

FS1.- Los cálculos mecano-estadísticos indican que, a temperaturas considerablemente inferiores a la temperatura crítica, la densidad de una sustancia pura a medida que se atraviesa la interfase líquido-vapor se puede aproximar mediante la expresión

$$\rho = \frac{1}{2} \rho_{\text{líq}} [1 - \tanh(2z/L)]$$

donde $\rho_{\text{líq}}$ es la densidad del líquido, z la dirección perpendicular a la interfase (con origen en el centro de la misma) y L una constante. En el caso del mercurio líquido un estudio de los rayos X reflejados por la superficie de este metal mostró que $L \approx 5.5 \text{ \AA}$. [B. C. Lu y S.A. Rice, *J. Chem. Phys.*, 68, 5558 (1978)]. La densidad del mercurio a 20°C de 13.5457 g/cm³. a) Represente gráficamente como varía la densidad del mercurio al pasar de la fase líquida a la gaseosa. b) Estime, cualitativamente, el espesor de la interfase. c) El diámetro de un átomo de Hg es 3 Å. ¿Cuál es el espesor de la interfase líquido-vapor expresada en diámetros de Hg?

(Solución: b) ~12Å c) 4

FS2.- En un aparato de Wilhelmy se utiliza un vidrio cubreobjetos de microscopio de 2.100 cm de perímetro. Una muestra de 10.00 mL de agua se coloca en el recipiente y se equilibra el brazo. El agua se retira y se reemplaza con muestras de 10.00 mL de 5.00, 10.00 y 20.00 % (porcentaje en masa) de acetona en el mismo recipiente. Para restablecer el equilibrio del brazo en cada caso, deben retirarse las masas siguientes: 35.27, 49.40 y 66.11 mg, respectivamente. Calcúlese la tensión superficial de cada solución si la tensión superficial del agua es 71.97 10⁻³ 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 mN m⁻¹)

FS3.- A 20 °C, el ascenso capilar a nivel del mar del metanol en contacto con aire en un tubo de diámetro interno de 0.350 mm es de 3.33 cm. Sabiendo que el ángulo de contacto del metanol con el tubo es cero y que las densidades del metanol y del aire a 20 °C son 0.7914 y 0.0012 g cm⁻³, calcule γ para el metanol a 20 °C. (Sol. 22.58 mN m⁻¹).

FS4.- Considérese un tubo capilar de radio 0.0500 cm que justo se introduce un poco en un líquido con una tensión superficial de 0.0720 N m⁻¹. ¿Qué exceso de presión se requiere para formar una burbuja con un radio igual al del capilar? Supóngase que la profundidad de inmersión es despreciable. (Solución: 288 Pa)

FS5.- Considere un sistema bifásico líquido (fase α) - vapor (fase β):

a) Demuestre que la adsorción relativa del componente i respecto al disolvente 1 es igual a

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

y, por tanto, no depende de la posición de la superficie divisoria de Gibbs.

b) A partir de la ecuación anterior demuestre que si se cumple que $c_1^\alpha \gg c_1^\beta$ y $c_i^\alpha \gg c_i^\beta$ se obtiene la expresión

$$\Gamma_{i(1)} = \frac{n_1^s}{A} \left(\frac{n_i^s}{n_1^s} - \frac{n_{i,r}^\alpha}{n_{1,r}^\alpha} \right)$$

donde n_i^s y n_1^s son el número de moles de las sustancias i y 1 en la interfase del sistema real y $n_{i,r}^\alpha$ y $n_{1,r}^\alpha$ son el número de moles de i y 1 en la fase α del sistema real. Interprete la ecuación.

FS6.- Se midieron las tensiones superficiales de una serie de disoluciones acuosas de un surfactante a 20 °C y se obtuvieron los siguientes resultados:

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

Calcular la concentración superficial de exceso y la presión superficial π ejercida por el surfactante. Comprobar si la película de surfactante obedece a la ecuación de estado de un gas ideal bidimensional.

(Solución: $\Gamma \times 10^6$: 0.0, 0.994, 1.988, 2.982, 3.976 y 4.970 en mol m⁻². π en mN m⁻¹ (π gas ideal): 0 (0), 2.6(2.42), 5.1 (4.85), 7.7 (7.27), 10.0 (9.69), 12.0 (12.1))

FS7.- La tensión superficial a 20° C de una serie de disoluciones acuosas de surfactante en el intervalo de concentraciones entre 0 y 30 milimolar (mM), responde a la ecuación: $\gamma = 72.8 - aC^2$, donde la tensión superficial viene expresada en mN/m, la concentración en mM y la constante 'a' vale $1.1 \cdot 10^{-2} \text{ mN m}^{-1} (\text{mM})^{-2}$. Utilizando dicha relación, calcular: a) La concentración superficial de surfactante en una disolución 25 mM. b) El área promedio ocupada por una molécula de surfactante en la interfase para la disolución anterior. c) La ecuación de estado que liga la presión y la concentración superficiales. (Sol. a) $5.64 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ b) 29.4 \AA^2 c) $\Pi = RT\Gamma_2 / 2$)

FS8.- 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 \AA^2 . (Sol. 12.9 mN m^{-1})

FS9.- A 21 °C, las tensiones superficiales de algunas disoluciones acuosas de C₆H₅CH₂CH₂COOH, en función de la molalidad de soluto son:

m/(mmol kg ⁻¹)	11.66	15.66	19.99	27.40	40.8
γ /(mN m ⁻¹)	61.3	59.2	56.1	52.5	47.2

Calcule $\Gamma_{2(1)}$ para una disolución con 20 mmoles de soluto por kilogramo de agua. (Solución: $4.89 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$)

FS10.- En 1774 Benjamin Franklin expuso su trabajo ante la Royal Society describiendo las consecuencias de derramar aceite de oliva sobre la superficie de un estanque: “el aceite, aunque sólo era una cucharadita, produjo una calma instantánea dejando una superficie de aproximadamente medio acre (1 acre = 4057 m²) tan lisa como un espejo”.

a) Suponiendo que una cuchara pequeña son $\approx 4.8 \text{ cm}^3$, calcule el espesor de la película de aceite de oliva. b) El aceite de oliva está compuesto fundamentalmente por trioleato glicérico [(C₁₇H₃₃COO)₃C₃H₅], con una densidad de 0.90 g cm^{-3} a temperatura ambiente. Calcule el área ocupada por cada molécula de aceite de oliva. c) Calcule $\Gamma_{2(1)}$ para la monocapa de Franklin. (Solución: a) 23.7 \AA b) 69 \AA^2 , c) $2.4 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$)