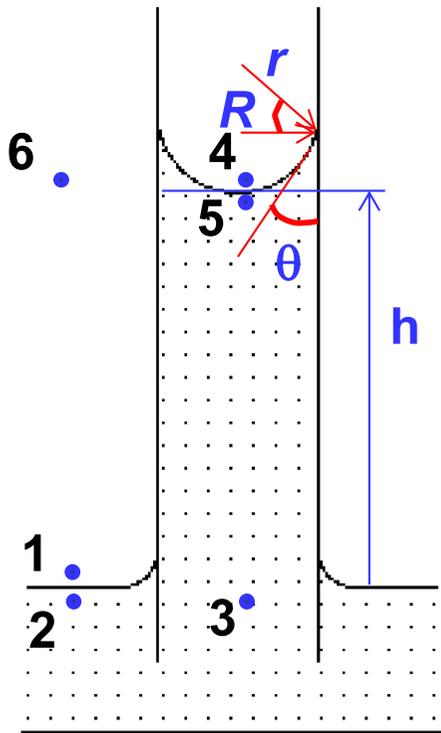
↓
 $P_3 < P_2$

Equilibrio $P_3 = P_2$

1.2. Interfases Curvas

Capilaridad

$P_3 = P_2$ Condición Equilibrio



$$\begin{cases} P_3 = P_5 + \rho_L gh = \left(P_4 - \frac{2\gamma}{r} \right) + \rho_L gh \\ P_2 = P_1 = P_6 + \rho_V gh = P_4 + \rho_V gh \end{cases}$$

$$\cancel{P_4} - \frac{2\gamma}{r} + \rho_L gh = \cancel{P_4} + \rho_V gh$$

$$h = \frac{2\gamma}{rg(\rho_L - \rho_V)}$$

$\rho_L \gg \rho_V$ ↓

$$h = \frac{2\gamma}{rg\rho_L} \xrightarrow[\text{Menisco esférico}]{R = r \cdot \cos\theta} h = \frac{2\gamma \cdot \cos\theta}{Rg\rho_L} \xrightarrow{\cos\theta \approx 1} \boxed{h = \frac{2\gamma}{Rg\rho_L}}$$

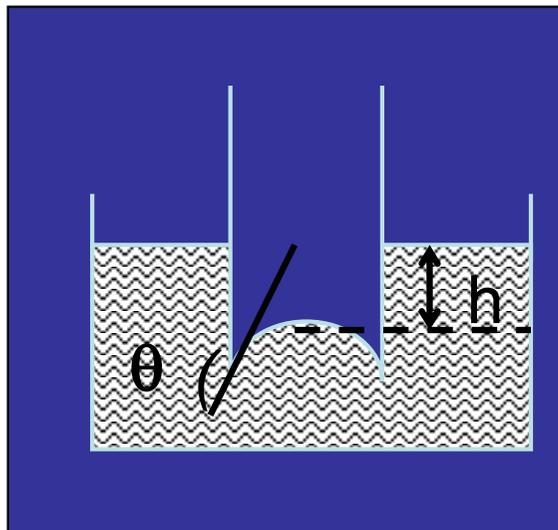
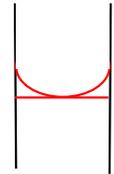
1.2. Interfases Curvas

Capilaridad

$$h = \frac{2\gamma}{Rg\rho_L}$$

EJEMPLO (AGUA a 20°C)

R (cm)	h_{calc} (cm)	h_{exp} (cm)	error (%)
0.1	1.487	1.454	2.1
0.05	2.970	2.955	0.5
0.01	14.852	14.854	0.01



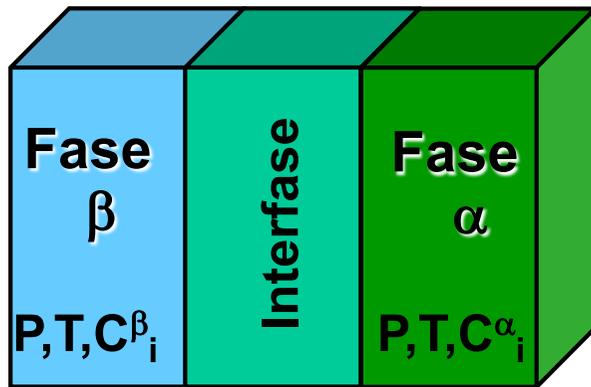
$90 < \theta \leq 180^\circ$ **DESCENSO CAPILAR**

$$h = \frac{2\gamma \cdot \cos \theta}{Rg\rho_L}$$

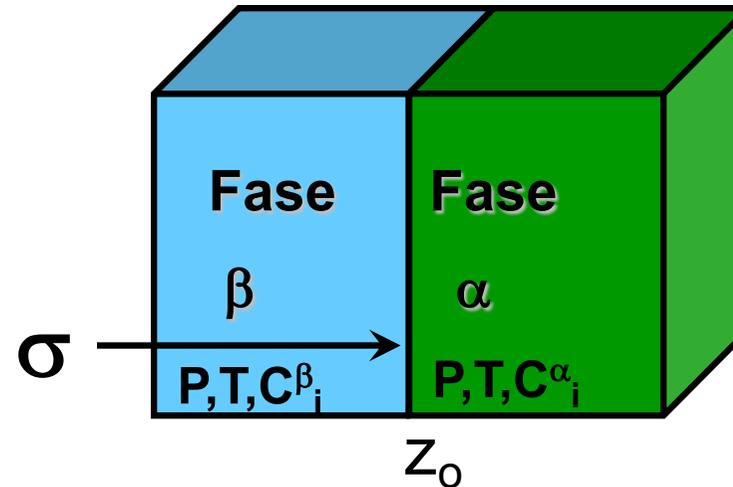
$\cos \theta < 0 \Rightarrow h < 0$

1.3. Sistemas Multicomponentes

Sistema Real



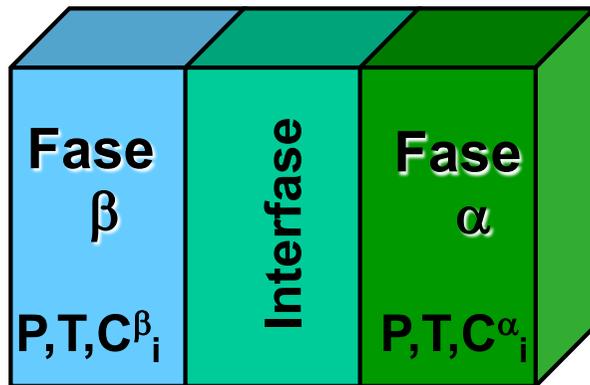
Modelo de Gibbs



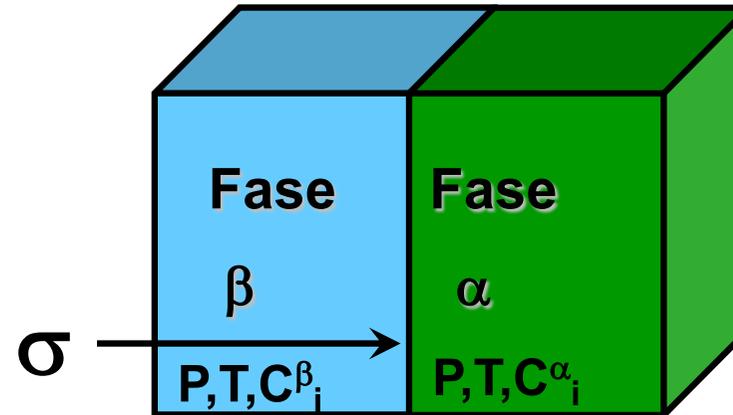
- En el modelo la región interfacial se sustituye por una superficie divisoria σ , de volumen nulo
- El modelo tiene las mismas propiedades extensivas que el sistema real (**Volumen**, número de moles, energía, entropía,...)
- Cada una de las fases del modelo tiene las mismas propiedades **intensivas** que el sistema real (concentración, presión, temperatura....) pero distinto **volumen** y por lo tanto diferentes propiedades **extensivas**
- A la superficie divisoria se le asignan propiedades termodinámicas conocidas como de **exceso superficial**

1.3. Sistemas Multicomponentes

Sistema Real



Modelo de Gibbs



Magnitudes de Exceso Superficial

- $V^\sigma = 0 \Rightarrow V = V^\alpha + V^\beta$
- $U = U^\alpha + U^\beta + U^\sigma$
- $S = S^\alpha + S^\beta + S^\sigma$
- $n_i = n_i^\alpha + n_i^\beta + n_i^\sigma$

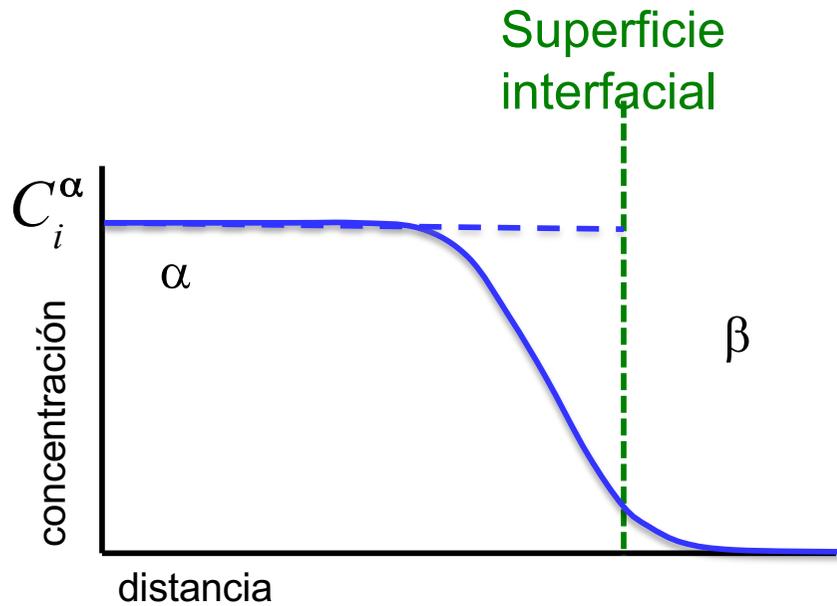
El número de moles de exceso superficial son los que corresponden a la superficie divisoria tras asignar los que correspondan a las fases:

$$n_i^\sigma = n_i - n_i^\alpha - n_i^\beta = n_i - C_i^\alpha \cdot V^\alpha - C_i^\beta \cdot V^\beta$$

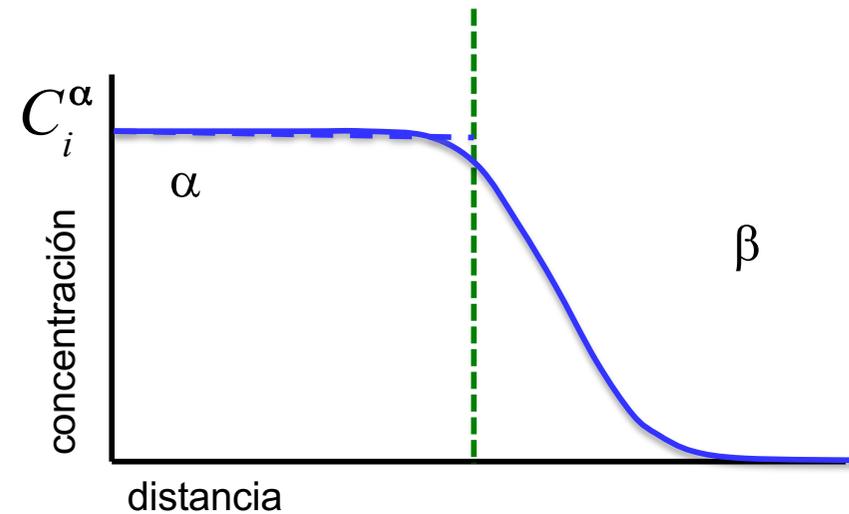
Puede ser positivo o negativo!!

