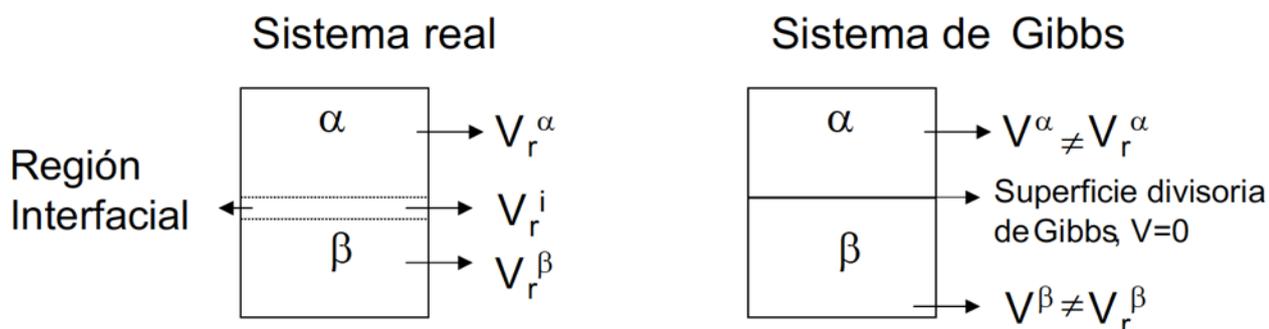


## Ecuación de Gibbs



Consideremos dos fases  $\alpha$  y  $\beta$  que se encuentran en equilibrio con la superficie  $S$  que las divide. Podemos dividir la energía de Gibbs en tres contribuciones :

$$G = G^\alpha + G^\beta + G^S \quad (38)$$

Además, tenemos la siguiente relación termodinámica para las fases de volumen,

$$G = E + pV - TS + \sum \mu_i n_i \quad (39)$$

que en el caso de la superficie se escribe,

$$G^S = E^S + \gamma A - TS^S + \sum \mu_i n_i \quad (40)$$

Substituyendo (39) y (40) en la ec. (38) obtenemos,

$$dG = \sum (dE + pdV + V dp - Tds - Sdt) + \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i + Ad\gamma + \gamma dA \quad (41)$$

Además, en un proceso reversible

$$dG = \delta q - \delta W = \sum dE = \sum (TdS - (pdV + \delta W')) \quad (42)$$

Substituyendo (42) en (41) y usando la relación conocida

$$dG = \sum (V dp - SdT + \sum \mu_i dn_i)$$

obtenemos finalmente,

$$\sum_{\alpha, \beta, \gamma} (\sum n_i d\mu_i) + Ad\gamma = 0 \quad (43)$$

que junto con la ecuación de Gibbs-Duhem,

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad (44)$$

nos permite obtener finalmente la *ecuación de adsorción de Gibbs*,

$$\sum n_i^S d\mu_i + A d\gamma = 0 \quad (45)$$

Esta ecuación relaciona  $\gamma$  con el número de moles y los potenciales químicos de los componentes en la interfase.

En el caso particular de dos componentes (solvente y soluto), la relación (45) queda,

$$n_1^S d\mu_1 + n_2^S d\mu_2 + A d\gamma = 0$$

ó

$$d\gamma = -\frac{n_1^S d\mu_1}{A} - \frac{n_2^S d\mu_2}{A} \quad (46)$$

A la cantidad  $\frac{n_i^S}{A}$  se le llama el exceso superficial del componente  $i$  y se denota por  $\Gamma_i$ . Entonces, la ecuación (46) se escribe,

$$-d\gamma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (47)$$

#### INTERPRETACION

¿ Que sucede cuando nos movemos de la fase  $\alpha$  a la fase  $\beta$  ?

La Fig. 16 nos muestra un comportamiento típico. En esta figura vemos que la interfase tiene un ancho  $\tau$ , pero en el tratamiento anterior no le asignamos un volumen, sino que supusimos que  $\alpha\gamma\beta$  estaban separados por un plano.

¿ Cual es la posición  $x_0$  de tal plano ?

La parte sombreada a la izquierda de  $x_0$  muestra la cantidad que sobreestimamos de  $\rho_\alpha$  y la parte a la derecha la correspondiente a  $\rho_\beta$ . Podríamos escoger la posición de  $x_0$  tal que las dos áreas sombreadas sean iguales. En realidad la frontera puede colocarse en cualquier punto  $x$  en el rango de  $\tau$  a conveniencia. Si la propiedad es el número de moles de solvente por unidad de área y colocamos  $x_0$  tal que las áreas sombreadas sean iguales, tendremos  $\Gamma_1 = 0$ , y

$$d\gamma = -\Gamma_2 d\mu_2 \quad (48)$$

i.e.,  $\Gamma_2$  es igual a la diferencia algebraica entre las áreas de la curva que describe moles de soluto. Se denota también por  $\Gamma_2^1$ . De esta manera hemos escogido la propiedad que tiene cero exceso superficial.

