

Capítulo

12

**Fenómenos de
superficie**

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

12.10 Solución: Un recipiente esférico de 1 litro de capacidad supone un radio de $\frac{4}{3}\pi r^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$, por tanto

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} 10^{-3} \text{ m}^3} = \sqrt[3]{2.3873 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3} = 0.062035049 \text{ m}$$

La relación superficie/volumen viene dada por

$$\frac{\text{Superficie}}{\text{Volumen}} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{3}{0.062035049 \text{ m}} = 48.359 \text{ m}^{-1}$$

Si se considera una profundidad de 10 \AA para calificar el contenido como superficial, la fracción de volumen superficial viene dado por

$$\begin{aligned} \text{fracción superficial} &= \frac{\frac{4}{3}\pi(r^3 - (r - 10^{-9})^3)}{\frac{4}{3}\pi r^3} = 1 - \frac{(r - 10^{-9})^3}{r^3} \\ &= 1 - \frac{2.38732402 \cdot 10^{-4}}{2.387324136 \cdot 10^{-4}} = 4.859 \cdot 10^{-8} \end{aligned}$$

En cambio si pulverizamos el contenido del recipiente a través de gotas de 10 \AA el volumen de cada gota es $V_{\text{gota}} = \frac{4}{3}\pi(10 \cdot 10^{-10})^3 = 4.1887 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$ y el número de gotas que se generan es

$$\text{número de gotas} = \frac{10^{-3} \text{ m}^3}{4.1887 \cdot 10^{-27} \frac{\text{m}^3}{\text{gota}}} = 2.3873 \cdot 10^{23}$$

La superficie de una gota será

$$\text{Superficie de una gota} = 4\pi(10^{-9})^2 = 1.25663706 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$$

y, por tanto, la superficie total de las gotas será

$$\text{superficie total} = 2.3873 \cdot 10^{23} \cdot 1.25663706 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 = 3.76873.05 \text{ m}^2$$

de forma que la relación entre superficie y volumen ahora es

$$\frac{\text{superficie}}{\text{volumen}} = 3.7698 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$$

Si el radio de las gotas es 10 \AA todo el volumen de la gota forma parte de la extensión que atribuimos a la clasificación de superficial y la fracción sería del 100 %. Si suponemos que el radio de las gotas es 100 \AA la fracción de volumen superficial que tendríamos es

$$\text{fracción superficial} = 1 - \frac{90^3}{100^3} = 0.271$$

es decir, $\approx 27 \%$ del contenido se puede considerar superficial.

12.11 Solución: La definición de tensión superficial a partir del trabajo efectuado para modificar la superficie, $dW = \sigma dA$, implica que al desplazarse una parte del bastidor, el área puede expresarse como $dA = l dx$, siendo la longitud del lado del bastidor desplazado y dx el desplazamiento conseguido. De esta forma $dW = \sigma l dx$. Pero por otro lado el trabajo viene dado por $dW = F dx$, con lo que, identificando los segundos miembros de las dos ecuaciones, tenemos $\sigma = \frac{F}{l}$.

12.12 Solución: El trabajo realizado al disminuir la superficie cuando se contrae el radio en dr , suponiendo una superficie esférica, viene dado por σdA y $dA = d(4\pi r^2) = 8\pi r dr$, con lo que $\sigma dA =$

$\sigma 8\pi r dr$. El trabajo de compresión debido al cambio de volumen es

$$PdV = P d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = P 4\pi r^2 dr$$

estando P referida al valor exterior, es decir, $P \rightarrow P^{\text{fase 1}} - P^{\text{fase 2}}$, siendo 1 la fase dentro de la superficie y 2 en la superficie exterior. Igualando ambos trabajos

$$\Delta P \cdot 4\pi r^2 dr = \sigma \cdot 8\pi r dr$$

de donde simplificando, tenemos $\Delta P = \frac{2\sigma}{r}$. Por tanto vemos que como $\sigma > 0$ y $r > 0$, por tanto $\Delta P > 0$, con lo que la presión en la fase 1 (interior de la gota) es superior a la presión en la fase 2 (fuera de la gota). Por último, al figurar r en el denominador cuanto mayor sea el radio menor es la diferencia de presión y viceversa.

- 12.13 Solución:** Como $d\mu_{\text{líquido}} = V_{\text{líquido}}dP$ y $d\mu_{\text{gas}} = RTd\ln P$ el equilibrio entre el líquido y el vapor exige la igualdad de ambas, por tanto $RTd\ln P = V_{\text{líquido}}dP$. Si la variación de presión no es grande, suponemos que $V_{\text{líquido}}$ es constante, de forma que integrando tenemos

$$RT \ln \left(\frac{P_{\text{gas}}}{P_{\text{vapor}}} \right) = V_{\text{líquido}}(P_{\text{líquido}} - P_{\text{gas}}) = \frac{2\sigma V_{\text{líquido}}}{r}$$

donde hemos hecho uso de la ley de Young-Laplace.

- 12.14 Solución:** De acuerdo con la ley de Young-Laplace $\Delta P = \frac{2\sigma}{r}$, con lo que tenemos

$$\begin{aligned} \Delta P &= \frac{2 \cdot 72.75 \text{ dina cm}^{-1}}{r} = \frac{2 \cdot 72.75 \cdot 10^{-5} 10^2 \frac{\text{N}}{\text{m}}}{r} = \frac{145.5 \cdot 10^{-3}}{101325 \cdot r(\text{m})} \text{ atm} \\ &= \frac{1.4359 \cdot 10^{-6}}{r(\text{m})} \text{ atm} \end{aligned}$$

de forma que

$$\Delta P_{r=1 \text{ mm}} = 1.4359 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$$

$$\Delta P_{r=1 \mu\text{m}} = 1.4359 \text{ atm}$$

$$\Delta P_{r=1 \text{ nm}} = 1.4359 \cdot 10^3 \text{ atm}$$

- 12.15 Solución:** Suponemos que el tubo está sumergido en un líquido y comenzamos a soplar ejerciendo una presión sobre la parte superior del líquido que llena el tubo. Al principio la burbuja que se puede formar en el extremo sumergido del tubo tiene un radio enorme, puesto que inicialmente es prácticamente plano. Conforme se va formando la burbuja el radio va disminuyendo hasta que alcanza el mínimo valor posible que es cuando el radio coincide con el del tubo y se ha formado una semiesfera con diámetro igual a la anchura del tubo. Si continuamos aumentando la presión sobre la columna de líquido del tubo que hará aumentar el tamaño de la burbuja, provocará el desprendimiento de la misma del extremo sumergido del tubo. La presión máxima alcanzable por la burbuja viene dado por la relación $\Delta P = \frac{2\sigma}{r}$, donde ΔP es la diferencia de presión entre el interior y el exterior y r es el radio mínimo alcanzable, con lo que

$$\Delta P = \frac{2 \cdot 90 \text{ dina cm}^{-3}}{2 \cdot 10^{-1} \text{ cm}} = 900 \text{ dina cm}^{-2} \cdot 10^{-5} \text{ N dina}^{-1} \cdot 10^4 \frac{1}{\text{m}^2 \text{ cm}^{-2}} = 90 \text{ Pa}$$

