

FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES

1 -1. Introducción

Además de las variables extensivas e intensivas, los sistemas materiales tienen ciertas características que dependen de la naturaleza y extensión de su superficie, como la tensión superficial, el coeficiente de adsorción, etc. Aquellas que se pueden cuantificar se designan como propiedades, o coordenadas, superficiales y son objeto de estudio de la llamada Físicoquímica de las superficies.

De hecho, salvo que la fase se encuentre en el vacío, cualquier fase de un sistema está en contacto real con otra. En la frontera que las separa, ocurren ciertos fenómenos debidos a la naturaleza desigual de ambas, fenómenos que no se verifican de manera similar en el interior de cada una. Si la superficie de contacto entre las distintas fases es despreciable frente a la masa del sistema, la magnitud de las propiedades superficiales es tan pequeña respecto a la magnitud de las propiedades extensivas de las fases que puede despreciarse. No ocurre lo mismo cuando las superficies de las fases en contacto son grandes en relación a la masa del sistema – como sería el caso de los sólidos pulverizados o de nieblas –. En este caso, las propiedades superficiales, especialmente las extensivas, se vuelven importantes y hasta pueden condicionar el comportamiento global del sistema.

1 - 2. Superficie, interfaz e interfase

Es bastante común en la literatura fisicoquímica que se usen indistintamente los términos su-

perficie, interfaz e interfase, para representar el límite entre dos fases macroscópicas de un sistema heterogéneo. Sin embargo, hay algunas diferencias sutiles entre estos términos que trataremos de explicitar a través de varios ejemplos.

Supongamos que nuestro sistema es un recipiente cerrado que contiene cierta cantidad de agua, tal como ilustra la Figura 1 - 1 A. Ese sistema está constituido por dos fases, el agua en estado líquido y el agua en estado gaseoso (vapor). Como el recipiente se encuentra cerrado, si las condiciones exteriores permanecen constantes, con el transcurso del tiempo el sistema evolucionará hacia un equilibrio dinámico entre la fase líquida y la fase vapor. Durante ese lapso, habrá moléculas en el vapor que se condensarán pasando a la fase líquida y moléculas del líquido que se evaporarán pasando a la fase vapor. Las velocidades con que ocurran ambos procesos irán variando gradualmente hasta que en un determinado instante el número de moléculas que pasan por unidad de tiempo a través de la superficie es el mismo en ambas direcciones. Si las condiciones exteriores se mantienen constantes, se alcanzará un estado en el que, macroscópicamente, no se observan cambios. La frontera entre las dos fases, en el ejemplo que estamos viendo, la llamamos la superficie del agua. En otras palabras, el líquido y el vapor se encuentran separados por una superficie. Podemos generalizar este concepto diciendo que una superficie es una frontera entre dos fases. A esta superficie se la llama interfaz. O sea

Una interfaz es una superficie que separa dos fases.

Tanto la superficie como la interfaz son conceptos bidimensionales y aparentes. Aparentes por que, al nivel microscópico, entre las dos fases en contacto no existe separación nítida y brusca. Existe si, una región donde ocurre una transición continua de las propiedades de una fase a las propiedades de la otra. Esto es, entre las dos fases existe una región *tridimensional* intermedia. A esta región tridimensional la llamamos *interfase*.

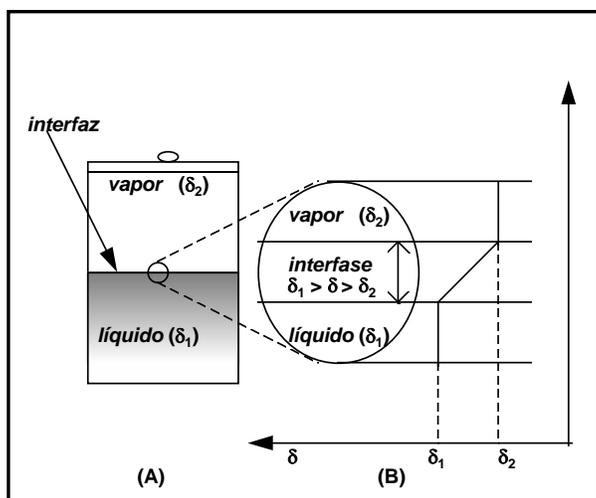


Figura 1 -1. (A) Interfaz bidimensional como concepto geométrico. (B) Interfase como región tridimensional donde ocurre una transición continua de las coordenadas extensivas.

En la Figura 1 -1 B se esquematiza una visión ampliada de la interfase. En ella se distinguen dos fases homogéneas, líquido y vapor. Cada una de esas fases está caracterizada por un conjunto de propiedades. Por ejemplo, la densidad de la fase líquida es δ_1 y la del vapor es δ_2 . Despreciando el efecto de la gravedad se puede considerar que δ_1 y δ_2 son constantes en sus respectivas fases. En la región intermedia, la densidad varía continuamente de δ_1 a δ_2 . Esa región intermedia caracterizada por una densidad variable δ tal que $\delta_1 > \delta > \delta_2$ es la interfase.

Si se aplica el razonamiento más simple, esto es, se admite que las dos fases líquido y vapor – o genéricamente A y B, – están separadas por una superficie bidimensional, cualquier propiedad aditiva del sistema, por ejemplo el volumen V , estará dada por

$$V = V_A + V_B$$

donde V_A y V_B son los volúmenes de cada una de las fases respectivamente. Pero si se toma en consideración la interfase, el volumen total V estará dado por

$$V = V_A + V_B + V_{int}$$

expresión en la que V_{int} es el volumen de la interfase. Consideraciones similares pueden ser desarrolladas para las otras variables extensivas, como la energía, la entropía, y así sucesivamente.

Es necesario observar, mientras tanto, que las palabras superficie, interfaz e interfase, son empleadas en muchos textos sin distinción rigurosa. En el presente capítulo daremos preferencia a los términos *interfaz* e *interfacial* al referirnos a la superficie (geométrica) y emplearemos los términos *interfase* o *interfásicos* en relación con los sistemas físicos (reales). De esta manera reservamos los vocablos interfaz o interfacial para los sistemas - modelo.

Las interfases suelen ser clasificadas en función de los estados de agregación de las fases participantes. En este sentido se distinguen las interfases

Líquido - Vapor
Líquido - Líquido
Líquido - Sólido
Sólido - Gas
Sólido - Sólido

1 - 3. Importancia de las interfases

Las propiedades de la materia que se describen normalmente se refieren a características que pueden distinguirse de modo apreciable en las tres dimensiones del espacio. Sin embargo, esas propiedades no describen adecuadamente las propiedades de la materia en estados en los cuales una de las tres dimensiones es despreciable frente a las otras dos.

Tomemos como ejemplo el sistema bifásico ilustrado en la Figura 1 -1B. En ella se muestra que, en la interfase, la densidad presenta valores que difieren de las densidades de la fase vapor o líquida.

Para un sistema determinado, los fenómenos observados en superficies van adquiriendo cada vez mayor importancia a medida que aumenta la relación entre la extensión de la superficie y la cantidad de materia que ella encierra. Imaginemos una sustancia de densidad igual a 1 g/cm^3 en for-

ma de un cubo de 1 cm de arista. Tendremos entonces $6 \times 1 \text{ cm}^2$ de superficie para un gramo de sustancia. Dividamos ese cubo en cubos menores e iguales seccionando cada una de las aristas por su mitad. Obtendremos 8 cubos de masa $1/8 \text{ g}$ cuyas caras tienen una área de $0,5 \times 0,5 = 0,25 \text{ cm}^2$. La superficie total para un gramo de sustancia será $8 \times 6 \times 0,25 = 12 \text{ cm}^2$. Si seguimos con esta división de los cubos hasta que las dimensiones de las aristas sean del orden de 10^{-6} cm , — dimensión de las partículas coloidales — encontraremos que el área por gramo de sustancia será igual a $6 \times 10^5 \text{ cm}^2$. Así, como consecuencia de las subdivisiones el área por unidad de masa crece unas 10^5 veces. Resulta pues evidente que las propiedades de la superficie van adquiriendo una importancia cada vez mayor a medida que el sistema en estudio tiene dimensiones más reducidas.

La comprensión de los fenómenos interfaciales reviste importancia, no solo teórica, sino también práctica en amplias áreas como la Física, la Química y la Biología. Las aplicaciones de la fisicoquímica de superficie se extienden, entre otros procesos, a la adsorción, la catálisis heterogénea, la detergencia, formación y estabilidad de emulsiones, flotación, lubricación, adhesión y problemas generales de Química Coloidal.

1 - 4. Interfase líquido - gas

En la sección precedente desarrollamos algunas consideraciones sobre los conceptos de interfaz e interfase con el auxilio del sistema agua - vapor. Si observamos un espejo de agua o un lago en un día sin viento, constataremos que la superficie del líquido es plana. Todos hemos visto que el agua cuando está en pequeñas cantidades o en gotas, presenta superficies curvas convexas. Si introducimos un tubo capilar en un recipiente con agua, observaremos que el nivel del líquido dentro del tubo capilar sube y que la superficie adquiere la forma cóncava. Denominaremos ese fenómeno *ascenso capilar*. Por el contrario si sumergimos el mismo tubo capilar en mercurio observaremos que el nivel del mercurio dentro del tubo desciende y que la superficie se vuelve con-

vexa. A este fenómeno se lo llama *depresión capilar*. La ascensión y la depresión capilar pueden ser explicadas en función de las fuerzas de atracción de corto alcance (van der Waals) que ocurren entre las moléculas. Para ello recurriremos a un esquema como el que ilustra la Figura 1 - 2, en el que se representa la frontera entre una fase líquida y una fase vapor. Las partículas que se encuentran en el interior de la fase líquida son atraídas por fuerzas generadas por sus vecinas y, en el estado de equilibrio, tienen una resultante nula. En cambio, las partículas que se encuentran bordeando la superficie están sometidas a la acción de un número mayor de partículas en el interior de la fase líquida que de moléculas en la fase vapor. Como consecuencia, las fuerzas que actúan sobre las moléculas de la superficie tienen una resultante en sentido del interior de la fase líquida. En virtud de esa resultante las moléculas superficiales tienden a penetrar en el interior del líquido lo que hace que la superficie tienda a contraerse espontáneamente para adquirir un área mínima posible. Esta es la razón por la cual las pequeñas gotas de líquido o las burbujas de gas tienen forma esférica. Las gotas de mayor tamaño sufren deformaciones debido a la fuerza del campo gravitatorio.

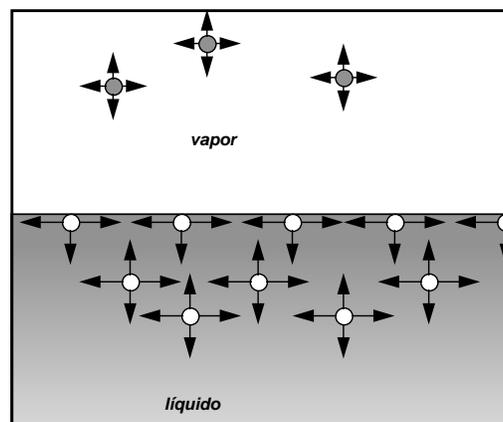


Figura 1 - 2. Fuerzas de interacción entre las moléculas en el interior de una fase líquida y las que se encuentran sobre la frontera con la fase vapor.

Thomas Young¹ demostró que las propiedades

¹ Thomas Young (1773 – 1829) Médico y físico nacido

mecánicas de una superficie podrían asimilarse a las de una membrana hipotética estirada sobre la superficie. Según el modelo de Young se supone que esa membrana se encuentra en estado de tensión. Esa tensión, denominada tensión superficial por estar actuando en dirección paralela a la superficie, se opone a cualquier proceso cuyo resultado sea la variación del área de esa superficie.

Al estudiar las propiedades de una interfase, en vez considerarla tridimensional podemos hacer una simplificación y razonar en términos de una membrana contráctil sometida a tensión. Obviamente, esa membrana contráctil es pseudo hipotética, es decir, empleamos el concepto de membrana superficial como un mero recurso apropiado para explicar los fenómenos observados en superficies. Algunos autores, como J. F. Padday² admiten la existencia de una membrana contráctil real.

El ejemplo más común para encontrar la ecuación que exprese la energía involucrada en el proceso de tensión de una membrana contráctil es el de la película de jabón.

Consideremos una película de jabón sustentada por un dispositivo formado por tres alambres fijos y un móvil (Figura 1 - 3). Para aumentar la superficie de la película se requiere aplicar una fuerza f al alambre móvil.

El trabajo realizado sobre la película para un deslizamiento dx del alambre móvil está dado por

$$\tau = f dx = 2 (\gamma l) dx \quad (1 - 1)$$

En esta expresión l es la compresión del alambre y γ , la fuerza ejercida por la película por unidad de compresión. γ se denomina *tensión superficial*. El factor 2 aparece debido a que la película posee

dos superficies (inferior y superior) y la tensión superficial actúa en cada una de ellas.

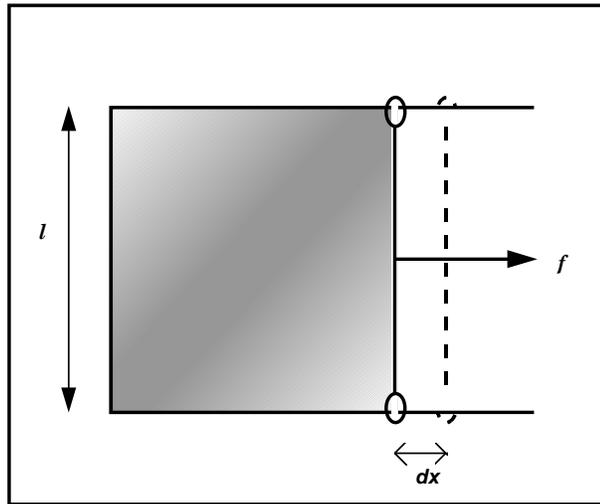


Figura 1 -3. Tensión superficial de una película líquida

Las unidades de tensión superficial son las de fuerza por unidad de compresión, o sea $N.m^{-1}$ en el sistema SI, aunque en muchos casos se la suele expresar en $dina.cm^{-1}$.

Teniendo en cuenta que $2l dx = dA$ es el aumento total del área de película, podemos reescribir la ecuación (1 -1) de la forma

$$\tau = \gamma dA \quad (1 - 2)$$

La ecuación (1 - 2) nos muestra que γ puede expresarse en unidades de energía por unidades de área. En ese caso se expresa en $J.m^{-2}$ en el Sistema Internacional (o $erg.cm^{-2}$ en el sistema *cgs*).

Sobre esta base,

Se suele definir tensión superficial (o interfacial) como una propiedad de la superficie de los cuerpos que viene medida por el trabajo necesario para aumentar el área de superficie (interfaz) de los mismos en una unidad en un proceso isotérmico y reversible.

En la tabla de la Figura 1 - 4, se dan las tensiones superficiales de algunos líquidos a 20 °C.

en Somerset (Inglaterra). Sus estudios oftalmológicos lo llevaron a interesarse por la naturaleza y el comportamiento de la luz, destacándose sus trabajos sobre interferencia cuyas conclusiones son opuestas a las sostenidas por Newton. Sus estudios sobre elasticidad lo condujeron a formular la ley que lleva su nombre. Sus experimentos con líquidos lo llevaron a proponer una teoría que explicaba la naturaleza de la tensión superficial.

² Padday, J. F. Surface Tension. Part II. En Surface and Colloid Science. Wiley - Interscience, N. York . Vol. I. pags. 151 - 251 (1969)

Sustancia	$\gamma \cdot 10^{-3}$ ($N.m^{-1}$)	Sustancia	$\gamma \cdot 10^{-3}$ ($N.m^{-1}$)
CH ₃ CO.OH	27,6	Cl ₃ CH	27,14
CH ₃ CO.CH ₃	23,70	Cl ₄ C	28,95
CH ₃ CO.OC ₂ H ₅	23,9	C ₆ H ₅ CH ₃	28,43
C ₆ H ₆	28,86	n-C ₆ H ₁₄	18,43
CH ₃ OH	22,62	NO ₂ CH ₃	32,66
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	17,02	H ₂ O	72,75
CH ₃ CH ₂ OH	22,76	Hg	476

Figura 1 - 4. Tensiones superficiales de algunas sustancias puras a 293 K. (Interfaz líquido - vapor)

1 - 5. Energía libre interfacial

En el ensayo esquematizado en la Figura 1 - 3, si se disminuye levemente la fuerza f aplicada a la película de jabón, esta se contrae. Por otro lado, aumentando f en una cantidad infinitesimal la película se extiende. Se trata, por lo tanto, de un proceso termodinámicamente reversible y si se realiza a una temperatura T y a una presión p constantes, el trabajo τ corresponderá a la variación de energía libre que haya experimentado dicha película. La Termodinámica nos dice que, para un proceso reversible infinitesimal, la dependencia de la energía libre con la presión y la temperatura viene dada por

$$dG = Vdp - SdT \quad (1 - 3)$$

donde G y S son la energía libre y la entropía, respectivamente. Adicionando a esos términos la variación de energía libre correspondiente a un incremento del área de la interfaz, ecuación (1 - 2), obtenemos

$$dG = Vdp - SdT + \gamma dA \quad (1 - 4)$$

que es una expresión más general para la variación reversible infinitesimal de la energía libre ya que toma en cuenta la tensión superficial. En el caso de que dicha transformación ocurra a presión y temperatura constantes, $dp = 0$ y $dT = 0$, con lo que resulta

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T} = G_I \quad (1 - 5)$$

G_I es la energía libre de superficie o *energía libre interfacial* por unidad de área.