1.3. Sistemas Multicomponentes

$$n_i^\sigma = n_i - n_i^\alpha - n_i^\beta = n_i - C_i^\alpha \cdot V^\alpha - \cancel{C_i^\beta \cdot V^\beta}^0$$



$$n_i^\sigma < 0$$



$$n_i^\sigma > 0$$

1.3. Sistemas Multicomponentes

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \quad \text{Energía interna de la interfase}$$

$$S^\sigma dT + Ad\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad \text{Ec. Gibbs-Duhem Superficial}$$

$$Ad\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad T = \text{cte}$$

$$\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A} \quad \text{Concentración de exceso superficial}$$

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad \text{Isoterma de Adsorción de Gibbs}$$

1.3. Sistemas Multicomponentes

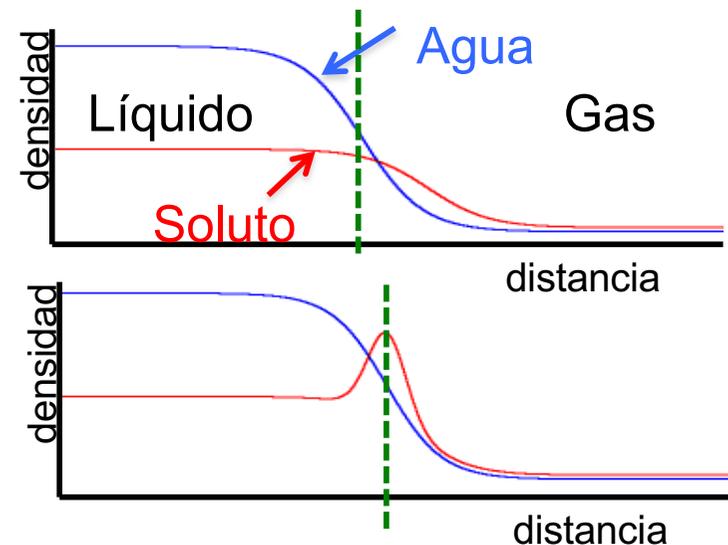
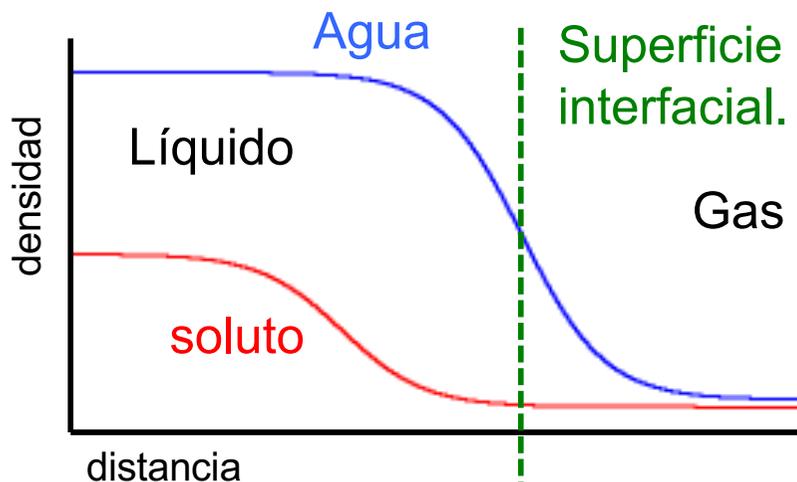
$$\Gamma_1 = \frac{n_1^\sigma}{A} = 0$$

Definimos situación Sup. Divisoria

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

Ads. Sup. de Exceso del componente i relativa al componente 1

- Si $\Gamma_{i(1)} > 0$ $(n_i/n_1)_{\text{interfase}} > (n_i/n_1)_{\text{fase}}$ Interfase se enriquece en i
- Si $\Gamma_{i(1)} < 0$ $(n_i/n_1)_{\text{interfase}} < (n_i/n_1)_{\text{fase}}$ Interfase se empobrece en i



1.3. Sistemas Multicomponentes

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

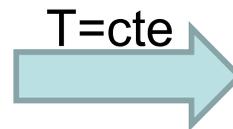
Isoterma de Ads. de Gibbs usando adsorciones sup. de exceso relativas

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

Isoterma Ads. Sistema de 2 componentes

En una disolución diluida ideal:

$$\mu_2 = \mu_2^0(T, P) + RT \ln C_2 / C^0$$



$$d\mu_2 = RT d(\ln C_2 / C^0)$$

$$d\gamma = -RT \Gamma_{2(1)} d(\ln C_2 / C^0)$$



$$d\gamma = -RT \Gamma_{2(1)} \frac{dC_2}{C_2}$$

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

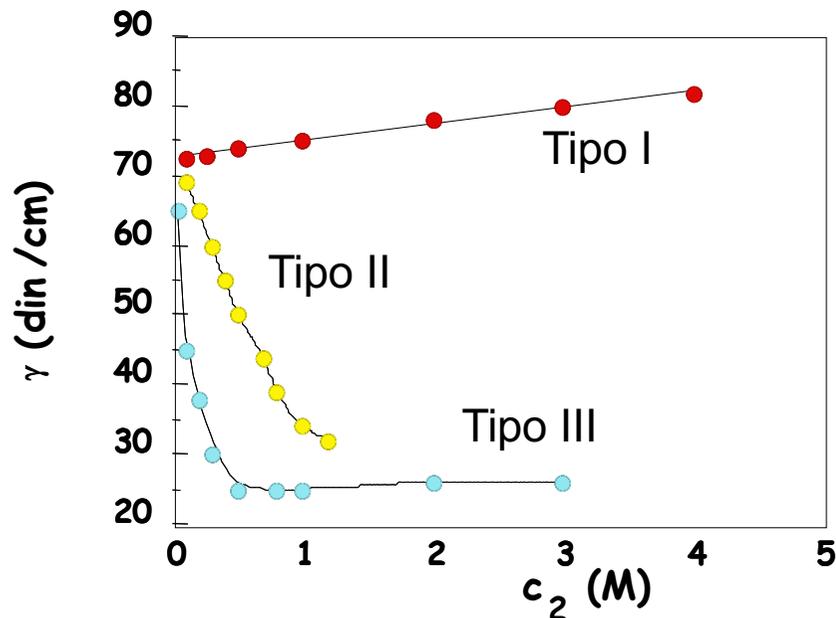
1.3. Sistemas Multicomponentes

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

$\Gamma_{2(1)} > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_2} \right)_T < 0$

$\Gamma_{2(1)} < 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_2} \right)_T > 0$

Comportamiento Experimental en agua



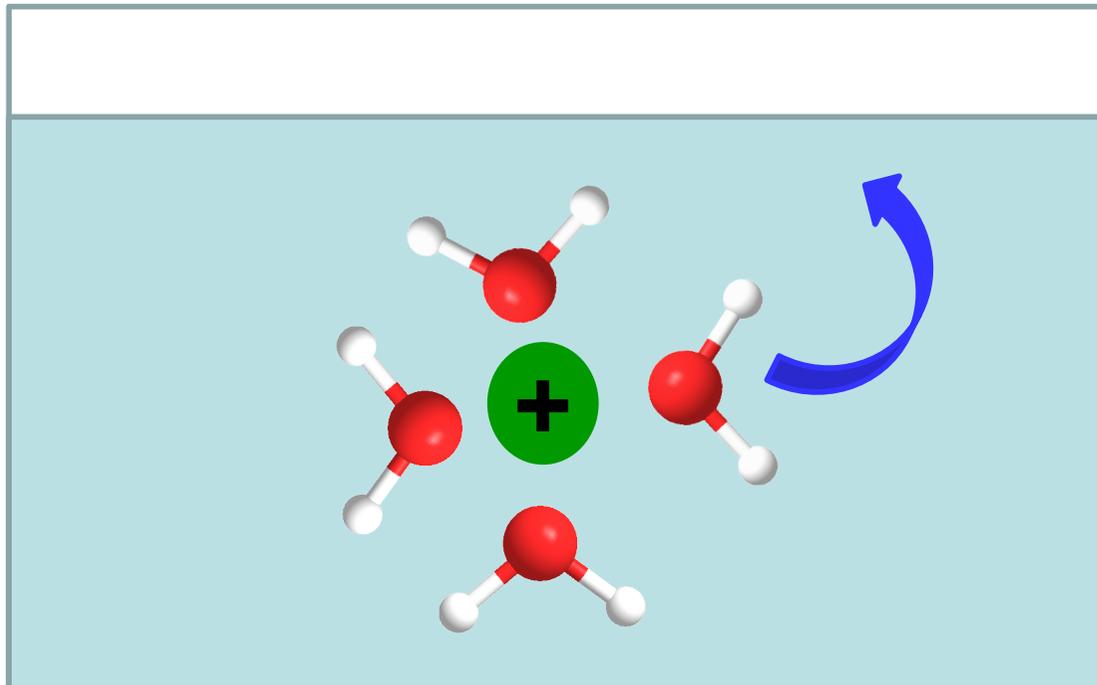
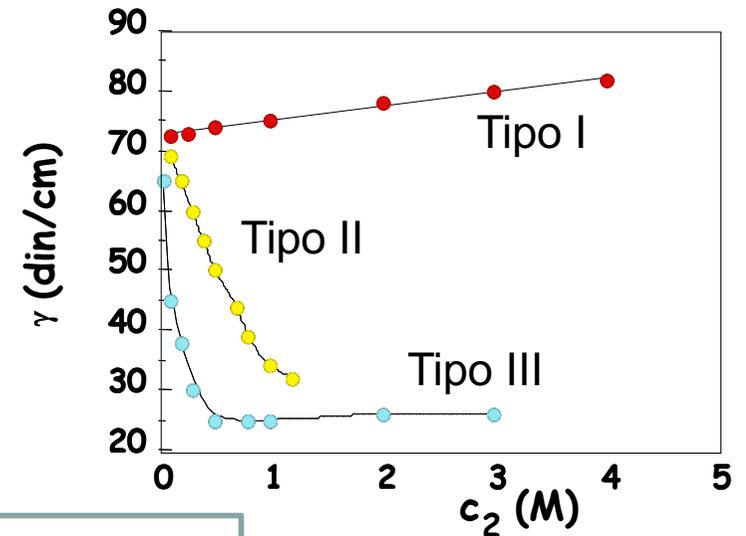
- Inactivos
- Activos
- Tensioactivos o surfactantes

1.3. Sistemas Multicomponentes

Tipo I: Sales inorgánicas y compuestos orgánicos muy solubles

$$\Gamma_{2(1)} < 0$$

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

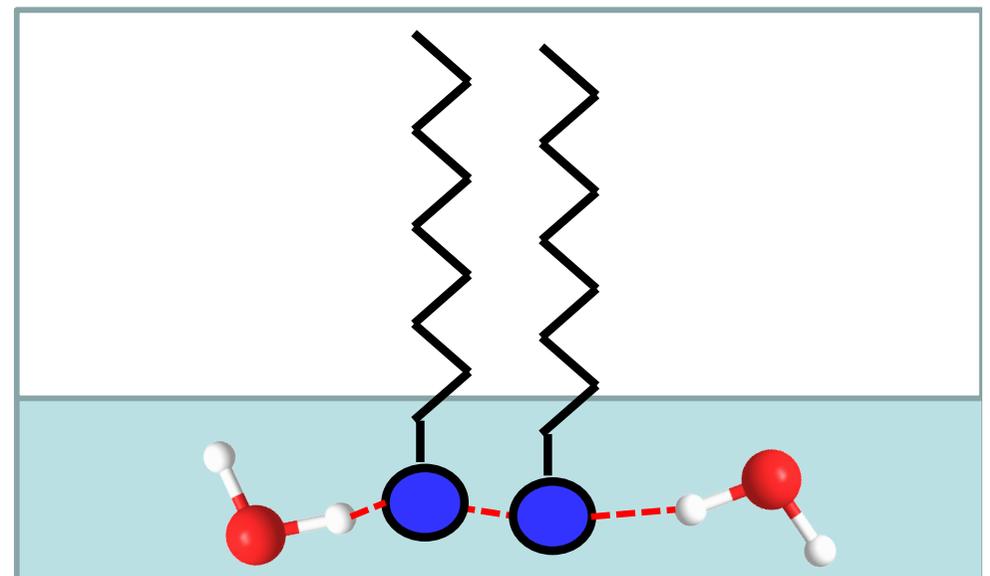
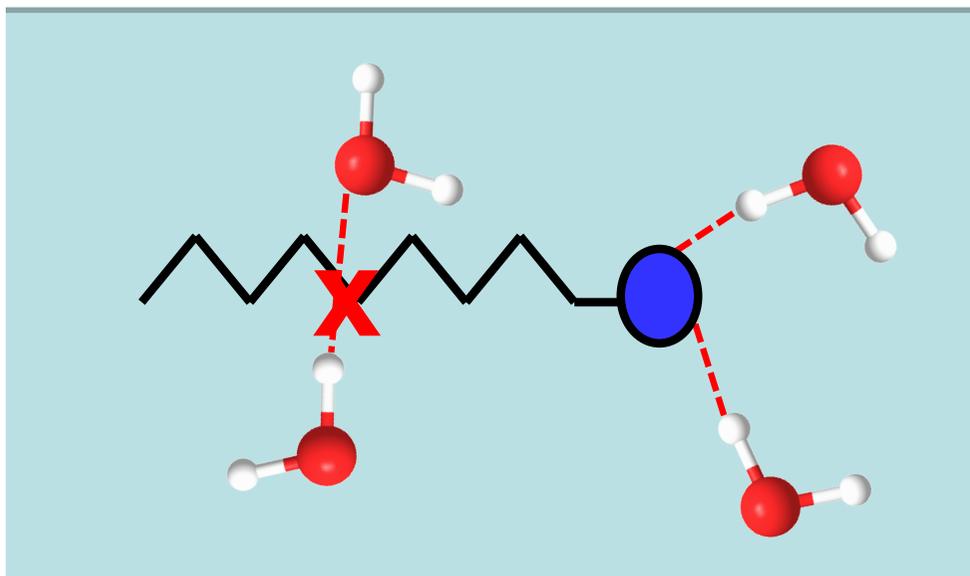
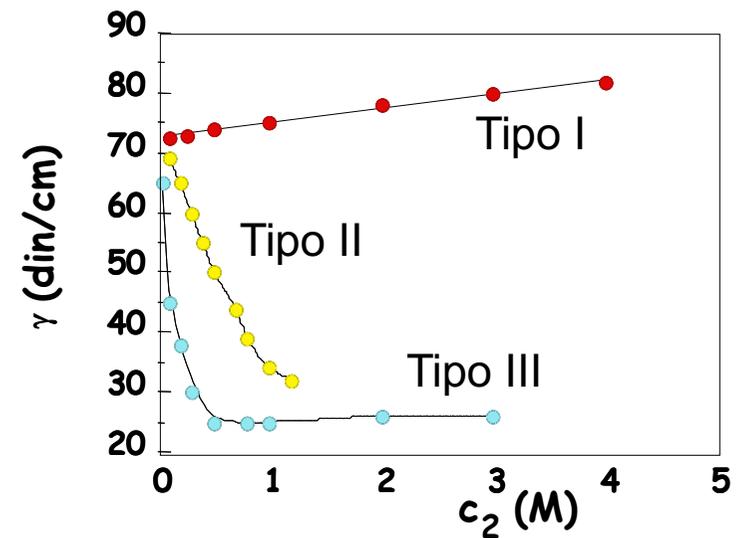
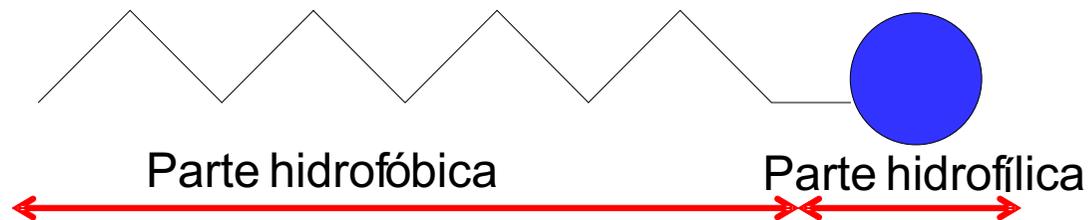


