

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

Ecuación de Young-Laplace

Presión de vapor en superficies curvas: ecuación de Kelvin

Capilaridad

4. Termodinámica de superficies en sistemas multicomponente: Isoterma de adsorción de Gibbs.

5. Monocapas

Bibliografía Básica:

*'Fisicoquímica', Levine (tema 13)

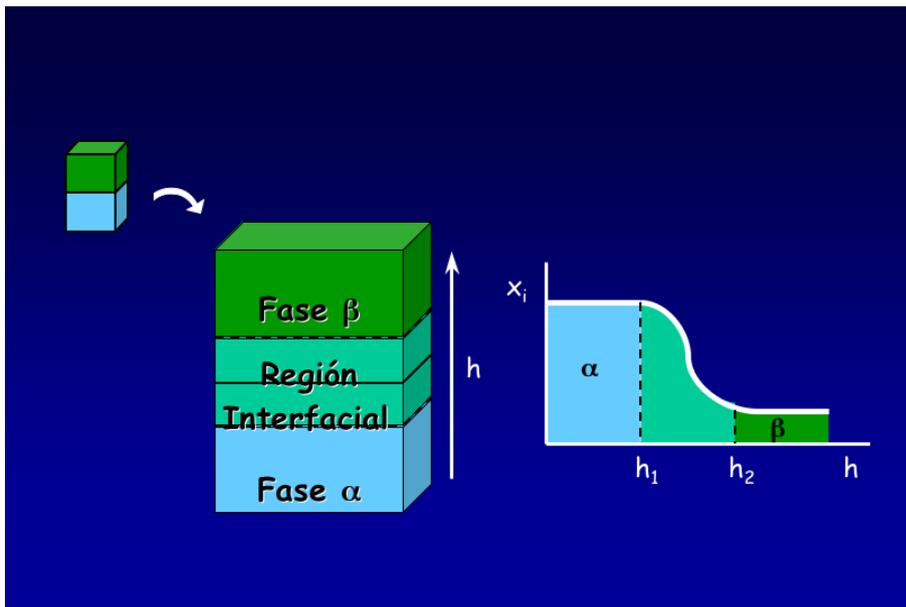
*'Química Física' Diaz-Peña y Roig (tema 25)

*'Physical Chemistry', Vemulapalli

*'Termodinámica Química' Rodríguez-Renuncio y col., (tema 17)

1. La interfase

En termodinámica se define como fase una región del espacio con propiedades intensivas (como P , T , c_i) constantes. 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 . Por ejemplo, si tenemos agua en contacto con su vapor, en equilibrio térmico (igual temperatura) y mecánico (igual presión) la propiedad concentración cambiará desde un valor alto en la fase líquida hasta un valor muy bajo en el vapor (tal y como se representa en la figura anterior). La interfase es por tanto de una región no homogénea, cuyas propiedades intensivas (en este caso la concentración) cambian con la posición.

¿Qué ocurre desde el punto de vista molecular? Todas las moléculas comprendidas por debajo del plano h_1 tienen un mismo entorno y forman parte exclusivamente de la fase 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_1 - h_2 tienen un entorno molecular distinto al de las moléculas que están en el interior de cada fase. En el caso de que las fases en contacto sean un líquido y su vapor, la densidad que rodea a las moléculas de la interfase no sería ni tan alta como en el interior de la fase líquida ni tan baja como en la fase gaseosa.

En la mayoría de sistemas la fracción de moléculas en la región interfacial es muy pequeña y la influencia sobre las propiedades del sistema es despreciable. Normalmente el espesor de la región interfacial se limita a unos pocos diámetros moleculares (normalmente de 3 a 4 capas de moléculas) e implica por tanto a una proporción pequeña de moléculas del sistema. Existen, sin embargo, sistemas con una fracción significativa de moléculas en la superficie. Consideremos como ejemplo un litro de agua líquida, H_2O (l), distribuida en dos formas:

a) ocupando un único volumen (por ejemplo un cubo de 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 \AA hacia el interior de la superficie, la relación de materia "superficial" respecto a la total será:

$$\frac{\text{mat. sup.}}{\text{mat. total}} = \frac{\text{Volumen superficial}}{\text{Volumen total}} \approx \frac{\text{Área} \times \text{espesor}}{\text{Volumen total}} = \frac{0,06 \text{ m}^2 \cdot 10^{-9} \text{ m}}{10^{-3} \text{ m}^3} = 6 \times 10^{-8}$$

Es decir, tan sólo el $6 \times 10^{-6} \%$ de materia será superficial y se puede despreciar sus efectos sobre las propiedades del sistema.

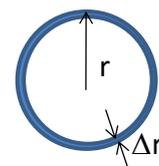
b) formando una dispersión de gotas de 100 \AA de radio

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

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:



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

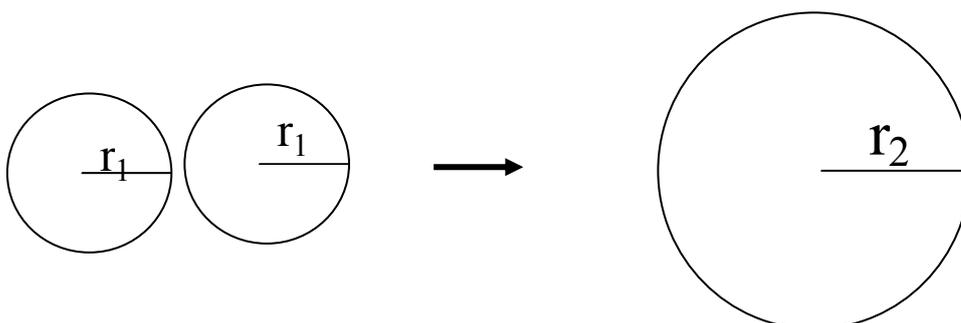
El 27.1% de la materia será superficial y no podrán despreciarse sus efectos sobre las propiedades del sistema en este caso.

Los efectos de la interfase serán notables en sistemas con mucha superficie: coloides, sólidos porosos (como las zeolitas) o dispersiones como la del ejemplo anterior. 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.
- ii) Dos gotas iguales de líquido se unen para formar una mayor reduciendo la superficie, sin variar la masa ni, por tanto, el volumen total. Por ejemplo, sean dos gotas de radio r_1 , volumen, V_1 , área, A_1 , y masa, m_1 , como se indica en la figura. Estas gotas tienden a unirse formando una de mayor radio, r_2 , cuyos valores de masa y volumen serán el doble de cada una de las gotas anteriores, sin embargo el área será sólo 1,59 veces la primera, de acuerdo con un cálculo elemental.