Tratándose de un proceso reversible, el calor puesto en juego durante la variación del área de interfaz, puede expresarse en función de la entropía del sistema, entonces

$$q_{rev} = TdS = T S_I dA \quad (1 - 6)$$

S_I es la entropía interfacial por unidad de área. Además de la Termodinámica tenemos

$$\left(\frac{\partial G_I}{\partial T} \right)_p = -S_I \quad (1 - 7)$$

o, en virtud de la ecuación (1 - 5)

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p = S_I \quad (1 - 8)$$

De manera análoga, la entalpía interfacial total por unidad de área está dada por

$$H_I = G_I + TS_I \quad (1 - 9)$$

La entalpía interfacial por unidad de área que, expresada en función de la energía interna toma la forma

$$H_I = E_I + pV_I$$

Notemos que el volumen de la unidad de área de la interfase, V_I , es lo suficientemente pequeño como para, en primera aproximación, ser despreciado. De esta manera, considerando $V_I = 0$, $H_I = E_I$ y la ecuación (1 - 9) se transforma en

$$E_I \cong G_I + TS_I \quad (1 - 10)$$

y combinando con las ecuaciones (1 - 7) y (1 - 8), obtenemos

$$E_I = \gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p \quad (1 - 11)$$

La importancia de la ecuación (1 - 11) radica en que permite calcular E_I a partir de los valores experimentales de tensión superficial medida a varias temperaturas.

El calor de formación de la interfase H_{fI} se define como la variación de energía térmica de un sistema cuando la superficie de este sufre una expansión igual a la unidad de área. Si la expansión de la superficie se lleva a cabo reversiblemente y a presión y temperatura constantes, se tiene que $H_{fI} = TS_I$. Teniendo en cuenta la ecuación (1 - 8)

$$H_{fI} = T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p \quad (1 - 12)$$

Comparando esta expresión con la (1 -11) se tiene que el calor de formación de la interfase es igual a la diferencia entre la energía interna y la energía libre interfaciales por unidad de área.

1 - 6. Variación de la tensión superficial con la temperatura y la presión

Los resultados experimentales muestran que la tensión superficial disminuye con la temperatura siendo, para muchos líquidos, una función lineal de la misma. Existen varias relaciones empíricas que vinculan la tensión superficial con la temperatura. Entre ellas podemos mencionar la propuesta por Roland von Eötvös³ en 1886, según la cual

$$\gamma V^{M\frac{2}{3}} = k(T_c - T) \quad (1 - 13)$$

³ Roland von Eötvös, Baron. (1848 – 1919) Físico húngaro. Graduado en Königsberg y en Heidelberg fue Profesor en la Universidad de Budapest donde desarrolló su conocida balanza de torsión para tratar de distinguir entre masa inercial y masa gravitacional. Fue Ministro de Educación de Hungría.

En esta ecuación, V^M es el volumen molar, T_c es la temperatura crítica y k una constante de proporcionalidad. Se puede demostrar que el área A de cualquier cuerpo está vinculado a su volumen por una expresión del tipo

$$A = cte \times V^{\frac{2}{3}}$$

De modo que el volumen molar elevado a esa potencia en la ecuación (1 - 13) es proporcional al área superficial molar. El producto de esa área molar superficial por la tensión superficial da la energía superficial molar. La ecuación de Eötvös es coherente en el sentido de que el punto crítico no hay superficie de separación entre ambas fases. Siendo $T_c - T = 0$, y $V^M \neq 0$ resulta $\gamma = 0$.

William Ramsay⁴ y John Shields⁵ encontraron en 1893 que la ecuación de Eötvös se adapta mejor a los resultados experimentales si se la expresa

$$\gamma V^{M\frac{2}{3}} = k(T_c - 6 - T) \quad (1 - 14)$$

Esto implica que la tensión superficial se anula 6 K por debajo de la temperatura crítica, lo que está de acuerdo con el hecho experimental de que cuando se tiene un líquido en un tubo estrecho, el menisco que separa el líquido de la fase vapor desaparece a unos 6 grados por debajo de la temperatura crítica.

La constante k de las ecuaciones de Eötvös y de Ramsay y Shields, viene dada por la pendiente de la recta que resulta de representar la energía superficial molar en función de la temperatura. Por ello k recibe el nombre de *coeficiente de temperatura de la energía superficial molar*. Para un gran número de sustancias al estado líquido el valor de k es 2,12. Los líquidos para los cuales k tiene este valor se llaman *normales*. Otros líquidos,

⁴ William Ramsay, Sir. (1852 – 1916) Científico escocés, fue profesor de Química Inorgánica en el University College, London, Descubrió el argón, el helio, el neón, el criptón y el xenón. Premio Nobel de Química 1904.

⁵ John Shields (1850 – 1909) Científico escocés. Profesor en el University Collage, Bristol. Dedicó gran parte de su trabajo a la Química de superficies.

como el agua, el alcohol etílico y, en general, todos aquellos que forman asociaciones moleculares por puente de hidrógeno o por otras causas, tienen valores que no sólo son menores que 2,12 sino que, además, varían con la temperatura. Se ha intentado calcular el grado de asociación de estos líquidos, estimando que valor debería tener la masa molar para que k fuese 2,12. Estudios modernos han probado que la asociación molecular no es la única causa que afecta el valor de k . Así, sustancias que aparentemente no presentan asociación molecular, como el nitrilo del ácido succínico, tienen valores muy bajos de k — del orden de 0,56 — y otras como el triestearato de glicerilo valores muy altos: 6,0.

En cuanto a la variación de la tensión superficial con la presión, de la ecuación (1 - 4) encontramos que

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial p}\right)_{A,T} = \left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{p,T} \quad (1 - 15)$$

Como para una forma dada, el área de superficie aumenta con el volumen, la tensión superficial en procesos reversibles, isotérmicos e isosuperficiales, siempre aumenta con el aumento de la presión.

1 - 7. Ecuación de Young - Laplace

Sea S una superficie cualquiera en la interfaz líquido - gas. Si la superficie es plana, la presión que se ejerce sobre ambas caras cuando está en equilibrio es la misma y, consecuentemente, la superficie no sufre modificaciones. Si se produce una variación de presión en forma reversible e isotérmica, — como ilustra la Figura 1 - 5 A — alcanzado el nuevo equilibrio, el área de superficie de la interfaz no varía. Pero si la superficie es curva, su desplazamiento implicará un cambio en su área (Figura 1 - 5 B).

Imaginemos en esa superficie un área A lo suficientemente pequeña como para considerar a los radios de curvatura principales R_1 (de una circunferencia con centro en O_1) y R_2 (de una cir-

cunferencia con centro en O_2) constantes para toda la superficie. Supongamos que, en virtud de una diferencia de presión, reversible e isotérmica, Δp , la superficie sufre un desplazamiento paralelo a sí misma expandiéndose una distancia infinitesimal dz . De esta manera, Δp actúa sobre el área A a lo largo de dz .

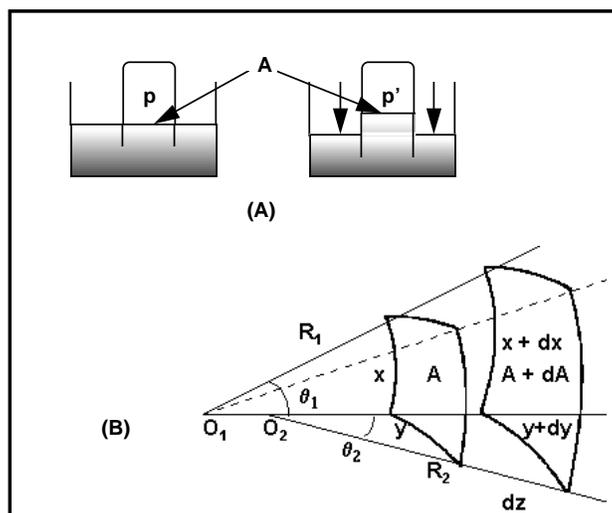


Figura 1 - 5. Un incremento de presión a ambos lados de una superficie plana no modifica el área de la misma. Si la superficie es curva, el incremento de presión modifica su área.

Siendo A muy pequeña, podemos admitir que $A = xy$. De esta manera, el trabajo realizado por la fuerza que provoca la variación de presión será

$$\tau = \Delta pxyz \quad (1 - 16)$$

Luego de la expansión la superficie en cuestión tiene un área $A + dA$, que será

$$A + dA = (x + dx)(y + dy) = xy + xdy + ydx + dxdy$$

Despreciando los infinitésimos de segundo orden y recordando que $xy = A$, encontramos que

$$dA = xdy + ydx \quad (1 - 17)$$

Observando la Figura 1 - 5 B, vemos que el ángulo θ_1 dado en radianes es

$$\theta_1 = \frac{x}{R_1} = \frac{x + dx}{R_1 + dz}$$

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R} \quad (1 - 21)$$

de donde

$$dx = \frac{xdz}{R_1}$$

De la misma manera, encontramos que

$$\theta_2 = \frac{y}{R_2} = \frac{y + dy}{R_2 + dz}$$

y

$$dy = \frac{ydz}{R_2}$$

Reemplazando estas expresiones de dx y dy en la ecuación (1 - 17)

$$dA = xydz \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

Para lograr este aumento en el área de la superficie, se realiza un trabajo de tensión superficial. Este trabajo es

$$\tau = \gamma dA = \gamma xydz \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1 - 19)$$

Admitiendo que la superficie se encuentra en equilibrio mecánico, el trabajo realizado por la fuerza que provocó la diferencia de presiones debe ser igual al realizado por la tensión superficial. Por lo tanto, de las ecuaciones (1 - 16) y (1 - 19)

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1 - 20)$$

Expresión que se conoce como ecuación de Young - Laplace. Para el caso de una superficie esférica, como es la de una pequeña gota de agua, $R_1 = R_2 = R$ y la (1 - 20) se reduce a

De la (1 - 21) se concluye que en una superficie esférica de radio de curvatura R , la tensión superficial contrabalancea una diferencia de presiones Δp manteniendo el equilibrio mecánico. La presión ejercida del lado cóncavo de la superficie es mayor que la del lado convexo. Cuanto menor es el tamaño de la gotita, o de la burbuja, esto es, cuanto menor es el radio de curvatura R , tanto mayor será la diferencia de presiones Δp .

1 - 8. Capilaridad

Al sumergir parcialmente un tubo capilar en un líquido que “moja”, tal como el agua o el alcohol etílico, se observa, experimentalmente, que el nivel del líquido en el capilar comienza a elevarse respecto del nivel del líquido en el exterior hasta que, al cabo de un cierto tiempo, se alcanza el equilibrio mecánico. Recíprocamente, si el líquido no moja las paredes, — como el mercurio — el nivel del mismo en el interior del capilar desciende. Ambos fenómenos dependen de la intensidad de las fuerzas de cohesión entre las moléculas⁶ del líquido entre sí y las fuerzas de adhesión entre las moléculas del líquido y las paredes del tubo. Cuando las fuerzas de adhesión son más intensas que las de cohesión, el líquido moja las paredes del capilar y la superficie tiende a mantenerse paralela a las paredes. El equilibrio se alcanza cuando la tendencia a mantenerse paralela a las paredes del tubo es contrarrestada por el peso de la columna emergente de líquido, en el caso de ascenso, o de la presión hidrostática en el caso de descenso capilar. Dado el carácter fluido del líquido, su superficie en el capilar, llamada menisco, tiende a curvarse hacia el centro y esa concavidad o convexidad tiene, en primera aproximación, simetría esférica.

⁶ Usamos en general el término moléculas, aunque pueden ser también iones, solvatados o no, o agregados moleculares.

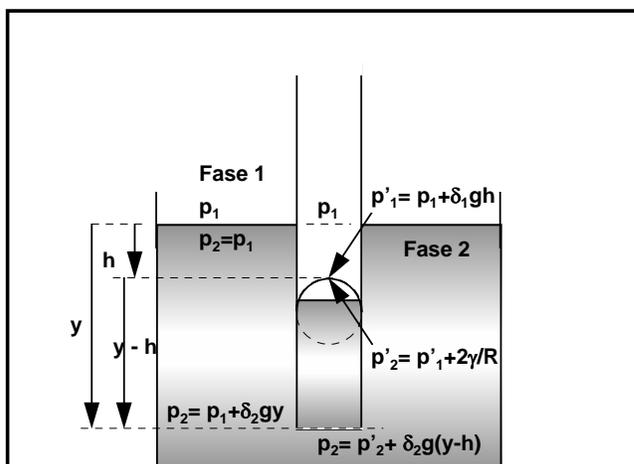


Figura 1 - 6

En la Figura 1 - 6 se muestra un esquema de un capilar sumergido en un líquido que no moja. En ella se observa que en el interior del capilar, la superficie de la interfaz es convexa y está a un nivel menor que la superficie plana exterior. Las densidades de las dos fases son δ_1 y δ_2 . Sea p_1 la presión de la fase 1 sobre la superficie plana y p_2 la presión de la fase 2 sobre dicha superficie. Es condición de equilibrio para cualquier superficie plana que las presiones sobre las dos caras sea la misma, es decir, $p_1 = p_2$.

Consideremos el nivel de la superficie plana como origen del eje y que está dirigido hacia abajo (ya que las presiones se incrementan en ese sentido). Las presiones de ambas fases sobre la superficie convexa situada a una distancia h del nivel de origen son p'_1 y p'_2 . Siendo la superficie de la interfaz, aproximadamente esférica, p'_1 y p'_2 están relacionadas por la ecuación de Young - Laplace, lo que nos permite escribir

$$p'_2 - p'_1 = \frac{2\gamma}{R} \quad (1 - 22)$$

La condición de equilibrio del sistema es que a cualquier profundidad y , que esté por debajo del plano y de la superficie curva, la presión debe ser la misma. Esa igualdad de presiones a la profundidad y impone que

$$p_1 + \delta_2 gy = p'_2 + \delta_2 g(y - h) \quad (1 - 24)$$

y como

$$p'_1 = p_1 + \delta_1 gh \quad (1 - 25)$$

La (1 - 24) se transforma en

$$(\delta_2 - \delta_1)gh = \frac{2\gamma}{R} \quad (1 - 26)$$

La ecuación (1 - 26) relaciona la depresión capilar con las densidades de ambas fases, la tensión superficial y el radio de curvatura del capilar. Hemos supuesto que hay depresión capilar y que la superficie en el capilar es convexa. Si la superficie fuese cóncava, el radio de curvatura R sería negativo, lo que hace que la depresión capilar sea negativa, o en otras palabras, que haya ascenso capilar.

Para poder utilizar la ecuación (1 - 26) en la determinación de la tensión superficial de un líquido, se requiere conocer la relación existente entre el radio de curvatura y el radio del tubo. Si llamamos r al radio del tubo y θ al ángulo que forman la pared del capilar y tangente a la superficie del líquido en la pared (ángulo de contacto), su relación con R se obtiene de la siguiente manera (Figura 1 - 7)

$$\frac{r}{R} = \text{sen} \omega = -\text{sen}(\theta - 90^\circ) = -\text{cos} \theta$$

de donde

$$R = -\frac{r}{\text{cos} \theta}$$

si reemplazamos este valor de R en la (1 - 26) y reordenamos

$$\gamma \text{cos} \theta = -\frac{gr}{2} (\delta_2 - \delta_1)h$$

Reemplazando $-h$ por H — que es el ascenso capilar — se elimina el signo negativo, quedando

$$\gamma \cos \theta = \frac{gr}{2} (\delta_2 - \delta_1) H \quad (1 - 27)$$

Si el ángulo de contacto θ es menor de 90° , H es positivo, es decir, el menisco es cóncavo y hay un ascenso capilar. Si el ángulo de contacto es mayor de 90° , $H < 0$, y el menisco es convexo, esto es, hay descenso capilar.

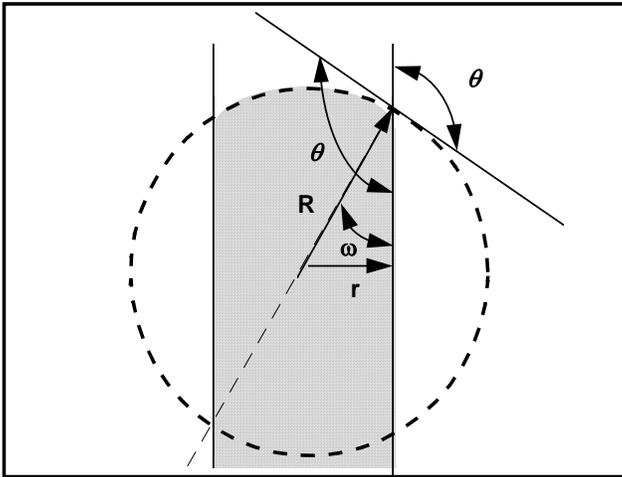


Figura 1 - 7. Determinación del ángulo de contacto

La determinación experimental de los ángulos de contacto requiere de instrumental muy preciso. Si ello no se dispone, se emplea un capilar muy estrecho de radio conocido. En este caso, el ángulo de contacto puede considerarse cero, con lo que, para $\cos \theta = 1$, la (1 - 27) se reduce a

$$\gamma = \frac{gr}{2} (\delta_2 - \delta_1) H$$

De este modo midiendo H se determina la tensión superficial del líquido.

