

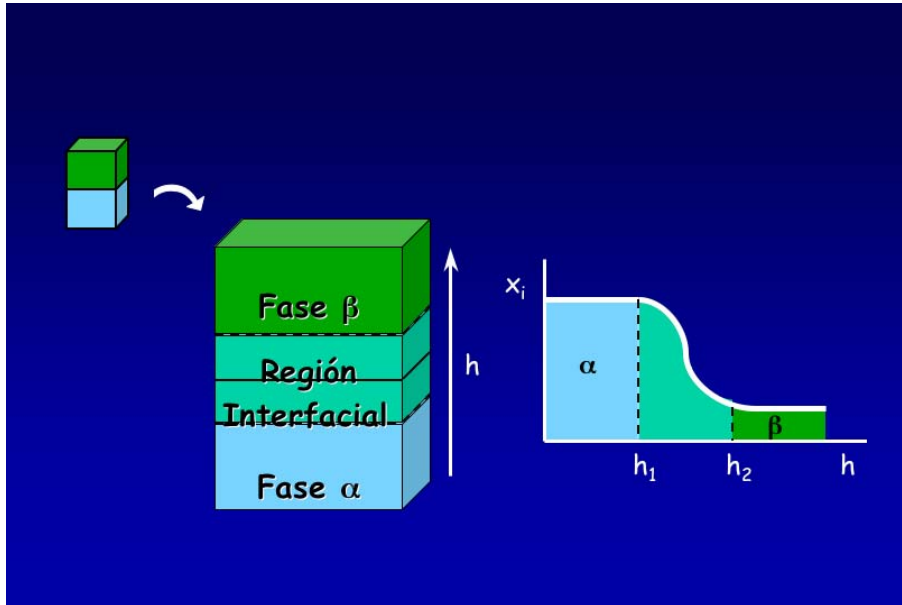
TEMA 6.
ESTUDIO TERMODINÁMICO DE LAS INTERFASES

Apuntes de Química Física Avanzada
Departamento de Química Física
Universitat de València

- 1. Región interfacial o interfase**
- 2. Tensión superficial**
- 3. Interfases curvas**
 - 3.1 Ecuación de Young-Laplace**
 - 3.2 Presión de vapor en superficies curvas: ecuación de Kelvin**
 - 3.3 Capilaridad**
- 4. Termodinámica de superficies en sistemas multicomponente: Isoterma de adsorción de Gibbs.**
- 5. Monocapas**

1. La interfase

En termodinámica se define fase como una región del espacio con propiedades intensivas constantes, como P , T , c_i . Si tenemos 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.



Se denomina **interfase** a la región tridimensional de contacto entre dos fases α y β , en la que sus propiedades varían desde las correspondientes a la fase α hasta las de la fase β . Se trata por tanto de una región no homogénea de tan sólo unos pocos diámetros moleculares.

¿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 α . Del mismo modo, las moléculas situadas por encima del plano h_2 tienen un mismo entorno y forman la fase β . Sin embargo, las moléculas situadas en la región h_1h_2 tienen un entorno molecular distinto al de las moléculas que están en el interior de cada fase.

En la mayoría de sistemas la fracción de moléculas en la región interfacial es muy pequeña y la influencia sobre las propiedades del sistema es despreciable. Existen, sin embargo, sistemas

con una fracción significativa de moléculas en la superficie. Consideremos como ejemplo un litro de agua líquida, H₂O (l), distribuida en dos geometrías diferentes de la siguiente forma:

a) ocupando un volumen de forma cúbica (0,1 m de lado)

el área del cubo será, $A = 6 l^2 = 0,06 \text{ m}^2$

y el volumen, $V = l^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$

La relación área/volumen para este sistema será: $A/V = 60 \text{ m}^{-1}$

Si suponemos “superficial” a la materia situada hasta 10 Å de la superficie, la relación de materia “superficial” respecto a la total será:

$$\frac{\text{mat.sup.}}{\text{mat.total}} = \frac{0,06 \text{ m}^2 \cdot 10^{-9} \text{ m}}{10^{-3} \text{ m}^3} = 6 \times 10^{-8} = 6 \times 10^{-6} \% \text{ de materia será superficial y se puede}$$

despreciar.

b) formando una dispersión de gotas de 100 Å de radio

volumen de la gota, $V_{\text{gota}} = 4/3 \pi r^3 = 4,19 \times 10^{-24} \text{ m}^3$

área de la gota, $A_{\text{gota}} = 4 \pi r^2 = 1,26 \times 10^{-15} \text{ m}^2$

$A/V = 3,01 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$ (5×10^6 veces mayor que antes)

Fracción de materia superficial:

$$\frac{\text{mat.sup.}}{\text{mat.total}} = \frac{4/3 \pi r^3 - 4/3 \pi (r - \Delta r)^3}{4/3 \pi r^3} = 1 - \left(\frac{r - \Delta r}{r} \right)^3 = 1 - \left(\frac{100 - 10}{100} \right)^3 = 0,271 = 27,1\% \text{ de la masa}$$

será superficial y no será despreciable en este caso.

Como se observa en el ejemplo el aumento de la curvatura de la superficie aumenta considerablemente la cantidad de materia superficial y mayor importancia tendrá el estudio de la interfase.

Los efectos de la interfase serán notables en sistemas con mucha superficie: coloides, sólidos porosos (como las zeolitas). 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...).

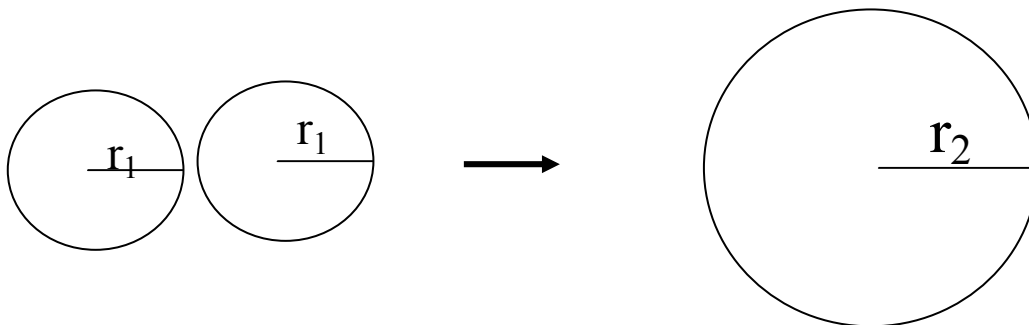
Los fenómenos de superficie implican al menos una fase condensada (sólido o líquido) ya que entre 2 gases las interacciones son tan débiles que las moléculas apenas notan cambio al pasar del interior de una fase a una posición superficial. En este tema estudiamos los fenómenos de

superficie con fases líquidas (liq-gas o liq-liq) abordando las superficies sólidas en el siguiente tema.

2. 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 3-D que asegura una menor relación área/volumen, como se ha visto en el ejemplo anterior.
- ii) Dos gotas iguales de líquido se unen para formar una mayor reduciendo la superficie, sin variar la masa y el volumen total. Sean dos gotas de radio r_1 , volumen, V_1 , área, A_1 , y masa, m_1 , como se indica. Estas gotas tienden a unirse formando una de mayor radio, r_2 , cuyos valores de masa y volumen serán el doble de la gota anterior, sin embargo el área será sólo 1,59 veces la primera.



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

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

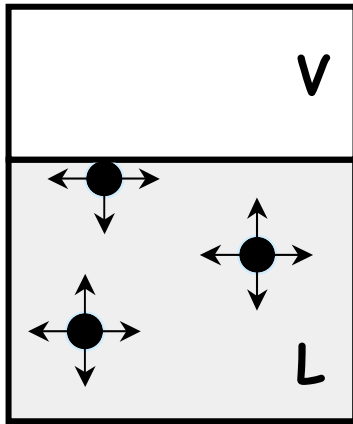
$$m_1 = \frac{4}{3}\pi r_1^3 \rho$$

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

$$V_2 = 2 \times V_1 = 2 \times \frac{4}{3}\pi r_1^3 = \frac{4}{3}\pi r_2^3, \text{ por lo tanto } r_2 = \sqrt[3]{2} \times r_1$$

$$A_2 = 4\pi r_2^2 = 4\pi \sqrt[3]{2^2} \times r_1^2 = 1,59(4\pi r_1^2) < 2(4\pi r_1^2) \text{ (reduce 20,5\%)}$$

Desde un punto de vista molecular hemos de considerar las fuerzas intermoleculares que mantienen unidas las moléculas de líquido y que disminuyen su energía interna.