Para cada Esfera Inicial

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

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

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

Esfera Final

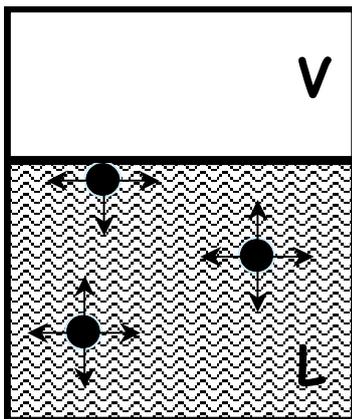
$$V_2 = 2 \times V_1 = 2 \times \frac{4}{3}\pi r_1^3 = \frac{4}{3}\pi r_2^3, \text{ por lo tanto } r_2 = \sqrt[3]{2} \times r_1$$

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

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

En este ejemplo, la fusión de las dos gotas reduce la superficie en un 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. Las fuerzas son iguales (en promedio) en todas las direcciones. 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 dos 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 de la fase, será necesario realizar un trabajo dw proporcional a dN y por tanto a dA para llevarlas a la superficie y así incrementar el área interfacial:

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

γ es el coeficiente de proporcionalidad, independiente del área, y se denomina **Tensión superficial**. Sus propiedades principales son:

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

2) γ depende de la naturaleza de las dos fases (α y β) puestas en contacto y de la temperatura y la presión. 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. El efecto de la presión suele ser muy pequeño ya que, en primera aproximación, podemos considerar a las fases condensadas como incompresibles.

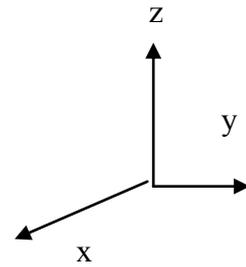
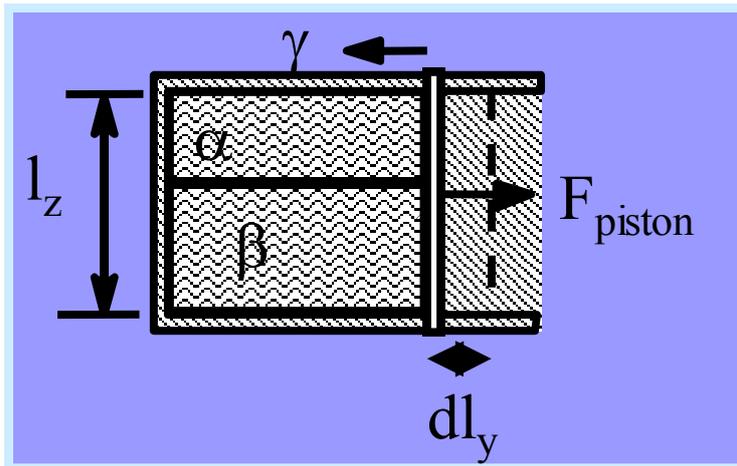
3) La γ tiene unidades de energía/unidad de área, o lo que es equivalente de fuerza/unidad de longitud:

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

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

4) La γ puede interpretarse también como un trabajo por unidad de longitud.

Imaginemos un sistema bifásico (con fases α y β) 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 entre las fases α y β , $dA=l_x dl_y$, 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 .

Por otro lado, el trabajo realizado por el pistón desde un punto de vista mecánico es: $dw_{rev}=F_{piston} dl_y$.

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

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

y dividiendo por dl_y :

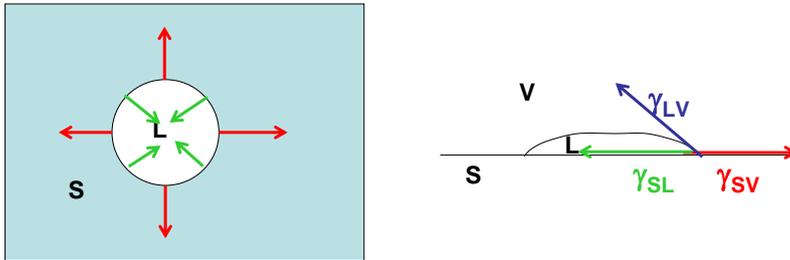
$$F_{piston}=-Pl_x l_z+\gamma l_x \quad (3)$$

Es decir, la fuerza realizada sobre el pistón, se puede ver como la suma de una fuerza debida a la presión del sistema sobre la superficie del pistón y otra fuerza debida a la presencia de la interfase, 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:

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

Hay que tener en cuenta que, como fuerza, la tensión superficial siempre actúa intentado disminuir la superficie de contacto entre las fases, en la dirección en la

que provoque una mayor disminución. Por ejemplo, en el caso de una gota de líquido sobre una superficie sólida tendremos tres fases en contacto (sólido, líquido y vapor) y por lo tanto tres interfases (LV, SV, SL). Las tensiones superficiales que aparecen son:



Cada una de ellas actúa sobre el perímetro de la superficie de contacto entre las dos fases, en la dirección en que haga disminuir la misma.

- 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 siguiente donde se recogen valores de diferentes líquidos a 25°C:

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

El aumento de las interacciones intermoleculares, ya sea por interacciones de dipolo inducido-dipolo inducido (benceno), de puente de hidrógeno (etilenglicol y agua) o enlace metálico (mercurio) conducen a un aumento de la tensión superficial, ya que aumenta el trabajo necesario para llevar las moléculas desde el interior del líquido a su superficie.

- 6) La tensión superficial depende de la temperatura, disminuyendo a medida que ésta aumenta.

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 (fluido supercrítico). Por lo tanto para una temperatura igual o superior a T_c $\gamma=0$. Cabe esperar pues que γ disminuya a medida que T aumenta hasta llegar a T_c . Desde un punto de vista molecular, el

aumento de la temperatura se traduce en una mayor energía cinética de las moléculas, lo que les permite vencer más fácilmente las atracciones existentes entre ellas y pasar más fácilmente a la interfase.

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

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

ii) Van der Waals (1894): $\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n$; $n \approx 11/9$ (mayoría de los líquidos); $n \approx 0,8$ para el H_2O ; $n \approx 1$ 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:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT.$$

Sustituyendo la ecuación 5 en la anterior se obtiene:

$$dG = VdP - SdT + \gamma dA \quad (6)$$

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.

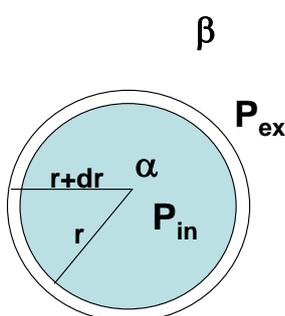
3. Interfases Curvas

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

Supongamos una fase α formando una esfera de radio r en el interior de una fase β . Si la fase α es un líquido y la β el vapor se tratará de una gota y en el caso contrario sería una burbuja.



