

CUADERNO FIRP S203-A

MODULO DE ENSEÑANZA EN FENOMENOS INTERFACIALES

en español

TENSION INTERFACIAL

Raquel E. ANTON de SALAGER

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
Lab. Formulación, Interfases, Reología y Procesos



Mérida-Venezuela (2005)

TENSION INTERFACIAL

EXISTENCIA de una TENSION SUPERFICIAL

Las fuerzas de atracción que existen entre las moléculas de un líquido, son de diferente magnitud dependiendo de la zona del líquido considerada. Las moléculas en su seno del líquido están lo suficientemente cerca para que el efecto de las fuerzas de atracción sea considerable, pero tienden a equilibrarse.

Por el contrario, las moléculas de la zona superficial (fig.1) no están rodeadas completamente por otras moléculas del líquido y por lo tanto estas moléculas están desequilibradas con un efecto neto hacia el seno del líquido. Esta fuerza neta es normal a la superficie y será más baja mientras más pequeña sea dicha superficie. Es decir, para una superficie mínima se cumple una energía mínima y por lo tanto podemos decir que la superficie de un líquido tiende a contraerse y el efecto resultante de estas fuerzas de contracción es lo que da origen a la tensión superficial, permitiendo además que la superficie sea estable.

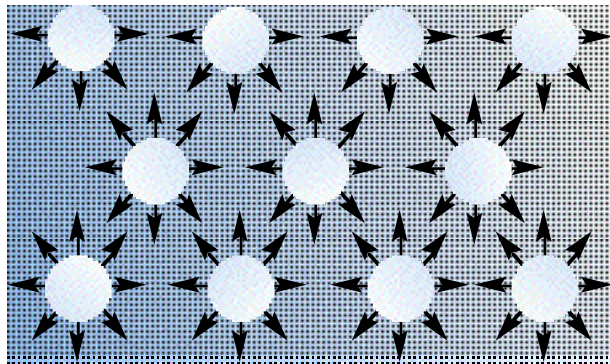


Fig. 1: Fuerzas atractivas que actúan sobre las moléculas en el seno de un líquido y en la superficie libre

DEFINICION MECANISTICA de la TENSION SUPERFICIAL

Ya que la tendencia natural, de un líquido, es reducir su superficie, cualquier intento de aumentar ésta, requiere de la realización de un trabajo.

Supongamos que se extiende la película de líquido contenida en un bastidor de alambre rectangular (véase fig.2).

Si se aplica una fuerza F (que actuará en sentido contrario y estará balanceada por la fuerza de tensión superficial), al lado móvil del bastidor, para desplazar la película una distancia dx , el trabajo (W) realizado estará dado por:

$$dW = F dx \quad (1)$$

pero $F = 2 \gamma l$; (2)

ya que la película posee dos superficies.

Entonces: $dW = 2 \gamma l dx$ (3)

siendo $2 l dx$ el incremento de área generado dA , y $dW = \gamma dA$ (4)

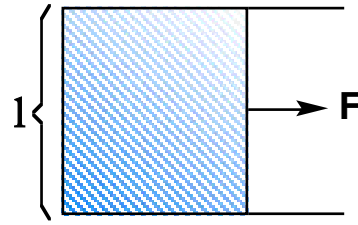


Fig. 2: Definición mecánica de la tensión superficial

Las ecuaciones (2) y (4) generan dos definiciones equivalentes para γ .

1.- $\gamma = \frac{F}{2l}$, ó la fuerza en dinas que actúa a lo largo de 1 cm de longitud de película, y

2.- $\gamma = \frac{dW}{dA}$, ó el trabajo en ergios necesario para generar un centímetro cuadrado de superficie ó la energía libre superficial por centímetro cuadrado de área.

Esta última es la definición física de **Tensión Superficial**.

UNIDADES

Las dos definiciones dadas anteriormente para la tensión superficial son equivalentes, por lo tanto las unidades que se empleen sean las dadas por la definición 1, (dinas/cm) ó por la definición 2, (ergios/cm²). No influencia el valor numérico de γ , ya que 1 ergio = 1 dina/cm.

La unidad normalmente empleada es dina/cm que es equivalente al mN/m. En la tabla 1 se dan los valores de la tensión superficial de algunos líquidos.

