



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO** MAY 2018

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**UNIDAD DE INVESTIGACIÓN DE LA FACULTAD DE  
INGENIERÍA QUÍMICA**



|                                      |                                 |
|--------------------------------------|---------------------------------|
| R<br>E<br>C<br>I<br>B<br>I<br>D<br>O | UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO |
|                                      | VICE RECTORADO DE INVESTIGACIÓN |
|                                      | 15 MAY 2018                     |
|                                      | HORA: 15:00                     |
|                                      | FIRMA: [Signature]              |



**INFORME FINAL DEL TEXTO**

**“TEXTO: FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES”**

**AUTOR: GUMERCINDO HUAMANÍ TAIFE**

**(PERIODO DE EJECUCIÓN: Del 01 de diciembre del 2015 al 30 de noviembre del 2017)**

**(RESOLUCIÓN RECTORAL 896-2015-R)**

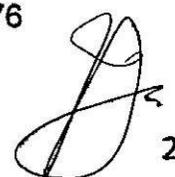
**Callao, 2018**

## ÍNDICE GENERAL

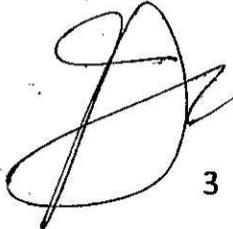
|  | Pág. |
|--|------|
| <b>I INDICE</b> .....  | 1    |
| Índice de Figuras .....  | 4    |
| Índice de Tablas .....   | 6    |
| <b>II. INTRODUCCIÓN</b> .....  | 7    |
| <b>III. CUERPO DEL TEXTO</b> .....   | 8    |
| <b>Capítulos</b>   |      |
| <b>CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN</b> .....   | 9    |
| 1.1 Superficie, Interfaz e Interfaces .....                                      | 9    |
| 1.2 Importancia de las Interfases .....  | 9    |
| <b>CAPÍTULO II INTERFASE LÍQUIDO – GAS</b> .....                                 | 12   |
| 2.1 Tensión Superficial .....  | 12   |
| 2.2 Energía Libre Interfasial .....  | 14   |
| 2.3 Variación de la Tensión Superficial con la<br>Temperatura y la Presión ..... | 18   |
| 2.4 Ecuación de Young – Laplace .....  | 20   |
| 2.5 Capilaridad .....  | 22   |
| 2.6 Ecuación de Kevin .....  | 26   |
| 2.7 Tensión Superficial de Soluciones .....                                      | 29   |
| 2.8 Agentes Tensoactivos .....   | 29   |
| 2.8.1 Clasificación .....  | 30   |
| 2.9 Determinación de Tensión Superficial .....                                   | 31   |
| 2.9.1 Método de la Presión de la Burbuja Máxima .....                            | 31   |
| 2.9.2 Método del Peso de la Gota .....   | 32   |
| 2.9.3 Método del Anillo de Du Nouy .....   | 34   |
| <b>CAPÍTULO III INTERFASE LIQUIDO – LIQUIDO</b> .....                            | 38   |
| 3.1 Tensión Interfacial entre Dos Líquidos .....                                 | 38   |



|   |   |           |
|---|---|-----------|
| 3.2   | Adhesión y Cohesión.....                                  | 38        |
| 3.3   | Ecuación de Adsorción de Gibbs.....                       | 40        |
| <b>CAPÍTULO IV PELÍCULAS SUPERFICIALES INSOLUBLES..</b> |   | <b>44</b> |
| 4.1   | Películas Superficiales Insolubles.....                   | 44        |
| 4.2   | Estado Físico de las Capas Monomoleculares.....           | 47        |
| 4.3   | Adsorción de Sólidos.....                                 | 50        |
| 4.4   | Adsorción de Gases.....                                   | 50        |
| <b>CAPÍTULO V INTERFASE LÍQUIDO – SÓLIDO.....</b>       |   | <b>55</b> |
| 5.1   | Superficies Sólidas.....                                  | 55        |
| 5.2   | Medidas Experimentales de Energía de Superficie.....      | 55        |
| 5.3   | Energía Interna, Energía Libre y Calor de Emersión.....   | 56        |
| 5.4   | Trabajo de Adhesión entre Sólidos y Líquidos.....         | 57        |
| 5.5   | Medición del Ángulo de Contacto.....                      | 60        |
| 5.6   | Ángulo de Contacto entre dos Líquidos Invisibles.....     | 61        |
| 5.7   | Nucleación.....   | 62        |
| 5.8   | Adsorción en la Inerfase Sólido – Líquido.....            | 62        |
| 5.9   | Isoterma de Adsorción en la Interfase Sólido – Fluido ... | 65        |
| <b>CAPÍTULO VI INTERFASE SÓLIDO – GAS.....</b>          |   | <b>66</b> |
| 6.1   | Adsorción en la Interfase Sólido – Gas.....               | 66        |
| 6.2   | Adsorción Física y Adsorción Química.....                 | 66        |
| 6.2.1   | Adsorción Física.....                                     | 66        |
| 6.2.2   | Adsorción Química.....                                    | 67        |
| 6.3   | Enfoque de Boer.....                                      | 67        |
| 6.4   | Isoterma de Adsorción.....                                | 68        |
| 6.5   | Clasificación de Brunauer.....                            | 68        |
| 6.6   | Isotermas de Langmuir.....                                | 70        |
| 6.7   | Determinación de la Zona de Superficies Sólidas.....      | 74        |
| 6.8   | Isoterma BET.....   | 76        |



|      |  |           |
|------|--|-----------|
| 6.9  | Condensación Capilar .....                         | 82        |
| 6.10 | Istérisis de Adsorción.....                        | 83        |
| 6.11 | Métodos Experimentales .....                       | 83        |
|      | <b>CAPÍTULO VII INTERFASE SÓLIDO – SÓLIDO.....</b> | <b>85</b> |
| 7.1  | Interacción entre Dos Superficies Spolidas.....    | 85        |
| 7.2  | La Experiencia de Holm y Kirchstein .....          | 86        |
| 7.3  | Ley de Amontons.....                               | 87        |
| IV.  | <b>REFERENCIALES .....</b>                         | <b>89</b> |
| V.   | <b>APÉNDICE.....</b>                               | <b>92</b> |
| VI.  | <b>ANEXOS .....</b>                                | <b>94</b> |



3

## INDICE DE FIGURAS

|               |   | Pág. |
|---------------|---|------|
| FIGURA N° 2.1 | TENSIÓN SUPERFICIAL EN LÍQUIDOS .....   | 12   |
| FIGURA N° 2.2 | ENERGÍA LIBRE INTERFASIAL EN SUPERFICIES<br>PLANAS.....   | 15   |
| FIGURA N° 2.3 | DIAGRAMA DE FASES (a).....  | 23   |
| FIGURA N° 2.4 | DIAGRAMA DE FASES (b).....  | 24   |
| FIGURA N° 2.5 | MOLÉCULAS ANFIFÍLICAS – FOSFOLÍPIDOS.....   | 30   |
| FIGURA N° 2.6 | MÉTODO DE LA PRESIÓN DE LA BURBUJA MÁXIMA.....  | 31   |
| FIGURA N° 2.7 | DETERMINACIÓN DE TENSIÓN SUPERFICIAL<br>MÉTODO DE LA GOTA.....  | 33   |
| FIGURA N° 2.8 | TENSIÓMETRO DE DU NOUY .....  | 35   |
| FIGURA N° 2.9 | ETAPAS EN LA DETERMINACIÓN DE LA TENSIÓN<br>SUPERFICIAL Y DIAGRAMA DE FUERZA VS TIEMPO .....              | 37   |
| FIGURA N° 3.1 | ILUSTRACIÓN PARA LAS FUERZAS DE COHESION<br>ADHESIÓN .....  | 39   |
| FIGURA N° 4.1 | ESQUEMA DE LA BALANZA DE LANGMUIR .....   | 45   |
| FIGURA N° 4.2 | CURVAS DE FUERZAS DE PRESIONES SUPERFICIALES<br>POR MOLÉCULAS EN PELÍCULAS MONOMOLECULARES ....           | 47   |
| FIGURA N° 5.1 | REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE UNA GOTA DE<br>LÍQUIDO SOBRE UN SÓLIDO.....                                 | 58   |
| FIGURA N° 5.2 | ESQUEMA DE MOJABILIDAD DE UNA GOTA DE LÍQUIDO<br>(a) NO MOJADO SUPERFICIAL<br>(b) MOJADO SUPERFICIAL..... | 58   |
| FIGURA N° 5.3 | ÁNGULOS DE CONTACTO .....   | 59   |
| FIGURA N° 5.4 | GRÁFICO PARA LA MEDICIÓN DE ÁNGULOS DE<br>CONTACTO.....   | 60   |
| FIGURA N° 5.5 | ESQUEMA DE INTERFASE.....   | 63   |
| FIGURA N° 6.1 | ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE GASES .....  | 69   |
| FIGURA N° 6.2 | ESQUEMA REPRESENTATIVO DE CAPAS DE<br>ADSORCIÓN .....   | 77   |
| FIGURA N° 7.1 | REPRESENTACIÓN DE LA ADHESIÓN EN<br>SÓLIDO – SÓLIDO.....  | 85   |

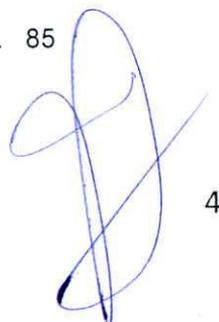
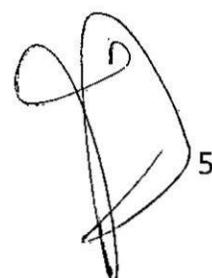
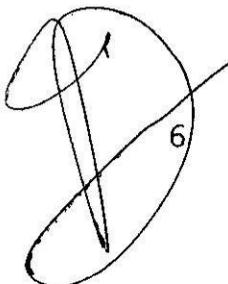


FIGURA N° 7.2 SUPERFICIES SUPERPUESTAS VISTAS AL MICROSCOPIO ..... 86

A handwritten mark or signature in the bottom right corner of the page, consisting of several overlapping loops and lines, with the number '5' written at the end.

## INDICE TABLAS

|  | Pág. |
|--|------|
| TABLA N° 2.1 VALORES DE LA TENSIÓN SPERFICIAL PARA<br>ALGUNOS LÍQUIDOS A 20° C ..... | 16   |



## II. INTRODUCCIÓN

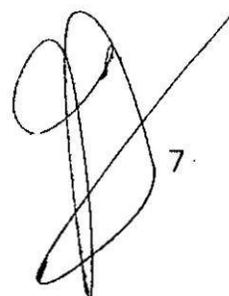
En el ejercicio de la docencia universitaria, encontramos que por parte de los estudiantes **existe dificultad de comprensión y aplicación de conceptos fisicoquímicos en fenómenos de superficie.**

Una de las causas es que son **temas nuevos** en su formación académica y que no se cuenta con un **texto que los enfoque de manera didáctica, sencilla, y práctica la teoría** específica, **con la resolución de problemas**, que puedan guiarlos para enfocar y resolver los mismos, con rapidez y éxito. La mayor parte de los textos de fisicoquímica le dedican poco espacio y de manera abstracta con cierta complejidad matemática propiciando un escepticismo del alumno hacia el tema, presentando ejemplos que no contemplan detalles ni **criterios de cálculo.**

En este contexto se desarrollara un texto de **“Fisicoquímica de superficies”** en donde **se relacione una teoría concisa con su correspondiente habilidad de resolución de problemas**, que sea elaborado en forma secuencial y sistemática; en el cual se muestren detalles de resolución, sin caer en minucias que cargan innecesariamente la resolución de los mismos. Esto permitirá:

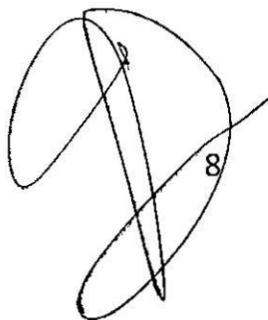
Familiarizar al estudiante con los conceptos y ecuaciones fisicoquímicas de superficie, incentivando al alumno emplear el método científico de la experimentación, ejerciendo raciocinio y espíritu crítico.

Servir de material de estudio en la formación profesional del Ingeniero Químico.

A handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and a long horizontal stroke extending to the right. The number '7' is written at the end of the signature.