1 - 9. Ecuación de Kelvin

Consideremos un sistema constituido por un líquido en equilibrio con su vapor. En este caso, la presión de la fase gaseosa es la presión de vapor. Como el sistema se encuentra en equilibrio,

los potenciales químicos en ambas fases deben ser iguales, o sea

$$\mu_{LIQ} = \mu_{VAP} \quad (1 - 28)$$

Si, en forma reversible, se efectúa una variación infinitesimal dp de la presión manteniendo constante la temperatura y si la presión de vapor es lo suficientemente baja como para considerar comportamiento ideal

$$\begin{aligned} d\mu_{LIQ} &= \bar{V}_{LIQ} dp_{LIQ} \\ d\mu_{VAP} &= RT d \ln p \end{aligned}$$

Para una variación finita, en esas condiciones, entre dos estados cualesquiera 1 y 2, la variación del potencial químico del líquido será

$$\mu_{(2)LIQ} - \mu_{(1)LIQ} = \bar{V}_{LIQ} (p_{(2)LIQ} - p_{(1)LIQ}) \quad (1 - 29)$$

Ya que a las presiones a las cuales el vapor se comporta como ideal los líquidos pueden considerarse incompresibles.

La variación del potencial químico del vapor será

$$\mu_{(2)VAP} - \mu_{(1)VAP} = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (1 - 30)$$

Si el sistema continua en equilibrio, sigue siendo válida la (1 - 28) y

$$\bar{V}_{LIQ} (p_{(2)LIQ} - p_{(1)LIQ}) = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (1 - 31)$$

Si la superficie es plana $p_{(1)LIQ} = p_1$ y $p_{(2)LIQ} = p_2$. En cambio, si por efecto de la variación de la presión la superficie se curva, de acuerdo con la (1 - 20)

$$p_{(2)LIQ} - p_1 = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

En particular, si por efecto de la variación de la presión se forma una gota de radio r

$$p_{(2)LIQ} - p_1 = \frac{2\gamma}{r}$$

y

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\bar{V}_{LIQ}}{RT} \frac{2\gamma}{r}$$

que se suele escribir en forma general

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\bar{V}_{LIQ}}{RT} \frac{2\gamma}{r} \quad (1 - 34)$$

donde p es la presión de vapor correspondiente a la curvatura $1/r$ y p_0 es la presión de vapor normal cuando la superficie es plana (curvatura cero). La ecuación (1 - 34) fue deducida por Lord Kelvin y muestra que un líquido tendrá presión de vapor mayor cuando se presente en pequeñas gotas que cuando se encuentre formando una superficie plana. Ese aumento de la presión de vapor fue verificado experimentalmente para un gran número de líquidos.

Si M es la masa molar y δ la densidad el volumen molar es M/δ . Para el agua a 298 K, $M = 18,0 \text{ g/mol}$, $\delta = 1,0 \text{ g/ml}$ y $\gamma = 72,75 \text{ poise}$. Reemplazando estos valores en la ecuación (1 - 34)

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{1,08 \times 10^{-7} \text{ cm}}{r}$$

Los valores de p/p_0 como función de r se dan en la tabla de la Figura 1 - 8

p/p_0	$R \text{ (m)}$
1,001	10^{-6}
1,011	10^{-7}
1,110	10^{-8}
2,84	10^{-9}

Figura 1 - 8 Variación de la presión de vapor del agua con el radio de la gota a 298 K ($p_0 = 23,756 \text{ torr}$)

Las gotas de 10^{-9} m de radio incrementan 2,8 veces la presión de vapor. Una gota de ese tamaño contiene alrededor de 100 moléculas en su inter-

ior. Esto significa que si comprimimos vapor de agua en ausencia de líquido, podemos aumentar hasta 2,8 veces su presión de saturación antes que se encuentre en equilibrio con gotas que contienen alrededor de 100 moléculas en su interior. Por lo tanto, en ausencia de cualquier partícula que actúa como iniciador de un proceso de nucleación que provoque la condensación, puede lograrse una considerable sobresaturación enfriando el vapor saturado por expansión adiabática. Este efecto se utiliza en las cámaras de niebla de Wilson para capturar destellos de partículas cargadas. Al pasar una partícula con carga eléctrica a través de la cámara de niebla estas actúan como núcleos sobre los cuales condensan las gotas de agua, dejando un rastro que muestra la trayectoria de la partícula y que puede ser fotografiado.

Un fenómeno basado en el mismo principio ocurre con las nubes. En ellas el vapor de agua se encuentra en equilibrio metaestable con microgotas. Si se envía un cohete conteniendo AgI que desparrame esta sal sobre las nubes bajas, los cristales de actuarán como núcleos de condensación. Además, al hidratarse en forma endotérmica, disminuyen la temperatura de su entorno favoreciendo aún más la condensación, lo que provoca un aumento considerable de las gotas, que a su vez, bajan la presión de vapor y caen en forma de lluvia. Este proceso se conoce como “siembra de nubes”.

1 - 10. Tensión superficial de soluciones

Hasta ahora hemos considerado la tensión superficial en sustancias puras. Cuando en un líquido se disuelve otra sustancia en la gran mayoría de los casos la tensión superficial varía.

Entre las sustancias que disminuyen la tensión superficial del agua se encuentran los alcoholes y muchos compuestos orgánicos que contienen grupos hidrofílicos hidroxilo (-OH) y carboxilo (-CO.OH) o grupos hidrofóbicos no polares como las cadenas hidrocarbonadas de compuestos ligeramente solubles que al repeler el agua disminuyen el trabajo para llevar a las moléculas hacia la superficie. En consecuencia, las moléculas se

acumulan en la superficie disminuyendo las fuerzas de cohesión entre las moléculas de agua lo que provoca el descenso de la tensión superficial. Las sales, en general, incrementan la tensión superficial de sus soluciones acuosas debido a la fuerte interacción ión - dipolo. Las asociaciones ión - dipolo atraen a las moléculas superficiales hacia el interior de la solución lo que se traduce en un aumento de la tensión superficial. En estas soluciones, la región interfacial es más pobre en soluto que el interior.

El proceso mediante el cual se logra que la concentración interfásica de un componente en una fase sea distinta a la concentración del mismo componente en el interior de esa fase se llama adsorción. Cuando la concentración de soluto en la interfase es mayor que en el interior, el proceso se denomina adsorción positiva, en cambio, cuando la concentración de soluto es menor en la interfase se llama adsorción negativa. La adsorción no solo ocurre en interfases sólido - gas, también se verifica en interfases líquido - líquido, sólido - líquido y sólido - gas.

1 - 11. Agentes tensioactivos

Las sustancias que producen adsorción positiva, es decir, las que se adsorben en la superficie, disminuyen la tensión superficial del líquido. Esas sustancias se denominan *agentes tensioactivos*. En la gran mayoría de los casos, los agentes tensioactivos son moléculas que tienen una parte definitivamente no polar y otra parte de carácter polar. La porción de la molécula de agente tensioactivo que provoca la disminución de la tensión superficial puede tener carga eléctrica positiva o negativa o ser neutra. En función de esas características, los agentes tensioactivos se clasifican en catiónicos, aniónicos y no - iónicos. En la tabla de la Figura 1 - 9 se dan algunos ejemplos de estos tipos de tensioactivos

Catiónicos	Aniónicos	No iónicos
clorhidrato de laurilamina	estearato de sodio	Ésteres del polietilenglicol
bromuro de trimetilcetilammonio	oleato de sodio	Alcoholes alquilarilpolietéricos
cloruro de dodecildimetilamonio	laurilsulfato de sodio	oleamida
cloruro de acetilcolina	laurilbencenosulfonato de sodio	nonilfenol
acetato de succinilcolina	α - alquilnaftalensulfonato de sodio	Monoésteres de la glicerina con ácidos grasos superiores

Figura 1 - 9. Clasificación y ejemplos de agentes tensioactivos

1 - 12. Determinación de la tensión superficial

Los métodos para la determinación de la tensión superficial o de la tensión interfacial líquido - gas se clasifican en estáticos y dinámicos.

Entre los estáticos podemos mencionar

Método de la ascensión capilar. Si se usa un capilar de radio muy pequeño, se puede considerar que el menisco es hemisférico y se puede aplicar la ecuación (1 - 27). En determinaciones más precisas al valor de h se le introduce un factor de corrección $R/3$ que toma en consideración el carácter no plano del menisco.

Método de la presión máxima de burbuja. Este método consiste en aplicar una presión creciente en un capilar de manera que forme una burbuja en una de sus extremidades (Figura 1 - 10 (a)). A medida que la presión aumenta, el radio de la burbuja disminuye tendiendo a un mínimo que corresponde a una burbuja semiesférica.

De acuerdo con la ecuación de Young - Laplace, cuando R es un mínimo, Δp es máxima. En el caso en que el líquido moje las paredes del capilar (Figura 1 - 10 (b)) este valor mínimo de R es el radio del capilar. Cuando el líquido no moja las paredes del tubo, R es igual al radio externo del capilar (Figura 1 -10 (c)).

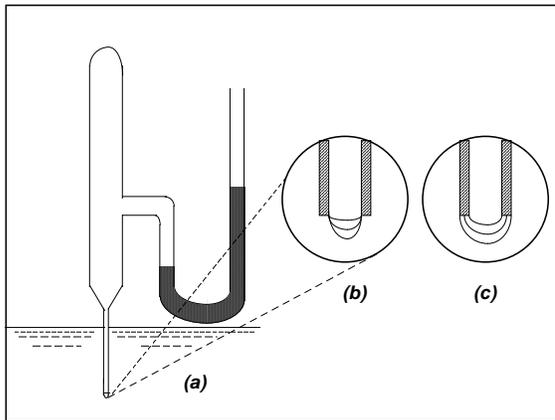


Figura 1 - 10. (a) Método de la presión máxima de burbuja. (b) crecimiento de la burbuja cuando el líquido moja las paredes del capilar. (c) ídem cuando el líquido no moja las paredes del capilar.

En este método, se mide la presión máxima aplicable en el tubo sin que ocurra el desprendimiento de la burbuja en la extremidad. Esta presión máxima está dada por

$$p_{max} = (\delta_{LIQ} - \delta_{GAS})g(h + R) + 2(\gamma + R) \quad (1 - 35)$$

Ecuación que permite calcular el valor de γ . Este es uno de los métodos más convenientes para la determinación de la tensión superficial. Si se desean valores más exactos aún, se introducen correcciones a la ecuación (1 - 35) que toman en consideración el hecho de que las burbujas no son exactamente semiesféricas.

Método del estalagmómetro. Consiste en provocar la formación de gotas en el extremo de un tubo vertical. El peso de la gota en el instante en que se separa del tubo, depende del radio del tubo y de la tensión superficial del líquido. En 1864, Thomas Tate⁷ propuso una expresión simple para el cálculo del peso w de la gota

$$w = 2\pi R\gamma \quad (1 - 36)$$

⁷ Tate, T. (1864). "On the magnitude of a drop of liquid formed under different circumstances." *Philosophical Magazine* **27**: 176-180.

Este método es bastante exacto y de ejecución bastante simple.

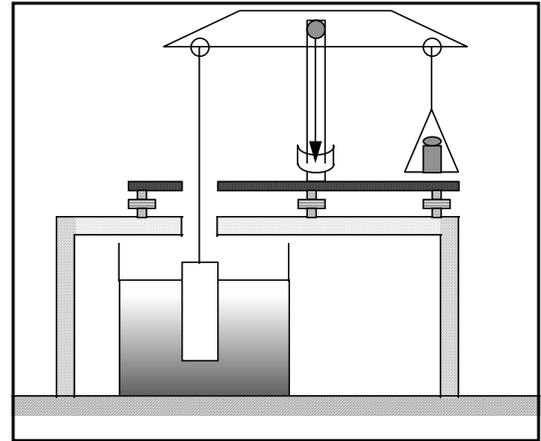


Figura 1 - 11. Método de du Nuoy del anillo para determinar tensiones superficiales.

Método del anillo o de la balanza de du Nuoy. En este método, cuyo esquema se ilustra en la Figura 1 - 11, se determina el valor de la tensión superficial midiendo la fuerza necesaria para arrancar un anillo de platino e iridio de la superficie de un líquido. Para ello se emplea una balanza de torsión. La fuerza total que mide la balanza es la del peso del anillo más la fuerza debida a la tensión superficial. Esta última es igual a la longitud del anillo multiplicada por la tensión superficial (que equivale a la fuerza por unidad de longitud). La longitud es el doble que la circunferencia del anillo ya que el líquido está en contacto tanto con el interior como con el exterior del anillo. Por lo tanto, la fuerza total que determina la balanza será

$$F_{TOTAL} = F_{ANILLO} + 2 \times 2\pi R\gamma \quad (1 - 37)$$

Este método requiere de un factor de corrección empírico f que tome en cuenta la forma del líquido elevado y el hecho de que el diámetro del alambre de torsión no es cero. Por ello la ecuación (1 - 37) toma la forma

$$F_{TOTAL} = F_{ANILLO} + 2 \times 2\pi R\gamma f \quad (1 - 38)$$

B.B. Freud y H. Z. Freud calcularon los valores teóricos de corrección y hoy en día se dispone de tablas de f para una gran cantidad de líquidos. Con estos factores de corrección se pueden determinar tensiones superficiales con errores menores al 0,3 %, lo que hace que el método del anillo sea el más empleado, sobre todo en los laboratorios industriales.

Método de la placa de Wilhemy. En este método se emplea una lámina delgada de mica, platino o vidrio inmersa en el líquido y suspendida de uno de los brazos de una balanza (Figura 1 - 12). Se determina el peso necesario para arrancar la lámina del líquido.

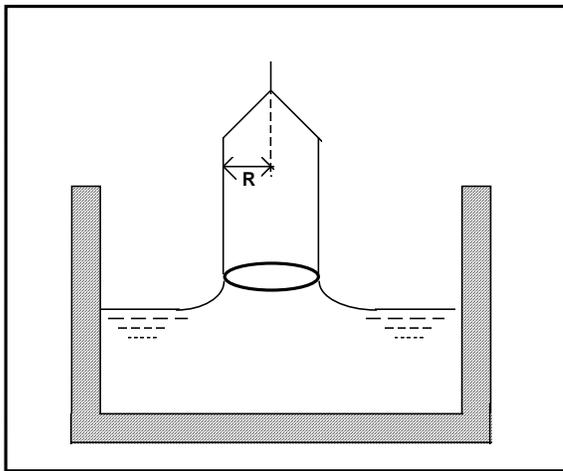


Figura 1 - 12. Método de la placa de Wilhemy para determinar tensión superficial

Admitiendo que el ángulo de contacto sea igual a cero, el peso total w_{TOTAL} será

$$w_{TOTAL} = w_{LÁMINA} + \gamma p \quad (1 - 39)$$

donde p es el perímetro donde actúa la tensión superficial. Con este método se obtienen resultados con errores menores del 0,1% y no requiere factores de corrección.

1 -13. Tensión interfacial entre dos líquidos

Las consideraciones hechas para la interfase líquido gas, pueden ser extendidas a la interfase

líquido - líquido. Estas interfases se generan al poner en contacto dos líquidos α y β inmiscibles o parcialmente miscibles entre sí. En esas condiciones, una molécula que se encuentre en la interfase estará sometida por un lado a la atracción de las moléculas de la fase α y por el otro a la atracción de la fase β . Las dos fuerzas de atracción actúan en sentido opuesto y en la mayoría de los casos la tensión interfacial $\gamma^{\alpha\beta}$ presenta un valor intermedio entre las tensiones superficiales individuales. Así, por ejemplo, la tensión interfacial del sistema agua - benceno a 293 K es $35,0 \text{ mNm}^{-1}$ valor intermedio entre la del agua, $72,75 \text{ mNm}^{-1}$ y la del benceno $28,86 \text{ mNm}^{-1}$. Cuando las moléculas de uno de los líquidos, por ejemplo el β , contienen grupos polares y el otro líquido, α , es agua, cuyas moléculas son también polares, habrá una interacción fuerte entre los dos tipos de moléculas. Esa interacción actuará en sentido de acumular las moléculas del líquido β en la interfase. Además de acumularse en la interfase, las moléculas se orientarán de modo que la extremidad polar se oriente hacia la fase acuosa. Como consecuencia, la tensión interfacial presentará un valor inferior a las dos tensiones superficiales. Por ejemplo, a 293 K, la tensión interfacial del sistema n - butanol - agua es $1,6 \text{ mNm}^{-1}$, mientras que la tensión superficial del n- butanol a esa temperatura es $24,6 \text{ mNm}^{-1}$. En la tabla de la Figura 1 - 13 se dan los valores de la tensión interfacial del agua con algunos líquidos y la tensión superficial (líquido - vapor) de esas sustancias.

