



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

van der Waals en Superficies Fluidas

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

HUMBERTO HINOJOSA GÓMEZ



MÉXICO D.F.



2004

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

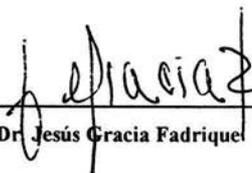
JURADO ASIGNADO:

Presidente:	Prof. REYNALDO SANDOVAL GONZALEZ
Vocal:	Prof. JESÚS GRACIA FADRIQUE
Secretario:	Prof. FERNANDO BARRAGÁN AROCHE
1er. Suplente:	Prof. FERNANDO MORALES MORALES
2do. Suplente :	Prof. MARIA GUADALUPE LEMUS BARAJAS

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Laboratorio de Superficies
Departamento de Física y Química Teórica
Facultad de Química
Ciudad Universitaria

Asesor del Tema



Dr. Jesús Gracia Fadrique

Sustentante



Humberto Hinojosa Gómez



Agradecimientos:

A mis padres Humberto y Evelia. Gracias por su apoyo incondicional y por inculcarme los principios fundamentales que rigen mi vida: honestidad y trabajo. Por enseñarme a ser, sentir y decidir.

A mis hermanos Luis Carlos y Juan Manuel.

A Lupita. Gracias por compartir tu vida conmigo y por apoyarme en todos momentos.

A Arturo Longares Patrón. Mi Hermano, gracias por tu amistad.

A la familia Longares: Sr. Carlos, Arturo y Carlos. Gracias por dejarme convivir con ustedes durante los últimos 2 años y ser parte de su familia.

A Jesús Gracia. Gracias por soportarme y confiar en mí.

A los amigos y compañeros del Laboratorio 104: Norma, Paco, Victor, Moy, Alonso, Efrén, Lili, Vero, Liz, Minerva, Glinda.

A la *banda* de la Generación 99: Alonso, Felipe, Ricardo, Beto, Toño, Edgar, El lobo, Fernando, Chano, Sofía. Gracias por estar ahí.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM por la beca que me otorgó para el desarrollo de este trabajo bajo el proyecto No. IN112202-3.

A la Facultad de Química. Por las experiencias que tuve y que nunca voy a olvidar.

A todos GRACIAS.

Índice

Objetivo	1
Introducción	2
Parte I – Ecuaciones de Estado en Fases Fluidas y Termodinámica de Superficies Ideales	4
Capítulo 1: Ecuaciones de Estado en Fases Fluídas	
1.1 – Ecuación del Gas Ideal	5
1.2 – Ecuación de <i>van der Waals</i>	6
1.2.1 – El Fenómeno Crítico	8
1.2.2 – Licuefacción y la Ecuación de <i>van der Waals</i>	10
1.2.3 – Las constantes críticas y las constantes de <i>van der Waals</i>	12
Capítulo 2: Termodinámica del Equilibrio de Fases	
2.1 – Potencial Químico como criterio del equilibrio de fases	15
2.2 – Propiedades Molares Parciales	17
2.3 – Fugacidad y Actividad	18
2.4 – Disolución Ideal	20
2.5 – Propiedades de Exceso	21
2.6 – Coeficientes de Actividad	22
2.7 – Coeficientes de Actividad a Dilución Infinita	24
Capítulo 3: Termodinámica de Superficies	
3.1 – Tensión Superficial	27
3.2 – Presión de Superficie	28
3.3 – Energía Interna	29
3.4 – Entalpía	31
3.5 – Energía libre de Helmholtz	31
3.6 – Energía libre de Gibbs	32

3.7 – Ecuación de Gibbs-Duhem para la Región Superficial	32
3.8 – Ecuación de Adsorción de Gibbs	34
Capítulo 4: Ecuación del Gas Ideal Bidimensional	
4.1 – Equilibrio bulto – superficie	36
4.2 – Sistemas Diluidos	40
4.3 – Superficie Ideal y Perfecta	42
4.4 – Potencial Químico de Superficie	45
4.5 – Potencial Químico de Bulto Real en la región Diluida	46
4.6 – Coeficiente de Actividad a Dilución Infinita	47
Parte II – Ecuaciones de Estado de Superficies No Ideales	48
Capítulo 5: Ecuación de Volmer	
5.1 – Potencial Químico de Superficie	51
5.2 – Equilibrio Bulto – Superficie	52
5.3 – Análisis del Equilibrio Bulto – Superficie	54
5.4 – Coeficiente de Actividad a Dilución Infinita	58
Capítulo 6: Ecuaciones de Estado del Tipo <i>van der Waals</i>	
6.1 – Ecuación de Estado de Superficie de <i>van der Waals</i>	64
6.1.1 – Potencial Químico de Superficie	66
6.2 – Ecuación de Estado de Superficie de <i>van der Waals Extendida</i>	67
6.2.1 – Potencial Químico de Superficie	70
6.2.2 – Equilibrio Bulto – Superficie	71
6.2.3 – Coeficiente de Actividad a Dilución Infinita	73
Capítulo 7: Otras Ecuaciones de Estado	
7.1 – Ecuación de Estado de Superficie de <i>Cassel-Formstecher</i>	74
7.1.1 – Potencial Químico de Superficie	75
7.1.2 – Equilibrio Bulto – Superficie	76
7.1.3 – Análisis del Equilibrio Bulto – Superficie	78

7.1.4 – Relación x vs π	81
7.1.5 – Coeficiente de Actividad a Dilución Infinita	84
7.2 – Ecuación de Estado de Superficie de <i>Volmer Extendida</i>	85
7.2.1 – Análisis de la Relación x vs π	85
7.2.2 – Equilibrio Bulto – Superficie	93
7.2.3 – Potencial Químico de Superficie	95
7.2.4 – Ecuación de Estado de <i>Volmer Extendida</i>	97
Conclusiones	99
Recomendaciones para futuros trabajos	100
Referencias	101

Objetivo

Construir y comparar nuevas ecuaciones del tipo *van der Waals* para la descripción y representación de la interfase o superficie así como la obtención de su contenido termodinámico.

Introducción

La Termodinámica clásica del equilibrio de fases ha hecho uso exclusivo del concepto de *fase* para denotar a las fases volumétricas dentro de un sistema heterogéneo sin contemplar a la región que delimita donde empieza una fase y termina otra. A esta región límite entre una y otra fase se le denomina interfase o superficie. Esta superficie, por el hecho de estar presente en el sistema, contribuye con la energía interna total y como consecuencia las leyes de la Termodinámica también rigen su comportamiento. La descripción de esta región ha dado origen al desarrollo de nuevos modelos que tratan de explicar los fenómenos superficiales como la *tensión superficial* en sistemas formados por más de un componente entre los que destacan *ecuaciones de estado de superficie*. Estas *ecuaciones de estado bidimensionales* han evolucionado desde la ecuación análoga a la ecuación de estado del gas ideal hasta modelos que incluyen parámetros específicos con la consecuente mejora en la comprensión de las estructuras superficiales que determinan el comportamiento de sistemas dispersos como son las dispersiones coloidales, sistemas biológicos y emulsiones que contienen al momento, elementos empíricos abundantes en su descripción. Sólo la sistematización termodinámica de esta región aportará elementos básicos para la construcción de la Física coloidal.

El primer capítulo toca los conceptos fundamentales que dan origen a la *ecuación de estado del Gas Ideal* y sus desviaciones con respecto a sistemas reales. Se presenta un breve análisis del razonamiento que llevó a *van der Waals* a modificar con dos constantes la ecuación del Gas Ideal para dar origen a su ecuación.

En el segundo capítulo contiene la termodinámica de soluciones bajo conceptos importantes para este trabajo como son el equilibrio entre fases, el potencial químico, fugacidad, actividad, coeficiente de fugacidad, solución ideal, propiedades en exceso y coeficientes de actividad a dilución infinita.

El capítulo tres aborda la termodinámica de superficies y se construye el concepto de tensión superficial, presión de superficie, así como los potenciales termodinámicos tomando en cuenta la presencia de la interfase en sistemas heterogéneos. A partir de la Energía Interna de

Superficie se deduce la ecuación de *Gibbs-Duhem* para superficies y se extrae la ecuación de adsorción de Gibbs.

En el cuarto capítulo se acopla la ecuación de adsorción de Gibbs, escrita bajo su convención, con el potencial químico ideal. Esta expresión permite analizar las curvas de presión superficial vs fracción mol experimentalmente encontradas y, a partir de una exploración de la región diluida de sistemas reales, da las bases para construir la *ecuación de estado de superficie del Gas Ideal Bidimensional*. Con este modelo se establece la expresión de la condición de equilibrio entre la superficie y el bulto. También se revisan los conceptos de superficie Ideal Perfecta y del coeficiente de actividad a dilución infinita.

En el capítulo cinco se analiza la primera ecuación de estado de superficie no ideal del tipo *van der Waals*, llamada *ecuación de Volmer*. A partir de esta ecuación se muestra cómo se construye el potencial químico de superficie y subsecuentemente la expresión del equilibrio bulto – superficie. Adicionalmente se obtiene la ecuación que permite calcular el coeficiente de actividad a dilución infinita.

En el capítulo seis, a partir de argumentos tomados al comparar el comportamiento predicho por la *ecuación de Volmer* con datos experimentales, se define la ecuación de estado de *van der Waals* para Superficies. Se muestra que una modificación de la ecuación original de *van der Waals* permite una solución analítica del parámetro de interacción.

En el capítulo siete se hace mención de la ecuación de estado de superficie propuesta por *Cassel – Formstecher* la cual plantea un término interactivo que no depende del área superficial sino de la presión superficial. Finalmente se construye una ecuación de estado de superficie general a partir de la *ecuación de estado de Volmer*, llamada *ecuación de estado de Volmer Extendida*, la que permite la correcta descripción de la presión superficial en todo el intervalo de composición. Dos soluciones a esta ecuación general son la ecuación de *Volmer* y una expresión similar a la de *Cassel – Formstecher*.

PARTE I:
ECUACIONES DE ESTADO EN FASES FLUIDAS
Y TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES IDEALES

Cualquier relación funcional entre la Presión, el Volumen y la Temperatura definida para una cantidad fija de material es llamada *ecuación de estado*. Una ecuación de estado provee una función que permite representar datos Presión(P)-Volumen(V)-Temperatura(T). Sin esta relación solamente existirían innumerables tablas con series de datos experimentales, sin la esperanza de poder ser representados ó comparados y por lo tanto, analizados y generalizados. Las ecuaciones de estado reducen el número de variables para un sistema dado. Cuando una ecuación de estado es conocida, si se considera cualquier propiedad de un gas, solamente dos de las tres posibles variables P - V - T tienen que ser especificadas y medidas para poder determinar dicha propiedad. Estos argumentos han dado origen a la creación y análisis de diversos modelos que tratan de establecer una relación funcional entre las diferentes variables en fases fluidas. Estos modelos han evolucionado desde la ecuación del gas ideal hasta ecuaciones de estado que contienen mas de diez parámetros con la consecuente precisión y exactitud en el pronóstico de las propiedades termodinámicas.

Un sistema heterogéneo está formado por más de una fase homogénea, en ellos existe una barrera o discontinuidad entre fases que conforman al sistema y permite distinguir donde empieza y termina una fase. Esta discontinuidad se define como *interfase* ó *superficie*. Además, cualquier *superficie* puede ser caracterizada sin la necesidad de asociarla a una u otra fase; se trata como una fase homogénea adicional, por lo que las leyes de la termodinámica pueden ser aplicadas para describir su comportamiento. Como resultado, se pueden construir modelos que relacionan *temperatura, área, composición y energía*, parámetros contenidos en *ecuaciones de estado de superficie*. Estos modelos, al igual que con los de fases fluidas, evolucionaron desde modelos simples y fenomenológicos hasta modelos que permiten la descripción de sistemas más complejos. Para la correcta descripción de los diversos sistemas superficiales, la ecuación de estado debe de ser capaz de representar el potencial químico de la superficie y el estado de equilibrio entre el bulto de la fase fluida y la superficie.



CAPÍTULO 1: ECUACIONES DE ESTADO EN FASES FLUIDAS

1.1 - Ecuación del gas ideal

La ecuación de estado más simple que puede representar el comportamiento de los gases es la *ley del gas ideal*. Esta ecuación es resultado de la combinación de tres relaciones diferentes:

En 1662, *Robert Boyle* estableció que el volumen de un gas es inversamente proporcional a la presión. Esta relación, llamada *Ley de Boyle*, puede ser expresada como:

$$V \propto \frac{1}{P}$$

En 1802, *Joseph Louis Gay-Lussac* señaló que el volumen de un gas incrementa proporcionalmente con la temperatura cuando la presión se mantiene constante. La aseveración anterior, conocida como la *ley de Gay-Lussac*, se expresa como:

$$V \propto T$$

El *principio de Avogadro*, indica que el volumen que ocupa un gas es proporcional a la cantidad de materia que lo conforma:

$$V \propto n$$

Tomando en cuenta las tres expresiones anteriores se puede construir la siguiente relación general:

$$V \propto \frac{nT}{P} \quad (1.1)$$

ó

$$PV = nRT \quad (1.2)$$

donde R es la constante de proporcionalidad y tiene que ser evaluada experimentalmente en un conjunto único de condiciones mejor conocidas como condiciones estándar: “un mol de

cualquier gas ocupa 22.4 litros a 0°C y 1 atmósfera de presión”, de ahí se obtiene que R es la constante universal de los gases y tiene un valor de $0.082054 \text{ atm L / mol K}$.

Otra forma de representar la ecuación (1.2) es a través del volumen molar, $v=V/n$:

$$Pv = RT \quad (1.3)$$

A presiones y temperaturas ordinarias, sólo algunos gases son descritos por la ecuación (1.3). Ejemplos de estos casos son el nitrógeno y gases inertes ligeros. Sin embargo, cuando la presión disminuye o la temperatura aumenta, cualquier gas sigue la ecuación (1.3); de aquí se dice que la *ley del gas ideal* es universal y que R es la constante universal de los gases. En el límite de presiones extremadamente bajas, donde todos los gases se comportan idealmente, el volumen tiende a infinito y las distancias intermoleculares son considerablemente grandes. Entonces, si un gas sigue la *ley del gas ideal* las interacciones moleculares deben ser despreciables y la magnitud de las fuerzas intermoleculares determina la desviación de la idealidad.

1.2 - Ecuación de van der Waals

A presiones elevadas la *ley del gas ideal* resulta imprecisa. A bajas temperaturas, particularmente a temperaturas donde el gas se licua, la ecuación falla completamente. De aquí que la búsqueda por ecuaciones de estado más realistas y precisas ha sido un área muy activa de investigación durante más de un siglo. Uno de los avances más importantes en este sentido fue la ecuación propuesta en 1879, por *van der Waals*^a:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (1.4)$$

En esta ecuación, a y b son constantes características para un gas en particular y son llamadas las *constantes de van der Waals*. La constante b representa el volumen propio de las

^a McQuarrie, D. A., Simon, J. D., “Physical Chemistry – A Molecular Approach”, University Science Books, USA, 1997

moléculas del gas y a es una medida de las interacciones moleculares. El razonamiento que llevó a *van der Waals* a su ecuación se basó en que la *ley del gas ideal* fue deducida a partir de gases reales a muy bajas concentraciones, justo donde las moléculas nunca interactúan ya que las distancias intermoleculares son muy grandes. A concentraciones mayores, las moléculas presentan fuerzas atractivas que reducen la presión; en efecto, si las moléculas cerca de la pared experimentan fuerzas atractivas desde el interior del gas, el momento de cada molécula dirigido hacia la pared se verá disminuido. Entonces, la presión de un gas real será menor que el de un gas ideal, esto es:

$$P_{(real)} = P_{(ideal)} - \text{corrección} \quad (1.5)$$

Otra diferencia entre los gases reales e ideales radica en que las moléculas del gas real colisionan unas con otras. *Van der Waals* argumentó que el volumen disponible para que las moléculas del gas se puedan mover es el volumen del contenedor menos el volumen de las moléculas. La constante b en la ecuación (1.4) toma en cuenta el volumen excluido. Este volumen es aproximadamente cuatro veces el volumen real de las moléculas del gas. Debido a que las moléculas no son partículas rígidas y de hecho, la repulsión mutua evita que se toquen unas entre otras, no se esperaría que la constante b sea exactamente igual al volumen molecular.

Antes de la contribución de *van der Waals*, la naturaleza del estado líquido de la materia también era fuente de controversia. Se afirmaba que la fase líquida de un material era químicamente distinta a su fase vapor. Algunos gases fueron llamados “gases permanentes”, presumiblemente porque no podían ser licuados. El trabajo de *van der Waals* estableció el principio de continuidad de estados, el cual sostiene que los líquidos son meramente gases densos y cuyo comportamiento podía, cuando menos en principio, ser explicado con la misma ecuación de estado aplicada a los gases. Su famosa ecuación no solo corrige al gas ideal por las imperfecciones del gas, sino que explica el comportamiento crítico de los gases reales, el cual ya había sido observado experimentalmente.

1.2.1 El fenómeno crítico

Durante el siglo XIX muchos gases fueron licuados a temperatura ambiente por compresión pero otros gases como el oxígeno no pudieron ser licuados aún a varios miles de atmósferas de presión. La explicación de esto se hizo posible cuando Thomas Andrews descubrió el fenómeno crítico en 1863. La figura (1.2.1) muestra como P varía con V a diferentes temperaturas para dióxido de carbono. Debido a que T es constante, cada una de esas curvas es llamada *isoterma*.

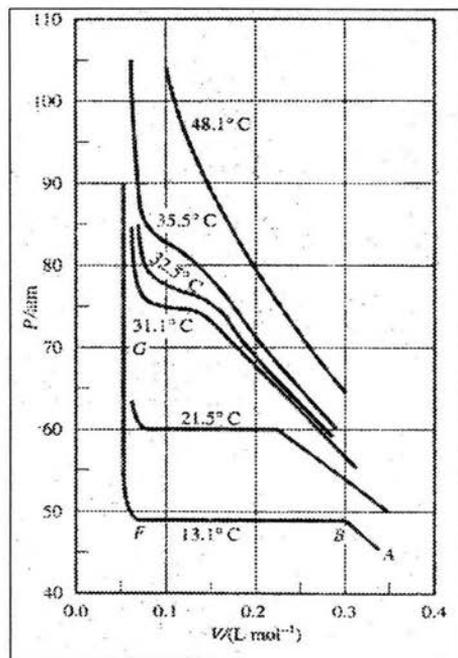


Figura 1.2.1 Isotermas experimentales para CO_2
(S. M. Blinder, *Advanced Physical Chemistry*, NY, 1969)

Considerando la isoterma a 13.1°C , mientras el gas es comprimido de A a B , el volumen molar decrece de acuerdo con la ley de Boyle. En el punto B la fase líquida aparece, y de B a F el volumen del sistema (gas y líquido) decrece aunque la presión permanece constante. Dentro de esta región, cualquier intento de incrementar la presión del sistema es contrarrestada por la

condensación del gas y la consecuente disminución del volumen total. En el punto F toda la sustancia se encuentra en forma de líquido.