Tabla 1. Tensión Superficial de líquidos a 20°C (dinas/cm o mN/m).

LIQUIDO	γ
Acetona	23.70
Benceno	28.85
Mercurio	485.00
Acido Oleico	32.50
Alcohol Etflico	22.75
Metanol	22.61
Agua	72.75
Cloroformo	27.13
n-Hexano	18.43
Tolueno	28.50

EJEMPLOS

1.- Caso de una Burbuja de Jabón.

$$\text{Superficie} = 4\pi r^2$$

Si el radio de la burbuja disminuye en dr , la disminución de área: $dA = 8\pi r dr$ y la cantidad de trabajo para lograr esta disminución de área :

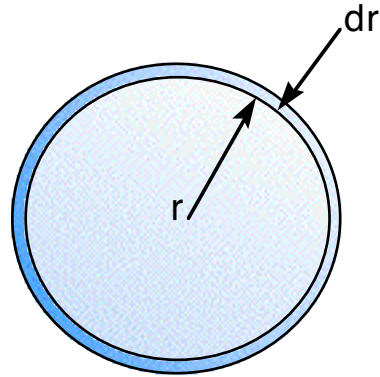
$$dW = 4\pi r \gamma dr.$$

El trabajo contra las fuerzas de presión es:

$$dW = 4\pi r^2 \Delta P dr.$$

Al equilibrio, estos son iguales

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (\text{Ecuación de Laplace})$$



NOTA: Cuando menor el radio r , mayor el ΔP entre el interior y el exterior de la burbuja.

NOTA: En realidad para una burbuja de jabón hay dos interfases, la interior y la exterior. Pero esto equivale simplemente a duplicar los factores si se desprecia el espesor de la película.

2.- Contacto entre tres Fases.

El balance vectorial de fuerzas por unidad de longitud de la línea de contacto trifásico está indicado en la fig. 4.:

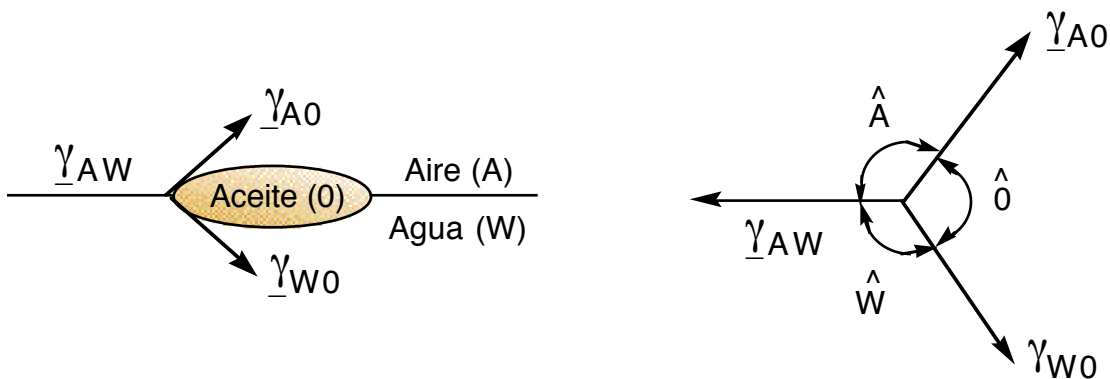


Fig. 4: Balance de fuerzas de tensión involucradas en el contacto de tres fluidos A, O, W

El balance de fuerzas se expresa: $\underline{\gamma}_{AO} + \underline{\gamma}_{AW} + \underline{\gamma}_{WO} = 0$

Con la relación entre los arcos: $O + W + A = 2\pi$

el cálculo muestra que: $\frac{\text{sen } A}{|\underline{\gamma}_{WO}|} = \frac{\text{sen } W}{|\underline{\gamma}_{AO}|} = \frac{\text{sen } O}{|\underline{\gamma}_{AW}|}$

Este conjunto de tres ecuaciones tiene una solución o bien ninguna, lo que determina si existe un contacto trifásico.