Líquido	$\gamma \times 10^3$ (Nm^{-1})	$\gamma^{\alpha\beta} \times 10^3$ (Nm^{-1})
agua	72,75	
n - hexano	18,4	51,1
n - octano	21,8	50,8
Tetracloruro de carbono	28,95	45,1
benceno	28,86	35,0
éter etílico	17,01	10,7
n-butanol	24,6	1,6
acetato de etilo	23,9	6,8
anilina	42,9	45,8
nitrobenzono	43,9	26,0

Figura 1 - 13. Tensiones superficiales de algunos líquidos y tensiones interfaciales de los mismos en contacto con agua a 293 K

9 – 14. Adhesión y cohesión

Dada la atracción existente entre las moléculas de dos fases líquidas en contacto, se requiere realizar un trabajo para separarlas. El trabajo por unidad de área de contacto se llama trabajo de adhesión. Cuando se destruye una interfaz líquido – líquido, separando ambas fases, cada una de ellas forma una nueva interfaz líquido – aire. De aquí que el trabajo de adhesión, a presión y temperatura constantes, venga medido por

$$\Gamma_{adhesión} = \gamma_{\alpha} + \gamma_{\beta} - \gamma_{\alpha\beta} \quad (1 - 40)$$

Se denomina trabajo de cohesión al trabajo involucrado en el proceso de separar en dos partes una columna de área unitaria. Como en esa operación se forman dos superficies líquido – aire, cada una de ellas de área unitaria, el trabajo de cohesión será

$$\Gamma_{cohesión} = 2\gamma \quad (1 - 41)$$

En la tabla de la Figura 1 - 14 se dan algunos valores de trabajo de adhesión y de cohesión de algunos líquidos siendo la otra fase agua.

Sustancia	$\Gamma_{adhesión}$	$\Gamma_{cohesión}$
Agua	-	145,5
n - hexano	40,2	16,8
n - octano	43,8	43,6
Tetracloruro de carbono	54,5	53,6
Benceno	66,7	57,8
Nitrobenceno	90,7	87,8
n-butanol	95,8	49,2

Figura 1 - 14. Trabajos de adhesión y cohesión de algunas sustancias

Las tensiones superficiales de las soluciones difieren generalmente de las que corresponden a los respectivos solventes puros. Según la naturaleza del soluto, los desvíos pueden ser positivos o negativos, esto es, puede haber adsorción negativa o positiva del soluto en la fase superficial lo que modificará la tensión interfacial.

Si tenemos dos líquidos α y β no miscibles en contacto, entre ellos habrá una interfase de propiedades variables que tendrá un cierto espesor, por encima y por debajo de la cual las propiedades intensivas de cada líquido permanecen constantes. Esto se representa en la Figura 1 - 15A donde las superficies AA' y BB' separan a la interfase de las respectivas fases. En esa interfase de espesor finito hay partículas (iones, moléculas) que interactúan con las partículas de cada fase mediante interacciones dipolo - dipolo, ión - dipolo, lo que afecta la estructura de cada fase. Esto hace tan complicado su estudio que resulta más conveniente recurrir a una abstracción, en la que se supone que la superficie de separación entre las dos fases α y β es una *superficie geométrica*, es decir, un plano bidimensional (que identificamos con SS' en la Figura 1 -15B). Todas las propiedades de la fase α serían idénticas en todos los puntos de la cara superficial superior de SS' y todas las propiedades de la fase β serían idénticas en todos los puntos de la cara superficial inferior de SS'. Esta superficie está ubicada dentro de la interfase y es paralela a las superficies AA' y BB' y se la denomina *fase de superficie* o *fase interfacial* a la que indicamos con la letra σ .

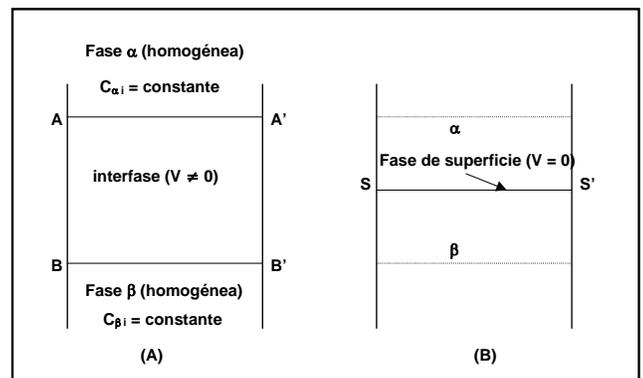


Figura 1 -15

1 - 15. La ecuación de adsorción de Gibbs

Dado que el trabajo de expansión de la superficie depende del área de la misma y no de su posición, no importa en qué lugar, entre las dos fases, esté ubicada la fase de superficie.

Para que α y β sean homogéneas, suponemos que todos los excesos o defectos de los componentes que hay en interfase real se acumulan en esta fase de superficie imaginaria.

Para un componente j se considerará que su concentración en cada fase, $c_{\alpha j}$ y $c_{\beta j}$ es constante y su concentración en fase de superficie $c_{\sigma j}$ será tal que se cumpla con la conservación de la masa

$$n_j = n_{\alpha i} + n_{\beta i} + n_{\sigma i}$$

Evidentemente el término $n_{\sigma i}$ será positivo cuando haya un exceso del componente j en la interfase.

Si llamamos A al área de la superficie de la *fase superficial*, la relación

$$\Gamma_j = \frac{n_{\sigma j}}{A} \quad (1 - 42)$$

fue llamada por Gibbs *exceso superficial*. Γ_j tiene las dimensiones de número de moles por unidad de superficie y por ello se la llama también *concentración superficial*. Su magnitud dependerá de la ubicación (arbitraria) de la fase superficial y puede ser positiva o negativa de acuerdo con el signo que le corresponda a $n_{\sigma i}$ según la (1 - 42).

Para una fase formada por varios componentes, es aplicable la ecuación de Gibbs – Duhem

$$dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i \quad (1 - 43)$$

Tratándose de una fase de superficie, debemos adicionar a esta ecuación un término que represente la variación de la energía libre con el área de la fase

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T} = G_\sigma \quad (1 - 5)$$

Teniendo en cuenta que el volumen de la fase de superficie $V_\sigma = 0$; la ecuación (2 - 10) toma la forma

$$dG_\sigma = \gamma dA - SdT + \sum \mu_i dn_{\sigma i} \quad (1 - 44)$$

pues en el equilibrio, los potenciales químicos de cada componente son iguales en todas las fases.

$$\mu_{\sigma i} = \mu_{\alpha i} = \mu_{\beta i}$$

A temperatura constante, la (1 - 44) toma la forma

$$dG_\sigma = \gamma dA + \sum \mu_i dn_{\sigma i} \quad (1 - 45)$$

cuya integración a tensión superficial y potencial químico constantes

$$G_\sigma = \gamma A + \sum \mu_i n_{\sigma i} \quad (1 - 46)$$

Si diferenciamos esta ecuación encontramos que

$$dG_\sigma = \gamma dA + A d\gamma + \sum \mu_i dn_{\sigma i} + \sum n_{\sigma i} d\mu_i \quad (1 - 47)$$

Ecuación que comparada con la (1 - 45) no lleva a

$$\sum n_{\sigma i} d\mu_i + A d\gamma = 0 \quad (1 - 48)$$

Dividiendo la ecuación (1 - 48) por A y teniendo en cuenta la definición de exceso superficial

$$d\gamma = - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (1 - 49)$$

conocida como *ecuación de adsorción de Gibbs*. Esta ecuación establece una relación entre la tensión interfacial y el exceso superficial.

1 -16. Exceso interfacial relativo

Para un sistema de dos componentes en equilibrio a temperatura, presión y superficie constan-

tes, la ecuación de adsorción de Gibbs puede escribirse

$$d\gamma + \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 = 0 \quad (1 - 50)$$

donde μ_1 y μ_2 son los potenciales químicos de los respectivos componentes (recuérdese que si el sistema está en equilibrio el potencial químico de cada componente en cada fase es igual su potencial químico en la fase de superficie). Γ_1 y Γ_2 dependerán de la posición arbitraria elegida para la superficie geométrica. Sobre esta base, se puede localizar la posición de la superficie geométrica de manera tal que el exceso superficial de uno de los componentes sea cero. Para el caso particular de soluciones diluidas se escoge la posición de modo tal que Γ_1 , el exceso superficial del solvente sea nulo. En este caso, la (1 - 50) se reduce a

$$d\gamma + \Gamma_2 d\mu_2 = 0$$

y

$$\Gamma_2 = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2} \right)_T \quad (1 - 51)$$

Como el potencial químico del soluto se puede expresar

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2$$

se tiene

$$\Gamma_2 = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_2} \right)_T$$

o

$$\Gamma_2 = - \frac{a_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_2} \right)_T \quad (1 - 52)$$

Si la solución es diluida o ideal, se puede sustituir la actividad del soluto por su concentración

$$\Gamma_2 = - \frac{c_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_2} \right)_T \quad (1 - 53)$$

Las ecuaciones (1 - 50), (1 - 51), (1 - 52) y (1 - 53) se mencionan en la bibliografía también como *ecuación de adsorción de Gibbs*.

Estas ecuaciones relacionan el exceso de superficie de soluto con la variación que se produce en la tensión superficial de la solución cuando varía la actividad (o concentración). Si un aumento en la concentración de soluto provoca una disminución de la tensión interfacial $(\partial \gamma / \partial c)_T < 0$; Γ_2 será positivo, de modo que habrá un exceso real de soluto en la superficie. Dicho de otra manera: tiene lugar *adsorción de soluto* en la superficie. Si, en cambio, $(\partial \gamma / \partial c)_T > 0$; Γ_2 será negativo y, consecuentemente, habrá un defecto de soluto en la superficie, fenómeno que se conoce como *adsorción negativa*.

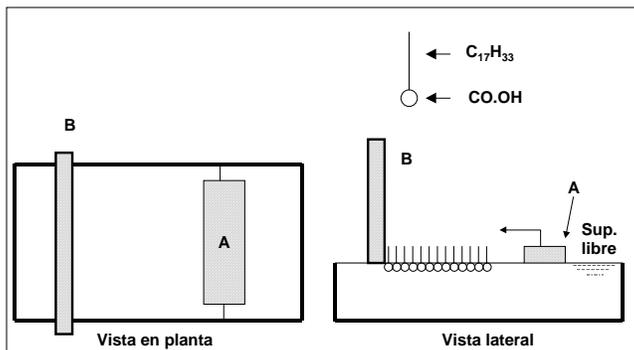
1 - 17. Películas superficiales

Si dejamos caer unas gotas de aceite sobre una cuba conteniendo agua, observamos que las gotas comienzan a extenderse sobre la superficie formando una capa muy delgada. Bajo condiciones adecuadas esta capa se adelgaza hasta hacerse monomolecular. Este fenómeno ha dado lugar a una amplia gama de experimentos que van desde mediciones de tensión superficial hasta determinaciones de masas moleculares relativas. Uno de los experimentos clásicos es el de I. Langmuir⁸ destinado a medir la presión superficial que ejerce una capa monomolecular.

Entre las moléculas presentes en la capa monomolecular ocurren distintas interacciones. De entre ellas, la principal es la repulsión. En virtud de esta repulsión se produce un descenso de la tensión superficial. Si la disminución de la tensión

⁸ Irving Langmuir (1881 – 1957) Físico y químico norteamericano, fue discípulo de Nernst en Gotingen. Inventó las lámparas incandescentes llenas con gas y fue uno de los primeros científicos en trabajar con plasma. Con Katherine Blodgett estudiaron el comportamiento de películas líquidas delgadas e introdujeron el concepto de capa monomolecular.

superficial es debida a la repulsión de las moléculas, ella puede ser medida mediante la resistencia que la capa opone a la compresión lateral. Esta resistencia se denomina *presión de superficie* o *presión interfacial*. Para su determinación, Langmuir desarrolló un aparato llamado *balanza de película* o *balanza de Langmuir*, cuyo esquema se representa en la Figura 1 - 16. Esta consiste en una cubeta poco profunda que se llena con agua hasta el borde. En el centro se agrega una gota de una solución diluida de ácido esteárico ($C_{17}H_{33}CO.OH$)⁹ en benceno. El benceno se evapora y la gota se extiende. La capa es contenida por una barrera móvil (B) y un flotador fijo (A) que está conectado a una balanza de torsión. El área disponible para la película puede ser variada moviendo la barrera B. Al mover la barrera B hacia A, el área de la película se reduce hasta que, alcanzado un valor crítico, la compresión de la película produce una fuerza que se registra con el alambre de torsión. Si se sigue comprimiendo esa fuerza aumenta rápidamente (Figura 1 - 17). Se ha extrapolado el valor del área crítica siendo este área $0,205 \text{ nm}^2/\text{molécula}$. Este es el área para la cual la película alcanza su máximo empaquetamiento. Cuando se alcanza este estado, las moléculas tienen los grupos carboxilo (polares) unidos a la superficie y las cadenas hidrocarbonadas orientadas hacia arriba. El área transversal de las moléculas es, entonces, $0,205 \text{ nm}^2$.



⁹ El grupo $CO.OH$ del extremo de la molécula está fuertemente polarizado y es atraído por las moléculas de agua, mientras que la cadena hidrocarbonada es hidrofóbica y tiende a mantenerse lo más alejada posible de la superficie del agua.

Figura 1 - 16. Esquema de la balanza de Langmuir.

Las balanzas de Langmuir modernas permiten medir la resistencia que opone la capa molecular a la compresión – es decir su presión de superficie – con una precisión del centésimo de *dina* por cm^2 .

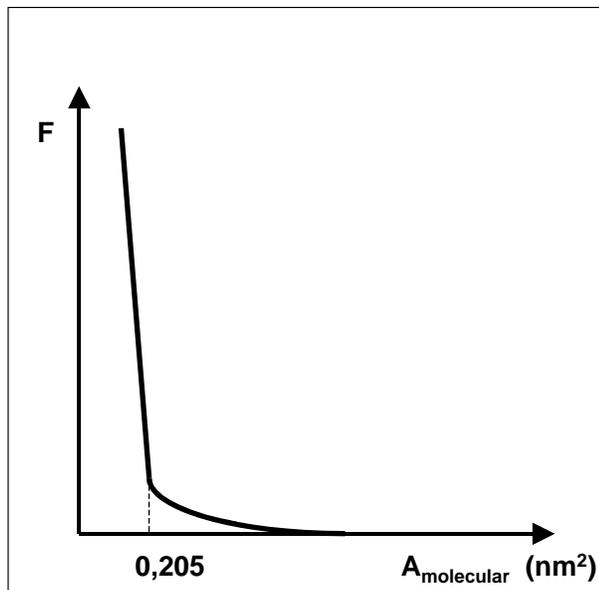


Figura 1 - 17. Curva de fuerza - área en balanza de Langmuir para presiones altas

Sabemos que la tensión superficial viene medida por el trabajo requerido para aumentar en una unidad el área de una superficie. Sea L la longitud de la barrera móvil sobre la superficie del líquido. Si esta barrera es desplazada una distancia dx comprimiendo la película, el área de la película disminuye Ldx mientras que la superficie detrás de la barrera aumentará en Ldx . Si llamamos γ_0 a la tensión superficial del agua y γ a la de la superficie cubierta por la película, la variación de energía del sistema será

$$\gamma_0 Ldx - \gamma Ldx$$

Esa diferencia de energía es suministrada por la barrera móvil al desplazarse una distancia dx contra una fuerza que ejerce la película a lo largo de la longitud L . Llamando Π a la presión superfi-

cial, la fuerza que se ejerce sobre la longitud L es ΠL . Si $\Pi L dx$ es el trabajo de compresión que ejerce la barrera móvil a costa de una variación de energía $\gamma_0 L dx - \gamma L dx$,

$$\Pi L dx = \gamma_0 L dx - \gamma L dx$$

y

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad (1 - 54)$$

El valor de $\Pi = FL$ es el mismo que se aplica sobre el flotador fijo, el que mediante el hilo de torsión permite registrar la fuerza F .

Queda así demostrado que la presión interfacial es una medida de la variación de la tensión interfacial causada por la presencia de la película.

1 -18. “Estado físico” de las capas monomoleculares

Cuando se estudia la presión interfacial en función del área de superficie de la película o del área correspondiente a una molécula, se observan algunas diferencias de comportamiento de las películas según la naturaleza de las moléculas que la forman. El comportamiento de esas películas permite, por analogía con cantidades tridimensionales de materia clasificar a las capas monomoleculares en *gaseosas*, *líquidas* y *sólidas*. En la Figura 1 - 18 se representan los tres tipos de comportamiento

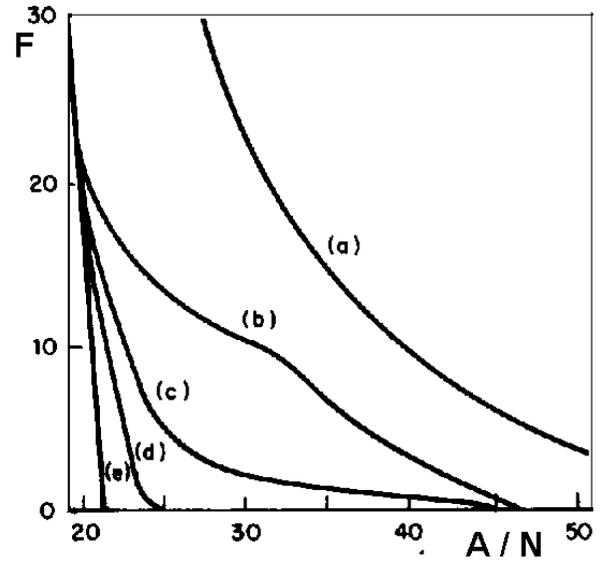


Figura 1 - 18 Curvas de fuerza de presión superficial en función del área por molécula para distintas películas monomoleculares.

