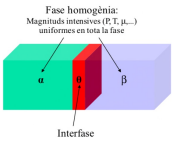
Interfases

Una interfase és la part d'un sistema heterogeni que fa de frontera / separació entre les seves fases homogènies.



Les molècules que es troben a la interfase no tenen el matèix entorn que quan estan dins de cadascuna de les fases i, per tant, tindran propietats diferents.

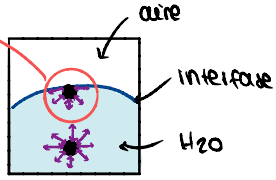
↳ no és el matèix està completament envoltat d'H_2O que està en contacte amb l'aire.

La tensió superficial és l'energia de la interfase dividida per la seva àrea. S'origina davant de la descompensació de forces de cohesió de les molècules que es troben a la interfase respecte les que es troben a l'interior. →

$$\partial G = \gamma_{\alpha\beta}\, \partial A_\sigma$$

Déficit de les forces de cohesió a la banda de contacte H_2O - aire que produeix una força neta cap a l'interior del líquid

↳ Força conseqüència de la tensió superficial



unitats: $J/m^2 = N/m = dyn/cm$ $(1N = 10^6\ dyn)$ $(1\ N/m = 10^3\ dyn/cm)$

La tensió superficial és sempre positiva ($\gamma_{\alpha\beta} > 0$).

- Crear una interfase entre dues fases immiscibles sempre costa energia lliure ($\Delta G > 0$)
- Les interfases sempre tendeixen a minimitzar-se tot el que poden.

↳ geometria laminar = estèrics perquè és la forma geomètrica que té menys àrea per un volum fixat.

- La tensió superficial genera forces que minimitzen la interfase.
- Decreix amb $\Delta T > 0$ perquè les forces de cohesió del líquid disminueixen i, per tant, la descompensació d'aquestes forces també (origen TS)

↳ H_2O (l) a mesura que augmenta T més molècules passen a la fase (g) on les interaccions amb l'aire són més favorables.

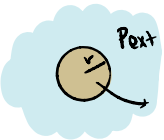
↗ Realment no suren, no més s'aguanten.

Per què alguns cossos 'suren' a l'aigua tot i ser més densos?

El sabatex deforma la interfase aire - aigua i l'augmenta. Com que la tensió superficial s'enfrenta que aquesta sigui el més reduïda possible, genera una força en sentit contrari. Quan $F_{TS} = m \cdot g$, el sabatex s'aguantarà.

Què aguanta la gota en una aixeta abans de caure?

La tensió superficial entre el líquid i l'aire fita la gota per evitar que la interfase es faci més gran



Les interfases corbades presenten una diferència de pressions a una banda i a l'altre de la interfase.

$$p_{in} - p_{ext} = 2\gamma_{\alpha\beta}/r$$

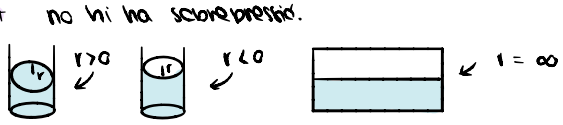
equació de Young-Laplace ↑ radi de curvatura

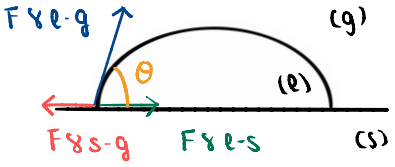
La pressió dins d'una gota esfèrica és més gran que fora de la gota. Aquesta sobrepressió encara és més gran per $\gamma_{\alpha\beta}$ ↑ i r curvatura ↓.

