

Tensión superficial y tensoactivos

1. Se puede expresar como fuerza/longitud o energía/área
2. Disminuye en muchos líquidos en forma lineal con la temperatura, y tiende a cero en el punto crítico.
3. Los métodos principales para medirla son:
 - a) **Ascenso capilar:**

$$\gamma = \frac{r h g \Delta \rho}{2 \cos \theta}$$

- b) **Ascenso en doble capilar:**

$$\gamma = \frac{\Delta \rho g r_1 r_2 \Delta h}{2(r_1 - r_2)}$$

- c) **Método de la placa de Wilhelmy:**

Se forma un menisco (con peso ω) alrededor de la placa, el balance de fuerzas es:

$$\omega = \gamma \cos \theta \times \text{perímetro de la placa}$$

$$\omega = 2(l + t)\gamma \cos \theta$$

- d) **Método del anillo:**

La fuerza de desprendimiento es igual a la tensión superficial multiplicada por la periferia de la superficie desprendida.

$$\gamma = \frac{F}{4\pi R}$$

F = fuerza (jalón) en el anillo,

R = radio del anillo,

- e) **Método de pesada de la gota**

Al desprenderse una gota de un capilar podemos medir su peso w ó su volumen, y en este caso tenemos:

$$w = 2\pi r \gamma$$
$$\gamma = \frac{mg}{2\pi r} = \frac{V\rho g}{2\pi r}$$

Y si se aplica un factor de corrección:

$$w' = 2\pi r \gamma f$$

donde m = masa de la gota,
 V = volumen de la gota,
 ρ = densidad del líquido,
 f = factor de corrección.

4. Relación de γ con la entalpía
 energía libre:

$$\left(\frac{\partial G^S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_P = -S^S$$

$$\gamma = H^S + T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_P$$

5. Ecuación de Laplace:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

6. Ecuación de Kelvin:

$$RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = \frac{2V_L \gamma}{r} = \frac{2M\gamma}{\rho r}$$

La ecuación de Kelvin nos permite encontrar el aumento de presión en gotas con respecto a la presión de vapor del líquido

7. Si queremos calcular el trabajo en dispersar gotas, partimos de: $dG = \gamma dA$

En donde dA es el aumento en área debido a la división en gotas de radio r,

Dado un volumen V (cm³) de líquido calculamos el número de gotas por

$V = N_g \times 4\pi r^3/3$, y el área total de las N_g gotas = $N_g \times 4\pi r^2$

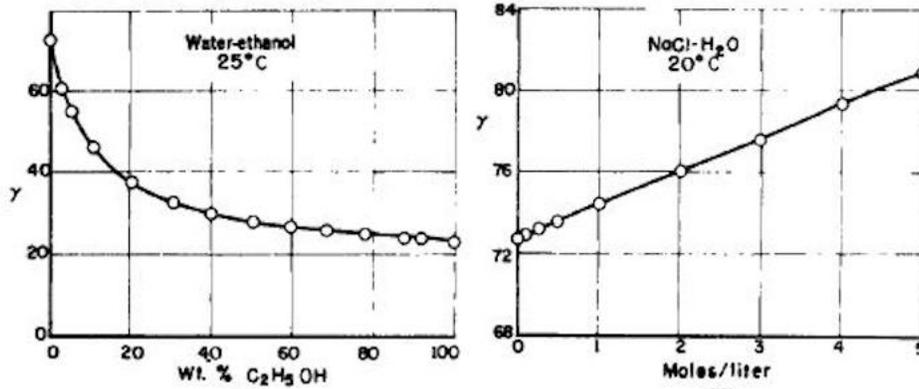
el incremento en área es entonces: $4\pi r^2 N_g - 4\pi R^2$

en donde R sería el radio de una sola gota que tiene el volumen V.

8. La ecuación de Gibbs:

$$\Gamma_2^1 = -\frac{c}{RT} \left(\frac{d\gamma}{dc} \right) = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\gamma}{d \ln c} \right)_T$$

9. Ejemplos de variación de γ con alcohol-agua, sal-agua:



10. 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,

$$-\frac{d\gamma}{dC} = \frac{\Gamma_2^1 RT}{c}$$

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

$$\pi = \Gamma_2^1 RT$$

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

11. Regla de Traube:

Para una serie homologa particular de surfactantes, la concentración requerida para una disminución igual de tensión superficial (en solución diluida) decrece aproximadamente por un factor de 3 por cada grupo CH₂.

12. Variación de tensión superficial para tensoactivos no iónicos en solución acuosa, ej. polyethylene alkyl ethers: C_nH_{2n+1}(OCH₂CH₂)_mOH

dependen del número de carbonos C₁₂E₈ > C₁₃E₈ > C₁₄E₈ > C₁₅E₈ y la tendencia es la misma para la c.m.c.

13. Relación entre la tensión superficial y el número de átomos de carbono en un alcano. Se tiene que a medida que el número de átomos de carbono aumenta, el valor del logaritmo neperiano de la tensión superficial entre el número de átomos de carbono disminuye, pues, las fuerzas intermoleculares entre las moléculas que se encuentran en la superficie son mayores, debido a la densidad de la capa de moléculas y esto incrementa el valor de la tensión.