III. CUERPO DEL TEXTO

**“FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES”**



## CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

### 1.1 Superficie, Interfaz e Interfaces

En el curso de Fisicoquímica conceptualizamos los términos, variables extensivas e intensivas en función de la dependencia o no de la masa, pero también tenemos propiedades que además dependen de la superficie del sistema, como el caso de la **tensión superficial**( $\gamma$ ) y el **coeficiente de adsorción de luz** ( $\kappa$ ) entre otros.

De hecho, el tamaño de la superficie de contacto entre sustancias reaccionantes es un factor determinante en la eficiencia de una reacción entre ellos.

La **fase de un sistema**, macroscópicamente se encuentra limitado por la fase del sistema adyacente, existiendo entre ellos una frontera o superficie bidimensional que los separa a la cual llamamos **interfaz**; peromicroscópicamente, existe una región tridimensional en donde se produce una transición continua de las propiedades de una fase a las propiedades de la otra fase, a ésta se llama **región, espacio o interfase**.

Sea un sistema formado por dos líquidos de volúmenes independientes ( $V_1$  y  $V_2$ ) parcialmente miscible una con otra, al juntarse una con otra, entre ellas se formará un espacio o interface ( $V_{12}$ ) que es necesario considerarlo.

### 1.2 Importancia de las Interfases

Para un determinado sistema, los fenómenos que se observan en la superficie van adquiriendo cada vez mayor importancia a medida que aumenta la relación que se puede dar entre la extensión de la superficie

y la cantidad de materia que ella encierra. Por ejemplo, tengamos dos sistemas ( $S_1$  y  $S_2$ ) conteniendo cada una un litro de agua líquida. El **sistema 1** en forma de una esfera de 0,062 m de radio, y el segundo sistema, formado por gotas de  $100 \text{ \AA}$  de radio. Determinemos la relación entre las superficies de los dos sistemas. Tendremos, en el **sistema 1**, la relación entre el área "superficial" respecto al volumen, será:

$$\frac{A}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{0,062} = 48,4 \text{ m}^{-1}$$

En el **sistema 2**, el volumen de cada gota será:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi(100 \times 10^{-10})^3 \text{ m}^3$$

Número de gotas:

$$n = \frac{1 \text{ L}}{\frac{4}{3}\pi 10^{-24} \text{ m}^3} = \frac{1 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{\frac{4}{3}\pi 10^{-24} \text{ m}^3} = \frac{3 \times 10^{21}}{4\pi}$$

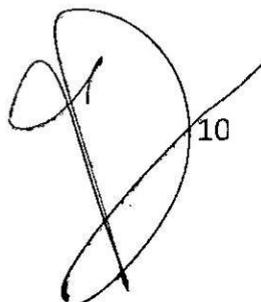
Superficie total:

$$A = n(4\pi r^2) = \frac{3 \times 10^{21}}{4\pi} (4\pi)(100 \times 10^{-10})^2 \text{ m}^2 = 3 \times 10^5 \text{ m}^2$$

Dando una relación:

$$\frac{A}{V} = \frac{3 \times 10^5}{1^3} = \frac{3 \times 10^5}{0,1^3} = 3 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$$

Finalmente, la relación entre las superficies será:



$$\frac{(3 \times 10^8)_2}{(48,4)_1} = 6\,237\,006$$

Es decir más de seis millones de veces.

He aquí la importancia del tamaño de la superficie.

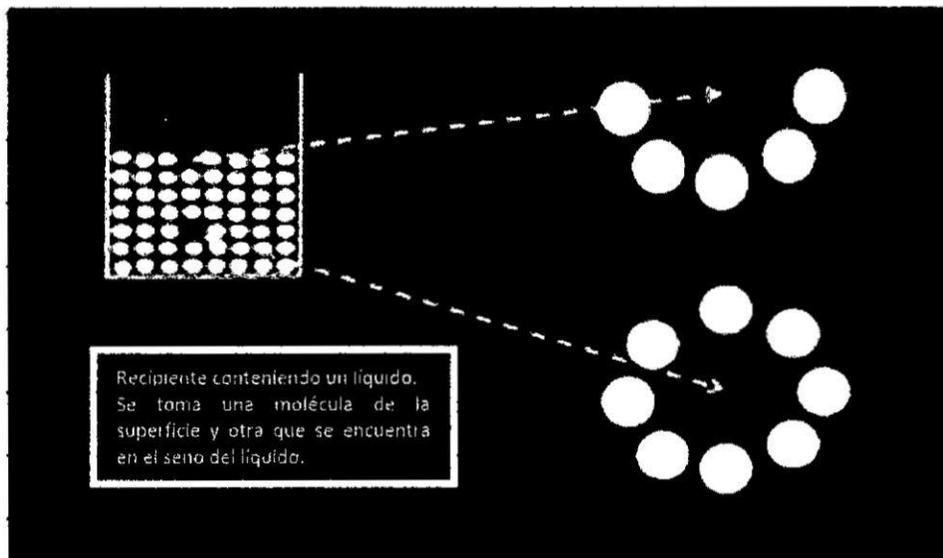
Las aplicaciones de la Química de Superficies cobran importancia en los procesos de adsorción, catálisis heterogénea, detergencia, flotación, etc.

## CAPÍTULO II INTERFASE LÍQUIDO - GAS

### 2.1 Tensión Superficial

Es un fenómeno que se produce en la superficie de líquidos. Consideremos un recipiente conteniendo un determinado líquido, y en ella observemos: una molécula al interior del líquido; y otra en la superficie.

FIGURA N° 2.1  
TENSIÓN SUPERFICIAL EN LÍQUIDOS



Fuente: Principios de Fisicoquímica / Ira N. Levine; 6ª ed. México, D.F.: McGraw Hill, Education, 2015

Veamos una molécula que se encuentra en el seno de un líquido. Ésta se encuentra totalmente rodeada de otras moléculas e interacciona con todas las moléculas de su alrededor de tal manera que el efecto resultante es cero.

Ahora, observemos otra molécula, que se encuentre en la superficie del líquido, vemos que se produce interacciones entre esta molécula con las otras moléculas que se encuentran en el interior del líquido;

resultando una acción final de **atracción neta hacia el centro del líquido**.

**Consecuencia:** Las **moléculas superficiales** se encuentran **tensionadas**, dando la impresión de estar cubiertas por una membrana invisible con tendencia hacia el interior del líquido y para disipar esta tensión **tienden** a formar un área lo más pequeña posible: **esfera**.

En general la tensión superficial se mide, por la **energía contenida en la superficie de un líquido**, energía que es consecuencia de la distribución asimétrica de las fuerzas de cohesión en la misma:

$$\gamma = \frac{\text{energía}}{\text{área}} \quad (2.1)$$

$$\gamma = \frac{J}{m^2} = \frac{N \cdot m}{m^2}$$

$$\gamma = N \cdot m^{-1} \quad \text{en sistema S . I}$$

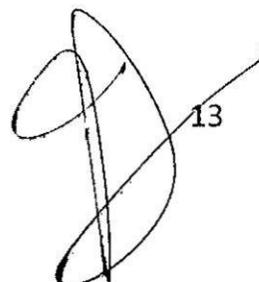
$$\gamma = \text{dina} \cdot \text{cm}^{-1} \quad \text{en sistema c.g.s.}$$

Luego, también:

$$\gamma = \frac{\text{fuerza}}{\text{longitud}} \quad (2.2)$$

Donde las unidades serán:

$$1 \frac{N}{m} = 10^3 \frac{\text{dinas}}{\text{cm}}$$



Es decir, la tensión superficial ( $\gamma$ ) de un líquido también se define como la **fuerza** (dinas) por centímetro de borde de la película que se **opone a la deformación** de la superficie.

## 2.2 Energía Libre Interfasial

Experimentalmente comprobamos que para aumentar la superficie de una lámina delgada, hay que efectuar un **trabajo superficial** ( $dW^*$ ) sobre el mismo:

$$dW^* = \gamma dA_s \quad (2.3)$$

Donde:

$\gamma$  = Tensión superficial interfacial, siempre positivo e independiente del área.

$dA_s$  = diferencial de área

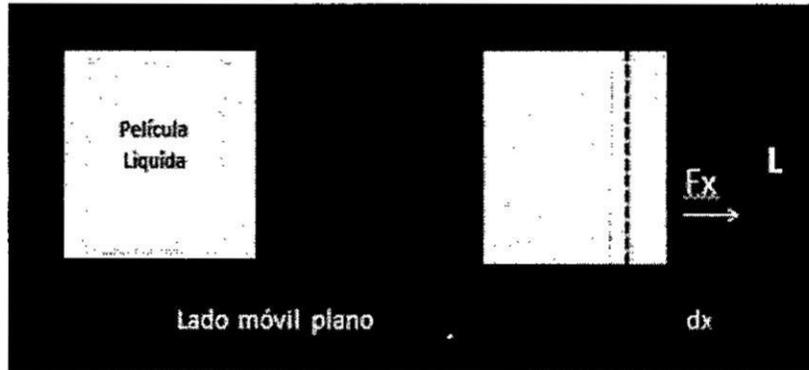
Si el sistema está formado por dos fases, una líquida y otra gaseosa.

Entonces:

$$\gamma = \textit{Tensión Superficial}. \quad (2.4)$$

Además, si consideramos que el sistema se encuentra formado por un solo componente líquido, tendremos **líquido puro** en presencia de su **vapor**.

FIGURA N° 2.2  
ENERGIA LIBRE INTERFACIAL EN SUPERFICIES PLANAS



Fuente: BALL, D. (2004). *Fisicoquímica Ciencias e Ingenierías*. México: CengageLearning, Editores.

La ecuación de equilibrio vendrá dada por la ecuación:

$$dG \leq dW^* \quad (2.5)$$

$$\Delta G \leq \Delta W^*$$

Para un proceso reversible:

$$\Delta G = W^*$$

$$dG = \gamma d_s \quad (T \text{ y } P = \text{const})$$

En el gráfico anterior, por efecto de la tensión superficial del líquido el lado móvil se desplazará hacia la izquierda, para neutralizar tal efecto, se debe ejercer una fuerza  $F_x$  en sentido contrario. Bien, si la fuerza  $F_x$  fuese ligeramente superior, entonces se moverá ligeramente hacia la derecha ( $dx$ ) produciendo un trabajo  $W = F_x dx$  esta ecuación junto con la ecuación 2.3, tendremos:

$$dW^* = \gamma dA_s = F_x dx \quad (2.6)$$

$$\gamma = F_x \frac{dx}{dA_s} \quad (2.7)$$

$$\gamma = \frac{F_x}{l} \quad (2.8)$$

Ecuación que indica que la tensión superficial ( $\gamma$ ) representa la fuerza por unidad de longitud del alambre móvil.

De esta manera, la tensión interfacial o entre dos fases, cuantifica la variación de energía que existe entre la región superficial, frente al resto del sistema. Si las sustancias adyacentes a la Interfase presentan poca afinidad entre sí, entonces el valor de la tensión superficial será mayor. Téngase presente que el valor de esta tensión interfacial está en función de la temperatura y la composición química de las sustancias, pero no del área.

**TABLA N° 2.1**  
**VALORES DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL PARA ALGUNOS LÍQUIDOS A 20°C**

| Líquido          | Tensión superficial (mN/m) | Líquido                 | Tensión superficial (mN/m) |
|------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|
| Agua             | 72,75                      | Acetona                 | 23,70                      |
| Alcohol etílico  | 22,75                      | Benceno                 | 28,86                      |
| Alcohol metílico | 22,61                      | Tetracloruro de carbono | 26,95                      |
| Glicerol         | 63,4                       | Acetato de etilo        | 23,90                      |
| Aceite de coco   | 33,4                       | Mercurio                | 435,5                      |
| Leche            | 42,3 – 52,1                | Cloroformo              | 27,14                      |

Fuente: BALL, D. (2004). *Fisicoquímica Ciencias e Ingenierías*. México: Cengage Learning, Editores

La ecuación que relaciona la tensión interfacial con la temperatura es la ecuación empírica de Katayama o de Guggenheim:

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \quad (2.9)$$

Donde  $\gamma_0$  es un parámetro característico para cada líquido y la  $T_c$  es la temperatura crítica y en compuestos orgánicos generalmente  $n = 11/9$ .

**Problema:** Calcule la tensión superficial del tetracloruro de carbono a  $40^\circ\text{C}$ , para lo cual se sabe de tablas su temperatura crítica es  $556,4^\circ\text{C}$  y su tensión superficial a  $0^\circ\text{C}$  es  $1,38 \text{ cp}$ .

**Solución:** El problema trata de cálculo de tensión superficial a temperatura diferente de  $25^\circ\text{C}$ ; se aplicará la ecuación de Katayama.

