

LEY DE GASES IDEALES EN DOS DIMENSIONES

Para soluciones diluidas, las interacciones soluto-soluto no son muy importantes y la variación de la tensión superficial con la concentración será lineal:

$$\gamma = \gamma_0 - bC$$

en donde γ_0 es la tensión superficial del solvente puro, ó

$$\pi = bC$$

Entonces, por la ecuación de Gibbs,

$$-\frac{d\gamma}{dC} = \frac{I_2^1 RT}{C}$$

Se sigue que $-d\gamma/dC = b$ y entonces:

$$\pi = I_2^1 RT$$

ó

$$\pi\sigma = kT, \quad \pi A = RT$$

en donde σ y A denotan área por molécula y por mol, respectivamente. La ecuación es análoga a la ley de gas ideal.

En soluciones diluidas el film de soluto adsorbido obedece la ecuación de estado de un gas ideal en dos dimensiones.

A sample calculation shows how Fig. III-15c is computed from the data of Fig. III-15a. Equation III-97 may be put in the form

$$A = \frac{RT}{d\pi/d \ln C} \quad (\text{III-100})$$

or, at 25°C and with σ in angstrom squared units, $\sigma^\circ = 411.6/[d\pi/d(\ln C)]$. For *n*-butyl alcohol π is 15.4 dyn/cm for $C = 0.1020$ and is 11.5 dyn/cm for $C = 0.0675$. Taking the slope of the line between these two points, we find

$$\sigma^\circ = \frac{411.6}{(11.5 - 15.4)/[-2.69 - (-2.28)]} = \frac{411.6}{3.9/0.41} = 43\text{\AA}^2 \text{ per molecule}$$

This locates a point at the approximate π value of $(11.5 + 15.4)/2$ or 13.5 dyn/cm. Thus $\pi A/RT = \pi\sigma/kT = 1.41$.

