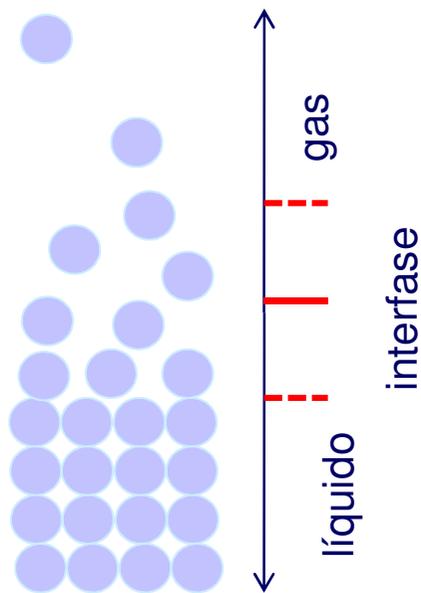


**FS1.-** Los cálculos mecano-estadísticos indican que, a temperaturas considerablemente inferiores a la temperatura crítica, la densidad de una sustancia pura a medida que se atraviesa la interfase líquido-vapor se puede aproximar mediante la expresión

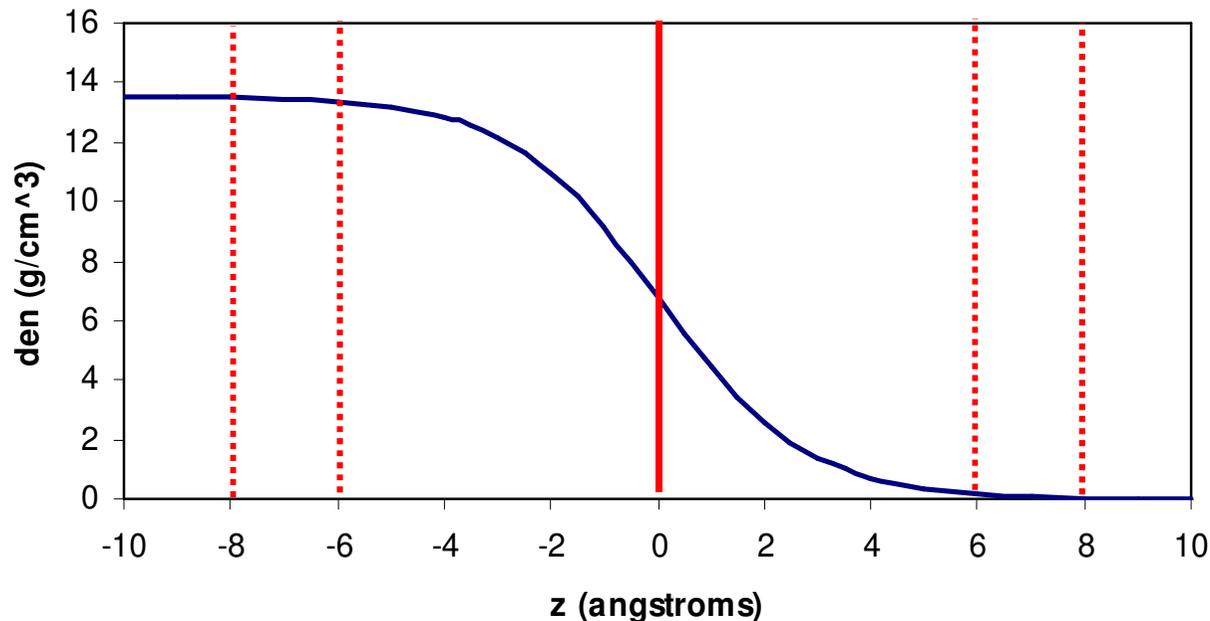
$$\rho = \frac{1}{2} \rho_{\text{líquido}} [1 - \tanh(2z/L)]$$

donde  $\rho_{\text{líquido}}$  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  $L \approx 5.5$  Å. [B. C. Lu y S.A. Rice, *J. Chem. Phys.*, 68, 5558 (1978)]. La densidad del mercurio a 20°C de 13.5457 g/cm<sup>3</sup>. 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?