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n$$

Con los datos a  $0^\circ\text{C}$  se tiene:

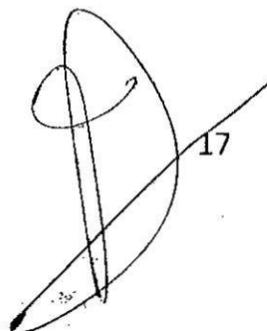
$$1,38 \text{ cp} = \gamma_0 \left(1 - \frac{273,15 \text{ K}}{556,4 + 273,15}\right)^{11/9}$$

$$\gamma_0 = 2.248 \text{ cp}$$

Calculado  $\gamma_0$ , calcularemos la tensión a la temperatura solicitada:

$$\gamma = 2.248 \text{ cp} \left(1 - \frac{313,15 \text{ K}}{556,4 + 273,15}\right)^{11/9}$$

$$\gamma = 1.259 \text{ cp}$$



17

### 2.3 Variación de la Tensión Superficial con la Temperatura y la Presión

Experimentalmente sabemos que la tensión superficial de un líquido **disminuye** cuando se **incrementa** la temperatura, esto se explica porque a mayor temperatura aumenta la agitación molecular, lo cual implica que las fuerzas de cohesión intermolecular disminuyan; macroscópicamente el observador no puede apreciar una interfase definida. Lo señalado anteriormente se puede expresar matemáticamente como una relación inversa entre la tensión superficial y la temperatura:

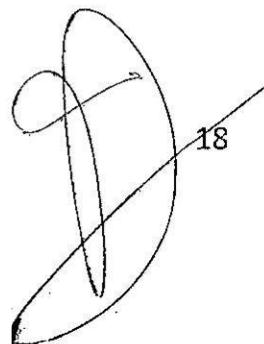
$$\gamma \propto \frac{1}{T}$$

Esto, fue estudiado por Eötvös (físico Húngaro) quien considero las siguientes particularidades:

1. Debe ser un líquido puro.
2. Conocer la densidad la masa molar y la temperatura crítica del líquido que deseamos analizar.
3. La tensión superficial es una función lineal de la temperatura, en la mayoría de los casos.
4. La dependencia de la tensión superficial en función de la temperatura puede ser graficada de forma tal que toda la información de dichas gráficas puede ser reducida a una sola y única curva maestra. Para realizar ello ha de conocerse entonces la masa molar, la densidad o el volumen molar de cada líquido ha de conocer.

La ecuación de Eötvös es la siguiente:

$$\gamma \bar{V}_3^2 = k(T_c - T) \quad (2.10)$$



Donde:

$\bar{V}$  = es el volumen molar

$T_c$  = temperatura crítica

$\gamma$  = tensión superficial

$k$  = constante válida para líquidos con valor de  $2,7 \times 10^{-7} / (\text{K} \cdot \text{mol}^{-2/3})$ .

Ramay y Schields precisan aún más la ecuación de Eötvös considerando que la línea de tendencia de la tensión superficial con respecto a la temperatura cruza 6 K por debajo del punto crítico, en cuyo caso solo es necesario restar 6 K a la temperatura crítica para obtener una expresión como la siguiente.

$$\gamma V^{\frac{2}{3}} = k[(T_c - 6) - T] \quad (2.11)$$

Además, si consideramos la definición del volumen molar

$$\bar{V} = \frac{\bar{M}}{\rho} \quad (2.12)$$

Donde:

$\bar{V}$  = volumen molar  $\left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}\right)$

$\bar{M}$  = masa molecular medio  $\left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)$

$\rho$  = densidad  $\left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)$

$N_a$  = número de Avogadro

Tendremos:

$$\gamma = k' \left(\frac{N_A}{V}\right)^{\frac{2}{3}} [(T_c - 6) - T] \quad (2.13)$$

John Lennard-Jones y Cornes han mostrado valiéndose del uso de mecánica estadística que el valor de  $k'$  muy cercano o casi igual a la Constante de Boltzmann.

De otro lado, conocemos la ecuación de Katayama o de Guggenheim que es  $\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n$

La cual también describe la relación entre la tensión superficial y la temperatura. Esta última relación fue propuesta con anterioridad por Van der Waals, con la diferencia de expresar  $\gamma_0$  en términos de la presión y temperatura crítica de líquido que se estudia y agrega una constante "universal" para todo los líquidos, pero que ha sido demostrado experimental, que varía en cierto grado de un líquido a otro.

$$\gamma = K_2 P^{\frac{2}{3}} T^{\frac{1}{3}} \left[1 - \frac{T}{T_c}\right]^n \quad (2.14)$$

donde  $K_2$  es la constante universal mencionada.

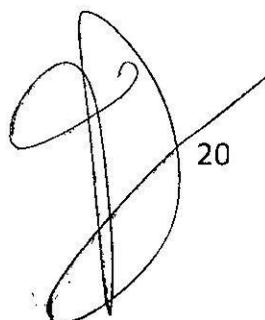
## 2.4 Ecuación de Young-Laplace

Esta ecuación es aplicable para superficies esféricas

Para su deducción consideremos una gota de líquido. Si en ella despreciamos el campo gravitatorio, entonces la geometría de la gota será esférica en razón de ser la menor área superficial para el líquido y el máximo de moléculas rodeando a una molécula vecina. Partiendo de esta geometría, supongamos que la gota se distorsiona aumentando su superficie, pero conservando el valor de su volumen constante.

La energía asociada al incremento de superficie ( $dS$ ) será:

$$dA = \gamma dS \quad (2.15)$$



Donde:

$dA$  = diferencia de energía de Helmholtz

$\gamma$  = tensión superficial

$dS$  = diferencial de superficie

Por ser un proceso a T y V constante y espontáneo, entonces el  $dA < 0$ , lo cual implica que el volumen tenderá a minimizar su área superficial, luego existirá una fuerza radial hacia dentro del sistema. Si el radio de la gota se incrementará de  $r$  a  $(r+dr)$ , entonces el área superficial se incrementará:

$$\begin{aligned}dS &= 4\pi(r + dr)^2 - 4\pi r^2 = (r^2 + 2rdr + (dr)^2) - 4\pi r^2 \\dS &= 8\pi r dr \quad dS = 8\pi r dr\end{aligned}\tag{2.16}$$

Luego:

$$dA = \gamma dS = 8\pi\gamma r dr\tag{2.17}$$

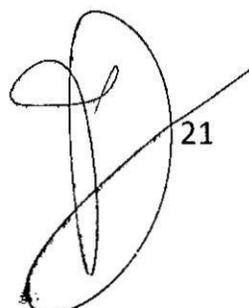
La fuerza normal al área superficial será:

$$F = \frac{dA}{dr} = 8\pi\gamma r\tag{2.18}$$

Esta fuerza perpendicular a la superficie de la gota es la que genera una presión. Ahora bien considerando nuestra figura geométrica, la esfera de líquido, veremos que existen **fuerzas** internas (presión en el líquido) y externas (presión externa y la que proviene de la tensión superficial) en equilibrio, son:

$$4\pi r^2 P_{interna} = 4\pi r^2 P_{externa} + 8\pi\gamma r\tag{2.19}$$

De donde:



$$P_{interna} = P_{externa} + \frac{2\gamma}{r} \quad \text{Ec. Young - La Place} \quad (2.20)$$

**Problema:** Se tiene un recipiente conteniendo agua a 30°C, en cuyo interior se encuentra una burbuja, de radio 0,030 cm considerando que la presión del medio es la normal, determine la presión en el interior de la burbuja.

**Solución:** Considerando la ecuación de Young-La Place, tendremos:

$$\begin{aligned} P_{int} - P_{ext} &= 2 \left( \frac{71,8 \text{ dinas}}{0,030 \text{ cm}} \right) = 4786,67 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3} \\ &= 4786,67 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3} \times \left( \frac{82,06 \text{ cm}^3 \text{ atm}}{8,314 \times 10^7 \text{ erg}} \right) = 0,0047 \text{ atm} \times \left( \frac{760 \text{ mmHg}}{\text{atm}} \right) \\ &= 3,57 \text{ mmHg} \end{aligned}$$

## 2.5 Capilaridad

Si se tiene un **líquido puro dentro de un tubo capilar**, la forma de la interfase líquido-vapor (cóncava o convexa) depende de las magnitudes relativas de las **fuerzas de adhesión** entre el líquido y las paredes del capilar y las **fuerzas de cohesión** dentro del líquido producen. Se produce uno de los dos fenómenos siguientes:

**Primero:** Si las fuerzas **adhesivas** (entre líquido y paredes del capilar) superan a las fuerzas **cohesivas** (intermoleculares), entonces el ángulo  $\theta$  pertenece al intervalo (0°, 90°) luego, el líquido **moja** las paredes del recipiente y **SUBE**: caso del H<sub>2</sub>O.

Figura N°2.1. El líquido moja la pared interior del capilar: el líquido sube la pared del capilar

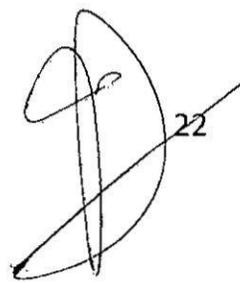
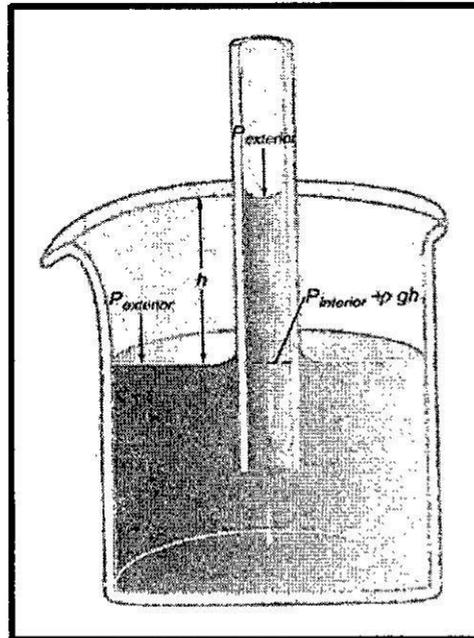


FIGURA N°2.3  
DIAGRAMA DE FASES (a)



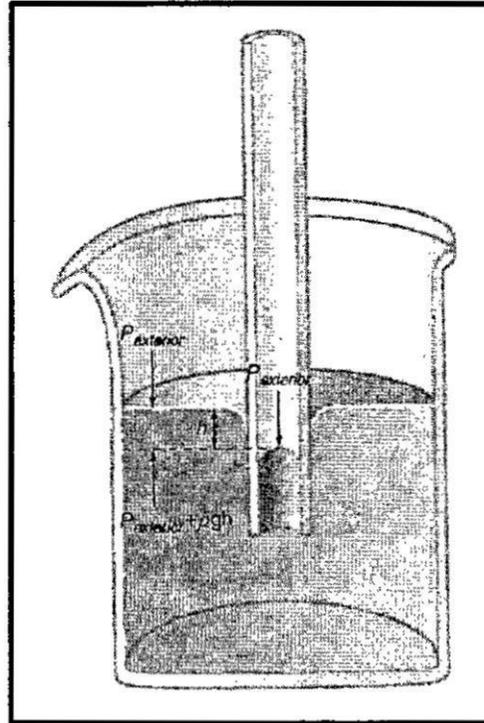
Fuente:

ENGEL, T. & REID, P. (2007). *Introducción a la Fisicoquímica: Termodinámica*. 1° Ed., México.

**Segundo:** Si las fuerzas **cohesivas** (intermoleculares) superan a las fuerzas **adhesivas** (entre líquido y paredes del capilar), entonces el ángulo  $\theta$  pertenece al intervalo  $(90^\circ, 180^\circ)$  luego, el líquido **no moja** las paredes del recipiente y **BAJA**: caso del Hg.

**Observación:** El líquido no moja la pared interior del capilar: el líquido desciende por la pared del capilar

FIGURA N° 2.4  
DIAGRAMA DE FASES (b)



Fuente:  
ENGEL, T. & REID, P. (2007). *Introducción a la Físicoquímica: Termodinámica*. 1° Ed., México.