Si consideramos un líquido en equilibrio con su vapor, las moléculas del interior del líquido experimentan unas fuerzas atractivas que se anulan en promedio. Por el contrario, las moléculas de la superficie experimentan una fuerza atractiva neta hacia el interior del líquido, ya que podemos 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.

Supongamos una superficie interfacial de área A entre las fases α y β . El número N de moléculas en la región interfacial será proporcional al área. Si aumentamos dicha área en una cantidad dA , aumentará el número de moléculas “superficiales” en dN . Dado que las moléculas son más estables en el interior, 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:

$$\left. \begin{array}{l} dw_{\text{rev}} \propto dN \\ dN \propto dA \end{array} \right\} dw_{\text{rev}} = \gamma^{\alpha\beta} dA \quad (1)$$

$\gamma^{\alpha\beta} = \gamma$ es el coeficiente de proporcionalidad, independiente del área, y se denomina **Tensión superficial**, cuyas características son:

- 1) $\gamma > 0$ ya que para aumentar el área ($dA > 0$) se requiere realizar trabajo sobre el sistema ($dw > 0$). Por tanto la tensión superficial será el trabajo realizado por unidad de superficie incrementada.
- 2) γ depende de la naturaleza de las dos fases (α y β) puestas en contacto y de la temperatura. Cuando se habla de la tensión superficial de un líquido nos referimos a la γ 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

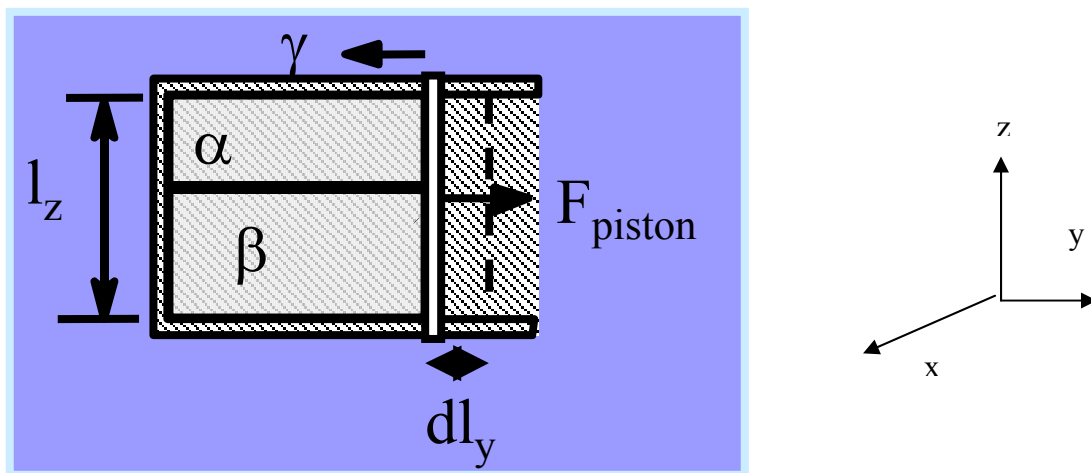
bajas presiones de forma que la solubilidad del gas en el líquido sea despreciable y que la γ no dependa de la naturaleza de la otra fase.

3) La γ tiene unidades de energía/unidad de área, o lo que es equivalente de fuerza/unidad de longitud, es decir:

$$J m^{-2} = (Nm)m^{-2} = N m^{-1}; \quad erg cm^{-2} = din cm^{-1} = 10^{-3} N m^{-1}.$$

4) La γ puede interpretarse también como una fuerza por unidad de longitud.

Imaginemos un sistema bifásico confinado por un pistón móvil.



Cuando desplazamos el pistón una distancia dl_y a la derecha producimos un aumento de volumen, $dV=l_x l_z dl_y$, y de área, $dA=l_x dl_y$, realizando un trabajo reversible sobre el sistema:

$dw_{rev} = -PdV + \gamma dA$, siendo P la presión en el interior de las fases α y β .

A este trabajo se opondrá el realizado por el pistón: $dw_{rev} = F_{pist} dl_y$.

Igualando los dos trabajos y sustituyendo dV y dA , se obtiene:

$$F_{pist} dl_y = -Pl_x l_z dl_y + \gamma l_x dl_y \quad (2)$$

y dividiendo por dl_y :

$$F_{pist} = -Pl_x l_z + \gamma l_x \quad (3)$$

Es decir, por el principio de acción y reacción, a la fuerza realizada por el pistón, se opone una fuerza debida a la presión del sistema sobre la superficie del pistón ($Pl_x l_z$) y otra fuerza, F , debida a la presencia de la interfase, $F = -\gamma l_x$, que pretende impedir que aumente

el 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:

$$\gamma = \frac{F}{l_x} \quad (4)$$

5) El valor de γ 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.

Valores de la tensión superficial para varios líquidos a 20 °C :

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

6) La tensión superficial depende de la temperatura. Si tenemos el 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 que desaparece la interfase y existe una única fase. Para T_c entonces $\gamma=0$ y cabe esperar que γ disminuya a medida que T aumenta hasta llegar a T_c .

Existen distintas ecuaciones empíricas que ajustan bien las medidas de γ a diferentes T :

i) Eötvös (1886): $\gamma = \frac{k}{V_m^{2/3}}(T_c - T)$; para muchas sustancias $k \approx 2,1$ erg/K; para metales líquidos $k \approx 0,5$ erg/K; V_m es el volumen molar.

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 H₂O; $n \approx 1$ 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 γdA . 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 expresamos la variación de calor para un proceso reversible en función de la entropía como: $dq= TdS$. Si el trabajo es sólo presión por volumen y debido al área superficial, se tiene: $dw=-PdV+\gamma dA$, entonces sustituyendo se obtiene para la variación de energía interna:

$$\left. \begin{array}{l} dU = dq + dw \\ dq = TdS \\ dw = -PdV + \gamma dA \end{array} \right\} dU = TdS - PdV + \gamma dA \quad (5)$$

De la misma forma, teniendo en cuenta la definición para la energía libre de Gibbs:

$G=H-TS=(U+PV)-TS$ y realizando la diferencial queda: $dG=dU+PdV+VdP-TdS-SdT$.

Comparando con la ecuación 5 se obtiene:

$$\left. \begin{array}{l} dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \\ dU = TdS - PdV + \gamma dA \end{array} \right\} dG = VdP - SdT + \gamma dA \quad (6)$$

Para procesos a P y T constantes, $dP=0$ y $dT=0$ se llega a:

$$dG=\gamma dA \text{ y por tanto } \gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P,T} > 0 \quad (7)$$

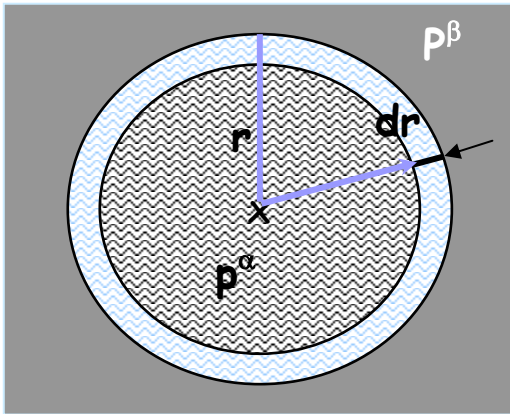
Dado que $\gamma > 0$, si $dA < 0$ entonces $dG < 0$, es decir, las superficies interfaciales presentan una tendencia a contraerse espontáneamente. Es decir, la energía de Gibbs aumenta al aumentar la superficie y la condición de equilibrio, a T y P constantes, es que el sistema reduzca su área al mínimo,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

3. Interfases Curvas

El efecto de la tensión superficial es minimizar el área interfacial resultando en la formación de interfases curvas. Esta curvatura provoca cambios en la presión de la fase curvada, lo que tiene al menos dos consecuencias importantes: cambio de la presión de vapor y la capilaridad.

3.1. 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.