La presión que soporta la burbuja viene dada por la anterior más la presión hidrostática corres-

pondiente a la columna de líquido que soporta

$$\begin{aligned}\rho g h &= 1.112 \text{ g cm}^{-3} \cdot 981 \text{ cm s}^{-2} \cdot 8 \text{ cm} \\ &= 8726.976 \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2} \cdot 10^{-3} \text{ kg g}^{-1} \cdot 10^2 \text{ cm m}^{-1} = 872.69 \text{ Pa}\end{aligned}$$

Finalmente la presión aplicada viene dada por

$$P = \Delta P + \rho g h = 90 \text{ Pa} + 872.69 \text{ Pa} = 962.69 \text{ Pa}$$

12.16 Solución: Haciendo uso de la ecuación de Kelvin

$$RT \ln \left(\frac{P_{\text{gas}}}{P_{\text{vapor}}} \right) = \frac{2\sigma V_{\text{líquido}}}{r}$$

como el volumen molar en disolución es

$$\frac{10^{-3} \text{ m}^3}{55.55 \text{ mol}} = 1.8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

tenemos

$$\begin{aligned}\ln \left(\frac{P_{\text{gas}}}{P_{\text{vapor}}} \right) &= \frac{2\sigma V_{\text{líquido}}}{RT r} = \frac{2 \cdot 72.75 \text{ dina cm}^{-1} 10^{-5} \text{ N dina}^{-1} 10^2 \frac{\text{cm}}{\text{m}} \cdot 1.8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} \cdot \frac{1}{r (\text{m})} \\ &= 10.57 \frac{1}{r (\text{\AA})}\end{aligned}$$

de modo que

$$\begin{aligned}\ln \left(\frac{P_{\text{gas}}}{P_{\text{vapor}}} \right)_{r=1 \text{ mm}} &= 10.57 \frac{1}{10^7} \rightarrow \frac{P_{\text{gas}}}{P_{\text{vapor}}} = 1.0000001 \\ \ln \left(\frac{P_{\text{gas}}}{P_{\text{vapor}}} \right)_{r=1 \text{ }\mu\text{m}} &= 10.57 \frac{1}{10^4} \rightarrow \frac{P_{\text{gas}}}{P_{\text{vapor}}} = 1.001057 \\ \ln \left(\frac{P_{\text{gas}}}{P_{\text{vapor}}} \right)_{r=1 \text{ nm}} &= 10.57 \frac{1}{10} \rightarrow \frac{P_{\text{gas}}}{P_{\text{vapor}}} = 2.8777248 \\ \ln \left(\frac{P_{\text{gas}}}{P_{\text{vapor}}} \right)_{r=1 \text{ pm}} &= 10.57 \frac{1}{10^0} \rightarrow \frac{P_{\text{gas}}}{P_{\text{vapor}}} = 38948.67\end{aligned}$$

12.17 Solución: La ecuación de Kelvin establece que

$$RT \ln \left(\frac{P_{\text{gas}}}{P_{\text{vapor}}} \right) = \frac{2\sigma V_{\text{líquido}}}{r}$$

con lo que tenemos

$$\begin{aligned}8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} 298.15 \text{ K} \ln \left(\frac{P_{\text{gas}}}{23.76} \right) &= \frac{2 \cdot 72.75 \cdot 10^{-3} \frac{\text{N}}{\text{m}} \cdot 18.018 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}}{r} \\ &= \frac{2.6216 \cdot 10^{-5}}{r}\end{aligned}$$

y

$$\ln \left(\frac{P_{\text{gas}}}{23.76} \right) = \frac{1.05751 \cdot 10^{-8}}{r}$$

de forma que

$$P_{\text{gas}}(r = 2 \text{ }\mu\text{m}) = 23.88 \text{ mm de Hg}$$

y

$$P_{\text{gas}}(r = 1 \text{ nm}) = 4693.89 \text{ mm de Hg}$$

que equivalen, respectivamente, a $3.14210 \cdot 10^{-2}$ atm y 6.17 atm.

12.18 Solución: Debido a que la presión de vapor en una superficie convexa es superior a la presión en una superficie plana, el líquido de la gota se vaporizará para disminuir la presión y equilibrarse. Al aumentar la presión de vapor se depositará en la superficie plana, con objeto de restablecer el equilibrio. Cuando se evapora líquido de la gota, disminuye su radio, con lo que aumenta su presión de vapor con lo que refuerza el proceso y vuelve a depositarse sobre la superficie plana y retroalimentando el proceso hasta que finalmente desaparece todo el contenido de la gota y se incorpora a la superficie líquida plana.

12.19 Solución: La ley de Young-Laplace establece que $\Delta P = \frac{2\sigma}{r}$, siendo r el radio de la superficie convexa. Podemos escribir $R = r \cos \theta$. Visto desde la fase gas, la superficie es convexa, de forma que la presión en esta fase es mayor que en la fase líquida, con lo que el resultado final es que el líquido asciende por el capilar hasta alcanzar una altura que equilibre las presiones, de forma que podemos escribir $\Delta P = \frac{2\sigma}{r} = \frac{2\sigma \cos \theta}{R} = (\rho - \rho_0)gh$, de donde podemos obtener la altura que alcanzará sobre la superficie libre del líquido $h = \frac{2\sigma \cos \theta}{g R (\rho - \rho_0)}$, siendo ρ la densidad del líquido y ρ_0 la densidad del gas, de forma que la diferencia $\rho gh - \rho_0 gh$ representa la diferencia de presión entre la ejercida por el gas y la ejercida por el líquido, responsable del ascenso capilar. Se puede simplificar suponiendo que la densidad del gas es muy pequeña y que el ángulo de contacto se puede considerar de 0° que supondría el máximo mojado posible, ya que $\cos \theta \approx 1$, con lo que la expresión final es $h = \frac{2\sigma}{\rho g R}$.