En el caso de que el líquido moje totalmente las paredes, la longitud del borde del menisco es igual a  $2\pi r$  tendremos:

$$Fza\ hacia\ arriba = Peso\ de\ la\ columna\ líquida \quad (2.21)$$

Donde:

$$Fza\ hacia\ arriba = (2\pi r)\gamma$$

$$Peso\ de\ la\ columna\ líquida = (volumen) (densidad)$$

Luego, en el equilibrio:

$$(2\pi r)\gamma = (\pi r^2 h)(\rho)g \quad (2.22)$$

$$\gamma = \frac{1}{2} r \rho g h$$

$$\gamma = \frac{1}{2} r \Delta P \quad (2.23)$$

Ecuación aplicable cuando el ángulo de contacto es cero. Pero, si el líquido no humecta completamente las paredes del vidrio, entonces existe un ángulo  $\theta$  entre el menisco y la superficie lateral del vidrio contenedor, entonces, considerando esto, en la ecuación anterior tendremos:

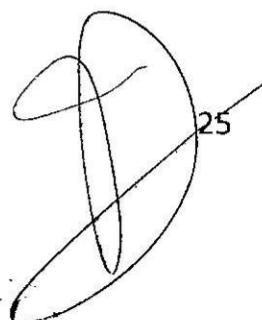
$$\gamma = \frac{r \rho g h}{2 \cos \theta} = \frac{\Delta P r}{2 \cos \theta} \quad (2.24)$$

**Problema:** Se tiene dos líquidos a la temperatura de 25°C, el primero presenta una tensión superficial mitad y una densidad doble que un segundo líquido. Considerando que el ascenso capilar en el primer líquido es de un cm. Utilizando el mismo capilar, determine el ascenso en el segundo líquido.

**Solución:** Sabemos que para el ascenso en capilares, se cumple:

$$\gamma = \frac{\rho g h r}{2} \Rightarrow \rho g h = \frac{2\gamma}{r}$$

Expresión quiere decir que  $h$  es proporcional a las variables  $(\gamma/r)$ . Luego si el segundo líquido presenta doble tensión superficial y mitad de la densidad que el primero, esta combinación dará cuatro veces la altura del ascenso capilar en el segundo líquido.



**Problema:** Un insecto de seis patas se posa sobre la superficie de un estanque de agua con cuatro de sus patas, Cada pata origina que se forme una depresión en la superficie de estanque y considerando que cada depresión se puede considerar a un hemisferio de radio  $0,5 \times 10^{-4}$  m y que  $\theta$  es  $0^\circ$ . Determine la fuerza total que ejercen las patas sobre el estanque.

**Solución:** Sabemos:

$$\gamma = \frac{r\rho gh}{2\cos\theta} = \frac{\Delta P r}{2\cos\theta} = \frac{\Delta P r}{2}$$

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} = \frac{2 \times 71,99 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}}{0,5 \times 10^{-4} \text{ m}} = 2,88 \times 10^3 \text{ Pa}$$

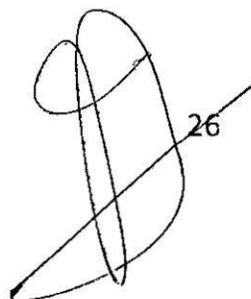
$$F = P A = P \times \pi r^2 = 2,88 \times 10^3 \text{ Pa} \times \pi (0,5 \times 10^{-4} \text{ m})^2$$

$$= F_t = 4 \times 2,26 \times 10^{-5} \text{ N} = 9,04 \times 10^{-5} \text{ N}$$

## 2.6 Ecuación de Kevin

Considerando un líquido (*fase  $\beta$* ) en equilibrio con su vapor (*fase  $\alpha$* ) con una **interfase plana** entre ellos. Si  $P_0 =$  **presión de vapor** del líquido, la presión en el interior de la **fase líquida es también  $P_0$**  ya que, al ser la interfase plana,  $r \rightarrow \infty$

$$P_\beta - P_\alpha = P_\beta - P_0 = \frac{2\gamma}{r} \quad (2.25)$$



Si por el contrario se tiene una **pequeña gota líquida** de radio:  $r$  en contacto con el vapor, la presión en el interior de la gota líquida es mayor que en la fase gaseosa, por la curvatura de la superficie. Consideremos ahora que la gota esférica en equilibrio con su vapor experimenta un cambio de presión a  $T = \text{constante}$ . El cambio puede ser consecuencia, del agregado de un gas inerte e insoluble en la fase líquida (*fase  $\beta$* ) o por variación de  $dG_m$  su volumen molar; pero cuando se restablece el equilibrio:  $\bar{G}_\alpha = \bar{G}_\beta$  cuando incrementa la energía:  $d\bar{G}_\alpha = d\bar{G}_\beta$  haciendo uso de  $\left[\frac{d\bar{G}}{dP}\right]_T = \bar{V}$

Tendremos:

$$\bar{V}_\alpha dP_\alpha = \bar{V}_\beta dP_\beta \quad (2.26)$$

Donde:

$\bar{V}_\alpha$  = volumen molar de la fase vapor, que se puede considerar ideal

$dP_\alpha$  = Aumento de presión como consecuencia del aumento de  $G$  del vapor

$$\Rightarrow dP_\beta - dP_\alpha = \frac{\bar{V}_\alpha dP_\alpha}{\bar{V}_\beta} - dP_\alpha$$

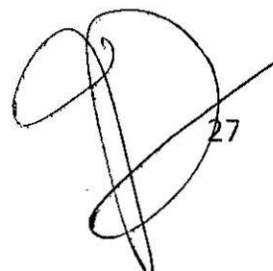
$$dP_\beta - dP_\alpha = \left[\frac{\bar{V}_\alpha - \bar{V}_\beta}{\bar{V}_\beta}\right] dP_\alpha \quad (2.27)$$

Al tratarse de una interfase esférica  $\Rightarrow$  por Young y Laplace

$$dP_\beta - dP_\alpha = d\left(\frac{2\gamma}{r}\right)$$

Remplazando en la ecuación anterior:

$$d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) = \left[\frac{\bar{V}_\alpha - \bar{V}_\beta}{\bar{V}_\beta}\right] dP_\alpha \quad (2.28)$$



Considerando que:

$\bar{V}_\beta$  es despreciable frente a  $\bar{V}_\alpha$

$$\bar{V}_\beta \ll \bar{V}_\alpha = \frac{RT}{P_\alpha}$$

Luego:

$$d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) = \frac{2\gamma}{r^2} dr = \frac{RTdP_\alpha}{P_\alpha\bar{V}_\beta} \quad (2.29)$$

O bien:

$$\int_{P_\alpha = P_0}^P \left(\frac{dP_\alpha}{P_\alpha}\right) = - \int_{r=\infty}^r \left(\frac{2r\bar{V}_\beta}{RT r^2}\right) dr \quad (2.30)$$

Considerando  $\bar{V}_\beta = \text{constante}$  e integrando:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{2r\bar{V}_\beta}{RT r} = \frac{2\gamma M}{RT r \rho} \quad (2.31)$$

$T, V_{m,\beta}$  constantes

Es la ecuación de **Kelvin**, donde:

$\bar{M}$  = Masa molecular

$\rho$  = Densidad del líquido

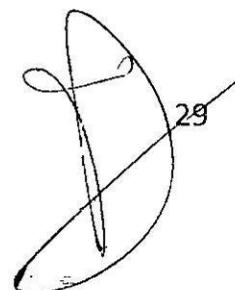
La ecuación anterior muestra como varía la **presión de vapor** de una gota de líquido en función del tamaño,  $T$ ,  $\bar{M}$  y del medio donde se encuentran dispersas las gotas.

## 2.7 Tensión Superficial de Soluciones

El valor de la tensión superficial que se produce en las sustancias puras es diferente al que se producen en soluciones. En efecto, las sales por ejemplo aumentan la tensión superficial del agua como consecuencia de la fuerte interacción dipolo (agua) – ion (sal) atrayendo a las moléculas superficiales hacia el interior del líquido, en consecuencia aumenta la tensión superficial. **De otro lado**, los alcoholes y los compuestos orgánicos que contengan grupos hidrófilos, como los (OH)<sup>-</sup> y (-COOH) inclusive los hidrofóbicos pero no polares como es el caso de las cadenas hidrocarbonadas ligeramente solubles, al hacer el efecto de repeler al agua, disminuyen el trabajo de llevar las moléculas hacia la superficie, en consecuencia se acumulan estas en la superficie, disminuyendo las fuerzas de cohesión entre las moléculas del agua, provocando un descenso en la tensión superficial.

## 2.8 Agentes Tensoactivos

En conformidad al punto anterior, se produce un descenso en la tensión superficial, cuando se produce un acumulamiento de moléculas en la superficie, es este el objetivo de los agentes tensoactivos, llamados simplemente tensoactivos, entonces éstas, son sustancias formadas por moléculas anfifílicas (llamadas también anfipáticas, por presentar un extremo hidrofílico y otro hidrófobo); presentan una doble afinidad, que se define desde el punto de vista fisicoquímico, como una dualidad polar-apolar. El **grupo polar** contiene heteroátomos como O, S, P ó N que se pueden encontrar en grupos como alcohol, ácido, sulfato, sulfonato, fosfato, amina, amida, etc. y de otra parte un **grupo apolar**

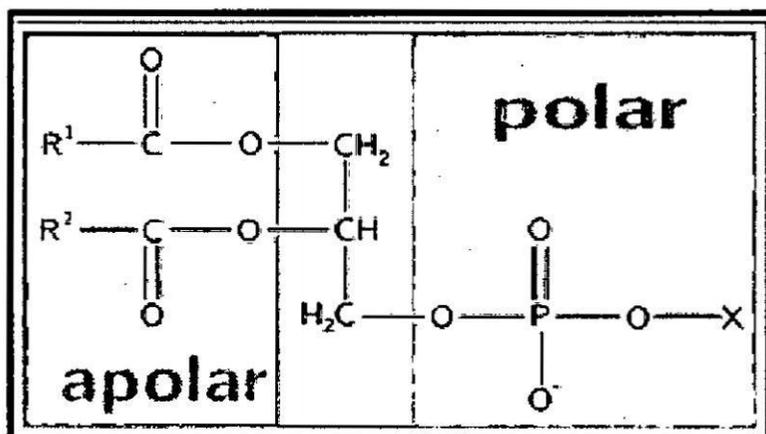


que por lo general es un grupo hidrocarbonado como un alquilo o alquil benceno, pudiendo contener átomos de halógeno u oxígeno.

La parte **polar** presenta afinidad por los solventes polares, como el agua, en esta razón se le llama hidrófilo o hidrofílica y al grupo **apolar** se le llama hidrófoba o hidrofóbica.

Un ejemplo es el anfífilododecil benceno sulfato de sodio presente en los shampoos:

FIGURA N° 2.5  
MOLÉCULAS ANFIFILICAS: FOSFOLÍPIDOS



Fuente: [https://es.wikipedia.org/wiki/Mol%C3%A9cula\\_anfif%C3%ADlica](https://es.wikipedia.org/wiki/Mol%C3%A9cula_anfif%C3%ADlica)

### 2.8.1 Clasificación

Su clasificación se fundamenta en la capacidad de disociación del tensoactivo en presencia de un electrolito, además de sus propiedades fisicoquímicas. Así se clasifican en tensoactivos: iónicos, no iónicos, anfóteros, y no hidrocarbonados.

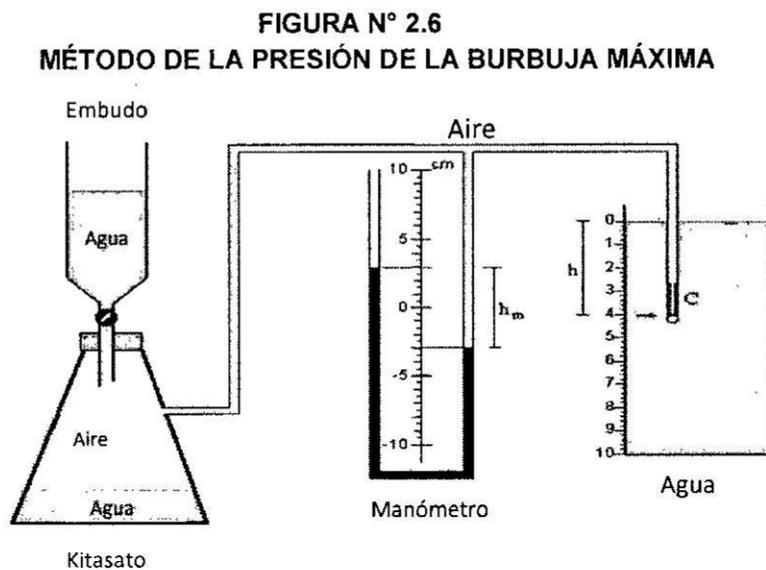
## 2.9 Determinación de la Tensión Superficial

En este punto nos referimos a la determinación experimental del valor de la tensión superficial.