La interfase es un región del espacio donde las propiedades del sistema pasan de tener el valor característico de una fase al de otra. Por ejemplo, la densidad cambia desde el valor típico de la fase líquida al de la fase gaseosa en la interfase líquido-vapor

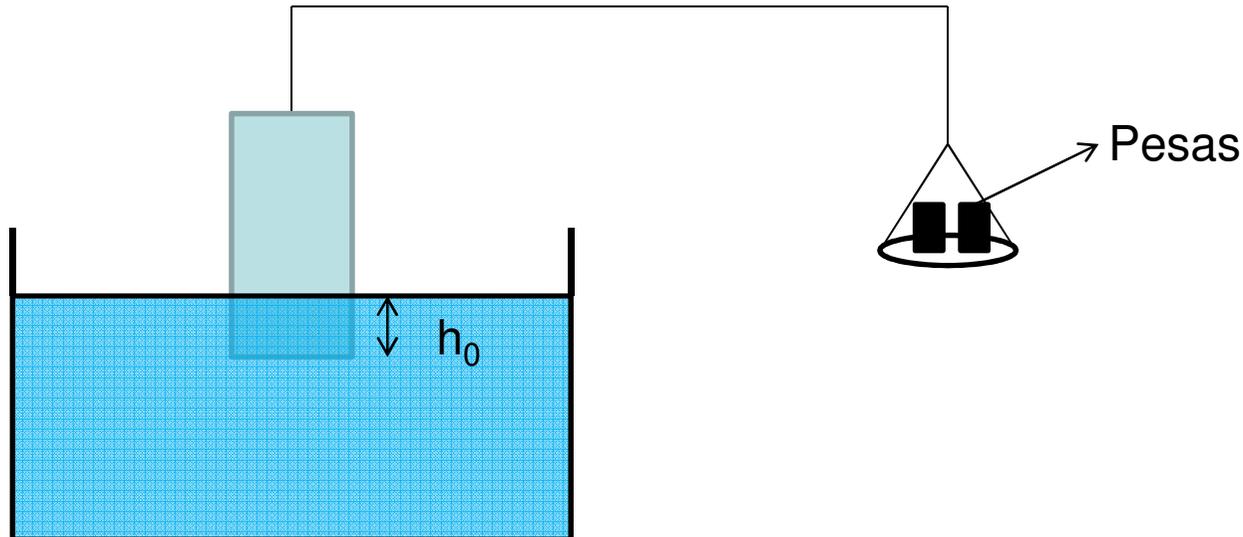


La representación de la función propuesta nos puede dar una idea del tamaño de esta interfase. Como podemos observar la densidad cambia entre el valor típico del líquido ( $13.55 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) al valor típico del gas ( $\sim 0$  en este caso) en una zona que se extiende aproximadamente desde  $\pm 6 \text{ \AA}$  (tomando como 0 el centro de la interfase). Este 'espesor' correspondería a unas 4 capas de átomos de mercurio (si el diámetro del átomo de mercurio es de  $3 \text{ \AA}$ )



Sin embargo, es necesario darse cuenta de que las propiedades (en este caso la densidad) varían de forma continua desde el líquido hasta la fase gaseosa y por lo tanto no existe un criterio único para definir el espesor de la interfase. Podría definirse igualmente como extendiéndose entre  $\pm 8 \text{ \AA}$ . Podría buscarse algún criterio cuantitativo, como la región en la que se produce el 99% (o 95, o 99.9%) del cambio en la densidad, pero no dejaría de ser una deficiencia arbitraria. Lo importante es darse cuenta de que se trata de una región 3-D, que implica unas pocas capas de átomos (3 ó 4) y que dicha región es inhomogénea (ya que las propiedades intensivas cambian).

**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  $71.97 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ . Suponga que el líquido moja completamente y el ángulo de contacto es cero. Además, puede despreciarse el efecto de las diferencias de densidad.