Si la esfera se encuentra en situación estacionaria, las fuerzas que intentan comprimir la esfera (las debidas a la tensión superficial y a la presión exterior) deben estar equilibradas por

la fuerza que intenta expandirla (debida a la presión interna). Las fuerzas que tienen su origen en la presión pueden escribirse como el producto de presión por el área, mientras que la debida a la tensión superficial se puede escribir como el trabajo por unidad de longitud:

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

donde hemos tomado $A=4\pi r^2$ y $dA=8\pi r dr$

Así, se obtiene que $4\pi r^2 P_{\text{in}} = 4\pi r^2 P_{\text{ex}} + 8\pi r \gamma$ y dividiendo por $4\pi r^2$, se obtiene **la ecuación de Young-Laplace para una interfase esférica:**

$$\rightarrow \boxed{P_{\text{in}} = P_{\text{ex}} + \frac{2\gamma}{r}} \quad (8)$$

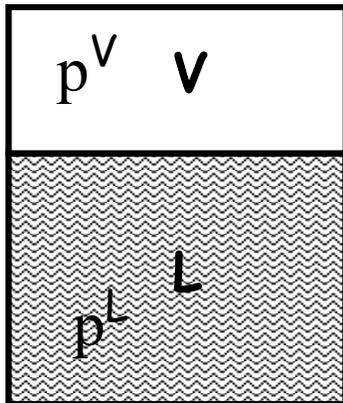
Dado que $\gamma > 0$ y $r > 0$, la presión en el interior de una superficie curva es mayor que la presión en el exterior y aumenta a medida que r disminuye. En el caso de una **interfase plana**, $r = \infty$, por lo que $P_{\text{in}} = P_{\text{ex}}$, la diferencia de presiones se anula. Los efectos de curvatura serán más importantes cuanto más pequeño sea el radio. Por ejemplo, la diferencia de presiones entre el interior y el exterior de una burbuja de $r = 0,1 \text{ mm}$ contenida en agua ($\gamma \sim 74 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$) es igual a:

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

La ecuación de Young-Laplace es válida con independencia de la naturaleza de las fases implicadas, ya que no hemos hecho ninguna suposición sobre ellas en su demostración. Además, la ecuación (8) puede generalizarse al caso de una superficie curva cualquiera, no necesariamente esférica, cuya curvatura se puede expresar por dos radios, r_1 y r_2 :

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

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.

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

$$\mu^V = \mu^L \quad (10)$$

$$P^V = P^L = P^* \quad (\text{presión de vapor en interfase plana}) \quad (11)$$

¿Qué ocurre si aumentamos la presión selectivamente sobre la fase líquida?. Esto puede conseguirse usando por ejemplo un pistón permeable al gas, añadiendo un gas inerte o por formación de una interfase curva que encierre a la fase líquida.

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

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

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

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

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

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

En el equilibrio se igualarán de nuevo los potenciales químicos, o lo que es lo mismo sus variaciones (eqs. 12 y 14) quedando:

$$V_m^L dP^L = \frac{RT}{P^V} dP^V \quad (15)$$

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

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

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

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

Que expresada de forma exponencial como:

$$P = P^* \exp \frac{V_m^L}{RT} [(P - P^*) + \Delta P] \quad (18)$$

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

¿Qué ocurre cuando el líquido está contenido en una superficie curva, por ejemplo una gota? La sobrepresión ejercida sobre el líquido vendrá dada por la ecuación de

Young-Laplace $\Delta P = P_{in} - P_{ex} = \frac{2\gamma}{r}$ y sustituyendo en la ecuación 17 se obtiene:

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

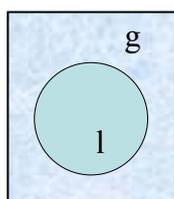
Consideremos un ejemplo de aplicación de esta ecuación al cálculo de la variación de la presión de vapor de agua a 20°C en función del radio de la curvatura considerando que $\gamma = 72,75 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ y $P^* = 27,5 \text{ mm Hg}$.

r (nm)	P (mm Hg)	(P-P*) (mm Hg)	2γ/r (mm Hg)
1000	27,53	2,96×10 ⁻²	1,09×10 ³
100	27,80	2,96×10 ⁻¹	1,09×10 ⁴
10	30,62	3,12	1,09×10 ⁵
1	80,54	53,0	1,09×10 ⁶

Podemos observar que el efecto de la curvatura sobre la presión de vapor empieza a ser importante (cuantitativamente) sobre la presión de vapor para radios inferiores a unos 100 nm. Además, de los dos sumandos que aparecen en la parte derecha de la ecuación (19) habitualmente $2\gamma/r \gg P-P^*$, como se puede observar en la tabla anterior, y consecuentemente la expresión 19 puede simplificarse, quedando:

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

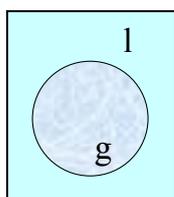
También se puede escribir en forma exponencial como:



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

Expresión que se conoce como **Ecuación de Kelvin** para gotas.

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



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

Expresión que se conoce como **Ecuación de Kelvin** (burbujas)

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

Como hemos dicho el efecto de la curvatura es bastante pequeño, cobrando importancia para gotas (o burbujas) de 1-10 nm de radio. Sin embargo, el tratamiento termodinámico de sistemas muy pequeños puede no ser adecuado debido a que contienen muy pocas moléculas. Podemos valorar el efecto con el radio, calculando la relación a 20°C entre la presión de vapor de gotas o burbujas de agua respecto al valor en una interfase plana:

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

Para radios de 1 nm la presión de vapor casi se triplica para una gota o se reduce a un tercio para una burbuja. Este efecto sobre la presión de vapor puede ser muy importante en algunos casos y tiene consecuencias importantes en distintos sistemas:

i) Formación de las nubes (pequeñas gotas en suspensión)

El aire caliente rico en vapor de agua se eleva hacia regiones mas frías de la atmósfera. A determinada altura, la temperatura es tal que el vapor de agua es inestable frente al líquido, comenzando a condensar en forma de pequeñas gotas formadas por moléculas que se aglutinan. Inicialmente estas gotas son tan pequeñas que tienen una presión en el interior muy alta, por lo que en lugar de crecer vuelven a evaporarse (el potencial químico es alto y por lo tanto la fase formada como gota pequeña es inestable). Este efecto estabiliza el vapor, dando lugar a una fase vapor sobresaturada, ya que a pesar de ser la concentración superior a la necesaria para condensar a esa temperatura, esta condensación no se produce. El vapor es termodinámicamente inestable frente al líquido, pero no respecto a las pequeñas gotas que es necesario formar en primer lugar.

¿Cómo se produce la condensación en gotas grandes para dar lugar a las nubes ($r \approx 1 \mu\text{m}$)? 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 esta excesivamente limpia, la mezcla sobresaturada de vapor no llega a condensar y no se forman nubes.

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

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

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

$$\ln\left(\frac{S}{S^*}\right) = \frac{V_m^s}{RT} \frac{2\gamma}{r}.$$

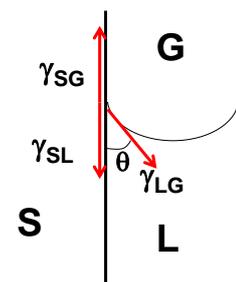
La ecuación de Kelvin presenta algunas limitaciones:

- γ depende también del radio de curvatura, siendo esta dependencia importante para radios pequeños.
- No es completamente correcto usar la termodinámica macroscópica para sistemas con pocas moléculas ya que en estos casos las fluctuaciones del equilibrio son muy importantes. Por ejemplo, una gota de 100 Å contiene unas $1,4 \times 10^5$ moléculas de agua y una de 10 Å contiene sólo 140.