### 2.9.1 Método de la Presión de la Burbuja Máxima

Se mide la tensión superficial ( $\gamma$ ) determinando la sobrepresión en el interior de una burbuja de aire formada en el seno de dicho líquido.

El siguiente esquema grafica la experiencia:



**FUENTE:**

[https://www.google.com.pe/search?q=IMAGENES+M%C3%A9todo+de+la+presi%C3%B3n+de+la+burbuja+m%C3%A1xima&rlz=1C1GGRV\\_enPE751PE751&tbn=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ved=0ahUKEwILkrDRxcjXAhUIKiYKHR7kDKMQsAQIlw&biw=1777&bih=882](https://www.google.com.pe/search?q=IMAGENES+M%C3%A9todo+de+la+presi%C3%B3n+de+la+burbuja+m%C3%A1xima&rlz=1C1GGRV_enPE751PE751&tbn=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ved=0ahUKEwILkrDRxcjXAhUIKiYKHR7kDKMQsAQIlw&biw=1777&bih=882)

Se arma el equipo mostrado en la figura 2.3. Se carga agua del embudo kitasato, a través de la llave de paso en forma lenta, el

cual desplaza el aire que se encuentra contenido en el matraz, a través de los capilares de paredes delgadas.

Determinaremos **la presión** en el **interior** y en el **exterior** de la burbuja que se forma en el **final del tubo capilar** como consecuencia de la sobrepresión.

$$\text{Presión exterior} = p_{ext} = p_0 + \rho gh$$

$$\text{Presión interior} = p_{int} = p_0 + \rho_m g h_m$$

Donde:

$$\rho = \text{densidad del líquido} \quad h = \text{altura}$$

$$p_0 = \text{presión atmosférica} \quad h_m = \text{altura máxima}$$

Además hemos visto en el punto (2.3) la ecuación de Young-La Place, la diferencia de presiones internas y externas en superficies esféricas:

$$p_{int} - p_{ext} = \frac{2\gamma}{R} \quad (2.32)$$

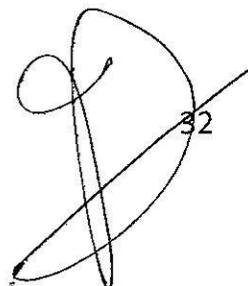
Donde R= radio del capilar= radio de la burbuja.

El factor dos (2) de la fórmula se debe a que la burbuja presenta sólo una cara a diferencia de una pompa de jabón que presenta dos caras.

### 2.9.2 Método del Peso de la Gota

Método sencillo que se basa en la formación de gotas en el terminal de un capilar que contiene un líquido.

Esta gota se desprende del capilar en el instante en que su peso igual a las fuerzas de tensión que la sostiene.



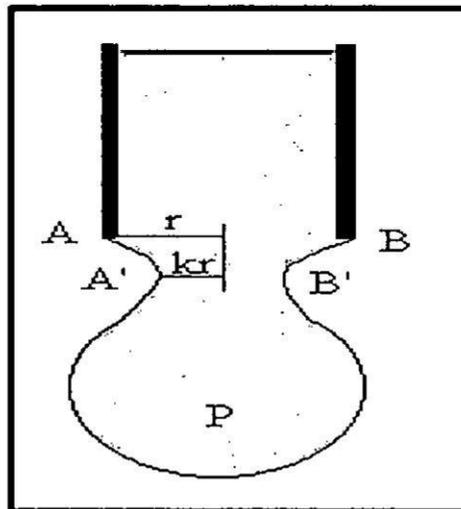
En la experiencia se ve que la gota no se rompe en el extremo exactamente en el extremo del capilar (AB) sino más abajo, en la línea A'B' que es de menor diámetro. Con respecto al líquido situado entre los niveles AB y A'B' no existe la seguridad que sea arrastrado por la gota en su caída.

Al respecto la fórmula a emplearse es:

$$P = 2\pi R\gamma f \quad \text{Ley de Tate} \quad (2.33)$$

Donde  $f$  = coeficiente de contracción que puede ser expresado como una función gráfica de  $R/V^{1/3}$  siendo  $V$  el volumen de la gota.

FIGURA N° 2.7  
DETERMINACIÓN DE TENSIÓN  
SUPERFICIAL METODO DE LA GOTA



FUENTE: [https://www.google.com.pe/search?q=magenes+de+determinaci%C3%B3n+de+tensi%C3%B3n+superficial+metodo+de+la+gota&rlz=1C1GGRV\\_enPE751PE751&tbn=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ved=0ahUKEwi5pcuQ38jXAhXD2yYKHWMJBMsQsAQIw&biw=1777&bih=882](https://www.google.com.pe/search?q=magenes+de+determinaci%C3%B3n+de+tensi%C3%B3n+superficial+metodo+de+la+gota&rlz=1C1GGRV_enPE751PE751&tbn=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ved=0ahUKEwi5pcuQ38jXAhXD2yYKHWMJBMsQsAQIw&biw=1777&bih=882)

La aplicación de esta fórmula se utiliza en mediciones relativas de la tensión superficial. El referencial es el agua cuyo valor de tensión se encuentra en tablas.

En la aplicación práctica, llenamos un cuentagotas con agua ( $\gamma_{H_2O}$ ) y pesamos ( $m_{H_2O}$ ) un número  $n$  de gotas. Enseguida llenamos el mismo cuentagotas con el líquido problema ( $\gamma'$ ) y pesamos ( $m'$ ) el mismo número  $n$  de gotas. Tate nos proporciona la siguiente relación:

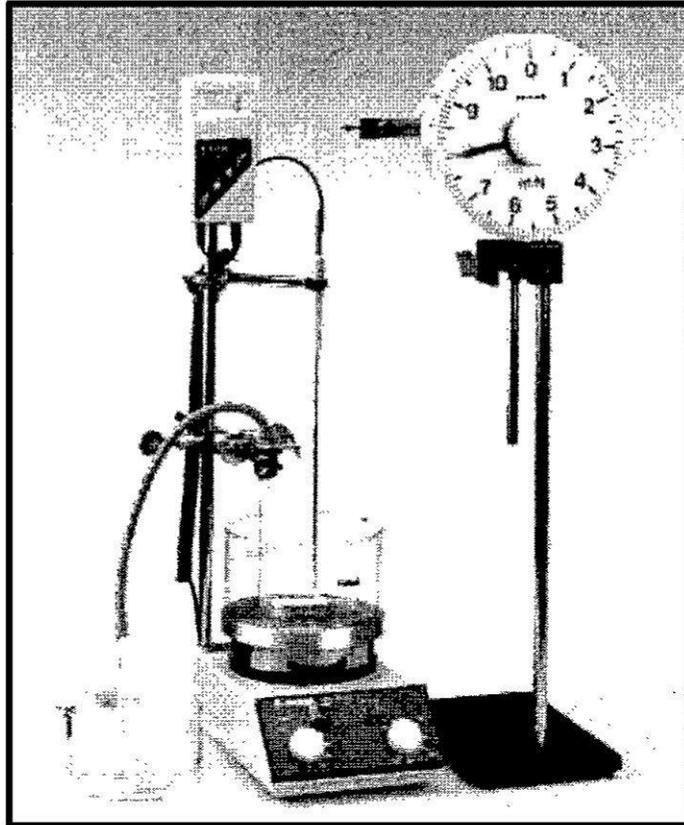
$$\frac{m}{m'} = \frac{\gamma}{\gamma'} \quad (2.34)$$

### 2.9.3 Método del Anillo de Du Nouy

Este método se desarrolla en los laboratorios de Fisicoquímica de la Facultad de Ingeniería Química de la Unac.

Este método permite determinar la tensión superficial de un líquido a través de la fuerza requerida para retirar un **anillo de platino – iridio** de la superficie del líquido.

FIGURA N°2.8  
TENSÍOMETRO DE DU NOUY



FUENTE:file:///C:/Users/gumer/Downloads/LEC04\_02%20(8).pdf

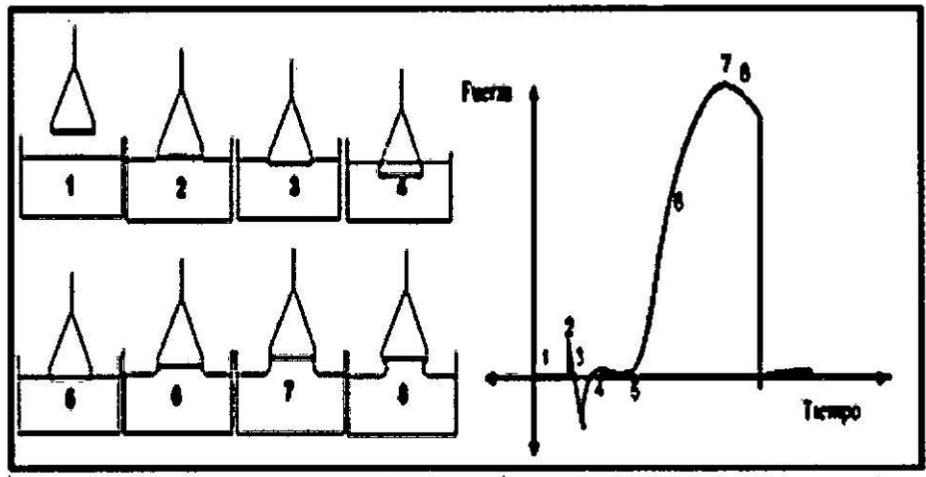
El tensiómetro de Du Nouy consta de un fino alambre de torsión de acero asegurado en una grampa fuerte para resistir la tensión del acero en un extremo y una cabeza de torsión en el otro, que permite un ajuste fino. La cabeza de torsión tiene una escala y un vernier que permite la lectura a 0.1 dina/cm y una estimación de 0.05 dinas/cm. La escala está graduada de cero a noventa. La posición cero de la balanza se alcanza cuando el brazo que lleva el anillo coincide con la línea horizontal grabada sobre un pequeño círculo de fondo blanco.

La plataforma que soporta el recipiente de líquido, se puede elevar o bajar utilizando una grampa sobre un eje vertical. El ajuste fino de la plataforma se logra a través de un tornillo micrométrico.

Para efectuar la determinación de tensión superficial con el tensiómetro de Du Noüy, el líquido a determinar se coloca en un recipiente limpio. El plato que sostiene al recipiente con el líquido es elevado hasta que el anillo se sumerja en el líquido y luego se baja para que el anillo quede en la superficie y el índice esté en posición cero. Este es el punto de partida de la determinación. Los pasos se esquematizan en la Fig. 3.

Se aumenta la torsión sobre el alambre rotando la perilla para llevar el vernier a un punto cercano pero por debajo del valor de la tensión superficial del líquido. Mientras se gira lentamente la perilla, el plato conteniendo al líquido se baja, manteniendo siempre la posición neutra del brazo de la balanza (coincidiendo con la línea del círculo blanco). Este procedimiento de doble movimiento es seguido hasta la ruptura de la película (despegue del anillo de la superficie del líquido). En la etapa 7 de la Fig. 3, la fuerza es máxima y el ángulo de contacto es cero.

FIGURA N° 2.9  
ETAPAS EN LA DETERMINACIÓN DE  
LA TENSIÓN SUPERFICIAL Y DIAGRAMA DE FUERZA VS TIEMPO



FUENTE: [http://www.aaiq.org.ar/SCongresos/docs/04\\_025/papers/08a/08a\\_1469\\_611.pdf](http://www.aaiq.org.ar/SCongresos/docs/04_025/papers/08a/08a_1469_611.pdf)

## CAPÍTULO III INTERFASE LÍQUIDO – LÍQUIDO

### 3.1 Tensión Interfacial entre Dos Líquidos

Al ponerse en contacto dos fases líquidas (sean  $\alpha$  y  $\beta$ ) que sean miscibles o parcialmente miscibles entre ellas se genera una interfase. Una molécula que se encuentre en esta interfase, tendrá un comportamiento diferente a que si se encuentra en el seno de la fase  $\alpha$  o  $\beta$ . En efecto, esta molécula sufrirá la atracción de ambas fases adyacentes, por esta razón, la molécula interfacial en la mayoría de los casos presenta una tensión cuyo valor se encuentra entre los valores de tensión de  $\alpha$  y  $\beta$ . Así por ejemplo tenemos que la tensión interfacial del sistema  $\text{H}_2\text{O}/\text{CCl}_4$  es  $45,1 \times 10^3 \text{ Nm}^{-1}$  que es un valor que se encuentra dentro del intervalo de  $72,75 \text{ Nm}^{-1}$  para el  $\text{H}_2\text{O}$  y de  $28,95 \text{ Nm}^{-1}$  para el  $\text{CCl}_4$ , esto a  $25^\circ\text{C}$ .