NOTA: Si $|\underline{\gamma}_{AW}| > |\underline{\gamma}_{AO}| + |\underline{\gamma}_{WO}|$ no se puede obtener un equilibrio, aún con $O = 0$, y por lo tanto el lente de aceite se expande de manera infinita y el equilibrio corresponde a una monocapa de aceite a la interfase agua-aceite-aire. Esta es la condición de **EXTENSION** del lente de aceite de la fig. 4 en la superficie aire-agua.

3.- Cuando una de las Fases es un Sólido - Angulo de Contacto.

El ángulo en el interior del fluido más denso (aquí, W) se define como el **ángulo de contacto**.

Este define la **MOJABILIDAD** del sólido por el fluido (W) (en inglés Wetting).

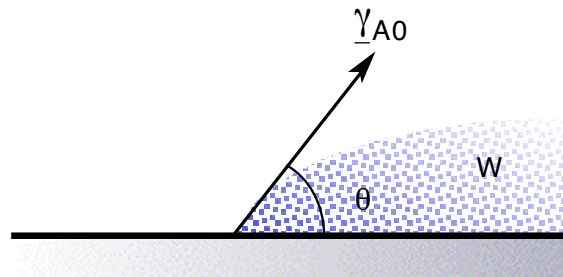


Fig. 5: Angulo de contacto

DEFINICION TERMODINAMICA de la TENSION INTERFACIAL

SUPERFICIE e INTERFASE: Se define una **superficie** como la superficie de contacto entre un gas y una fase condensada (líquido o sólido). Se define una **interfase** como la superficie de contacto entre dos fases condensadas (dos líquidos o un líquido y un sólido).

Se definió la tensión superficial como la fuerza de atracción hacia dentro ejercida sobre las moléculas de la superficie de un líquido. Esta tensión tiene como consecuencia la contracción de la superficie.

Cuando se ponen en contacto dos líquidos inmiscibles el sistema considerado estará formado por las dos fases líquidas y la interfase de contacto entre ellas.

Las moléculas de la interfase entre dos líquidos estarán sometidas a fuerzas de magnitudes diferentes a las que están sometidas las moléculas del seno de cada uno de los líquidos (fig.6).

Además se tendrán también interacciones de tipo Van der Waals con las moléculas del otro líquido en la interfase, lo que conducirá a que la tensión a la interfase (tensión interfacial) tenga un valor intermedio entre las tensiones superficiales de los dos líquidos condensados.

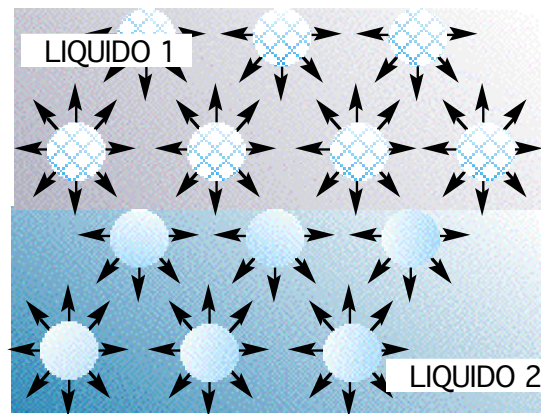


Fig. 6: Interfase entre dos líquidos

Según la Fig. 7 El trabajo necesario para modificar el área está dado por: γdA

Si además de este trabajo se toma en consideración el asociado a cualquier cambio de volumen ó $-PdV$, donde P es la presión en cada fase y V el volumen total del sistema, el trabajo total realizado en el sistema cerrado es:

$$dW = -P dV + \gamma dA$$

ya que para aumentar el área se requiere un trabajo positivo, la tensión tiene un valor positivo.

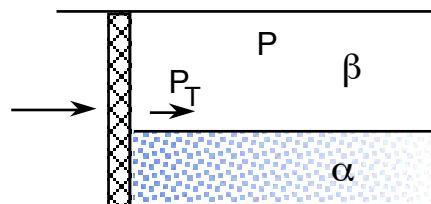


Fig. 7 Sistema difásico monocomponente (interfase plana)

Ahora refiramonos a la Fig. 8. Una gota de líquido o burbuja de gas (fase α), suspendida en un líquido (fase β) cuando el embolo se desplaza algo de la gota se evapora o algo de la burbuja se condensa.