La curva (a) de la figura 1 - 18 representa el comportamiento de una capa monomolecular *gaseosa*. Un ejemplo de estas capas lo constituye el *n* - pentanol sobre agua. En este tipo de capas, el área disponible para cada molécula es mucho más grande que el área que realmente ocupa la molécula. La interacción lateral entre las moléculas es despreciable y la película puede comprimirse o expandirse sin variar sus características esenciales. Cuando una solución de material tensioactivo está suficientemente diluida, la variación de la tensión superficial con la concentración es aproximadamente lineal. Esto se puede escribir

$$\gamma = \gamma_0 + bc \quad (1 - 55)$$

en la que b es una constante. Combinando esta ecuación con la (1 - 54)

$$\Pi = -bc$$

y como

$$b = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_T$$

$$\Pi = -c \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_T \quad (1 - 56)$$

Introduciendo esta ecuación en la (1 - 53)

$$\Gamma = \frac{\Pi}{RT}$$

o

$$\Pi = \Gamma RT = \frac{n_\sigma}{A} RT$$

cuya expresión

$$\Pi A = n_\sigma RT \quad (1 - 57)$$

es enteramente análoga a la ecuación de estado del gas ideal $pV = nRT$.

Las curvas (b) y (c) de la figura 1 - 18 representan el comportamiento de capas monomoleculares *líquidas*. Entre las moléculas de este tipo de películas existen fuerzas de cohesión más intensas que en el caso de las gaseosas. Si bien las moléculas están estadísticamente más próximas, la estructura interna no está rígidamente organizada. El área disponible para cada molécula es varias veces superior a su diámetro molecular.

Se suelen distinguir dos tipos de películas líquidas: las *películas líquidas expandidas* y las *películas líquidas condensadas*. Las expandidas exhiben compresibilidad mayor que la fase líquida. A presiones bajas pueden sufrir una transición hacia el comportamiento de las películas gaseosas. En este caso, las cadenas hidrocarbonadas en la interfase se distribuyen caóticamente. La ecuación de estado toma en cuenta un co-área (en analogía con el covolumen) y la ecuación es del tipo

$$\Pi(A - \sigma_0) = n_\sigma RT \quad (1 - 58)$$

donde σ_0 es un parámetro experimental. La ecuación (1 - 58) es, en muchos casos, bastante satisfactoria para representar los datos experimentales. La curva (b) de la Figura 1 - 18 corresponde a la película líquida expandida.

El estado líquido expandido se da generalmente en compuestos de cadena larga que poseen grupos intensamente polares, como hidroxiácidos, aminoalcoholes, amidas, etc. Un ejemplo de líquido expandido bidimensional lo constituye el ácido ricinoleico a 20 °C.

Las películas líquidas condensadas presentan compresibilidades bajas. Las cadenas hidrocarbonadas se encuentran bastante organizadas estando en forma paralela entre sí y orientadas hacia arriba respecto del agua. Durante la compresión las moléculas de agua que se encuentran entre las moléculas orgánicas son expulsadas a la fase agua. Se encuentra que la presión interfacial de estas moléculas varía linealmente con el diámetro molecular, siguiendo ecuaciones del tipo

$$A = b + a\Pi \quad (1 - 59)$$

Entre las sustancias que se comportan como líquidos condensados se encuentra el alcohol cetílico

La películas de compresibilidad muy bajas se presentan como bastante rígidas. La variación de la presión interfacial en función del área por unidad de molécula dan curvas como las representadas por (d) y (e) en la figura 1 - 18. La ecuación de estado es similar a la (1 - 59) siendo el valor de a del orden de 0,02. Ejemplo de este tipo de comportamiento son el ácido esteárico y el palmítico.

1 - 19. Adsorción de sólidos

Cuando se agita una solución diluida de un colorante con un sólido finamente dividido se observa que disminuye la intensidad del color. Si se introduce un gas a baja presión en un recinto que contenga un sólido finamente dividido y se agita, al cabo de un tiempo se nota una disminución considerable de la presión. En ambos casos se dice que el colorante o el gas han sido *adsorbidos* en la superficie del sólido.

Los sólidos que adsorben gases reciben el nombre genérico de *adsorbentes*, mientras que las sustancias que se adsorben se llaman *adsorbatos*. Entre los adsorbentes más comunes figuran el gel

de sílice anhidro, el carbón vegetal, y ciertos metales como el platino, paladio, níquel, cobre y otros.

En general, se suele estudiar por separado la adsorción de gases de la adsorción de líquidos.

1 - 20. Adsorción de gases

Los resultados experimentales muestran que la adsorción de gases sobre superficies sólidas se incrementa con el aumento de la presión y con el descenso de la temperatura. Para un determinado sólido, su capacidad de adsorción depende además de su superficie específica y de la forma de sus partículas.

En un intervalo limitado de presión, la dependencia de la adsorción de un determinado tipo de gas con la presión a temperatura constante se representa frecuentemente por una ecuación empírica encontrada por Herbert Freundlich¹⁰ en 1910. Esta ecuación es del tipo

$$a = kp^n \quad (1 - 60)$$

en la cual a es la masa de gas adsorbida por unidad de masa de material adsorbente a la presión p ; k y n son constantes para el adsorbato y el adsorbente a la temperatura dada. Para la mayoría de los adsorbentes y adsorbatos a temperaturas moderadas o elevadas $n < 1$, de modo que la cantidad de gas adsorbido aumenta con menos rapidez cuanto mayor es la presión. A medida que la temperatura decrece n tiende a 1 con lo que la adsorción comienza a tornarse proporcional a la presión (especialmente para presiones bajas).

Tomando logaritmos, la isoterma de Freundlich toma la forma

$$\log a = \log k + n \log p \quad (1 - 61)$$

de manera que la representación gráfica de $\log a$ en función de $\log p$ debe ser una recta. Los gráficos muestran una pequeña curvatura, básicamente a bajas temperaturas lo que revela su carácter aproximado y que es conveniente aplicarla en un pequeño rango de presiones.

El comportamiento experimental de los distintos procesos de adsorción de gases muestra que hay, al menos dos tipos de adsorción. Uno de ellos se llama *adsorción de van der Waals* o *adsorción física*. Este tipo de adsorción se observa en todos los sólidos, especialmente a temperaturas moderadas o bajas y se caracteriza por que la variación de entalpía asociada a la adsorción de un mol de gas es relativamente baja, entre 5 y 10 kcal/mol. Estos *calores de adsorción* son del mismo orden de magnitud que los calores de condensación, lo que dio pie para suponer que las fuerzas que retienen al gas en la superficie del sólido son de naturaleza similar a las fuerzas moleculares de cohesión que retienen el vapor en la superficie de un líquido. El nombre de adsorción de van der Waals deriva, precisamente, del hecho que las fuerzas de cohesión molecular son fuerzas de van der Waals.

Otra característica de la adsorción física es que, para un determinado adsorbente, la magnitud de la adsorción en condiciones dadas tiene cierta vinculación con la facilidad de licuefacción del gas. Los gases que son más fácilmente licuables – los que tienen fuerzas de cohesión de van der Waals más grandes son los más se adsorben.

El segundo tipo de adsorción se denomina *adsorción activada* o *adsorción química*. Este tipo de adsorción se caracteriza por que la variación de entalpía asociada a la adsorción de un mol de gas es muy superior a la adsorción física, siendo los valores entre 10 y 100 kcal/mol.

La adsorción química se produce sólo en casos aislados y se verifica a temperaturas moderadas o altas. A diferencia de la adsorción física, involucra fuerzas de interacción químicas entre adsorbente y adsorbato, lo que explica que el calor molar de adsorción tenga valores tan elevados.

En 1916, I. Langmuir supuso que, como las fuerzas de interacción química decrecen rápidamente con la distancia, en la adsorción química sólo se adsorbe una capa de moléculas sobre la

¹⁰ Herbert Max Finlay Freundlich (1880 – 1941) Profesor en el Instituto de Tecnología de Brunswick y en el Kaiser Wilhelm Institute en Dahlem-Berlin, Dedicó su actividad científica a la Química de los coloides.

superficie del sólido. A partir de esta consideración Langmuir dedujo una relación entre la masa adsorbida por unidad de masa de adsorbente y la presión.

Consideremos una superficie adsorbente en contacto con un adsorbato gaseoso. Sobre esa superficie inciden moléculas de gas de las cuales una parte queda adherida a ella durante un tiempo apreciable al tiempo que otras moléculas de gas logran escapar de la superficie. Cuando la adsorción alcanza un estado de equilibrio dinámico la velocidad de adsorción se iguala a la velocidad de desorción.

La teoría cinética permite demostrar que la velocidad de las moléculas que inciden sobre una superficie es proporcional a la presión (a temperatura constante). Si en un cierto instante está cubierta con moléculas de gas una fracción θ de la superficie adsorbente, la fracción $1 - \theta$ estará descubierta.

Como se supone que sólo puede ser adsorbida una capa de moléculas, solamente las moléculas que inciden sobre la superficie descubierta pueden ser retenidas. De aquí deducimos que la velocidad de adsorción de las moléculas v_a será

$$v_a = kp(1 - \theta)$$

donde k es una constante de proporcionalidad. La velocidad de desorción v_d , es decir, la velocidad con la cual las moléculas se "evaporan" de la superficie será proporcional al área θ cubierta con moléculas

$$v_d = k' \theta$$

En el equilibrio dinámico, ambas velocidades son iguales

$$kp(1 - \theta) = k' \theta$$

$$\theta = \frac{kp}{kp - k'} \quad (1 - 62)$$

Si la superficie se cubre con una capa uniforme de gas de una molécula de espesor, la masa a de gas adsorbida por unidad de masa de adsorbente

es directamente proporcional a la fracción θ de la superficie cubierta, esto es, $a = k'' \theta$

Reemplazando este valor de θ en la (1 - 62) y dividiendo numerador y denominador por k'

$$a = \frac{\frac{k k''}{k'} p}{\frac{k}{k'} p + 1}$$

haciendo $kk''/k' = k_1$ y $k/k' = k_2$

$$a = \frac{k_1 p}{k_2 p + 1} \quad (1 - 63)$$

Esta expresión relaciona la masa de gas adsorbida por unidad de masa de adsorbente con la presión a temperatura constante y por ello se la conoce como *isoterma de adsorción de Langmuir*.

Reordenando la (1 - 63) se tiene

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{k_1} + \frac{k_2}{k_1} p$$

De modo que al representar gráficamente p/a en función de p debería obtenerse una recta. Esto es así en un gran número de casos de gases adsorbidos químicamente.

Si observamos la representación gráfica de a en función de p , (Figura 1 - 19) notamos que, si la presión es muy baja, $k_2 p$ es despreciable frente a 1 y la isoterma de Langmuir toma la forma $a = k_1 p$ y cuando la presión es elevada $k_2 p \gg 1$ y $a = k_1/k_2 = \text{constante}$. Para valores intermedios $a = kp^n$, es decir, es del mismo tipo que la isoterma de Freundlich.

La *adsorción física* de los gases, en general, no concuerda con la isoterma de Langmuir. Se han encontrado cinco tipos diferentes de isotermas y esta diversidad está vinculada a la adsorción de más de una capa de moléculas.

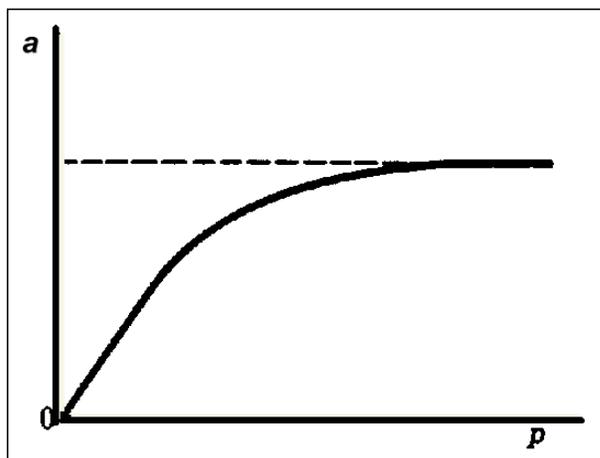


Figura 1 -19. Representación de a en función de p para la Isoterma de Langmuir

Aplicando el tratamiento de Langmuir al concepto de adsorción física, S.H. Brunauer, P.H. Emmett y E. Teller¹¹ desarrollaron en 1938 un modelo de adsorción en capas múltiples que conduce a una isoterma llamada *ecuación BET*.

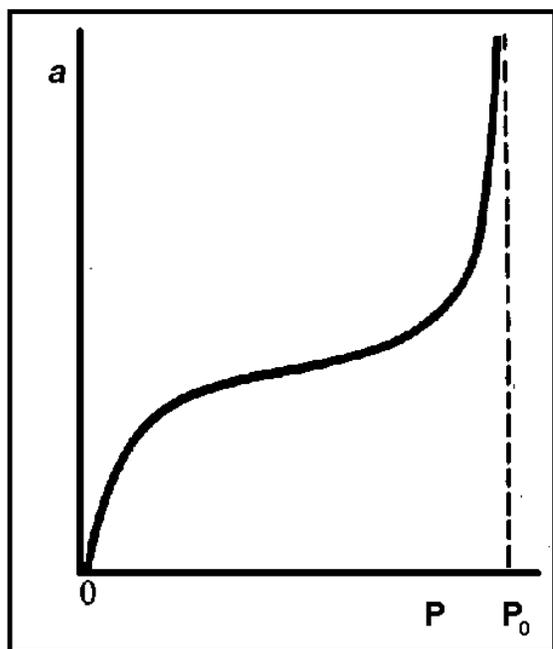


Figura 1 - 20. Representación de a en función de p para la isoterma B.E.T.

¹¹ Brunauer, S.H., Emmett, P.H., Teller, E.: Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309 (1938)

Llamando v al volumen de gas adsorbido a la presión p y v_m al volumen adsorbido cuando la superficie del adsorbente se cubre con *una sola* capa de moléculas, dedujeron¹²

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \frac{p}{p_0} \quad (1 - 64)$$

donde p_0 es la presión de vapor del adsorbato a la temperatura de la adsorción y c es un coeficiente aproximadamente constante

$$c = \exp\left[\frac{(E_1 - E_L)}{RT}\right] \quad (1 - 65)$$

E_1 es el calor molar de adsorción correspondiente a la primera capa molecular adsorbida y E_L es el calor molar de condensación del gas a líquido.

Cuando se representa gráficamente a en función de p para la isoterma de Brunauer, Emmett y Teller se obtiene una curva como la de la Figura 1 - 20.

Si se representa gráficamente $p/v(p_0 - p)$ en función de p/p_0 se obtiene una línea recta cuya pendiente es $(c - 1) v_m c$ y ordenada al origen $1/v_m c$.

1 - 21. Fenómenos eléctricos en las interfaces. Doble capa eléctrica

Las interfaces muchas veces contienen cargas eléctricas. En el caso de un metal inmerso en una solución iónica, la electrización de la interfase ocurre debido a la reacción de transferencia de cargas eléctricas entre dichas fases. Consideremos, por ejemplo, al electrodo $\text{Cd} | \text{Cd}^{2+}$. La trans-

¹² El desarrollo de esta ecuación escapa al objetivo de este capítulo. Puede consultarse el trabajo original en *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309 (1938); o en Adamson, A. W., *Physical Chemistry of Surfaces*, Interscience. New York. N.Y. 2a. edición. 1967

ferencia de cargas de una fase a la otra puede ocurrir mediante la reacción de disolución del metal



o, mediante la reacción de deposición



La electrización de la interfase puede ocurrir también debido a la disociación de los componentes de la solución con la consecuente adsorción de los iones sobre la superficie metálica. Debido a la interacción electrostática habrá cargas de signo opuesto en las proximidades de la superficie. Estas cargas de signo opuesto pueden localizarse sobre la fase metálica en forma de exceso o defecto de electrones o en la solución en forma de iones. El conjunto de cargas presentes en la interfase se llama *doble capa eléctrica*. La presencia de la doble capa eléctrica provoca la existencia de un campo eléctrico en la interfase y, por lo tanto, una diferencia de potencial eléctrico entre ambas fases. Esa diferencia de potencial se opone al proceso que le dio origen (por ejemplo, la disolución del metal) alcanzándose así un estado estacionario.

Se han propuesto varias distribuciones de cargas que corresponden a diferentes valores de potencial. Una de ellas fue sugerida por H. von Helmholtz en 1879. Según este modelo, (Figura 1 - 21) una de las capas de carga está presente sobre la superficie del metal y corresponde a un exceso o defecto de electrones. La otra, presente en la solución de electrolito adyacente al metal, está formada por iones de igual carga pero de signo opuesto.