14. Isoterma de Langmuir:

$$n_2^s = \frac{bn^s c_2}{1 + bc_2}$$

$$\frac{c_2}{n_2^s} = \frac{1}{n^s b} + \frac{c_2}{n^s}$$

y vemos que una gráfica de c_2/n_2^s vs c_2 da una línea recta con pendiente $1/n^s$ y ordenada al origen $1/n^s b$

15. Experimentalmente no se mide la fracción de sitios que contienen soluto adsorbido, sino el número de moles de soluto adsorbido por unidad de peso del adsorbente n_2^s / w ó el número de moles por unidad de área de adsorbente, n_2^s / A , que están relacionadas por:

$$\frac{n_2^s}{A} A_{sp} = \frac{n_2^s}{w}$$

En donde A_{sp} es el área específica del adsorbente.

16. La fracción de sitios recubiertos se relaciona con las cantidades anteriores por:

$$\theta = \frac{n_2^s}{A} N_A \sigma^0 = \frac{n_2^s N_A \sigma^0}{w A_{sp}}$$

σ^0 es el área ocupada por molécula.

Por tanto los valores de saturación están dados por:

$$\left(\frac{n_2^s}{w} \right) = \frac{A_{sp}}{N_A \sigma^0}$$

ó

$$\left(\frac{n_2^s}{A} \right) = \frac{1}{N_A \sigma^0}$$

17.SUPERFICIES HETEROGÉNEAS

Esto no se toma en cuenta en la derivación de la isoterma de Langmuir. Habría que suponer una función de distribución de sitios con diferente ΔG en los procesos de adsorción.

Isoterma de adsorción de Freundlich [\[editar \]](#)

La isoterma de adsorción de Freundlich se expresa matemáticamente como:³

$$x/m = Kp^{1/n}$$

o:

$$x/m = Kc^{1/n}$$

donde

- x es la masa de adsorbato
- m es la masa de adsorbente
- p es la presión de equilibrio del adsorbato.
- c es la concentración de equilibrio del adsorbato en disolución.
- K y $1/n$ son constantes para un adsorbato y adsorbente dados, y para una temperatura particular.

18.Otras relaciones con isoterma de Langmuir

La concentración de soluto adsorbido está representada por mol/cm² y, dado que la superficie es finita, la concentración de moléculas en esta región tiene como límite máximo la concentración superficial a saturación Γ_s , el inverso de esta concentración representa el área mínima que ocupa el tensoactivo en la superficie A_s .

La fracción de espacios ocupados corresponde al grado de recubrimiento de la superficie y se define como

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_s}$$

Los factores involucrados en la adsorción son la fracción mol del anfifilo en la disolución x disponible para la adsorción y el espacio libre en la superficie para ser ocupado $(1 - \theta)$,

El cociente de las constantes es un indicador del reparto de la especie con actividad superficial entre la interfase y la fase volumétrica, parámetro que cuantifica el efecto liofóbico.

$$\beta = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$$

Al sustituir el parámetro β en la ecuación se obtiene la isoterma de adsorción de Langmuir:

$$\theta = \frac{\beta x}{1 + \beta x}$$

19. La isoterma de adsorción de Gibbs contiene la relación entre la concentración de soluto en la superficie Γ y la variación de la presión superficial respecto a la composición de la fase volumétrica

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)$$

Al igualar las isotermas de adsorción de Langmuir y de Gibbs se obtiene

$$\frac{1}{\Gamma_s RT} \frac{d\pi}{dx} = \frac{\beta}{1 + \beta x}$$

x = concentración en fracción mol. Γ_s = concentración máxima en la interfase.

Al integrar se obtiene:

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta x)$$

Y combinando con

$$1 + \beta x = \frac{1}{1 - \theta}$$

obtenemos la ecuación de Frumkin:

$$\pi = -\Gamma_s RT \ln(1 - \theta)$$

En condiciones de régimen diluido:

$$\left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} = \Gamma_s RT \beta$$

Y la concentración máxima del soluto se obtiene por:

$$\left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_{x \rightarrow x_{sat}} = \Gamma_s RT$$

20. Efectos de Γ y β

Si se mantiene constante el parámetro $\Gamma_s RT$ y, con ello, el área de saturación A_s , y se incrementa el valor del coeficiente de reparto (o

parámetro liofóbico β) se observa que a una misma concentración la presión superficial aumenta.

En una serie homologa de alcoholes, el aumento de la cadena hidrocarbonada del alcohol está relacionado con el incremento de coeficiente liofóbico β .

21. En el caso de tensoactivos es conveniente expresar la ecuación de Langmuir en la forma:

$$\pi = \Gamma_S RT \ln \left(\frac{\beta x}{\theta} \right)$$

Cuando la concentración de la disolución tiende al valor crítico ($x \rightarrow x_{cmc}$) la superficie se satura en tensoactivo ($\theta \rightarrow 1$) y la presión superficial alcanza el valor máximo de saturación π_S y tendremos:

$$\pi_S = \Gamma_S RT (\ln \beta + \ln x_{cmc})$$

22. Ecuación de BET (Brunauer-Emmet-Teller)

Se aplica la ecuación de Langmuir a cada capa

$$\frac{n}{n_m} = \frac{cx/(1-x)^2}{1 + cx/(1-x)}$$

Que se arregla como:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{n}{n_m} = \frac{cx}{(1-x)[1 + (c-1)x]}, \quad x = \frac{P}{P^0}$$

En donde v son cm^3 STP (standard temperatura and pressure) del gas adsorbido. La ecuación puede ponerse en la forma

$$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{1}{cn_m} + \frac{(c-1)x}{cn_m}$$

$$\frac{x}{v(1-x)} = \frac{1}{cv_m} + \frac{(c-1)x}{cv_m}$$

n_m y c se pueden obtener al graficar $x/n(1-x)$ vs x .

y a partir de n_m se puede obtener el área específica superficial