12.20 Solución: La altura que alcanza el líquido en el tubo capilar viene dada por $h = \frac{2\sigma}{\rho g R}$, por tanto,

$$h_{\text{agua}} = \frac{2 \cdot 72.75 \text{ dina cm}^{-1} 10^{-5} \text{ N dina}^{-1} 10^2 \frac{\text{cm}}{\text{m}}}{0.9981 \text{ g cm}^{-3} \cdot 10^{-3} \text{ kg g}^{-1} 10^6 \frac{\text{cm}^3}{\text{m}^3} \cdot 981.4 \text{ cm s}^{-2} 10^{-2} \frac{\text{m}}{\text{cm}} \cdot 1 \text{ mm} \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{mm}}}$$

$$= 0.014852 \text{ m}$$

y del mismo modo

$$h_{\text{Hg}} = \frac{2 \cdot 435.5 \text{ dina cm}^{-1} 10^{-5} \text{ N dina}^{-1} 10^2 \frac{\text{cm}}{\text{m}}}{13.600 \text{ g cm}^{-3} \cdot 10^{-3} \text{ kg g}^{-1} 10^6 \frac{\text{cm}^3}{\text{m}^3} \cdot 981.4 \text{ cm s}^{-2} 10^{-2} \frac{\text{m}}{\text{cm}} \cdot 1 \text{ mm} \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{mm}}}$$

$$= 0.006526 \text{ m}$$

En el caso del capilar de $1 \mu\text{m}$ tenemos $h_{\text{agua}} = 14.852 \text{ m}$ y $h_{\text{Hg}} = 6.526 \text{ m}$.

12.21 Solución: En la Tabla 12.6 se incluye la denominación de los diferentes tipos de dispersión formulados.

Tabla 12.6 Tipos de dispersión.

		Fase dispersa		
		G	L	S
Fase dispersante	G	...	Niebla	Humo
	L	Espuma	Emulsión	Suspensión

12.22 Solución: A partir de la ecuación de Gibbs-Duhem

$$S_{\text{superficie}}dT - V_{\text{superficie}}dp + A_{\text{superficie}}d\sigma + \sum n_i^{\text{superficie}}d\mu_i = 0$$

a T y P constante tenemos

$$A_{\text{superficie}}d\sigma + \sum n_i^{\text{superficie}}d\mu_i = 0$$

por tanto

$$-A_{\text{superficie}}d\sigma = n_1^{\text{superficie}}d\mu_1 + n_2^{\text{superficie}}d\mu_2$$

Si introducimos el concepto de concentración que corresponde a la diferencia de moles entre la zona superficial y los que corresponderían al mismo volumen si las fases líquida y gaseosa se extendieran hasta un plano imaginario que llamaríamos superficial, es decir $n_i^\sigma = n_i^{\text{superficie}} - n_i^{\text{líquido}}$, tal como si no existiese la zona superficial, por tanto. De es forma sustituyendo $n_i^{\text{superficie}} = n_i^\sigma + n_i^{\text{líquido}}$ en la ecuación de Gibbs-Duhem, tenemos

$$\begin{aligned} -A_{\text{superficie}}d\sigma &= n_1^{\text{superficie}}d\mu_1 + n_2^{\text{superficie}}d\mu_2 \\ &= (n_1^\sigma + n_1^{\text{líquido}}) \cdot d\mu_1 + (n_2^\sigma + n_2^{\text{líquido}})d\mu_2 \\ &= n_1^\sigma d\mu_1 + n_2^\sigma d\mu_2 + \underbrace{(n_1^{\text{líquido}} \cdot d\mu_1 + n_2^{\text{líquido}})d\mu_2}_{=0} = n_1^\sigma d\mu_1 + n_2^\sigma d\mu_2 \end{aligned}$$

Así que finalmente $-d\sigma = \Gamma_1^\sigma d\mu_1 + \Gamma_2^\sigma d\mu_2$, que es la ecuación de Gibbs-Duhem.

12.23 Solución: A partir de la ecuación de Gibbs-Duhem tenemos

$$-d\sigma = \Gamma_1^\sigma d\mu_1 + \Gamma_2^\sigma d\mu_2 = \Gamma_2^\sigma d\mu_2$$

y como

$$d\mu_2 = RT d \ln a_2^{\text{líquido}}$$

con lo que

$$-\frac{d\sigma}{RT} = \Gamma_2^\sigma d \ln a_2^{\text{líquido}} = \Gamma_2^\sigma \frac{da_2^{\text{líquido}}}{a_2^{\text{líquido}}}$$

y

$$\Gamma_2^\sigma = -\frac{a_2^{\text{líquido}}}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial a_2^{\text{líquido}}} \right)_{T,P}$$

12.24 Solución: La ley de Gibbs establece que $\Gamma_2^\sigma = -\frac{a_2^{\text{líquido}}}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial a_2^{\text{líquido}}} \right)_{T,P}$, por tanto el signo de Γ_2^σ depende del signo de la derivada $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial a_2^{\text{líquido}}} \right)_{T,P}$. Para que haya concentración en exceso positiva, un aumento de la concentración tiene que hacer disminuir la tensión superficial. Ocurrirá lo contrario en caso de que la concentración en exceso sea negativa, es decir, un aumento de concentración supondrá una emigración desde la superficie. Si la derivada es muy grande quiere decir que un pequeño aumento de la concentración hace variar mucho la tensión superficial con respecto al disolvente puro y la adsorción es grande. Se denominan tensoactivas a estas sustancias. En cambio si la derivada es pequeña la acción es muy pequeña y a las sustancias se les denomina inactivas.

12.25 Solución: La ecuación de Gibbs establece que

$$\Gamma_2^\sigma = -\frac{a_2^{\text{líquido}}}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial a_2^{\text{líquido}}} \right)_{T,P}$$

Si definimos presión superficial como $\pi = \sigma^0 - \sigma$, siendo σ^0 la tensión superficial del sustrato puro y suponemos la disolución ideal, tenemos

$$\Gamma_2^\sigma = -\frac{[\text{soluto}]_2^{\text{líquido}}}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial [\text{soluto}]_2^{\text{líquido}}} \right)_{T,P}$$

Como $d\pi = -d\sigma$, tenemos

$$\Gamma_2^\sigma = \frac{[\text{soluto}]_2^{\text{líquido}}}{RT} \left(\frac{\partial \pi}{\partial [\text{soluto}]_2^{\text{líquido}}} \right)_{T,P}$$

La presión superficial es proporcional a la concentración, de modo que

$$\pi = k \cdot [\text{soluto}]_2^{\text{líquido}}$$

con lo que

$$\Gamma_2^\sigma = \frac{[\text{soluto}]_2^{\text{líquido}}}{RT} \left(\frac{k \partial [\text{soluto}]_2^{\text{líquido}}}{\partial [\text{soluto}]_2^{\text{líquido}}} \right)_{T,P} = \frac{k \cdot [\text{soluto}]_2^{\text{líquido}}}{RT} = \frac{\pi}{RT}$$

y por tanto $\pi = \Gamma_2^\sigma \cdot RT$, es decir, $\pi \frac{1}{\Gamma_2^\sigma} = RT$ o $\pi A_2^{\text{superficial}} = RT$, siendo $A_2^{\text{superficial}}$ el área superficial por mol.