La presión en la parte plana de la isoterma, llamada isobárica, es la presión de vapor del líquido. Si la temperatura se incrementa, la presión de vapor se incrementa y la diferencia de volúmenes entre las dos fases disminuye. Como resultado, la longitud de la parte isobárica de la isoterma disminuye hasta desaparecer hasta aproximadamente a una temperatura de 31.04°C . Mas allá de esta temperatura, llamada *temperatura crítica* (T_c), no existe distinción entre las dos fases y por lo tanto, un gas no puede ser licuado por compresión. Una frontera de fases (*superficie*) aparece cuando el vapor se condensa en líquido, lo cual sólo sucede a partir de temperaturas menores a T_c . Cuando $T > T_c$, el sistema permanece homogéneo durante la compresión. La presión que se presenta a la temperatura crítica es llamada la *presión crítica* (P_c) y el volumen molar a T_c y P_c es llamado el volumen crítico (V_c). Las tres constantes, P_c , V_c y T_c , de una sustancia definen su punto crítico.

1.2.2 - Licuefacción y la ecuación de *van der Waals*

La ecuación de *van der Waals* provee una estructura teórica para la interpretación de muchos fenómenos. Predice la existencia del estado crítico y explica cualitativamente la transición entre las fases gaseosas y líquidas.

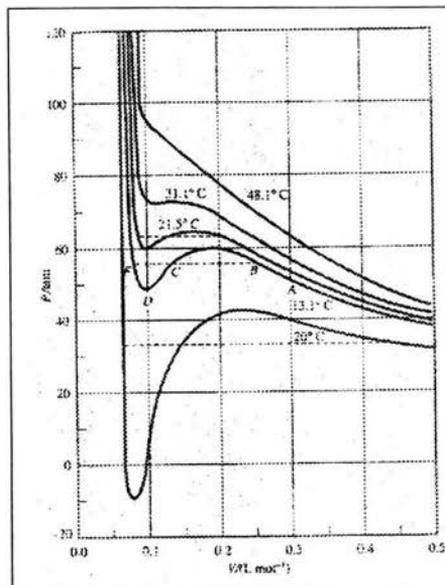


Figura 1.2.2 Isotermas para CO_2 calculadas a partir de la ecuación de *van der Waals*.
(S. M. Blinder, *Advanced Physical Chemistry*, NY, 1969)

La figura (1.2.2) muestra las isotermas para CO_2 calculadas a partir de la ecuación de *van der Waals*. Las isotermas para volúmenes molares grandes son idénticas a aquellas que predice el gas ideal. A volúmenes molares pequeños las isotermas son casi líneas verticales, debido a que el volumen molar se aproxima al valor de la constante b , esto es ($v \rightarrow b$), dando como resultado que la presión tienda a infinito, de acuerdo con la ecuación (1.4).

En la región de condensación (B a F), las isotermas de *van der Waals* presentan una presión máxima y una mínima. Esto no es consistente con las observaciones experimentales, como se puede ver al comparar las figuras (1.2.1) y (1.2.2). Argumentos teóricos (James Clerk



Maxwell) muestran que una línea horizontal trazada entre las regiones del vapor y del líquido, de tal forma que divide el área en dos partes iguales, representa el proceso de condensación. Con esta construcción, las isothermas de van der Waals se convierten en la contraparte teórica de las isothermas experimentales. La línea horizontal en la figura (1.2.2) muestra que existen tres diferentes valores para el volumen molar cuando $P = P_c$. Esto es una consecuencia de la forma cúbica de la ecuación de *van der Waals* con respecto al volumen. Al multiplicar la ecuación (1.4) por v^2/P queda en evidencia la aseveración anterior:

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)v^2 + \frac{a}{P}v - \frac{ba}{P} = 0 \quad (1.5)$$

El resultado muestra claramente la naturaleza cúbica de la ecuación de *van der Waals* con la presencia de tres raíces, dos de las cuales corresponden a los volúmenes molares de las fases conjugadas gaseosa y líquida.; el tercero, no contempla significado físico alguno.

1.2.3 - Las Constantes Críticas y las Constantes de *van der Waals*

Las tres raíces de la ecuación de *van der Waals* deben ser iguales en el punto crítico; la forma de la ecuación cúbica en este punto es:

$$(v - v_c)^3 = 0 \quad (1.6)$$

ó

$$v^3 - 3v^2v_c + 3vv_c^2 - v_c^3 = 0 \quad (1.7)$$

Comparando la ecuación (1.7) con la ecuación (1.5), se obtiene:

$$3v_c = b + \frac{RT_c}{P_c} \quad (1.8)$$

$$3v_c^2 = \frac{a}{P_c} \quad (1.9)$$

$$v_c^3 = \frac{ab}{P_c} \quad (1.10)$$

Estas ecuaciones muestran las constantes críticas pueden estimarse a partir de las constantes de *van der Waals*. El volumen crítico se obtiene de las ecuaciones (1.9) y (1.10):

$$v_c = 3b \quad (1.11)$$

La presión crítica las ecuaciones (1.9) y (1.11):

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (1.12)$$

La temperatura crítica resulta de combinar la ecuación (1.8) y las ecuaciones (1.11) y (1.12):

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad (1.13)$$

CAPÍTULO 2:
TERMODINÁMICA DEL EQUILIBRIO
DE FASES

Para cualquier sistema cerrado homogéneo la relación que asocia la energía libre de Gibbs G con la temperatura y presión es:

$$dG = VdP - SdT \quad (2.1)$$

Esta ecuación aplica al caso de un fluido en una sola fase que no presenta reacción química. A partir de la ecuación (2.1) se puede escribir:

$$\left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_{T,n} = V \quad (2.2)$$

$$\left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_{P,n} = -S \quad (2.3)$$

El caso más general de un sistema abierto de una sola fase que puede intercambiar materia con el ambiente que lo rodea. Así, la energía libre de Gibbs total es también una función del número de moles de las especies químicas existentes. Así:

$$G = g(P, T, n_1, n_2, \dots, n_{nc}) \quad (2.4)$$

La diferencial total de G es entonces:

$$dG = \left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_{P,n} dT + \sum_{i=1}^{nc} \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_{j \neq i}} dn_i \quad (2.5)$$



Se puede reemplazar las dos primeras derivadas parciales por las definiciones de las ecuaciones (2.2) y (2.3):

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^{nc} \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_{j \neq i}} dn_i \quad (2.6)$$

La derivada de G con respecto al número de moles de las especies i tiene un significado especial y se le da un símbolo y nombre propios. Así, se define el *potencial químico* de la especie i en la mezcla como:

$$\mu_i = \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_{j \neq i}} \quad (2.7)$$

Entonces, la ecuación general para dG , expresada en términos de μ_i , es:

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^{nc} \mu_i dn_i \quad (2.8)$$

2.1 - Potencial químico como criterio para el equilibrio de fases

Considere un sistema cerrado compuesto por dos fases en equilibrio, donde cada una de las fases individuales es un sistema *abierto*. Ver *figura 2.1*.

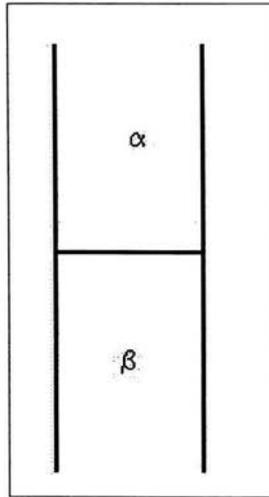


Figura 2.1

La ecuación (2.8) para cada fase es como:

$$dG^{\alpha} = V^{\alpha} dP - S^{\alpha} dT + \sum_{i=1}^{nc} \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} \quad (2.9)$$

$$dG^{\beta} = V^{\beta} dP - S^{\beta} dT + \sum_{i=1}^{nc} \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta} \quad (2.10)$$

El cambio de la energía total de Gibbs del sistema de dos fases es la suma del cambio de la energía de Gibbs para cada fase. Esta suma está dada por:

$$dG = (V^{\alpha} + V^{\beta})dP - (S^{\alpha} + S^{\beta})dT + \sum_{i=1}^{nc} \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + \sum_{i=1}^{nc} \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta} \quad (2.11)$$

En el equilibrio T y P son uniformes a través de todo el sistema y el cambio de la energía libre de Gibbs del sistema es cero, entonces:

$$\sum_{i=1}^{nc} \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_{i=1}^{nc} \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0 \quad (2.12)$$

Dado que el sistema de dos fases está cerrado, los cambios dn_i^α y dn_i^β son iguales pero con signo contrario, esto es:

$$dn_i^\alpha = -dn_i^\beta \quad (2.13)$$

Por consiguiente:

$$\sum_{i=1}^{nc} (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0 \quad (2.14)$$

Dado que los cambios de número de moles son independientes, la única forma en la que el lado izquierdo de la ecuación (2.14) puede ser cero, es que cada uno de los términos entre paréntesis sea cero, es decir:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (2.15)$$

donde i es cada una de las especies existentes en el sistema. La ecuación (2.15) proporciona un criterio de equilibrio, en el cual se establece que el potencial químico de la especie i es igual en todas las fases. Considerando sucesivamente pares de fases, se puede generalizar para más de dos fases la igualdad de los potenciales químicos, resultando para τ fases la siguiente relación:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\tau \quad (2.16)$$

La aplicación de la ecuación (2.16) a problemas específicos de equilibrio de fases requiere el uso de modelos del comportamiento de soluciones, los cuales proporcionan expresiones para G o para μ_i como funciones de la temperatura, presión y composición.

2.2 - Propiedades Molares Parciales

Sea M una propiedad termodinámica extensiva cualquiera. La propiedad molar parcial de M respecto al componente i , \bar{M}_i , se define como:

$$\bar{M}_i = \left[\frac{\partial M}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_{j \neq i}} \quad (2.17)$$

Las propiedades molares parciales son funciones de respuesta que representan el cambio de la propiedad total M debido a la adición, a T y P constantes, de una cantidad diferencial de la especie i a una cantidad finita de solución. La comparación de la ecuación (2.17) con la ecuación (2.7) escrita para la energía libre de Gibbs, muestra que el potencial químico y la energía libre de Gibbs molar parcial son idénticos, o sea:

$$\mu_i \equiv \bar{G}_i = \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_{j \neq i}} \quad (2.18)$$

2.3 - Fugacidad y Actividad

Lewis^a definió una función f , llamada *fugacidad*^b, al escribir para el cambio isotérmico de cualquier componente de cualquier sistema, sólido, líquido o gas, puro o mezclado, ideal o no:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right) \quad (2.19)$$

Aunque μ_i^0 y f_i^0 son arbitrarios, no se pueden seleccionar de forma independiente; cuando se escoge uno, el otro queda fijo. Lewis denominó actividad a la razón de f_i/f_i^0 , designándola con el símbolo a . La *actividad* de una sustancia provee una medida de cuán “activa” es la sustancia en relación con su estado estándar, ya que proporciona una medida de la diferencia entre el potencial químico de la sustancia en el estado de interés y el de su estado de referencia. Adicionalmente, la fugacidad proporciona una transformación conveniente de la ecuación fundamental del equilibrio de fases, ecuación (2.16).

Para un componente i repartido en dos fases α y β , la ecuación (2.19) es:

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^{0,\alpha} = RT \ln \left(\frac{f_i^\alpha}{f_i^{0,\alpha}} \right) \quad (2.20)$$

$$\mu_i^\beta - \mu_i^{0,\beta} = RT \ln \left(\frac{f_i^\beta}{f_i^{0,\beta}} \right) \quad (2.21)$$

Sustituyendo las ecuaciones (2.20) y (2.21) en la condición de equilibrio se obtiene:

$$\mu_i^{0,\alpha} + RT \ln \left(\frac{f_i^\alpha}{f_i^{0,\alpha}} \right) = \mu_i^{0,\beta} + RT \ln \left(\frac{f_i^\beta}{f_i^{0,\beta}} \right) \quad (2.22)$$

^a Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Gomes de Azevedo, E. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3rd ed.; Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, 1999.

^b Del latín *fuga*, que significa escape

Considérense ahora dos situaciones. Primero, supóngase que los estados estándar de las dos fases son el mismo; es decir que:

$$\mu_i^{0,\alpha} = \mu_i^{0,\beta} \quad (2.23)$$

En este caso se cumple

$$f_i^{0,\alpha} = f_i^{0,\beta} \quad (2.24)$$

La ecuación (2.22) proporciona una nueva forma de la ecuación fundamental del equilibrio de fases:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (2.25)$$

Segundo, supóngase que los estados estándar de las dos fases están a la misma temperatura pero no a la misma presión y composición. En este caso, la relación exacta entre los dos estados estándar es:

$$\mu_i^{0,\alpha} - \mu_i^{0,\beta} = RT \ln \left(\frac{f_i^{0,\alpha}}{f_i^{0,\beta}} \right) \quad (2.26)$$

Sustituyendo la ecuación (2.26) en la ecuación (2.22) se llega de nuevo a:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (2.25)$$

2.4 - Disolución Ideal

Una disolución ideal es aquella en que la fugacidad de cualquier componente, a temperatura y presión constantes, es proporcional a su concentración, normalmente la fracción mol. Esto es, para cualquier componente i de una disolución ideal:

$$f_i = k_i x_i \quad (2.26)$$

donde k_i es una constante de proporcionalidad que depende de la temperatura y la presión, pero es independiente de la fracción mol. Cuando $f_i^0 = k_i$, la disolución es ideal en el sentido de la ley de Raoult. Para una disolución de este tipo la constante de proporcionalidad es igual a la fugacidad del líquido puro i a la temperatura de la disolución^c. La ecuación (2.26), cuando $f_i^0 = k_i$, es:

$$f_i = f_i^0 x_i \quad (2.27)$$

Al sustituir la expresión (2.27) dentro de la definición de fugacidad de Lewis, donde el estado estándar es el líquido puro se obtiene:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right) = RT \ln \left(\frac{f_i^0 x_i}{f_i^0} \right) = RT \ln(x_i) \quad (2.28)$$

La ecuación (2.28) representa el *potencial químico ideal* en el sentido de la ley de Raoult, donde μ_i^0 es el potencial químico de referencia, que corresponde al componente i puro.

Las mezclas de fluidos reales no forman disoluciones ideales, aunque las mezclas de líquidos similares presentan, a menudo, un comportamiento próximo al ideal. Los términos correctores que relacionan las propiedades de las disoluciones reales con las de la disolución ideal, se denominan *funciones de exceso*.

^c La fugacidad en el estado estándar de líquido puro a la temperatura del sistema se suele tomar como la presión de saturación de i puro. p_i^0

2.5 - Propiedades de Exceso

Una *propiedad de exceso* se define como la diferencia entre el valor real de la propiedad termodinámica en solución y el valor que la propiedad termodinámica tendría en una disolución ideal a las mismas condiciones de temperatura y presión. Sea M cualquier propiedad termodinámica extensiva, entonces la propiedad en exceso M^E es:

$$M^E = M^{real} - M^{ideal} \quad (2.29)$$

La definición establecida por la ecuación (2.29) también puede ser aplicada a las propiedades molares parciales, entonces, la propiedad molar parcial en exceso es:

$$\bar{M}_i^E = \bar{M}_i^{real} - \bar{M}_i^{ideal} \quad (2.30)$$

2.6 - Coeficientes de Actividad

La relación entre la energía libre de Gibbs de exceso molar parcial y los coeficientes de actividad se obtiene recurriendo a la definición de fugacidad. A temperatura y presión constantes se puede escribir, para el componente i en una disolución:

$$\bar{G}_i^{real} - \bar{G}_i^{ideal} = RT[\ln(f_i^{real}) - \ln(f_i^{ideal})] \quad (2.31)$$

El lado izquierdo de la ecuación (2.31) es por definición la energía libre de Gibbs de exceso molar parcial:

$$\bar{G}_i^E = RT[\ln(f_i^{real}) - \ln(f_i^{ideal})] \quad (2.32)$$

La fugacidad ideal f_i^{ideal} puede ser sustituida por la ecuación (2.27) para obtener:

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \left(\frac{f_i^{real}}{f_i^0 x_i} \right) \quad (2.33)$$

El cociente entre f_i/f_i^0 es la definición de *actividad*, entonces la ecuación (2.33) toma la siguiente forma:

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \left(\frac{a_i}{x_i} \right) \quad (2.34)$$

Sea el coeficiente de actividad, γ_i , la relación entre la actividad de i con respecto a alguna expresión conveniente de la concentración de i . Si se hace uso de la fracción mol, la ecuación (2.34) se convierte en:

$$\bar{G}_i^E = RT \ln(\gamma_i) \quad (2.35)$$

El teorema de *Euler*^a permite escribir a la ecuación (2.35) como:

$$\bar{G}^E = RT \sum_i n_i \ln(\gamma_i) \quad (2.36)$$

ó

$$g^E = RT \sum_i x_i \ln(\gamma_i) \quad (2.37)$$

Adicionalmente, la ecuación de *Gibbs – Duhem* establece, a temperatura y presión constantes:

$$\sum_i x_i d \ln(\gamma_i) = 0 \quad (2.38)$$

^a Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Gomes de Azevedo, E. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3rd ed.; Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, 1999.



2.7 - Coeficientes de actividad a dilución infinita

Para un sistema binario, la ecuación (2.37) se escribe:

$$\frac{\bar{g}^E}{RT} = x_1 \ln(\gamma_1) + x_2 \ln(\gamma_2) \quad (2.37)$$

El coeficiente de actividad de una especie en solución tiende a la unidad, o el $\ln\gamma_i$ tiende a cero, a medida que $x_i \rightarrow 1$. En el otro límite, donde $x_i \rightarrow 0$ y la especie i se convierte en infinitamente diluida, el $\ln\gamma_i$ se aproxima a algún límite infinito, llamado el coeficiente de actividad a dilución infinita, $\ln\gamma_i^{\infty}$.

En el límite a medida que $x_1 \rightarrow 0$, la energía de Gibbs en exceso adimensional, \bar{g}^E / RT , según la ecuación (2.37), se convierte en:

$$\frac{\bar{g}^E}{RT} = (0) \ln(\gamma_1^{\infty}) + (1) \ln(1) = 0 \quad (2.38)$$

El valor de \bar{g}^E / RT tiende a cero (y de \bar{g}^E) tanto a $x_1 = 0$ y $x_1 = 1$. El mismo resultado se obtiene para $x_2 \rightarrow 0$ ($x_2 \rightarrow 1$). La función es cero en los extremos.