De acuerdo con el modelo de Helmholtz la doble camada eléctrica debería comportarse como un capacitor plano de caras paralelas. La capacidad de un capacitor de este tipo, no debería variar con el potencial, pero determinaciones experimentales demostraron que la capacidad de la doble capa eléctrica no es constante sino que depende del potencial. Por ese motivo, el modelo en cuestión fue posteriormente modificado.

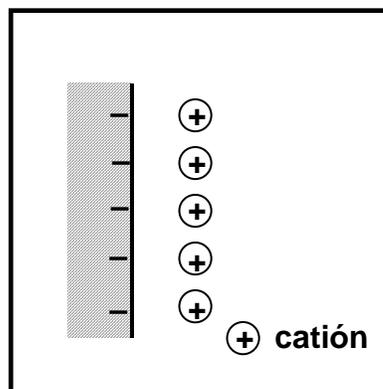


Figura 1 - 21. Modelo de Helmholtz de la doble capa eléctrica

Louis George Guoy¹³ en 1910 y David Leonard Chapman¹⁴ en 1913, trabajando independientemente dedujeron que los iones no pueden permanecer en posiciones fijas ya que si bien el campo eléctrico tiende a orientarlos en una posición determinada, la agitación térmica tiende a distribuirlos uniformemente a través de toda la solución. Por lo tanto, debería alcanzarse una solución de compromiso entre estas dos tendencias cuyo resultado sería una *capa difusa* de iones en la fase líquida. En las proximidades del metal prevalecería la fuerza electrostática la que disminuiría con la distancia. De esta manera habría una alta concentración de iones con carga opuesta en las proximidades de la superficie metálica la que iría disminuyendo a medida que la distancia a esa superficie aumenta hasta que, a partir de cierta distancia, la solución se hace perfectamente homogénea. Esta capa difusa de iones tiene cierta similitud con la atmósfera iónica de la teoría de Debye - Hückel, con la diferencia que presenta una distribución planar y no esférica (Figura 1 - 22)

¹³ Guoy, L.G., *Journal De Physique* 9, 457 (1910).

¹⁴ Chapman, D. L., *Philos. Mag* 25, 475 (1913)

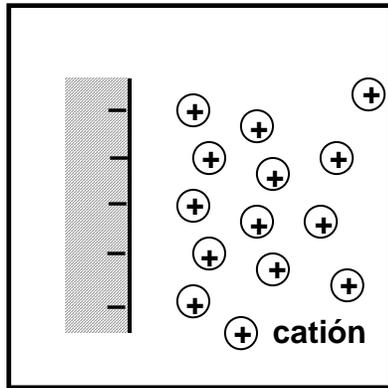


Figura 1 - 22. Modelo de Guoy y Chapman de la doble capa eléctrica. Por comodidad se omiten los aniones.

Considerando a los iones como cargas puntuales y que la concentración de los iones de la capa difusa siguen una distribución de Boltzmann; Guoy y Chapman, utilizando consideraciones electrostáticas que aquí no detallaremos¹⁵, encontraron una expresión para la densidad de carga de la capa difusa que está más de acuerdo con los resultados experimentales.

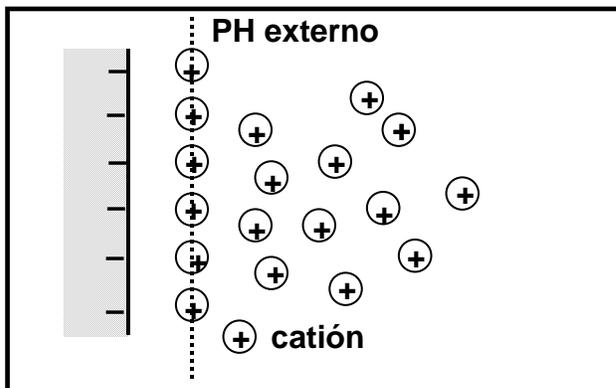


Figura 1 - 23. Modelo de Stern de la doble capa eléctrica. Por comodidad se omiten los aniones.

Otto Stern¹⁶ en 1924, abandonó la aproximación de cargas puntuales de Guoy y Chapman y consideró que debido al tamaño de los iones éstos no llegan nunca a la superficie sólida sino que permanecen a una cierta distancia de ella. Esa distancia caracteriza a un plano llamado *plano de mayor aproximación*. El modelo de Stern (Figura 1 - 23) divide a la doble capa eléctrica en dos partes: (a) una doble capa compacta comprendida entre la superficie sólida y el plano de mayor aproximación, en el cual los iones se encuentran en posiciones fijas y (b) una doble capa difusa que se extiende desde el plano en cuestión hasta el interior de la solución dentro de la cual los iones se distribuyen de acuerdo con la teoría de Guoy y Chapman, extendiéndose alguna distancia en el interior de la fase líquida siendo difusa en esta región debido a que la agitación térmica permite un movimiento más libre de las partículas. Sin embargo la distribución de iones positivos y negativos no es uniforme debido a que el campo electrostático en la superficie provocará una atracción preferente por los iones de signo opuesto.

El modelo de Stern es así una asociación entre el modelo de Helmholtz y el de Guoy y Chapman. El plano de mayor aproximación se llama *plano de Helmholtz externo*. Formalmente, este modelo es equivalente a dos capacitores conectados en serie siendo su capacidad

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (1 - 66)$$

El resultado es una caída gradual de potencial en la masa del líquido donde la distribución de la carga es estacionaria.

La caída de potencial puede verificarse de dos formas que dependen de las características de las

¹⁵ Un desarrollo detallado de esta teoría puede verse en DE-LAHAY, P. Double Layer and electronic Kinetics. Interscience. Nueva York, N.Y. 1966

¹⁶ Otto Stern (1888 – 1969) Físico alemán. Profesor en la Eidgenössische Technische Hochschule de Zurich y en la Universidad de Frankfurt am Main donde investigó las propiedades termodinámicas de átomos y moléculas verificando la ley de distribución de Maxwell. Conjuntamente con Walther Gerlach realizó el conocido experimento que condujo a postular el espín del electrón. Premio Nobel de Física 1943.

partículas disueltas que forman la porción exterior de la capa.

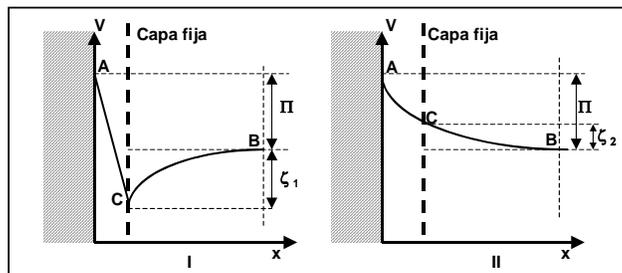


Figura 1 - 24. Curvas de caída de potencial según el modelo de Stern de la doble capa eléctrica

Tanto en el caso I como en el caso II, AC es la caída definida de potencial en la parte fija y CB es la variación gradual en la parte difusa de la doble capa.

El potencial entre C y B se denomina *potencial electrocinético* o zeta (ζ).

El modelo de Stern fue modificado por David C. Grahame¹⁷ quien introdujo un segundo plano de mayor aproximación. Más cercano a la superficie se encuentra un plano formado por los aniones adsorbidos químicamente por el metal, llamado *plano interno de Helmholtz*. Algo más alejado está el plano exterior de Helmholtz formado por los cationes hidratados y a partir de ese plano comienza la capa difusa.

En la Figura 1 - 25, se representa el modelo de Grahame de la estructura de la interfase sólido - líquido. Se ha omitido la representación de las moléculas de solvente, aunque estos juegan un rol importante en el fenómeno. En general los cationes son bastante más pequeños que los aniones y debido a la estructura polar del agua se encuentran solvatados en la solución acuosa. No ocurre lo mismo con los aniones que son muy pocos los que se hidratan. Las moléculas de agua que rodean a los cationes impiden el acercamiento con los aniones y amortiguan la repulsión de cationes entre sí.

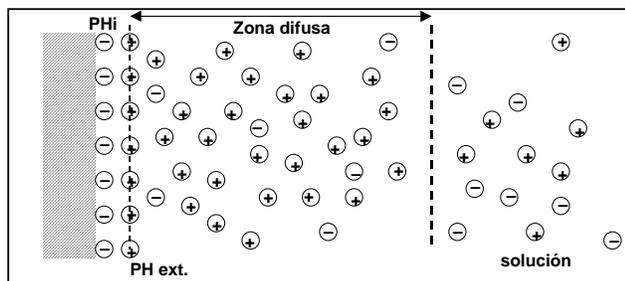


Figura 1 -25. Representación esquemática de la estructura de la doble capa según Grahame.

1 -22. Efectos electrocinéticos

Como consecuencia de la existencia de la doble capa eléctrica, se produce un conjunto de fenómenos llamados, en general, *efectos electrocinéticos*, caracterizados por el movimiento de partículas bajo la influencia de una FEM y cuya magnitud depende de la carga que queda en la parte difusa de la doble capa eléctrica. En la sección anterior hemos dicho que la diferencia de potencial entre las capas fija y difusa de la doble capa eléctrica se llama *potencial electrocinético* o *potencial zeta* y que se identifica mediante la letra griega zeta (ζ).

Considerando a la doble capa como un capacitor eléctrico simple, se puede deducir la relación

$$\zeta = \frac{4\pi\eta u}{D} \quad (1 - 67)$$

en la que u es la *movilidad electroforética* de la partícula, esto es la movilidad de la misma bajo un potencial de 1 volt, η es la *viscosidad* y D es la *constante dieléctrica* del medio dispersante. La ecuación (1 - 67) se conoce como *ecuación de Smoluchowski*.

Entre los fenómenos electrocinéticos producidos por la doble capa eléctrica podemos mencionar:

Electroósmosis. Es el pasaje de líquido a través de un diafragma poroso bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado.

Potencial de flujo. Es la producción de una diferencia de potencial cuando se fuerza un líquido

¹⁷ Grahame, D.C., (1947). The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chem. Rev.* 41, pp. 441-501

a través de una membrana porosa o tubo capilar. El potencial de flujo puede considerarse como el proceso inverso a la electroósmosis.

Efecto Dorn. O potencial de sedimentación. Es la producción de una diferencia de potencial cuando partículas finamente divididas sedimentan en una solución acuosa.

1 -23. El estado coloidal

En una solución verdadera las partículas disueltas consisten esencialmente en moléculas o iones que se distribuyen más o menos uniformemente a lo largo de toda la solución. Son sistemas homogéneos, es, decir, dado un sistema termodinámico en equilibrio, cada una de sus coordenadas intensivas presenta un único valor en todos los puntos del sistema. En cambio, las suspensiones contienen partículas dispersas en un medio fluido, que son lo suficientemente grandes como para permitir su observación a ojo desnudo o por medio de un microscopio. Entre estos dos extremos se encuentran las llamadas *dispersiones coloidales*. La característica más relevante de estas dispersiones es la presencia de partículas cuyo tamaño es bastante mayor que el de las moléculas o los iones que forman las soluciones verdaderas pero no son lo suficientemente grandes como para ser observadas con un microscopio. Siendo el límite inferior de la visibilidad de los microscopios del orden de $10^{-7}m$, este será, precisamente, el límite superior del tamaño de las partículas que forman las dispersiones coloidales. En cuanto al método para determinar el límite inferior del tamaño de esas partículas, se utiliza una propiedad óptica de estos medios, consistente en la dispersión de la luz que pasa a través de ellos. Si se hace pasar un haz de luz intenso a través de un medio transparente, puede ocurrir que la trayectoria del haz se revele o no. En el primer caso se dice que el medio presenta *efecto Tyndall*, reflejándose la luz en las partículas que forman la dispersión¹⁸.

Esta reflexión no se produce si el haz luminoso atraviesa una solución en la que las partículas que la componen no exceden de $5 \times 10^{-9}m$. A las dispersiones que parecen homogéneas cuando se las observa con un microscopio pero que presentan efecto Tyndall se las llama *dispersiones coloidales* mientras que las que no presentan este efecto se llaman *soluciones verdaderas*. Las dispersiones acuosas de almidón, gelatina, caseína, proteínas en general, ácidos nucleicos, etc., son coloidales debido a que las masas molares de las sustancias dispersas son tan elevadas que el tamaño de sus partículas cae dentro del rango en el cual presentan efecto Tyndall. Las sustancias cuya masa molar es tan grande que sus dispersiones son coloidales se llaman *coloides forzosos*. Sin embargo, mediante procedimientos adecuados, se pueden preparar dispersiones coloidales de sustancias de bajo peso molecular, por ejemplo, de platino, de plata, de sílice, etc.

Las dispersiones coloidales son sistemas bifásicos. La fase que forman las partículas que provocan el efecto Tyndall se llama *fase dispersa* y el medio en el cual éstas se encuentran presentes se llama *fase dispersante*. La característica más importante es que la relación entre la superficie de la sustancia que forma la fase dispersa y su masa, esto es, su superficie específica, es muy elevada. En la interfase entre las partículas de la fase dispersa y el medio de la fase dispersante se manifiestan los fenómenos superficiales característicos que hemos estudiado, como la adsorción y el potencial electrocinético.

Cuando la fase dispersante es un líquido es sistema coloidal se llama *sol*. En otros casos la fase dispersante puede ser un gas o un sólido y a su vez la fase dispersa puede ser sólida, líquida o gaseosa, lo que da lugar a diversos tipos de dispersiones coloidales (geles, nieblas, etc.) En la Tabla 1 - 26 se dan los diversos tipos de dispersiones coloidales

Fase dispersante	Fase dispersa	Nombre	Ejemplos
------------------	---------------	--------	----------

¹⁸ **John Tyndall** (1820 – 1893) .Físico irlandés. Profesor de Filosofía Natural en la Royal Institution. Fue Presidente de la Royal Society. El fenómeno descubierto por Tyndall ha

dado lugar a la construcción del ultramicroscopio, herramienta fundamental para el estudio de las dispersiones coloidales.

Gas	Líquida	Aerogel	Niebla, neblina, nubes
Gas	Sólida	Aerosol	Humo
Líquida	Gas	Espuma	Crema batida
Líquida	Líquida	Emulsión	Leche
Líquida	Sólida	Sol	Azufre en agua
Sólida	Líquida	Gel	Jalea
Sólida	Sólida	Gel	Rubí en vidrio
Sólida	Gas	Espuma sólida	Poliestireno expandido

Tabla 1 - 26. Diversos tipos de dispersiones coloidales.

Los soles se clasifican en dos grandes categorías: soles *liófilos* – del griego: aversión al líquido – y soles *liófilos* (o *liófilicos*) – del griego: afición al líquido. Si la fase dispersante es agua, se habla de soles hidrófobos o hidrófilos respectivamente.

Los soles liófilos son bastante inestables. Basta agregar una pequeña cantidad de electrolito para que las partículas dispersas coagulen y precipiten. En cambio, los soles liófilos requieren concentraciones elevadas de electrolitos para precipitar la fase dispersa. Como ejemplos de soles liófilos podemos citar los soles de metales (Pt, Ag, Fe, etc.) de azufre, de sulfuros, de haluros de plata, etc. En cambio, las dispersiones coloidales de almidón, de gomas, de proteínas, son sistemas liófilos.

1 -24. Preparación de dispersiones coloidales

Los coloides verdaderos, como la gelatina o el almidón, forman dispersiones coloidales con facilidad por simple agitación en la fase dispersante. Otras sustancias, como los jabones (que son sales de ácidos orgánicos de alto peso molecular), al ser dispersadas en un medio — por ejemplo, agua — se agrupan espontáneamente formando “micelas” de tamaño coloidal.

Cuando las partículas que forman la fase dispersa son de bajo peso molecular y no pueden

agregarse espontáneamente, la dispersión debe prepararse por métodos especiales. Estos coloides se llaman *coloides extrínsecos* y, generalmente forman soles liófilos.

Los procedimientos para preparar dispersiones coloidales de coloides extrínsecos se clasifican en *métodos de condensación* y *métodos de dispersión*.

El rasgo esencial de los métodos de condensación es que las sustancias que van a formar la dispersión coloidal deben estar originariamente en una solución verdadera, ya sea como iones o moléculas. Mediante algunas reacciones químicas se puede lograr que en esa solución se formen partículas insolubles de tamaño coloidal. Se deben controlar estrictamente las condiciones experimentales, fundamentalmente en lo concerniente a las concentraciones de las sustancias actuantes para evitar que el tamaño de las partículas insolubles aumente demasiado y precipiten de la solución como sólido insoluble.

Entre las reacciones que se llevan a cabo para formar soles por condensación, se encuentra la reducción de sales solubles de metales mediante reductores no electrolíticos como el hidrógeno gaseoso, el formaldehído, la hidroxilamina, etc. Se pueden obtener así soles liófilos de plata, platino, oro, iridio, rodio, etc. Generalmente se le agrega una pequeña cantidad de goma arábiga que actúa como estabilizador de la dispersión. También se forman soles por hidrólisis de sales de elementos de carácter metálico muy débil como el aluminio, cromo, estaño, etc. Regulando convenientemente las condiciones, puede lograrse que el óxido hidratado no precipite sino que forme la dispersión coloidal. En otros casos se recurre a la doble descomposición (metátesis). Ejemplo típico de esta reacción es la obtención del ácido silícico coloidal mediante la reacción de soluciones diluidas de silicato de sodio y ácido clorhídrico.