1.3. Sistemas Multicomponentes

Tipo II y III

$$\Gamma_{2(1)} > 0$$

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



1.3. Sistemas Multicomponentes

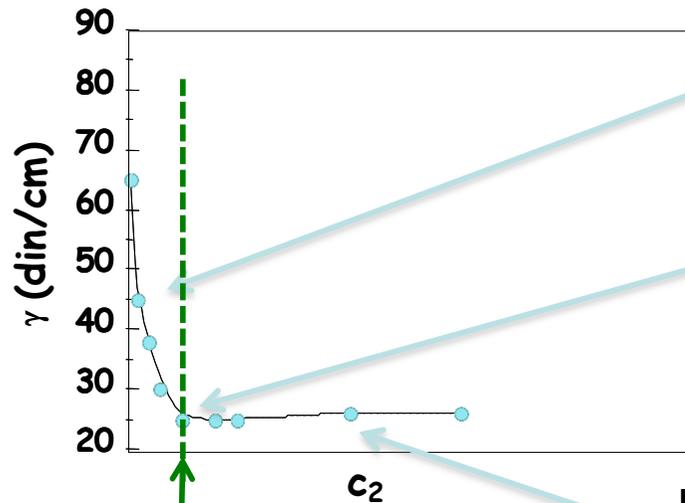
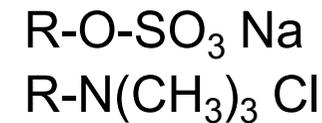
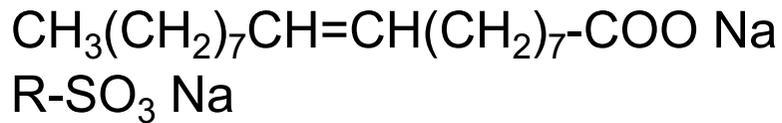
Tipo III

grupo apolar largo



grupo polar

Ejemplos

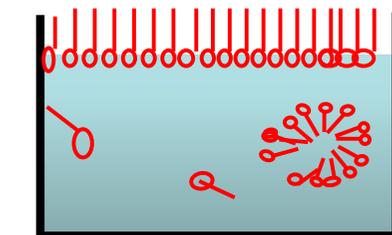
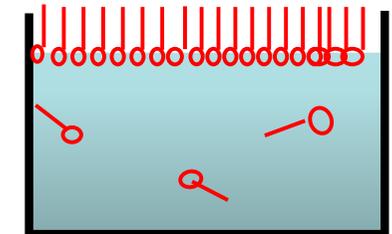
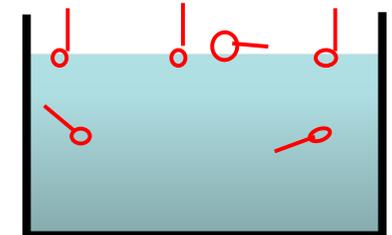


concentración micelar crítica

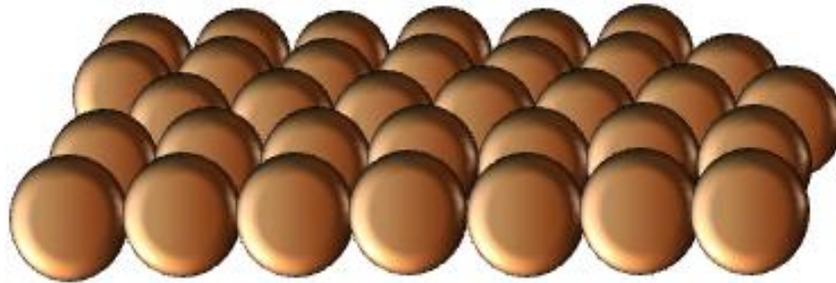
Adsorción superficial del tensoactivo

Saturación completa de la superficie.
Monocapa de Gibbs

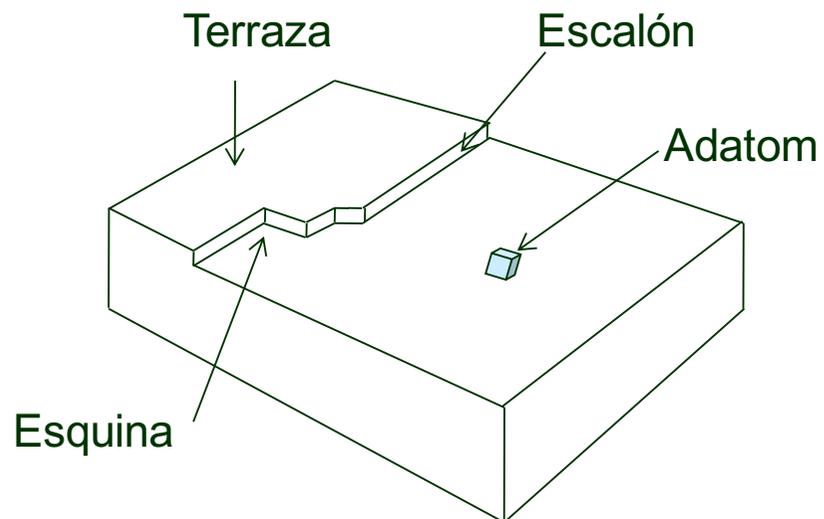
El soluto se asocia en estructuras polimoleculares: micelas, liposomas...



2. Interfases Sólidas



Superficie Ideal



Superficie Real

2. Interfases Sólidas

$$Z_p = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle = \frac{P}{(2\pi mk_B T)^{1/2}}$$

Aire, 298 K, 1 atm $Z_p = 3 \cdot 10^{23}$ colis/cm²·s $\sim 10^8$ colis/atomo·s

Aire, 298 K, 10⁻⁶ mmHg $\sim 10^{-1}$ colis/atomo·s

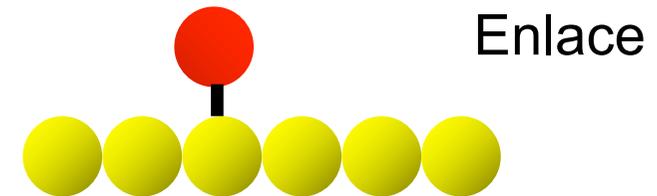
Aire, 298 K, 10⁻¹¹ mmHg $\sim 10^{-6}$ colis/atomo·s

2.1. Fisisorción y Quimisorción



FISISORCIÓN o Adsorción física
o Fisiadsorción

- Interacción débil
- Proceso exotérmico (ΔH_{ads}° -20 -40kJ/mol)
- $E_a = 0$
- Identidad de la molécula fisisorbida
- No específico
- En multicapas



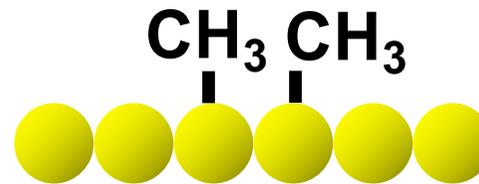
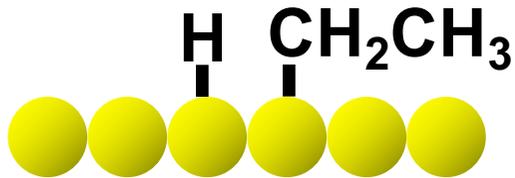
QUIMISORCIÓN o Adsorción química
o Quimiadsorción

- Interacción fuerte
- Proceso exotérmico (ΔH_{ads}° -100 -500 kJ/mol)
- $E_a > 0$
- Ruptura y formación de enlaces
- Es específica
- Se forman monocapas