Supongamos una fase α formando una esfera de radio r en el interior de una fase β .

Si la esfera se encuentra en situación estacionaria, la fuerza ejercida por la presión interna debe estar compensada por la presión externa y la tensión superficial. Es decir, sea una fuerza F_{in} que actúa intentando expandir la esfera

a esta se opone una fuerza F_{ex} que actúa intentando contraer la esfera:

$$\left. \begin{aligned} F_{in} &= AP^\alpha = 4\pi r^2 P^\alpha \\ F_{ex} &= AP^\beta + F_\gamma = AP^\beta + \frac{dw}{dr} = 4\pi r^2 P^\beta + \frac{\gamma dA}{dr} = 4\pi r^2 P^\beta + \gamma \frac{8\pi r dr}{dr} \end{aligned} \right\} \text{en equilibrio } F_{in} = F_{ex}$$

De donde se obtiene: $4\pi r^2 P^\alpha = 4\pi r^2 P^\beta + 8\pi r \gamma$

Y dividiendo por $4\pi r^2$, se obtiene para una **interfase esférica la ecuación de Young-Laplace:**

$$\rightarrow \boxed{P^\alpha = P^\beta + \frac{2\gamma}{r}} \quad \boxed{P_{in} = P_{ex} + \frac{2\gamma}{r}} \quad (8)$$

En el caso de una **interfase plana**, $r = \infty$, por lo que $P_{in} = P_{ex}$, la diferencia de presiones se anula.

Dado que $\gamma > 0$ y $r > 0$, la presión en el interior de una superficie curva (superficie convexa) es mayor que la presión en el exterior (superficie cóncava) y aumenta a medida que r disminuye.

Los efectos superficiales son importantes para radios muy pequeños.

Ejemplo: burbuja de cava de $r = 0,1 \text{ mm}$

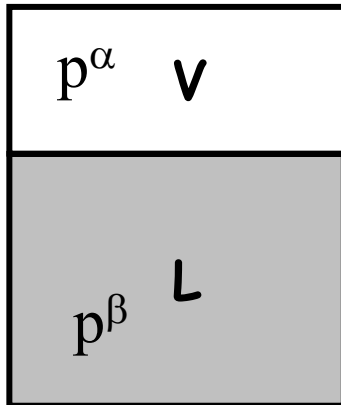
$$\Delta P = P_{in} - P_{ex} = \frac{2 \times 74 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}}{1 \times 10^{-4} \text{ m}} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ Pa} = 11,3 \text{ Torr}$$

La ecuación de Young-Laplace es válida con independencia de la naturaleza de las fases implicadas.

La ecuación (8) puede generalizarse al caso de una superficie cualquiera, no necesariamente esférica, cuya curvatura se puede expresar por dos radios, r_1 y r_2 :

$$P_{\text{in}} - P_{\text{ex}} = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (9)$$

3.2. Presión de vapor en superficies curvas



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. Suponemos que se introduce un líquido en un recipiente en el que se ha hecho el vacío. Se establecerá un equilibrio entre el líquido (L o fase β) y su vapor (V o fase α), por lo que los potenciales

químicos en ambas fases serán iguales, así como sus presiones:

$$\mu^\alpha = \mu^\beta \quad (10)$$

$$P^\alpha = P^\beta = P^* \quad (\text{presión de vapor}) \quad (11)$$

➡ ¿Qué ocurre si aumentamos la presión sobre el líquido?

- con un pistón permeable al gas
- con un gas inerte
- por formación de una interfase curva.

El potencial químico del líquido aumentará, siendo la variación del potencial químico con la presión a temperatura constante igual al volumen molar: $(\partial\mu/\partial P)_T = V_m$, por lo que:

$$d\mu^\beta = V_m^\beta dP^\beta \quad (12)$$

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

$$d\mu^\alpha = V_m^\alpha dP^\alpha \quad (13)$$

si consideramos un gas ideal $V_m=(RT)/P$:

$$d\mu^\alpha = \frac{RT}{P^\alpha} dP^\alpha \quad (14)$$

por lo tanto igualando los potenciales químicos de las dos fases (eqs. 12 y 14) queda:

$$V_m^\beta dP^\beta = \frac{RT}{P^\alpha} dP^\alpha \quad (15)$$

La expresión anterior se puede integrar considerando que inicialmente $P^\alpha = P^\beta = P^*$ y que finalmente al aplicar una variación de presión ΔP sobre el líquido la presión de vapor (o fase α) cambia de P^* a P y la presión del líquido (o fase β) cambia de P^* a $(P+\Delta P)$, por lo que integrando:

$$\int_{P^*}^{P+\Delta P} V_m^\beta dP^\beta = \int_{P^*}^P \frac{RT}{P^\alpha} dP^\alpha \quad (16)$$

y asumiendo el líquido como incomprensible ($V_m^\beta = \text{cte}$) para cambios pequeños de presión se obtiene:

$$V_m^\beta (P + \Delta P - P^*) = RT \ln\left(\frac{P}{P^*}\right) \Rightarrow \ln\left(\frac{P}{P^*}\right) = \frac{V_m^\beta}{RT} [(P - P^*) + \Delta P] \quad (17)$$

o de forma exponencial como:

$$P = P^* \exp[V_m^\beta (P - P^*) + \Delta P] / (RT) \quad (18)$$

Al aumentar la presión sobre el líquido aumenta su potencial químico y por lo tanto su tendencia a escapar. Aumenta la presión de vapor, $P > P^*$.

➡ ¿Qué ocurre cuando el líquido está contenido en una superficie curva, por ejemplo una gota?

La variación de presión vendrá dada por la ecuación de Young-Laplace $\Delta P = P_{in} - P_{ex} = \frac{2\gamma}{r}$

(su presión de vapor será mayor que para el líquido con interfase plana), y sustituyendo en la ecuación 17 se obtiene:

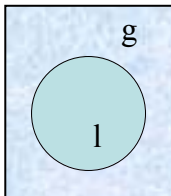
$$\ln\left(\frac{P}{P^*}\right) = \frac{V_m^\beta}{RT} \left[(P - P^*) + \frac{2\gamma}{r} \right] \quad (19)$$

Variación de la presión de vapor de agua a 20°C en función del radio de la curvatura considerando que $\gamma=72,75 \times 10^{-3}$ N/m y $P^*=27,5$ mm Hg:

r (nm)	P (mm Hg)	(P-P*) (mm Hg)	$2\gamma/r$ (mm Hg)
1000	27,53	$2,96 \times 10^{-2}$	$1,09 \times 10^3$
100	27,80	$2,96 \times 10^{-1}$	$1,09 \times 10^4$
10	30,62	3,12	$1,09 \times 10^5$
1	80,54	53,0	$1,09 \times 10^6$

Habitualmente $2\gamma/r \gg P-P^*$, como se puede observar en la tabla anterior, y la expresión 19 queda como:

$$\ln\left(\frac{P}{P^*}\right) = \frac{V_m^\beta}{RT} \frac{2\gamma}{r} \quad (20)$$

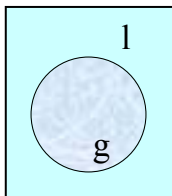


También se puede escribir en forma exponencial como:

$$P = P^* \exp(2\gamma V_m^\beta / (rRT)) \quad (21)$$

Ecuación de Kelvin (superficies convexas)

➔ Si lo que tenemos es una cavidad (burbuja) de vapor en el interior del líquido, la presión en el líquido será ahora menor, es decir, $\Delta P = P_{in} - P_{ex} < 0$ y por tanto $\Delta P = -2\gamma/r$



$$P = P^* \exp(-2\gamma V_m / (rRT)) \quad (22)$$

Ecuación de Kelvin (superficies cóncavas)

La presión de vapor de un líquido bajo una superficie convexa es mayor que bajo una plana ($P > P^*$) y viceversa para una superficie cóncava ($P < P^*$).

Consecuencias:

- El efecto de la curvatura es bastante pequeño, cobrando importancia para gotas de 1-10 nm de radio.