Así, si podemos determinar a partir de la ec. (48) la cantidad de material adsorbido, podemos encontrar la reducción de energía libre superficial.

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  $c_i^\beta$  hasta  $c_i^\alpha$ , como se esquematiza en la Figura 4.13. La superficie divisoria (de área  $A$ ) se sitúa en  $z_0$  mientras que la interfase real se extiende desde  $z_1$  a  $z_2$ .

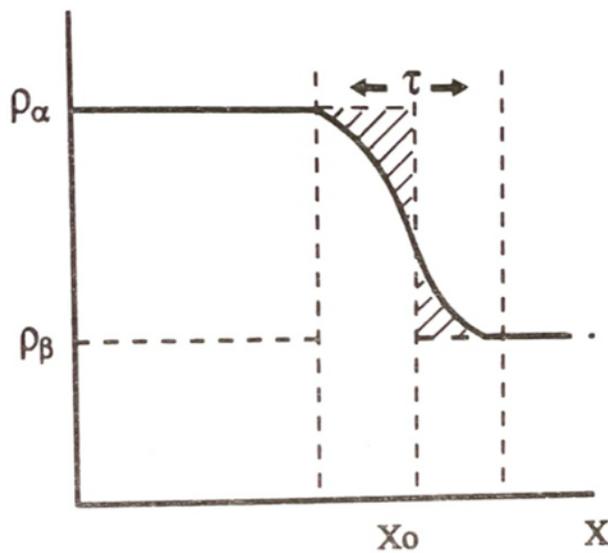
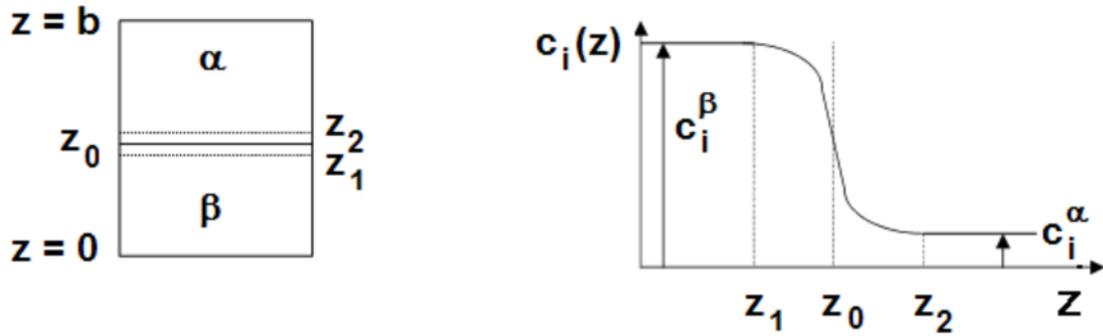


Figura 16

Ahora, si utilizamos la relación,

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \log a_2 \quad (49)$$

obtenemos, con ayuda de la ec. (48),

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left( \frac{d\gamma}{dc} \right) = \frac{1}{RT} \left( \frac{d\gamma}{d \log c} \right)_T$$

$$\Gamma = -\frac{1}{2.303RT} \left( \frac{d\gamma}{d \log c} \right)_T \quad (50)$$

De esta ecuación se observa que en una curva de  $\gamma$  vs  $\log c$  (o  $\log a$  si la solución no es ideal), la pendiente da el exceso superficial del soluto.

**Ejercicio 4.5.-** La tensión superficial a 20° C de una serie de disoluciones acuosas de surfactante en el intervalo de concentraciones entre 0 y 30 milimolar (mM), responde a la ecuación:  $\gamma = 72,8 - ac^2$ , donde la tensión superficial viene expresada en mN/m, la concentración en mM y la constante 'a' vale  $a = 1,1 \times 10^{-2} \text{ mN m}^{-1} (\text{mM})^{-2}$ . Utilizando dicha relación, calcular: a) La concentración superficial de surfactante en una disolución 25 mM. b) El área promedio ocupada por una molécula de surfactante en la interfase para la disolución anterior.