12.26 Solución: Se trata de un solo componente, de forma que como la ley de Gibbs establece que

$$\Gamma_2^\sigma = -\frac{a_2^{\text{líquido}}}{RT} \left(\frac{d\sigma}{da_2^{\text{líquido}}} \right)_{T,P}$$

si suponemos que la disolución es ideal tenemos

$$\Gamma_2^\sigma = -\frac{[\text{soluto}]_2^{\text{líquido}}}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d[\text{soluto}]_2^{\text{líquido}}} \right)_{T,P}$$

Si definimos la presión superficial como $\pi = \sigma^0 - \sigma$ tenemos $\pi = k[\text{AH}]^2$, con lo que

$$\frac{d\pi}{d[\text{AH}]} = 2k[\text{AH}]$$

y

$$\Gamma_2^\sigma = -\frac{2k[\text{AH}]^2}{RT} = \frac{2\pi}{RT}$$

con lo que $\pi A_2^{\text{superficial}} = \frac{1}{2}RT$.

12.27 Solución: La ecuación de Gibbs permite escribir $\frac{d\pi}{d[\text{AH}]} = 2k[\text{AH}]$ y $\Gamma_2^\sigma = -\frac{2k[\text{AH}]^2}{RT}$, con lo que la concentración que participa en la descripción de la concentración superficial en exceso es $[\text{AH}]^2$. Para un ácido que se disocia, según la ecuación $[\text{AH}] \rightleftharpoons [\text{A}]^- + [\text{H}]$, la constante de equilibrio viene dada por $K = \frac{[\text{A}][\text{H}]}{[\text{AH}]}$, con lo que $[\text{AH}] = \frac{[\text{A}][\text{H}]}{K}$. De esta forma la concentración de ácido no disociado $[\text{AH}]$ es proporcional a $[\text{A}][\text{H}]$, lo que justificaría que interviniera el cuadrado de la concentración en lugar de que la relación sea lineal. En suma esto indicaría que el componente adsorbido de forma preferente es la especie ácido no disociada.

12.28 Solución: El trabajo de cohesión por unidad de área viene dado por

$$\text{Trabajo de cohesión} = W_{\text{líquido-líquido}} = 2\sigma_{\text{gas-líquido}}$$

El trabajo por unidad de área que habrá que proporcionar para disminuir la superficie de contacto entre las fases líquida y sólida viene dado por la diferencia entre los trabajos por unidad de área de aumento de la superficie entre las fases gas-líquida y gas-sólida y el trabajo por unidad de área liberado por la disminución de la interfase líquido-sólido, es decir,

$$\text{Trabajo de adhesión} = W_{\text{líquido-sólido}} = \sigma_{\text{gas-sólido}} + \sigma_{\text{gas-líquido}} - \sigma_{\text{líquido-sólido}}$$

12.29 Solución: Si proyectamos las tensiones superficiales sobre un eje imaginario que contenga a la superficie sólida de contacto, podemos escribir

$$\sigma_{\text{gas-líquido}} = \sigma_{\text{líquido-sólido}} + \sigma_{\text{gas-líquido}} \cos \theta$$

de donde deducimos que

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{gas-líquido}} - \sigma_{\text{líquido-sólido}}}{\sigma_{\text{gas-líquido}}}$$

Deducimos el trabajo de cohesión suponiendo un tubo abierto por ambos lados, por tanto, con dos interfases gas-líquido, y de esta forma el trabajo viene dado por

$$W_{\text{líquido-líquido}} = 2\sigma_{\text{gas-líquido}}$$

Como en la interfase G-L-S se cumple que

$$\text{Trabajo de adhesión} = W_{\text{líquido-sólido}} = \sigma_{\text{gas-sólido}} + \sigma_{\text{gas-líquido}} - \sigma_{\text{líquido-sólido}}$$

y

$$\sigma_{\text{gas-líquido}} - \sigma_{\text{líquido-sólido}} + \sigma_{\text{gas-líquido}} \cos \theta$$

tenemos

$$\text{Trabajo de adhesión} = W_{\text{líquido-sólido}} = \sigma_{\text{gas-líquido}} (1 + \cos \theta)$$

con lo que

$$W_{\text{líquido-sólido}} = \frac{W_{\text{líquido-líquido}}}{2} (1 + \cos \theta)$$

De modo que para los líquidos que mojan $0 < \cos \theta < 1$ ($\theta < 90^\circ$), se cumplen las desigualdades

$$\frac{W_{\text{líquido-líquido}}}{2} < W_{\text{líquido-sólido}} < W_{\text{líquido-líquido}}$$

mientras que para los líquidos que no mojan $\cos \theta < 0$ ($\theta > 90^\circ$) se cumple que

$$W_{\text{líquido-sólido}} = W_{\text{líquido-líquido}} \frac{1 + \cos \theta}{2}$$

12.30 Solución: Para que un líquido moje completamente a un sólido debe cumplirse que

$$W_{\text{líquido-sólido}} > W_{\text{líquido-líquido}}$$

es decir, que un líquido mojaría a un sólido cuando el ángulo de contacto cumpliera la condición $\cos \theta > 1$, lo cual es imposible. Pero en el límite $\cos \theta = 1$ el líquido adopta la disposición que corresponde a un esparcimiento por la superficie, que corresponde de forma equivalente a que el trabajo de cohesión por unidad de área sea menor que el de adhesión.

12.31 Solución: Para que la partícula se mantenga en equilibrio, deben equilibrarse las fuerzas que actúan sobre

la partícula y también una proyección sobre un eje que contenga a la superficie, es decir,

$$\sigma_{\text{gas-sólido}} = \sigma_{\text{líquido-sólido}} + \sigma_{\text{gas-líquido}} \cos \theta$$

En la Figura 12.1 se muestra el esquema de una interfase gas-líquido-sólido, correspondiente a una partícula en equilibrio. El líquido se extenderá sobre toda la superficie cuando $\cos \theta \geq 1$, es decir,

$$\frac{\sigma_{\text{gas-sólido}} - \sigma_{\text{líquido-sólido}}}{\sigma_{\text{gas-líquido}}} \geq 1$$

(no siendo posible que se cumpla la desigualdad, en el límite 1 se iniciará el proceso) con lo que habrá en este momento imposibilidad de que permanezca en la interfase gas-líquido y en estas condiciones pasará a estar en el interior del líquido, con lo que, como la densidad de la partícula es superior a la del líquido, comenzará a caer hasta depositarse en el fondo.