↳ interfase plana ($r \to \infty$) $p_{int} - p_{ext} = 0$ $p_{int} = p_{ext}$ no hi ha sobrepressió.

interfase corbada ($r > 0$) $p_{int} - p_{ext} > 0$ $p_{int} > p_{ext}$

interfase corbada ($r < 0$) $p_{int} - p_{ext} < 0$ $p_{int} < p_{ext}$



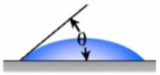


Forces en l'eix x:

$$\gamma_{L-S} + \cos\theta \cdot \gamma_{L-g} = \gamma_{S-g}$$

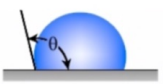
on θ és l'angle de contacte.

$$\cos\theta = (\gamma_{S-g} - \gamma_{L-S}) / \gamma_{L-g}$$



- $\gamma_{S,g} > \gamma_{L,S} \Rightarrow \cos\theta > 0$ $\theta < 90°$: el sòlid prefereix al líquid abans que l'aire, el líquid sí que mulla al sòlid. Costa més per interfase s-g que s-l (s-l redueix s-g)

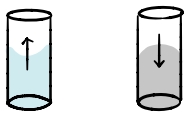
- $\gamma_{S,g} < \gamma_{L,S} \Rightarrow \cos\theta < 0$ $\theta \in (90, 180°)$: el sòlid prefereix l'aire abans que el líquid. El líquid no mulla al sòlid, γ_{S-l} molt elevada, el líquid fuig del sòlid



Un capil·lar és un tub de secció estreta. La interfase del líquid contingut forma un menisc amb les parets del vidre.

↳ vidre - $H_2O(l)$ líquid que mulla $\theta < 90°$, curvatura negativa, depressió, ascens capil·lar

vidre - $Hg(l)$ líquid que no mulla $\theta > 90°$, curvatura positiva, sobrepressió, descens capil·lar



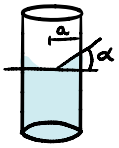
I h = ascens capil·lar l'alçada que puja o baixa un (l) en un capil·lar

$$h = \frac{2\gamma_L \cdot \cos\alpha}{(\rho_L - \rho_v)\, g \cdot a}$$

angle menisc

gravetat

radi secció capil·lar

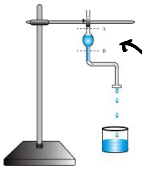


En líquids que mullen podem fer les següents aproximacions:

$\cos\alpha \simeq 1$, $\rho(l) >>> \rho(aire)$

$$\gamma_L = \rho_L \cdot g \cdot h \cdot a / 2$$

→ només vàlida per fer estimacions en líquids que mullen.

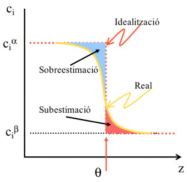


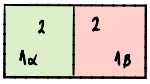
Un estalagmòmetre és un aparell que mesura la tensió superficial

$$m_{gota} = \frac{V_e \cdot \rho(l)}{n^o \text{ gotes}} \rightarrow \gamma_L = V_e \cdot \rho(l) \cdot g / 2\pi a \cdot n^o \text{ gotes}$$

es canen

La transició entre dues fases es considera abrupta però no ho és. Les magnituds extensives canvien de forma contínua a la interfase. Si considerem que hi ha una superfície divisòria que separa les dues fases, les variables varien de forma discontínua en arribar a la interfase (Z) i estaríem fent una sobreestimació i subestimació del nombre de mols corresponent a cada fase.





La concentració superficial d'excés és la diferència entre la concentració superficial a la interfase i la concentració a la fase α. (Γ)

$\Gamma_2^\alpha < 0$: el solut prefereix estar a la fase α que a la interfase, d'on fuig

$\Gamma_2^\alpha > 0$: el solut prefereix estar a la interfase, s'hi acumula.

$\Gamma_2^{(1)} > 0$: el solut s'adsorbeix a la interfase ; $(\partial\gamma/\partial c_2)_T < 0$ redueix la tensió superficial (si una espècie prefereix estar a la interfase es perquè redueix γ)

$\Gamma_2^{(1)} < 0$: el solut es desadsorbeix i augmenta γ a mesura que augmenta la seva concentració $(\partial\gamma/\partial c_2)_T > 0$

Isoterma de Gibbs

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{c_2}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial c_2}\right)_T$$

Per a una solució aquosa trobem 3 tipus de comportament de com un solut afecta a la tensió superficial.