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

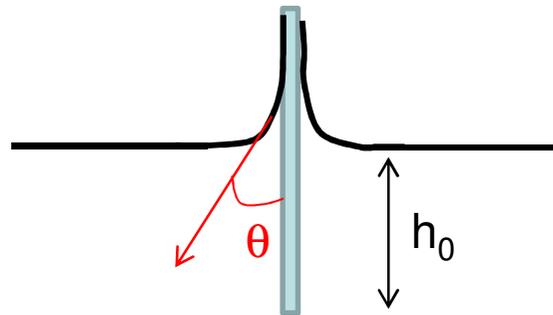
$$m \cdot g = P$$

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

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

El empuje es igual al peso del fluido desplazado  $E = \rho \cdot V \cdot g$

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

<b>% acetona</b>	<b>(m-m')·10<sup>6</sup> (kg)</b>	<b>γ·10<sup>3</sup> (N·m<sup>-1</sup>)</b>
5	35.27	55.5
10	49.40	48.9
20	66.11	41.1

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

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

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

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

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

Sustituyendo datos:

$$R = 0.350/2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$g = 9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$$

$$h = 0.033 \text{ m}$$

$$\rho^L = 791.4 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\rho^V = 1.2 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

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

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

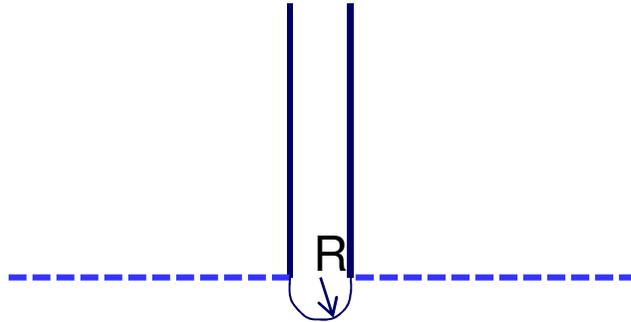
$$\gamma = \frac{\rho^L g R h}{2}$$

Y el resultado que se obtiene con los mismos datos es:

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

Es decir, se comete un error menor del 0.2%

**FS 4.** 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<sup>-1</sup>. ¿Qué exceso de presión se requiere para formar una burbuja con un radio igual al del capilar? Supóngase que la profundidad de inmersión es despreciable.



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

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

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

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

**FS5.-** Considere un sistema bifásico líquido (fase a) - vapor (fase b):

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

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

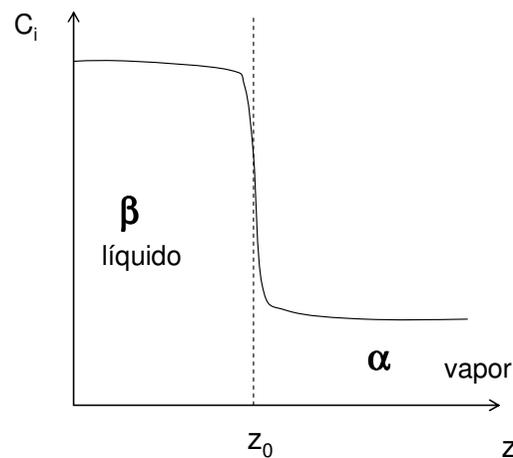
y, por tanto, no depende de la posición de la superficie divisoria de Gibbs.

b) A partir de la ecuación anterior demuestre que si se cumple que  $c_1^\alpha \gg c_1^\beta$   $c_i^\alpha \gg c_i^\beta$  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 a del sistema real. Interprete la ecuación.

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).



El sistema se extiende desde  $z=0$  hasta  $z=b$  y la sección transversal tiene área  $A$

De acuerdo con lo dicho en el tema podemos elegir la posición de la superficie divisoria ( $z_0$ ) de forma que la concentración superficial de exceso del disolvente sea cero.

$$\Gamma_1^\sigma = \frac{n_1^\sigma}{A} = \frac{1}{A} [n_1 - n_1^\beta - n_1^\alpha] = \frac{1}{A} [n_1 - C_1^\beta V^\beta - C_1^\alpha V^\alpha] = \frac{1}{A} [n_1 - C_1^\beta A z_0 - C_1^\alpha A (b - z_0)] = 0$$