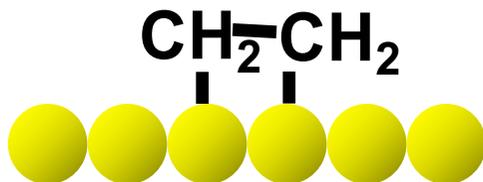
2.1. Fisisorción y Quimisorción

Ejemplos de Adsorción Química

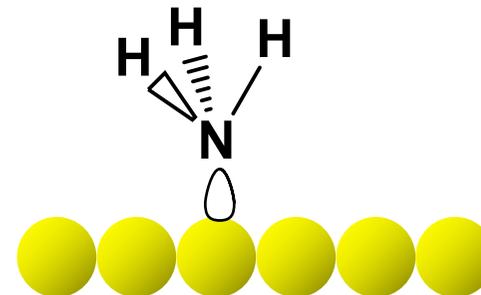
Adsorción de Etano sobre metales



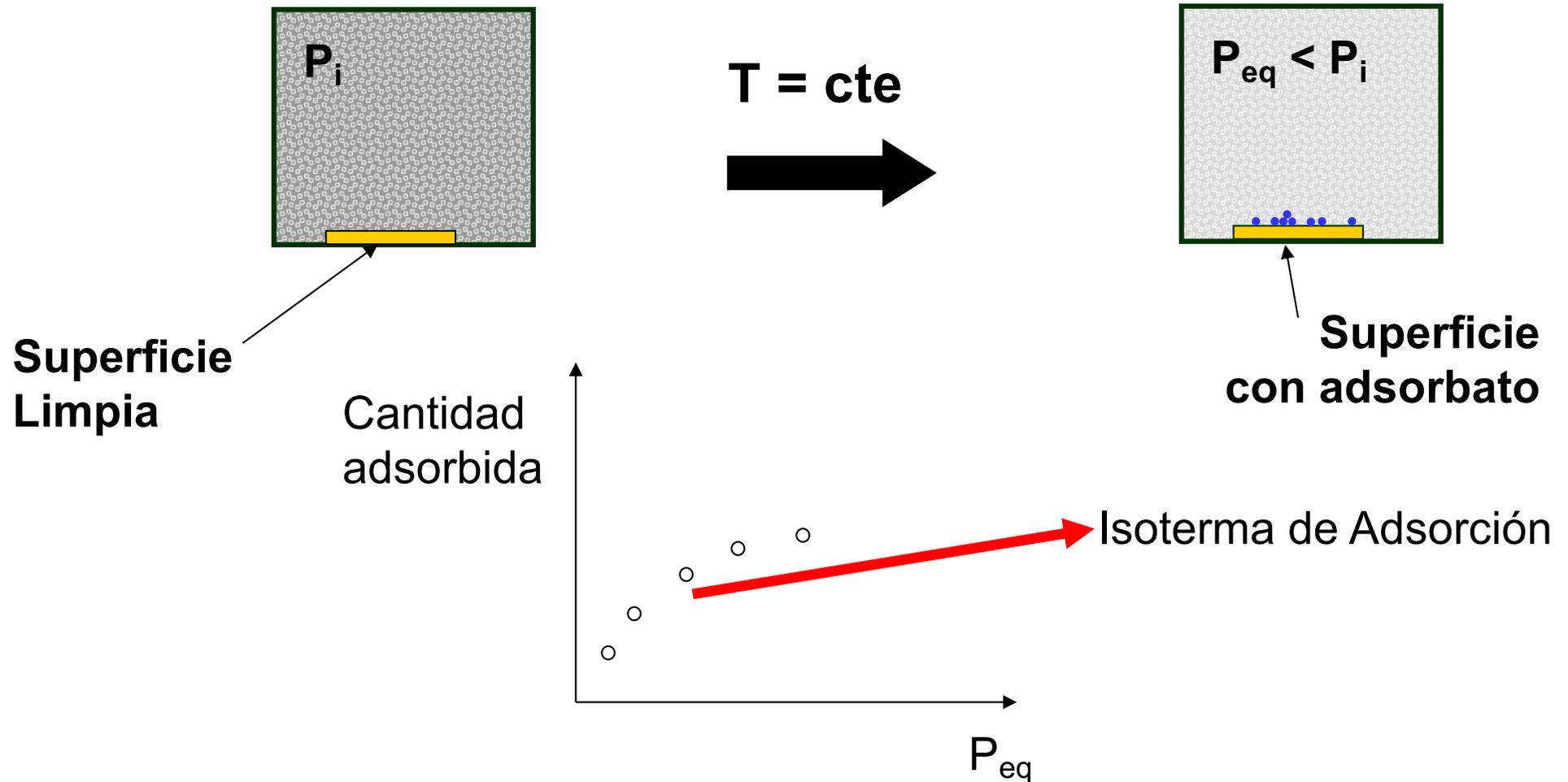
Adsorción de Eteno sobre metales



Adsorción de NH_3 sobre hierro



2.2. Isotermas de Adsorción

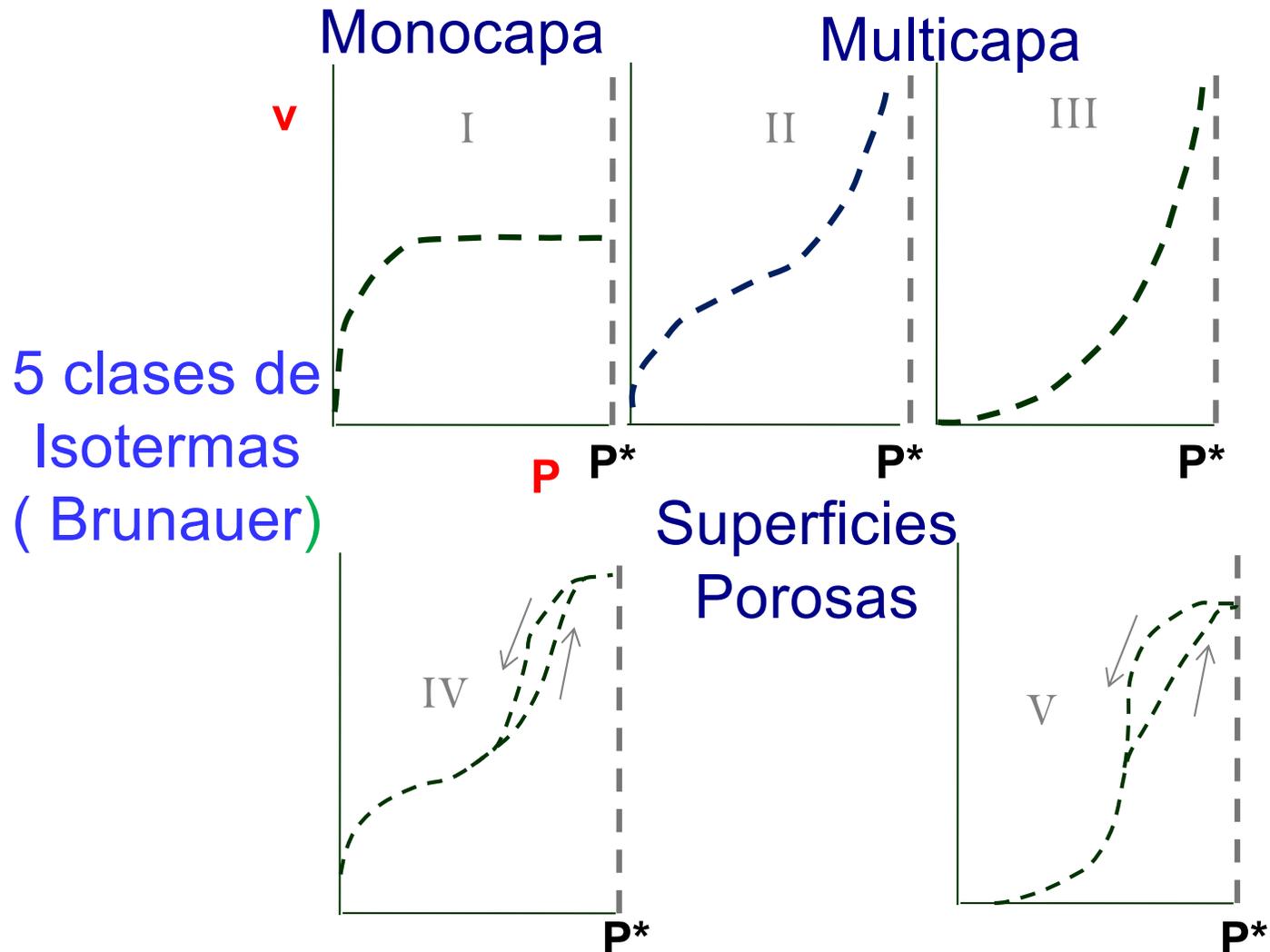


¿Cómo expresamos la cantidad adsorbida?

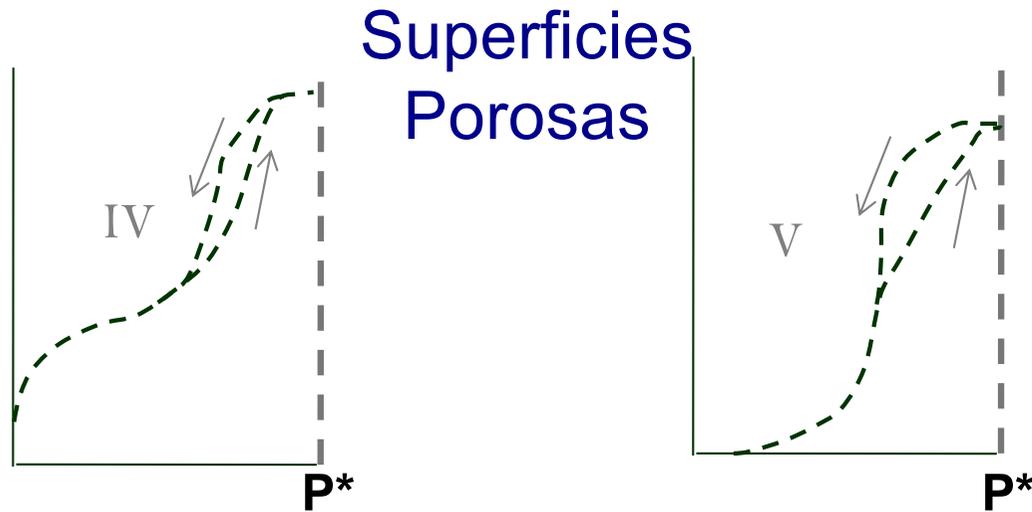
- moles adsorbidos/masa adsorbente = n/m
- Volumen del gas adsorbido/masa adsorbente $\rightarrow v=V/m=(RT/P)\cdot n/m$
(por cuestiones históricas se expresa el Vol. en C.N.)

2.2. Isotermas de Adsorción

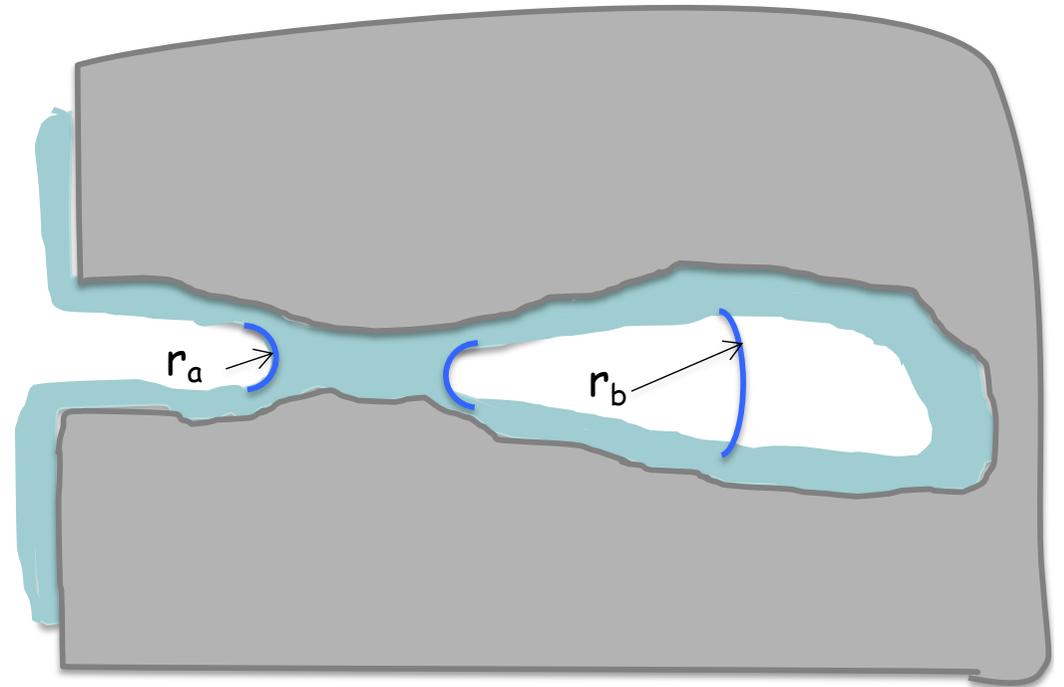
Cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada en función de la presión P del gas en equilibrio con el sólido



2.2. Isotermas de Adsorción



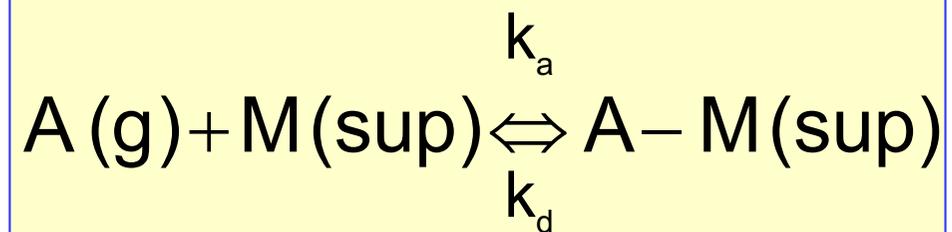
$$P = P^* \cdot e^{(-2\gamma \cdot V_m / rRT)}$$



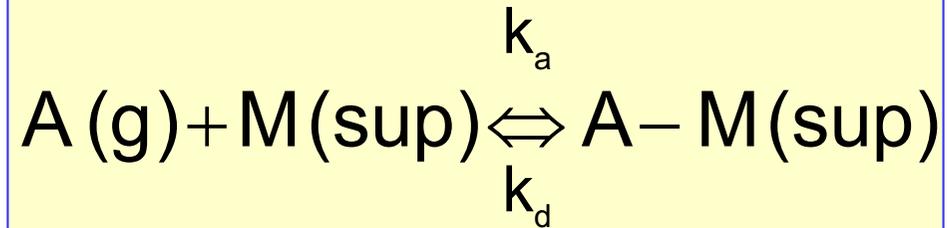
2.2. Isotermas de Adsorción

ISOTERMA DE LANGMUIR

- Todas las posiciones de adsorción son equivalentes
- Sólo se adsorbe una molécula por posición
- Las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí



2.2. Isotermas de Adsorción



$$\begin{array}{l} \mathbf{A(g)} \rightarrow \mathbf{P} \\ \mathbf{Sup.} \rightarrow \mathbf{\theta} \end{array} = \frac{\text{n}^\circ \text{ moléculas adsorbidas}}{\text{n}^\circ \text{ posiciones adsorción}} = \frac{\text{n}^\circ \text{ posiciones ocupadas}}{\text{n}^\circ \text{ posiciones adsorción}} \propto \frac{v}{v_{\text{mon}}}$$

Número Total Posiciones = N

Posiciones Ocupadas = $N \cdot \theta$

Posiciones vacías = $N \cdot (1 - \theta)$

$$v_a = k_a P (1 - \theta) N$$

$$v_d = k_d N \theta$$

Eq.