I Soluts que fuig de la interfase: $\Gamma_2^{(1)} < 0$ $(\partial\gamma/\partial c_2)_T > 0$

↳ sals inorgàniques amb caràcter polar que tenen tendència a solvatar-se amb el dissolvent.

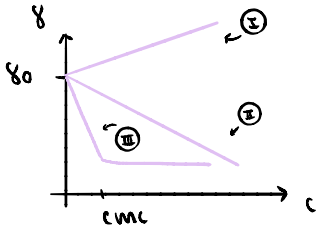
II Soluts que s'acumula a la interfase $\Gamma_2^{(1)} > 0$ $(\partial\gamma/\partial c_2)_T < 0$

↳ sals orgàniques amb una petita part apolar que se tenen energèticament més còmodes lluny de l'aigua.

III Tensioactius (soluts amb una gran afinitat per l'interfase) $\Gamma_2^{(1)} >> 0$ $(\partial\gamma/\partial c_2)_T << 0$

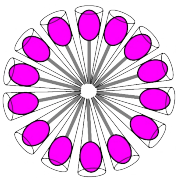
↳ compostos anfipàtics amb un cap polar i una cua apolar.

Els tensioactius tenen una forta preferència per adsorbir-se a la interfase amb l'aire posant el seu cap polar en contacte amb l'aigua i la cua orientada cap a l'aire. La tensió superficial cau bruscament amb la [] del tensioactiu fins que el descaiment s'anula a la concentració micel·lar crítica (CMC), a partir de la qual γ es manté constant.



Per [] < CMC el tensioactiu estarà majoritàriament adsorbit a la interfase

[] > CMC la superfície de la interfase està completament coberta (monocapes de Langmuir) i les molècules s'organitzen formant micel·les: agrupacions supramoleculars esfèriques en què les molècules de tensioactiu amaguen la seva cua a l'interior i mostren el cap polar a l'aigua.

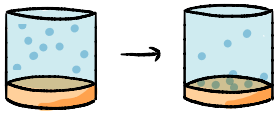


Tot i que els sòlids tenen 8 amb altres fases no modifiquen la seva interfase. A la interfase sòlida hi ha un equilibri d'adsorció - desorció.

Un compost s'absorbeix en un sòlid quan penetra al seu interior i passa a formar-ne part.

Un compost s'adsorbeix quan queda adherit i formant part de la interfase.

L'adsorbat és allò que s'adsorbeix/desadsorbeix de la fase fluida (gas o solut). El substrat és la superfície sòlida on s'adsorbeix l'adsorbat.



El procés d'adsorció és entròpicament desfavorable (ΔS < 0) perquè implica un augment en l'ordre del sistema (molècules que es difonen lliurement vs molècules enganxades a la superfície)

$\Delta G_T = \Delta H - T \cdot \Delta S$ si $\Delta S < 0 \Rightarrow \Delta G = \Delta H + T\Delta S$ perquè $\Delta G < 0$ $\Delta H << 0$

Un augment de T farà desplacar l'equilibri cap a la desorció de l'adsorbat. Perquè el procés sigui espontani ha de ser entròpicament favorable ($\Delta H << 0$), molt exotèrmic.