La magnitud $\bar{g}^E / x_1 x_2 RT$ se hace indeterminada para $x_1 = 0$ y para $x_1 = 1$ porque en ambos límites \bar{g}^E es cero, como lo es el producto ($x_1 x_2$). Así, para $x_1 \rightarrow 0$, tenemos mediante la regla de l'Hopital:

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\bar{g}^E / RT}{x_1 x_2} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\bar{g}^E / RT}{x_1} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{d\left(\frac{\bar{g}^E}{RT}\right)}{dx_1} \quad (2.39)$$

La derivada del miembro final se encuentra por diferenciación de la ecuación (2.37) con respecto a x_1 :

$$\frac{d\left(\frac{g^E}{RT}\right)}{dx_1} = x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{x_1} + \ln \gamma_1 + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{x_2} - \ln \gamma_2 \quad (2.40)$$

La ecuación de Gibbs – Duhem se puede escribir para un sistema binario y dividir por dx_1 para dar, a presión y temperatura constantes:

$$x_1 \frac{d \ln(\gamma_1)}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln(\gamma_2)}{dx_2} = 0 \quad (2.41)$$

Al sustituir la ecuación (2.41) en la expresión (2.40) se obtiene:

$$\frac{d\left(\frac{g^E}{RT}\right)}{dx_1} = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (2.42)$$

En el límite a medida que $x_1 \rightarrow 0$ ($x_2 \rightarrow 1$), ésta se convierte en:

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{d\left(\frac{g^E}{RT}\right)}{dx_1} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \ln \gamma_1^\infty \quad (2.43)$$

y por la ecuación (2.39):

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{g^E}{x_1 x_2 RT} = \ln \gamma_1^\infty \quad (2.44)$$

Similarmente, a medida que $x_2 \rightarrow 0$ ($x_1 \rightarrow 1$):

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\bar{g}^E}{x_1 x_2 RT} = \ln \gamma_2^{\infty} \quad (2.45)$$

CAPÍTULO 3: TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES

La región límite entre dos fases homogéneas se denomina interfase. Cuando una fase es líquida y la otra fase es vapor, a la interfase se le denomina *superficie*. La superficie es una discontinuidad entre fases que se presenta siempre que existan dos o más fases homogéneas dentro de un sistema. Las superficies pueden ser del tipo:

- Sólido – Sólido
- Sólido – Líquido
- Sólido – Vapor
- Líquido – Líquido
- Líquido – Vapor

A cada una de las posibles interfases se le puede asociar una energía libre debido a su formación y representa el exceso energético que tienen las moléculas por el hecho de estar situadas en la región superficial.

3.1 - Tensión Superficial

La *Tensión Superficial* es la energía asociada a la formación o creación de un área o superficie entre un líquido y un vapor (o gas). Esta energía es el reflejo directo de un desequilibrio de fuerzas de atracción entre las moléculas en la superficie. Ver *figura 3.1*.

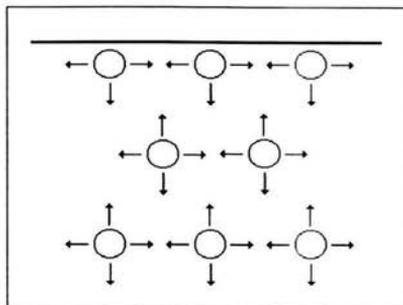


Figura 3.1

Derivado de este desequilibrio de fuerzas las moléculas situadas en la superficie tienden a migrar hacia el bulto provocando una contracción espontánea del área superficial. Este efecto explica la forma esférica de las gotas y burbujas: un volumen dado de material rodeado de la menor área posible en la condición esférica.

La tensión superficial se define como el trabajo requerido por unidad de área para incrementar el área de la superficie isotérmica y reversiblemente:

$$dw = \sigma dA \quad (3.1.a)$$

donde w es el trabajo invertido en crear el área de superficie A y σ es la energía por unidad de área o *tensión superficial*.

3.2 - Presión de Superficie

Este parámetro se define como la diferencia entre la tensión superficial del solvente puro y la tensión superficial de una solución a cualquier composición. Para un sistema binario se puede escribir como:

$$\pi = \sigma_1^0 - \sigma \quad (3.1.b)$$

donde π es la presión de superficie, σ_1^0 es la tensión superficial del solvente puro y σ la tensión superficial de la mezcla de soluto-solvente a cualquier composición. La presión de superficie es una energía relativa y característica para cada sistema ya que sin efectos de cambios de temperatura mide únicamente el decremento energético de la superficie con respecto al solvente puro. Para el caso particular en el que la solución esté formada por el soluto puro se tiene la diferencia máxima de tensiones superficiales y por lo tanto, la *presión máxima de superficie* (π^0); estado denotado por:

$$\pi^0 = \sigma_1^0 - \sigma_2^0 \quad (3.1.c)$$

3.3 - Energía Interna

La primera ley de la termodinámica establece que, para cualquier sistema homogéneo y cerrado, el cambio de la energía interna se debe al calor que gana o pierde el sistema y al trabajo que el sistema realiza o recibe de sus alrededores:

$$dU = dq + dw \quad (3.2)$$

Sea un sistema compuesto por dos fases homogéneas α y β separadas por una interfase S , como se ilustra en la *figura 3.2*:

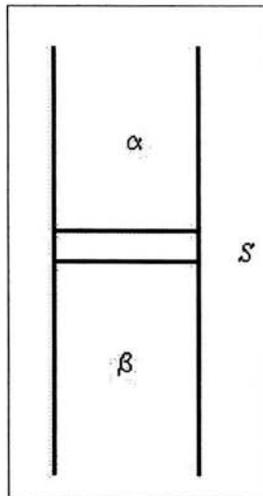


Figura 3.2

Para este sistema se cumple que el cambio de la energía interna total del sistema es igual a la suma de los cambios de energía interna de cada una de las fases homogéneas presentes (n_f); esto es:

$$dU = \sum_{n_f} dU_i \quad (3.3)$$

ó

$$dU = dU^\alpha + dU^\beta + dU^S \quad (3.4)$$

Los dos primeros términos de la ecuación (3.4) están relacionados con las energías internas de las fases α y β ; el tercer término (energía interna superficial) representa el cambio de energía interna de la superficie en el sistema. Dentro de la ecuación (3.2), el término de trabajo contiene el trabajo P - V y el trabajo efectuado al formarse la superficie:

$$dw = -PdV + \sigma dA \quad (3.5.a)$$

El término de calor se puede asociar a un cambio diferencial:

$$dq = TdS \quad (3.5.b)$$

donde T es la temperatura absoluta y S es entropía. Después de sustituir las ecuaciones (3.5.a) y (3.5.b) en la ecuación (3.2), la energía interna, incluyendo a la región superficial, es:

$$dU = TdS - PdV + \sigma dA \quad (3.6)$$

Para describir sistemas abiertos constituidos por más de un componente se hace uso del potencial químico y el número de moles de las especies químicas i presentes:

$$dU = TdS - PdV + \sigma dA + \sum_{nf} \sum_i \mu_i^{nf} dn_i^{nf} \quad (3.7)$$

La ecuación (3.7) representa el cambio total de la energía interna del sistema, la cual es la suma del cambio de la energía interna de cada una de las fases presentes. En consecuencia, se puede escribir el cambio de la energía interna de las fases α , β y la *superficie* S como sigue:

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - PdV^\alpha + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (3.7.a)$$

$$dU^\beta = TdS^\beta - PdV^\beta + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (3.7.b)$$

$$dU^S = TdS^S - PdV^S + \sigma dA + \sum_i \mu_i^S dn_i^S \quad (3.7.c)$$

4.4 - Entalpía

La *entalpía* se define por la siguiente ecuación:

$$H = U + PV \quad (3.8)$$

Diferenciando esta ecuación, y sustituyendo la expresión para dU :

$$dH = TdS + VdP + \sigma dA \quad (3.9)$$

Para sistemas abiertos:

$$dH = TdS + VdP + \sigma dA + \sum_{nf} \sum_i \mu_i^{nf} dn_i^{nf} \quad (3.10)$$

3.5 - Energía libre de Helmholtz

La *energía libre de Helmholtz* se define por la siguiente ecuación:

$$F = U - TS \quad (3.11)$$

Diferenciando esta ecuación, y sustituyendo la expresión para dU :

$$dF = -SdT - PdV + \sigma dA \quad (3.12)$$

Para sistemas abiertos:

$$dF = -SdT - PdV + \sigma dA + \sum_{nf} \sum_i \mu_i^{nf} dn_i^{nf} \quad (3.13)$$



3.6 - Energía libre de Gibbs

La *energía libre de Gibbs* se define por la siguiente ecuación:

$$G = U + PV - TS \quad (3.14)$$

Diferenciando esta ecuación, y sustituyendo la expresión para dU :

$$dG = -SdT + VdP + \sigma dA \quad (3.15)$$

Para sistemas abiertos:

$$dG = -SdT + VdP + \sigma dA + \sum_{nf} \sum_i \mu_i^{nf} dn_i^{nf} \quad (3.16)$$

3.7 - Ecuación de Gibbs-Duhem para la región Superficial

Después de integrar la ecuación (3.7), la energía interna total del sistema formado por las fases α , β y la *superficie S* es:

$$U = TS - PV + \sigma A + \sum_{nf} \sum_i \mu_i^{nf} n_i^{nf} \quad (3.17)$$

La ecuación (3.17) es la suma de la energía interna de cada una de las fases, incluyendo la superficie:

$$U^\alpha = TS^\alpha - PV^\alpha + \sum \mu_i^\alpha n_i^\alpha \quad (3.17-a)$$

$$U^\beta = TS^\beta - PV^\beta + \sum \mu_i^\beta n_i^\beta \quad (3.17-b)$$

$$U^S = TS^S - PV^S + \sigma A + \sum \mu_i^S n_i^S \quad (3.17-c)$$

La diferencial total de la energía interna de superficie es entonces:

$$dU^S = TdS^S + S^S dT - PdV^S - V^S dP + \sigma dA + Ad\sigma + \sum \mu_i dn_i^S + \sum n_i^S d\mu_i \quad (3.18)$$

Restando la definición del cambio de la energía interna de superficie dada por la ecuación (3.7) a la ecuación (3.18) se obtiene

$$S^S dT - V^S dP + Ad\sigma + \sum n_i^S d\mu_i = 0 \quad (3.19)$$

La ecuación (3.19) es la *ecuación de Gibbs-Duhem* para la región superficial.

3.8 - Ecuación de adsorción de Gibbs:

En la práctica es frecuente calcular la cantidad adsorbida de un componente en la superficie del sistema a partir de mediciones de *tensión superficial*. En un sistema a temperatura constante y se desprecia el volumen de la superficie, esto es $V^S \approx 0$, la *ecuación de Gibbs-Duhem* es reducida a:

$$A d\sigma + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (3.20)$$

Dividiendo la ecuación (3.20) entre A se puede definir un nuevo parámetro:

$$d\sigma + \sum \Gamma_i d\mu_i = 0 \quad (3.21)$$

donde Γ_i es la cantidad de moles de la especie i por unidad de área, o *concentración superficial*. De la ecuación (3.21) se obtiene la *ecuación de adsorción de Gibbs* en su forma más habitual:

$$-d\sigma = \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (3.22)$$

Esta ecuación señala que el cambio de la tensión superficial de un sistema conformado por más de un componente depende de la suma de la concentración de superficie de cada una de las especies veces su potencial químico. Una forma alternativa de la *ecuación de adsorción de Gibbs* se obtiene al usar la definición de *Presión de Superficie*:

$$d\pi = \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (3.23)$$

Para un sistema binario soluto[2]-solvente [1], las ecuaciones (3.22) y (3.23) adquieren la forma:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (3.24)$$

$$d\pi = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (3.25)$$

CAPÍTULO 4: ECUACIÓN DE GAS IDEAL BIDIMENSIONAL

La *ecuación de adsorción de Gibbs* fue deducida a partir de la *ecuación de Gibbs-Duhem* para superficies y posteriormente expresada para un sistema binario. En capítulos posteriores se mostrará que esta ecuación es la ecuación fundamental para la descripción de los fenómenos superficiales. Sin embargo, antes de su empleo, debe ser analizada para su correcta aplicación mediante el uso de diferentes enfoques respecto a los parámetros que contiene.

Sea *ecuación de adsorción de Gibbs*, para un sistema binario:

$$d\pi = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (4.1)$$

Esta ecuación es ampliamente utilizada y ha dado cabida a diversas convenciones para hacer uso de ella^a. La convención más conocida, propuesta por *Gibbs*, consta de dos postulados:

- *La superficie es, para fines generales, un plano geométrico y el área es su propiedad extensiva intrínseca.* Esto se debe a que el volumen propio de la superficie es solamente del orden de unos cuantos diámetros moleculares y resulta despreciable cuando es comparado con el volumen de las fases fluidas.
- *La concentración superficial representa la concentración de superficie físicamente en "exceso" del componente i con respecto a los demás componentes.* En el caso de un sistema binario, el componente de interés es aquel que tiene actividad superficial (soluto). Al hacer uso del postulado anterior se dice que en la superficie se adsorbe el soluto y como resultado la concentración del solvente con respecto al soluto es cero, es decir $\Gamma_1^{(2)}=0$, quedando la *ecuación de adsorción de Gibbs* escrita como:

$$d\pi = \Gamma_2 d\mu_2 \quad (4.2)$$

^a Ross, S.: *Industrial and engineering chemistry*. 1965, 57, 7. The interface symposium – *Adsorption and Thermodynamics at the liquid-liquid interface*.



Sea la ecuación de Gibbs-Duhem para un sistema binario:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (4.3)$$

Al despejar μ_1 de la ecuación (4.3) y sustituir en la ecuación (4.1):

$$d\pi = \left(\Gamma_2 - \frac{x_2}{1-x_2} \Gamma_1 \right) d\mu_2 \quad (4.4)$$

Cuando la ecuación (4.4) es aplicada a soluciones diluidas, ($x_2 \rightarrow 0$), el segundo término desaparece y la expresión resultante es exactamente igual a la ecuación (4.2).

4.1 - Equilibrio Bulto-Superficie

Bajo condiciones de equilibrio, los potenciales de bulto y de superficie se igualan. Entonces se puede emplear el potencial químico del bulto ó el potencial químico de la superficie indistintamente dentro de la ecuación (4.2) ya que ambos potenciales son idénticos. Si el bulto es ideal, el coeficiente de actividad del componente [2] es igual a la unidad y el potencial químico del bulto es escrito como sigue:

$$\mu_2^b = \mu_2^{0,b} + RT \ln x_2 \quad (4.5)$$

Al sustituir en la ecuación (4.2) el potencial químico de bulto se obtiene:

$$d\pi = \Gamma RT d \ln x \quad (4.6)$$

ó

$$d\pi = \Gamma RT \frac{dx}{x} \quad (4.7)$$

donde Γ y x sin subíndice se referirán, desde este momento, al componente [2] (soluto).

Despejando la concentración de superficie a partir de las ecuaciones (6.6) y (4.7):

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_T \quad (4.8)$$

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T \quad (4.9)$$

Las ecuaciones (4.8) y (4.9) permiten calcular la *concentración superficial* (Γ) en función del cambio de la *presión superficial* (π) con respecto a la *fracción mol*(x).

Resulta conveniente presentar los datos experimentales de presión superficial vs composición en dos versiones distintas. La primera es la gráfica de presión superficial vs fracción mol (π vs x). Esta gráfica permite observar el aumento de presión superficial al cambiar la composición del bulto, además de dar indicios de la existencia de agregados moleculares y, al ser explorada en la región diluida, expresa una medida de la actividad del soluto. La segunda gráfica es aquella que presenta la presión superficial vs el logaritmo natural de la fracción mol (π vs $\ln(x)$). Esta segunda representación permite un análisis detallado sobre el comportamiento del sistema, además de comprobar la existencia de agregados moleculares en solución.

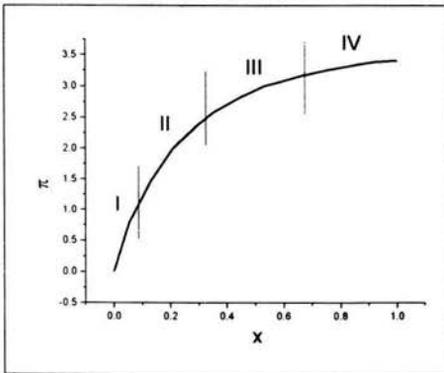


Figura 4.1 Gráfica de π vs x

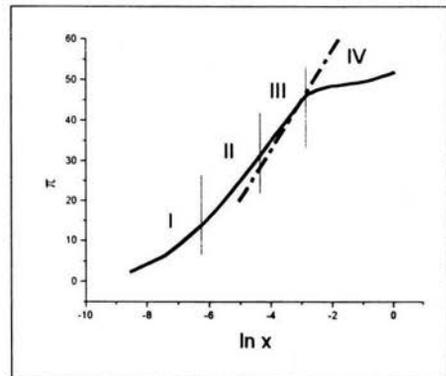


Figura 4.2: Gráfica de π vs $\ln(x)$

Dentro de estas gráficas se distinguen 4 zonas con características distintivas que se indican en las *figuras 4.1* y *4.2*, que se enumeran a continuación^b:

I.- Esta zona corresponde a la región diluida y está caracterizada porque la variación de la presión superficial es máxima y de manera lineal con respecto a la composición. Este comportamiento causa que la derivada sea constante en esta zona, tal y como se puede apreciar en la *Figura 4.1*. Al sustituir este comportamiento en la *ecuación de Adsorción de Gibbs*, se obtiene:

$$\pi = \varpi x \quad (4.10)$$

$$\frac{d\pi}{dx} = \frac{d}{dx}(\varpi x) = \varpi = \frac{\pi}{x} \quad (4.11)$$

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \frac{d\pi}{dx} = \frac{\pi}{RT} \quad (4.12)$$

Sea el *área molar (A)* el inverso de la *concentración de superficie (Γ)*, entonces la ecuación (4.12) adquiere la forma:

$$\pi A = RT \quad (4.13)$$

La ecuación (4.13) corresponde a la ecuación del *gas ideal bidimensional o de superficie ideal*. Esta ecuación es análoga a ecuación del gas ideal y de igual forma se cumple para todo los sistema en régimen diluido.

II.- En esta región el comportamiento no es ideal y el aumento de presión superficial es menor al mostrado en la primer zona, lo que ocasiona que la razón de cambio de la presión superficial con respecto a la fracción mol no sea constante y varíe punto a punto. La derivada de la presión superficial con respecto al logaritmo de la fracción mol permite calcular la concentración de superficie según la ecuación (4.8).

III.- Esta región es identificada porque la variación de la presión superficial con respecto a la fracción mol es muy pequeña. Sin embargo, la *Figura 4.2* muestra que la razón de cambio de la

^b Lemus-Barajas, G. et al. Prediction of foam behavior from surface tension data. XI International Conference on Surface and Colloid Science. Parana. Iguazu. Brazil. September 2003.

presión superficial con respecto al logaritmo de la fracción mol es mucho mayor que en las dos zonas anteriores, llegando a su valor máximo. Es justamente en este punto donde se presenta la condición de saturación de superficie caracterizada por la *concentración de saturación o concentración máxima de superficie* (Γ_s), definida por la siguiente relación:

$$\Gamma_s = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_{MAX} \quad (4.14)$$

IV.- La última sección de la curva se caracteriza por una muy pequeña o nula variación de la presión superficial con respecto a la fracción mol, comportamiento característico de compuestos que abaten fuertemente la tensión superficial, mejor conocidos como *tensoactivos*. Tal comportamiento se ve reflejado en la *figura 4.2* al mostrar una discontinuidad en la curva. Este cambio de régimen es evidencia de la presencia de agregados moleculares en solución. En sistemas binarios de líquidos simples esta última región puede no presentarse, indicando la ausencia de agregación molecular.



4.2 - Sistemas Diluidos

Sea la *fracción de superficie cubierta* (θ):

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_s} \quad (4.15)$$

Este término es análogo al concepto de fracción mol del bulto y representa la relación entre los lugares ocupados por el soluto (Γ) y los lugares disponibles en la superficie (Γ_s). Este parámetro toma valores que van desde cero, valor relacionado a un sistema donde no existe soluto, hasta la unidad, valor que indica que la superficie está totalmente saturada.