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 interfases que limitan la columna de líquido: la interfase líquido/tubo (liq/sol); la interfase del líquido con la fase que este por encima (gas normalmente) y la interfase entre el sólido del tubo y esta fase (sol/gas)

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

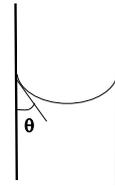


$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta$$

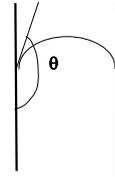
Despejando de esta igualdad, el ángulo de contacto que se formará entre el líquido y el sólido en el menisco será

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

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



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



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

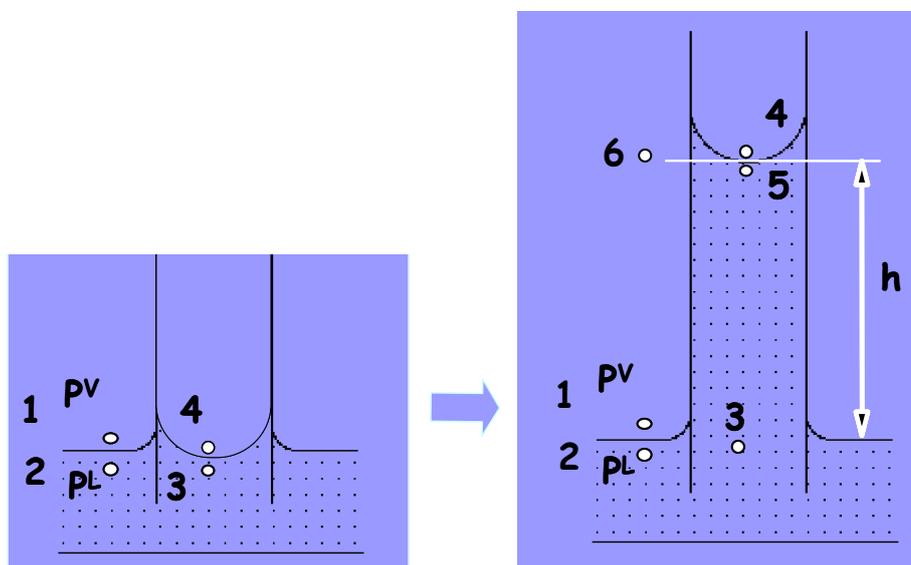
i) si $F_{adh} > F_{coh}$ (γ_{SL} pequeña)

el líquido tiende a aumentar la superficie de contacto con el sólido, se forma un menisco hacia arriba quedándose el líquido en la parte cóncava, 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 γ . Ejemplo, $H_2O/vidrio$.

ii) si $F_{adh} < F_{coh}$ (γ_{SL} grande)

el líquido tiende a disminuir la superficie de contacto con el sólido, se forma un menisco hacia abajo quedando el líquido en la parte cóncava, el ángulo de contacto sol/liq $90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$. 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:

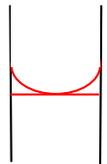


El punto 2 del líquido y los 1 y 4 del gas están todos ellos a la misma presión (presión atmosférica, P). Sin embargo, la presión en el punto 3 es menor, ya que se encuentra en el exterior de la superficie curvada y según la ecuación de Young-Laplace P_3 será menor que P_4 ($P_3=P_4-2\gamma/r=P-2\gamma/r$). Puesto que P_2 es mayor que P_3 , la fase líquida no está en equilibrio mecánico, por lo que el líquido se desplazará hacia las regiones de menor presión ascendiendo por el tubo capilar. El equilibrio se alcanzará cuando $P_3=P_2$, lo cual se consigue por la presión hidrostática que ejerce la columna de líquido en el capilar.

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

$$\left\{ \begin{array}{l} P_2=P_6+\rho^Vgh \\ P_3=P_5+\rho^Lgh \\ P_5=P_4-2\gamma/r \end{array} \right.$$

En estas relaciones hemos supuesto que el menisco es esférico (válido para tubos estrechos) y además hemos despreciado el peso de los lados del menisco al calcular la presión hidrostática (zona entre líneas rojas de la figura).



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

$$P_6+\rho^Vgh = P_5+\rho^Lgh = P_4-2\gamma/r + \rho^Lgh = P_6+\rho^Lgh-2\gamma/r$$

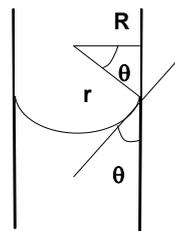
$$2\gamma/r=[\rho^L-\rho^V]gh$$

despejando la altura de la columna valdrá:

$$h = \frac{2\gamma}{(\rho^L - \rho^V)gr} \tag{23}$$

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:

$$h = \frac{2\gamma \cos\theta}{(\rho^L - \rho^V)gR} \tag{24}$$



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°):

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

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

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 puede condensar a presión menor que su presión de vapor sobre un capilar. Al introducirse en un capilar el agua queda en la zona convexa (moja) por lo que la presión será menor que fuera y consecuentemente disminuye la presión de vapor (ecuación de Kelvin).
- iii) ascenso de 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 $h = \frac{2\gamma}{\rho g R} = \frac{149 \times 10^{-7}}{R}$

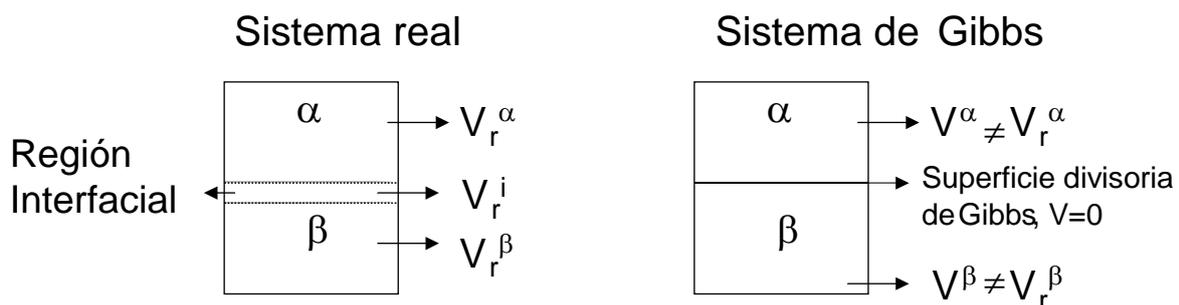
R (m)	0,001	0,0001	10^{-7}	10^{-10}
h (m)	149×10^{-4}	149×10^{-3}	149	149×10^3

4. Sistemas multicomponentes

Un aspecto fundamental desde el punto de vista químico es la modificación de las propiedades de las interfases con la composición. En el tratamiento termodinámico de las superficies de sistemas multicomponentes hemos de incorporar también la composición como variable. Existen dos aproximaciones:

- i) en 1940 Guggenheim desarrolla un modelo en el que considera la capa interfacial como una fase tridimensional
- ii) anteriormente, en 1878, Gibbs desarrolló modelo en el que la interfase es una superficie con volumen nulo. Este modelo es con el que vamos a trabajar.

