

## Guía 1: Interacciones entre moléculas, partículas y superficies

### Introducción

**Problema 1:** Indique que tipo de interacciones intermoleculares existen en los siguientes sistemas:

- i) Ar gaseoso
- ii) Ar líquido
- iii) CHCl<sub>3</sub> (cloroformo)
- iv) H<sub>2</sub>O líquida
- v) Solución de NaCl en agua
- vi) Agua en una recipiente de Teflón
- vii) Cadena de DNA doble cadena
- viii) Micela de dodecil sulfato de sodio

**Problema 2:** Considere dos grupos A y B, entre los cuales puede formarse un enlace de energía  $u_{AB}$  ( $u_{AB} < 0$ , la formación del enlace es exotérmica). La probabilidad de que se forme este enlace sigue la estadística de Boltzmann, es decir:

$$p = \frac{\exp(-\beta u)}{q}$$

donde  $u = u_{AB}$  si el enlace se forma o  $u = 0$  si el enlace no se forma y  $\beta = 1/k_B T$  con  $k_B$  es la constante de Boltzmann

- i) La constante  $q$  (conocida como función de partición) sirve para normalizar las probabilidades, de forma tal que la probabilidad de que haya el enlace más la probabilidad de que no haya enlace sea igual a 1. Determine cuánto vale  $q$ .
- ii) Grafique la energía promedio del enlace ( $E$ ) y la entropía asociada ( $S$ ) en función de  $u_{AB}$ , empleando la fórmula de entropía de Gibbs:

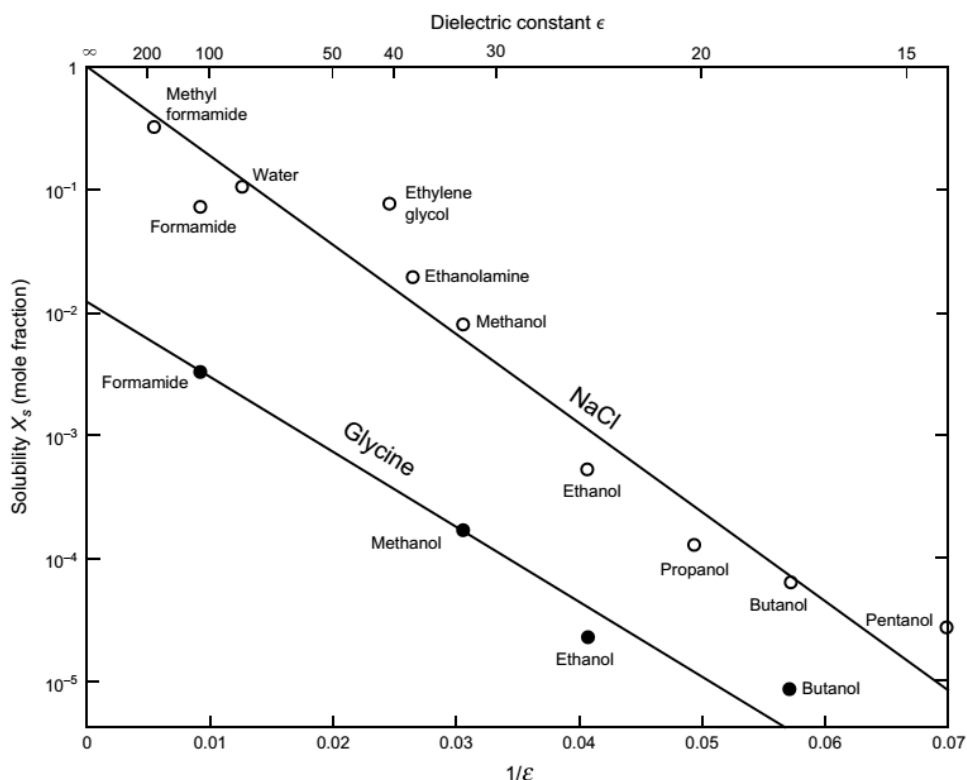
$$S = -k_B \sum_i (p_i \ln p_i)$$

donde la suma es sobre todos los posibles estados del sistema (en este caso, son dos términos: con o sin enlace).

- iii) En un mismo gráfico, represente la energía libre  $A$ ,  $-TS$  y  $E$  en función de  $u_{AB}$ . ¿Para qué valor de  $u_{AB}$  la entropía y la energía contribuyen igual a la energía libre?

## Fuerzas Electrostaticas

**Problema 3:** A partir de los siguientes datos experimentales, obtenga la distancia de contacto de NaCl en solución y compárelo con el valor medido en el sólido cristalino (0.28 nm).