Despejando de esta ecuación y teniendo en cuenta que  $A \cdot b$  es el volumen ( $V$ ) del sistema:

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

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:

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

En el sistema modelo de Gibbs 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:

$$n_2^\sigma = n_2 - (C_2^\beta V^\beta + C_2^\alpha (V - V^\beta)) = n_2 - V^\beta (C_2^\beta - C_2^\alpha) - C_2^\alpha V = n_2 - A z_0 (C_2^\beta - C_2^\alpha) - C_2^\alpha V$$

Sustituyendo la expresión obtenida para  $z_0$

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

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

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

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:

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

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

$$V \cong V_r^\alpha + V_r^\beta$$

$$n_2 = C_2^\alpha (V - V_r^\beta) + C_2^\beta V_r^\beta + n_{2,r}^S$$

$$n_2 - C_2^\alpha V = V_r^\beta (C_2^\beta - C_2^\alpha) + n_{2,r}^S$$

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

$$n_1 - C_1^\alpha V = V_r^\beta (C_1^\beta - C_1^\alpha) + n_1^S$$

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:

$$n_1 - C_1^\alpha V \approx V_r^\beta C_1^\beta + n_1^S = n_{1,r}^\beta + n_1^S$$

$$n_2 - C_2^\alpha V \approx V_r^\beta C_2^\beta + n_2^S = n_{2,r}^\beta + n_2^S$$

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

$$\frac{C_2^\alpha - C_2^\beta}{C_1^\alpha - C_1^\beta} \approx \frac{C_2^\beta}{C_1^\beta} = \frac{n_{2,r}^\beta}{n_{1,r}^\beta}$$

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

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

Y operando y simplificando esta expresión:

$$\Gamma_{2(1)} = \frac{1}{A} \left[ \frac{n_{2,r}^\beta n_{1,r}^\beta + n_2^S n_{1,r}^\beta - n_{2,r}^\beta n_{1,r}^\beta - n_1^S n_{2,r}^\beta}{n_{1,r}^\beta} \right] = \frac{n_1^S}{A} \left[ \frac{n_2^S n_{1,r}^\beta - n_1^S n_{2,r}^\beta}{n_{1,r}^\beta n_1^S} \right] = \frac{n_1^S}{A} \left[ \frac{n_2^S}{n_1^S} - \frac{n_{2,r}^\beta}{n_{1,r}^\beta} \right]$$

## 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.

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

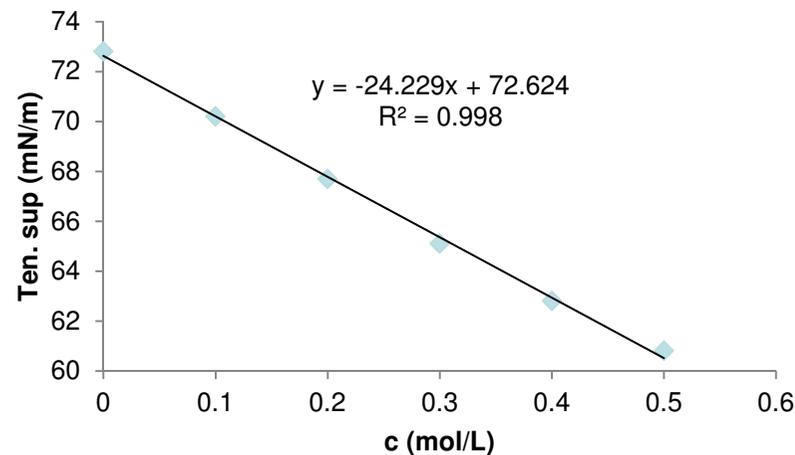
[Surfactante]/(mol L <sup>-1</sup> )	0	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
$\gamma$ /(mN m <sup>-1</sup> )	72.8	70.2	67.7	65.1	62.8	60.8

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

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

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

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



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

De donde la derivada queda:

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

Y la concentración superficial de exceso será:

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

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

La presión superficial viene dada por la diferencia entre la tensión superficial de la disolución y la del disolvente puro:

$$\Pi = \gamma^* - \gamma$$

La ecuación de estado de la monocapa ideal nos proporciona la presión superficial en función de la concentración superficial

$$\Pi(\text{ideal}) = \Gamma_{2(1)} \cdot RT$$

Con estas ecuaciones podemos ahora completar la siguiente tabla y comprobar como efectivamente la ecuación de la monocapa ideal nos da una muy buena aproximación a la presión superficial. Por otra parte, era lógico esperar este comportamiento puesto que una dependencia lineal de la concentración superficial de exceso con la concentración de soluto implica un comportamiento ideal de la monocapa.