Ejemplo: Valores de la presión de vapor (P^V) de agua a 20°C en función del radio de la gota.

r (nm)	P^V (mm Hg)	$P^V - P^*$ (mmHg)	Convexa	Cóncava
			(gota)	(burbuja)
			P^V/P^*	P^V/P^*
1000	27,53	0,0296	1,001	0,999
100	27,80	0,2297	1,011	0,989
1	80,54	53	2,92	0,337
0,5	235,80	208	8,48	0,118

ii) 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 poseen una presión de vapor muy alta, por lo que en lugar de crecer vuelven a evaporarse. Este efecto estabiliza el vapor, dando lugar a una fase vapor sobresaturada, ya que a pesar de ser la presión 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 la condensación en gotas grandes para dar lugar a las nubes ($r \approx 1 \mu$)? Mediante 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.

iii) 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 °C sin que evapore y enfriarla a -40 °C sin que solidifique.

El sobrecalentamiento se produce porque la presión de vapor dentro de las burbujas que aparecen en el líquido es menor 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.

- iv) Envejecimiento de precipitados que se basa en la diferente solubilidad de cristales de distinto tamaño y se utiliza para obtener el soluto sólido a la presión atmosférica. 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 que es más importante al hervir la disolución 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.

Ecuación de Gibbs- Freundlich-Ostwald: $\ln\left(\frac{S}{S^*}\right) = \frac{V_m^S}{RT} \frac{2\gamma}{r}$, S es la solubilidad.

➡ La ecuación de Kelvin presenta algunas limitaciones:

- γ depende también del radio de curvatura, siendo esta dependencia importante para radios pequeños.
- No podemos usar la termodinámica macroscópica para sistemas muy pequeños ya que en estos casos las fluctuaciones del equilibrio son muy importantes.

$r = 10^3 \text{ \AA}$ $N = 1,4 \times 10^8$ moléculas de agua

$r = 10^2 \text{ \AA}$ $N = 1,4 \times 10^5$ moléculas de agua

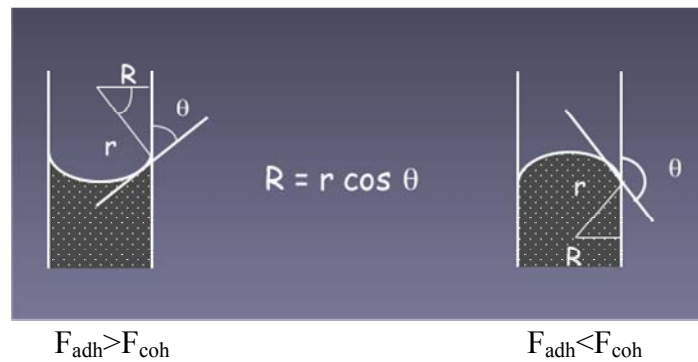
$r = 10 \text{ \AA}$ $N = 140$ moléculas de agua

3.3 Capilaridad

Al introducir un tubo capilar en un líquido, este asciende o desciende por el mismo, fenómeno que se conoce como capilaridad. Este fenómeno viene determinado por las dos interfases que limitan la columna de líquido:

- la interfase líquido/tubo (liq/sol)
- la interfase del líquido con la fase que este por encima (liq/gas normalmente)

Como el sólido no puede modificar su área ni su forma, será el líquido quien lo haga. La interfase liq/gas no es plana sino que se curva formando un menisco. La forma depende del balance entre las fuerzas de adherencia (liq/sólido) y las fuerzas de cohesión (fuerzas internas liq/liq). Nota: se desprecian las interacciones con el gas.



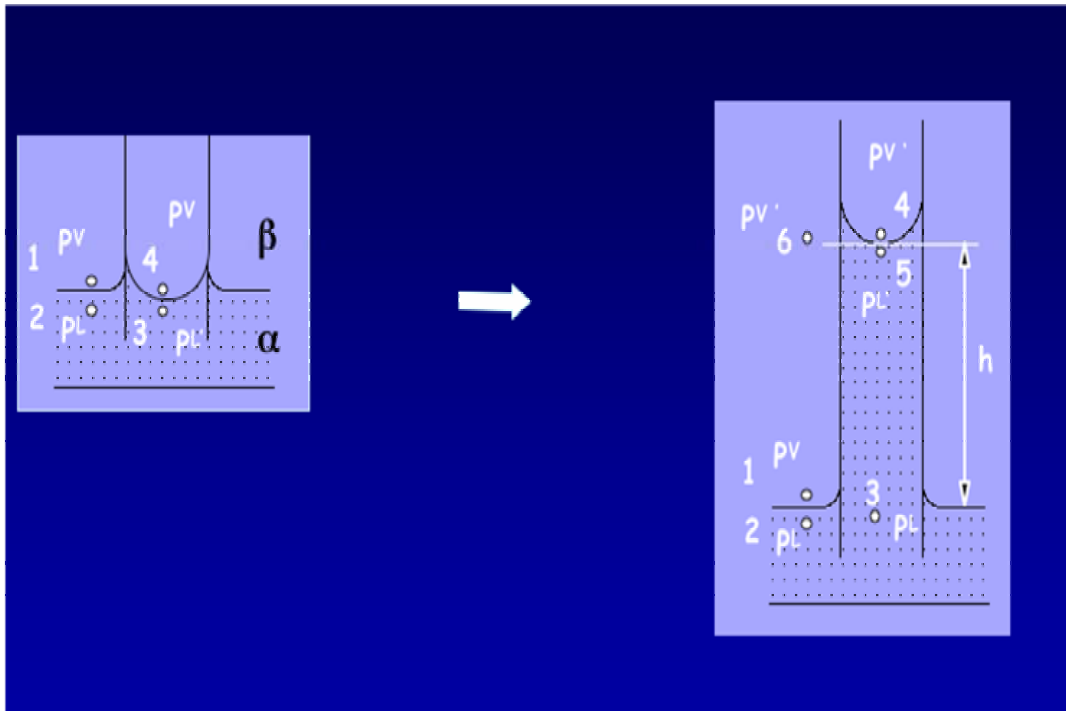
i) si $F_{adh} > F_{coh}$

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 θ . Ejemplo, H_2O /vidrio.

ii) si $F_{adh} < F_{coh}$

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 $90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$. Se dice que el líquido no moja al sólido. Ejemplo Hg /vidrio.

➔ Consideremos qué ocurre al introducir un tubo capilar de radio R 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 la zona convexa y según la ecuación de Young-Laplace P_3 será menor que P_4 .

Puesto que $P_2=P$ es mayor que $P_3= P-2\gamma/r$, 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.

Al final, cuando se alcance el equilibrio se obtiene:

$$\left\{ \begin{array}{l} P_2=P_6+ \rho^\beta gh \\ P_3=P_5+ \rho^\alpha gh \quad (\text{despreciamos los lados del menisco}) \\ P_5=P_4- 2\gamma/r \quad (\text{suponemos que el menisco es esférico, válido para tubos estrechos}) \end{array} \right.$$

imponiendo la condición de equilibrio: $P_2=P_3$ y teniendo en cuenta que $P_4=P_6$ se llega a:

$$P_6+\rho^\beta gh = P_6+\rho^\alpha gh-2\gamma r$$

$$2\gamma r=[\rho^\alpha-\rho^\beta]gh$$

despejando la altura de la columna valdrá:

$$h = \frac{2\gamma}{(\rho^\alpha - \rho^\beta)gr} \quad (23)$$

El radio del menisco, r, se puede expresar en función del radio del capilar R y del ángulo de contacto θ , ($R=r \cos\theta$), obteniendo:

$$h = \frac{2\gamma \cos\theta}{(\rho^\alpha - \rho^\beta)R} \quad (24)$$

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 24 se puede simplificar si despreciamos la densidad del gas y se utilizan tubos suficientemente estrechos como para que $\theta = 0^\circ$ (o 180°):

$$h = \frac{2\gamma}{\rho^\beta g R} \quad (25)$$

Existen 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 a presión menor que su presión de vapor puede condensar sobre un capilar.

$\ln \frac{P}{P^*} = -\frac{V_m 2\gamma}{RT_r}$, sobre el capilar de una hoja puede condensar el agua ya que al situarse en la zona convexa la presión de vapor será menor.

- iii) ascenso de savia en plantas.