$$\begin{aligned}
 dW &= -P^\beta dV = -P^\beta (dV^\beta + dV^\alpha) \\
 &= -P^\beta dV^\beta - P^\alpha dV^\alpha + P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\alpha \\
 &= -P^\beta dV^\beta - P^\alpha dV^\alpha + (P^\alpha - P^\beta) dV^\alpha
 \end{aligned}$$

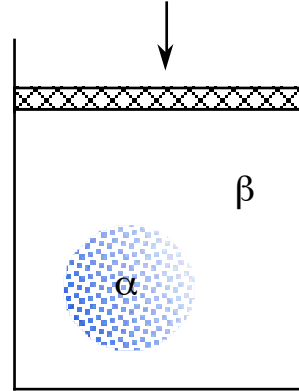


Fig. 8: Sistema difásico monocomponente (interfase curva)

Pero $P^\alpha - P^\beta = \Delta P = \frac{2\gamma}{r}$ $V = \frac{4}{3} \pi r^3$ y $A = 4\pi r^2$

y $dW = -P^\beta dV^\beta - P^\alpha dV^\alpha + \gamma dA$

También se definió la tensión superficial como el trabajo necesario para generar un centímetro cuadrado de superficie o la energía libre superficial por centímetro cuadrado de área.

Volvamos al caso de la fig. 7. Como la interfase es plana $P_1 = P_2 = P$.

Para un sistema multicomponente, el potencial químico de cada componente debe ser igual en cada fase y en la interfase. La variación de la energía del sistema está dada por:

$$dG = -S dT + V dP + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i$$

en la que γdA es el trabajo reversible a P y T constante asociado con la variación del área.

Todas las relaciones termodinámicas clásicas se escriben con el término adicional concerniendo la superficie.

$$\begin{aligned}
 dU &= T dS - P dV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \\
 dH &= T dS + V dP + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \\
 dF &= -S dT - P dV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i
 \end{aligned}$$

NOTA: Para interfases curvas, la presión no es la misma de parte y otra de la interfase al equilibrio, y por lo tanto el término $-PdV$ se deberá sustituir por los términos $-PdV$ para ambas fases.

MÉTODOS para MEDIR TENSION SUPERFICIAL/INTERFACIAL

Los métodos para medir la tensión superficial-interfacial se pueden clasificar en:

1.- Métodos Basados en la Medición de una Fuerza.

Entre estos métodos se pueden citar:

- a.- Método del anillo.
- b.- Método del plato (Wilhelmy).

2.- Métodos Basados en la Medición de la Presión.

Entre estos tenemos:

- a.- Método de la elevación capilar.
- b.- Método de presión de burbuja.

3.- Métodos basados en las Medidas Geométricas o de Deformación de una Interfase en un Campo Gravitacional.

Podemos citar:

- a.- Método de la gota pendiente.
- b.- Método de la gota colocada.
- c.- Método de la gota giratoria.

METODO DE PLACA DE WILHELMY

En este método se mide la fuerza hacia abajo que sobre una placa lisa ejerce la superficie o interfase a la cual se desea determinar la tensión cuando esta placa toca exactamente esa superficie o interfase.

La fuerza ejercida es:

$$P = m g = 2 (l + d) \gamma$$

donde l es la longitud de la placa y d su espesor.

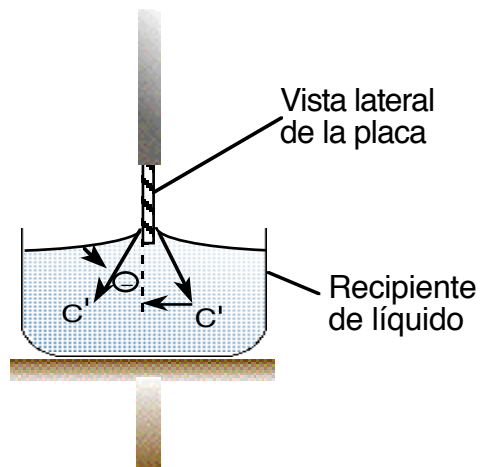


Fig. 9: Plato de Wilhelmy

La placa, en general, muy fina se construye de platino y su geometría se conoce exactamente. La medida de la fuerza se hace uniendo la placa a una balanza sensible de torsión, con alguna clase de dispositivo de elevación bien para bajar la placa hacia la superficie del líquido o elevar la superficie del líquido hacia la placa.