En los métodos de dispersión se recurre a dispositivos especiales que desintegran a una sustancia pura hasta que las partículas adquieren dimensiones coloidales que permanecen durante algún tiempo en estado disperso. Los métodos de dispersión son de gran aplicación en farmacología y alimentación. Así, muchas sustancias que son insolubles en un medio son molidas en molinos es-

peciales hasta que las partículas adquieren el tamaño coloidal y se mezclan con ciertas sustancias que tienen un ión común lo que favorece la dispersión en un medio líquido. Este proceso se llama *liofilización*.

1 -25. Purificación de las dispersiones coloidales.

Generalmente, en los soles se encuentran presentes sustancias que forman soluciones verdaderas. Para separarlas se recurre a dos tipos de métodos. Uno de los procedimientos es la *diálisis* desarrollado por Thomas Graham¹⁹ en 1861 que se base en que la mayoría de las sustancias que están en solución verdadera pueden pasar a través de membranas especiales (animales, vegetales o sintéticas como el celofán, el acetato de celulosa, etc.) con una velocidad muchísimo mayor que las partículas coloidales que, por su tamaño, tienen escasa movilidad. Si se establece un campo eléctrico entre ambas caras de la membrana de diálisis se facilita la separación de los electrolitos. Este proceso se llama *electrodiálisis*.

Otro proceso de purificación de soles es el llamado *ultrafiltración* desarrollado por Heinrich Bechhold en 1907²⁰, consistente en filtrar la dispersión coloidal a través de colodión o celulosa regenerada cuyos poros tienen un diámetro tal que retienen las partículas coloidales dejando pasar a las demás.

1 - 26. Propiedades ópticas de los soles

Como hemos dicho, las dispersiones coloidales producen el efecto Tyndall. En 1903, R. A.

Zsigmondy²¹ desarrolló un instrumento conocido como *ultramicroscopio*. En el ultramicroscopio de ranuras un haz de luz delgado y potente formado por rayos paralelos o ligeramente convergentes producido por una lámpara de arco se hace pasar horizontalmente a través de una cuba situada en la platina de un microscopio. Si la solución contenida en la cuba es ópticamente clara, el campo del microscopio aparecerá completamente oscuro. El cambio, si contiene una dispersión coloidal, las partículas dispersan la luz y una parte de esta pasa verticalmente al microscopio. Cada partícula aparece como un punto de luz sobre el fondo oscuro que si bien no tienen relación con el tamaño de las partículas coloidales, han servido de base para “estimar” sus dimensiones. Si se conoce la masa total de material disperso en un volumen dado de sol y se supone que la densidad de las partículas es igual a su densidad al estado sólido, se puede calcular el volumen total de la fase dispersa. Para determinar el volumen o el tamaño de cada partícula se requiere encontrar el número de partículas en una cantidad dada sol. Para ello, se diluye el sol y se cuenta el número de partículas visibles en el ultramicroscopio, tomando el promedio de varias determinaciones. Conociendo el volumen de sol en el campo del ultramicroscopio se puede calcular el número de partículas en un determinado volumen. Se tienen así, los datos necesarios para estimar las dimensiones de las partículas suponiéndolas esféricas.

1 -28. Movimiento browniano

La difusión de las partículas coloidales se produce en virtud del llamado *movimiento browniano*, analizado por R. Brown²² en 1827, que no es otra cosa que el movimiento de traslación, zig-zagueante, debido a los choques entre las partícu-

¹⁹ Thomas Graham (1805 – 1869) Químico inglés. Profesor de la Universidad de Londres y Director de la Casa de la Moneda. Dedicó sus estudios a los fenómenos de difusión de gases, encontrando en 1831 la ley que lleva su nombre, siendo el primero en estudiar el estado coloidal de la materia.

²⁰ Bechhold., H., *Z. physik. Chem.*, 1907, ix, 60: 257

²¹ Richard Adolf Zsigmondy (1865 – 1929) Químico alemán. En 1897 trabajó en la fábrica de vidrio Schott de Jena. En 1907 fue nombrado Profesor de Química Física en la Universidad de Göttingen. Recibió el Premio Nobel de Química en 1925 por su invención del ultramicroscopio y por sus investigaciones en el campo de la química coloidal.

²² Robert Brown (1773 – 1858) Botánico escocés quien fue el primero en observar en el microscopio el movimiento caótico de los granos de polen.

las coloidales y las moléculas del medio en el que se hallan dispersas. Con el auxilio del ultramicroscopio, el movimiento browniano pudo estudiarse en detalle. Como en el caso de las moléculas gaseosas desarrollada por la teoría cinética de los gases, el de las partículas coloidales es caótico, regido sólo por las leyes de la probabilidad.

El movimiento browniano en las dispersiones coloidales ha sido estudiado en profundidad por investigadores de la talla de Jean Perrin²³ y Albert Einstein. Del movimiento browniano de las partículas coloidales puede derivarse una ley que establece lo siguiente: si se determina por un método cualquiera (por ejemplo, fotográfico) la posición de una partícula coloidal a intervalos de tiempo regulares (por ejemplo, cada segundo o cada 0,1 segundo) y se determinan luego las proyecciones de los desplazamientos sobre una recta cualquiera y se calcula el desplazamiento cuadrático medio se verifica que

$$\Delta \bar{x} = \frac{RT}{3N_A} \frac{\tau}{\pi \eta r} \quad (1 - 68)$$

donde N_A es el número de Avogadro, η , la viscosidad del medio, τ el intervalo de tiempo entre dos determinaciones sucesivas de la posición de la partícula y r el radio de la misma supuesta esférica.

Jean Perrin recibió el Premio Nobel por determinar el Número de Avogadro contando el número de partículas en la platina de un ultramicroscopio, calculando su radio y registrando sus desplazamientos, obteniendo un valor del $6,0 \times 10^{23}$. Con posterioridad el Número de Avogadro fue determinado con más precisión mediante otros métodos. En la escala IUPAC es

$$N_A = 6,022137 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

y, a partir de esto, se pueden calcular radios de partículas coloidales con bastante exactitud.

1 - 29. Propiedades eléctricas de los soles hidrófobos

El estudio de las propiedades eléctricas de los soles se suele distinguir entre las correspondientes a los soles hidrófilos de las que corresponden a los soles hidrófobos. Cuando en un sol hidrófobo se establece un campo eléctrico, las partículas se mueven en direcciones definidas hacia los electrodos. Esto significa que las partículas coloidales están eléctricamente cargadas con respecto al medio dispersante.

El fenómeno de la migración de las partículas coloidales en un campo eléctrico se llama *electroforesis*. El movimiento de las partículas por acción de un potencial eléctrico, si bien se puede observar en un ultramicroscopio, se establece mucho mejor mediante un *aparato de Tiselius*²⁴. Este es un tubo en U, en el que se coloca la dispersión coloidal y en cuyas ramas se vierte agua destilada y se sumergen los electrodos. Estos se conectan a un generador de corriente continua de 100 - 200 *volt*. Si el límite entre el sol y el agua pura es nítido y visible, se mide directamente la velocidad con que se mueve el límite entre las superficies líquidas que es equivalente a la velocidad de electroforesis de las partículas dispersas. El gradiente de potencial (en *volt/cm*) se deduce a partir de la FEM aplicada y de las dimensiones del aparato. Esto permite calcular la velocidad de partículas por efecto de la caída de potencial de 1 *volt/cm*, o sea la *movilidad electroforética*. En general, cuando la caída de potencial es de 1 *volt/cm* las partículas coloidales se mueven con velocidades comprendidas entre 0,5 y 4×10^{-4} *cm/s*. El signo de la carga transportada por las partículas puede determinarse observando el sentido de movimiento de la banda límite. Los soles de colorantes básicos y de óxidos metálicos hidratados contienen generalmente partículas con carga eléctrica positiva. Los soles de metales, azufre, sulfuros metálicos, hidróxidos ácidos y colorantes ácidos

²³ Jean Perrin (1870 - 1942)

²⁴ Arne W. K. Tiselius (1902 - 1984) Bioquímico sueco. Profesor de la Universidad de Upsala. Premio Nobel de Química 1948 por sus trabajos en el campo de la electroforesis.

las partículas coloidales tienen cargas eléctricas negativas.

Dado que los iones ordinarios – con la excepción de HO^- y H_3O^+ – tienen movilidades electroforéticas comprendidas entre 4 y 8×10^{-4} cm/s bajo el gradiente de potencial de 1 volt/cm , se nota que las partículas coloidales migran con velocidades del mismo orden que los iones electrolíticos. Sin embargo, no tienen conductancia eléctrica apreciable. Esto se debe a que el número de partículas coloidales en una dispersión es muchísimo menor que el número de iones de una solución de electrolito que tenga la misma concentración en peso.

A menudo, las dispersiones coloidales contienen pequeñas cantidades de electrolitos. Si mediante un proceso reiterado de diálisis se eliminan los electrolitos presentes en una dispersión coloidal, las partículas de la fase dispersa comienzan a aumentar de tamaño hasta precipitar. De esta manera se establece que son los vestigios de estos iones los responsables de la carga y la estabilidad de estos soles.

Las cargas que adquieren las partículas dispersas pueden ser positivas o negativas, lo que depende del método de preparación. Así, por ejemplo, si se prepara un sol de óxido férrico hidratado con exceso de iones Fe^{3+} se obtienen partículas dispersas con carga positiva $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}] \text{Fe}^{3+}$, mientras que si se prepara el sol con exceso de iones HO^- se obtienen partículas dispersas con cargas negativas $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}] \text{OH}^-$. En cada caso quedarán en las proximidades de la partícula coloidal iones de carga opuesta, por ejemplo, Cl^- y Na^+ .

El resultado de múltiples experimentos permite entonces afirmar que

La carga eléctrica de las partículas coloidales liófilas en un sol acuoso es el resultado de la adsorción preferencial de un ión particular.

1 - 30. Precipitación de coloides por electrolitos

Si bien la presencia de vestigios de electrolitos parece ser esencial para la estabilidad de coloides liófilos, la existencia de cantidades algo mayores provoca la agregación de las partículas fenómeno que se conoce como coagulación lo que provoca la precipitación de las partículas. Como resultado de múltiples experimentos se encuentra que

Los iones que provocan la coagulación de los soles liófilos son los que tienen carga opuesta al de las partículas coloidales.

El efecto es tanto mayor cuanto mayor sea la carga del ión

Estos enunciados se conocen como *regla de Hardy - Schultze de salado* (H. Schultze²⁵, 1882; W. B. Hardy²⁶, 1900)

Para cuantificar el efecto de la regla de Hardy - Schultze bastan los siguientes ejemplos:

Una dispersión coloidal de sulfuro de arsénico tiene partículas con carga eléctrica negativa. Las concentraciones molares de AlCl_3 , BaCl_2 y KCl que se requieren para producir igual coagulación de una dispersión de As_2S_3 en las mismas condiciones (acidez, temperatura, etc.) son 1; 7,4 y 532.

Una dispersión coloidal de óxido férrico hidratado contiene partículas de $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}] \text{Fe}^{3+}$. Las concentraciones molares requeridas para coagular una dispersión de ese coloide son independientes de la naturaleza de los cationes y están en una relación 1: 45.

Cuando se agrega una sustancia liófila, como la gelatina, la albúmina de huevo, la goma arábiga, el almidón de papa, etc., a un sol liófilo, este se vuelve menos sensible al efecto coagulante de los electrolitos. Esta característica se llama *acción protectora* y la sustancia liófila se llama *coloide protector*

1 - 31. Propiedades eléctricas de los soles liófilos, viscosidad y electroforesis.

²⁵ Helmut Schultze (1850 – 1912). Químico alemán. Profesor en la Universidad de Berlín.

²⁶ Sir William Bate Hardy (1864 – 1934) Biólogo inglés. Profesor en la Universidad de Oxford.

Las principales sustancias liófilas, almidón, proteínas, etc., se encuentran en la naturaleza y sus propiedades coloidales son de suma importancia biológica. A diferencia de los soles liófilos, presenta viscosidades elevadas que se atribuyen a la gran hidratación de sus partículas. Como ejemplo de la capacidad de solvatación de estos soles, podemos mencionar que durante la década de 1980 se puso de moda la ingesta de algas deshidratadas y liofilizadas para quitar el apetito y bajar de peso. Las algas contienen un porcentaje elevado de celulosa, que es un coloide forzoso, y que al llegar al estómago se hidratan, ocupando un gran volumen y dando una sensación de saciedad. Sin embargo, la hidratación de este material es tan grande que en muchos casos produjo un síndrome de deshidratación y, en varios de ellos, descompensaciones cardíacas que provocaron varias muertes, lo que hizo que estas “pastillas adelgazantes” dejaran de usarse.

Las partículas constituyentes de los soles liófilos pueden migrar en un campo eléctrico, fenómeno que se conoce como *migración electroforética*. El sentido de migración, hacia uno u otro electrodo, depende en gran medida de la acidez del medio, más concretamente, del pH de la dispersión. Esta sensibilidad a la concentración de iones H_3O^+ es particularmente importante en el caso de que el coloide sea una proteína. Las proteínas son sustancias de masa molar mayor de 10000 una que, al ser hidrolizadas, liberan un número elevado de aminoácidos. Los aminoácidos son anfólitos debido a la presencia de grupos $-CO.O^-$ y de grupos $-NH_2^+$. En las proteínas hay varios de estos grupos libres. Si el medio es ácido, se neutralizan los grupos $-CO.O^-$ con lo que la proteína adquiere una carga neta positiva y si el medio es básico se neutralizan los grupos $-NH_2^+$ con lo que la proteína adquiere carga neta negativa. Para una proteína en particular existe algún valor de pH del medio que equilibra sus cargas positivas con sus cargas negativas y, por lo tanto, el sol no mostrará efecto electroforético.

El pH para el cual una proteína determinada no migra electroforéticamente se llama punto isoeléctrico de la misma

El punto isoeléctrico varía con la naturaleza de la sustancia: para la lecitina es 2,6; para la gelatina es 4,7; para la hemoglobina es 7,0, etc.

El hecho de que diferentes proteínas tengan diferentes movilidades electroforéticas a un mismo pH fue utilizado por Tiselius para desarrollar un aparato que permite identificar, y aún separar, proteínas de una mezcla y que se usa habitualmente para el análisis de las proteínas del plasma sanguíneo. Para ello se selecciona un pH para el cual ninguna de las proteínas se desnaturalice y que todas corran hacia el mismo electrodo pero con velocidades propias de sus naturalezas. La reacción se lleva a cabo a una temperatura fija, generalmente baja, en una solución buffer que reduce a un mínimo los efectos de convección en los límites debido al calentamiento por el pasaje de la corriente. De acuerdo con sus respectivas movilidades las proteínas se separan formando bandas. Si las bandas de las proteínas se colorean y se someten a la acción de un fotocolorímetro la intensidad del color en cada banda es proporcional a la concentración de proteína. En los aparatos modernos se revela como curvas características (proteínograma) y el área bajo cada curva es proporcional a la concentración.

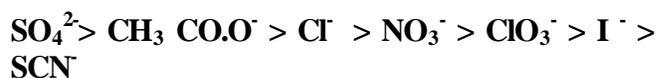
1 -32. Estabilidad de los soles liófilos

El agregado de pequeñas concentraciones de electrolitos no tiene efecto coagulante sobre soles liófilos y algunos de estos soles son estables en su punto isoeléctrico aunque su potencial electrocinético es cero. Entre los factores que contribuyen a la estabilidad de estos soles se encuentran, además de la carga, la elevada solvatación de los mismos y su alta viscosidad.

El agregado de grandes cantidades de electrolitos provoca la coagulación de los soles liófilos. El efecto coagulante del electrolito depende de la naturaleza de sus iones. En 1891 Franz Hofmeister²⁷ ordenó en forma decreciente la capacidad de

²⁷ Franz Hofmeister (1850 – 1922) Profesor de Farmacología en las Universidades de Praga y Strassburg. Fue el primero en postular el enlace peptídico en las proteínas.

coagulación de sustancias liofílicas que se conoce como *serie de Hofmeister* o *serie liotrópica*. Para un dado catión el orden de aniones es



mientras que para los cationes, cuya influencia es menor que la de los aniones, el orden es



1 - 33. Geles

Bajo ciertas condiciones es posible coagular un sol – especialmente un sol liofílico – de manera tal que se obtiene una *masa semirrígida gelatinosa que incluye todo el líquido del sol*. Tal producto se llama *gel*. De acuerdo con sus propiedades los geles se clasifican en *elásticos* y *no elásticos*. En muchos casos los geles se forman dispersando un coloide liófilo en agua caliente y dejando enfriar. Son ejemplos de geles elásticos los de agar, almidón, pectina y ciertos alimentos como la gelatina, las jaleas de frutas y ciertos budines de féculas de cereales. Como ejemplo típico de gel inelástico podemos mencionar el gel de sílice, que es el material absorbente de humedad que se usa para los placards, roperos, etc. Este gel se obtiene mezclando soluciones de silicato de sodio y ácido clorhídrico en proporciones adecuadas.