**Problema 4:** Considere una gota cargada de agua evaporándose. La gota de agua posee una energía interfacial igual a  $\gamma A$ , donde  $\gamma$  es la tensión superficial del agua. Discuta como varía la energía de la gota al disminuir su tamaño. Demuestre que para un radio dado, la gota es inestable (este proceso se conoce como inestabilidad de Rayleigh) y se separa en dos gotas iguales. Calcule el radio crítico para este proceso suponiendo una carga de  $Q = 100e$  y usando  $\gamma = 73 \text{ mN/m}$ .

**Problema 5:** La distancia entre grupos fosfatos en ADN es aproximadamente 0.3 nm. Estime qué fracción de contraiones espera que sufran condensación de Manning en ADN de cadena simple y cadena doble en agua ( $\epsilon = 78.5$ ). ¿Qué pasaría si usase un solvente orgánico de menor constante dieléctrica?

**Problema 6:** Calcule la presión necesaria para mantener dos superficies con carga  $0.1 \text{ e.nm}^{-2}$  a una distancia de 10 nm en vacío, en agua pura y en soluciones de concentración 1 mM y 10 M (ayuda:

el campo eléctrico generado por una superficie infinita en vacío es  $E = \frac{1}{2} \frac{\sigma}{\epsilon_0}$ )

**Problema 7:** Considere una superficie de poliéster que presenta ácidos carboxílico con  $\sigma_{\text{total}} = 0.1$  grupos/nm<sup>2</sup>. ¿Espera que el pH para el cual la mitad de los ácidos carboxílicos protonados en una solución de NaCl 0.1 M sea mayor o menor al valor en solución (pKa = 5)? Estime este pH combinando la ecuación del equilibrio químico de los carboxilatos:

$$Ka = \frac{c_{H^+}c_{COO^-}}{c_{COOH}} = \frac{c_{H^+}(z=0)f_{COO^-}}{1-f_{COO^-}}$$

con la solución lineal de Poisson-Boltzmann al potencial electrostático:

$$\frac{\epsilon\epsilon_0}{\lambda_{DB}}\psi_0 = \sigma$$

y la estadística de Boltzmann

$$c_{H^+}(z) \sim \exp(-\beta\psi(z)q_{H^+}) \quad (\text{donde } z \text{ es la distancia a la superficie})$$

### Fuerzas Dipolo-Carga y Dipolo-Dipolo

**Problema 8:**

- Prediga la barrera energética para la rotación de moléculas de agua ( $r = 0.15$  nm) que se ubican en la primer capa de hidratación de un ion Na<sup>+</sup> ( $r = 0.116$  nm) y Ca<sup>2+</sup> ( $r = 114$  nm). El momento dipolar del agua es 1.86 D.
- Prediga la (máxima) barrera energética para la rotación de moléculas de agua ( $r = 0.15$  nm) que se ubican en la primer capa de hidratación de una molécula de CHCl<sub>3</sub> ( $r = 0.25$  nm). El momento dipolar del CHCl<sub>3</sub> es 1.06 D
- Prediga la (máxima) barrera energética para la rotación de moléculas de agua ( $r = 0.15$  nm) que se ubican en la superficie de un electrodo metálico, cuya carga superficial es de 20 μC/cm<sup>2</sup>.

Empleando la ecuación de Eyring,

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_B T}\right)$$

estime un tiempo característico rotacional en cada uno de los caso de los anteriores.

## Fuerzas Estericas y Entropicas

**Problema 9:** Calcule la entropía de mezclar volúmenes iguales de:

- i) dos moléculas pequeñas cuyos volúmenes moleculares son  $v_A = v_B = 0.03 \text{ nm}^3$
- ii) una molécula pequeña con  $v_A = 0.03 \text{ nm}^3$  y un polímero cuyos segmentos tienen  $v = 0.03 \text{ nm}^3$  y cada cadena tiene 1000 segmentos.
- iii) Para cada una de estas soluciones, se colocan A puro y la mezcla en una celda de diálisis, donde la membrana de diálisis es permeable solo a A. Calcule en cada caso la presión que deberá aplicarse para evitar el flujo de A hacia la mezcla.

**Problema 10:** Considere un gel con una densidad de segmentos de  $0.01 \text{ cadenas/nm}^3$  en el estado seco. Estime la fracción de volumen del polímero al colocarlo en agua ( $v_s = 0.03 \text{ nm}^3$ ). Repita el cálculo para una densidad de segmentos de  $0.1 \text{ cadenas/nm}^3$ .