Este método no requiere correcciones por hidrostática como el método del anillo.

No se puede emplear para medidas de tensión interfacial para sistemas donde la fase aceite es la más densa y es muy difícil de emplear cuando la fase aceite tiene carácter polar, por ejemplo, con alcoholes grasos.

Es un método sencillo y de precisión moderada (0.1 dina/cm).

En el **Método del Anillo**, un anillo se coloca sobre la superficie del líquido y se mide la fuerza requerida para separar el anillo de la superficie. En este método debe asegurarse el mojado completo del anillo para obtener resultados reproducibles y de significado. Es un método sencillo, rápido, de alta precisión, no muy dependiente del ángulo de contacto. Es una variante del método de la placa que tiene ciertas ventajas en cuanto a precisión.

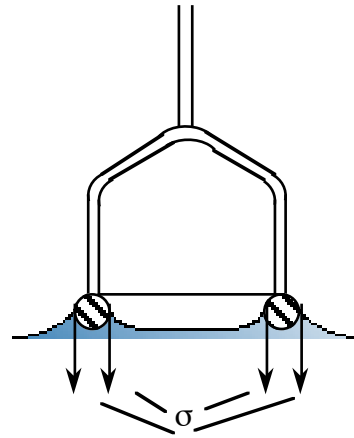


Fig. 10: Método del anillo (Nouy)

Si se quieren medir tensiones interfaciales debajo de 0,01 dina/cm se deben usar los métodos mas precisos: bien sea el de la gota colocada, el de la gota pendiente, y el de la gota giratoria.

El **Método de la Gota Colocada** (fig. 11), consiste en deducir la tensión de la forma geométrica de una gota de fluido L colocada sobre una superficie plana de un sólido (s), estando todo el sistema sumergido en un fluido de menor densidad F.

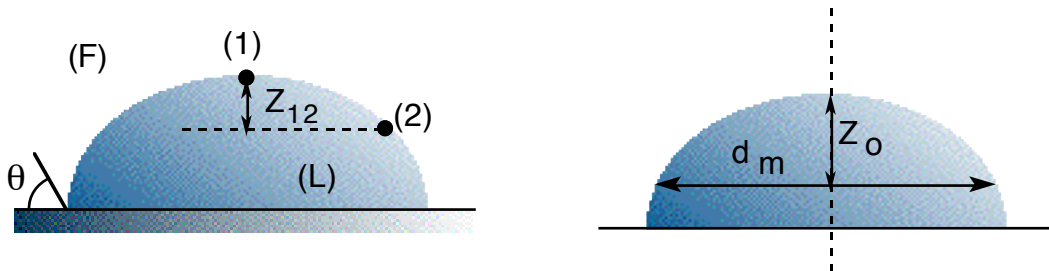


Fig. 11. Gota colocada

El **Método de la Gota Pendiente** (fig. 12). Una gota de líquido se deja suspendida en el extremo de un tubo capilar. Se determina la tensión a partir de la elongación vertical (deformación) que provoca la fuerza de gravedad.

En este método se presentan problemas experimentales por la estabilidad de la gota y la mojabilidad del tubo capilar.

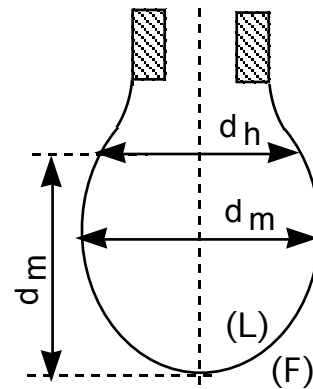


Fig. 12: Gota pendiente

En el **Método de la Gota Giratoria** (fig. 13) se somete una gota o burbuja de un fluido menos denso (F) colocado en un cilindro de vidrio que tiene el otro fluido (L), a un movimiento de rotación rápido la fuerza centrífuga induce un alargamiento axial de la gota al cual se oponen las fuerzas capilares.