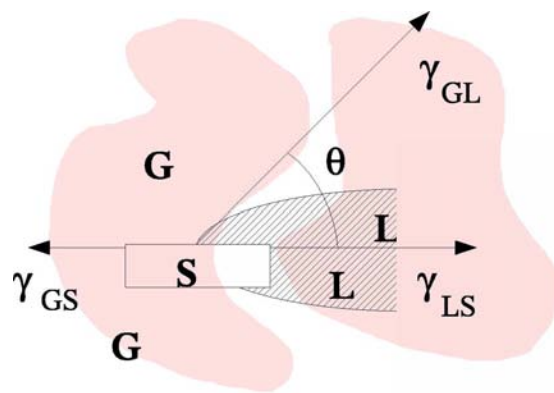


Figura 12.1 Flotación de una partícula más pesada que un líquido.

12.32 Solución: Para aplicar las propiedades superficiales precisamos pulverizarlos para disgregarlos y disponer de partículas pequeñas a las que aplicarles el razonamiento. Se trata de que las partículas del sólido mojable vayan a parar al fondo del recipiente que contiene al líquido, mientras que las no mojables permanezcan o se incorporen a la interfase gas-líquido. Para ello podemos introducir gas, por ejemplo haciendo burbujear aire en el interior del recipiente que contiene el líquido, de forma que las burbujas arrastrarán las partículas no mojables que irán ascendiendo hasta la superficie, donde se podrán recoger para separarlas. Esta es la técnica que se emplea para el enriquecimiento de minerales por flotación.

12.33 Solución: En la Figura 12.2 se muestra el esquema de una interfase líquido-líquido-sólido. En situación de equilibrio se cumplirá

$$\sigma_{\text{líquido}'-sólido} = \sigma_{\text{líquido-sólido}} + \sigma_{\text{líquido-líquido}'} \cos \theta$$

donde θ es el ángulo de contacto correspondiente al líquido con el sólido. Siempre y cuando se cumpla que

$$\frac{\sigma_{\text{líquido}'-sólido} - \sigma_{\text{líquido-sólido}}}{\sigma_{\text{líquido-líquido}'}} \geq 1$$

el líquido será quien moje al sólido y corresponderá a aquel que menos tensión superficial líquido-sólido tenga. Así el detergente tendrá que tener una tensión superficial inferior a la

grasa que mancha el tejido. Al cumplirse la condición establecida anteriormente uno de los líquidos tiende a recubrir a la partícula y se sumergirá en él.

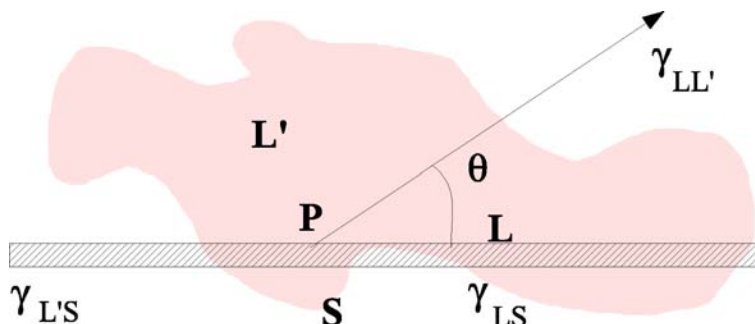


Figura 12.2 Flotación de una partícula más pesada que un líquido.

12.34 Solución: Se trata de una interfase líquido-líquido-gas. La condición de equilibrio en términos de las proyecciones sobre un eje imaginario que contenga a la superficie establece que

$$\sigma_{\text{gas-líquido}_2} = \sigma_{\text{líquido}_1\text{-líquido}_2} + \sigma_{\text{gas-líquido}_1} \cos \theta$$

La disminución de la interfase entre los líquidos supone que aumentarán en igual cantidad las interfases gas con los dos líquidos, gas-líquido₁ y gas-líquido₂

$$W_{\text{líquido}_1\text{-líquido}_2} = \sigma_{\text{gas-líquido}_1} + \sigma_{\text{gas-líquido}_2} - \sigma_{\text{líquido}_1\text{-líquido}_2}$$

y haciendo uso de la relación entre las tensiones superficiales anteriormente planteadas, tenemos

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{gas-líquido}_2} - \sigma_{\text{líquido}_1\text{-líquido}_2}}{\sigma_{\text{gas-líquido}_1}}$$

y por tanto

$$W_{\text{líquido}_1\text{-líquido}_2} = \sigma_{\text{gas-líquido}_1} \cdot \cos \theta + \sigma_{\text{gas-líquido}_1} = \sigma_{\text{gas-líquido}_1} (1 + \cos \theta)$$

Podemos relacionar el trabajo de cohesión (líquido-líquido) con el trabajo que se lleva a cabo en dos interfases gas-líquido creadas en un tubo que contiene un único líquido, $W_{\text{líquido}_1\text{-líquido}_1} = 2\sigma_{\text{gas-líquido}_1}$, con lo que

$$W_{\text{líquido}_1\text{-líquido}_2} = \frac{W_{\text{líquido}_1\text{-líquido}_1}}{2} (1 + \cos \theta)$$

cuyo valor límite se establece en el máximo del coseno

$$W_{\text{líquido}_1\text{-líquido}_2} > W_{\text{líquido}_1\text{-líquido}_1}$$

que es equivalente a

$$W_{\text{líquido}_1\text{-líquido}_2} = 2\sigma_{\text{gas-líquido}_1}$$

serán las condiciones que concretan el esparcimiento de un líquido sobre el otro. Así, las sustancias polares, tipo alcohol, ácido o amino, por ejemplo, satisfarán estas condiciones, mientras que las sustancias no polares no las cumplirán.

12.35 Solución: En primer lugar determinamos el exceso superficial de soluto, que es

$$3017 \cdot 10^{-5} - 3000 \cdot 10^{-5} = 0.017 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

con lo que

$$\Gamma_2 = \frac{0.017 \cdot 10^{-5}}{200} = 8.50 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2}$$

Como la ley de Gibbs establece que $\Gamma_2 = \frac{[\text{soluto}]}{RT} \frac{d\sigma}{d[\text{soluto}]}$, y la tensión superficial mantiene una relación lineal con la concentración, tenemos $\sigma = \sigma_0 - k[\text{soluto}]$, con lo que $\frac{d\sigma}{d[\text{soluto}]} = -k$ de donde

$$\Gamma_2 = -\frac{k[\text{soluto}]}{RT} = \frac{\sigma_0 - \sigma}{RT}$$

y

$$\begin{aligned} \sigma_0 - \sigma &= \frac{\Gamma_2}{RT} = 8.50 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2} \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \cdot 10^7 \frac{\text{dina cm}}{\text{J}} \text{ K}^{-1} \cdot 293.15 \text{ K} \\ &= 20.71 \text{ dina cm}^{-1} \end{aligned}$$