Ejemplo: Variación de la altura alcanzada en función el radio del capilar para agua a 20°C ; $\gamma = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$; $\rho = 998 \text{ kgm}^{-3}$; $g = 9,81 \text{ ms}^{-2}$ utilizando la ecuación simplificada

$$h = \frac{2\gamma}{\rho g R} = \frac{149 \times 10^{-7}}{R}$$

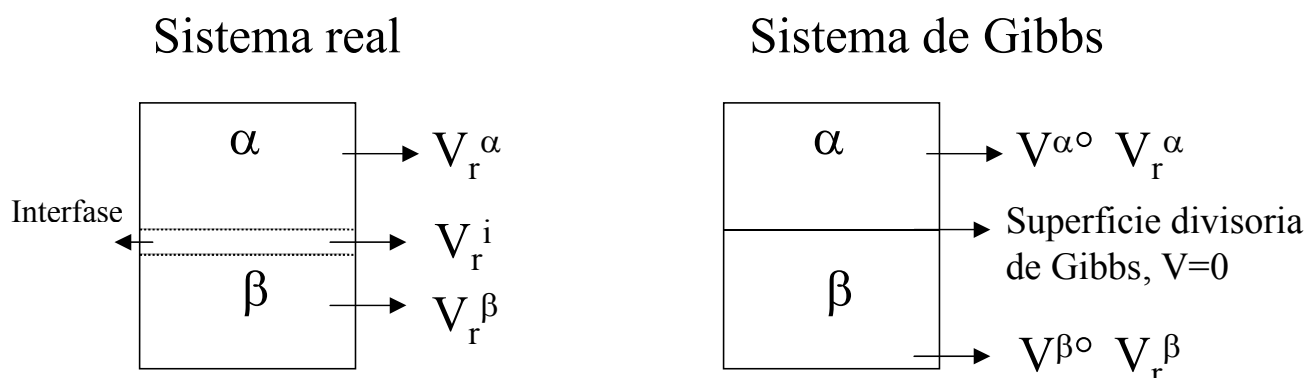
R (m)	0,001	0,0001	10^{-7}	10^{-10}
h (m)	149×10^{-4}	149×10^{-3}	149	149×10^3

4. Sistemas multicomponentes

En el tratamiento termodinámico de las superficies de sistemas multicomponentes hemos de incorporar también la composición como variable. Existen dos aproximaciones:

- i) en 1940 Guggenheim considera la capa interfacial como una fase tridimensional
- ii) en 1878 Gibbs utiliza un sistema modelo en el que la interfase es una superficie con $V=0$.

En el sistema modelo de Gibbs, las fases se separan por una superficie de espesor nulo, la superficie divisoria de Gibbs. La localización de la superficie es arbitraria, pero lo lógico es situarla en el interior de la región interfacial.



Las fases α y β del modelo se definen de modo que tengan las mismas propiedades intensivas que en el sistema real. 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. 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:

$$V = V^\alpha + V^\beta + V^\sigma = V^\alpha + V^\beta \text{ ya que } V^\sigma = 0.$$

La energía total para el modelo debe ser igual a la del sistema real:

$$U = U^\alpha + U^\beta + U^\sigma \tag{26}$$

De donde la energía interna de exceso superficial será: $U^\sigma = U - U^\alpha - U^\beta$.

Igualmente podemos definir la entropía de exceso superficial, S^σ :

$$S^\sigma = S - S^\alpha - S^\beta \quad (27)$$

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

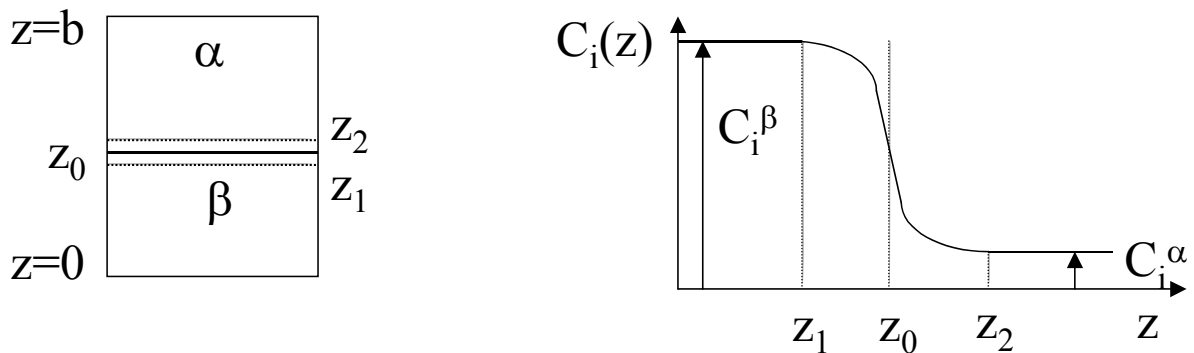
$$n_i^\sigma = n_i - n_i^\alpha - n_i^\beta = n_i - (C_i^\alpha V^\alpha + C_i^\beta V^\beta) \quad (28)$$

n_i : número de moles de i en el sistema real (y en el modelo).

C_i^α, C_i^β : concentración molar de i en las fases α y β del modelo (y por ser magnitud intensiva, también en el sistema real)

n_i^σ : será la diferencia entre la cantidad de i en el sistema real y la cantidad de i que existiría si las fases α y β fueran homogéneas hasta la superficie divisoria.

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^β hasta C_i^α . La superficie divisoria se sitúa en z_0 mientras que la interfase real se extiende desde z_1 a z_2 .



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

$$dn_i = C_i dV = C_i A dz \quad (29)$$

El número de moles totales en todo el sistema será:

$$n_i = \int_0^b dn_i = A \int_0^b C_i dz, \text{ donde } A \text{ es el área transversal.}$$

El número de moles de i en las fases α y β del sistema modelo serán:

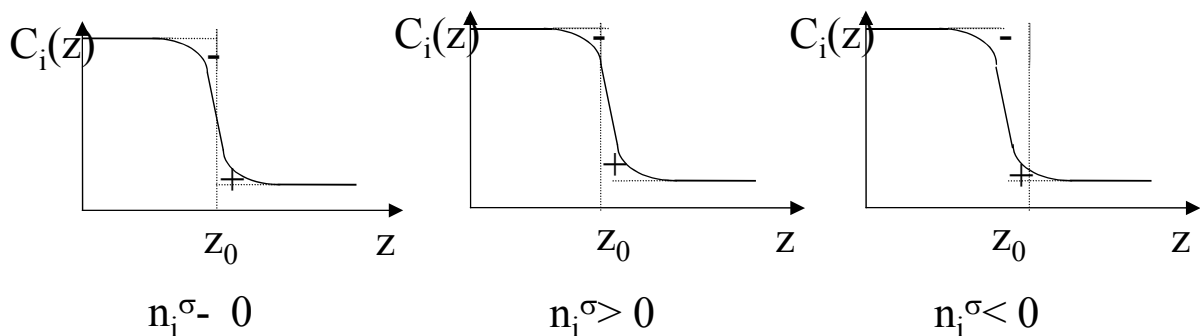
$$n_i^\beta = A \int_0^{z_0} C_i^\beta dz; \quad n_i^\alpha = A \int_{z_0}^b C_i^\alpha dz \quad (30)$$

considerando que se mantiene la homogeneidad hasta la superficie divisoria z_0 .

Por lo tanto, la cantidad de exceso superficial:

$$\begin{aligned}
 n_i^\sigma &= n_i - n_i^\alpha - n_i^\beta = A \left[\int_0^b C_i dz - \int_{z_0}^b C_i^\alpha dz - \int_0^{z_0} C_i^\beta dz \right] = A \left[\int_0^{z_0} C_i dz + \int_{z_0}^b C_i dz - \int_{z_0}^b C_i^\alpha dz - \int_0^{z_0} C_i^\beta dz \right] \\
 &= A \left[\int_0^{z_0} (C_i - C_i^\beta) dz + \int_{z_0}^b (C_i - C_i^\alpha) dz \right] \quad (31)
 \end{aligned}$$

El valor de n_i^σ depende de dónde se sitúe la superficie divisoria y puede ser mayor, menor o igual a cero. Las siguientes figuras muestran situaciones donde n_i^σ puede ser nulo, positivo o negativo. De acuerdo con la ecuación anterior n_i^σ está dado por el área comprendida entre la recta que representa C_i^β o C_i^α (constante) y la curva que da la variación de la concentración de i a lo largo de todo el sistema ($C_i(z)$).