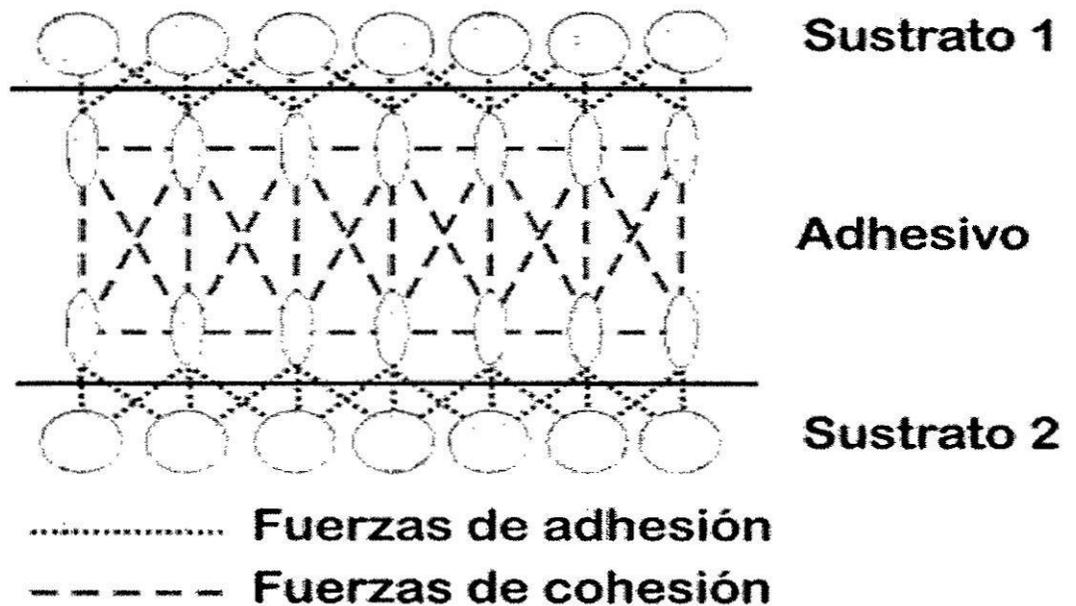
### 3.2 Adhesión y Cohesión

La **adhesión** es la unión de un material a otro, es el caso concreto de un adhesivo a un sustrato; esto se debe a una variedad de posibles interacciones.

La **cohesión** es la **fuerza interna** de un adhesivo como consecuencia de una variedad de interacciones dentro del mismo adhesivo.

Presentamos a continuación:

FIGURA N° 3.1  
ILUSTRACIÓN PARA LAS  
FUERZAS DE COHESIÓN - ADHESIÓN



Fuente: [https://www.google.com.pe/search?q=figuras+FUERZAS+DE+COHESIÓN++ADHESIÓN&rlz=1C1GGRV\\_enPE751PE751&tbm=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ved=2ahUKEwip9eWXq8DaAhXFy1MKHW-vDqsQsAR6BAgA](https://www.google.com.pe/search?q=figuras+FUERZAS+DE+COHESIÓN++ADHESIÓN&rlz=1C1GGRV_enPE751PE751&tbm=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ved=2ahUKEwip9eWXq8DaAhXFy1MKHW-vDqsQsAR6BAgA)

En conformidad a la figura anterior, notaremos una **zona de adhesión** en la cual se produce la unión del sustrato a la superficie, la cual es causada por interacciones intermoleculares entre la superficie del sustrato y el adhesivo, estas citadas interacciones se pueden deber a enlaces químicos débiles y fuertes. Estas adhesiones formadas por enlaces químicos entre sustrato-adhesivo son pocas, como la silicona-vidrio, y resina epoxi-aluminio. Además de estas fuerzas, existe un mecanismo de unión llamada "adhesión micromecánica" que es debida a la morfología del sustrato que presenta una superficie rugosa, que en lo cierto es de poca importancia, a no ser que sea introducida adrede

por razones de diseño, lo cual aumentaría la resistencia de la junta unida.

Así mismo tenemos una **zona de transición**, que es la zona donde se alteran las propiedades físicas, químicas y ópticas **del adhesivo**.

El espesor de esta zona, está en función naturaleza del adhesivo, la superficie del sustrato y las condiciones del curado.

También se tiene una **zona de cohesión**, donde las propiedades nominales **del adhesivo**, que están determinadas por las fuerzas intermoleculares (como los enlaces químicos originales en los polímeros, así como los resultantes por la reticulación del mismo).

El curado del adhesivo implica fundamentalmente la solidificación del mismo debido a la formación de nuevos enlaces, así como la consolidación del mismo.

### 3.3 Ecuación de Adsorción de Gibbs.

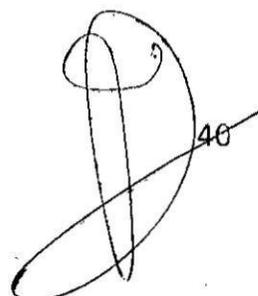
Consideremos un sistema abierto formado por  $i$  componentes y  $\delta$  fases, entonces:

$$dU = dq + dw \quad (1ra \text{ ley}) \quad (3.1)$$

Además para un proceso reversible:  $dq = TdS$

Luego, tendremos:

$$dW = -PdV + \gamma dA + \sum_{\delta} \sum_i^{fases \text{ comp}} \mu_i^{\delta} dn_i^{\delta} \quad (3.2)$$



Esto es considerando que la interfase es plana. Además el proceso es reversible, el potencial químico es el mismo en todas las fases:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\sigma = \mu_i \quad (3.3)$$

Pero:

$$\sum_{\delta}^{fases\ comp} \sum_i \mu_i^\delta dn_i^\delta = \sum_i^{comp} \mu_i d(n_i^\alpha + n_i^\beta + n_i^\sigma) = \sum_i \mu_i dn_i$$

Luego, reemplazando estos valores en la ecuación anterior para la determinación de la energía interna:

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.4)$$

A cada una de las fases del sistema, aplicando Gibbs, tendremos:

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - PdV^\alpha + \sum_i \mu_i dn_i^\alpha \quad (3.5)$$

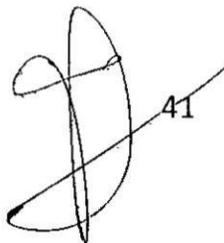
$$dU^\beta = TdS^\beta - PdV^\beta + \sum_i \mu_i dn_i^\beta \quad (3.6)$$

Para una interfase o superficie divisoria ( $\sigma$ ):

$$\begin{aligned} dU^\sigma &= dU - dU^\alpha - dU^\beta \\ &= (TdS - PdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i) - TdS^\alpha + PdV^\alpha \\ &\quad - \sum_i \mu_i dn_i^\alpha - TdS^\beta + PdV^\beta - \sum_i \mu_i dn_i^\beta \end{aligned} \quad (3.7)$$

Considerando la definición de magnitudes en exceso, además que el volumen de la interfase es prácticamente nulo, tendremos:

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \quad (3.8)$$



Integrando del estado 1 a 2 a P, T, C, constantes:

$$\int_1^2 dU^\sigma = T \int_1^2 dS^\sigma + \gamma \int_1^2 dA + \sum_i \int_1^2 dn_i^\sigma \quad (3.9)$$

Tendremos:

$$U_2^\sigma - U_1^\sigma = T(S_2^\sigma - S_1^\sigma) + \gamma(A_2 - A_1) + \sum_i (n_2^\sigma - n_1^\sigma) \quad (3.10)$$

Considerando el estado 1 como el estado de tamaño cero (0) en que las propiedades se anulan:

$$U^\sigma = TS^\sigma + \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^\sigma$$

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + S^\sigma dT + \gamma dA + Ad\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i \quad (3.11)$$

Comparando las ecuaciones diferenciales (3.8) y (3.12) se nota que los miembros derechos son diferentes. Para que ambos se puedan igualar se debe cumplir:

$$S^\sigma dT + Ad\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad (3.12)$$

*Ec. Gibbs – Duhem superficial*

Esta ecuación nos indica que estos tres términos se encuentran estrechamente relacionados unos con otros. Para nuestro caso, adsorción, consideremos el proceso a T= constante:

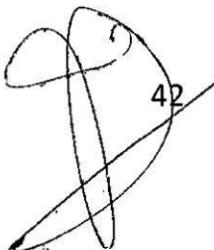
$$Ad\gamma = - \sum_i n_i^\sigma d\mu_i \quad (3.13)$$

Haciendo:  $\frac{n_i^\sigma}{A} = \Gamma_i^\sigma$  (concentración superficial de exceso), tendremos:

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i^\sigma d\mu_i \quad \text{Isoterma de Adsorción de Gibbs} \quad (3.14)$$

Pero:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln a_i \quad (3.15)$$



$$\mu_i = RT \ln a_i$$

$$\Gamma_i = - \frac{d\gamma}{d\mu_i} = - \frac{d\gamma}{RT d \ln a_i} = - \frac{a_i}{RT} \frac{d\gamma}{da_i} \quad (3.16)$$

Considerando  $\gamma = 1$

$$\Gamma_i = - \frac{C_i}{RT} \frac{d\gamma}{dC_i} \quad (3.17)$$

**Problema:** Se tiene solución acuosa de ácido butírico a 19 °C, en la cual la tensión superficial está dada por la ecuación:

$$\gamma = \gamma_0 - a \ln(1 + bC)$$

Donde  $\gamma_0$  es la tensión superficial del agua,  $a$  y  $b$  son constantes. Encuentre una expresión para el coeficiente de adsorción de Gibbs.

**Solución:**

Sabemos:  $\Gamma_i = - \frac{C_i}{RT} \frac{d\gamma}{dC_i}$

De la ecuación:  $\frac{d\gamma}{dC_i} = - \frac{ab}{(1+bC_i)}$

Entonces:  $\Gamma_i = - \frac{C_i}{RT} \left( - \frac{ab}{(1+bC_i)} \right)$

$$\Gamma_i = \frac{abC_i}{RT(1+bC_i)}$$

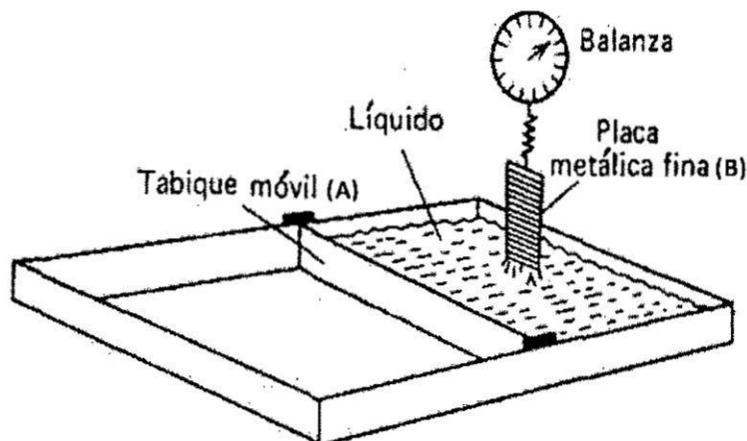
## CAPÍTULO IV PELICULAS SUPERFICIALES INSOLUBLES

### 4.1 Películas Superficiales Insolubles

Desde la antigüedad llamo la atención del comportamiento entre el agua y el aceite. Entre los científicos que estudiaron el fenómeno tenemos a Benjamín Franklin, a Lord Rayleigh quien sostuvo la idea que en la máxima extensión de una película de aceite en agua, el grosor de la capa era de una molécula. En forma paralela, la alemana Agnes Pockels ideó una balanza para medir la contaminación en las superficies del agua en función del área superficial que cubría un aceite sobre ella. Todas estas inquietudes indujo a Irving Langmuir a realizar un estudio sistemático sobre la formación de monocapas flotantes de ácidos grasos, esterres y alcoholes sobre la superficie del agua. En 1920 Irving Langmuir reporto que existía una transferencia homogénea de monocapas de ácidos grasos hacia sustratos sólidos. Su asistente y colaboradora, Katherine Blodget, reportó la primera descripción detallada de la transferencia secuencial de las monocapas ensambladas. Sabemos que entre las moléculas que están presentes en la capa monomolecular existen diferentes fuerzas, entre las más importantes son las repulsiones; como consecuencia de este tipo de fuerzas se produce una disminución de la tensión superficial. Este tipo de resistencia se llama *presión de superficie* cuyo valor se puede medir en una balanza de Langmuir. Esta consiste en una cuba de poca profundidad, la cual se llena con agua hasta el borde. Una gota de una solución diluida de ácido esteárico en el solvente benceno se deja caer en el centro de la cuba. El solvente se evapora y el soluto, ácido esteárico se extiende. Esta extensión puede ser controlada por una barrera móvil (B). La cuba cuenta con un sistema de flotador fijo (A) que se encuentra unida a una balanza de torsión. Luego, tendremos un área

disponible entre A y B, la cual puede variarse, en razón que la barrera móvil (B) puede moverse y reducir la superficie de expansión hasta alcanzar un valor crítico. La compresión de esta área produce una fuerza que se registra con el alambre de torsión (A). Esta relación fuerza-área se puede graficar y se puede extrapolar, para encontrar un área crítica, esta es el área a la cual la película específica alcanza su máximo empaquetamiento. En nuestro caso el área transversal de las moléculas es de  $0,205 \text{ nm}^2$ .