**Solución.-**

a) La concentración superficial de exceso viene dada por la isoterma de adsorción de Gibbs, que para una disolución ideal queda, (4.57):

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{c_2}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial c_2} \right)_T$$

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

$$\gamma(\text{mN/m}) = 72,8 - ac^2 = 72,8 - 1,1 \times 10^{-2} [c(\text{mM})]^2$$

la derivada de la tensión superficial frente a la concentración será  $\left( \frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_T = -2ac$ , quedando

para la concentración superficial:

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

Finalmente, sustituyendo los valores de  $a = 1,1 \times 10^{-2}$ ,  $c = 25 \text{ mM}$  y  $T = 293,16 \text{ K}$  se obtiene:

$$\Gamma_{2(1)} = \frac{2ac^2}{RT} = 5,64 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2$$

b) El área ocupada por mol es la inversa de la concentración superficial. Si queremos el área por molécula simplemente habrá que dividir por el número de Avogadro:

$$A_S = \frac{1}{N_A \Gamma_{2(1)}} = 2,94 \times 10^{-19} \text{ m}^2 = 29,4 \text{ \AA}^2$$

## 7. Gibbs Monolayers

If the surface tension of a liquid is lowered by the addition of a solute, then, by the Gibbs equation, the solute must be adsorbed at the interface. This adsorption may amount to enough to correspond to a monomolecular layer of solute on the surface. For example, the limiting value of  $\Gamma_2^1$  in Fig. III-12 gives an area per molecule of  $52.0 \text{ \AA}^2$ , which is about that expected for a close-packed

### III-7 GIBBS MONOLAYERS

81

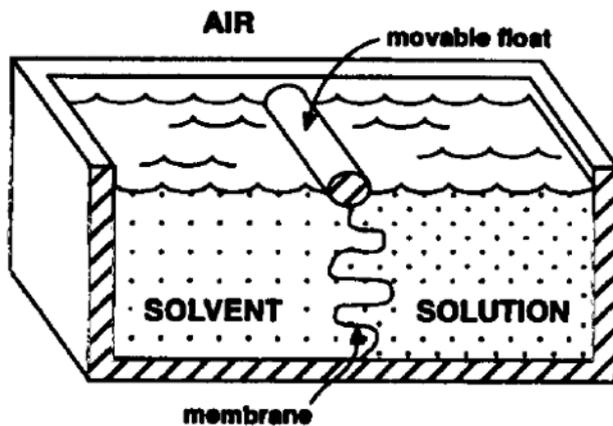


Fig. III-14. Cross section of the PLAWM (Pockels–Langmuir–Adam–Wilson–McBain) trough.

layer of dodecyl sulfate ions. It is thus a physically plausible concept to treat  $\Gamma_2^1$  as giving the two-dimensional concentration of surfactant in a monomolecular film.

Such a monolayer may be considered to exert a film pressure  $\pi$ , such that

$$\pi = \gamma_{\text{solvent}} - \gamma_{\text{solution}} \quad (\text{III-94})$$

As an example, Tajima and co-workers [108] used  $^3\text{H}$  labeling to obtain the adsorption of sodium dodecyl sulfate at the solution-air interface. The results, illustrated in Fig. III-12, agreed very well with the Gibbs equation in the form

$$\Gamma_2^1 = -\frac{1}{2RT} \frac{d\gamma}{d \ln C} \quad (\text{III-93})$$

when corrected for activity coefficients. The factor of 2 in the denominator appears because of the activity of an electrolyte, in this case ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{X}^-$ ), is given by  $a_{\text{Na}^+}a_{\text{X}^-}$  or by  $C^2$  if activity coefficients are neglected. The quantity  $\partial\mu$  in Eq. III-82 thus becomes  $RT d \ln C^2$  or  $2RT d \ln C$ . If, however, 0.1M sodium chloride was present at a swamping electrolyte, the experimental  $\Gamma_2^1$  was twice