Para sistemas diluidos se cumple la siguiente relación:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_s} = \frac{\varpi}{\Gamma_s RT} x = \beta x \quad (4.16)$$

donde β mide el efecto hidrofóbico del soluto o la forma en el que el soluto se reparte entre el bulto y la superficie. Expresando la *ecuación de superficie ideal* en función de la concentración de superficie:

$$\pi = \Gamma RT \quad (4.17)$$

multiplicando y dividiendo el lado derecho por la concentración de saturación de superficie (Γ_s) la ecuación (4.17) se convierte en:

$$\pi = \Gamma_s RT \theta \quad (4.18)$$

Aplicando la definición de la ecuación (4.16):

$$\pi = \Gamma_s RT \beta x \quad (4.19)$$

En la zona diluida, donde la presión superficial y la fracción mol se aproximan a cero ($\pi \rightarrow 0$, $x \rightarrow 0$), pero su cociente es una constante en esta región. Esta constante engloba dos de los parámetros más importantes utilizados para describir una superficie: *la saturación* (Γ_s) y el *efecto hidrofóbico del soluto* (β); tal y como se puede observar a continuación:

$$\ln\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0} = \ln(\Gamma_s RT) + \ln(\beta) \quad (4.20)$$



4.3 - Superficie Ideal y Perfecta

Un caso particular de la idealidad de una mezcla binaria de líquidos es cuando la *tensión superficial* (σ) varía linealmente de extremo a extremo de composición (*Figura 4.3*).

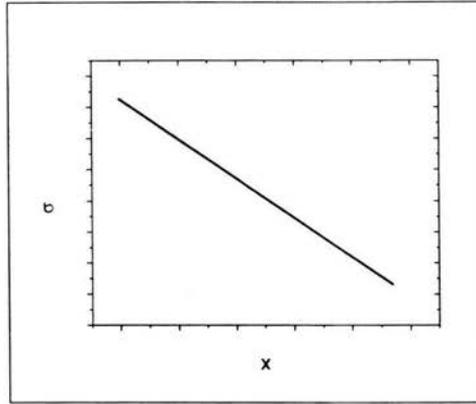


Figura 4.3

Este comportamiento (*Figura 4.3*) es denominado *Superficie Perfecta* porque permite expresar la tensión superficial de la mezcla como la suma ponderada de las tensiones superficiales de los componentes puros en relación a la fracción mol:

$$\sigma_m = \sigma_1^0 x_1 + \sigma_2^0 x_2 \quad (4.21)$$

donde σ_m es la tensión superficial de la mezcla y σ_1^0 y σ_2^0 son las tensiones superficiales de los componentes [1] y [2] puros. Expresando la ecuación (4.21) en términos solamente de la fracción mol del segundo componente (x_2), se obtiene:

$$\sigma_m = \sigma_1^0 (1 - x_2) + \sigma_2^0 x_2 \quad (4.22)$$

$$\sigma_1^0 - \sigma_m = (\sigma_1^0 - \sigma_2^0) x_2 \quad (4.23)$$

El lado izquierdo de la ecuación (4.23) es la definición de *presión de superficie* (π), parámetro ya definido. El coeficiente que multiplica a la fracción mol en el lado derecho de la ecuación es la diferencia de tensiones superficiales de los componentes puros o *presión máxima de superficie* ($\pi^0 = \sigma_1^0 - \sigma_2^0$). Entonces la ecuación (4.23) es como:

$$\pi = \pi^0 x \quad (4.24)$$

De acuerdo a la ecuación (4.24), π es una función lineal de la fracción mol en todo el intervalo de composiciones. Al tomar la derivada de la ecuación (4.24) con respecto a la fracción mol(x):

$$\frac{d\pi}{dx} = \frac{d}{dx}(\pi^0 x) = \pi^0 = \frac{\pi}{x} \quad (4.25)$$

Substituyendo la ecuación (4.25) en la ecuación (4.9):

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \frac{d\pi}{dx} = \frac{\pi}{RT} \quad (4.26)$$

A partir de la ecuación (4.26), la presión superficial resulta ser:

$$\pi = \Gamma RT \quad (4.27)$$

ó

$$\pi^0 x = \Gamma RT \quad (4.28)$$

La validez de la ecuación (4.28) en todo el rango de composiciones confirma la idealidad del sistema y da pie al análisis del parámetro hidrofóbico.



En la zona diluida toda superficie cumple la siguiente relación:

$$\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0} = \Gamma_s RT \beta \quad (4.29)$$

Para una *superficie ideal y perfecta* el cociente de la presión superficial y la fracción mol es justamente la *presión máxima de superficie*, esto es:

$$\pi^0 = \Gamma_s RT \beta \quad (4.30)$$

Por otra parte, si se sustituye el comportamiento lineal de una *superficie ideal y perfecta* dentro de la ecuación de Adsorción de Gibbs se obtiene:

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \frac{d\pi}{dx} = \frac{x}{RT} \pi^0 \quad (4.31)$$

La ecuación (4.31) en términos de *fracción de cobertura superficial*(θ) es:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_s} = \frac{x}{\Gamma_s RT} \pi^0 \quad (4.32)$$

En el límite cuando $x \rightarrow 1$, $\theta \rightarrow 1$. Entonces, a partir de la ecuación (4.32), se puede decir que:

$$\pi^0 = \Gamma_s RT \quad (4.33)$$

Al comparar las ecuaciones (4.30) y (4.33) se concluye que $\beta=1$. El valor unitario del parámetro hidrofóbico denota que el soluto se reparte de igual manera entre el bulto y la superficie; resultado congruente con el comportamiento de una *superficie ideal y perfecta*.

4.4 - Potencial Químico de Superficie

El potencial químico correspondiente a la superficie se obtiene al sustituir la *ecuación del gas ideal bidimensional* dentro de la *ecuación de adsorción de Gibbs*, obteniéndose así:

$$d\pi = \frac{\pi}{RT} d\mu^s \quad (4.34)$$

La forma integrada de la ecuación (4.34) es:

$$\mu^s = \mu^{0,s} + RT \ln \frac{\pi}{\pi_0} \quad (4.35)$$

donde $\mu^{0,s}$ y π_0 son el potencial químico y la presión de superficie de referencia, respectivamente. El estado de referencia generalmente aceptado en estudios de adsorción gas-sólido fue sugerido originalmente por *de-Boer*^c. Este valor es definido por analogía con el estado estándar de un gas en términos de una presión de esparido, π_0 , donde $\pi_0 = 0.388 \text{ dina/cm}$. La ventaja de adoptar el mismo estado de referencia para interfaces vapor-líquido y líquido-líquido es que los valores de funciones termodinámicas pueden ser comparados directamente a partir de adsorción para diferentes tipos de interfaces. El origen del valor $\pi_0 = 0.388$ es sustentado en la definición original de *de-Boer* sobre la presión de esparido en dos dimensiones: El definió la presión de esparido como la presión superficial que tendría un gas ideal en dos dimensiones si sus moléculas estuvieran a la misma distancia promedio de separación que las moléculas en un gas ideal en tres dimensiones, a presión y temperatura estándar. Un gas ideal tiene un volumen molar de 22,400 centímetros cúbicos y por lo tanto un volumen molecular de $22,400 \text{ cm}^3 / (6.023 \times 10^{23}) \text{ cm}^3$ o $3.72 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$; la distancia promedio de separación es la raíz cúbica de $3.72 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$, ó $33.4 \times 10^{-8} \text{ cm}$; la distancia molecular promedio es $(33.4 \times 10^{-8} \text{ cm})^2 \text{ cm}^2$ o $1114 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. La presión de esparido es entonces calculada a partir de la ecuación del *gas ideal bidimensional* con los valores de $T = 273.15 \text{ K}$ y $A = 1114 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{molécula}$.

^c Boer, J. H. de, "The dynamical character of adsorption", Clarendon Press, Oxford, 1953

Otros estados de referencia utilizados ampliamente en estudios de sistemas binarios de líquidos simples y tensoactivos son el valor de $\pi_0 = 1 \text{ mN/m}$, valor utilizado para calcular energías estándar de adsorción-micelización, así como el valor de la *presión máxima de superficie*: $\pi_0 = \pi^0 = \sigma_1^0 - \sigma_2^0$.

4.5 - Potencial químico de Bulto Real en la región diluida

El potencial químico de bulto real es:

$$\mu^b = \mu^{0,b} + RT \ln(\gamma x) \quad (4.36)$$

donde γ es el *coeficiente de actividad del soluto en el solvente* y el producto del *coeficiente de actividad* y la *fracción mol* (γx) es la definición de la actividad del soluto (a). En la región diluida, cuando ($x \rightarrow 0$), el coeficiente de actividad tiende a el coeficiente de actividad a dilución infinita, esto es, ($\gamma \rightarrow \gamma^{po}$).

Entonces, en la región diluida, la ecuación (4.36) toma la forma:

$$\mu^b = \mu^{0,b} + RT \ln(\gamma^{po} x) \quad (4.36.a)$$

La forma diferencial de la ecuación (4.36.a) es:

$$d\mu^b = RT d \ln(x) \quad (4.36.b)$$

El coeficiente de actividad a dilución infinita desaparece de la diferencial ya que es una constante. Como se puede observar, la ecuación (4.36-b) es también la forma diferencial del potencial químico ideal.

4.6 - Coeficiente de actividad a dilución infinita

Bajo condiciones de equilibrio entre bulto y superficie los potenciales químicos de ambas fases son iguales. Si se selecciona el estado de referencia del potencial químico de superficie como soluto puro, esto es, cuando $\pi_0 = \pi^0$, los estados de referencia de los dos potenciales también son equivalentes^d. Entonces, al igualar las ecuaciones (4.35) y (4.36) se obtiene:

$$\ln(\gamma x) = \ln(\pi^*) \quad (4.37)$$

donde π^* es la *presión superficial reducida*, la cual será definida desde este momento como el cociente de la presión superficial en turno y la presión superficial máxima del sistema:

$$\pi^* = \frac{\pi}{\pi^0} \quad (4.38)$$

La expresión (4.38) en particular puede ser escrita en la región diluida como:

$$\ln(\gamma^{\infty}) = \ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)_{x \rightarrow 0} \quad (4.39)$$

La expresión anterior permite calcular el coeficiente de actividad a dilución infinita (γ^{∞}) del soluto en el solvente. Cuando $\gamma^{\infty} = 1$, la presión de superficie resulta ser una función lineal de la fracción mol en todo el intervalo de composiciones.

^d Gracia-Fadrique, J.; Brocos, P.; Piñeiro, A.; Amigo, A. *Langmuir* 2002, 18, 3604-3608

PARTE II:

ECUACIONES DE ESTADO DE SUPERFICIE NO IDEALES

La *ecuación de superficie ideal* fue deducida a partir de la región diluida de sistemas no ideales. El único caso donde esta ecuación de estado se cumple en todo el intervalo de composiciones es cuando la *superficie es ideal y perfecta*.

Las dos limitaciones de este modelo son *i)* no impone un límite a la cantidad de material que puede contener la superficie, permitiendo que el número de moléculas presentes en la superficie pueda aumentar indefinidamente sin tender a un límite y, *ii)* no toma en cuenta las interacciones que presentan las moléculas entre ellas por el hecho de estar empacadas en la superficie. Estos dos tipos de desviaciones de la idealidad hacen suponer que la *ecuación de superficie ideal* debe ser modificada y por lo tanto, obtener uno o varios modelos de *Ecuaciones de estado de Superficie no Ideales* que permitan una mejor descripción de la región superficial.

El trabajo monumental de van der Waals, quién modificó la ecuación de *estado del gas ideal* con dos términos, uno refiriéndose al volumen específico de las moléculas que conforman el gas y otro relacionado con las interacciones que se presentan cuando los sistemas no son diluidos, hace ver que la *ecuación de superficie ideal* también puede ser modificada por las mismas dos desviaciones, las cuales se resumen en los siguientes parámetros:

1. **Concentración de Saturación Superficial (Γ_s):** Este parámetro se refiere a la máxima cantidad de moléculas de soluto que pueden estar presentes en la superficie; su valor dependerá del modelo en turno. La superficie está saturada cuando la presión superficial ya no cambie a pesar de que la composición del bulto aumente o cuando la presión superficial llegue a un máximo.
2. **Parámetro de interacción (α):** Este parámetro es una medida de las fuerzas atractivas que presenten las moléculas en la superficie.

CAPÍTULO 5: ECUACIÓN DE VOLMER

La *ecuación de Volmer*^a es resultado de una extensión natural de la *ecuación de estado de superficie ideal* en la que el término de área es modificado de la misma forma que el factor volumétrico de la *ecuación de estado de los gases ideales* es extendido dentro de la *ecuación de estado de van der Waals*:

$$\pi = \frac{RT}{A - A_0} \quad (5.1)$$

En de la *ecuación de Volmer* A representa el área superficial por mol de soluto, A_0 es el área de superficie por mol de soluto en condiciones de saturación de superficie, π es la presión superficial, T es la temperatura absoluta del sistema y R es la constante universal de los gases.

El término A_0 establece que la cantidad de soluto que puede contener la superficie no crece indefinidamente si no que existe un valor máximo e igual al inverso de la *concentración máxima de superficie* (Γ_s). Además, este modelo no toma en cuenta las interacciones moleculares que se puedan presentar en la superficie. La *ecuación de Volmer* en términos de *concentración de superficie*:

$$\pi \left(\frac{1}{\Gamma} - \frac{1}{\Gamma_s} \right) = RT \quad (5.2)$$

$$\pi \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_s} \right) = \Gamma RT \quad (5.3)$$

El cociente dentro del paréntesis es justamente la definición de *fracción de cubrimiento de superficie* (θ), entonces:

$$\pi(1 - \theta) = \Gamma_s RT \theta \quad (5.4)$$

^a Volmer, M. Z.; *Phys. Chem.* 1925, 115, 253

Despejando la presión superficial:

$$\pi = \Gamma_s RT \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \quad (5.5)$$

El término dentro de los paréntesis puede expandirse en series de potencias y para toda θ la serie converge en la siguiente expresión:

$$\pi = \Gamma_s RT (\theta + \theta^2 + \theta^3 + \dots) \quad (5.6)$$

ó

$$\pi = \Gamma_s RT \sum_{n=1}^{\infty} \theta^n \quad (5.7)$$

Las ecuaciones (5.1), (5.3) y (5.5) son las tres formas distintas que puede tomar la *ecuación de Volmer* dependiendo de la variable a estudiar, ya sea *área superficial*, *concentración superficial* o *fracción de cubrimiento de superficie*.

5.1 - Potencial Químico de Superficie

La ecuación (5.2) provee una relación directa entre la *concentración de superficie* y la *presión superficial*. Al ser acoplada con la *ecuación de adsorción de Gibbs* permite expresar el potencial químico como función de una sola variable, que en este caso es la *presión superficial*:

$$d\mu^s = RT \frac{d\pi}{\pi} + \frac{1}{\Gamma_s} d\pi \quad (5.8)$$

La ecuación (5.8) muestra el término correspondiente al *potencial químico* obtenido a partir de la *ecuación del gas ideal bidimensional* mas un segundo término que incluye la *concentración de saturación de superficie* Γ_s . La ecuación (5.8) expresa el *potencial químico del soluto* solamente en función de propiedades de superficie por lo que se dice que es el *potencial químico de superficie*. Antes de proceder a integrar la ecuación (5.8) se deben seleccionar estados de referencia congruentes para ambas variables. Si se utiliza como estado de referencia el soluto puro y se integra la ecuación se obtiene la siguiente expresión para el *potencial químico de superficie*:

$$\mu^s = \mu^{0,s} + RT \ln(\pi^*) + \frac{\pi - \pi^0}{\Gamma_s} \quad (5.9)$$

donde π^* es la presión superficial reducida, la cual se definió como el cociente de la *presión superficial* en turno y la *presión superficial máxima* del sistema. La ecuación (5.9) permite evaluar el potencial químico para todo el rango de *presión superficial* cuando se cumple la ecuación de Volmer.

5.2 - Equilibrio Bulto-Superficie

El equilibrio Bulto-Superficie se expresa como la igualdad de sus potenciales químicos. Para sistemas diluidos, el potencial químico de bulto puede ser expresado como el potencial químico de bulto real expresado de la siguiente forma:

$$d\mu^b = RTd \ln(\gamma^\infty x) = RTd \ln(x) \quad (5.10)$$

El coeficiente de actividad a dilución infinita es una constante, la cual desaparece al diferenciar el término logarítmico. En condiciones de equilibrio, la expresión (5.10) puede ser igualada con el potencial químico de superficie, obteniéndose así:

$$RTd \ln(x) = \frac{RT}{\pi} d\pi + \frac{d\pi}{\Gamma_s} \quad (5.11)$$

Despejando los términos logarítmicos:

$$d \ln\left(\frac{\pi}{x}\right) = -\frac{d\pi}{\Gamma_s RT} \quad (5.12)$$

Para proceder a integrar la ecuación (5.12) se deben escoger límites apropiados de integración. Debido a que el potencial químico de bulto seleccionado es el real evaluado en la zona diluida, el lado izquierdo de la ecuación (5.12) se debe integrar desde la zona diluida, representada por el parámetro $\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$, hasta cualquier valor de $\ln(\pi/x)$. El lado derecho se integrará desde $(\pi = 0)$ hasta cualquier valor de *presión superficial*, estando estos valores en concordancia con los límites impuestos para el término logarítmico. Integrando la ecuación (5.12), y evaluando en los límites establecidos se obtiene:

$$\ln\left(\frac{\pi}{x}\right) = \ln\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi}{\Gamma_s RT} \quad (5.13)$$

La expresión (5.13) proporciona la relación directa entre propiedades de bulto y superficie, específicamente *fracción mol* y *presión superficial*. Esta relación predice un comportamiento lineal que se presentará cuando menos en la región diluida debido a que fue deducida a partir del *potencial químico de bulto real* evaluado en la zona diluida^b.

^b Vázquez Ramírez Francisco. *Determinación de Coeficientes de actividad a Dilución Infinita a Partir de Tensión Superficial*. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM. México DF. 2003

5.3 – Análisis del Equilibrio Bulbo-Superficie

Bajo la representación de la ecuación *Volmer*, los diferentes sistemas binarios de líquidos muestran en general, tres comportamientos principales cuando los datos experimentales son graficados en la forma de $\ln(\pi/x)$ vs π , los cuales se resumen a continuación:

I. El primer comportamiento es lineal en todo el intervalo de composiciones para sistemas binarios de líquidos ordinarios, cuando la relación de $\ln(\pi/x)$ vs π es graficada. Aún cuando la ecuación (5.13) es construida a partir del *potencial químico de bulbo real* evaluado en la zona diluida, existen sistemas que pueden ser descritos por la ecuación (5.13) en todo el intervalo de composiciones^b. La *figura 5.1* muestra datos experimentales de Monoetanolamina – Agua a 30°C^c graficados en la forma $\ln(\pi/x)$ vs π .