FIGURA N° 4.1  
ESQUEMA DE LA BALANZA DE LANGMUIR



FUENTE:

[https://www.google.com.pe/search?rlz=1C1GGRV\\_enPE751PE751&biw=1777&bih=882&tbm=isch&sa=1&ei=XsVMWtPFJciymQGtnoS4DQ&q=balanza+de+langmuir&oq=+balanza+de+langmuir&gs\\_l=psy-ab.1.0.0j0i24k1.31111.31111.0.35677.1.1.0.0.0.180.180.0j1.1.0....0...1c.1.64.psy-ab..0.1.178....0.AELivleSdis#imgdii=Z1\\_WN9gR09O7qM:&imgsrc=L2sEcMTBwXAvmQ:](https://www.google.com.pe/search?rlz=1C1GGRV_enPE751PE751&biw=1777&bih=882&tbm=isch&sa=1&ei=XsVMWtPFJciymQGtnoS4DQ&q=balanza+de+langmuir&oq=+balanza+de+langmuir&gs_l=psy-ab.1.0.0j0i24k1.31111.31111.0.35677.1.1.0.0.0.180.180.0j1.1.0....0...1c.1.64.psy-ab..0.1.178....0.AELivleSdis#imgdii=Z1_WN9gR09O7qM:&imgsrc=L2sEcMTBwXAvmQ:)

Para comprender el principio del esquema de la balanza de Langmuir y deducir la fórmula aplicable, consideremos:

$L$  = longitud del tabique móvil (A)

$dx$  = diferencial de desplazamiento del tabique móvil

$Ldx = A$  = área o superficie comprimida

$\gamma_0$  = tensión superficial del agua

$\gamma$  = tensión superficial de la superficie cubierta con aceite

Luego considerando que se ha producido una variación de energía ( $W$ ) cuando se ha producido la reducción de la superficie líquida:

$$W = \gamma_0 Ldx - \gamma Ldx \quad (4.1)$$

Energía que es proporcionada por el tabique móvil (A).

Llamando  $\Pi$  = presión superficial producido en el líquido.

Por definición de términos, tendremos:

Trabajo de compresión, ejercido por el tabique móvil (A)

$$\Pi Ldx = \gamma_0 Ldx - \gamma Ldx \quad (4.2)$$

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad (4.3)$$

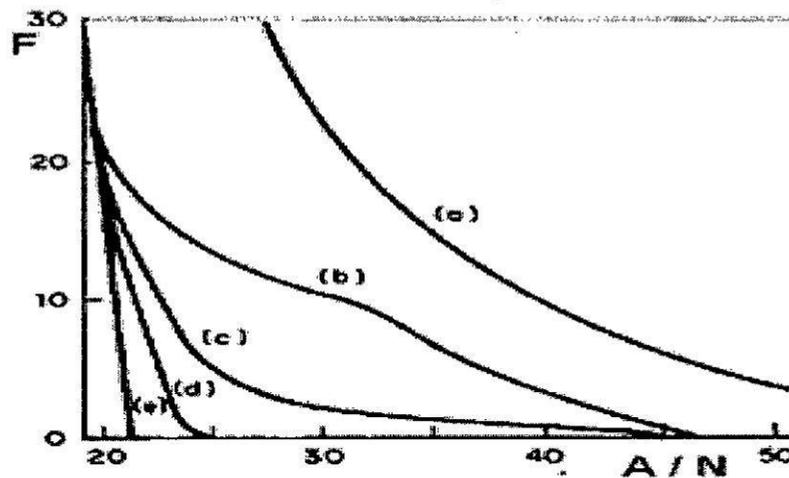
Ecuación que indica que la presión interfacial es igual a la variación de la tensión interfacial causada por la presencia de aceite.

## 4.2 Estado Físico de las Capas Monoculares

La presión interfacial ( $\Pi$ ) de las moléculas que conforman las películas superficiales varían en función del área correspondiente a una molécula. Estas diferencias de compartimientos permiten clasificar a las capas mono moleculares en gaseosas, líquidas y sólidas.

A continuación, presentamos unas curvas que representan el comportamiento de las capas mono moleculares frente al área molecular.

FIGURA N° 4.2  
CURVAS DE FUERZAS DE PRESIÓN SUPERFICIALES  
POR MOLÉCULA EN PELÍCULAS MONOMOLECULARES



Fuente: <http://docplayer.es/5768259-Fisicoquimica-de-superficies.html>

En la gráfica, la gráfica (a) representa el comportamiento de una capa mono molecular gaseosa, como el caso del n-pentanol sobre el agua.

En este caso, el área disponible para cada una de las moléculas es mucho mayor que el área que realmente ocupa la molécula.

La interacción lateral intermolecular es despreciable, por tanto la película puede comprimirse o expandirse sin variar las características fundamentales. Si la solución es diluida, la variación de la tensión superficial con la concentración es aproximadamente lineal:

$$\gamma = \gamma_0 + bc \quad (4.4)$$

$$\gamma - \gamma_0 = bc \Rightarrow \frac{\gamma - \gamma_0}{c} = b$$

$$b = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c}\right)_T \quad (4.5)$$

Pero:

$$\gamma_0 - \gamma = \Pi$$

$$\Rightarrow \Pi = -bc \quad (4.6)$$

Luego:

$$\Pi = -c \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c}\right)_T \quad (4.7)$$

Introduciendo esta última ecuación en la ecuación (3.17), osea:

$$\Gamma_i = -\frac{c_i}{RT} \frac{d\gamma}{dc_i} \Rightarrow \Gamma = \frac{\Pi}{RT} \quad (4.8)$$

De la ecuación anterior:

$$\Pi = \Gamma RT = \frac{n_\sigma}{A} RT \quad (4.9)$$

También:

$$\Pi A = n_{\sigma} RT \quad (4.10)$$

Ecuación última que queda representada por la curva (a) de la gráfica anterior.

En cuanto al comportamiento de las capas mono moleculares líquidas, sabemos que las fuerzas moleculares de cohesión son más intensas que en el caso de las gaseosas. En la figura anterior, estos comportamientos de las capas mono moleculares líquidas están representados por las curvas (b) y (c).

Normalmente se distingue dos tipos de películas líquidas: las expandidas y las condensadas.

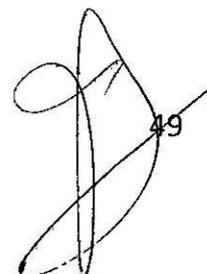
Las capas mono moleculares líquidas expandidas se caracterizan por presentar una mayor compresibilidad que la fase líquida. La ecuación aplicable para este tipo de caso es:

$$\Pi (A - \sigma_0) = n_{\sigma} RT \quad (4.11)$$

En esta ecuación  $\sigma_0$  es un parámetro determinado experimentalmente. La curva (b) de la gráfica anterior representa al comportamiento de la capa líquida expandida. Un ejemplo de esta lo constituye el comportamiento del ácido ricinoleico a temperatura ambiente.

En el caso de en el caso de capas mono moleculares líquidas condensadas las cadenas hidrocarbonadas se encuentran organizadas paralelas entre si y orientadas hacia arriba respecto al agua. En este caso la presión interfacial varía linealmente con el diámetro molecular, obedeciendo al siguiente tipo de ecuación:

$$A = b + a \Pi \quad (4.12)$$



El alcohol cetílico obedece a este comportamiento.

### 4.3 Adsorción de Sólidos

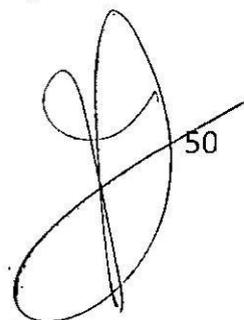
La adsorción desde una disolución a un determinado sólido es consecuencia del carácter liofóbico (es decir no afinidad) del soluto respecto al disolvente específico, también puede ser por una afinidad elevada de un soluto por el sólido o una operación combinada de ambas. Así, si tenemos una solución diluida de un colorante conteniendo un sólido finamente dividido y se agita, se deja luego en reposo, se notara una disminución en la presión. Entonces se dice que el colorante o el gas han sido adsorbidos por la superficie del sólido. Al soluto retenido se le denomina adsorbato y el sólido sobre el que se retiene es el adsorbente o simplemente sorbente. Como sorbentes se utilizan sólidos que presenten gran superficie de contacto como el carbón activo, pero también se utilizan las zeolitas tamices activados, el gel de sílice o la alúmina activada.

### 4.4 Adsorción de Gases

Experimentalmente se comprueba que en la adsorción de gases sobre sólidos es directamente proporcional a la presión e inversamente a la temperatura, además es función de la superficie específica y de la forma de las partículas.

En un determinado intervalo de presión y a temperatura constante, la adsorción de un gas sobre un sólido generalmente obedece a la ecuación empírica de Freundlich:

$$a = kP^n \tag{4.13}$$



Donde:

$a$  = masa de gas adsorbida / masa de material adsorbente.

$k$  = constante de proporcionalidad

Tomando logaritmos a la expresión anterior:

$$\ln a = \ln k + n \ln p$$

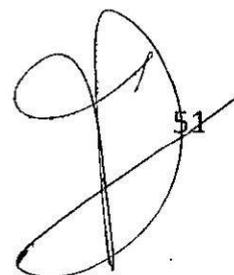
$$\log a = \log k + n \log P$$

Esta última es la ecuación de una recta  $y = b + mx$ .

Experimentalmente se comprueba que existe dos tipos de adsorción; una adsorción física llamada de Van der Waals, que se caracteriza porque produce una entalpía entre 5 y 10 Kcal/mol, siendo este el correspondiente al calor de condensación, lo cual implica que estas fuerzas son similares a las fuerzas moleculares de cohesión que retienen el vapor sobre la superficie del líquido.

Un segundo tipo de adsorción es la llamada adsorción química, la que se caracteriza porque la entalpía asociada a la adsorción es del orden entre 10 y 100 Kcal/mol, este tipo de adsorción se produce a temperaturas medianas o altas. Este alto valor de entalpía hace suponer razonadamente que entre el adsorbente y el adsorbato se produzcan reacciones químicas.

Langmuir, estudio el fenómeno y al notar que las fuerzas de interacción química decrecían con la distancia, consideró que en la adsorción química se adsorben solamente una capa de moléculas sobre la superficie del sólido. Con estas consideraciones formulo las siguientes relaciones:



$$v_a = kP(1 - \theta) \quad (4.14)$$

Donde:

$v_a$  = velocidad de adsorción

$k$  = constante de proporcionalidad

$P$  = presión del gas

$\theta$  = fracción superficie cubierta del adsorbente

$(1 - \theta)$  = fracción de la superficie del adsorbente no cubierta

Con estas consideraciones, tendremos que la velocidad de desorción será:

$$v_d = k' \theta \quad (4.15)$$

Donde  $k'$  es la nueva constante. En el equilibrio, ambas velocidades se igualan:

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

$$kP - \theta kP = k' \theta$$

$$kP = k' \theta + \theta kP$$

$$kP = \theta(k' + kP)$$

$$\theta = \frac{kP}{k' + kP} \quad (4.16)$$

Consideremos que la superficie se cubre con una monocapa uniforme de gas, y sea  $a$  la masa adsorbida de gas por unidad de masa de adsorbente será directamente proporcional a  $\theta$  que es fracción de la superficie cubierta, lo cual nos dará:  $a = k''\theta$  luego  $\theta = \frac{a}{k''}$  luego, reemplazando convenientemente tendremos:

$$\frac{a}{k''} = \frac{kP}{kP + k'} \quad a = \frac{k''kP}{kP + k'}$$

Dividiendo entre  $k'$  :

$$a = \frac{\frac{k''k}{k'} P}{\frac{kP}{k'} + 1}$$

Cambiando variables:

$$\frac{k''k}{k'} = k_1 \quad y \quad \frac{k}{k'} = k_2$$

Tendremos:

$$a = \frac{k_1 P}{k_2 P + 1} \quad (4.17)$$

Esta ecuación es:

$$a = f(P)$$

Reordenando la ecuación anterior:

$$\frac{P}{a} = \frac{1}{k_1} + \frac{k_2}{k_1} P \quad (4.18)$$

Esta es la ecuación de una recta:  $y = b + mx$ , llamada **ecuación de adsorción de Langmuir**.

