

# Serie 5

## Superficies e interfases

Dato:  $\gamma$  (H<sub>2</sub>O, 298,15 K) = 7,194 · 10<sup>-2</sup> N/m.

- 5-1. Para determinar la tensión interfacial de un líquido se sumerge en el mismo una varilla de metal de 1 mm de radio y 1 cm de largo con la mayor dimensión paralela a la superficie. La fuerza necesaria para retirar completamente la varilla del líquido es 0,49 mN.
- a) ¿Cuál es la tensión interfacial del líquido?
- b) ¿De qué líquido se trata: agua, un alcohol o mercurio?
- 5-2. Calcule la presión de vapor en equilibrio con una gota de agua de 10<sup>-5</sup> cm de diámetro a 298,15 K sabiendo que  $p^*(\text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K}) = 23,76 \text{ Torr}$ .
- 5-3. ¿Cuál es la fracción molar de glucosa en gotas de 0,2 · 10<sup>-6</sup> m de diámetro en equilibrio con una superficie plana de agua pura a 298,15 K? Suponga que el efecto de la glucosa sobre la tensión interfacial del agua es despreciable, que la glucosa no es volátil y que el equilibrio se establece a través del vapor del solvente.
- 5-4. Se midieron los ángulos de contacto para una serie de sólidos mojados con agua:

Sólido	$\gamma_{\text{sólido}} / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$\theta$
PVC	44,5	72
Teflón	19	108
Cuarzo	67	92
Cobre	38	81,5
Nylon	48	66,5

Estime la variación de energía de la interfaz sólido/agua por unidad de área.

### Excesos superficiales

- 5-5. Una solución acuosa de 4,00g de ácido hidrocínámico (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COOH) por kg de agua a 25°C se encuentra en un recipiente abierto cuya superficie expuesta es de 310 cm<sup>2</sup>. Con un sofisticado dispositivo se separan 2,3 g de solución de la capa superficial y se determina que la diferencia de concentración entre la muestra y la solución original es de 1,30 · 10<sup>-2</sup> g de ácido / kg de agua.

Calcule el espesor aproximado de la capa de solución separada y el exceso superficial a partir de los datos experimentales. Compare este resultado con el obtenido a partir de la isoterma de adsorción de Gibbs y discuta las diferencias Dato:  $M(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2)$ : 150,2 g/mol.

$c / (\text{g} / \text{g}_{\text{H}_2\text{O}})$	0	0,0035	0,0040	0,0045
$\gamma / 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$	71,94	56,0	54,0	52,0

5-6. La siguiente tabla presenta los valores de tensión interfacial de soluciones de agua (1) y etanol (2) determinados por Butler y Wightman junto con la presión de vapor de etanol a 25°C en función de  $x_2$ .

$x_2$	$\gamma / (10^{-3}\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$	$\log p_2 / \text{Torr}$	$x_2$	$\gamma / (10^{-3}\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$	$\log p_2 / \text{Torr}$
1,00	21,93	1,771	0,15	32,20	1,372
0,80	23,26	1,679	0,12	34,42	1,316
0,60	24,67	1,600	0,10	36,72	1,256
0,40	26,43	1,529	0,064	42,13	1,097
0,30	27,60	1,492	0,04	47,86	0,908
0,25	28,49	1,467	0,02	55,57	0,602
0,20	29,97	1,428	0,00	72,75	---

- Calcule  $\Gamma_{2(1)}$  ( $\text{mol cm}^{-2}$ ) en función de  $x_2$  y decida si el alcohol se encuentra en exceso o en defecto en la superficie en relación con la fase líquida.
- Deduzca una ecuación que vincule  $\Gamma_{1(2)}$  y  $\Gamma_{2(1)}$  (por definición  $\Gamma_{1(1)} = \Gamma_{2(2)} = 0$ ). Calcule  $\Gamma_{1(2)}$  y discuta los resultados.
- Estime el exceso superficial  $\Gamma_{2(1)}$  de una solución con  $x_2 = 0,11$  considerando: i) que la solución es ideal y ii) usando los datos de presión de vapor. ¿Qué error relativo se comete en el cálculo de  $\Gamma_{2(1)}$  al suponer que la solución es ideal?
- Pedro, un inquieto alumno de QFII, compró un detector de humedad cuya manual afirmaba que era altamente selectivo a agua. Haciendo uso del detector determinó, en la solución del inciso c),  $\Gamma_{1(2)} = -5 \cdot 10^{-10} \text{ mol/m}^2$ . ¿Hizo Pedro una buena compra? Justifique su respuesta.

### Superficies sólidas – adsorción

5-7. A 700 K la presión de  $\text{O}_2$  requerida para obtener un cubrimiento determinado de oxígeno sobre una superficie de plata es 1,3 mbar. A 800 K el mismo cubrimiento se consigue con 36 mbar de  $\text{O}_2$ . Estime la entalpía isostérica.

5-8. El volumen de  $\text{CH}_4$  gaseoso adsorbido a distintas presiones sobre carbón vegetal, calculado en CNPT por gramo de carbón, es:

$p / \text{Torr}$	1,0	2,0	3,0	5,0	10,0
$V / \text{cm}^3$	45,0	55,9	60,2	64,7	68,4

- Verifique si la adsorción responde a la isoterma de Langmuir.
- Estime el área superficial del carbón vegetal suponiendo que las moléculas de  $\text{CH}_4$ , cuyo diámetro es 0,4 nm, se disponen sobre la superficie en un retículo cuadrado.