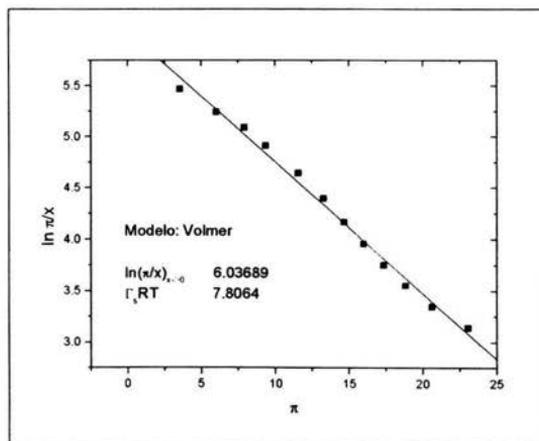


Figura 5.1.- Sistema MEA – Agua 30°C

El comportamiento experimental muestra una línea recta que se extiende desde la zona diluida y continúa hasta la *presión máxima de superficie* (π^0) sin mostrar un cambio de régimen. Este hecho posteriormente se verá reflejado en el valor que adquiere el *coeficiente de actividad a dilución infinita del soluto en el solvente*.

^c Vazquez, G., Álvarez, E., et al. *J. of Chem & Eng Data* Vol. 42, No 1, 1997

II. El segundo comportamiento es el más comúnmente encontrado en soluciones acuosas de moléculas anfífilas con cadenas hidrocarbonadas cortas y está caracterizado por presentar una región diluida que se comporta de acuerdo a la ecuación (5.13) y, conforme el sistema se va aproximando a regiones cada vez más concentradas, va perdiendo la tendencia lineal inicial debido a los efectos estéricos y a las interacciones moleculares en la superficie. La *figura 5.2* muestra datos del sistema binario Etanol – Agua a 25°C^d.

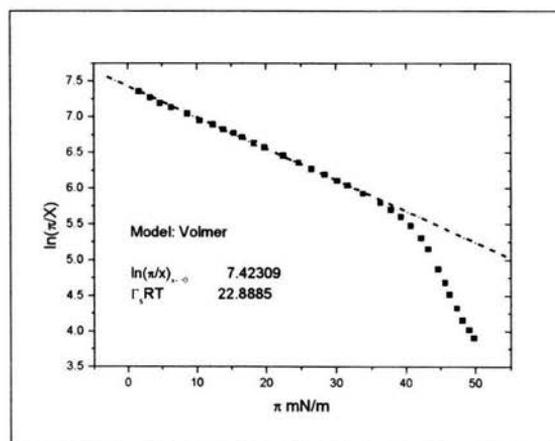


Figura 5.2.- Sistema Etanol – Agua 25°C^d

La gráfica muestra una tendencia lineal que inicia en la zona diluida y continúa hasta presiones superficiales de aproximadamente 35 mN/m, donde el comportamiento lineal sufre un cambio de régimen. La ecuación (V.13) es válida solamente en la parte lineal inicial de la gráfica. Mediante un ajuste en este intervalo de presiones se podrán obtener los parámetros contenidos en la ecuación (V.13); la pendiente es igual al inverso de Γ_3RT y la ordenada al origen el parámetro $\ln(\pi X)_{\pi \rightarrow 0}$. Este comportamiento es típico de sistemas acuosos de alcoholes, ácidos carboxílicos, cetonas y éteres de cadenas cortas^b.

^d Strey, R.; Viisanen, Y.; Aratono, M.; *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*, 9112-9116

III.- El tercer comportamiento es similar al segundo ya que inicialmente presenta una tendencia lineal desde la zona diluida y en regiones concentradas muestra una discontinuidad precedida por un cambio de régimen. La diferencia radica en que el cambio de régimen es identificado por una caída abrupta de los valores del $\ln(\pi/x)$ a un valor prácticamente constante de *presión superficial*, comportamiento característico de moléculas anfílicas que abaten la tensión superficial considerablemente a concentraciones de partes por millón. Las moléculas que presentan este comportamiento son conocidas como tensoactivos. La *figura 5.3* muestra datos experimentales del sistema 2-Butoxietanol – Agua a 4°C.

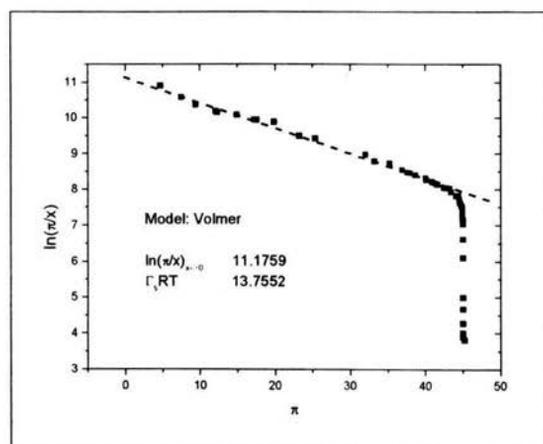


Figura V.3.- Sistema 2-Butoxietanol – Agua 4°C

La región diluida sigue la tendencia predicha por la ecuación (V.13) y continúa hasta presiones superficiales relativamente grandes, que en el caso de este sistema es del orden de 45 *mN/m*. El cambio de pendiente tan abrupto y la caída a un valor prácticamente constante de presión superficial es indicio inequívoco de la formación agregados moleculares en solución. Esto es debido a que las moléculas de soluto saturan la superficie de la solución a concentraciones extremadamente bajas, hecho que está reflejado en la parte lineal de la gráfica y descrito correctamente por la ecuación (5.13). Cuando la concentración de soluto continúa incrementando aún después de que la superficie está saturada, el soluto no puede continuar

^e Elizalde, F., Gracia, J., Costas, M. *J. Phys. Chem.* Vol. 92, No. 12. 1988 (3565-3568)

ocupando lugares en la superficie, cesando de esta manera la actividad superficial del soluto y propiciando la formación de agregados moleculares, lo que mantiene la presión superficial constante.

5.4 - Coeficiente de actividad a dilución infinita

Bajo condiciones de equilibrio el potencial químico de superficie es igual al potencial químico de bulto. Adicionalmente se ha escogido el estado de referencia para los potenciales químicos de bulto y de superficie de tal forma que los potenciales químicos de referencia también sean iguales, estado que se obtiene cuando ($x \rightarrow 1$).

El potencial químico de bulto real es:

$$\mu^b = \mu^{0,b} + RT \ln(\gamma x) \quad (5.14)$$

Bajo condiciones de equilibrio entre el bulto y superficie, las ecuaciones (5.9) y (5.14), que representan los potenciales químicos de superficie y bulto, respectivamente, se igualan. Los estados de referencia del potencial químico de bulto y del potencial químico de superficie también son iguales porque en ambos casos se ha escogido al soluto puro como estado de referencia. Al igualar ambas ecuaciones resulta la siguiente expresión:

$$RT \ln(\gamma x) = RT \ln(\pi^*) - \frac{\pi^0 - \pi}{\Gamma_s} \quad (5.15)$$

La región de interés es justamente la zona de dilución infinita. En el límite ($x \rightarrow 0$), la *presión superficial* tiende a cero ($\pi \rightarrow 0$) y el *coeficiente de actividad* tiende al *coeficiente de actividad a dilución infinita* ($\gamma \rightarrow \gamma^\infty$). En estos límites, la ecuación (5.15), permite evaluar el coeficiente de actividad a dilución infinita:

$$\ln(\gamma^\infty) = \ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi^0}{\Gamma_s RT} \quad (5.16)$$

La ordenada al origen y la pendiente de la ecuación son los mismos parámetros que se obtienen de la ecuación de estado empleada en la construcción del potencial químico de superficie.

Al comparar el coeficiente de actividad a dilución infinita predicho por la *ecuación de Volmer* y la expresión obtenida a través de la *ecuación de superficie ideal* se puede observar la adición de un término asociado con la *concentración de superficie de saturación*. Esto es natural ya que, contrario al modelo ideal, el modelo de Volmer toma en cuenta el área que ocupan las moléculas en la superficie. Cuando la ecuación de Volmer se cumple en todo el intervalo de composiciones, el *coeficiente de actividad a dilución infinita* del soluto en el solvente es igual a la unidad.

Este hecho se puede comprobar a partir de la pendiente de la línea recta mostrada en la *figura 5.4*. Si se seleccionan como puntos de referencia los extremos de la gráfica mostrada se puede calcular la pendiente según la siguiente expresión:

$$m = \frac{\ln\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0} - \ln\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 1}}{\pi^0 - 0} = \frac{\ln\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 1} - \pi^0}{\pi^0} \quad (5.17)$$

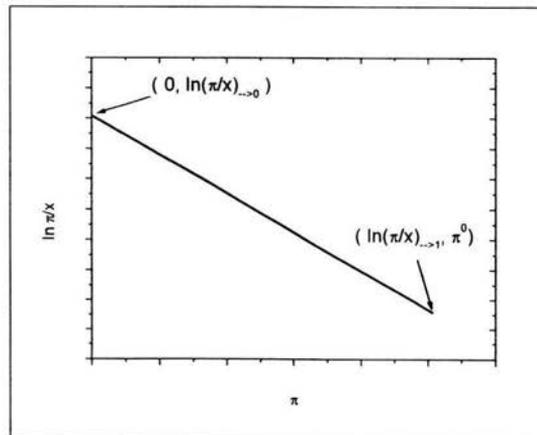


Figura 5.4.- Gráfica de la ecuación (5.13) para todo el intervalo de composiciones

La pendiente de la ecuación (5.13) es igual al inverso del parámetro $\Gamma_3 RT$. Sustituyendo la expresión (5.17) dentro de la ecuación (5.16) para calcular el *coeficiente de actividad a dilución infinita* se obtiene:

$$\ln(\gamma^\infty) = \ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)_{x \rightarrow 0} - \left(\frac{\ln\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0} - \ln(\pi^0)}{\pi^0} \right) \pi^0 \quad (5.18)$$

$$\ln(\gamma^\infty) = \ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)_{x \rightarrow 0} - \ln\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0} - \ln(\pi^0)$$

$$\ln(\gamma^\infty) = 0 \Rightarrow \gamma^\infty = 1 \quad (5.19)$$

El resultado de la ecuación (5.19) muestra la idealidad de la solución aunque la superficie es no ideal debido a que no puede ser descrita por la *ecuación del gas ideal bidimensional*, implicando que $\beta \gg I^b$.

CAPÍTULO 6:
ECUACIONES DE ESTADO DEL
TIPO *van der Waals*

En los capítulos precedentes se ha presentado una deducción y análisis de las ecuaciones de *gas ideal bidimensional* y de la *ecuación de estado de Volmer*. La *ecuación del gas ideal bidimensional* fue deducida a partir de suponer una variación lineal de la *presión superficial* con respecto a la composición, condición que se cumple en todos los sistemas cuando se encuentran en régimen diluido. Por otro lado, la *ecuación de Volmer* es una extensión de la ecuación del gas ideal bidimensional en la que se incluye el *área molar superficial en condiciones de saturación*, de forma análoga al término de *volumen molar específico* de la *ecuación de estado de van der Waals* para gases. La *ecuación de Volmer* proporciona una descripción completa de sistemas que se encuentran en régimen diluido así como de regiones donde la variación de la *presión superficial* con respecto a la *fracción mol* deja de ser lineal. En algunos casos permite describir todo el intervalo de composiciones. Este modelo también ha permitido hacer una exploración del equilibrio Bulto – Superficie de sistemas binarios de líquidos así como de otros parámetros como lo es el *coeficiente de actividad a dilución infinita del soluto en el solvente*.

Sin embargo, la capacidad de la *ecuación de Volmer* para describir superficies asociadas a bultos no-ideales es insuficiente. Este hecho se puede comprobar cuando la relación obtenida para el equilibrio bulto – superficie es analizada en la forma de π vs x :

$$\ln\left(\frac{\pi}{x}\right) = \ln\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi}{\Gamma_s RT} \quad (5.13)$$

Para expresar la *presión superficial* en función de la *fracción mol* se debe despejar la presión superficial a partir de la ecuación (5.13). No obstante y debido al carácter no lineal de la ecuación (5.13) no es posible obtener una función explícita $\pi = f(x)$, pero si es posible obtener una función $x = f(\pi)$:

$$x = \frac{\pi}{\psi} \exp\left(\frac{\pi}{\Gamma_s RT}\right) \quad (6.1)$$

donde:

$$\psi = \exp\left(\ln\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0}\right) = \left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0} \quad (6.2)$$

Los parámetros $\Gamma_s RT$ y ψ son característicos de cada sistema. Para graficar la ecuación (6.1) hay que encontrar valores de *presión superficial* que permitan calcular la *fracción mol* en el intervalo de 0 a 1. Como habría de esperarse, la ecuación (6.1) podrá describir correctamente el intervalo de composiciones de sistemas donde la representación del $\ln(\pi/x)$ vs π sea lineal, ya sea todo el rango de composiciones o solamente una sección de este.

La *figura 6.1* muestra datos experimentales de *presión superficial* contra *fracción mol* de Mono-Etanolamina – Agua a 30°C^a donde se ha incluido la curva predicha por la ecuación (6.1), utilizando los parámetros $\Gamma_s RT$ y ψ determinados a partir de la ecuación (5.13).

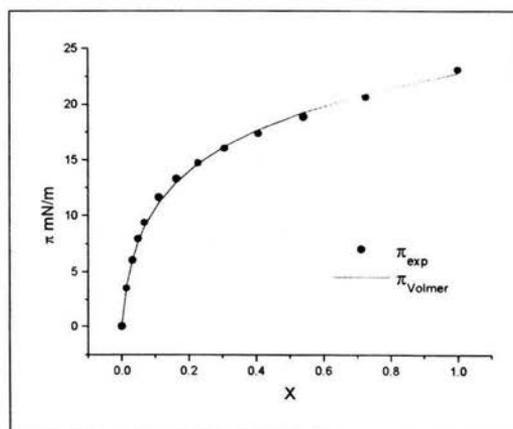


Figura 6.1.- Sistema MEA – Agua 30°C^a

Se puede apreciar que la *presión superficial calculada* con la *ecuación de Volmer* es capaz de representar la curva de *presión superficial vs fracción mol* experimental debido a la idealidad en el bulto de la dilución.

^a Vazquez, G., Álvarez, E., et al. *J. of Chem & Eng Data* Vol. 42, No 1, 1997

En los casos donde el modelo de *Volmer* solamente representa la sección diluida se pone en evidencia la no-idealidad del sistema. La *figura 6.2* muestra datos experimentales de Etanol – Agua a 25°C^b junto con la curva predicha por la ecuación (6.1).

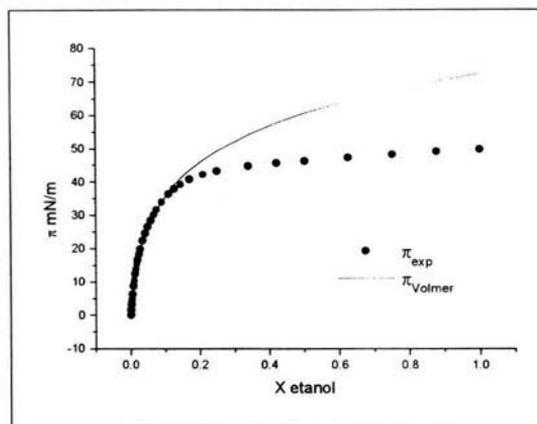


Figura 6.2.- Sistema Etanol – Agua 25°C^b

En la zona diluida, la *presión superficial calculada* concuerda con los datos experimentales. Sin embargo y a medida que el sistema se aproxima a regiones cada vez más concentradas, el modelo de *Volmer* se desvía de la curva experimental, tendencia que continúa uniformemente hasta alcanzar la *fracción molar* de uno. Este comportamiento pone en evidencia la no-idealidad del bulto y las interacciones moleculares Soluta – Soluta en la superficie de la solución; interacciones que presentan un carácter atractivo porque reducen la *presión superficial*. En la región diluida, donde las moléculas están alejadas unas de otras, estas interacciones son despreciables. A medida que la superficie se concentra, la distancia promedio que separa a las moléculas de soluto en la superficie es cada vez más pequeña, resultando en un incremento de la magnitud de las interacciones, las cuales se hacen más pronunciadas hasta el punto en el que el modelo de *Volmer* falla en predecir el comportamiento experimental.

^b Strey, R.; Viisanen, Y.; Aratono, M.: *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*, 9112-9116

6.1 - Ecuación de Estado de superficie de *van der Waals*

Al igual que con los gases reales, donde su presión es menor a la presión del gas ideal a las mismas condiciones de *volumen molar* y *temperatura*, la *presión superficial real* resulta ser menor a la *presión superficial ideal* o a la predicha por el modelo de *Volmer*. Ver *figura 6.3*. Este comportamiento es la evidencia de interacciones atractivas en la superficie.

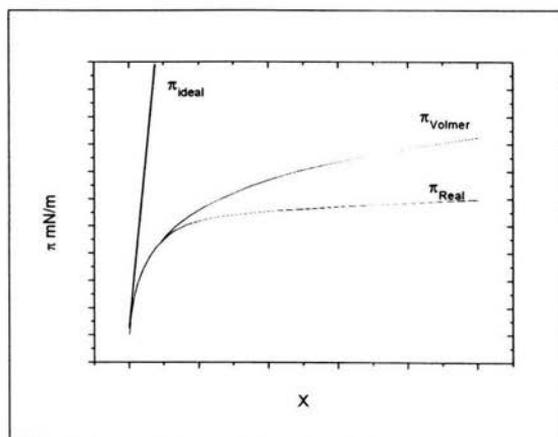


Figura 6.3

Como consecuencia, la *ecuación de Volmer* puede y debe ser modificada de la misma forma en que *van der Waals* modificó la ecuación de los gases ideales para tomar en cuenta las interacciones moleculares:

$$P_{(real)} = P_{(ideal)} - \text{term. atractivo} \quad (6.3)$$

$$\pi_{(real)} = \pi_{(ideal)} - \text{term. atractivo} \quad (6.4)$$

Entonces, por analogía se puede definir a la *ecuación de estado de superficie de van der Waals* como:

$$\pi = \frac{RT}{A - A_0} - \frac{\alpha}{A^2} \quad (6.5)$$

donde A_0 es el área de superficie por mol de soluto en condiciones de saturación de superficie, π es la presión superficial y α es el parámetro de interacción molecular en la superficie. La ecuación de estado de superficie de *van der Waals* contiene dos términos en competencia: un término asociado al área que ocupan las moléculas en la superficie y un término atractivo debido a las interacciones moleculares superficiales.

La ecuación (6.5) en términos de la concentración de superficie Γ , se convierte en:

$$\pi = \frac{RT}{\frac{1}{\Gamma} - \frac{1}{\Gamma_s}} - \alpha\Gamma^2 \quad (6.6)$$

En función de la *fracción de cubrimiento de superficie*, la ecuación (6.6) es:

$$\pi = \Gamma_s RT \frac{\theta}{1 - \theta} - \alpha\Gamma_s^2 \theta^2 \quad (6.7)$$

En sistemas diluidos; en el límite cuando ($\theta \rightarrow 0$), el término cuadrático desaparece y se recupera la *ecuación de Volmer*.

6.1.1 - Potencial Químico de Superficie

El potencial químico de superficie se obtiene a partir de la ecuación de adsorción de Gibbs y de una función explícita de $\Gamma=f(\pi)$ procedente de la ecuación de estado de superficie. Debido a la naturaleza cúbica de la ecuación de *van der Waals* con respecto a Γ y al desconocimiento del parámetro de interacción α o de alguna forma de determinarlo, no se puede obtener la función $\Gamma=f(\pi)$ requerida, imposibilitando así la obtención y posterior descripción del potencial químico de superficie.