Como la tensión superficial del agua es $\sigma_0 = 72.75 \text{ dina cm}^{-1}$

$$\sigma = 72.75 - 20.71 = 52.032 \text{ dina cm}^{-1}$$

12.36 Solución: Si la relación de la tensión superficial con la concentración es lineal, significa que es válida la ley ideal

$$\begin{aligned} \pi &= \Gamma_2^s RT = 2.50 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \cdot 10^7 \frac{\text{dina cm}}{\text{J}} \text{ K}^{-1} \cdot 293.15 \text{ K} \\ &= 6.09 \text{ dina cm}^{-1} \end{aligned}$$

Como la tensión superficial del agua es $72.75 \text{ dina cm}^{-1}$, finalmente

$$\sigma = 72.75 - 6.09 = 66.66 \text{ dina cm}^{-1}$$

12.37 Solución: Tras efectuar la suma del segundo miembro tenemos

$$\frac{x}{x_m} = \frac{c \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left[1 + (c-1) \frac{P}{P_0}\right]}$$

donde operando tenemos

$$\frac{x}{x_m} = \frac{c P}{(P_0 - P) \left[P_0 + (c-1) \frac{P}{P_0}\right]}$$

con lo que reagrupando términos tenemos

$$\frac{\frac{P_0 + (c-1)P}{P_0}}{c x_m} = \frac{P}{(P_0 - P)x}$$

de donde, finalmente, obtenemos

$$\frac{1}{c x_m} + \frac{c-1}{c x_m} \frac{P}{P_0} = \frac{P}{x(P_0 - P)}$$

12.38 Solución: En la Figura 12.3 se muestran las gráficas $\frac{x}{x_m}$ frente a $\frac{P}{P_0}$ para diferentes valores de $c = \frac{\alpha}{\beta}$ donde se puede observar que en el punto indicado con una flecha está presente un punto de inflexión donde cambia la concavidad de la curva.

12.39 Solución: En la Figura 12.4 se muestran las gráficas $\frac{x}{x_m}$ frente a $\frac{P}{P_0}$ para los diferentes valores de $c = \frac{\alpha}{\beta}$ indicados y se indica con una flecha el punto de inflexión. Se observa que para valores pequeños

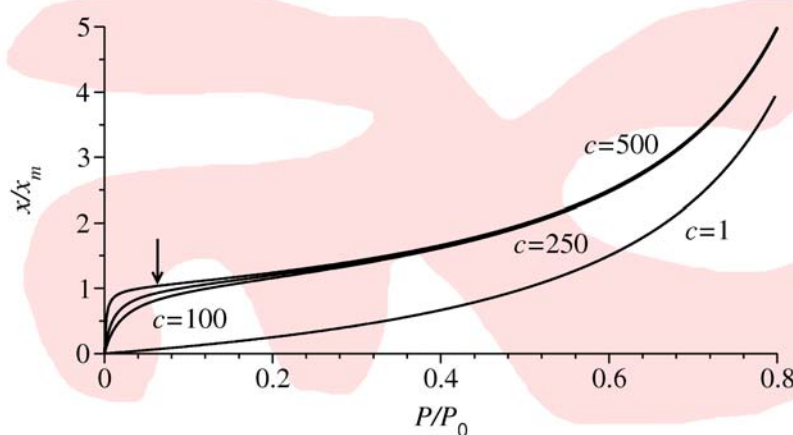


Figura 12.3 Curvas BET para diferentes valores del parámetro c .

de c no se evidencia el punto de inversión. A la vista de las expresiones analíticas de las coordenadas del punto de inflexión, observamos que debido a que $\frac{P}{P_0} > 0$ y solamente son aceptables valores reales y positivos, con lo que

$$\frac{(c-1)^{\frac{2}{3}} - 1}{(c-1) + (c-1)^{\frac{2}{3}}} > 0$$

para lo cual $(c-1)^{\frac{2}{3}} - 1 > 0$, es decir, $(c-1)^{\frac{2}{3}} > 1$, y $c-1 > 1$, con lo que finalmente $c > 2$. De forma que la representación gráfica nos evidencia que para los valores $c < 2$ no hay punto de inflexión, aunque se muestre claramente para valores más altos de c .

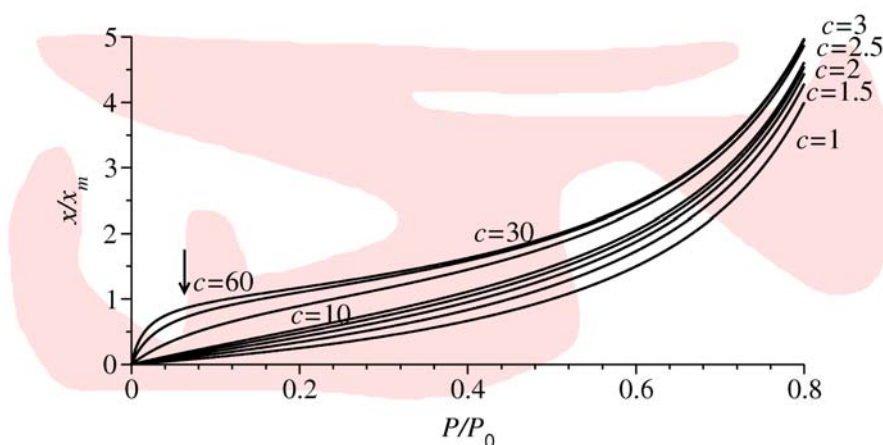


Figura 12.4 Curvas BET para diferentes valores del parámetro c .

12.40 Solución: En la Figura 12.5 se representa gráficamente la isoterma y efectuando una transformación de

la ecuación de la isoterma BET

$$\frac{x}{x_m} = \frac{c \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left[1 + (c-1) \frac{P}{P_0}\right]} = \frac{c \frac{P}{P_0}}{\left(\frac{P_0-P}{P_0}\right) \left[\frac{P_0+(c-1)P}{P_0}\right]} = \frac{cP}{(P_0-P) \left[\frac{P_0+(c-1)P}{P_0}\right]}$$

con lo que

$$\frac{\frac{P_0+(c-1)P}{P_0}}{cx_m} = \frac{P}{(P_0-P)x}$$

y, finalmente,

$$\frac{1}{cx_m} + \frac{c-1}{cx_m} \frac{P}{P_0} = \frac{p}{x(p_0-p)} = \frac{1}{x\left(\frac{P_0}{P}-1\right)}$$

por lo que construimos la Tabla 12.7 en la que incluimos los valores de $\frac{P}{P_0}$ y $\frac{1}{x\left(\frac{P_0}{P}-1\right)}$. En la Figura 12.6 se representa gráficamente $\frac{1}{x\left(\frac{P_0}{P}-1\right)}$ frente a P/P_0 donde se incluye el ajuste a una recta de donde podemos deducir que como la pendiente vale $\frac{c-1}{cx_m}$ y la ordenada en el origen $\frac{1}{cx_m}$, entonces la suma $\frac{c-1}{cx_m} + \frac{1}{cx_m} = \frac{1}{x_m}$, por tanto $0.014576 - 5.8596 \cdot 10^{-5} = 0.014517$ y de aquí $x_m = 68.88 \text{ cm}^3$.