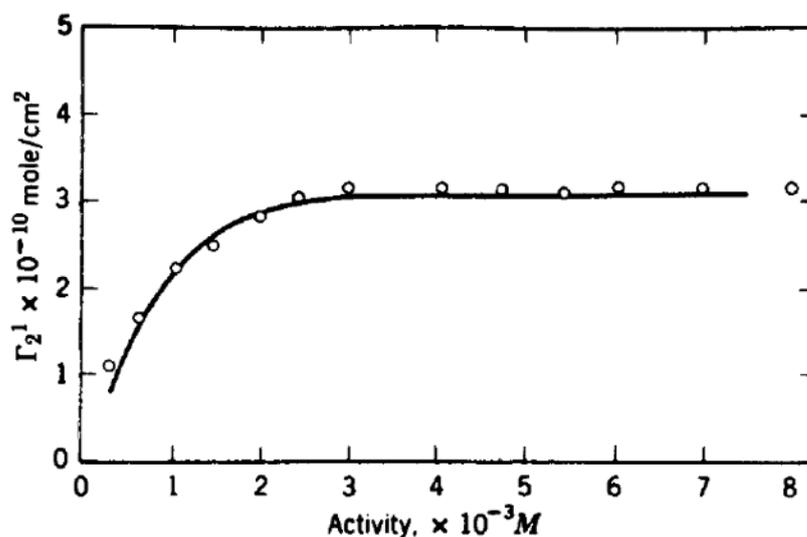
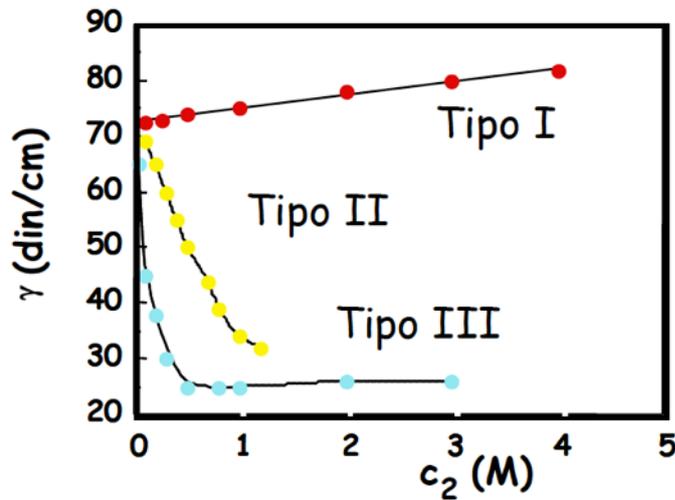


Fig. III-12. Verification of the Gibbs equation by the radioactive trace method. Observed ( $\circ$ ) and calculated (line) values for  $\Gamma_2^1$  for aqueous sodium dodecyl sulfate solutions. (From Ref. 108.)

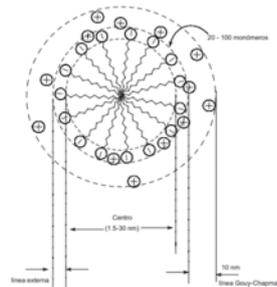


**Figura 4.15.-** Variación con la concentración de la tensión superficial de disoluciones acuosas de diferentes sustancias.

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 (4.57),  $\Gamma_{2(1)} < 0$ .

ii) Tipos 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

aproximado de 1.5-30 Å. El modelo físico más aceptado para la micela es el desarrollado por Hartley en 1936 y consiste en una configuración esférica con tres fases (Fig. 9).



**Figura 3.-** Estructura básica de una micela de tensoactivo aniónico con base en el modelo de Hartley

### 3.3.3.-Punto nube

Se presenta en los surfactantes tipo no iónicos, en estos casos a cierta temperatura el surfactante se separa como una fase distinta, también es conocido como punto de turbidez o cloud point. El

experimento es muy simple; basta con incrementar lentamente la temperatura (1 o 2 °C/min) en un tubo de ensaye que contenga una solución (por ejemplo, al 1% de surfactante), y observar la transparencia de dicha solución (de preferencia con luz incidente a 90°C). A cierta temperatura, llamada punto de turbidez, aparece una opalescencia. Con un poco de precaución y comparando con un patrón, es posible determinar el punto de turbidez con una precisión de 1°C.

Si se sigue calentando encima del punto de turbidez, aparecen gotas que sedimentan y finalmente se produce una separación de fase. El punto de turbidez corresponde a la temperatura en la cual el surfactante inicia una transición de fase de la solución acuosa.

El punto de turbidez es esencialmente independiente de la concentración de surfactante. Se puede explicar el fenómeno de la siguiente manera: a medida que aumenta la temperatura, se van desolvatando las cadenas polióxido de etileno y como consecuencia se reduce la hidrofiliidad del surfactante. La CMC del surfactante disminuye y el número de agregación crece; las micelas aumentan de tamaño, y al llegar a cierto valor (centenares de Amgstrons) empiezan a interactuar con la luz, produciendo una turbidez. Si se aumenta la temperatura, las micelas llegan a un tamaño suficiente (micrómetro) para que la gravedad pueda sedimentar, produciéndose una separación de fase. Cualquier efecto susceptible de favorecer o desfavorecer la deformación de micelas y el aumento de su tamaño tiende a afectar el punto de turbidez. Los electrolitos disminuyen las interacciones parte hidrofílica/agua y tienden a rebajar la CMC; por lo tanto, tienden a disminuir la temperatura a la cual se produce la separación de fase.[14]