6.2 - Ecuación de Estado de Superficie de *van der Waals* - Extendida

No obstante la imposibilidad de utilizar la ecuación de estado de superficie de *van der Waals* para describir el potencial químico de superficie debido a su carácter cúbico, esta ecuación de estado puede ser modificada para obtener una solución analítica del parámetro de interacción, dando origen así a *ecuación de estado de van der Waals extendida*. Este modelo tiene una estructura similar a la del modelo clásico de *van der Waals*, la diferencia reside en el término que contiene el parámetro de interacción α , ya que es modificado al introducirse el parámetro A_0 , por lo que resulta la siguiente expresión:

$$\pi = \frac{RT}{A - A_0} - \frac{\alpha}{(A - A_0)^2} \quad (6.8)$$

La ecuación (6.8) indica que la presión superficial puede ser expresada como una serie de potencias del inverso de la diferencia de áreas superficiales, donde el primer término el correspondiente a la *ecuación de Volmer* y el segundo el correspondiente al término atractivo.

La ecuación de *van der Waals extendida* en términos de la *concentración de superficie máxima* y la *fracción de cubrimiento de superficie* es:

$$\pi = \Gamma_s RT \frac{\theta}{1 - \theta} - \alpha \Gamma_s^2 \left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right)^2 \quad (6.9)$$

La *Figura 6.4* muestra el comportamiento de la ecuación de *v.d.W. extendida*, en la que predice un máximo y posteriormente diverge hacia valores negativos de *presión superficial*. Este máximo corresponde a la presión de *superficie de saturación* π^0 y a la *fracción de cubrimiento de superficie máxima* θ_{max} . Este modelo será válido desde la zona diluida la presión máxima π^0 . Cualquier punto después no tendrá significado físico.

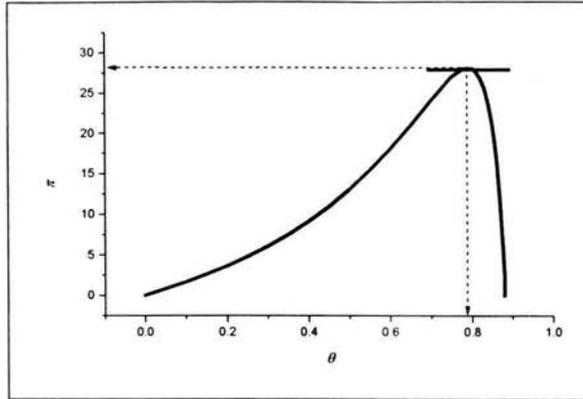


Figura 6.4.- Gráfica de π vs θ

Para determinar analíticamente el máximo se utiliza la primera derivada de la presión superficial con respecto a la fracción de superficie. El máximo corresponde a la presión superficial máxima o de saturación, el cual se encuentra al igualar la derivada con cero:

$$\left(\frac{d\pi}{d\theta} \right)_{\theta=\theta_{\max}} = 0$$

La fracción de cubrimiento de superficie a la cual se presenta la presión superficial máxima o de saturación será denotada por θ_{\max} . A partir de la derivada de la ecuación (6.9) de π con respecto a θ e igualando con cero:

$$\frac{\theta_{\max}}{1-\theta_{\max}} = \frac{RT}{2\alpha\Gamma_s} \quad (6.10)$$

En las condiciones a la frontera, la ecuación de estado de *v.d.W. extendida* es:

$$\pi^0 = \Gamma_s RT \frac{\theta_{\max}}{1-\theta_{\max}} - \alpha\Gamma_s^2 \left(\frac{\theta_{\max}}{1-\theta_{\max}} \right)^2 \quad (6.11)$$

Sustituyendo el resultado de la ecuación (6.10) se obtiene:

$$\pi^0 = \Gamma_s RT \frac{RT}{2\alpha\Gamma_s} - \alpha\Gamma_s^2 \left(\frac{RT}{2\alpha\Gamma_s} \right)^2 \quad (6.12)$$

El término α se obtiene de la ecuación (6.12):

$$\alpha = \frac{(RT)^2}{\pi^0} \quad (6.13)$$

Este resultado muestra que la modificación a la *ecuación de estado de van der Waals* permite obtener una solución analítica del parámetro de interacción molecular superficial.

Al sustituir la expresión del parámetro de interacción dentro de la ecuación (6.9), expresada en forma de *presión superficial reducida*, se obtiene la ecuación de estado de superficie de *van der Waals Extendida*:

$$\pi^* = \frac{\Gamma_s RT}{\pi^0} \frac{\theta}{1-\theta} - \frac{1}{4} \left(\frac{\Gamma_s RT}{\pi^0} \right)^2 \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right)^2 \quad (6.14)$$

Si se cambia el signo y se suma la unidad en ambos lados de la ecuación (6.14) se obtiene un binomio cuadrado perfecto que se reduce a:

$$1 - \pi^* = \left(\frac{\Gamma_s RT}{2\pi^0} \frac{\theta}{1-\theta} - 1 \right)^2 \quad (6.15)$$



6.2.1 - Potencial Químico de Superficie.

A partir de la ecuación (6.15) se puede obtener a la *concentración de superficie* en función de la *presión superficial reducida*:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_s} + \frac{RT}{2\pi^0 \left[1 \pm (1 - \pi^*)^{1/2} \right]} \quad (6.16)$$

El denominador del lado derecho contiene dos signos resultado de aplicar la raíz cuadrada al término $(1 - \pi^*)$. Las dos raíces representan el comportamiento de la ecuación antes y después del máximo; la raíz negativa corresponde al comportamiento antes del máximo.

Sustituyendo la expresión (6.16) dentro de la ecuación de adsorción de Gibbs se obtiene:

$$d\mu^s = \frac{\pi^0}{\Gamma_s} d\pi^* + RT \frac{d\pi^*}{2 \left[1 - (1 - \pi^*)^{1/2} \right]} \quad (6.17)$$

Integrando la ecuación (6.17) con el soluto puro como estado de referencia, el *potencial químico de superficie* resulta ser:

$$\mu^s = \mu^{0,s} + RT \ln \left[1 - (1 - \pi^*)^{1/2} \right] + RT(1 - \pi^*)^{1/2} - \frac{\pi^0}{\Gamma_s} (1 - \pi^*) \quad (6.18)$$

6.2.2 - Equilibrio Bulto-Superficie

Al igual que con el *modelo de Volmer*, a partir de la igualdad de los potenciales químicos de bulto y superficie bajo condiciones de equilibrio, se obtiene la relación entre la *fracción mol* y *presión superficial*:

$$RTd \ln x = \frac{\pi^0}{\Gamma_s} d\pi^* + RT \frac{d\pi^*}{2[1-(1-\pi^*)^{\frac{1}{2}}]} \quad (6.19)$$

Después de integrar desde la zona diluida hasta un valor de *presión superficial reducida*, la ecuación (6.19) toma la forma:

$$\ln \left(\frac{1-(1-\pi^*)^{\frac{1}{2}}}{x} \right) + (1-\pi^*)^{\frac{1}{2}} - 1 = \ln \left(\frac{1-(1-\pi^*)^{\frac{1}{2}}}{x} \right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi^0}{\Gamma_s RT} \pi^* \quad (6.20)$$

La ecuación (6.20) representa una recta con pendiente negativa. Debido a la introducción del parámetro de interacción molecular α , se esperaría que los sistemas que no pueden ser descritos en su totalidad por la ecuación de Volmer puedan ser descritos mediante el uso de la ecuación (6.20).

La *figura 6.5* muestra los datos del sistema Etanol – Agua ^a graficados según la ecuación (6.20). Contrario a lo esperado, solamente la región diluida del sistema en análisis puede ser descrita por la ecuación (6.20). A presiones superficiales de aproximadamente 35 mN/m se aprecia un cambio de régimen y los datos experimentales se desvían del comportamiento predicho por la ecuación.

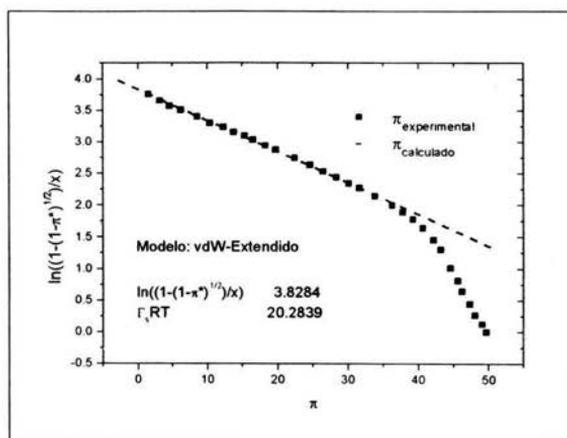


Figura 6.5. Sistema Etanol – Agua 25°C^a

El comportamiento observado en la *figura 6.5* es similar al encontrado con la *ecuación de Volmer*, coincidiendo en ambos casos el punto donde el comportamiento experimental empieza a desviarse del modelo.

^a Strey, R.; Viisanen, Y.; Aratono, M.; *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*, 9112-9116

6.2.3 - Coeficiente de Actividad a dilución infinita

Al seleccionar el potencial químico real para el bulto y bajo condiciones de equilibrio se iguala con el potencial químico de superficie se obtiene la siguiente expresión:

$$RT \ln(\gamma x) = RT \ln \left[1 - (1 - \pi^*)^{1/2} \right] + RT (1 - \pi^*)^{1/2} - \frac{\pi^0}{\Gamma_s} (1 - \pi^*) \quad (6.21)$$

La región de interés es la zona de dilución infinita. En el límite cuando $(x \rightarrow 0)$, $(\pi^* \rightarrow 0)$ y $(\gamma \rightarrow \gamma^\infty)$. Entonces la ecuación (6.21) permite obtener el coeficiente de actividad a dilución infinita del soluto:

$$\ln(\gamma^\infty) = \ln \left[\frac{1 - (1 - \pi^*)^{1/2}}{x} \right]_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi^0}{\Gamma_s RT} + 1 \quad (6.22)$$

La expresión que permite calcular el coeficiente de actividad a dilución infinita es similar a la que predice el modelo de Volmer, donde la mayor distinción el término logarítmico entre paréntesis cuadrangular.

CAPÍTULO 7: OTRAS ECUACIONES DE ESTADO

La *ecuación de Volmer* aplicada a sistemas binarios no ideales muestra la existencia de interacciones moleculares en la superficie. No obstante, la ecuación de superficie que intenta tomar en cuenta las interacciones, que es análoga a la ecuación de *van der Waals* para gases, no es capaz de describir la superficie debido a su carácter cúbico y al desconocimiento del parámetro de interacción α . Aunque una modificación a la ecuación de estado de *van der Waals* para superficies permite evaluar el parámetro de interacción, cuando es aplicada a sistemas no ideales, solamente es capaz de describir correctamente la región diluida. Esta es la razón por la cual se ha decidido buscar y proponer ecuaciones de estado que no contengan la estructura básica de la ecuación de superficie de *van der Waals*.

7.1 - Ecuación de Estado de superficie de Cassel – Formstecher

La *ecuación propuesta por Cassel y Formstecher*^a es una modificación del modelo de *Volmer* en la que, además de tomar en cuenta la saturación de la superficie a través del parámetro A_0 , adiciona un término de interacción molecular que ahora es dependiente no de la *concentración de superficie*, sino de la *presión superficial*. A través de este parámetro se toman en cuenta las interacciones moleculares de soluto en la superficie.

La *ecuación de Cassel-Formstecher* tiene la siguiente forma:

$$\pi + \alpha \pi^2 = \frac{RT}{A - A_0} \quad (7.1)$$

donde, al igual que con el modelo de *Volmer*, A_0 es el área de superficie por mol de soluto en condiciones de saturación de superficie, π es la presión superficial y α es el parámetro de interacción, el cual tiene unidades de inverso de presión superficial. Un caso particular de la ecuación (7.1) es cuando el término α es igual a cero, obteniéndose así el modelo de *Volmer*.

^a Adam, N.; *The Physics and Chemistry of Surfaces*. Dover Publications Inc. New York. Pp. 120 (1968)

La ecuación de *Cassel-Formstecher* en términos de la *concentración de superficie* es:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_s} + \frac{RT}{\pi} - \frac{\alpha RT}{1 + \alpha\pi} \quad (7.2)$$

7.1 - Potencial Químico de Superficie

El potencial químico de superficie se obtiene a partir de la ecuación de estado en turno sustituida dentro de la *ecuación de adsorción de Gibbs*. El potencial químico de superficie correspondiente, puede ser obtenido a partir de la ecuación de estado de *Cassel-Formstecher* acoplada con la ecuación de Adsorción de Gibbs, para obtener:

$$d\mu^s = \frac{d\pi}{\Gamma_s} + RT \frac{d\pi}{\pi} - RT \frac{\alpha d\pi}{1 + \alpha\pi} \quad (7.3)$$

Integrando la ecuación (7.3) bajo soluto puro como estado de referencia el potencial químico de superficie resulta ser:

$$\mu^s = \mu^{0,s} + RT \ln(\pi^s) + \frac{\pi - \pi^0}{\Gamma_m} - RT \ln\left(\frac{1 + \alpha\pi}{1 + \alpha\pi^0}\right) \quad (7.4)$$

Al comparar el potencial químico extraído de la ecuación de Volmer con la ecuación (7.4) derivada de Cassel-Formstecher, se observa que los dos primeros términos después del potencial químico de referencia son idénticos más un tercer término resultado del parámetro de interacción α .

7.1.2 - Equilibrio Bulto-Superficie

Cuando existe estado de equilibrio entre el Bulto y la Superficie, el potencial químico de ambas fases se iguala. En sistemas diluidos se puede utilizar como potencial químico de bulto el potencial químico real evaluado en la región diluida. Al igualar ambos potenciales en la región diluida se obtiene:

$$RTd \ln(x) = RT \frac{d\pi}{\pi} + \frac{d\pi}{\Gamma_s} - RT \frac{\alpha d\pi}{1 + \alpha\pi} \quad (7.6)$$

Despejando los términos logarítmicos:

$$d \ln\left(\frac{\pi}{x}\right) = -\frac{d\pi}{\Gamma_s RT} + \frac{\alpha d\pi}{1 + \alpha\pi} \quad (7.7)$$

Después de integrar desde la zona diluida hasta cualquier punto la ecuación (7.7) es:

$$\ln\left(\frac{\pi}{x}\right) = \ln\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi}{\Gamma_s RT} + \ln(1 + \alpha\pi) \quad (7.8)$$

Cuando α es igual a cero, la ecuación (7.8) adquiere la forma de la *ecuación de Volmer*. La ecuación (7.8) contiene los dos términos de la ecuación *de Volmer*, más un tercer término que permite curvatura en la representación del $\ln(\pi/x)$ vs π aún en la zona diluida, la cual estará determinada por los valores específicos del parámetro α .

La figura 7.1 muestra la dependencia de la ecuación (7.8) con respecto al parámetro α .

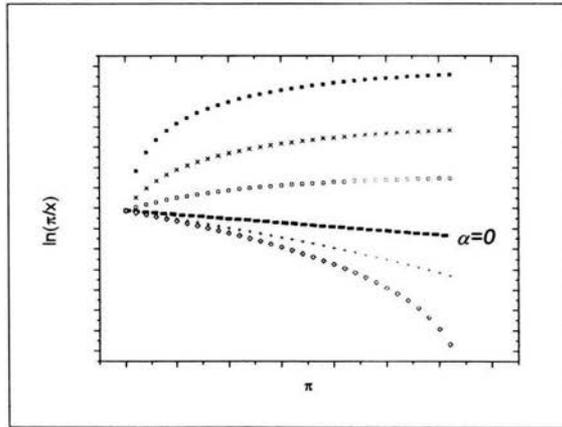


Figura 7.1.- Gráfica de la ecuación (VII.8) para diferentes valores del parámetro α . La línea (-) corresponde a $\alpha=0$

En la gráfica se pueden apreciar curvas para diferentes valores de α , donde la línea recta con pendiente negativa la correspondiente a $\alpha = 0$; esto es, la representación de la *ecuación de Volmer*. Las curvas que se encuentran por arriba de la línea recta corresponden a valores positivos del parámetro α , las curvas por debajo a valores negativos.

7.1.3 – Análisis del Equilibrio Bulto-Superficie

La ecuación (7.8) predice la existencia de sistemas donde la variación del $\ln(\pi/x)$ vs π no es lineal en la zona diluía sino que puede presentar curvatura y dependiendo del valor del parámetro de interacción. Estos comportamientos adicionales a los presentados durante el análisis de la *ecuación de Volmer* se resumen a continuación:

I.- El primer tipo presenta una curvatura proyectada en la parte superior de la línea recta predicha por la ecuación de *Volmer*. Este comportamiento se traduce en un parámetro de interacción con un valor mayor a cero en la ecuación de *Cassel – Formstecher*. Las *figuras 7.2 y 7.3* muestran datos experimentales de Tolueno – Metanol^b a 25°C y de Metanol – Decanol^c a 25°C, respectivamente, los cuales han sido graficados de la forma $\ln(\pi/x)$ vs π .

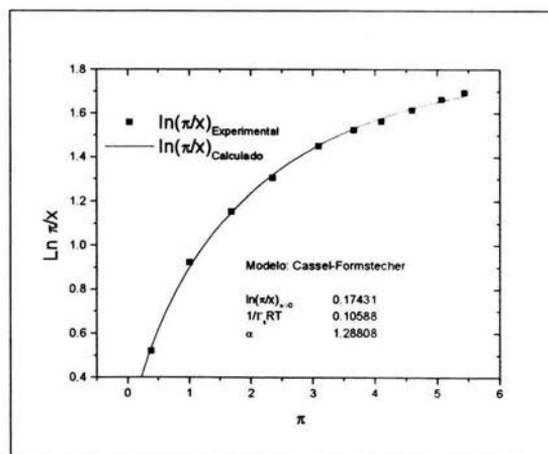


Figura 7.2.- Sistema Tolueno – Metanol 25°C^b

^b *Phys. Chem. Liq.* 1992, 25, 15-26

^c Benson, J. C.; Lam, V. T.; *J. of Colloid and Interface Science*, Vol 38, No 2, 1972

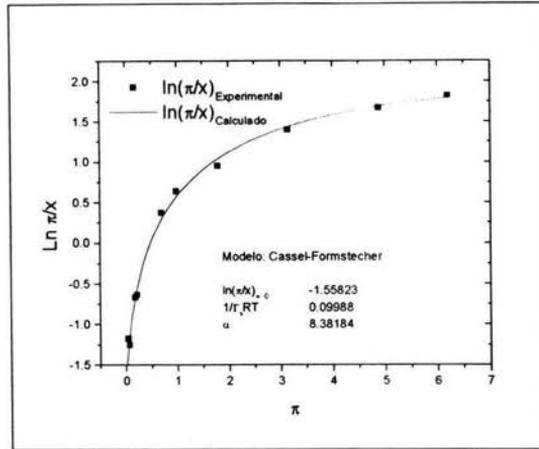


Figura 7.3.- Sistema Decanol – Metanol 25°C

En ambos casos se puede observar un comportamiento similar que se puede describir prácticamente en todo el intervalo de composiciones por la ecuación (7.8).