Todas las magnitudes que sean función de n_i^σ (U^σ , S^σ , ...) dependerán de la posición donde se situó la superficie divisoria z_0 .

Descripción termodinámica

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

$$dw = -PdV + \gamma dA + \sum_{\delta} \sum_i^{\text{fases comp}} \mu_i^\delta dn_i^\delta \quad (\text{interfase plana } P^\alpha = P^\beta = P) \quad (32)$$

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.

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\sigma = \mu_i \quad (33)$$

y por lo tanto:

$$\sum_{\delta} \sum_i \mu_i^\delta dn_i^\delta = \sum_i \mu_i d(n_i^\alpha + n_i^\beta + n_i^\sigma) = \sum_i \mu_i dn_i \quad (34)$$

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i; \text{ proceso reversible, interfase plana.} \quad (35)$$

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

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - PdV^\alpha + \sum_i \mu_i dn_i^\alpha \quad (36)$$

$$dU^\beta = TdS^\beta - PdV^\beta + \sum_i \mu_i dn_i^\beta \quad (37)$$

Por lo que para la superficie divisoria:

$$\begin{aligned} dU^\sigma &= dU - dU^\alpha - dU^\beta = TdS - PdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i - TdS^\alpha + PdV^\alpha - \sum_i \mu_i dn_i^\alpha - TdS^\beta \\ &+ PdV^\beta - \sum_i \mu_i dn_i^\beta = T(dS - dS^\alpha - dS^\beta) - P(dV - dV^\alpha - dV^\beta) + \gamma dA + \sum_i \mu_i (dn_i - dn_i^\alpha - dn_i^\beta) \end{aligned} \quad (38)$$

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \quad (39)$$

Si integramos esta ecuación para un proceso en que el sistema pasa de un estado 1 al 2 aumentando el área sin variar las variables intensivas (P, T, C_i)

$$\int_1^2 dU^\sigma = T \int_1^2 dS^\sigma + \gamma \int_1^2 dA + \sum_i \mu_i \int_1^2 dn_i^\sigma \quad (40)$$

se obtiene:

$$U_2^\sigma - U_1^\sigma = T(S_2^\sigma - S_1^\sigma) + \gamma(A_2 - A_1) + \sum_i \mu_i (n_{i,2}^\sigma - n_{i,1}^\sigma) \quad (41)$$

Podemos tomar como estado 1 el estado con tamaño cero, donde todas las propiedades extensivas (U, S, A, n_i) se anulan por lo que se llega a:

$$U^\sigma = TS^\sigma + \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^\sigma \quad (42)$$

Considerando la diferencial total de la expresión anterior:

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + S^\sigma dT + \gamma dA + Ad\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i \quad (43)$$

y comparandola con la expresión 39 se obtiene:

$$S^\sigma dT + A d\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0; \quad \text{Ecuación de Gibbs-Duhem superficial} \quad (44)$$

Si estamos interesados en un proceso isoterma, $T = \text{cte}$, la ecuación anterior queda como:

$$A d\gamma = -\sum_i n_i^\sigma d\mu_i \quad (45)$$

dividiendo por A:

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i^\sigma d\mu_i; \quad \text{Isoterma de adsorción de Gibbs} \quad (46)$$

donde $\Gamma_i^\sigma = n_i^\sigma / A$ es la concentración superficial de exceso del componente i (número de moles en exceso o defecto del componente i por unidad de área).

Esta ecuación nos 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 hemos de referirlos a una superficie divisoria concreta. Normalmente se toma como superficie divisoria aquella para la que se anula n_1^σ , siendo 1 el componente mayoritario, por ejemplo el disolvente.

$$\Gamma_1^\sigma = \frac{n_1^\sigma}{A} = \frac{1}{A} \left[n_1 - C_1^\beta A z_0 - C_1^\alpha A (b - z_0) \right] = 0 \quad (47)$$

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

$$\Gamma_{i(1)}^\sigma = \frac{n_{i(1)}^\sigma}{A} \quad (48)$$

donde $\Gamma_{i(1)}^\sigma$ es la concentración superficial de exceso del componente i relativa al componente 1.

Puede demostrarse la siguiente expresión para el cálculo de $\Gamma_{i(1)}^\sigma$ en función de magnitudes diferentes de las de la interfase:

$$\Gamma_{i(1)}^\sigma = \frac{1}{A} \left[(n_i - C_i^\alpha V) - (n_1 - C_1^\alpha V) \frac{C_i^\alpha - C_i^\beta}{C_1^\alpha - C_1^\beta} \right] \quad (49)$$

Según esta expresión la adsorción superficial es independiente de la posición de la superficie divisoria y se puede determinar experimentalmente.

Cuando la adsorción relativa $\Gamma_{i(1)}^\sigma$ del soluto i es positiva, la relación entre las cantidades de soluto y disolvente en la interfase del sistema es mayor que la relación correspondiente en la

fase α , y se dice que el componente i esta adsorbido positivamente en la interfase. Cuando $\Gamma_{i(1)}^\sigma$ es negativo, i se encuentra adsorbido negativamente en la interfase. La adsorción consiste en el enriquecimiento de un componente en la interfase en comparación con el interior de la fase.

Teniendo en cuenta estas consideraciones la isoterma de adsorción, ecuación 46, se expresa como:

$$d\gamma = \sum_{i \neq 1} \Gamma_{i(1)} d\mu_i \quad (50)$$

Para un sistema de dos componentes se obtiene:

$$d\gamma = -\Gamma_{2(1)} d\mu_2 \quad (51)$$

Vamos a buscar una expresión general para el potencial químico de una especie en disolución para sustituir en la ecuación anterior:

$$\mu_2 = \mu_2^{0,\beta}(T,P) + RT \ln a_2^\beta \quad (52)$$

por lo que a T y P constantes:

$$d\mu_2 = RT d(\ln a_2) \quad (53)$$

y si se trata de una disolución diluida:

$$d\mu_2 = RT d(\ln C_2^\beta / C_2^0); \quad C^0 = 1 \text{ mol/L.} \quad (54)$$

Sustituyendo en la ecuación 51

$$d\gamma = -RT \Gamma_{2(1)} d(\ln C_2^\beta / C^0) \quad (55)$$

Por lo que:

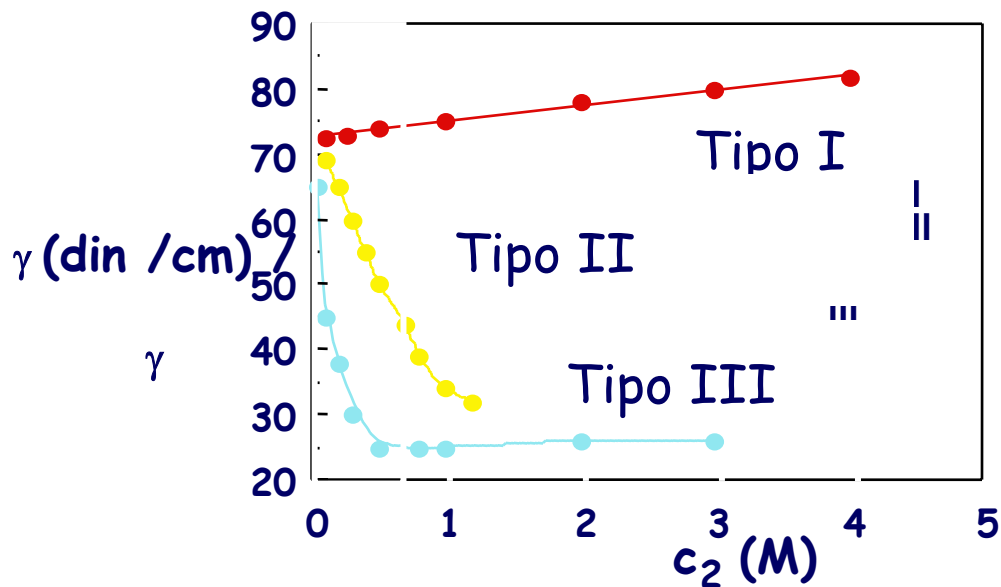
$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln(C_2^\beta / C^0)} \right)_T \quad (56)$$

o lo que es lo mismo:

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{C_2^\beta}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_2^\beta} \right)_T \quad (57)$$

La isoterma de adsorción de Gibbs nos da la variación de la tensión superficial según cambie la concentración del soluto y 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 (se acumula en la interfase mas que el disolvente), la tensión superficial disminuye a medida que aumentamos la concentración. Si por el contrario el soluto tiene una adsorción superficial menor que el disolvente, $\Gamma_{2(1)} < 0$, la tensión superficial aumentará con la concentración.