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



El sistema modelo se elige de forma que sus propiedades extensivas (volumen total V , energía interna U , entropía S , número de moles de cada componente n_i) sean iguales a las del sistema real. Además las fases α y β del modelo se definen de modo que tengan las mismas propiedades intensivas que en el sistema real. Lógicamente las propiedades extensivas de cada una de las fases del modelo no pueden ser iguales que en el sistema real, ya que hemos 'eliminado' una parte del sistema (la región interfacial). Así, el volumen de las fases V^α y V^β en el modelo no pueden ser iguales a las del sistema real, ni tampoco el número de moles (n_i^α y n_i^β). La clave del modelo reside en asignar a la superficie divisoria los valores de las propiedades termodinámicas que sean necesarios para que el modelo tenga un volumen, V , energía, U , entropía, S , y número de moles del componente i , n_i , iguales

a los del sistema real. Estas propiedades asignadas a la superficie divisoria se conocen como *propiedades de exceso superficial*.

Así, siendo V el volumen total del sistema real se puede escribir como sumatorio de las distintas partes en que se ha dividido el sistema:

$V=V^\alpha+V^\beta+V^\sigma=V^\alpha+V^\beta$ ya que por definición del modelo el volumen de exceso superficial es nulo ($V^\sigma=0$).

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

$$U=U^\alpha+U^\beta+U^\sigma \quad (26)$$

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 :

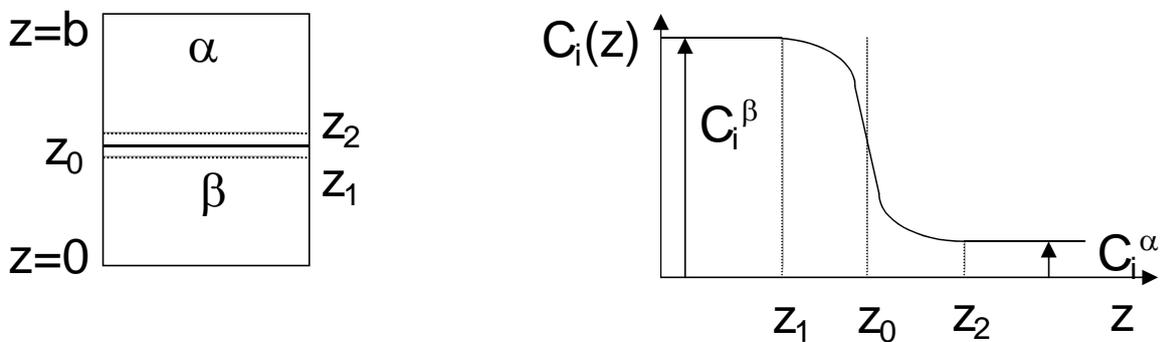
$$S^\sigma=S-S^\alpha-S^\beta \quad (27)$$

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

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

donde 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). Por ello, la cantidad de exceso superficial 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. Como veremos esta cantidad de exceso puede ser positiva, nula o incluso negativa.

Supongamos un sistema que se extiende desde $z=0$ a $z=b$, y donde la concentración molar de la especie i (C_i) cambia desde C_i^β hasta C_i^α . La superficie divisoria (de área A) 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:

$$n_i = \int_0^b dn_i = A \int_0^b C_i dz, \text{ donde } A \text{ es el área transversal igual para todo valor de } z.$$

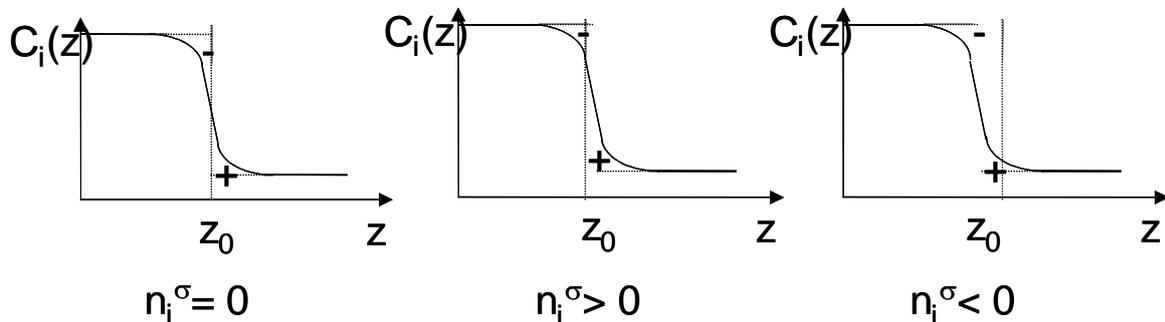
El número de moles de i en las fases α y β del sistema modelo, considerando que se mantiene la homogeneidad hasta la superficie divisoria z_0 , serán:

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

Por lo tanto, la cantidad de exceso superficial:

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

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 vendrá dado por el área comprendida entre la rectas que representan C_i^α o C_i^β y la curva que da la variación de la concentración de i a lo largo de todo el sistema ($C_i(z)$).



Cada uno de los dos sumandos que aparecen en la ecuación 31 viene dada por el área encerrada entre la recta que da la concentración en cada fase (constante) y la curva que da la concentración como función de z . Tal y como puede verse en las

tres figuras representadas el primer término es negativo ya que la concentración real va por debajo de la de la fase β en la región interfacial. El segundo término es positivo ya que la concentración real va por encima de la de la fase α en esta misma región. La suma de ambos sumandos puede dar un resultado total nulo, positivo o negativo en función de donde situemos la superficie divisoria (z_0). Lógicamente, todas las magnitudes que sean función de n_i^σ ($U^\sigma, S^\sigma, \dots$) dependerán de la posición donde se sitúe la superficie divisoria z_0 .

Descripción termodinámica del modelo de Gibbs

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

$$dw = -PdV + \gamma dA + \sum_{\delta} \sum_i^{\text{fasescomp}} \mu_i^{\delta} dn_i^{\delta} \quad (32)$$

(donde hemos supuesto que la interfase es plana y por tanto $P^\alpha=P^\beta=P$)

Para un proceso reversible, el sistema pasa por estados de equilibrio en los que el potencial químico de cualquier componente es el mismo en todas las fases.

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

y por lo tanto:

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

De esta forma la ecuación (32) puede simplificarse, quedando:

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

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:

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

Simplificando, teniendo en cuenta las definiciones de magnitudes de exceso y que el volumen de la interfase es nulo:

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \tag{39}$$

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)

$$\int_1^2 dU^\sigma = T \int_1^2 dS^\sigma + \gamma \int_1^2 dA + \sum_i \mu_i \int_1^2 dn_i^\sigma \tag{40}$$

se obtiene:

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

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:

$$U^\sigma = TS^\sigma + \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^\sigma \tag{42}$$

Considerando la diferencial total de la expresión anterior:

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + S^\sigma dT + \gamma dA + Ad\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i \tag{43}$$

Esta derivada la hemos realizado sin tener en cuenta que algunas variables dependen de otras, por ejemplo la tensión superficial depende de la temperatura. Por eso, si comparamos con la expresión 39 podemos ver que no hemos tenido el mismo resultado. Existen una serie de restricciones sobre los cambios de estas variables que hemos de considerar. Para que las ecuaciones 43 y 39 coincidan se ha de verificar que:

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

Esta ecuación nos dice que los cambios en la tensión superficial, la temperatura y la composición no son independientes, están ligados por esta relación. Un cambio en la temperatura y/o la composición lleva asociado un cambio en la tensión superficial.