La deshidratación parcial de un gel elástico, como la gelatina, da un sólido elástico del cual es fácil regenerar el sol original por adición de agua seguida, si fuera necesario, de calentamiento. En cambio, un gel no elástico, como la sílice, se hace vítreo por secado.

Cuando un gel elástico que ha absorbido vapor de agua hasta su saturación se coloca en una solución acuosa puede aún absorber cantidades considerables de agua, lo que va acompañado por un aumento considerable de sus dimensiones. Este fenómeno se conoce como *imbibición* o *hinchamiento*. En cambio los geles no elásticos pue-

den captar cantidades muy grandes de líquido sin variar su volumen en forma apreciable.

1 - 34. Emulsiones

Una emulsión es una dispersión de un líquido en otro en la que las gotas o glóbulos del líquido dispersado tienen diámetros de 0,1 a 1 μ . Estos diámetros son bastante mayores que los de las partículas dispersas en los soles y, por lo tanto, pueden ser apreciadas con el microscopio. Son ejemplos típicos de emulsiones la leche y la mayonesa.

En el caso en que uno de los líquidos que forme las emulsiones sea el agua, se suele distinguir entre emulsiones de *aceite en agua* y de *agua en aceite*. En estos casos se utiliza el término “aceite” para distinguir a la sustancia orgánica, aunque no necesariamente sea un glicérido de alto peso molecular.

Las emulsiones suelen ser bastante inestables y, para mantenerlas en ese estado, se le agregan sustancias llamadas *agentes emulsionantes* o *estabilizantes* que posibilitan la preparación de emulsiones que contienen proporciones grandes de fase dispersa.

Los agentes emulsionantes que se usan con mayor frecuencia se agrupan en tres categorías:

a) detergentes. Son sustancias orgánicas de cadena hidrocarbonada larga que tienen un grupo polar ($-\text{CO}_2^-$; $-\text{SO}_3^-$; $-\text{SO}_4^-$; $-\text{NR}_3^+$; etc.)

b) sustancias liófilas. Como proteínas, goma arábiga, goma tragacanto, agar - agar. Así en la leche, el agente emulsificante es la proteína caseína y en la mayonesa es la albúmina de huevo.

c) materiales insolubles en polvo. Por ejemplo sulfatos de hierro, de cobre, de plomo, o de níquel, arcilla, carbonato de calcio, o vidrio, finamente divididos, estabilizan las emulsiones de aceite en agua. El negro de humo, estabiliza las emulsiones de agua en aceite.

La función de los agentes emulsionantes es la de reducir la tensión de la interfase aceite - agua. Esto es precisamente lo que hace que jabones y detergentes “laven”.

La suciedad se adhiere a los tejidos y otras superficies, principalmente mediante películas de materiales de estructura orgánica, grasas, proteínas, etc. El agregado de un jabón, por ejemplo el estearato de sodio ($C_{17}H_{33}CO.ONa$) cumple dos funciones. Por un lado el jabón se adsorbe más fuertemente que el agua sobre la superficie a lavar. Se provee de esta manera, una nueva superficie que adsorbe fuertemente al agua permitiendo que el agua “moje” la superficie. Este proceso se llama *humectación*.

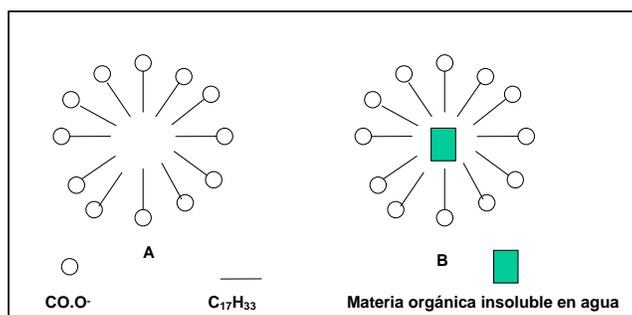


Figura 1 - 27. A: Diagrama de una micela de jabón. B: La micela ha incorporado materia orgánica insoluble en agua.

El aceite y el agua no se mezclan debido a que hay mayor afinidad por las moléculas de aceite entre sí y de las de agua entre sí, pero el agregado de un agente emulsionante favorece la formación de una emulsión. Las partículas de materia orgánica de la superficie pueden ser removidas de la misma por efecto del “mojado” provocado por el jabón y la agitación del proceso de lavado (manual o mecánico) y es el mismo jabón el que permite la formación de la emulsión. La molécula de jabón, en nuestro caso estearato de sodio, se disocia en agua según



El anión posee una parte no polar – la cadena hidrocarbonada de 17 átomos – y una parte polar – el grupo carboxilato, $-CO.O^-$ –. Dada la estructura polar del agua, los aniones se agrupan formando *micelas*.

La estructura de las micelas es aproximadamente esférica pudiendo contener entre 50 y 100

iones estearato. La parte no polar de cada molécula de jabón se orienta hacia el centro de la micela (Figura 1 - 27) mientras que la parte polar se orienta hacia la periferia ya que tiene afinidad por el solvente polar (H_2O). Esta afinidad es la que estabiliza a la micela en el medio acuoso. La micela tiene el tamaño de un ión coloidal y el hecho de estar formada por un número de aniones le confiere una carga eléctrica. De modo que la micela es un *ión coloidal*, aunque buena parte de su carga es neutralizada en su superficie por un cierto número de cationes Na^+

Todos los aniones que forman la micela se comportan como si fuera un solo ión con carga múltiple. La reducción del número de iones respecto del que habría si el jabón se disociara totalmente sin formar micelas reduce la conductividad de la solución y todas las propiedades coligativas que dependen del número de partículas disueltas o dispersas como, por ejemplo, la presión osmótica²⁸.

Las partículas de materia orgánica insoluble en agua que son removidas de la superficie por el proceso de humectación son capturadas por las micelas mediante la agitación. Estas partículas orgánicas se ubican en la parte central de la micela donde tienen afinidad por la parte no polar del jabón. De esta manera, la dispersión jabonosa actúa como “disolvente” de la materia orgánica insoluble en agua.

Si el jabón hace espuma, la materia orgánica insoluble se emulsiona más fácilmente por agitación debido a que se divide en partículas finas en la superficie de las burbujas. Debemos hacer notar que *la acción detergente de un jabón no depende de la formación de espuma*. Hay numerosos detergentes de “baja espuma” que presentan ventajas importantes en aparatos y equipos tales como lavarropas automáticos y máquinas lavaplatos.

Los detergentes sintéticos suelen ser alquilsulfonatos de sodio $R-SO_3Na$, donde R es una cadena hidrocarbonada que tiene entre 12 y 18 átomos de carbono, o alquilarilsulfonatos de sodio $R-C_6H_4SO_3Na$ donde C_6H_4 es un núcleo bencénico

²⁸ Precisamente, la determinación de la presión osmótica de tales dispersiones permite calcular el número promedio de aniones que forman la micela.

y R una cadena hidrocarbonada de 12 - 18 átomos de carbono. Si las cadenas hidrocarbonadas de los detergentes son de cadena lineal el material puede ser degradado por las bacterias del suelo o de los sumideros (detergentes biodegradables), pero si la cadena es ramificada no pueden ser degradadas biológicamente y se acumulan en los desagües y sumideros formando espumas.

Una variedad de detergentes son los llamados *detergentes catiónicos* o jabones invertidos. Generalmente son sales de amonio cuaternarias que tienen una cadena ramificada larga $R'.R_3N^+ Cl^-$. En estos detergentes los grupos que forman las micelas son cationes. Se utilizan luego de un lavado con detergentes aniónicos para neutralizar los aniones que suelen quedar adheridos electrostáticamente a las fibras de las prendas o el cabello y que provocan la “electrización” de los mismos. Al eliminar estos aniones actúan como “suavizantes” de la ropa o “acondicionadores” del cabello.

Un exceso de electrolito puede producir la precipitación del agente emulsionante, proceso que se llama “salificación”.

Mediante diversos procedimientos se pueden “romper” las emulsiones, esto es, transformarlas en dos capas líquidas separadas. Este proceso que se conoce como *desemulsificación*. Uno de los métodos más comunes es la transformación química del agente emulsionante, por ejemplo, el agregado de un ácido mineral transforma al jabón en ácido orgánico que no es emulsionante. En otros casos se utilizan métodos físicos, como calentamiento, solidificación o centrifugación. Ejemplos típicos de empleo de métodos físicos lo constituye la desemulsificación de la leche mediante enfriamiento y centrifugación y la conversión de la crema de leche en manteca por batido.

AUTOEVALUACIÓN DE LOS CONTENIDOS CONCEPTUALES

1. 1. Explique las diferencias entre los términos *interfaz* e *interfase*.

1. 2. Explique desde el punto de vista submicroscópico los fenómenos de ascenso y descenso capilar.

1. 3. Describa el modelo de Young para la tensión superficial

1. 4. Como define calor de formación de la interfase

1. 5. ¿Dentro de qué rango de temperaturas se anula la tensión superficial de un líquido?

1. 6. Explique por qué cuanto menor es el radio de curvatura de una gota esférica, tanto mayor será la diferencia de presiones entre las caras cóncava y convexa de la misma para mantenerla en equilibrio mecánico.

1. 7. Explique por qué un líquido tendrá presión de vapor mayor cuando se presente en pequeñas gotas que cuando se encuentre formando una superficie plana

1. 8. Explique por qué las sales iónicas, en general, incrementan la tensión superficial de sus soluciones acuosas

1. 9. ¿Cómo se clasifican los agentes tensioactivos? ¿Por qué producen adsorción positiva?

1. 10. Describa el método de la presión máxima de burbuja para la determinación de tensión superficial.

1. 11. Describa el método del anillo o de la balanza de du Nuoy para la determinación de tensión superficial e indique que factores empíricos deben tomarse en cuenta.

1. 12. ¿Qué diferencia existe entre trabajo de adhesión y trabajo de cohesión?

1. 13. ¿Qué dimensiones tiene el exceso superficial de un componente en la fase de superficie?

1. 14. Explique qué expresan los términos *adsorbato* y *adsorbente*.

1. 15. ¿Qué vinculación existe entre la adsorción física de un gas y la facilidad de licuefacción del mismo?

1. 16. Explique las diferencias entre el modelo de Helmholtz y el de Stern para la doble capa eléctrica.

1. 17. Indique que relación existe entre la electroósmosis y el potencial de flujo.

1. 18. Describa brevemente en qué consiste el efecto Tyndall.

1. 19. Justifique el hecho de que las dispersiones de proteínas sean coloides intrínsecos.

1. 20. Indique cómo podría determinarse el Número de Avogadro mediante la observación con un ultramicroscopio de una dispersión coloidal.

1. 21. ¿A qué se debe la carga eléctrica de las partículas coloidales lióforas en un sol acuoso?

1. 22. Explique por qué se “corta” la leche cuando se le agrega un exceso de sal?

1. 23. ¿Cómo será la solubilidad de una proteína en su punto isoeléctrico? Justifique su respuesta.

1. 24. Enuncie una definición operativa de *emulsión* e indique qué tipos de emulsiones existen.

1. 25. Explique por qué lava un jabón.

1. 26. ¿Qué es un jabón invertido?

AUTOEVALUACIÓN DE LOS CONTENIDOS PROCEDIMENTALES

1. 1. La siguiente tabla da los valores de la tensión superficial del agua a varias temperaturas

t (° C)	γ ($10^{-3} N m^{-1}$)
0	75,6
20	72,75
40	69,56
60	66,18
80	62,6

1. 2. A partir de estos valores calcular la energía interna y el calor de formación de la interfase a esas temperaturas.

1. 3. Calcular la tensión superficial del éter sulfúrico a 20 °C si cuando se la determina con el tensiómetro de du Nouy, cuyo anillo tiene un diámetro de 1,00 cm y pesa $11,0 \times 10^{-3} N$, la balanza de torsión indica $12,2 \times 10^{-3} N$. (el valor tabulado del coeficiente de corrección es 1,12)

1. 4. La densidad del mercurio a 25 °C es $13,53 g.cm^{-3}$ y su tensión superficial a esa temperatura es de $0,484 N.m^{-1}$. Calcular la depresión capilar del mercurio en un tubo de vidrio de 1 mm de diámetro interno sabiendo que $\theta = 180^\circ$. Despreciar la densidad del aire.

1. 5. Calcular la diferencia de presión entre las dos caras de una burbuja esférica de $2 \times 10^{-3} m$ de diámetro inmersa en una solución acuosa de alcohol etílico, sabiendo que la tensión superficial de la solución es $22,76 \times 10^{-3} N m^{-1}$.

1. 6. Calcular la variación de energía libre super-

ficial asociada a la formación en el aire de una burbuja estable de solución acuosa de decil - glicósido de 2mm de diámetro ($\gamma = 30,1 \times 10^{-3} N m^{-1}$)

1. 7. Calcular la altura del menisco que forma el benceno dentro de un tubo capilar de 0,1 mm de diámetro, sabiendo que el benceno moja las paredes del capilar, que su tensión superficial a temperatura del experimento es $28,8 \times 10^{-3} N m^{-1}$ y que su densidad en esas condiciones es $879 kg m^{-3}$. Despreciar la densidad del aire frente a la del benceno.

1. 8. Un cm^3 de agua se rompe en gotas de $1,5 \times 10^{-5} m$ de radio. Calcular relación entre la tensión superficial de esas gotas y la del agua ($\gamma_{agua} = 72,75 \times 10^{-3} Nm^{-1}$ a 20 °C)

1. 9. La presión de vapor del mercurio a 20 °C es de $0,160 N.m^{-2}$ y su tensión superficial en esas condiciones es $0,476 N m^{-1}$. Calcular la relación entre la presión de vapor correspondiente a la curvatura $1/r$ y la presión de vapor normal cuando la superficie es plana (p_0) para dos gotas de mercurio de radios 1mm y 0,01 mm.

1. 10. La tensión de interfase entre el agua y el benceno es de $35,0 \times 10^{-3} N.m^{-1}$ a 20 °C. Si la tensión superficial del benceno, a esa temperatura, es de $28,85 \times 10^{-3} N.m^{-1}$ y la del agua es $72,75 \times 10^{-3} Nm^{-1}$, calcular (suponiendo que $\theta = 0$)

- El trabajo de adhesión entre el agua y el benceno
- El trabajo de cohesión para el benceno y para el agua.
- El coeficiente de dispersión para el benceno en agua.

1. 11. Sabiendo que la movilidad electroforética de partículas de plata coloidal en agua es de $3,5 \times 10^{-6} m.s^{-1}$; calcular el potencial electrocinético (zeta). La constante dieléctrica del agua a 25 °C es 78,53 y su coeficiente de viscosidad a esa temperatura es $893,6 N.s.m^{-2}$.

1. 12. El oro y la plata tienen densidades mucho mayores que la del agua. Sin embargo, sus dispersiones coloidales, en condiciones ambientales, son estables. Indique cómo lo explicaría a alumnos del Polimodal.

1. 13. Describa brevemente algún procedimiento que le permita diferenciar un gel elástico de uno no elástico.

1. 14. Calcular el radio de una partícula coloidal (supuesta esférica) en medio acuoso, sabiendo que a 20 °C su desplazamiento cuadrático medio por segundo es $4,255 \times 10^{-12} m^2.s^{-1}$. La viscosidad del agua en esas condiciones es $1,0087 \times 10^{-3} kg m^{-1}.s^{-1}$.

1. 15. Jean Perrin aprovechó los procesos de sedimentación y difusión de las partículas coloidales para calcular el Número de Avogadro contando las partículas de gutapercha dispersas en agua que se detectaban con el ultramicroscopio a distintas alturas de un tubo de sección uniforme que las contenía. Para una diferencia de alturas $\Delta h = 1,1 \times 10^{-4} m$ encontró que la relación entre el número de partículas a esas alturas (\bar{N}_2 / \bar{N}_1) era de 100/12. El experimento se realizó a 20 °C. Sabiendo que la densidad de la gutapercha usada era $\delta_{resina} = 1,19 g cm^{-3}$ y estimando un radio de partícula $r = 2,1 \times 10^{-7} m$ calculó el Número de Avogadro, N_A , mediante la expresión

$$\ln \frac{\bar{N}_2}{\bar{N}_1} = \frac{N_A v (\delta_R - \delta_{agua}) \Delta h}{RT}$$

En esta expresión v es el volumen de la partícula, R es la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta. A partir de estos datos, calcular el Número de Avogadro.

1. 16. Sabiendo que cuando se utiliza una proteína de masa molar $1,0 \times 10^6 uma$ y densidad $1,3 g cm^{-3}$ la relación $\bar{N}_2 / \bar{N}_1 = 2$ se da cuando la diferencia de alturas es de 70 cm, calcular la masa molar de la gutapercha usada por Perrin.

1. 17. Se prepara una dispersión coloidal haciendo burbujear H_2S en un 500 cm^3 de solución $0,01 \text{ M}$ de As_2O_3 . Calcular la presión osmótica de la dispersión a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

1. 18. Dadas las siguientes sales sódicas: citrato tartrato y sulfato. Establezca el orden creciente de concentraciones necesarias para precipitar la misma dispersión coloidal y explique brevemente los fundamentos de esa ordenación.