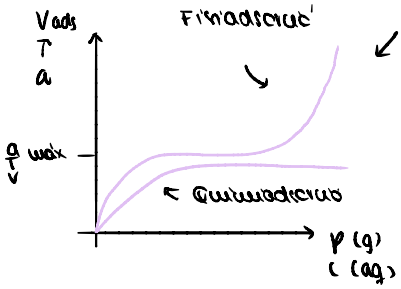
Podem distingir dos tipus d'adsorció en funció de les interaccions substrat - adsorbat:

Fisiadsorció

- Interacció adsorbat - substrat dèbil (tipus forces de van der waals)
  $|\Delta_{ads}H|$ petites $\in (-4, -40\ kJ/mol)$
- No és un procés específic.
- Pot donar lloc a la formació de successives capes d'adsorbant.
- Es pot produir en qualsevol punt del substrat.
- L'adsorbat no es veu modificat.
- No és un procés activat, no ho de superar cap barrera energètica.
- $\Delta T > 0$ implica desorció perquè es vencen les interaccions febles.

Quimiadsorció

- Interacció adsorbat - substrat forta, enllaç covalent entre les dues espècies
- $|\Delta_{ads}H|$ grans $\in (-40, -400\ kJ/mol)$
- És un procés específic, donat un substrat només si poden adherir uns adsorbats determinats.
- Hi ha com a màxim una capa d'adsorbant.
- Només es produeix en punts específics (centres actius)
- Modificació de l'adsorbat (canvi estructural, color, olor)
- És un procés activat perquè ho de superar la barrera energètica de la formació de l'enllaç.
- $\Delta T > 0$ no genera desorció perquè l'enllaç covalent és molt fort.



isoterma d'adsorció

mesura d'adsorció : $a_d = \dfrac{\text{quantitat de substància adsorbida}}{\text{unitat de superfície o massa}}$

per substrats amb àrees calculables

per substrats porosos.

Model de la isoterma de Langmuir : Aproximacions: superfície substrat homogènia, $N_{c,a}$ = nº de centres actius equivalents i uniformement distribuïts + negligir interaccions entre ads.

recomanment → $\theta = \dfrac{\text{nº de centres actius ocupats}}{\text{nº de centres actius total}}$ $\in (0,1)$.

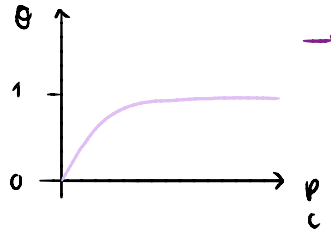
centres actius lliures

$v_{ads} = k_{ads} \cdot N_{c,a}(1-\theta) \cdot c_{ads}$ ↑ + també per ser $p_{ads}(g)$

$v_{des} = k_{des} \cdot N_{c,a} \cdot \theta$

equilibri $v_{ads} = v_{des}$ $k_{ads} \cdot \cancel{N_{c,a}}(1-\theta) = k_{des} \cdot \cancel{N_{c,a}}\,\theta$ $K^a = k_{ads}/k_{des} = b$ constant d'equilibri.

$$\theta = \frac{b \cdot c_{ads}}{1 + b\, c_{ads}}$$



→ per $t \to \infty$ no saturarem tota la interfase hi no tenim una concentració suficientment gran, ja que es tracta d'un equilibri.

Disposem de diferents magnituds que ens permeten expressar la quantitat d'adsorbat adsorbit:

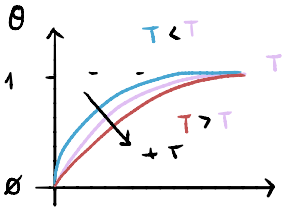
$$\Gamma = \frac{\text{mols adsorbits}}{\text{Àrea sòlid}} \qquad a = \frac{\text{mols adsorbits}}{\text{massa sòlid}} \qquad V_{ads} = \frac{V \text{ gas adsorbit}}{\text{À o m sòlid}}$$

$\rightarrow$ = $V_0 - V_f$ els dos mesurats en les mateixes condicions de p_0 i T_0 que no tenen perquè ser p i T en què es dona l'adsorció

Podem representar la isoterma de Langmuir en tres eixos amb una de les 3 variables en funció de p o c. La T^o de la isoterma és la temperatura de l'equilibri ads $\rightleftharpoons$ des, no a la que es mesuren els mols o el volum.