Si estamos interesados en conocer la dependencia con la composición vamos a suponer un proceso isoterma, $T = \text{cte}$, con lo que la ecuación anterior queda como:

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

Y dividiendo por A:

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

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 referirlas 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 (el disolvente).

$$\begin{aligned} \Gamma_1^\sigma &= \frac{n_1^\sigma}{A} = \frac{1}{A} [n_1 - n_1^\beta - n_1^\alpha] = \frac{1}{A} [n_1 - C_1^\beta V^\beta - C_1^\alpha V^\alpha] = \\ &= \frac{1}{A} [n_1 - C_1^\beta A z_0 - C_1^\alpha A (b - z_0)] = 0 \end{aligned} \quad (47)$$

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. Esta cantidad puede ser positiva, nula o negativa. A partir de la posición de la interfase definida por la ecuación 47, puede encontrarse la siguiente expresión para el cálculo de $\Gamma_{i(1)}^\sigma$ en función de magnitudes diferentes de las de la interfase (ver anexo):

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

Según esta expresión la adsorción superficial relativa es independiente de la posición de la superficie divisoria y se puede determinar experimentalmente a partir de las concentraciones en las fases, C_i , el número de moles, n , y el volumen del

sistema, V). Cuando la adsorción relativa $\Gamma_{i(1)}^\sigma$ del soluto i es positiva, significa que el componente i es adsorbido en la interfase, la proporción moles de i a moles de disolvente (1) es mayor en la interfase que en el seno de la fase líquida. La interfase se enriquece en el componente i. Cuando $\Gamma_{i(1)}^\sigma$ es negativo, significa que el componente i es desorbido en la interfase, la proporción moles de i a moles de componente 1 es menor en la interfase que en el seno de la fase líquida. La interfase se empobrece en i (ver anexo para los detalles de la interpretación de la concentración superficial de exceso relativa).

Teniendo en cuenta estas consideraciones la isoterma de adsorción, 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:

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

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

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

y si se trata de una disolución diluida, podemos cambiar actividad por concentración quedando:

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

Sustituyendo en la ecuación 51

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

Por lo que:

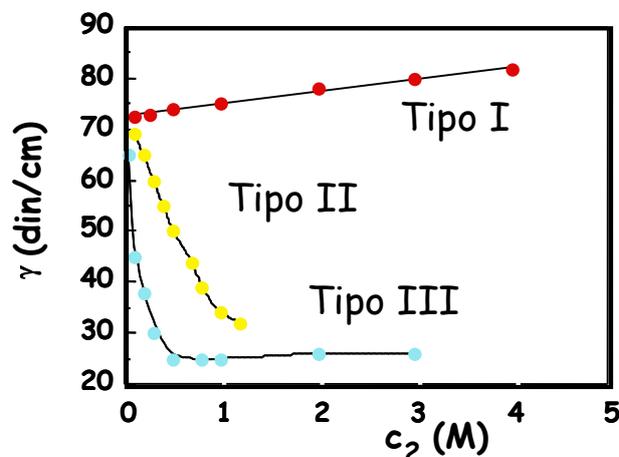
$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln(C_2^\beta / C^0)} \right)_T \quad (56)$$

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, por tanto, la variación de la tensión superficial con la concentración del soluto en función de la adsorción, positiva o negativa, de dicho soluto en la interfase. Si el soluto presenta una adsorción superficial relativa al disolvente positiva (su proporción respecto al disolvente es mayor que en el interior de la fase), la tensión superficial disminuye a medida que aumentamos la concentración. Si por el contrario el soluto tiene una adsorción superficial relativa negativa, $\Gamma_{2(1)} < 0$, la tensión superficial aumentará con la concentración.

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



i) Tipo I o sustancias inactivas

Para estas sustancias, la tensión superficial aumenta ligeramente con la concentración $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_2} \right) > 0$ y de acuerdo con la ecuación 57, $\Gamma_{2(1)} < 0$. Es decir, son

sustancias que no tienen tendencia a adsorberse en la interfase, sino, por el contrario, se acumulan en el interior de la fase acuosa.

Este tipo de comportamiento lo dan sustancias solubles, que interaccionan fuertemente con las moléculas de disolvente (motivo por el que se acumulan en el

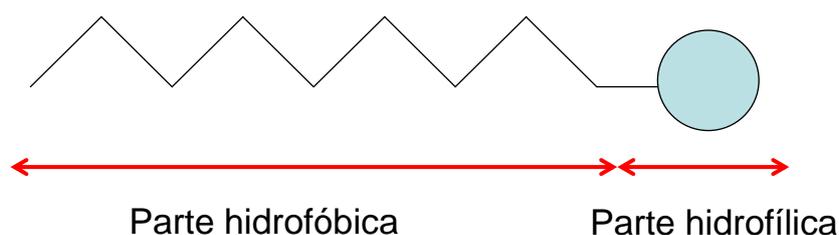
interior de la fase acuosa). Para el caso del agua, son sustancias inactivas las sales inorgánicas (NaCl) y otras orgánicas como la sacarosa. Debido a las interacciones con las moléculas de disolvente (ejemplo ion-dipolo para los sólidos iónicos) su situación energética será más estable en el seno de la disolución que en la superficie, donde van a carecer de este entorno tan favorable. Las moléculas de agua establecen fuertes interacciones con estos solutos por lo que un aumento del área superficial requerirá más trabajo para llevar moléculas del interior a la interfase. La tensión superficial aumenta con respecto al disolvente puro, y tanto más cuanto mayor sea la concentración de soluto, como se muestra en la figura anterior.

i) 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 más pronunciada en el caso III, por lo que

de acuerdo con la isoterma de Gibbs $\Gamma_{2(1)} > 0$. Son sustancias que tienden a adsorberse en la interfase, mostrando una mayor concentración relativa al disolvente que en el interior de la fase acuosa.

Dan este comportamiento sustancias sólo parcialmente solubles en el disolvente. Para el caso del agua, suelen dar este comportamiento las sustancias orgánicas poco polares. 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 hidrofóbica (cadenas hidrocarbonadas):



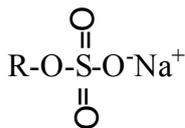
Mientras que la parte polar (por ejemplo grupos ácido, alcohol, ...) interacciona fuertemente con las moléculas de agua, aumentando la solubilidad, la parte hidrocarbonada interacciona débilmente con las moléculas de agua. La parte hidrocarbonada tenderá a situarse fuera del disolvente ya que de esta manera no rompe las interacciones $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ que son fuertes (puentes de hidrógeno). Así, $\Gamma_{2(1)}$

>0. La tensión superficial disminuye puesto que para aumentar la superficie ahora pondríamos esencialmente moléculas del soluto en la interfase. Estas moléculas interaccionan débilmente con el disolvente por lo que nos costaría menos trabajo llevarlas del interior de la fase acuosa a la interfase.