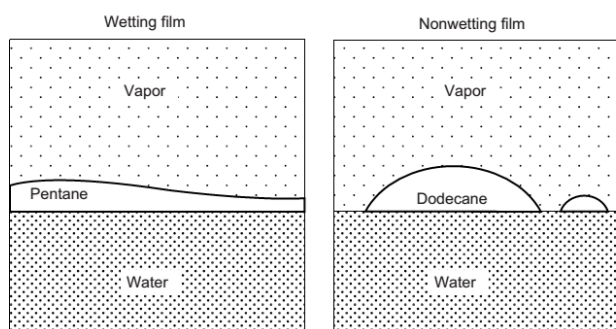
Ayuda: considere el balance entre las energías libres asociadas a la elasticidad del gel y la entropía de mezcla del solvente y busque la fracción de volumen del polímero que minimiza esta energía libre.

- i) ¿Qué pasaría con un modelo de cadenas más realista, donde las cadenas tengan extensibilidad finita?
- ii) ¿Qué pasaría en un modelo más realista que considere la hidrofobicidad del polímero?

## Fuerzas de vdW, hidrofobicas y de mojado

**Problema 11:** Las nanopartículas coloidales de metales y materiales inorgánicos generalmente precipitan en líquidos no polares debido a las fuerzas de vdW entre ellas. Este efecto puede evitarse recubriendo las partículas con una capa de ligandos cuyo índice de refracción es similar al del solvente. Explique esta observación desde el punto de vista de las interacciones de vdW.

**Problema 12:** Considerando las constantes de Hamaker de agua-pentano-aire y de agua-octano-agua, discuta porque el pentano forma una film delgado en agua, mientras que el octano no lo hace.



**Problema 13:** Considere dos esferas de densidad  $10 \text{ g/cm}^3$  y radio  $R$ . Usando una constante de Hamaker  $A = 10^{-19} \text{ J}$ , estime la fuerza de atracción de vdW para las esferas en contacto ( $D = 0.2 \text{ nm}$ ) para  $R = 10 \text{ cm}$  y  $R = 10 \text{ nm}$ . Compare el resultado con la fuerza de la gravedad actuando sobre cada esfera.

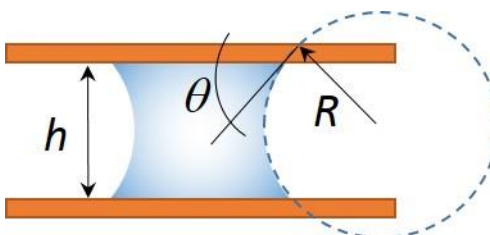
**Problema 14:** La energía libre de mezcla de dos componentes puede escribirse como:

$$\beta F = N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2 + N_1 N_2 \chi$$

Donde  $\phi_1 = N_1 v_1 / V$  ( $v_1$  es el volumen molecular del componente 1).

- i) Calcule el potencial químico de la especie 1,  $\mu_1 = \left( \frac{\partial F}{\partial N_1} \right)_{N_2, T, V}$
- ii) En un sistema termodinámicamente estable, los potenciales químicos siempre (siempre!!!) aumentan al aumentar el número de partículas (mismo motivo por el cual el volumen siempre disminuye al aumentar la presión). Encuentre para que condiciones la expresión derivada en el punto anterior predice inestabilidad termodinámica para el sistema. ¿Qué ocurre con el sistema en este caso?

**Problema 15:** Considere una gota de volumen  $V$  entre dos superficies planas, tal como muestra la figura.



- i) En la Figura se asume que la sección transversal del menisco sigue la forma de un círculo. Empleando esta aproximación, demuestre que la curvatura del menisco viene dada por:

$$R = \frac{h}{2 \cos \theta}$$

ii) Empleando la ecuación de Laplace, demuestre que las superficies son atraídas por la siguiente fuerza:

$$F = \frac{4V\gamma \cos \theta}{h^2}$$

iii) Considere una gota de 5  $\mu\text{l}$  de agua ( $\gamma = 0.073 \text{ N/m}$ ) uniendo dos cubreobjetos de vidrio de 20  $\text{cm}^2$ . Suponga que la distancia  $h$  está determinada por la rugosidad del vidrio ( $\sim 200 \text{ nm}$ ) y  $\theta = 20^\circ$ . Determine la fuerza de atracción capilar ejercida por la gota y compárela con la fuerza de atracción de vdW (use  $A = 10^{-19} \text{ J}$ )