$$v_a = v_d$$

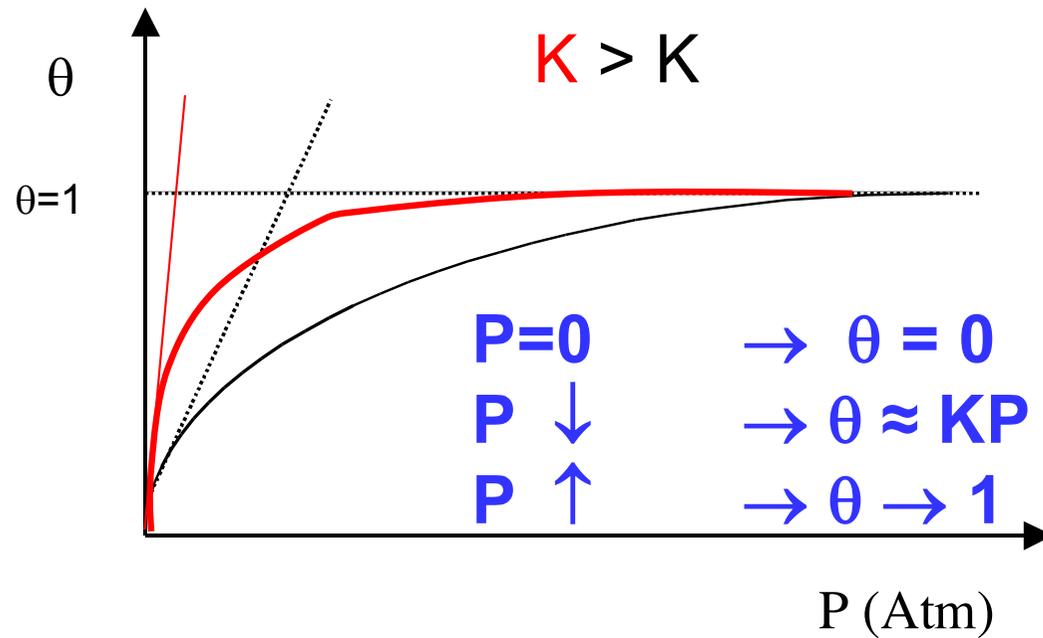
$$K = k_a / k_d$$

$$k_a P (1 - \theta) N = k_d N \theta$$

$$K = \frac{\cancel{N} \theta}{\cancel{N} (1 - \theta) P}$$

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

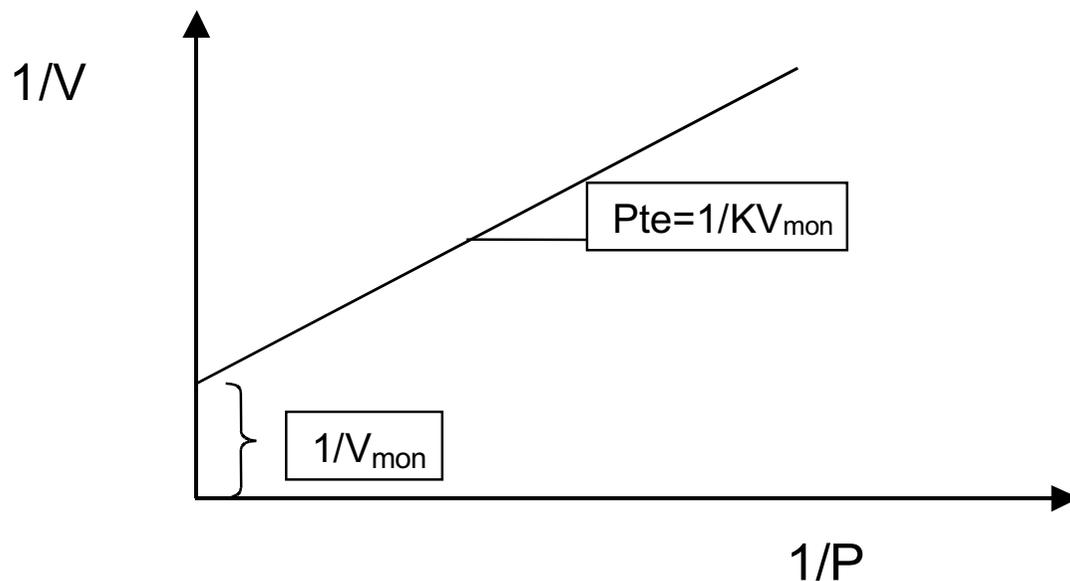
2.2. Isotermas de Adsorción



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

Linealización

$$V = \frac{KV_{mon}P}{1 + KP}$$

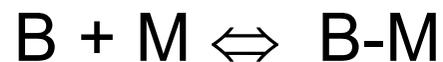
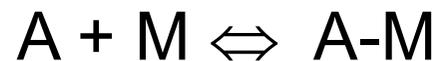


$$\frac{1}{V} = \frac{1}{KV_{mon}P} + \frac{1}{V_{mon}}$$

2.2. Isotermas de Adsorción

Extensiones Isooterma de Langmuir

i) Adsorción Competitiva



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

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

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

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

Ver ejercicio 5.18

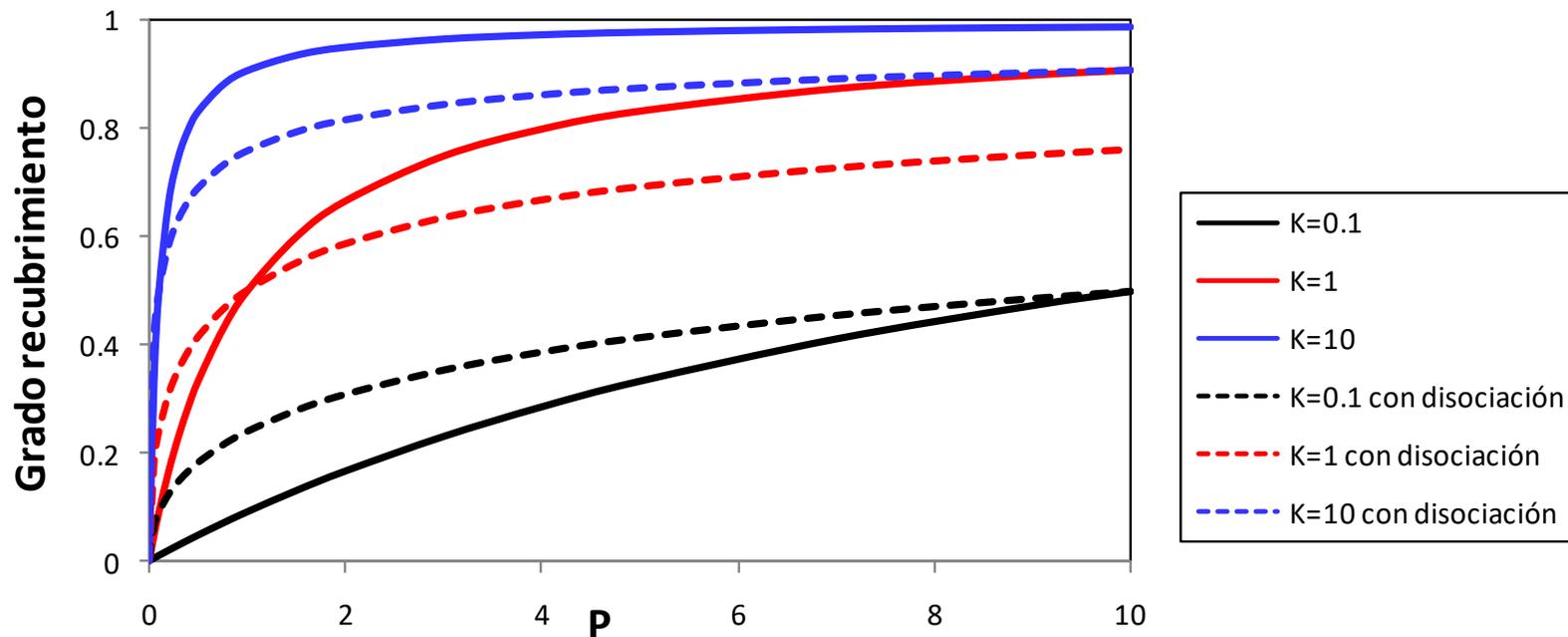
2.2. Isotermas de Adsorción

Extensiones Isooterma de Langmuir

ii) Adsorción disociativa

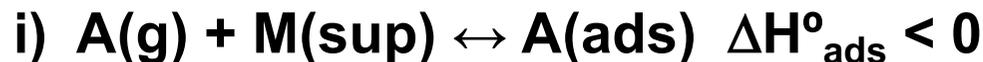
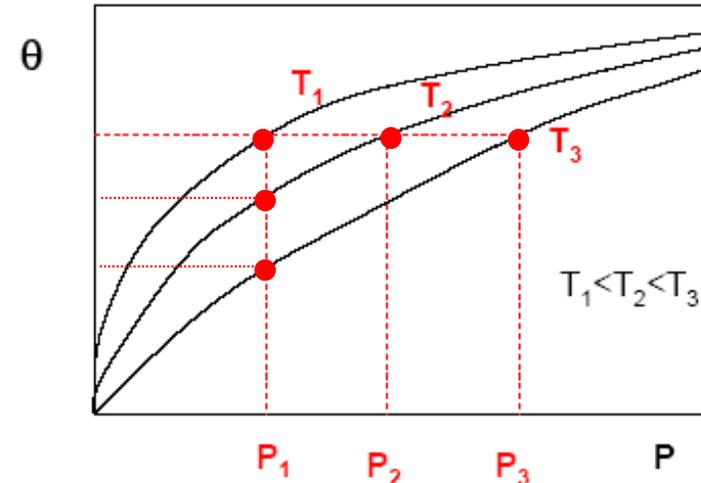


$$\theta = \frac{(KP)^{1/2}}{1 + (KP)^{1/2}}$$



2.2. Isotermas de Adsorción

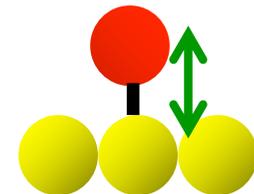
Efecto Temperatura sobre Adsorción



Principio Le Chatelier: A mayor T menor adsorción.

ii) Ec. Van't Hoff $\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_\theta = \frac{\Delta H^\circ_{\text{ads}}}{RT^2}$ Al aumentar T disminuye K

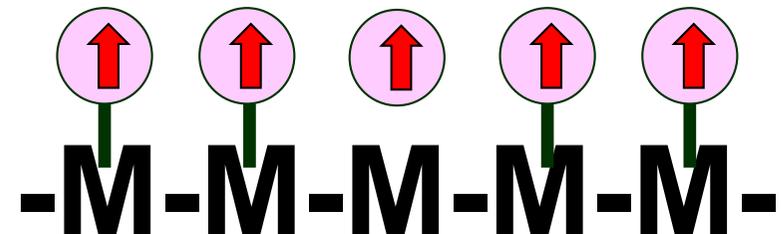
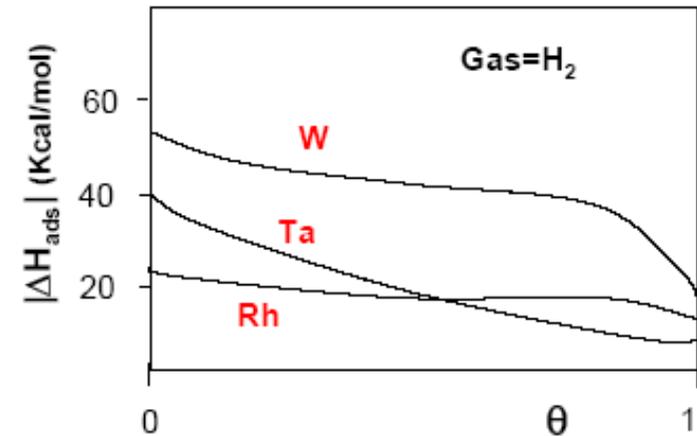
iii) Visión Microscópica: A mayor T aumenta E_{cin} de las moléculas y pueden escapar del pozo de potencial.



2.2. Isotermas de Adsorción

Limitaciones Isoterma Langmuir

- i) No todas las posiciones son equivalentes
- ii) Existen interacciones entre moléculas adsorbidas
- iii) Pueden formarse capas de fisisorción



2.3. Otras Isotermas

Isoterma Langmuir

- Posiciones Equivalentes
- No interacción entre adsorbatos
- Sólo una molécula por posición

$$\theta = \frac{\text{n}^\circ \text{ moléculas adsorbidas}}{\text{n}^\circ \text{ posiciones adsorción}}$$
$$= \frac{\text{n}^\circ \text{ posiciones ocupadas}}{\text{n}^\circ \text{ posiciones adsorción}} \quad 0 \leq \theta \leq 1$$

Posiciones Ocupadas = $N\theta$
Posiciones vacías = $N(1 - \theta)$

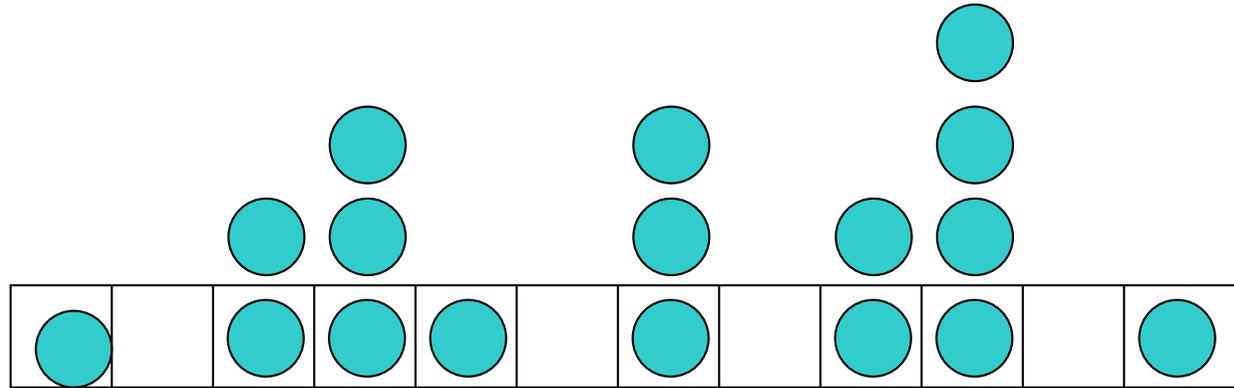
Isoterma BET

- Posiciones Equivalentes
- No interacción entre adsorbatos

$$\theta = \frac{\text{n}^\circ \text{ moléculas adsorbidas}}{\text{n}^\circ \text{ posiciones adsorción}} \quad 0 \leq \theta \leq \infty$$

Posiciones Ocupadas
por j moléculas = s_j

2.3. Otras Isotermas



s_0 : nº posiciones adsorción con 0 moléculas adsorbidas = 4

s_1 : nº posiciones adsorción con 1 molécula adsorbida = 3

s_2 : nº posiciones adsorción con 2 moléculas adsorbidas = 2

s_3 : nº posiciones adsorción con 3 moléculas adsorbidas = 2

s_4 : nº posiciones adsorción con 4 moléculas adsorbidas = 1

$$\text{nº moléculas adsorbidas} = \sum_{j=0}^{\infty} j \cdot s_j$$

$$\text{nº posiciones adsorción} = \sum_{j=0}^{\infty} s_j$$

$$\theta = \frac{\sum_j j \cdot s_j}{\sum_j s_j}$$

2.3. Otras Isotermas

Isoterma Langmuir

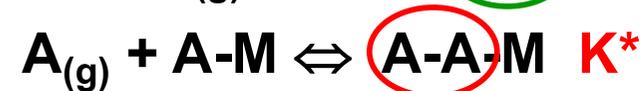


$$\frac{N\theta}{P \cdot N(1-\theta)} = K$$

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

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

Isoterma BET



...