En general, podemos observar tres tipos de comportamiento:

i) Tipo I o sustancias inactivas

Para estas sustancias, la tensión superficial aumenta ligeramente con la concentración

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_2}\right) > 0 \text{ y de acuerdo con la ecuación 57, } \Gamma_{2(1)} < 0.$$

Son sustancias solubles, que interaccionan fuertemente con las moléculas de disolvente. Para el caso del agua, son sustancias inactivas las sales inorgánicas y otras orgánicas como la sacarosa o NaCl. Debido a las interacciones con las moléculas de disolvente (ejemplo ion-dipolo) su situación energética será mas estable en el seno de la disolución que en la superficie, donde van a carecer de este entorno favorable, por lo que será necesario hacer un trabajo mayor para llevarlas a la superficie. 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) Tipo 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 mas pronunciada en el caso III, $\Gamma_{2(1)} > 0$.

Son sustancias sólo parcialmente solubles en el disolvente. Para el caso del agua, suelen dar este comportamiento las sustancias orgánicas. De particular interés son las sustancias que presentan una parte polar o hidrofílica (ejemplo grupos $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$) y una parte no polar o hidrófoba (cadenas hidrocarbonadas).

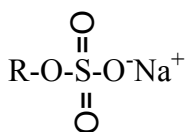


Mientras que la parte polar interacciona fuertemente con las moléculas de agua, aumentando la solubilidad, la parte hidrocarbonada interaccionara débilmente con las moléculas de agua. La parte hidrocarbonada tenderá a situarse fuera del disolvente ya que de esta manera no rompe las interacciones $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$. Así, $\Gamma_{2(1)} > 0$ y disminuirá la tensión superficial ya que las interacciones cadena alifática/cadena alifática son mas débiles que las anteriores.

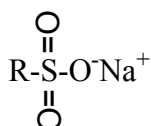
El comportamiento II/III lo determina la insolubilidad de la sustancia, por ejemplo la longitud de la cadena hidrocarbonada. Cuando es pequeña (etanol, ácido acético) el compuesto es soluble en agua y se acumula lentamente en la interfase dando lugar a una evolución tipo II.

Si la cadena hidrocarbonada es grande, como por ejemplo:

- sales de ácidos orgánicos $[\text{RCOO}^-\text{Na}^+]$ como el oleico $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}]$.
- Sales de sulfato de alquilo:



- Sales de sulfonatos de alquilo:



- Sales de aminas cuaternarias $(\text{CH}_3)_3\text{RN}^+\text{Cl}^-$

estas moléculas son muy poco solubles y se acumulan rápidamente en la superficie dando una evolución tipo III. 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

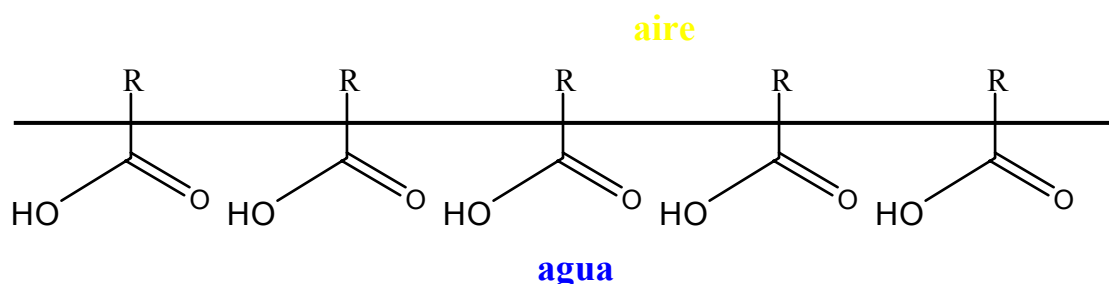
aumentamos la concentración la superficie tiende a saturarse. En los solutos tipo III la saturación se alcanza rápidamente, por lo que la tensión superficial disminuye muy rápidamente al principio para, una vez alcanzada la saturación, permanecer relativamente constante, como se observa en la figura 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_2O /grasa permiten eliminar ésta de los tejidos.

5. Monocapas

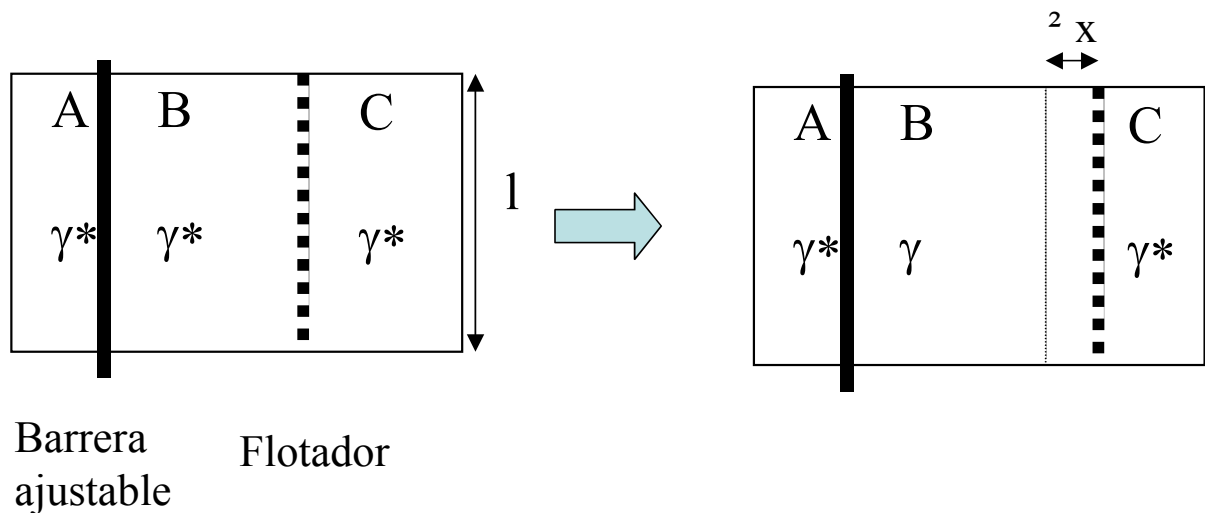
Entre los tensoactivos se han encontrado compuestos que tienen tal avidez por la superficie que se acumulan en ésta, no existiendo prácticamente en el interior de la fase líquida dando lugar a una disminución considerable de la tensión superficial. Tal es el caso, por ejemplo, de los ácidos grasos de cadenas largas en agua como el esteárico y el oleico. A menos que se añada al sistema tanto ácido graso que se sature la superficie, éste formará una monocapa, en la que todas las moléculas estarán colocadas verticalmente a la misma ocupando toda la superficie.

Este hecho lo describió en 1774 Benjamin Franklin al observar como con una cucharadita de aceite de oliva ($\approx 4,8 \text{ cm}^3$ de trioleato glicérico $(C_{17}H_{33}COO)_3C_3H_5$) era capaz de cubrir un estanque de medio acre ($\approx 2000 \text{ m}^2$). Con estos datos Franklin estimó que la capa más delgada de aceite que podían obtenerse era de 24 \AA , correspondiente a la longitud de una molécula, lo que indica que se forma una película superficial unimolecular o monocapa. Esta interpretación fue propuesta por Pockels (1891) y Rayleigh (1899).



Las monocapas pueden estudiarse mediante un dispositivo ideado por Langmuir en 1917 que se conoce como balanza superficial de Langmuir. Consiste en una balanza flotante (flotador)

que separa una superficie de agua limpia de tensión superficial γ^* de otra que contiene la monocapa y tiene una tensión superficial γ .



Al añadir en B una pequeña cantidad de tensioactivo disuelto en un disolvente volátil, el flotador se desplaza hacia la derecha y, al evaporarse el disolvente, el tensioactivo queda formando una monocapa. Mediante una balanza de torsión es posible conocer la fuerza que actúa sobre el flotador.