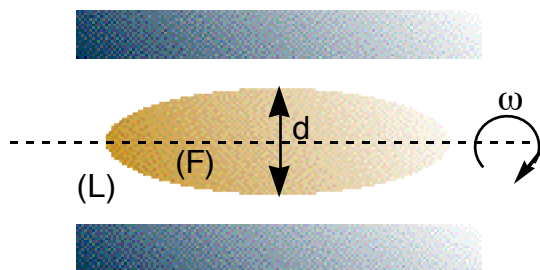


Fig. 13: Gota giratoria

Este método tiene la ventaja de no presentar un contacto sólido-líquido, lo cual elimina los problemas de ángulo de contacto. Se usa corrientemente para medir tensiones ultra-bajas hasta valores del orden de 0,0001 dina/cm.

Con el "Spinning drop Tensiometer" construido por Cayias, la tensión se calcula mediante la relación:

$$\gamma(\text{dina/cm}) = 5,22 \times 10^5 \frac{d^3 \Delta\rho}{p^2}$$

donde: d es el diámetro de la gota (en mm), $\Delta\rho$ es la diferencia de la densidad en (g/cm^3) de los dos fluidos y p es el período de rotación (en m sec/rev).

En el **Método de la Ruptura del Menisco** se trata de formar un menisco (fig. 14) entre una extremidad de un cilindro y una interfase plana; el cilindro es generalmente hueco y sus bordes redondeados para permitir todo el rango posible de ángulo de contacto.

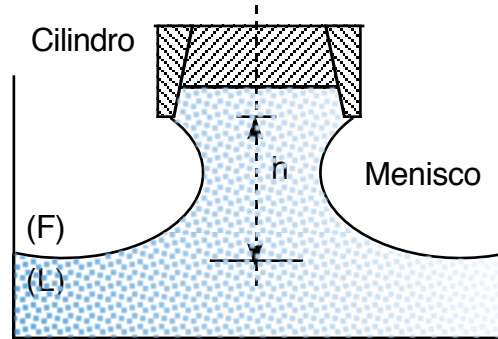


Fig. 14: Menisco entre barra y superficie

El cilindro se pone en contacto con el líquido, luego se eleva poco a poco mediante una cremallera micrométrica, produciéndose un menisco e introduciéndose una competencia entre la fuerza de gravedad y la tensión interfacial.

Existe una altura crítica donde el menisco se vuelve inestable y se rompe. Se puede relacionar la altura a la cual ocurre la ruptura del menisco con la tensión interfacial. Se diferencia del método del anillo, en que lo que relaciona a la tensión es un desplazamiento y no una fuerza.

En el **Método de Presión Máxima de Burbuja**, una pequeña burbuja de gas se insufla por el extremo de un capilar sumergido en un líquido. Mientras la burbuja crece, la presión dentro de ella crece, pero el radio de curvatura disminuye. El valor de presión máxima se logra cuando la burbuja es una semiesfera siendo el radio de curvatura mínimo. Un mayor crecimiento de la burbuja en este punto induce la ruptura de la misma y un ascenso del líquido por el capilar.

En el **Método del Ascenso Capilar**, el líquido asciende dentro de un tubo de pequeño diámetro (capilar) hasta que la presión hidrostática debido a la columna de líquido se iguala a la tensión superficial relacionada al ángulo de contacto. Se puede deducir la tensión del valor de la altura alcanzada por el líquido en el capilar.

REFERENCIAS

- ADAMSON A. W., "Physical Chemistry of Surfaces", Interscience, 2a Ed. (1967)
 BECHER P., Emulsions - Theory and Practice, R. Krieger, Reimpresión (1977)
 BIKERMAN J. J., "Physical Surfaces", Academic Press, 2a Ed. (1970)

Título: Tensión Interfacial
Autor: Raquel E. Antón de Salager
Referencia: Cuaderno FIRP N° 203B
Fecha (marzo 2005)
Editado y publicado por: Laboratorio FIRP Escuela de INGENIERIA QUIMICA, UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA

Derechos reservados

Condiciones de Reproducción

Los cuadernos FIRP están destinados a docentes y estudiantes. Pueden descargarse y reproducirse solo para uso individual.

Su venta o su reproducción como material de apoyo de cursos con pago de matrícula requiere una autorización escrita del editor (firp@ula.ve)

Laboratorio FIRP, telef: (0274) 2402954 Fax: (0274) 2402947

e-mail : firp@ula.ve

Escuela de INGENIERIA QUIMICA,
UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA

<http://www.firp.ula.ve>