$$\frac{s_1}{s_0} = KP$$

$$\frac{s_2}{s_1} = \frac{s_3}{s_2} = \dots = \frac{s_j}{s_{j-1}} = K^* P \quad j=2,3,\dots$$

$$\theta = \frac{KP}{(1 - K^* P)(1 - K^* P + KP)}$$

2.3. Otras Isotermas

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

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

$$c = K/K^*$$

$$x = K^*P$$

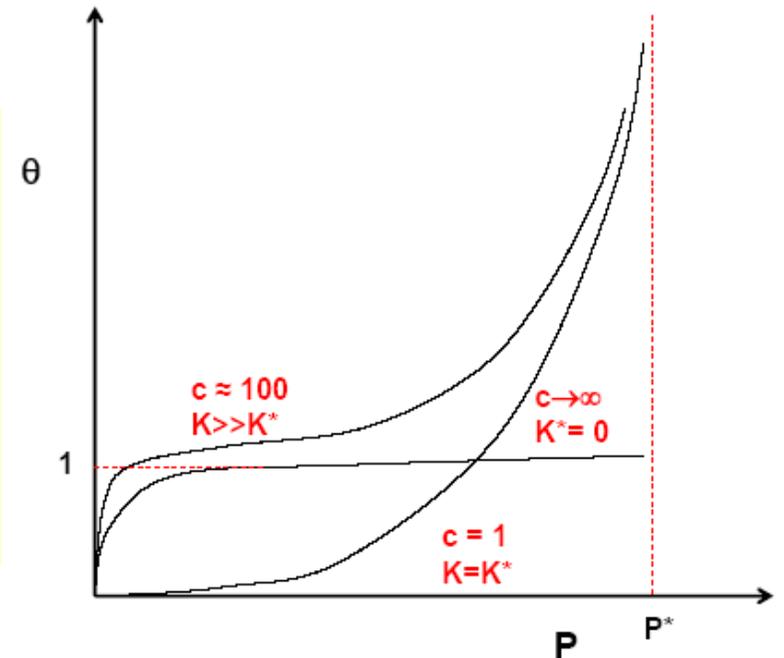
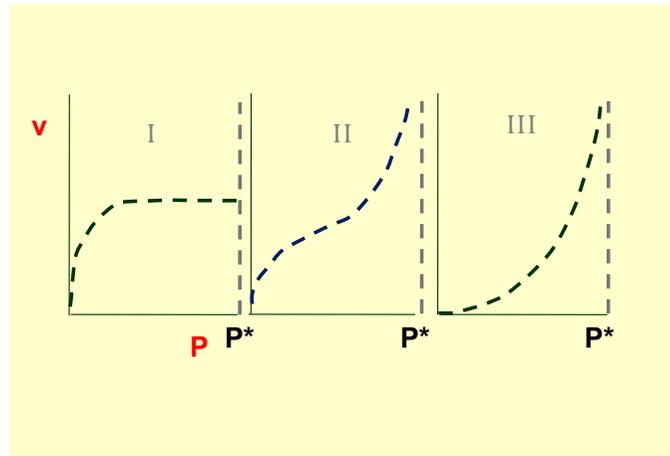
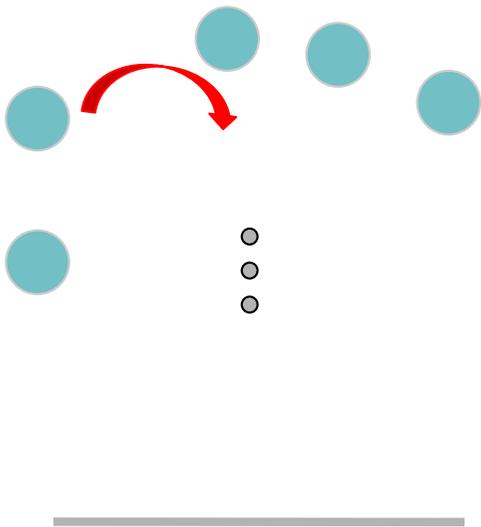
$$K^* = \frac{1}{P^*}$$

$$c = KP^*$$

$$x = P/P^*$$



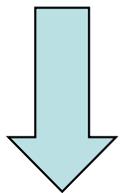
si j es muy alto es prácticamente lo mismo que



2.3. Otras Isotermas

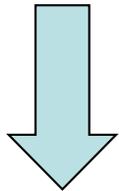
Isoterma BET

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



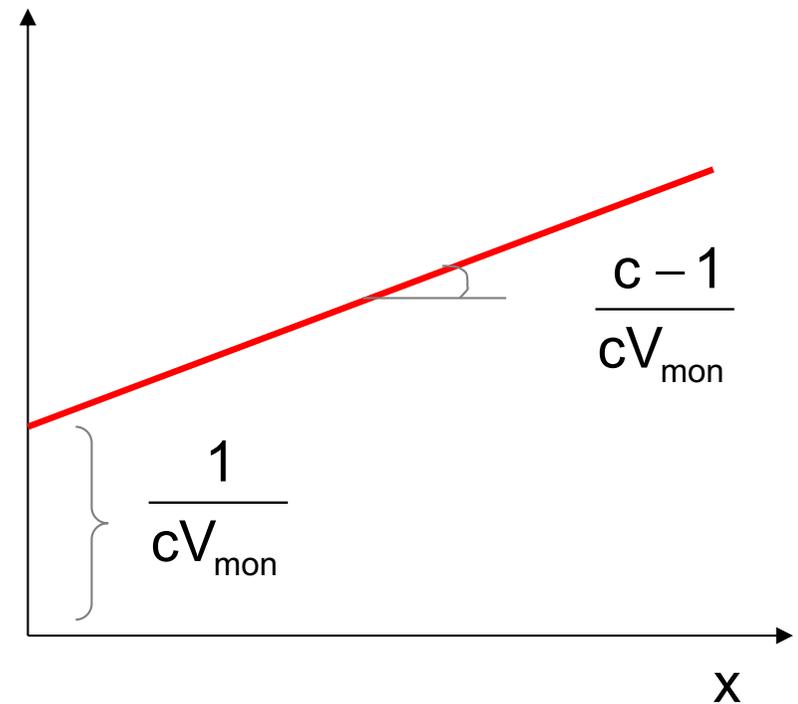
Linealización

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



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

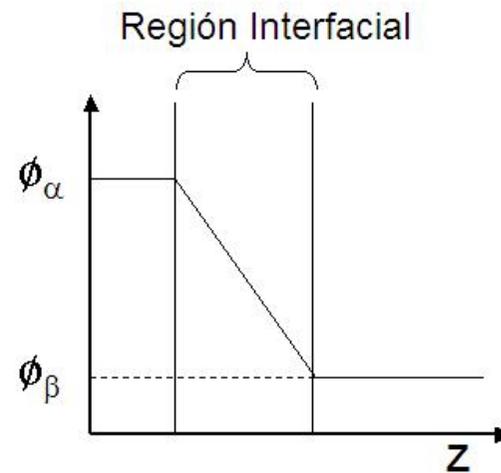
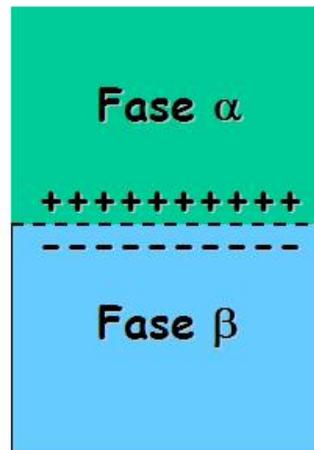
$$\frac{x}{(1-x)V}$$



3. Interfases Electrizadas

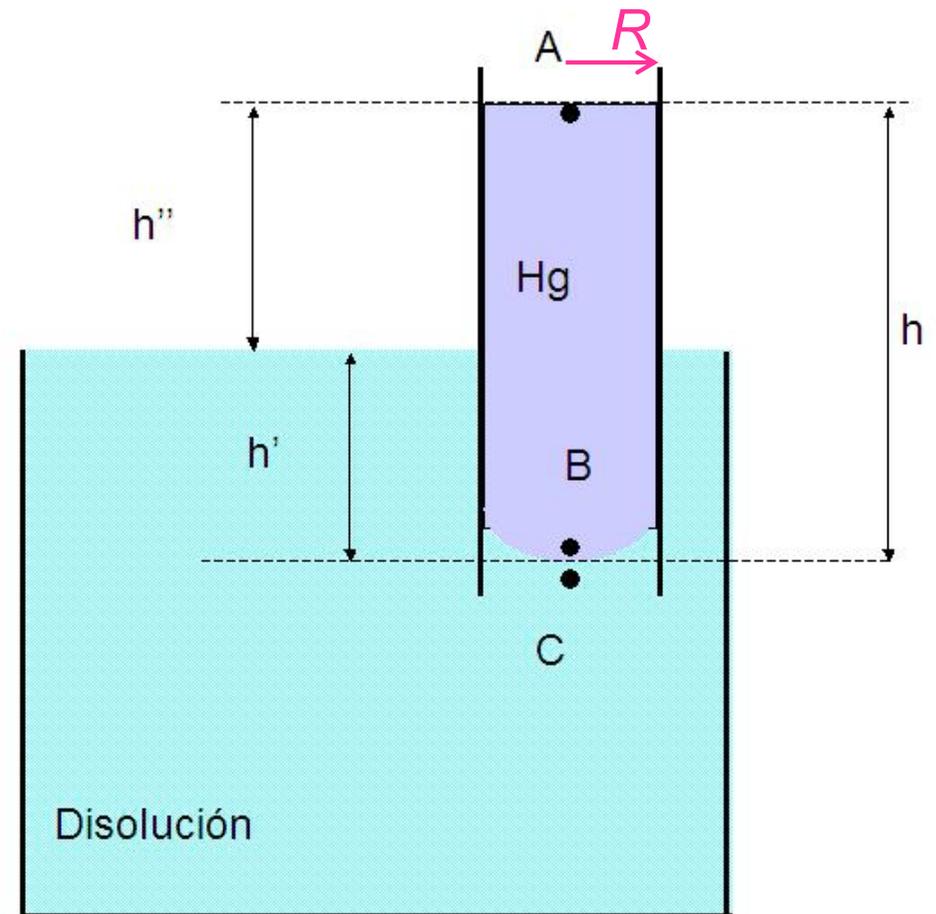
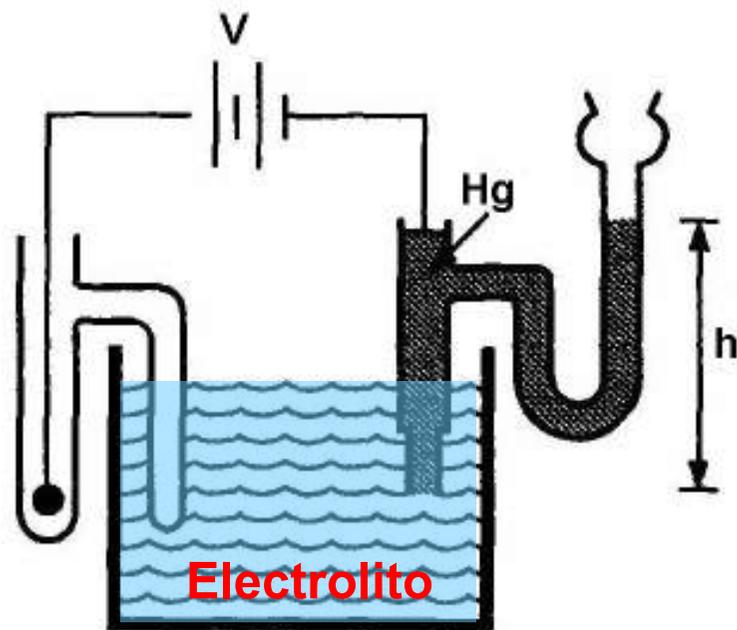
$$dU = TdS - PdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i$$

Y = Potencial Eléctrico
X = Carga Eléctrica



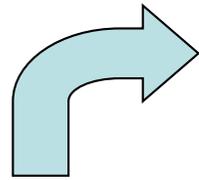
Caída Potencial $\Delta\phi = \phi_\beta - \phi_\alpha$