El desplazamiento del flotador se debe a la disminución de la tensión superficial en B, resultando por tanto favorable una disminución de la superficie de C a costa de B. La fuerza neta que actúa sobre el flotador es:

$$F_x = l\gamma^* - l\gamma \quad (55)$$

A la diferencia entre las tensiones superficiales se le conoce como **presión superficial**, π , ya que representa una fuerza por unidad de longitud:

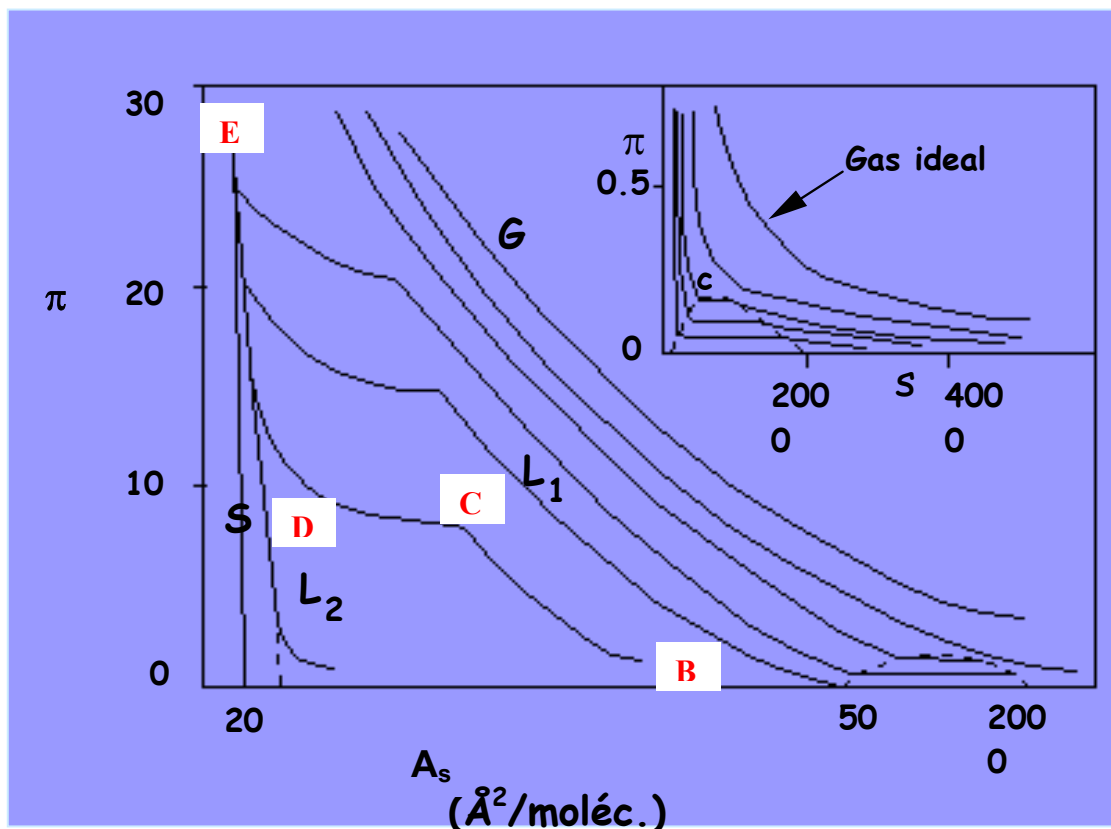
$$\pi = \frac{F_x}{l} = \gamma^* - \gamma \quad (56)$$

Determinando la fuerza que actúa sobre el flotador podemos conocer como cambia la tensión superficial a través de la diferencia con la del líquido puro. La presión superficial se suele determinar en función de la concentración superficial del tensioactivo, que puede estimarse simplemente como $\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A} \cong \frac{n_i}{A}$. Las representaciones suelen hacerse frente al área por molécula, A_s , que es :

$$A_s = \frac{1}{\Gamma_i N_A} = \frac{1}{n_i N_A} \quad (57)$$

donde Γ_i representa la concentración superficial de exceso, que a su vez es la densidad o concentración absoluta superficial de la monocapa. El inverso, $1/\Gamma_i$, es el área ocupada por cada mol de soluto en la monocapa, y se denomina área específica. Así, $1/(\Gamma_i N_A)$ representa el área ocupada por una molécula.

A la representación de π frente a A_s a temperatura constante se le conoce como **Isoterma de adsorción**



Para temperaturas altas y/o un valor alto de A_S tenemos un sistema diluido con un comportamiento similar al de los gases ideales. Para estas condiciones la tensión superficial varía aproximadamente de forma lineal con la concentración:

$$\gamma = \gamma^* + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_2} \right) C_2 \quad (58)$$

y así la presión superficial:

$$\pi = \gamma^* - \gamma = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_2} \right) C_2 \quad (59)$$

Por otra parte, usando la isoterma de Gibbs:

$$d\gamma = -RT\Gamma_2 d(\ln C_2 / C^0) = -RT\Gamma_2 \frac{dC_2}{C_2} \quad (60)$$

se obtiene:

$$\frac{d\gamma}{dC_2} = - \frac{RT\Gamma_2}{C_2} \quad (61)$$

y sustituyendo en la ecuación 56 nos queda:

$$\pi = \gamma^* - \gamma = \frac{RT\Gamma_2}{C_2} C_2 = RT\Gamma_2 \quad (62)$$

que se puede escribir como:

$$\pi = \frac{n_2}{A} RT \quad \boxed{\pi A = n_2 RT} \quad \pi \frac{A}{n_2 N_A} = \frac{RT}{N_A} \quad \boxed{\pi A_S = k_B T} \quad (63)$$

Esta es la ecuación de estado de la monocapa que nos describe la capa adsorbida como si fuera un gas ideal con dos dimensiones. Las moléculas están alejadas unas de otras, por lo que no existe interacción entre ellas.

A medida que desciende la temperatura y/o el área por molécula aparecen interacciones entre las moléculas adsorbidas y es necesario incorporar correcciones a la ecuación de estado.

Ecuación de Van der Waals:

$$\left(\pi + \frac{a}{A_S^2} \right) (A_S - b) = k_B T \quad (64)$$

Ecuación del virial:

$$\pi A_S = k_B T \left(1 + \frac{B}{A_S} + \frac{C}{A_S^2} + \dots \right) \quad (65)$$

Un comportamiento típico, similar a isothermas Presión-Volumen de un gas real, viene dado por la curva BCDE de la figura anterior:

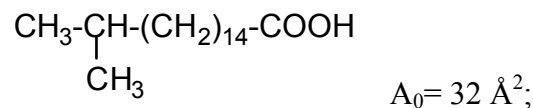
i) tramo BC: comportamiento ideal debido al alejamiento entre las moléculas de soluto adsorbido.

ii) tramo DE: corresponde a presiones altas y área por molécula pequeña. Las moléculas del soluto están muy próximas, como en un líquido, y hay una gran resistencia a la compresión (aumento pequeño de A_S implica gran aumento de π).

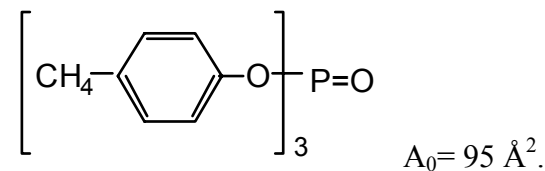
Las moléculas están perfectamente orientadas y empaquetadas. Extrapolando a $\pi=0$ se obtiene una estimación del área ocupada por cada molécula, es decir, su sección transversal.

Por ejemplo: 1) acético esteárico $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-\text{COOH}$, $A_0 = 20,5 \text{ \AA}^2$;

2) ácido isoesteárico,



3) fosfato triparacresilo



iii) tramo CD: es la zona de transición entre el estado “líquido” y ”gaseoso” del soluto adsorbido. Disminuye la cantidad de soluto en estado gaseoso aumentando la proporción de estado líquido.

Las monocapas encuentran diversas aplicaciones, como por ejemplo reducir la velocidad de evaporación del agua. En la actualidad se usan para obtener nuevos materiales bidimensionales conocidos como películas de Langmuir-Blodgett