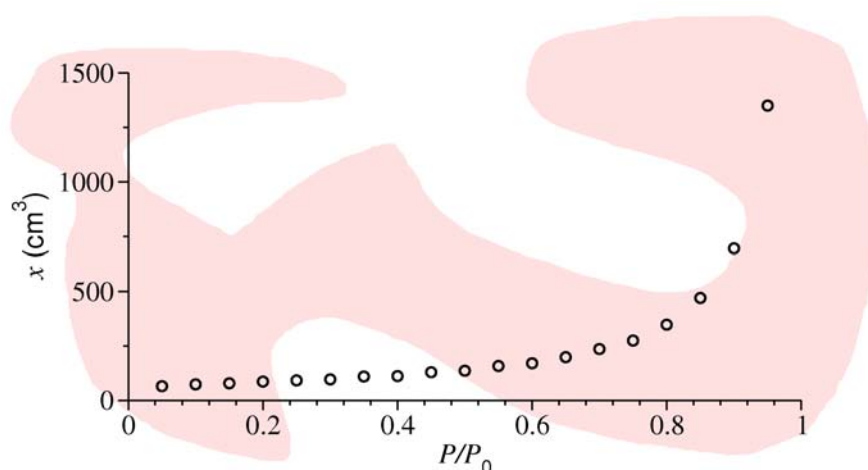


Figura 12.5 Isoterma BET para N₂ en gel de sílice a -196°C.

Tabla 12.7 Valores experimentales de $\frac{1}{x\left(\frac{P_0}{P}-1\right)}$ y P/P_0 .

P/P_0	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50
$\frac{1}{x\left(\frac{P_0}{P}-1\right)} (10^{-3} \text{ cm}^3)$	0.88	1.46	2.26	2.81	3.68	4.45	4.51	5.98	6.19	7.35
P/P_0	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90	0.95	
$\frac{1}{x\left(\frac{P_0}{P}-1\right)} (10^{-3} \text{ cm}^3)$	7.38	8.97	8.83	10.34	11.35	11.86	12.05	12.94	14.07	

12.41 Solución: Como la isoterma para n capas viene dada por

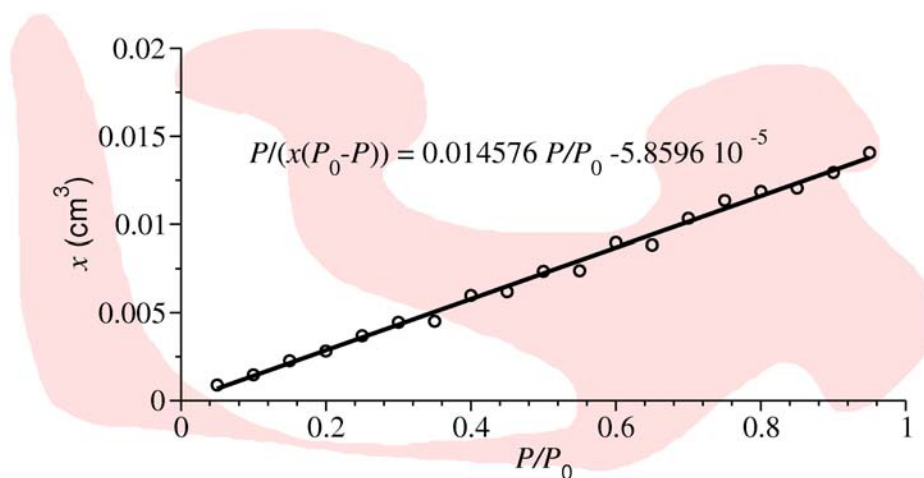


Figura 12.6 Gráfica de $\frac{1}{x(P_0-P)}$ frente P/P_0 .

$$\frac{x}{x_m} = \frac{c \left(\frac{P}{P_0} \right)}{1 - \left(\frac{P}{P_0} \right)} \left[\frac{1 - (n+1) \left(\frac{P}{P_0} \right)^n + n \left(\frac{P}{P_0} \right)^{n+1}}{1 + (c-1) \left(\frac{P}{P_0} \right) - c \left(\frac{P}{P_0} \right)^{n+1}} \right]$$

haciendo $n = 1$ tenemos

$$\begin{aligned} \frac{x}{x_m} &= \frac{c\beta}{1-\beta} \left[\frac{\beta^2 - 2\beta + 1}{c(-\beta^2 + \beta) - \beta + 1} \right] = \frac{c\beta}{1-\beta} \left[\frac{(\beta-1)^2}{c\beta(1-\beta) + (1-\beta)} \right] \\ &= \frac{c\beta}{1-\beta} \left[\frac{(\beta-1)^2}{(1-\beta)(1+c\beta)} \right] = \frac{c\beta}{1+c\beta} = \frac{c \frac{P}{P_0}}{1 + c \frac{P}{P_0}} \end{aligned}$$

Por tanto la ecuación de la isoterma es

$$\frac{x}{x_m} = \frac{c \frac{P}{P_0}}{1 + c \frac{P}{P_0}}$$

12.42 Solución: Como se trata de un gas, el volumen correspondiente a 1 mol viene dado por $\frac{RT}{P}$, con lo que $\frac{x_m}{\frac{RT}{P}} = \frac{x_m P}{RT}$ proporciona el número de moles que habrá que multiplicar por el número de Avogadro y por la superficie que corresponde a cada molécula para calcular la superficie

específica, puesto que x_m corresponderá al volumen por gramo de adsorbato. De modo que

$$\begin{aligned} \text{Superficie específica} &= \frac{1 \text{ atm } 101325 \text{ Pa atm}^{-1} \frac{x_m (\text{cm}^3) 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{cm}^3}}{0.5672 \text{ g}}}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 77.15 \text{ K}} N_{av} \cdot A_m (\text{m}^2) \\ &= \frac{101325 \cdot 121.44 \cdot 10^{-6}}{8.3145 \cdot 77.15} \cdot \frac{\text{N m}^{-2} \frac{\text{m}^3}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}}}{\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot \text{K}} 6.023 \cdot 10^{-23} \frac{\text{molécula}}{\text{mol}} \\ &\quad \cdot 17 \cdot 10^{-20} \frac{\text{m}^2}{\text{molécula}} \\ &= \frac{121.44}{6330.75 \text{ N m mol}^{-1} \text{ g K}^{-1} \text{ K}} 6.023 \cdot 10^{23} \frac{\text{molécula}}{\text{mol}} \\ &\quad \cdot 17 \cdot 10^{-20} \frac{\text{m}^2}{\text{molécula}} = 115.55 \frac{\text{m}^2}{\text{g}} \end{aligned}$$