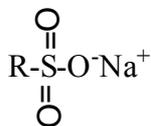
El comportamiento II ó III lo determina la insolubilidad de la sustancia, por ejemplo la longitud de la cadena hidrocarbonada. Cuando es pequeña (etanol, ácido acético) el compuesto es parcialmente soluble en agua y se acumula lentamente en la interfase dando lugar a una evolución tipo II.

Si la cadena hidrocarbonada es grande (con 10 o más átomos de carbono), como por ejemplo:

- sales de ácidos orgánicos $[\text{RCOO}^-\text{Na}^+]$ 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:

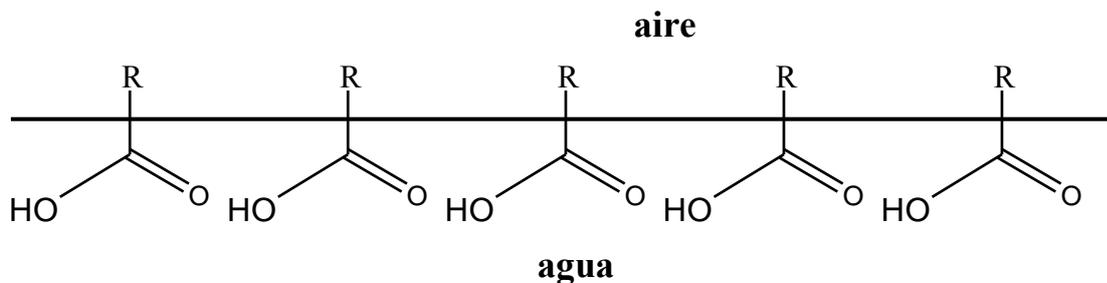


- Sales de aminas cuaternarias $(\text{CH}_3)_3\text{RN}^+\text{Cl}^-$

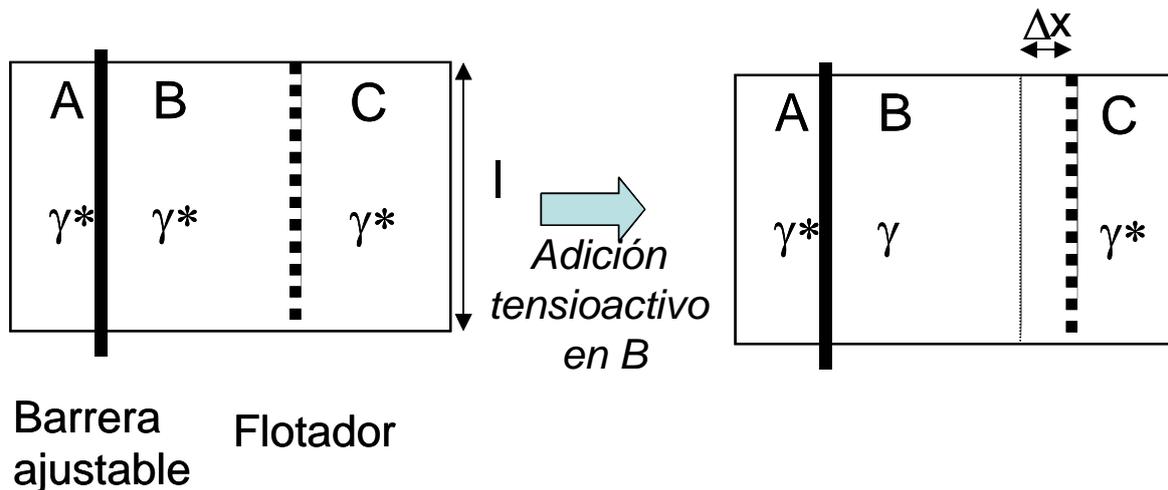
estas moléculas son muy poco solubles y se acumulan rápidamente en la superficie dando una evolución tipo III (Γ aumenta rápidamente con la concentración, por lo que de acuerdo con la isoterma de Gibbs, γ disminuye rápidamente con la misma). Las moléculas se sitúan de forma que los grupos polares queden dirigidos hacia el interior de la fase acuosa y los restos hidrocarbonados hacia fuera. A medida que 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 $\text{H}_2\text{O}/\text{grasa}$ permiten eliminar ésta de los tejidos.

5. Monocapas

Entre los tensoactivos se han encontrado compuestos que tienen tal afección 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 $(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5$) 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 desplazaría hacia la derecha y, al evaporarse el disolvente, el tensioactivo quedaría 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:

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

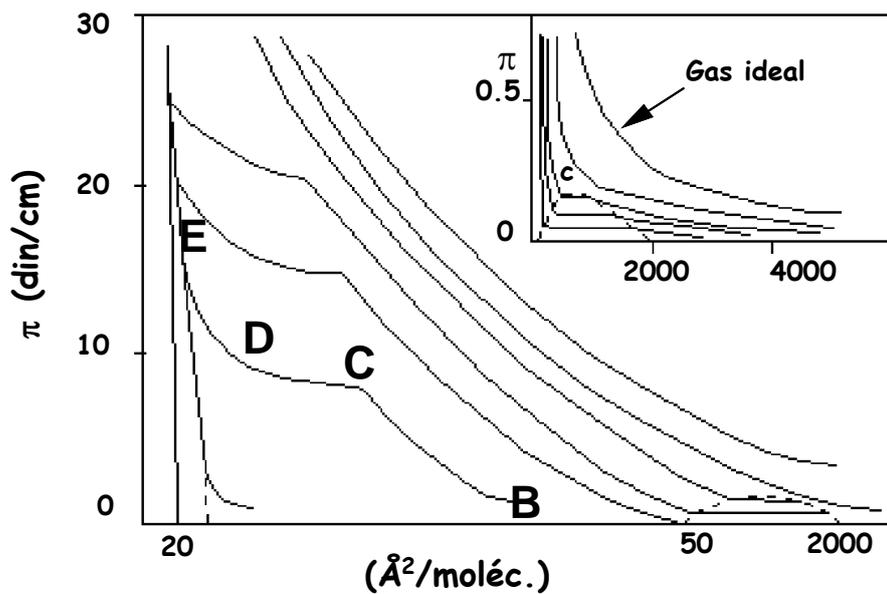
Mediante una balanza es posible determinar la fuerza necesaria para evitar el desplazamiento del flotador. Determinando la fuerza que actúa sobre el flotador podemos conocer como cambia la tensión superficial a través de la diferencia con la del líquido puro. La presión superficial se suele determinar en función de la concentración superficial del tensioactivo, que puede estimarse simplemente como

$\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A} \cong \frac{n_i}{A}$ (podemos suponer que todas las moléculas de tensioactivo se depositan en la interfase). Las representaciones de la presión superficial no suelen hacerse frente a la concentración sino frente al área por molécula, A_s , que es :

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

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.