3. Interfases Electrizadas

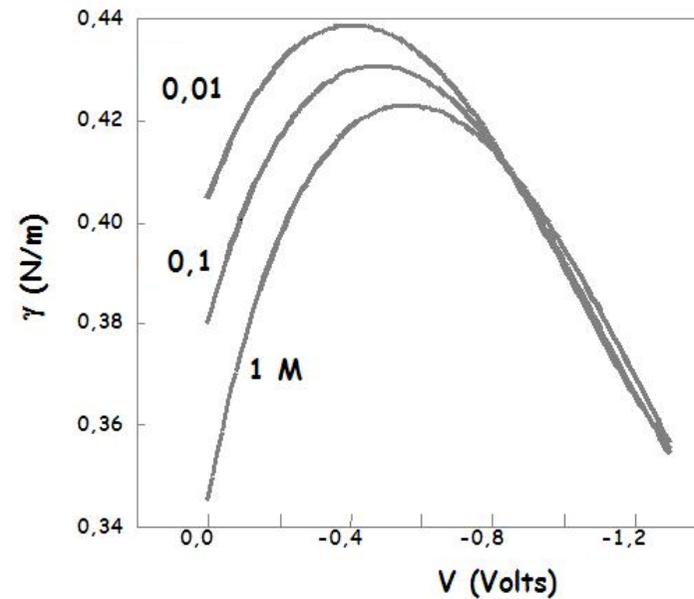
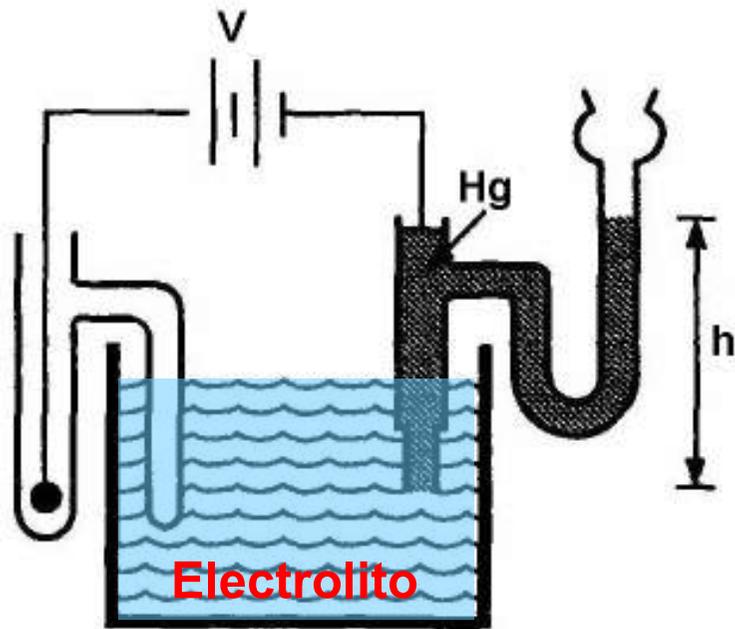
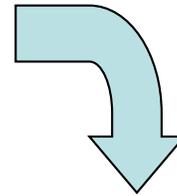


$$\frac{2\gamma}{R} = \rho_{\text{Hg}}gh \Rightarrow \gamma = \frac{\rho_{\text{Hg}}ghR}{2}$$

3. Interfases Electrizadas



$$\gamma = \frac{\rho_{\text{Hg}}ghR}{2}$$

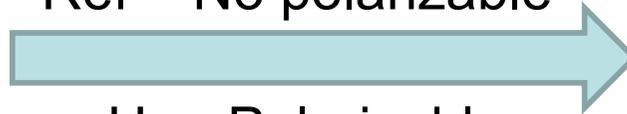


$$V = \Delta\phi_1 + \Delta\phi_2 =$$

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

$$\Delta V = \Delta\phi_{\text{Hg}} - \Delta\phi_{\text{ref}}$$

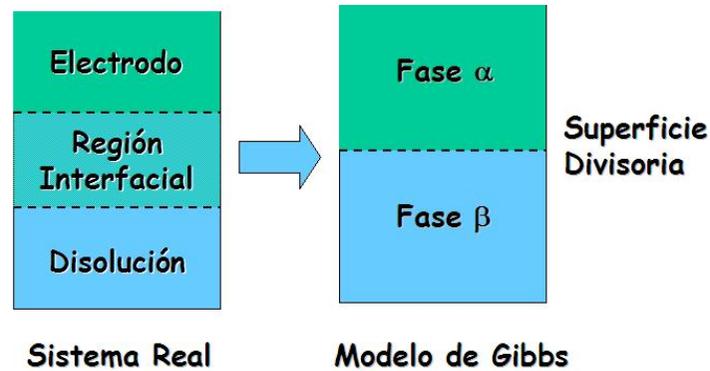
Ref = No polarizable



Hg = Polarizable

$$\Delta V = \Delta\phi_{\text{Hg}}$$

3.2. Termodinámica de las Interfases Electrizadas



Isoterma de adsorción de Gibbs para Interfases no Electrizadas

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i$$

Isoterma de adsorción de Gibbs para Interfases Electrizadas

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\bar{\mu}_i$$

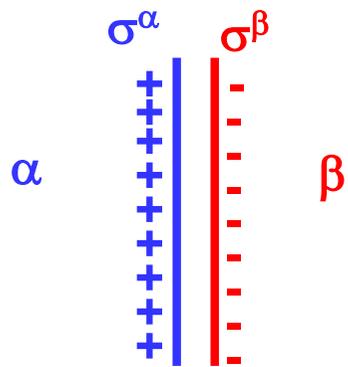
El comportamiento viene dado ahora por el potencial electroquímico

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi$$

3.2. Termodinámica de las Interfases Electrizadas

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\bar{\mu}_i = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i - \sum_i \Gamma_i z_i F d\phi$$

El primer término tiene en cuenta la dependencia con la composición y el segundo con el potencial



$$\sigma = \sum_i \Gamma_i z_i F$$

Concentración superficial de carga

Teniendo en cuenta que la carga en ambos lados de la interfase debe ser igual:

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

3.2. Termodinámica de las Interfases Electrizadas

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i - \sigma^\alpha d(\Delta\phi)$$

$\Delta\phi = cte$

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i$$

Isoterma de Gibbs

$\mu = cte$

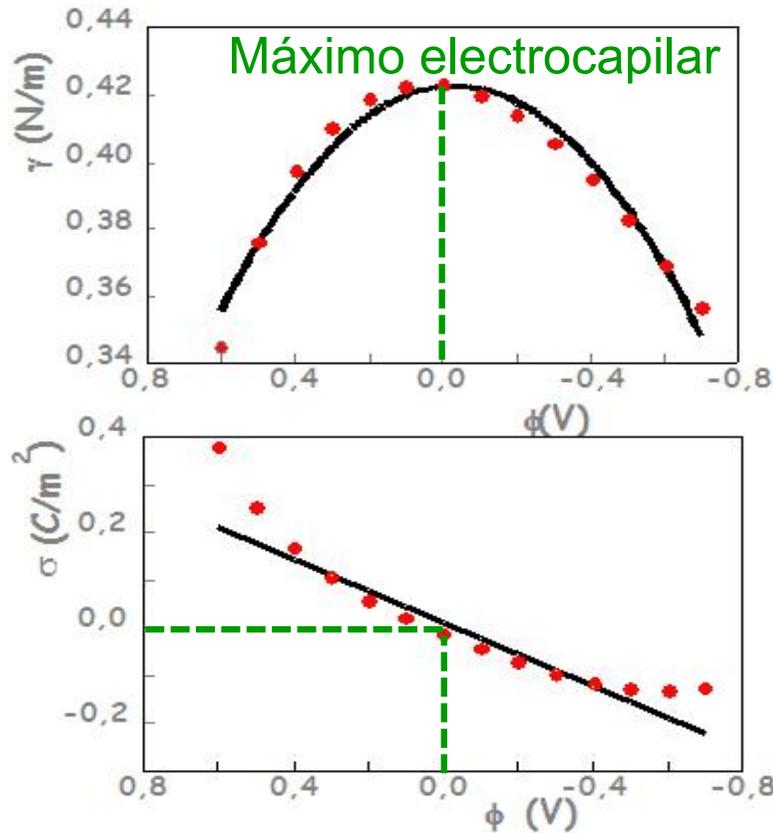
$$d\gamma = -\sigma^\alpha d(\Delta\phi)$$

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

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

Ecuación de Lippmann

3.2. Termodinámica de las Interfases Electrizadas



$$\sigma_{\text{ele}} = 0; \phi_{\text{ele}} = 0$$

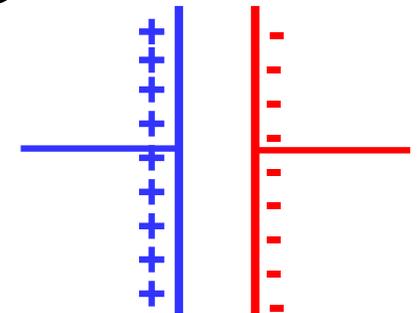
$$V = \phi_{\text{ele}} - \phi_{\text{ref}} \neq 0$$

Curva electrocapilar



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

Densidad Sup.
de Carga



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

Capacidad
Superficial

3.3. Estructura de las Interfases Electrizadas

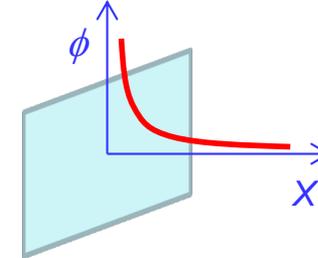
El objetivo es encontrar un modelo estructural de la interfase electrizada que permita predecir y explicar la dependencia de la tensión superficial con el potencial

$$\gamma = \gamma(V)$$

Todos los modelos estructurales que vamos a analizar se basan en una serie de aproximaciones:

1- El electrodo se supone un plano infinito, de forma que el potencial sólo cambia a lo largo de una coordenada cartesiana

$$\phi = \phi(x)$$



2- El disolvente se trata como un continuo caracterizado por su constante dieléctrica

3- Sólo se tiene en cuenta la contribución de las cargas libres al potencial (iones en la disolución y electrones en el electrodo). En el seno de la disolución el potencial será nulo:

$$\Delta\phi = \phi_e - \phi_d = \phi_e$$

3.3. Estructura de las Interfases Electrizadas

Necesitamos integrar la ecuación de Lippmann $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial(\Delta\phi)}\right)_{T,\mu} = -\sigma$

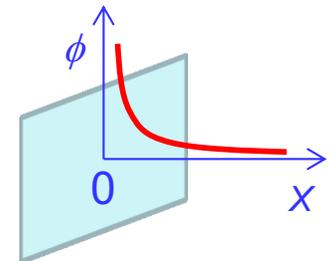
$$\int d\gamma = -\int \sigma \cdot d\Delta\phi = -\int \sigma \cdot d\phi_e$$

Ecuación de Lippmann

Para ello necesitamos conocer la dependencia de la densidad de carga con el potencial del electrodo

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

Teorema de Gauss



Necesitamos conocer la función que describe el potencial

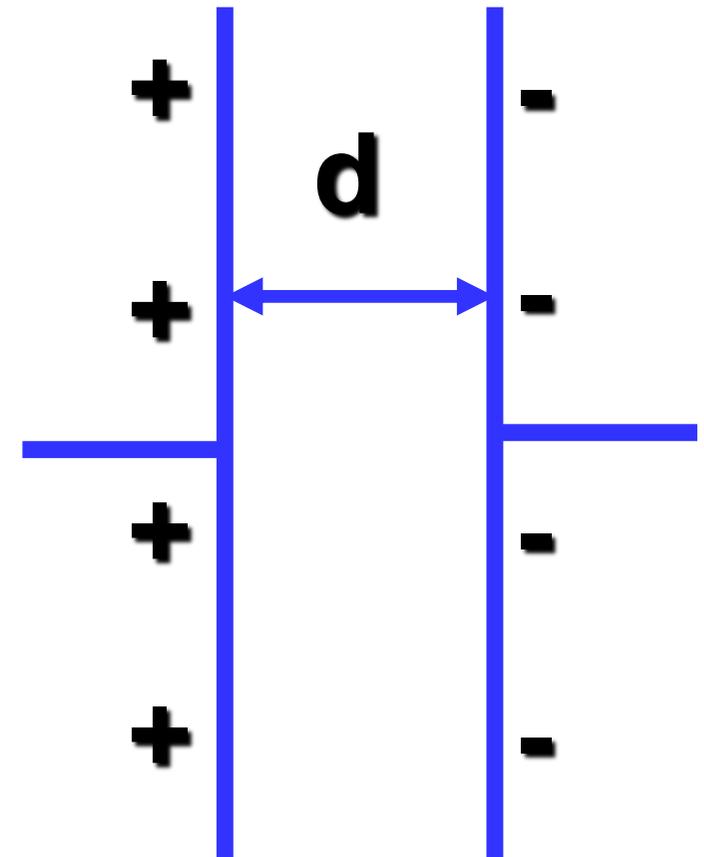
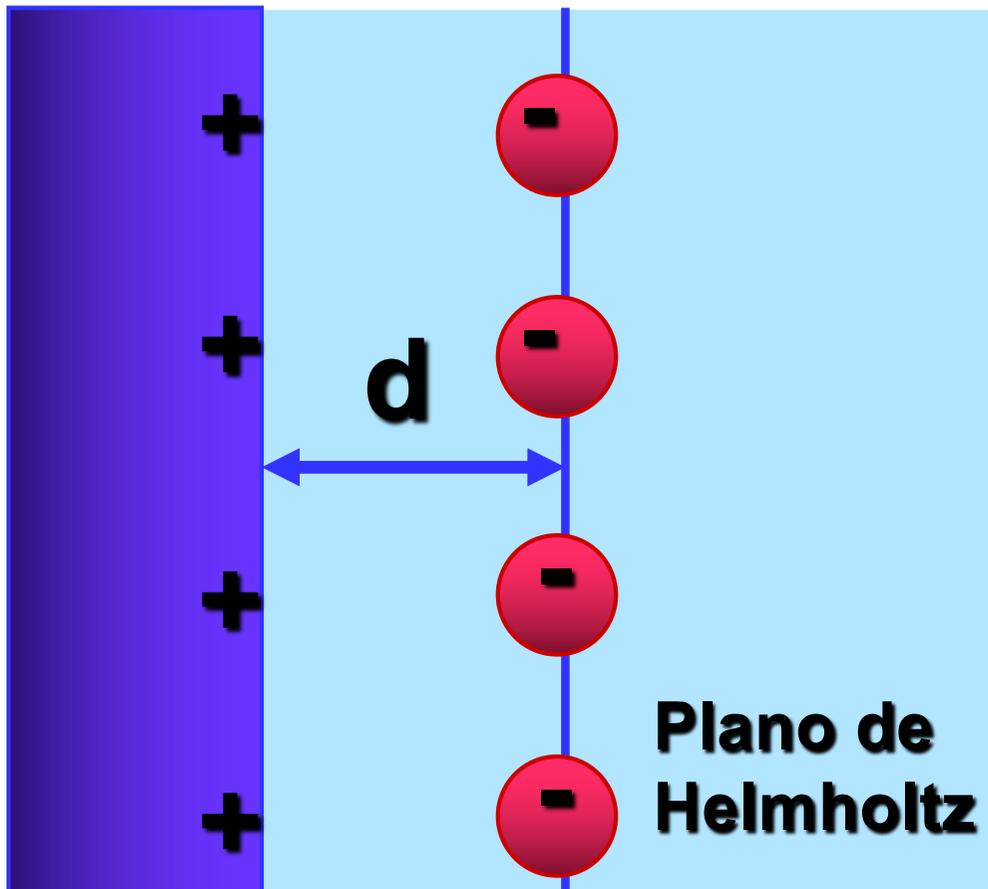
$$\frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon}$$