II.- El segundo comportamiento encontrado experimentalmente, muestra una tendencia similar a la correspondiente a sistemas binarios de líquidos simples que no asocian porque estructuralmente son muy parecidos, ya que las regiones diluida y concentrada son distinguibles. En el caso del modelo de *Volmer*, la zona diluida es una línea recta con pendiente negativa y experimentalmente se ha encontrado que cuando el sistema se acerca a regiones más concentradas, existe un cambio de régimen que ya no puede ser descrito por la ecuación de *Volmer*. En el caso del modelo de *Cassel – Formstecher*, también se distinguen las regiones diluida y concentrada con la única diferencia que la región diluida presenta una ligera curvatura que es descrita correctamente por la ecuación (7.8). Además, experimentalmente se encuentra que también existe un cambio de régimen con la consecuente deficiencia en la predicción del comportamiento experimental a medida que el sistema se aproxima a regiones más concentradas.

La *figura 7.4* muestra datos experimentales de 2-Metil-2-Propanol – Agua^d a 30°C que han sido graficados de la forma $\ln(\pi/x)$ vs π .

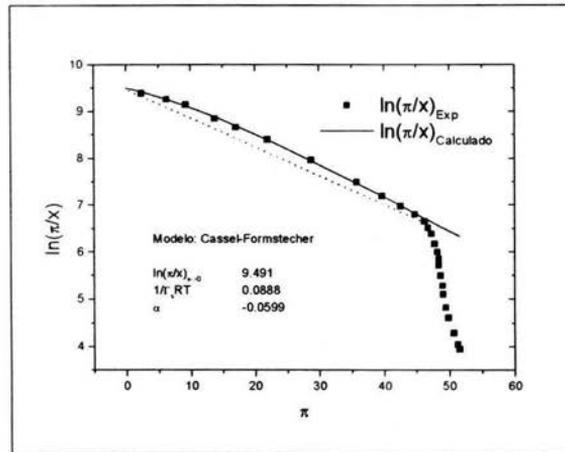


Figura 7.4.- Sistema Terbutanol – Agua 30°C^d

En la gráfica se puede apreciar la zona diluida así como el cambio de régimen a una presión superficial de aproximadamente 45 mN/m. Una aproximación más cuidadosa hará notar una ligera curvatura en la región diluida que puede ser representada de manera muy aproximada por la ecuación (7.8). No obstante, este tipo de sistemas no pueden ser descritos en todo el intervalo de composiciones debido a que el bulto de la solución es no-ideal.

^d *J. Chem Phys.* Vol 102, No. 5, 1995

7.1.4 – Relación x vs. π

A partir de la ecuación (7.8) se puede obtener la expresión que relaciona la *fracción mol* y la *presión superficial*:

$$x = \frac{\pi}{\psi} \exp\left(\frac{\pi}{\Gamma_s RT}\right) \left(\frac{1}{1 + \alpha \pi}\right) \quad (7.9)$$

donde:

$$\psi = \left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0} \quad (7.10)$$

La ecuación (7.9) permite calcular la fracción mol a partir de la *presión superficial* en turno para así poder construir la relación de *presión superficial calculada* vs *fracción mol*. Cuando la ecuación (7.8) se cumple en todo el intervalo de composiciones se podrá hacer una representación muy aproximada del comportamiento experimental de los sistemas estudiados. Las *figuras 7.5* y *7.6* muestran las curvas experimentales de π vs x de los sistemas de Tolueno – Metanol y Decanol – Metanol junto con la curva calculada.

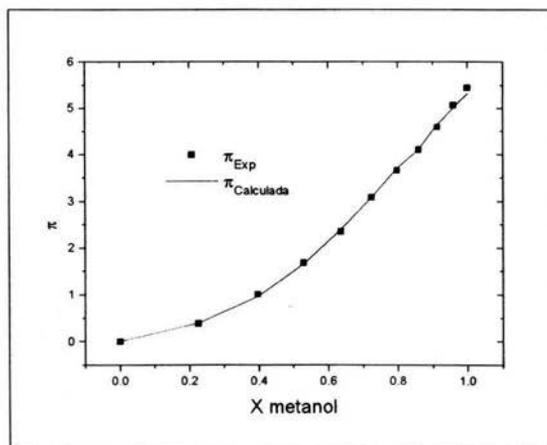


Figura 7.5.-Sistema Tolueno – Metanol 25°C

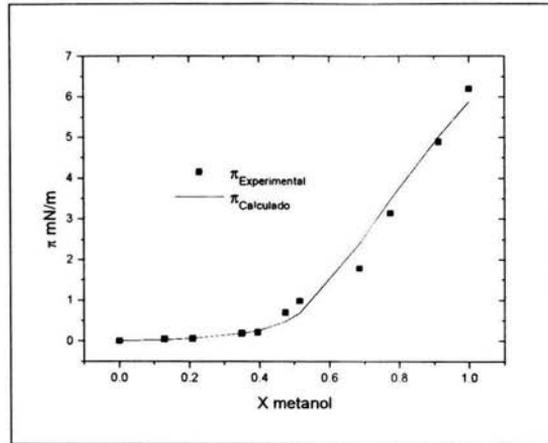


Figura 7.6.- Sistema Decanol – Metanol 25°C

Se puede observar que las curvas experimentales tienen una forma inusual porque muestran una curvatura convexa que no concuerda ninguna de las cuatro regiones descritas con anterioridad y que generalmente se encuentran en los sistemas binarios de líquidos. Aún así, las curvas calculadas concuerdan satisfactoriamente con las curvas experimentales.

Cuando la ecuación (7.8) es capaz de describir solamente la región diluida del sistema binario se obtiene una curva de *presión superficial* similar a la encontrada en el modelo de *Volmer*. En ambos modelos la *presión superficial* experimental resulta ser menor a la calculada aún cuando el modelo de Cassel – Formstecher intenta tomar en cuenta las interacciones moleculares en la superficie.

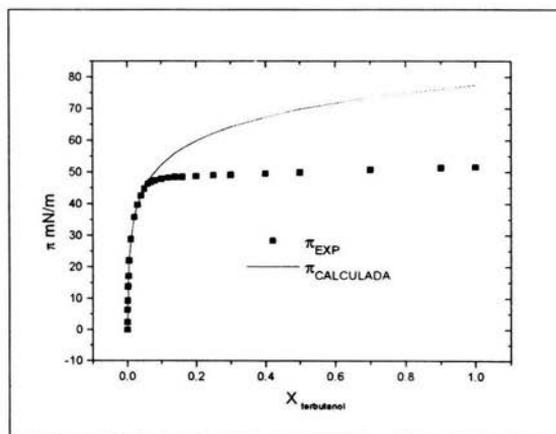


Figura 7.7.- Sistema Terbutanol – Agua 30°C

La *figura 7.7* pone en evidencia la incapacidad de la ecuación de Cassel – Formstecher para describir satisfactoriamente la región concentrada de sistemas no ideales, aún cuando ya incluye un parámetro de interacción similar al parámetro de *van der Waals*.

7.1.5 - Coeficiente de Actividad a dilución infinita

Si se escoge el potencial químico real para el bulto, y bajo condiciones de equilibrio se iguala con el potencial químico de la superficie se obtiene:

$$RT \ln(\gamma x) = RT \ln(\pi^*) - \frac{\pi^0 - \pi}{\Gamma_s} - RT \ln\left(\frac{1 + \alpha\pi}{1 + \alpha\pi^0}\right) \quad (7.11)$$

Si la región de interés es la zona a dilución infinita, en el límite ($x \rightarrow 0$), ($\pi \rightarrow 0$) y ($\gamma \rightarrow \gamma^{\infty}$) entonces la ecuación (7.11) permite obtener el *coeficiente de actividad a dilución infinita del soluto en el solvente* como sigue:

$$\ln(\gamma^{\infty}) = \ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi^0}{\Gamma_s RT} - \ln\left(\frac{1}{1 + \alpha\pi^0}\right) \quad (7.12)$$

Esta expresión permite calcular el coeficiente de actividad a dilución infinita como el modelo de Volmer mas un término logarítmico que toma en cuenta el parámetro de interacción molecular. Cuando el parámetro de interacción α es igual a cero, la ecuación (7.12) se ve reducida a la expresión obtenida a partir de la *ecuación de Volmer*.

7.2 - Ecuación de Estado de Superficie de *Volmer Extendida*

A pesar de los intentos de incluir un parámetro de interacción dentro de ecuaciones de estado ya existentes y de algunas modificaciones, las ecuaciones analizadas continúan siendo válidas en sistemas diluidos o en sistemas que presentan comportamientos particulares, como es el caso del Metanol en Tolueno. A continuación se presenta en forma detallada cómo describir la superficie de un sistema binario a través de un análisis y posterior modificación del modelo de *Volmer*.

7.2.1 – Análisis de la Relación x vs. π

La *figura 7.8* muestra la curva típica de *presión superficial* contra *fracción mol* experimentalmente encontrada en la que también se ha incluido la curva calculada a partir del modelo de *Volmer*.

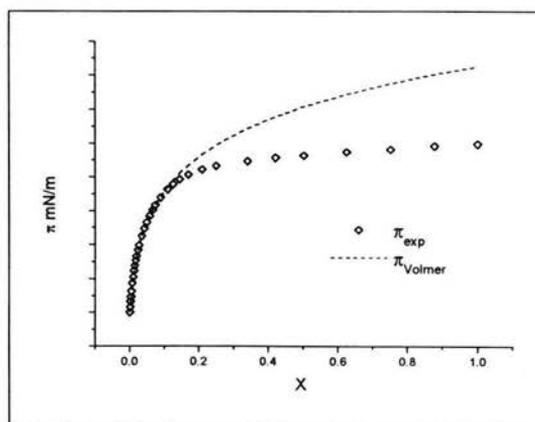


Figura 7.8

Experimentalmente, la *fracción mol* varía desde el solvente puro ($x=0$) hasta el soluto puro ($x=1$) y la *presión superficial* irá cambiando desde 0 hasta π^0 . En el caso de la curva calculada se puede observar que la *fracción mol* también varía desde 0 hasta 1, sin embargo, la *presión superficial calculada* en la región concentrada sobrepasa considerablemente el valor de π^0 , hecho que no tiene significado físico. Entonces, si la curva calculada se grafica únicamente

desde 0 hasta π^0 y por conveniencia se hace un cambio en los ejes coordenados se puede observar la dependencia de la *fracción mol* con la *presión superficial*. La *figura 7.9* muestra la curva típica de x vs π experimental y la curva calculada con el modelo de *Volmer*.

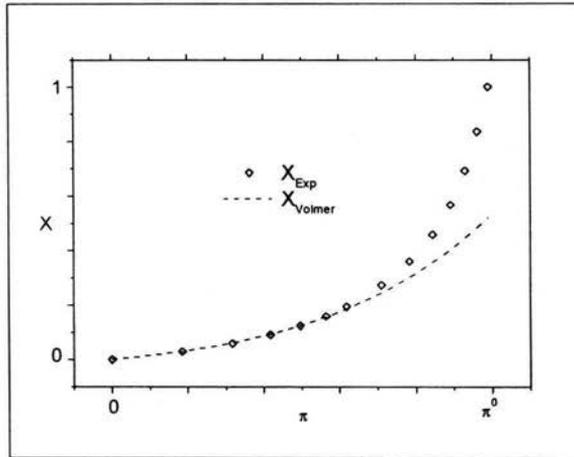


Figura 7.9.- Curva típica de x vs π

El modelo de *Volmer* describe correctamente la región diluida de los sistemas no ideales mientras que en regiones más concentradas falla de manera considerable al sobreestimar el valor de la *presión superficial*. Desde la perspectiva de la *figura 7.9*, subestima el valor de la *fracción mol* a un valor fijo de *presión superficial*. Esto quiere decir que la *fracción mol real* (x^{real}) será siempre menor o igual a la *fracción mol calculada con el modelo de Volmer* (x^{Volmer}) para cualquier valor de presión superficial entre 0 y π^0 :

$$x^{Real} \geq x^{Volmer} \quad (7.13)$$

donde:

$$x^{Volmer} = \frac{\pi}{\psi} \exp\left(\frac{\pi}{\Gamma_s RT}\right) \quad para \quad 0 \leq \pi \leq \pi^0$$

Para eliminar la desigualdad de la ecuación (7.13) se tiene que agregar un factor de corrección. La forma de corrección natural es comparar directamente el comportamiento real y el calculado, obteniendo así el factor de corrección como la diferencia entre ambos comportamientos:

$$x^{\text{Real}} = x^{\text{Volmer}} + x^{\text{Dif}} \quad (7.14)$$

donde:

$$x^{\text{Dif}} = x^{\text{Real}} - x^{\text{Volmer}} \quad (7.15)$$

Las figuras 7.10, 7.11 y 7.12 muestran datos experimentales de *fracción mol* contra *presión superficial* para los sistemas Metanol – Agua a 25 °C, Etanol – Agua a 25 °C y Propanol – Agua a 25 °C,^e respectivamente. En cada una de las gráficas se ha incluido la curva calculada con la ecuación de Volmer y los valores de la diferencia entre ambas curvas.

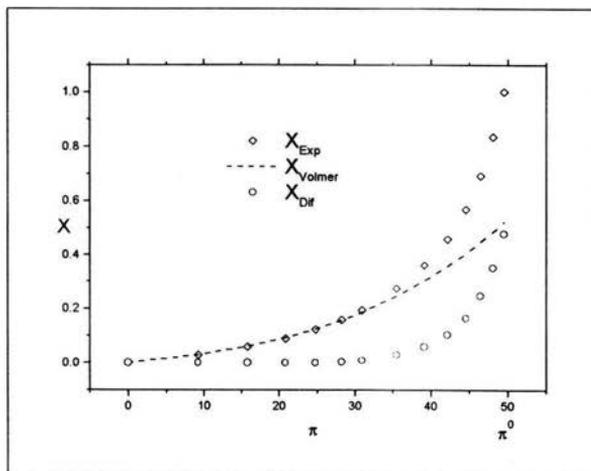


Figura 7.10.- Curvas Experimental, Calculada y Diferencia de x vs π para el sistema Metanol – Agua a 25 °C.

^e Vazquez, G., Álvarez, E., et al. *J. of Chem & Eng Data* Vol. 42, No 1, 1997

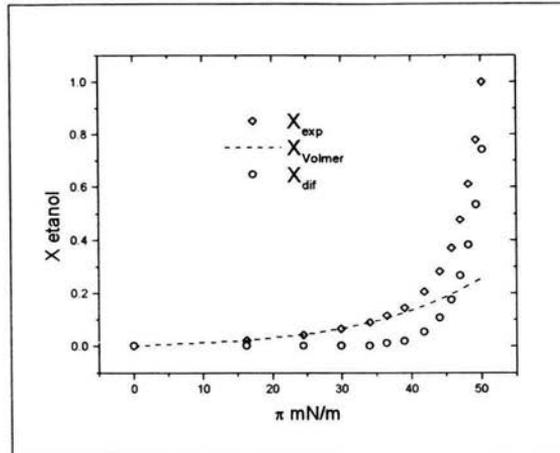


Figura 7.11.- Curvas Experimental, Calculada y Diferencia de x vs π para el sistema Etanol – Agua a 25 °C.

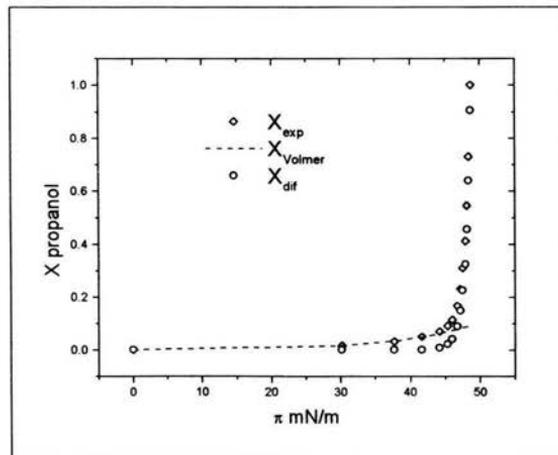


Figura 7.12.- Curvas Experimental, Calculada y Diferencia de x vs π para el sistema Propanol – Agua a 25 °C.

Para valores pequeños de *presión superficial*, el factor de corrección es prácticamente cero en las tres figuras debido a que la *ecuación de Volmer* es capaz de representar de manera

aproximada el comportamiento experimental. A medida que la *presión superficial* aumenta, los valores de x^{dif} varían poco; en las vecindades de π^0 súbitamente aumentan.

Para representar el comportamiento de x^{dif} observado en la *figuras 7.10, 7.11 y 7.12* es necesario proponer una función que a presiones superficiales bajas sea prácticamente nula y que en los alrededores de π^0 pueda aumentar su valor considerablemente. Una función general que puede describir este comportamiento es:

$$x^{Dif} = \frac{\pi^\lambda}{\xi} \exp\left(\frac{\pi}{\Gamma_s RT}\right) \quad \text{para } 0 \leq \pi \leq \pi^0 \quad (7.16)$$

donde λ será desde este momento el exponente de interacción, $\Gamma_s RT$ es el parámetro obtenido de la ecuación de Volmer y ξ es una constante de ajuste. Las *figuras 7.13, 7.14 y 7.15* presentan la gráfica de los valores de x^{dif} junto con el mejor ajuste de la ecuación (VII.16) para los sistemas Metanol – Agua a 25 °C, Etanol – Agua a 25 °C y Propanol – Agua a 25 °C, respectivamente.

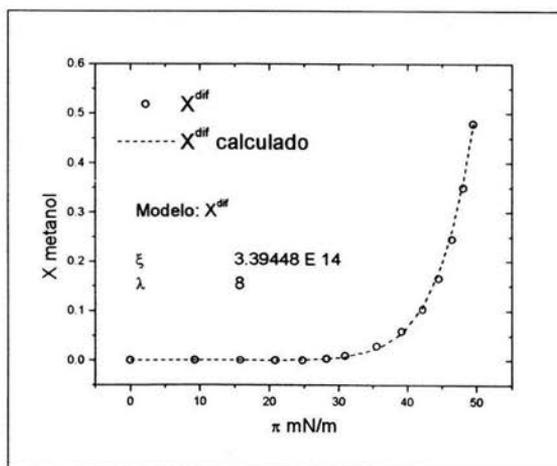


Figura 7.13.- Curvas de x^{dif} vs π y de la ecuación (7.16) para el sistema Metanol – Agua a 25 °C.

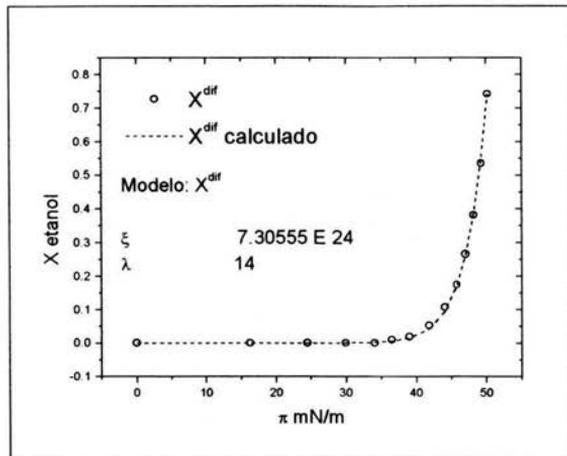


Figura 7.14.- Curvas de x^{dif} vs π y de la ecuación (7.16) para el sistema Etanol – Agua a 25 °C.