- 12.43 Solución:** Vamos a suponer un comportamiento ideal, con lo que se satisfará la ecuación de estado del gas ideal bidimensional, $\pi A_{\text{tripsinógeno}}^{\text{superficial}} = RT$, de donde el área ocupado por un mol de la proteína es

$$A_{\text{tripsinógeno}}^{\text{superficial}} = \frac{RT}{\pi} = \frac{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 273.15 \text{ K}}{6.8815 \cdot 10^{-5} \frac{\text{N}}{\text{m}}} = 3.30 \cdot 10^7 \frac{\text{m}^2}{\text{mol}}$$

Para determinar el peso molecular tenemos en cuenta que

$$A_{\text{tripsinógeno}}^{\text{superficial}} = \frac{\text{superficie total}}{\text{peso de la monocapa}} \cdot \text{Peso molecular} = \frac{2.01 \text{ m}^2}{1.40 \cdot 10^{-3} \text{ g}} \cdot M \frac{\text{g}}{\text{molécula}}$$

con lo que

$$M = \frac{1.40 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{2.01 \text{ m}^2} \cdot 3.30 \cdot 10^7 \frac{\text{m}^2}{\text{mol}} = 22987.21 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

- 12.44 Solución:** La isoterma de Langmuir establece $\theta = \frac{KP}{1+KP}$, de donde deducimos que

$$KP = \frac{\theta}{1-\theta} = \frac{0.06}{1-0.06} = 0.638$$

y, finalmente, $K = \frac{0.638}{0.5} = 0.1276 \text{ torr}^{-1}$. Cuando se cubre la superficie en un 50 %, $\theta = 0.5$, entonces $KP = \frac{0.5}{0.5} = 1$ y $P = \frac{1}{K} = 7.83 \text{ torr}$.

- 12.45 Solución:** El área que corresponde a 2 g es

$$A_{\text{muestra de 2 g}} = 1 \text{ mM } 10^{-3} \frac{\text{M}}{\text{mM}} \cdot 6.023 \cdot 10^{23} \frac{\text{molécula}}{\text{mol}} \cdot 32 \cdot 10^{-20} \frac{\text{m}^2}{\text{molécula}} = 192.736 \text{ m}^2$$

Por tanto el área específica es $\frac{192.736 \text{ m}^2}{2 \text{ g}} = 96.368 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$.

- 12.46 Solución:** La isoterma de Langmuir establece que $\theta = \frac{KP}{1+KP}$, donde K es la constante del equilibrio de adsorción-desorción. Si aplicamos la ecuación de van't Hoff tenemos

$$\frac{d \ln K}{d(\frac{1}{T})} = - \frac{\Delta H_{\text{isotérico de adsorción}}}{R}$$

En esta ecuación vemos que K disminuye al aumentar la temperatura, puesto que los calores isotéricos de adsorción son siempre negativos. Por tanto, como $\lim_{T \rightarrow \infty} \theta = \lim_{T \rightarrow \infty} K = 0$, al aumentar la temperatura el grado de ocupación $\theta \rightarrow 0$.

- 12.47 Solución:** Si agrupamos los n_i centros activos con calor isotérico de adsorción ΔH_i , que satisfacen

la isoterma de Langmuir, $\theta_i = \frac{K_i P}{1 + K_i P}$, la fracción total de centros ocupados viene dada por $\theta = \frac{\sum_i \theta_i n_i}{\sum_i n_i} = \frac{1}{n_t} \sum_i n_i \frac{K_i P}{1 + K_i P}$.

- 12.48 Solución:** El ajuste de los datos a la isoterma de Freundlich que se incluye en la Figura 12.7 presenta un coeficiente de correlación de 0.967691 de donde deducimos que $n = 1.9557$ y $K = 3.06 \cdot 10^{-3}$.

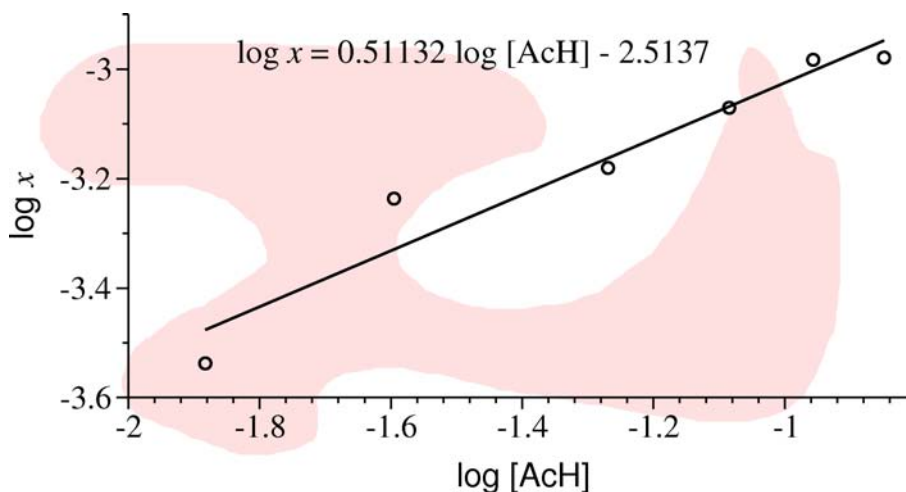


Figura 12.7 Gráfica de $\log x$ frente a $\log [\text{AcH}]$.

- 12.49 Solución:** La constante de equilibrio de adsorción varía con la temperatura según la expresión $\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H_{\text{adsorción}}}{RT^2}$. A partir de la isoterma de Langmuir $\theta = \frac{KP}{1 + KP}$, podemos obtener $K = \frac{\theta}{(1-\theta)P}$. Si $\theta = \text{constante}$, entonces $K \propto \frac{1}{P}$, con lo que $\ln K \propto -\ln P$ y, por tanto, $\partial \ln K = \partial \ln P$. De forma que entonces podemos obtener

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\partial \ln P}{\partial T} = \frac{\Delta H_{\text{adsorción}}}{RT^2}$$

que podemos reescribir como $\frac{d \ln P}{d(\frac{1}{T})} = -\frac{\Delta H}{R}$, que integrada conduce a

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{\text{adsorción}}}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Aplicando la fórmula anterior a los datos de la tabla tenemos

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{adsorción}} &= \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{P_1}{P_2}}{T_2 - T_1} = \frac{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 77.5 \text{ K} \cdot 87.5 \text{ K} \cdot \ln \frac{24}{186.30}}{87.5 \text{ K} - 77.5 \text{ K}} \\ &= -11.554 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$