<b>C(mol/L)</b>	<b><math>\gamma</math>(mN/m)</b>	<b><math>\Gamma_{2(1)} \cdot 10^6</math> (mol/m<sup>2</sup>)</b>	<b><math>\Pi</math> (mN/m)</b>	<b><math>\Pi</math> (ideal) (mN/m)</b>
0	72.8	0	0	0
0.1	70.2	0.991	2.6	2.4
0.2	67.7	1.988	5.1	4.9
0.3	65.1	2.982	7.7	7.3
0.4	62.8	3.976	10.0	9.7
0.5	60.8	4.970	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.

A)

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

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

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

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

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

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

Con lo que la concentración superficial queda:

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

Y sustituyendo  $C=25$  mM, tendremos

$$\Gamma_{2(1)} = \frac{2aC^2}{RT} = 5.64 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^2$$

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:

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

c)

La ecuación de estado nos da la relación entre la presión superficial y la concentración superficial

La presión superficial es  $\Pi = \gamma^* - \gamma$

De acuerdo con la relación experimental entre tensión superficial y concentración, podemos escribir:

$$\Pi = \gamma^* - \gamma = a \cdot C^2$$

Por otra parte acabamos de ver que la concentración superficial es

$$\Gamma_{2(1)} = \frac{2aC^2}{RT} \quad \Rightarrow \quad \frac{\Gamma_{2(1)}RT}{2} = aC^2$$

Combinando ambas ecuaciones encontramos la relación buscada:

$$\frac{\Gamma_{2(1)}RT}{2} = \Pi$$

**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 Å<sup>2</sup>.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**FS9.-** A 21 °C, las tensiones superficiales de algunas disoluciones acuosas de C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>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
γ/(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.

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

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

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

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

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

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

Donde  $\gamma_2$  es el coeficiente de actividad (no confundir con la tensión superficial) y  $m^0$  es la concentración del estado estándar elegido (1 molal)

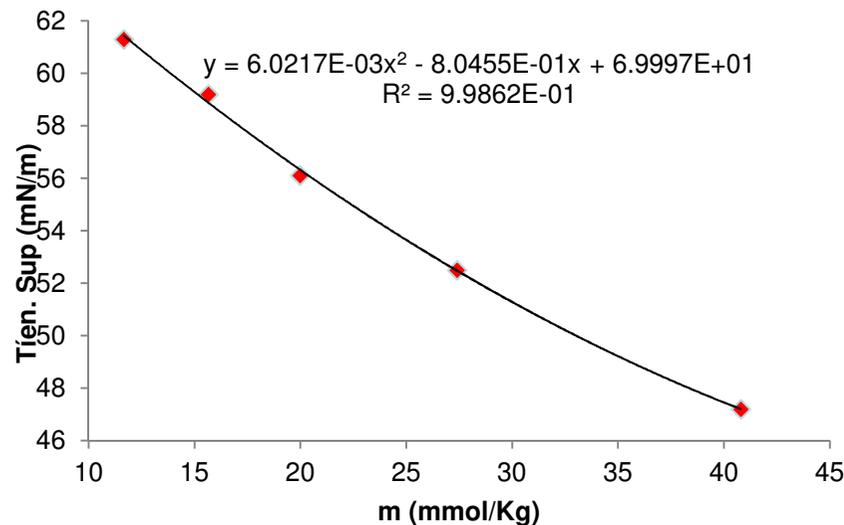
Si suponemos comportamiento ideal, entonces el coeficiente de actividad es la unidad y la variación del potencial químico quedaría

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

Con lo que la isoterma de Gibbs sería:

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

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



El resultado del ajuste es:

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

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

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

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

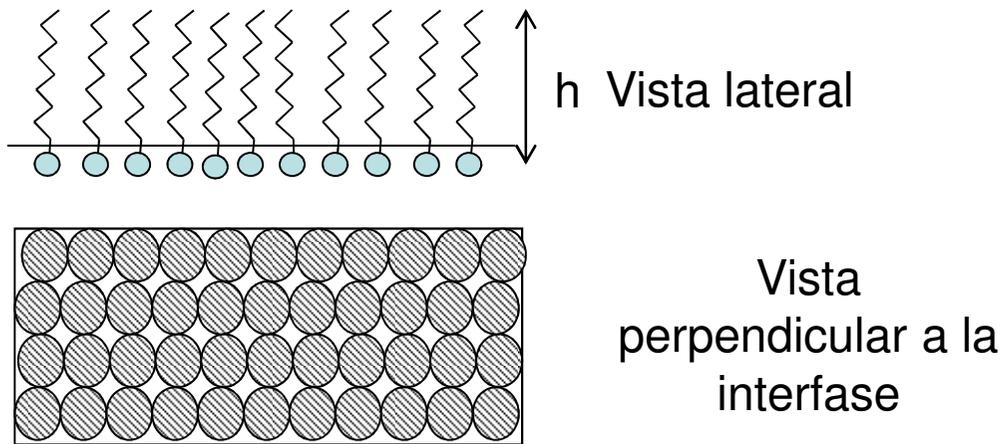
$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial m_2}\right)_T &= -0.80455 + 12.0434\cdot 10^{-3}\cdot 20 = -0.56368 \frac{\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}}{\text{mmol}\cdot\text{Kg}^{-1}} = \\ &= -5.637\cdot 10^{-4} \frac{\text{N}\cdot\text{m}^{-1}}{\text{mmol}\cdot\text{Kg}^{-1}}\end{aligned}$$

Y la concentración superficial de exceso es:

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

**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 m<sup>2</sup>) tan lisa como un espejo”.

a) Suponiendo que una cucharada 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  $[(C_{17}H_{33}COO)_3C_3H_5]$ , con una densidad de  $0.90 \text{ g cm}^{-3}$  a temperatura ambiente. Calcule el área ocupada por cada molécula de aceite de oliva. c) Calcule  $\Gamma_{2(1)}$  para la monocapa de Franklin.



a)

El volumen ( $V$ ) de la monocapa es igual al área que ocupa ( $A$ ) por el espesor ( $h$ ). Si la densidad no cambia este volumen será igual a  $4.8 \text{ cm}^3$

$$h = \frac{V}{A} = \frac{4.8 \text{ cm}^3}{\frac{1}{2}(4057 \cdot 10^4 \text{ cm}^2)} = 2.37 \cdot 10^{-7} \text{ cm} = 23.7 \text{ \AA}$$

b)

El área ocupada por molécula se puede obtener como el área total dividido por el número de moléculas (suponiendo que todas van a parar a la monocapa). El número de moléculas puede obtenerse a partir del número de moles y éste dividiendo la masa total por la masa molar ( $M_r=885.45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$$A_s = \frac{A}{N} = \frac{A}{n \cdot N_A} = \frac{A}{\frac{\rho \cdot V}{M_r} \cdot N_A} = \frac{\frac{1}{2}(4057 \cdot 10^4 \text{ cm}^2)}{\frac{0.90 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \cdot 4.8 \text{ cm}^3}{885.45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} =$$
$$= 6.89 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 = 68.9 \text{ \AA}^2$$

c)

Si todas las moléculas van a la monocapa, la concentración superficial será simplemente el resultado de dividir el número de moles por el área ocupada por la monocapa:

$$\Gamma = \frac{n^\sigma}{A} \approx \frac{n}{A} = \frac{\frac{\rho \cdot V}{M_r}}{\frac{1}{2}(4057 \cdot 10^4 \text{ cm}^2)} = \frac{0.90 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \cdot 4.8 \text{ cm}^3}{885.45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 2.41 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$$