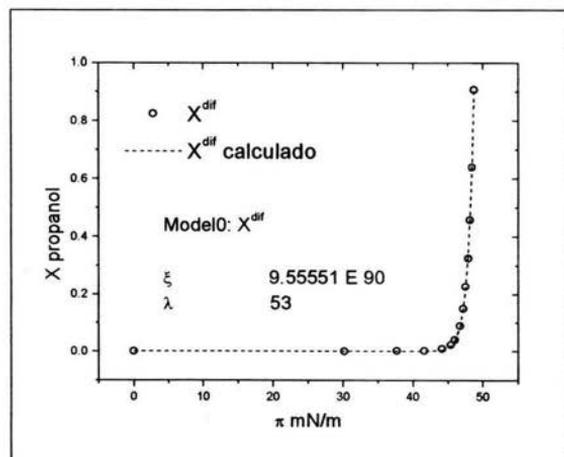


Figura 7.15.- Curvas de x^{dif} vs π y de la ecuación (7.16) para el sistema Propanol – Agua a 25 °C.

La ecuación (VII.16) es capaz de representar correctamente el comportamiento de x^{dif} para los tres alcoholes. Ver figuras 7.13, 7.14 y 7.15. El parámetro más importante en el ajuste de la

ecuación (7.16) es el *exponente de interacción* λ , cuyo valor varía de forma importante al incrementar el tamaño de la molécula de alcohol.

Al sustituir las expresiones para x^{Dif} y x^{Volmer} dentro de la ecuación x^{Real} se obtiene:

$$x^{Real} = \frac{\pi}{\psi} \exp\left(\frac{\pi}{\Gamma_s RT}\right) + \frac{\pi^\lambda}{\xi} \exp\left(\frac{\pi}{\Gamma_s RT}\right) \quad (7.17)$$

La expresión (7.17) integra la ecuación de Volmer y el factor de corrección para poder representar la *fracción mol.* A través de esta ecuación se puede construir la curva de *presión superficial* contra *composición* ya que se han determinado todos los parámetros contenidos en la misma. Las *figuras 7.16, 7.17 y 7.18* muestran las curvas de *presión superficial* contra *composición* experimental y calculada con la ecuación (7.17) para los sistemas acuosos de metanol, etanol y propanol a 25 ° C. Como habría de esperarse, la curva calculada concuerda de manera precisa con el comportamiento experimental debido a que el la ecuación (7.16) puede representar muy bien el factor de corrección.

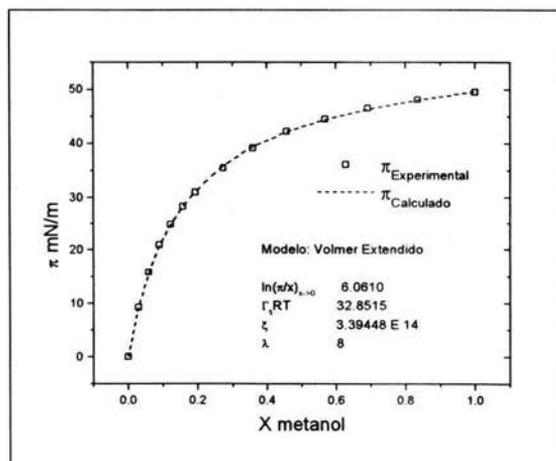


Figura 7.16.- Curva π vs x experimental y calculada para el sistema Metanol – Agua a 25 °C.

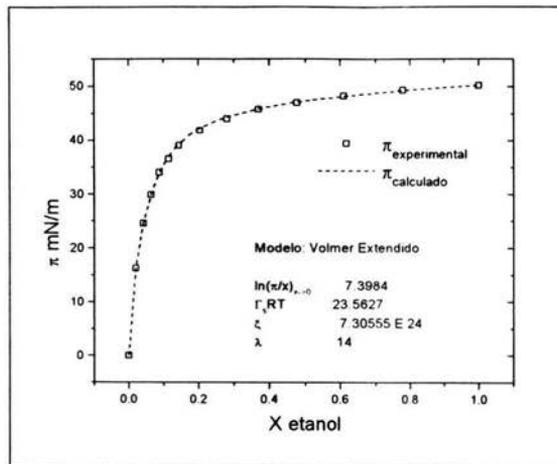


Figura 7.17.- Curva π vs x experimental y calculada para el sistema Etanol – Agua a 25 °C.

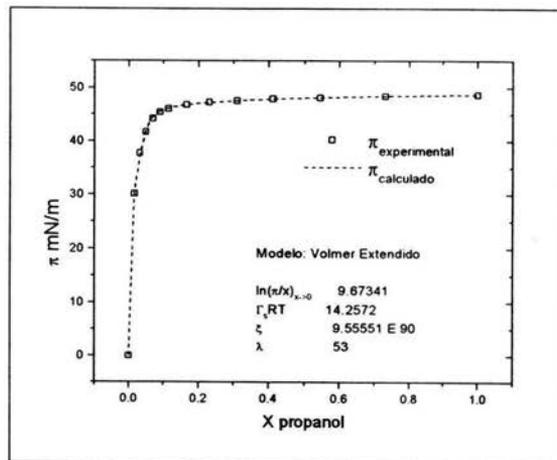


Figura 7.18.- Curva π vs x experimental y calculada para el sistema Propanol – Agua a 25 °C.

7.2.2 – Equilibrio Bulto – Superficie

El equilibrio Bulto – Superficie ha sido representado en capítulos anteriores como una relación de propiedades de bulto y superficie de la forma $\ln(\pi/x)$ vs π . A partir de la ecuación (7.17) se puede extraer tal relación al despejar el cociente π/x como se muestra a continuación:

$$x = \pi \exp\left(\frac{\pi}{\Gamma_s RT}\right) \left[\frac{1}{\psi} + \frac{\pi^{\lambda-1}}{\xi} \right] \quad (7.18)$$

$$\frac{\pi}{x} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\pi}{\Gamma_s RT}\right) \left[\frac{1}{\psi} + \frac{\pi^{\lambda-1}}{\xi} \right]} \quad (7.19)$$

$$\frac{\pi}{x} = \frac{\psi}{\exp\left(\frac{\pi}{\Gamma_s RT}\right) \left[1 + \frac{\psi}{\xi} \pi^{\lambda-1} \right]} \quad (7.20)$$

Aplicando el logaritmo a ambos lados de la ecuación (7.20):

$$\ln\left(\frac{\pi}{x}\right) = \ln\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi}{\Gamma_s RT} - \ln\left(1 + \frac{\psi}{\xi} \pi^{\lambda-1}\right) \quad (7.21)$$

La ecuación (7.21) es la representación del equilibrio Bulto – Superficie a partir de la ecuación (7.17). Los dos primeros términos son iguales a la ecuación de *Volmer*, y el tercer término corresponde al factor de corrección. Debido a que el factor de corrección está construido de tal forma que su contribución es importante en la región concentrada, la ecuación (7.21) se ve reducida a la ecuación de *Volmer* en la región diluida; como consecuencia, la ordenada al origen y la pendiente de la línea recta son exactamente los mismos que son calculados a partir de la ecuación de *Volmer*.

Las figuras 7.19, 7.20 y 7.21 muestran las representaciones del $\ln(\pi/x)$ vs π para los tres sistemas acuosos de alcoholes. La curva calculada concuerda de manera satisfactoria con la curva experimental ya que la ecuación (7.21) es consecuencia de la ecuación (VII.17).

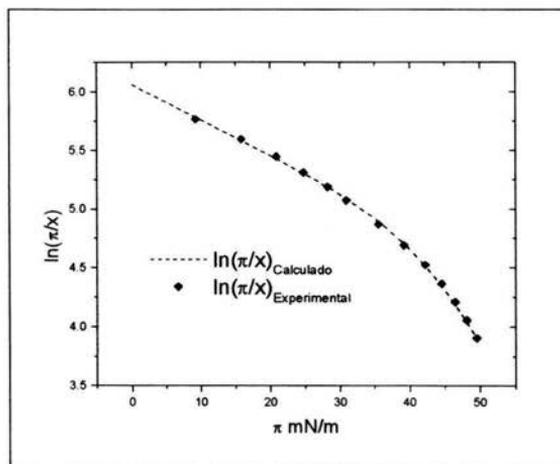


Figura 7.19.- Curva $\ln(\pi/x)$ vs π experimental y calculada para el sistema Metanol – Agua a 25 °C.

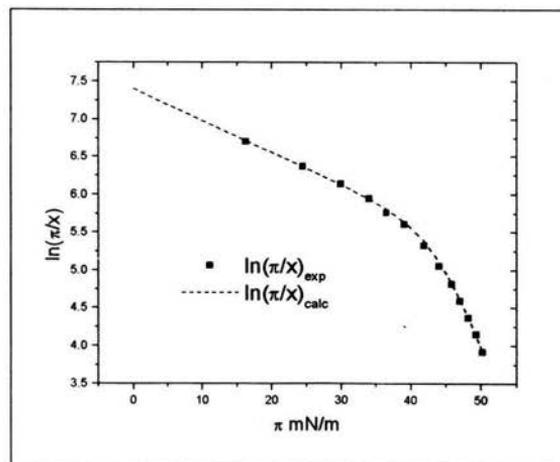
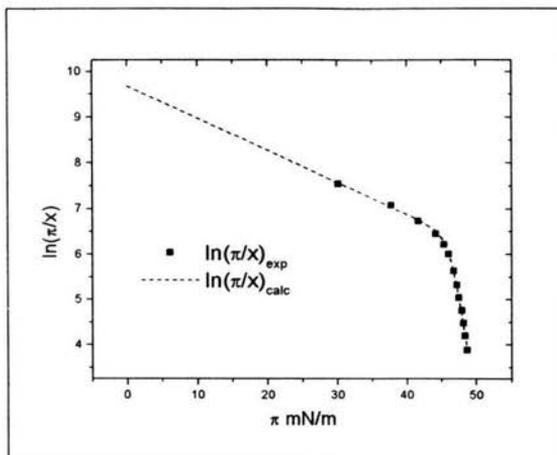


Figura 7.20.- Curva $\ln(\pi/x)$ vs π experimental y calculada para el sistema Etanol – Agua a 25 °C.



Figura

7.21.- Curva $\ln(\pi/x)$ vs π experimental y calculada para el sistema Propanol – Agua a 25 °C.

7.2.3 – Potencial Químico de Superficie

Adicionalmente al Equilibrio Bulto – Superficie, el Potencial Químico de Superficie puede ser extraído a partir de la ecuación (7.21). Para este fin es necesario expresar a la ecuación (7.21) en forma diferencial:

$$d \ln \left(\frac{\pi}{x} \right) = - \frac{1}{\Gamma_s RT} d\pi - \frac{\frac{\psi}{\xi} (\lambda - 1) \pi^{\lambda-2}}{1 + \frac{\psi}{\xi} \pi^{\lambda-1}} d\pi \quad (7.22)$$

Separando el término logarítmico de la izquierda:

$$d \ln(x) = \frac{1}{\Gamma_s RT} d\pi + \frac{d\pi}{\pi} + \frac{\frac{\psi}{\xi} (\lambda - 1) \pi^{\lambda-2}}{1 + \frac{\psi}{\xi} \pi^{\lambda-1}} d\pi$$

Multiplicando ambos lados de la expresión por RT :

$$RTd \ln(x) = \frac{1}{\Gamma_s} d\pi + RT \frac{d\pi}{\pi} + RT \frac{\frac{\psi}{\xi} (\lambda - 1) \pi^{\lambda-2}}{1 + \frac{\psi}{\xi} \pi^{\lambda-1}} d\pi$$

El lado izquierdo de la ecuación anterior es precisamente la definición del potencial químico, entonces:

$$d\mu^s = \frac{1}{\Gamma_s} d\pi + RT \frac{d\pi}{\pi} + RT \frac{\frac{\psi}{\xi} (\lambda - 1) \pi^{\lambda-2}}{1 + \frac{\psi}{\xi} \pi^{\lambda-1}} d\pi \quad (7.23)$$

La ecuación (7.23) es precisamente el Potencial Químico de Superficie en su forma diferencial expresado únicamente en función de parámetros de superficie. Si se integra tomando en cuenta el soluto puro como estado de referencia se obtiene:

$$\mu^s = \mu^{0,s} + \frac{\pi - \pi^0}{\Gamma_s} + RT \ln\left(\frac{\pi}{\pi^0}\right) + RT \ln\left(\frac{1 + \frac{\psi}{\xi} \pi^{(\lambda-1)}}{1 + \frac{\psi}{\xi} \pi^0^{(\lambda-1)}}\right) \quad (7.24)$$

7.2.4 – Ecuación de Estado de *Volmer Extendida*

La ecuación de estado correspondiente se extrae a partir del potencial químico de superficie en su forma diferencial:

$$d\mu^s = \frac{1}{\Gamma_s} d\pi + RT \frac{d\pi}{\pi} + RT \frac{\frac{\psi}{\xi} (\lambda - 1) \pi^{\lambda-2}}{1 + \frac{\psi}{\xi} \pi^{\lambda-1}} d\pi$$

Sea ecuación de Adsorción de Gibbs de la forma:

$$d\mu^s = \frac{d\pi}{\Gamma}$$

Al comparar las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_s} + \frac{RT}{\pi} + RT \frac{\frac{\psi}{\xi} (\lambda - 1) \pi^{\lambda-2}}{1 + \frac{\psi}{\xi} \pi^{\lambda-1}} \quad (7.25)$$

La ecuación (7.25) en términos de área superficial es de la forma:

$$(A - A_0) = RT \left(\frac{1}{\pi} + \frac{\omega (\lambda - 1) \pi^{\lambda-2}}{1 + \omega \pi^{\lambda-1}} \right) \quad (7.26)$$

donde:

$$\omega = \frac{\psi}{\xi} \quad (7.27)$$

La ecuación (7.26) es la *ecuación de estado de superficie de Volmer Extendida*. Dependiendo del valor que tome el exponente de interacción (λ) será la forma particular de la ecuación de *Volmer Extendida*.

Dos soluciones particulares para esta ecuación de estado son:

- Cuando $\lambda = 1$: *Ecuación de Volmer*

$$(A - A_0) = RT \left(\frac{1}{\pi} \right)$$

- Cuando $\lambda = 2$: *Ecuación de estructura similar a la de Cassel – Formstecher*

$$(A - A_0) = \left(\frac{1}{\pi} + \frac{\omega}{1 + \omega\pi} \right)$$

La ecuación de *Volmer extendida* es una ecuación general en cuyas soluciones particulares se encuentran contenidas dos de las ecuaciones más importantes de este trabajo. Con esto se obtiene un resultado que satisface el origen y objetivo de este trabajo.

Conclusiones

1. Dada una ecuación de estado explícita en Γ es posible acoplarla a la ecuación de adsorción de Gibbs para obtener el potencial químico de superficie y bajo condiciones de equilibrio bulto-superficie, obtener una relación funcional entre la fracción mol y la presión superficial.
2. La ecuación del gas ideal bidimensional opera solamente en la región de dilución infinita y es sistema de referencia para cuantificar la desviación de la idealidad en sistemas reales.
3. La ecuación de Volmer constituye uno de los modelos más simples y versátiles de tipo no ideal y su funcionalidad se restringe a la región diluida. La desviación de este modelo constituye la evidencia experimental de la presencia de fuerzas atractivas en la región superficial. Esta ecuación permite por primera vez, la determinación de coeficientes de actividad a dilución infinita para sistemas binarios.
4. La ecuación de Volmer evidencia la necesidad de ecuaciones de estado de superficie que contengan parámetros de interacción atractivos. Los intentos de emplear la ecuación bidimensional de *van der Waals* fracasaron. Sin embargo, ecuaciones modificadas permiten el acoplamiento con la *ecuación de adsorción de Gibbs* y es así que en esta investigación se proponen dos nuevos modelos de ecuaciones de estado bidimensionales derivadas, una de *van der Waals* y otra de *Volmer*.
5. La ecuación de *van der Waals extendida* permite soluciones analíticas pero no resuelve la demanda de la representación global de diferentes sistemas. A diferencia del caso anterior, el modelo de *Volmer extendido*, no solamente permite representar los datos experimentales en todo el ámbito de composición, si no que además las ecuaciones de *Volmer* y *Cassel-Formstecher* resultan ser soluciones particulares.

Recomendaciones para trabajos posteriores:

1. Calcular y reportar coeficientes de actividad a dilución infinita del soluto en solvente a partir de mediciones de tensión superficial de sistemas binarios utilizando los modelos obtenidos en este trabajo.
2. Obtener los modelos para poder calcular el coeficiente de actividad del soluto en el solvente a cualquier composición de bulto para sistemas binarios y compararlos con los obtenidos a través de equilibrio líquido – vapor.
3. Obtener los parámetros contenidos en el modelo de Volmer Extendido a partir de datos de tensión superficial.
4. Proponer nuevas ecuaciones de estado cúbicas para la descripción de la superficie.

Referencias

1. McQuarrie, D. A.; Simon, J. D.; *"Physical Chemistry – A Molecular Approach"*, University Science Books, USA, 1997.
2. Noggle, J. H.; *"Physical Chemistry"*, 3a. Edición, Harper Collins, USA, 1996.
3. Vemulapalli, G.K.; *"Physical Chemistry"*, Prentice Hall, USA, 1993.
4. Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Gomes de Azevedo, E. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3rd ed.; Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, 1999.
5. Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*, 5^a. Ed.; McGraw-Hill. México.
6. Reid, R.C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E. *The Properties of Gases and Liquids*, 4th. Ed.; Mc-Graw-Hill: New York, 1987 .
7. Ross, S.; *Industrial and engineering chemistry. 1965*, 57, 7. The interface symposium – *Adsorption and Thermodynamics at the liquid-liquid interface.*
8. Boer, J. H. de; *The dynamical character of adsorption*; Clarendon Press, Oxford, 1953
9. Gracia-Fadrique, J.; Brocos, P.; Pieiro, A.; Amigo, A.; *Langmuir* 2002, 18, 3604-3608.
10. Strey, R.; Viisanen, Y.; Aratono, M.; *J. Phys. Chem. B.* 1999, 103, 9112-9116.
11. Etanol - Agua 25°C *Hydrophobic Surf., Kendall Award Symp.* 1969, 5, 180-188

12. Sistema Monoetanolamina-Agua 30°C: Vazquez, G., Álvarez, E., et al. *J. of Chem & Eng Data* Vol. 42, No 1, 1997.
13. Vázquez Ramírez Francisco, *Determinación de Coeficientes de actividad a Dilución Infinita a Partir de Tensión Superficial*. Tesis de Licenciatura, México DF, 2003
- 14.
15. Elizalde, F., Gracia, J., Costas, M. *J. Phys. Chem.* Vol. 92, No. 12, 1988 (3565-3568).
16. Adam. N.; *The Physics and Chemistry of Surfaces*; Dover Publications Inc. New York. (1968)
17. Sistema Tolueno-Metanol, Temp 25°C; *Phys. Chem. Liq.* 1992, No. 25, 15-26.
18. Sistema: Metanol-Decanol, Temp 25°C: *J. of Colloid and Interface Science*, Vol 38, No 2, 1972
19. Sistema Tertbutanol-Agua, Temp 30°C, fuente *J. Chem Phys.* Vol 102, No. 5, 1995
20. Sistemas methanol, etanol, propanol agua: *J. Chem. Eng. Data* 1995, 40, 611-614.