Moviendo la barrera ajustable podemos cambiar el área y por tanto la concentración superficial. Así es posible obtener parejas de valores (π, A_s) . 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 (ecuación 56) es:

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

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 59 nos queda:

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

que se puede escribir como:

$$\pi = \frac{n_2}{A} RT \quad \text{ó} \quad \pi A = n_2 RT$$

Dividiendo ambos lados de la expresión por el número de Avogadro y reordenando:

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

Esta es la ecuación de estado de la monocapa que nos describe la capa adsorbida como si fuera un gas ideal con dos dimensiones. Es una ecuación formalmente equivalente a la del gas ideal en tres dimensiones, pero sustituyendo volúmenes por áreas y presiones por presión superficial. Las moléculas de tensioactivo en la interfase están alejadas unas de otras, ya que la concentración es baja, por lo que no existe interacción entre ellas (comportamiento ideal).

A medida que descende la temperatura y/o el área por molécula aparecen interacciones entre las moléculas adsorbidas y es necesario incorporar correcciones a la ecuación de estado. La ecuación (63) ya no sería válida y deberíamos incorporar desviaciones de la idealidad. Esto puede hacerse siguiendo la analogía con los gases usando ecuaciones del tipo de gas real:

i) Ecuación de Van der Waals:

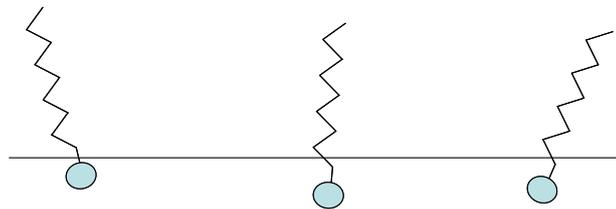
$$\left(\pi + \frac{a}{A_S^2}\right)(A_S - b) = k_B T \quad (64)$$

ii) Ecuación del virial:

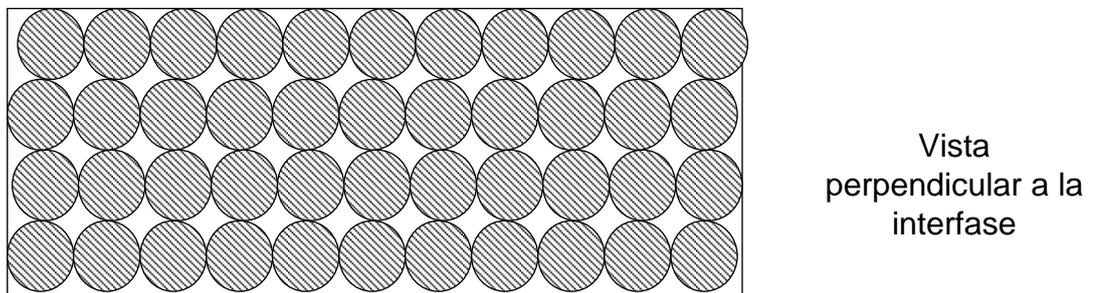
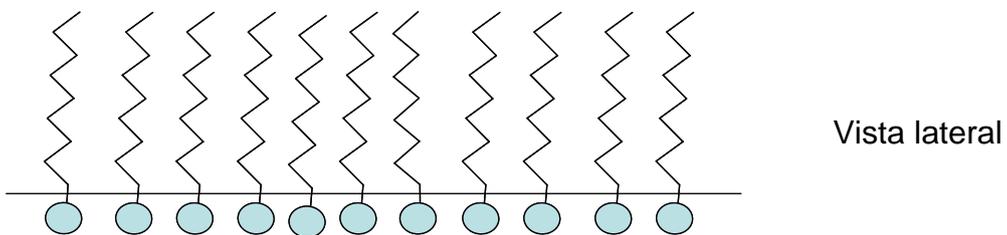
$$\pi A_S = k_B T \left(1 + \frac{B}{A_S} + \frac{C}{A_S^2} + \dots\right) \quad (65)$$

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.



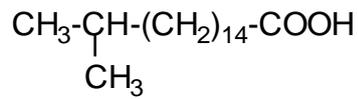
ii) tramo DE: corresponde a presiones altas y área por molécula pequeña. Las moléculas del soluto están muy próximas, como en un líquido, y hay una gran resistencia a la compresión (aumento pequeño de A_S implica gran aumento de π).



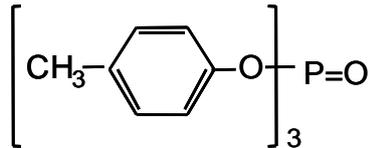
Las moléculas están perfectamente orientadas y empaquetadas. Extrapolando la isoterma a $\pi=0$ se obtiene una estimación del área ocupada por cada molécula sobre la interfase (ver la segunda parte de la figura anterior), es decir, su sección transversal. Por ejemplo:

1) acético esteárico $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$, $A_0= 20,5 \text{ \AA}^2$;

2) ácido isoesteárico, $A_0= 32 \text{ \AA}^2$



3) fosfato triparacresilo, $A_0= 95 \text{ \AA}^2$



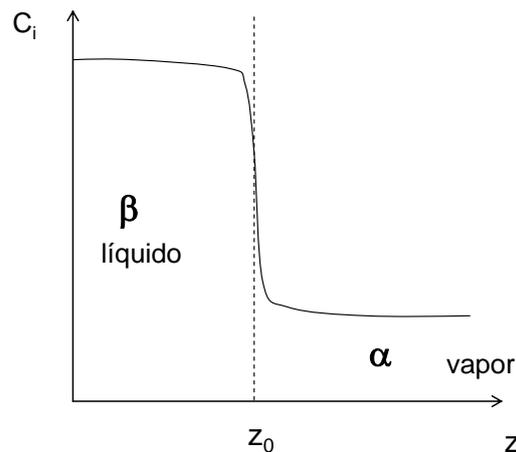
(la diferencia de área refleja el espacio ocupado por las cadenas hidrocarbonadas, que impiden un mayor empaquetamiento)

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

Anexo: Posición de la superficie divisoria de Gibbs e interpretación de la concentración superficial de exceso relativa

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



De acuerdo con lo dicho en el tema (ecuación 47) podemos elegir la posición de la superficie divisoria (z_0) de forma que la concentración superficial de exceso del disolvente sea cero. Despejando de esta ecuación y teniendo en cuenta que Ab es el volumen (V) del sistema:

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

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

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

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

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

Y sustituyendo (A1) en (A3):

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

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

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

Que coincide con la ecuación (49) del tema.

Consideremos ahora el sistema real, formado por las dos fases (α y β) 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:

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

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

$$\begin{aligned} V &\cong V_r^\alpha + V_r^\beta \\ n_2 &= C_2^\alpha (V - V_r^\beta) + C_2^\beta V_r^\beta + n_{2,r}^S \\ n_2 - C_2^\alpha V &= V_r^\beta (C_2^\beta - C_2^\alpha) + n_{2,r}^S \end{aligned} \quad (A7)$$

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

$$n_1 - C_1^\alpha V = V_r^\beta (C_1^\beta - C_1^\alpha) + n_{1,r}^S \quad (A8)$$

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

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

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

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

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

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

Y operando y simplificando esta expresión:

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

Interpretación:

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

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