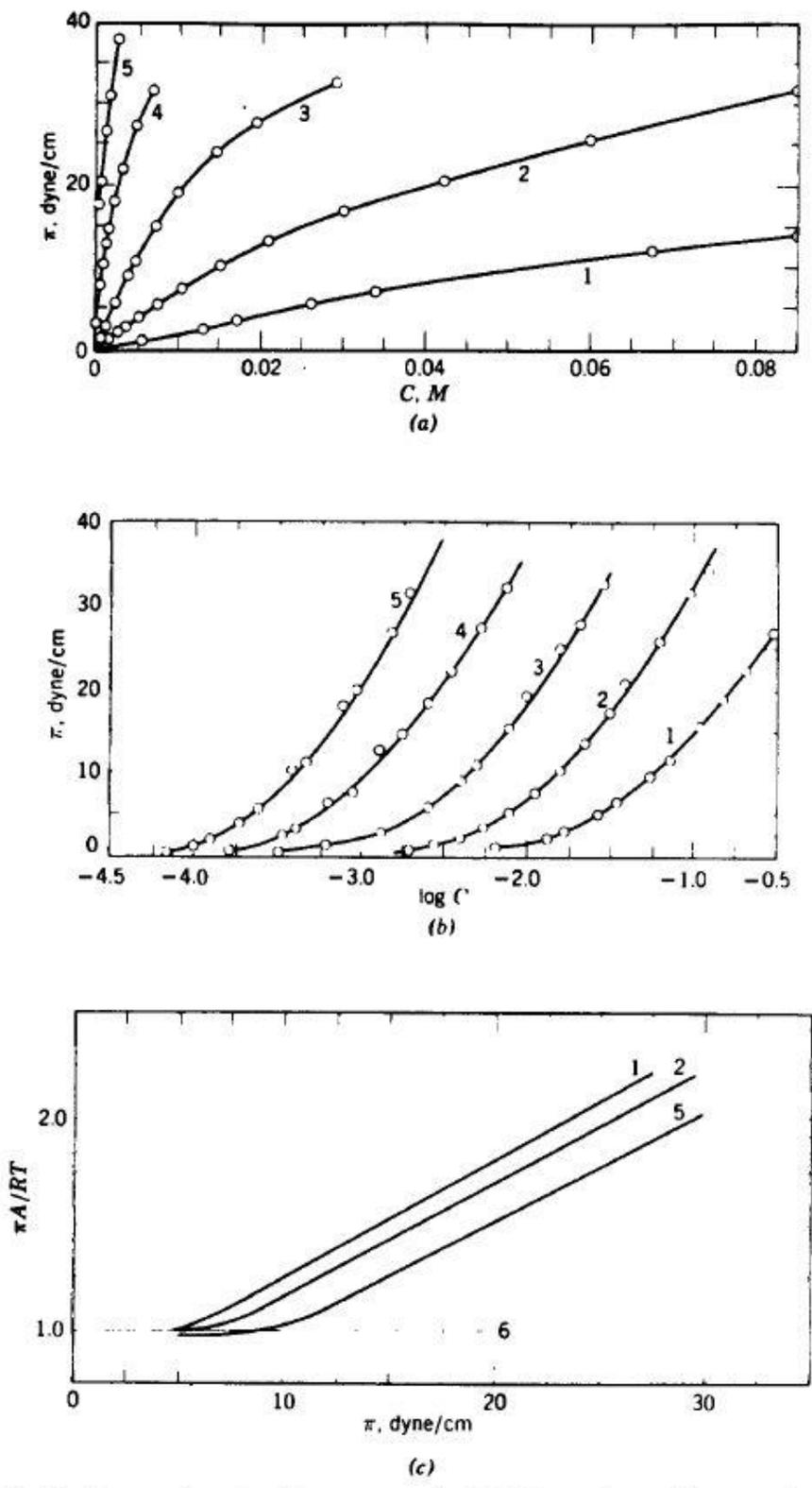


Fig. III-15. Surface tension data for aqueous alcohol: illustration of the use of the Gibbs equation. (1) *n*-butyl; (2) *n*-amyl; (3) *n*-hexyl; (4) *n*-heptyl; (5) *n*-octyl. (Data from Ref. 126).

GASES NO-IDEALES EN DOS DIMENSIONES

Se puede ver en la figura III.15c la desviación (p.ej. en alcoholes de cadena lineal) del comportamiento ideal.

Se sugiere entonces usar:

$$\pi(A - A^0) = qRT$$

Donde A^0 tiene el aspecto de un área excluida por mol y q mide las fuerzas cohesivas. Arreglando:

$$\frac{\pi A}{RT} = \frac{A^0}{RT} \pi + q$$

(línea recta). Resultan áreas límites $\sigma^0 \sim 22 \text{ \AA}^2$ por molécula (orientación perpendicular a la superficie).

Adsorción de la fase vapor

La adsorción puede ocurrir de la fase vapor y no de la fase líquida. Ej. Agua expuesta a varios vapores de HC, Γ actividad del HC está dada por la presión de vapor y la ecuación de Gibbs es:

$$-d\gamma = d\pi = \Gamma RT d \ln P$$

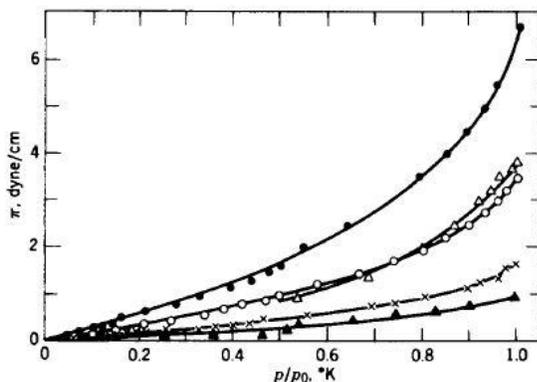


Fig. III-16. Surface tension lowering of water at 15°C due to adsorption of hydrocarbons. ●, *n*-pentane; △, 2,2,4-trimethylpentane; ○, *n*-hexane; ×, *n*-heptane; ▲, *n*-octane. (From Ref. 133.)

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \frac{d\pi}{d \ln P}$$

REGLA DE TRAUBE

Las tensiones superficiales de compuestos orgánicos de series homólogas muestran ciertas regularidades.

Traube encontró que por cada grupo CH_2 adicional:

Regla de Traube : Para una serie homologa particular de surfactantes, la concentracion requerida para una disminucion igual de tension superficial (en solucion diluida) decrece aproximadamente por un factor de 3 por cada grupo CH_2 .

Interpretación de Langmuir:

El trabajo requerido para transferir un mol de soluto del bulto de la solución a la superficie es:

$$W = RT \ln \frac{C^S}{C} = RT \ln \frac{\Gamma}{\tau C}$$

Donde C^S = concentración superficial = Γ/τ ,

τ = ancho de la región superficial.

Para solutos de largo de cadena n y $(n-1)$ la diferencia de trabajo es:

$$W_n - W_{n-1} = RT \ln \frac{\Gamma/\tau C_n}{\Gamma_{n-1}/\tau C_{n-1}}$$

Por la regla de Traube, si $C_{n-1}/C_n = 3$, entonces $\gamma_n = \gamma_{n-1}$, entonces:

$$W_n - W_{n-1} = RT \ln 3 = 2.67 \text{ kJ/mol}$$

Que sería el trabajo de traer un grupo CH_2 del bulto de la solución a la región superficial.