Ecuación de Poisson

→ densidad de carga

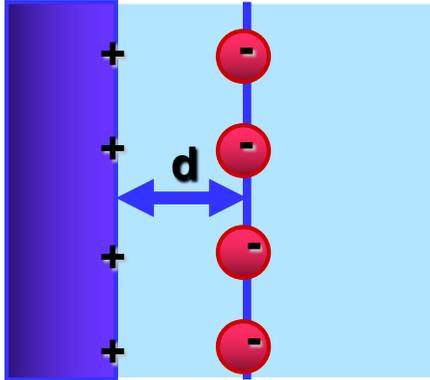
3.3. Estructura de las Interfases Electrizadas

Modelo de Helmholtz-Perrin o de doble capa rígida



3.3. Estructura de las Interfases Electrizadas

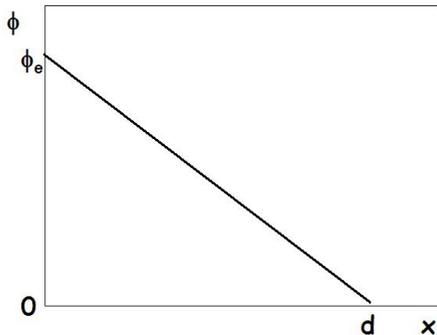
Modelo de Helmholtz-Perrin o de doble capa rígida



$$\frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = \frac{\rho(x)}{\epsilon} \rightarrow = 0$$

$$\frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = 0 \Rightarrow \frac{d\phi(x)}{dx} = cte$$

El potencial eléctrico tiene que mostrar una dependencia lineal con la distancia al electrodo



$$\phi(x) = \phi_e \left(1 - \frac{x}{d} \right) \Rightarrow \sigma = -\epsilon \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{x=0} = \frac{\epsilon}{d} \phi_e$$

$$\int d\gamma = -\int \sigma \cdot d\phi_e \rightarrow \int d\gamma = -\int \frac{\epsilon}{d} \phi_e \cdot d\phi_e \rightarrow \gamma = -\frac{\epsilon}{2d} \phi_e^2 + cte$$

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

Máximo electrocapilar
 $\phi_e = 0 \Rightarrow \gamma = \gamma^{max}$



3.3. Estructura de las Interfases Electrizadas

Modelo de Helmholtz-Perrin o de doble capa rígida

El modelo de doble capa rígida predice una dependencia parabólica de la tensión superficial con el potencial

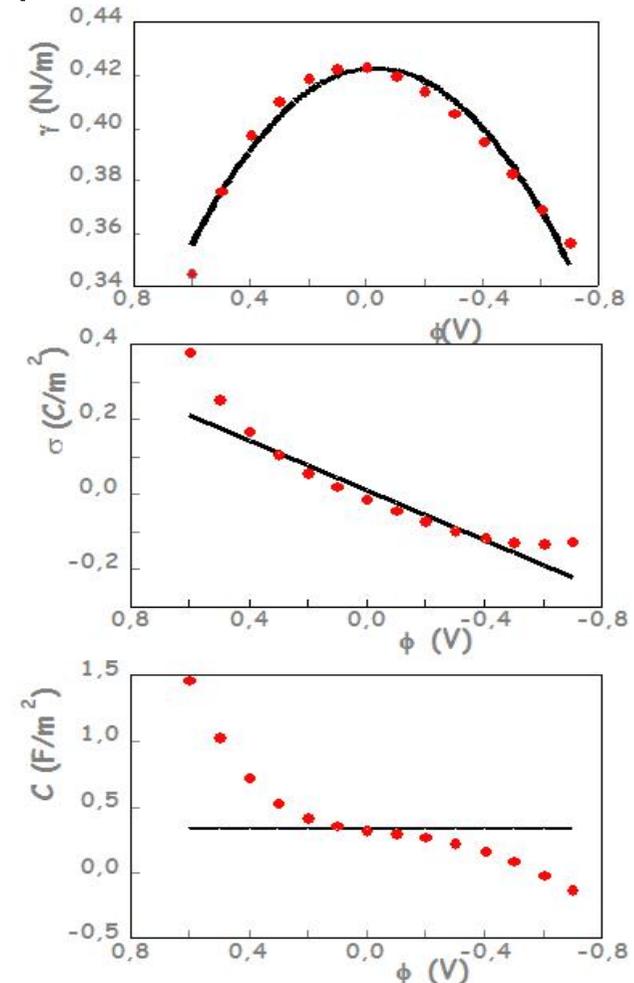
$$\gamma = \gamma^{max} - \frac{\varepsilon}{2d} \phi_e^2$$

La densidad superficial de carga y la capacidad de la interfase pueden deducirse de las derivadas primeras y segundas de la tensión superficial con respecto al potencial:

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

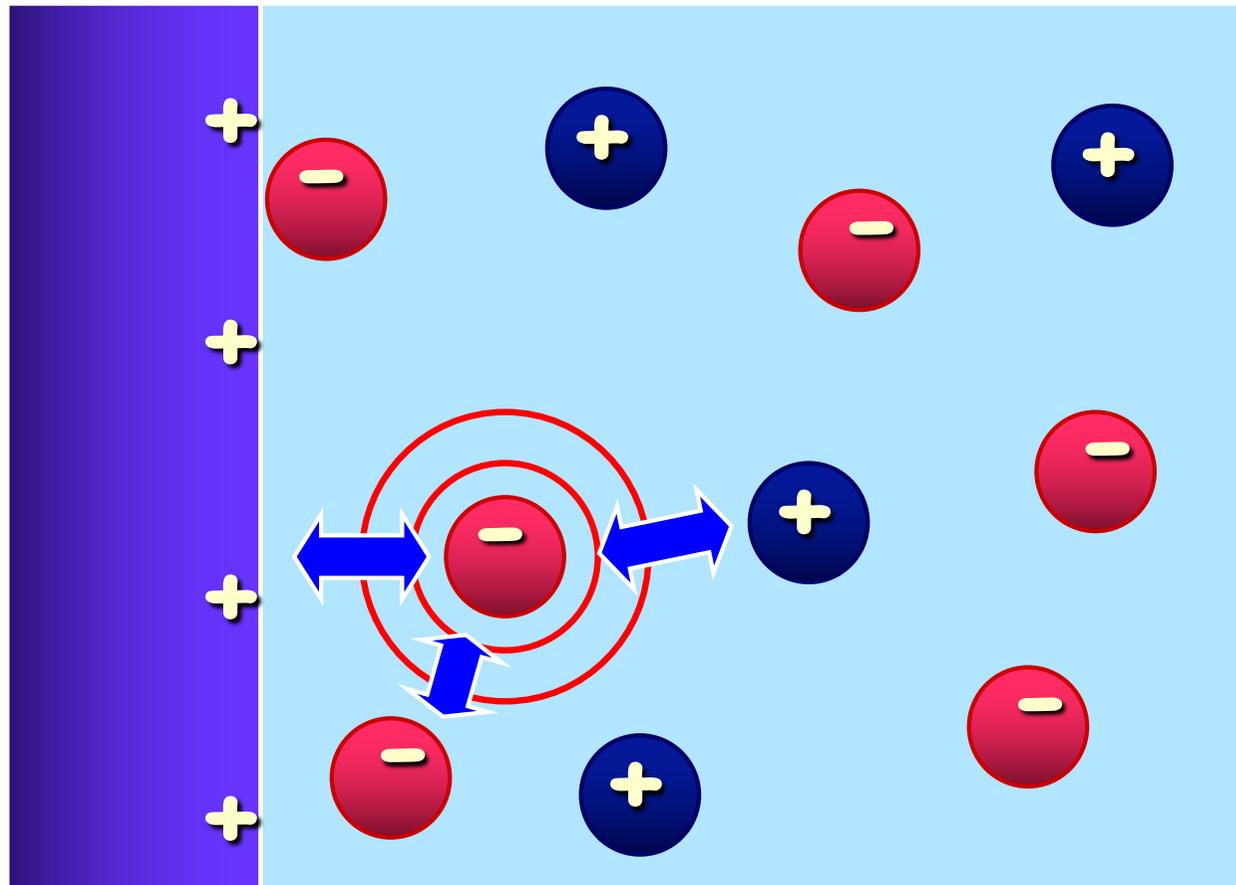
$$C = - \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial V^2} \right)_{T, \mu} = - \frac{d^2 \gamma}{d\phi_e^2} = \frac{\varepsilon}{d}$$

- Limitaciones:
- Capacidades constantes
 - No explica la dependencia con la concentración de electrolito
 - La situación del plano de Helmholtz es un parámetro ajustable



3.3. Estructura de las Interfases Electrizadas

Modelo de Gouy-Chapman o de doble capa difusa



3.3. Estructura de las Interfases Electrizadas

Modelo de Gouy-Chapman o de doble capa difusa

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

La densidad de carga depende de la concentración de iones que es función de la posición respecto del electrodo (x):

$$\rho(x) = \sum_i z_i F c_i(x)$$

Suponemos que los iones se distribuyen de acuerdo a la ley de Boltzmann (equilibrio):

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

Y sustituyendo en la ecuación de Poisson:

$$\frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon} \sum_i z_i F c_i^0 e^{-\frac{z_i F \phi(x)}{RT}}$$

Ecuación de Poisson-Boltzmann

3.3. Estructura de las Interfases Electrizadas

Modelo de Gouy-Chapman o de doble capa difusa

El modelo de doble capa difusa conduce a ecuaciones más complicadas. En el caso de que la diferencia de potencial aplicada sea pequeña (*aproximación de campo débil*) la solución conduce a:

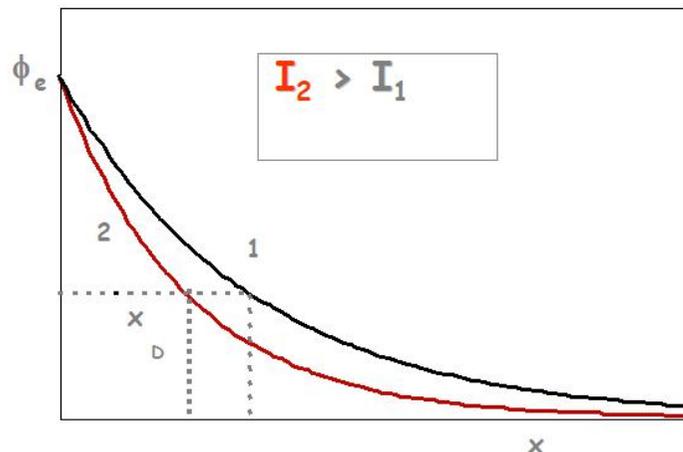
$$\gamma = \gamma^{max} - \frac{\varepsilon}{2x_D} \phi_e^2 \quad \text{doble capa difusa}$$

$$\gamma = \gamma^{max} - \frac{\varepsilon}{2d} \phi_e^2 \quad \text{doble capa rígida}$$

x_D es el espesor de la capa iónica y depende de la fuerza iónica del medio y de la temperatura

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

Valores de x_D para el agua a 25°C (en nm)



Tipo electrolito z⁺:z⁻

c(M)	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

3.3. Estructura de las Interfases Electrizadas

Modelo de Gouy-Chapman o de doble capa difusa

A partir de la tensión superficial se puede obtener la densidad de carga y la capacidad de la interfase

Doble capa difusa

Doble capa rígida

$$\sigma = -\left(\frac{d\gamma}{d\phi_e}\right) = \frac{\varepsilon}{x_D} \phi_e$$

sin aprox. campo débil

$$\sigma = \frac{\varepsilon}{d} \phi_e$$

$$C = \frac{d\sigma}{d\phi_e} = \frac{\varepsilon}{x_D}$$



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

$$C = \frac{\varepsilon}{d}$$

La limitación fundamental es que predice capacidades demasiado grandes (sobre todo a fuerzas iónica altas) debido a que considera a los iones como puntuales (los valores de x_D son demasiado pequeños)

3.3. Estructura de las Interfases Electrizadas

Modelo de Stern