$\Gamma_{màx}$, $a_{màx}$ i $V_{màx}$ representen el moment en què tots els centres actius estan ocupats i, per tant, el substrat no permet més adsorció.

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{màx} \cdot b \cdot c}{1 + b \cdot c} \qquad a = \frac{a_{màx} \cdot b \cdot c}{1 + b \cdot c} \qquad V = \frac{V_{màx} \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \qquad \theta = \Gamma / \Gamma_{màx} = a / a_{màx} = V / V_{màx}$$



L'adsorció es veu desfavorida amb la temperatura. A quantitats d'adsorbat lliure grans (eix x $\rightarrow$) el valor asimptòtic de la isoterma serà sempre el mateix, independentment de T perquè vamos deixen del nombre de centres actius a la superfície del substrat.

Amb $\Delta T < 0$ s'assoleix més ràpidament $\theta \rightarrow 1$ (major pendent) perquè es relentitzen les molècules. (+ K (T > T) < K (T) < K (T < T))

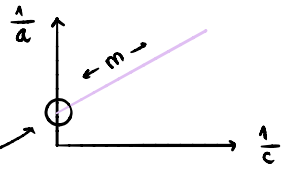
Podem linealitzar la isoterma de Langmuir:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{màx} \cdot b} \cdot \frac{1}{c} + \frac{1}{a_{màx}}$$

pendent = $1 / a_{màx} \cdot b$

ordenada en l'origen = $1 / a_{màx}$

$y = m \cdot x + n$



També podem expressar el recobriment per l'adsorció de dos compostos A i B

$S + A \rightleftharpoons S - A$

$S + B \rightleftharpoons S - B$

(Tots 2 compostos competeixen pels mateixos centres actius $\Rightarrow$ $0 \leq \theta_A + \theta_B \leq 1$)

$$\theta_A = \frac{\text{nº centres actius ocupats x A}}{\text{nº centres actius totals}} \qquad \theta_B = \frac{\text{nº centres actius ocupats x B}}{\text{nº centres actius totals}}$$

$$v_{ads,A} = k_{ads,A} \cdot \underbrace{N_{c.a\ totals} \cdot (1 - \theta_A - \theta_B)}_{\text{nº centres actius lliures}} \cdot p_A \qquad v_{des,A} = k_{des,A} \cdot \underbrace{N_{c.a\ totals} \cdot \theta_A}_{\text{nº c.a ocupats per A/B}}$$

$$v_{ads,B} = k_{ads,B} \cdot N_{c.a\ totals} \cdot (1 - \theta_A - \theta_B) \cdot p_B \qquad v_{des,B} = k_{des,B} \cdot N_{c.a\ totals} \cdot \theta_B$$

$v_{ads,A} = v_{des,A}$

$v_{ads,B} = v_{des,B}$

$$\theta_A = \frac{b_A \cdot p_A}{1 + b_A \cdot p_A + b_B \cdot p_B} \qquad \theta_B = \frac{b_B \cdot p_B}{1 + b_A \cdot p_A + b_B \cdot p_B}$$

Si b_A (= K^o, a) > b_B (= K^o B), l'equilibri estarà més decantat cap a productes d'A. En funció de la quantitat d'A i B presents podrem determinar si $\theta_A > \theta_B$ o no.

Com podem calcular la vida d'una molècula? és l'inverso de la concentració superficial diferencial a la concentració màxima ($\theta \simeq 1$) $\rightarrow$ $\Gamma_2^{(1)} = -{}^{(2)} / RT \, (\partial \gamma / \partial (2))_T$

$\Gamma_2^{(1)}$ = mols 2 / superfície · N_A molècules / mols $\rightarrow$ pendent (regressió lineal trams vecins)

= molècules / superfície $\xrightarrow{1/}$ superfície / molècula.