Nota: El grado de cubrimiento puede expresarse como el cociente,  $V/V_{\theta=1}$ , entre el volumen de gas adsorbido a una dada presión y el volumen de saturación. En ese caso la ecuación de Langmuir puede expresarse en la siguiente forma:

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{KV_{\theta=1}} + \frac{p}{V_{\theta=1}}$$

5-9. El hidrógeno se adsorbe disociativamente sobre un metal. A una dada temperatura, la presión de hidrógeno requerida para cubrir media monocapa es 10 Pa.

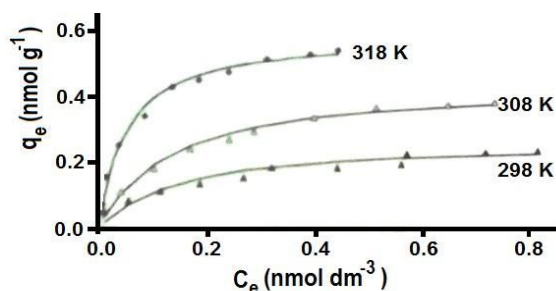
- ¿Cuál es la presión de hidrógeno necesaria para cubrir las tres cuartas partes de la superficie a la misma temperatura?
- ¿Cuál sería la presión necesaria si la adsorción fuera asociativa?

5-10. Se estudió la adsorción de verde de bromocresol en carbón activado por medidas de absorbancia del colorante en solución. Se calculó la cantidad adsorbida ( $q_{eq}$ ) a partir de la disminución de la concentración debida a la adsorción: 4-14.

$$q_{eq} = \frac{C_0 - C_{eq}}{m_{\text{carbón}}} V_T$$

donde  $C_0$  es la concentración antes de la adsorción y  $C_{eq}$  la concentración de equilibrio. Los valores de  $q_{eq}$  (en mmol/g) y  $C_{eq}$  (en mmol/dm<sup>3</sup>) se presentan en las tablas y en el siguiente gráfico a continuación:

298 K		308 K		318 K	
$C_{eq}$	$q_{eq}$	$C_{eq}$	$q_{eq}$	$C_{eq}$	$q_{eq}$
0,055	0,080	0,012	0,044	0,006	0,074
0,113	0,112	0,042	0,109	0,013	0,158
0,187	0,133	0,102	0,181	0,037	0,253
0,268	0,151	0,169	0,240	0,086	0,342
0,319	0,183	0,242	0,267	0,136	0,431
0,441	0,181	0,288	0,292	0,185	0,452
0,559	0,192	0,398	0,334	0,240	0,474
0,569	0,221	0,512	0,364	0,311	0,512
0,715	0,226	0,646	0,371	0,391	0,527
0,811	0,231	0,732	0,380	0,442	0,541



- Halle el valor de  $q_{\text{monocapa}}$
- Estime  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$
- Halle el área específica del carbón activado a 298 K suponiendo que el área por molécula es de 1 nm<sup>2</sup>.

5-11. Se desea determinar el área superficial de láminas de níquel por adsorción de Kr a 77,8 K. La siguiente tabla da los volúmenes adsorbidos sobre 11,33 g de metal, medidos a 1 Torr y 294,4 K, en función de la presión de gas:

$p / \text{Torr}$	0,388	0,417	0,514	0,616	0,737
$V_{\text{ads}} / \text{cm}^3$	81,6	84,6	90,3	98,2	112,2

Calcule el área específica de las láminas de níquel en  $\text{m}^2/\text{g}$  considerando que el área de que ocupa un átomo de Kr es  $0,19 \text{ nm}^2$ .

Dato:  $p^*(\text{Kr}, 77,8 \text{ K}) = 2,690 \text{ Torr}$ .

5-12. Se obtuvieron los siguientes resultados para la adsorción de un gas sobre un sólido:

$p / \text{mbar}$	$V_a / \text{cm}^3\text{g}^{-1} (\text{STP})$
0.936418	114.067
1.11986	115.126
1.399846	116.325
1.67944	117.331
1.960084	118.174
2.238684	118.923
2.516752	119.648
2.79678	120.243

La presión de vapor del gas es de 14 mbar y el área que ocupa cada molécula es  $0,16 \text{ nm}^2$ .

- Determine el área del sólido aplicando la isoterma BET.
- Determine el área del sólido aplicando la isoterma de Langmuir.
- ¿Cuál es el método más confiable?

### Respuestas a algunos problemas

5-1. a)  $24,5 \text{ mN/m}$ .

5-2.  $p = 24,2 \text{ Torr}$ .

5-3.  $x(\text{glucosa}) = 0,0104$

5-5.  $6,42 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$

5-6. c) i)  $5,09 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ ; ii)  $6,73 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ ; 28 %. d) No.

5-7.  $\Delta_{\text{ads}} H = -154,6 \text{ kJ/mol}$ .

5-8. b)  $312,1 \text{ m}^2/\text{g}$ .

5-9. a)  $90 \text{ Pa}$ ; b)  $30 \text{ Pa}$ .

5-11.  $506,2 \text{ cm}^2/\text{g}$ .