Pero, es el caso que la adsorción física de los gases, presenta poca concordancia con la ecuación de Langmuir. Ante este caso, surgen más de 5 casos de tipos de isotermas de multicapas moleculares. Los señores Brunauer, Emmett y Teller (BET) desarrollaron la llamada isoterma BET específica para la adsorción en multicapas moleculares presentaron la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{v(P_0-P)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \frac{P}{P_0} \quad (4.19)$$

Donde:

$P_0$  = presión de vapor del adsorbato a la temperatura de la adsorción.

$c$  = coeficiente constante

$$c = \exp \left[ \frac{E_1 - E_L}{RT} \right] \quad (4.20)$$

$E_1$  = calor molar de adsorción de la capa molecular adsorbida

$E_L$  = calor molar de condensación de gas a líquido

Cuando se grafica  $\frac{P}{v(P_0-P)}$  frente a  $P/P_0$  se presenta una recta

## **CAPÍTULO V INTERFASE LÍQUIDO-SÓLIDO**

### **5.1 Superficies Sólidas**

Sabemos que en los procesos fisicoquímicos sean naturales o artificiales se producen en sistemas heterogéneos, en la cual las diferentes fases se encuentran separadas por interfaces, definidas como una región del sistema donde las propiedades fisicoquímicas se modifican. En el caso específico de los sólidos, sus propiedades interfaciales debido a las movi­lidades de sus partículas no se observan como en el caso de los líquidos. La tensión superficial equivale a la energía libre interfacial en sólidos.

La importancia del estudio de las interacciones en la interfase líquido-sólido se encuentra en los fenómenos de adhesión, lubricación, detergencia, catálisis entre otros.

### **5.2 Medidas Experimentales de Energía de Superficie**

Existen pocos métodos para la determinación de la energía libre en la superficie de sólidos. Aun así se mide estos valores en base a los valores correspondientes al líquido. La experiencia indica que la tensión interfacial de un sólido se encuentra próxima a su punto de fusión o del 10 al 20% superior al líquido. Las referencias bibliográficas indican que para medir la tensión interfacial en sólidos se basa en la solubilidad de las partículas sólidas finamente divididas, estudiados por Enustun y Torkovich.

### 5.3 Energía Interna, Energía Libre y Calor de Emersión

Cuando un sólido no poroso se sumerge en un líquido (L) se produce una interfase sólido-líquido, la energía interna interfacial, está dada por:

$$E_{L-S} = A \left[ \gamma_S - \frac{d\gamma_S}{dT} \right]_P \quad (5.1)$$

Donde:

$E_{L-S}$  = Energía interna sólido-líquido

A = área del soluto

T = temperatura

$\gamma_S$  = tensión superficial del sólido

$\gamma_{T,SL}$  = tensión interfacial permanente

Teniendo en cuenta que el área del sólido es el mismo que el de la interfase sólido - líquido, tendremos.

$$E_{T,SL} = A \left[ \gamma_{SL} - \frac{d\gamma_{SL}}{dT} \right]_P \quad (5.2)$$

Además el calor de emersión (parte del sólido que emerge del líquido)

es:  $Q_{em} = E_{L-S} - E_{T,SL}$  a P = const.

Tendremos:

$$\Delta E = \Delta H \Rightarrow Q_{em} = \Delta E_{em} = \Delta H_{em} \quad (5.3)$$

Considerando las ecuaciones 5.1, 5.2 y 5.3 escribiremos para un área unitaria:

$$\Delta E_{em} = \gamma_S - \gamma_L - T \left[ \frac{d(\gamma_S - \gamma_{SL})}{dT} \right]_P \quad (5.4)$$

Harlins definió la energía de adhesión (ead) como:

$$E_{ead} = E_{I,S} + E_{I,1} - E_{I,SL} = \Delta E_{em} + E_{I,1} \quad (5.5)$$

Es decir, la energía de adhesión es igual a la suma del calor de emersión y de la energía interfacial del líquido.

Bien, para medir la energía interfacial del líquido, se determina su tensión superficial en función de la temperatura.

El calor de emersión es determinado mediante medidas calorimétricas.

#### 5.4 Trabajo de Adhesión entre Sólidos y Líquidos-Ángulo de Contacto

La mayoría de los procesos fisicoquímicos, sean estos naturales o artificiales se presentan en sistemas heterogéneos, en las que las diferentes fases que las componen, se encuentran separadas por una interfase definida como una región del sistema material, cuyas propiedades fisicoquímicas se modifican.

Colocando una gota de líquido (L) sobre una superficie sólida (S), se produce la interfase y un ángulo de contacto.

Esto se puede observar en el siguiente gráfico:

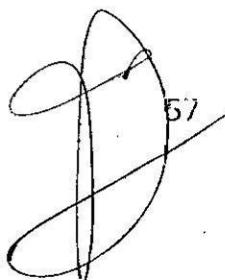
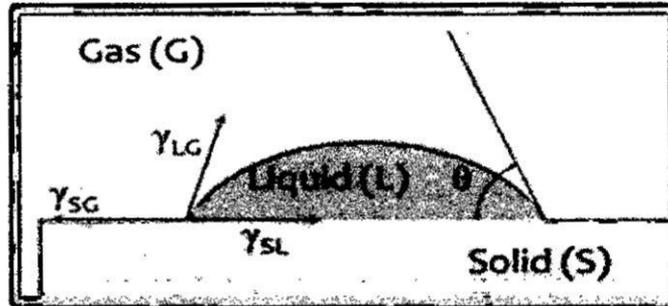


FIGURA N° 5.1  
REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE  
UNA GOTA DE LÍQUIDO SOBRE UN SÓLIDO



Fuente:  
<https://prezi.com/2iskbl2dwxps/interfases-sólido-líquido/>

Se produce el fenómeno de la mojabilidad, que es la capacidad del sólido para formar interfaces con líquidos.

Esta mojabilidad queda determinada por el ángulo de contacto ( $\theta$ ), conforme se muestra la figura:

FIGURA N° 5.2  
ESQUEMAS DE LA MOJABILIDAD DE UNA GOTA DE LÍQUIDO

a) No mojado superficial



b) Mojado superficial



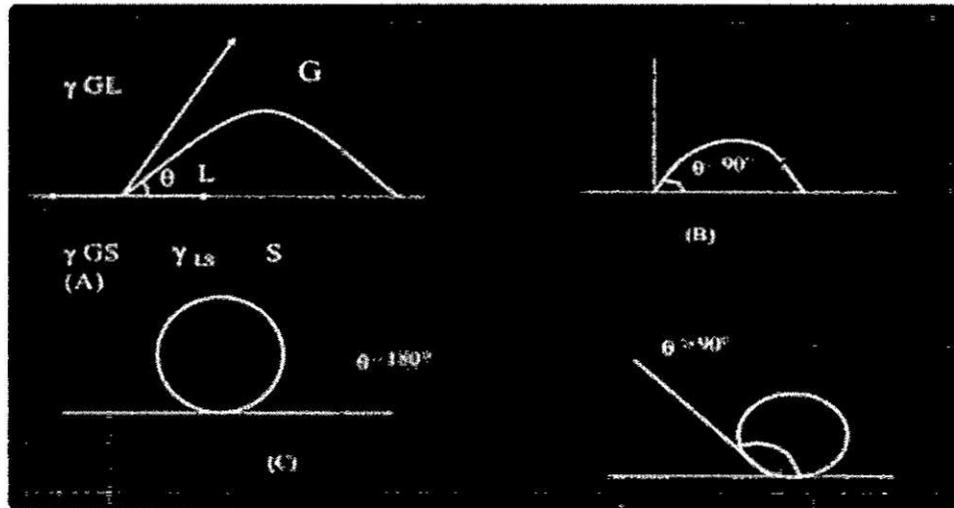
Fuente: <https://prezi.com/2iskbl2dwxps/interfases-sólido-líquido/>

La siguiente ecuación se puede aplicar a la interfase S-L:

$$W_a = T_{LS} = \gamma_{GL} + \gamma_{GS} - \gamma_{LS} \quad (5.6)$$

Esto según la figura siguiente:

FIGURA N° 5.3  
ÁNGULOS DE CONTACTO



Fuente:

[https://www.google.com.pe/search?tbm=isch&c=imagenes+de+%C3%A1ngulo+de+contacto+en+superficies+%C3%ADquidos&chips=q:ecuacion+de+young+para+el+fenomeno+de+mojad+online\\_chips:mojabilidad&sa=X&ved=0ahUKEwjXGlcXaAhVumK0KHelZAr0Q4IYIKicE&biw=1777&bih=882&dpr=0.9#imgrc=RdTR6rjUPfQqHM](https://www.google.com.pe/search?tbm=isch&c=imagenes+de+%C3%A1ngulo+de+contacto+en+superficies+%C3%ADquidos&chips=q:ecuacion+de+young+para+el+fenomeno+de+mojad+online_chips:mojabilidad&sa=X&ved=0ahUKEwjXGlcXaAhVumK0KHelZAr0Q4IYIKicE&biw=1777&bih=882&dpr=0.9#imgrc=RdTR6rjUPfQqHM)

De acuerdo a la figura anterior (A), se obtiene:

$$\gamma_{GL} = \gamma_{LS} + \gamma_{GS} \cos \theta$$

Combinando (5.6) y (5.7) se tiene: (5.7)

$$W_a = T_{LS} = \gamma_{GL}(1 + \cos \theta) \quad \text{Ec. de Young} \quad (5.8)$$

$\gamma_{GL}$  = se mide experimentalmente, en efecto:

$$\text{Si } \theta = 0^\circ \Rightarrow \cos \theta = 1 \Rightarrow W_a = T_{LS} = 2\gamma_{GL} = T_c$$

59

Esto es  $\theta = 0^\circ$  es cuando el líquido se extiende por el sólido.

$$\text{Si } \theta = 90^\circ \Rightarrow \cos \theta = 0 \Rightarrow W_a = T_{LS} = \gamma_{GL}$$

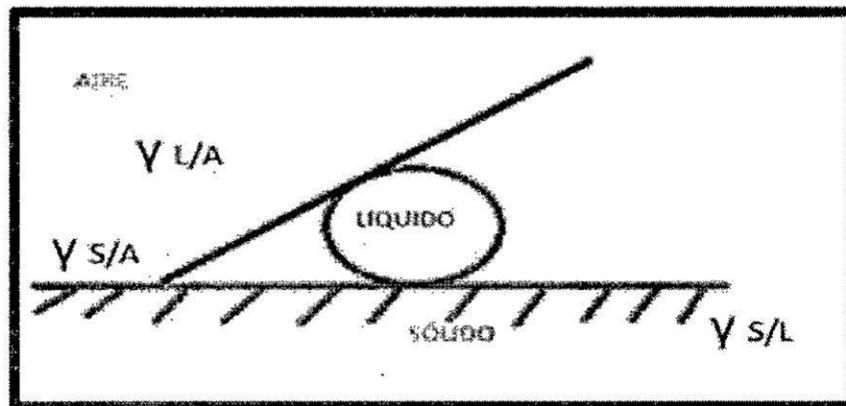
$$\text{Si } \theta = 180^\circ \Rightarrow \cos \theta = -1 \Rightarrow W_a = T_{LS} = 0$$

Para el caso límite en el que no hay adhesión entre las dos fases, entonces tendremos un sólido hidrofóbico.

### 5.5 Medición del Ángulo de Contacto

Las distintas fuerzas superficiales se representan por las tensiones que actúan en dirección a la superficie. Al igual de los componentes horizontales de estas tensiones superficiales se obtiene la expresión en función al siguiente gráfico:

FIGURA N° 5.4  
GRÁFICO PARA LA  
MEDICIÓN DE ÁNGULO DE CONTACTO



Fuente:

[https://www.google.com.pe/search?q=imagenes+adsorc%C3%B3n++de+angulo+de+contacto&rlz=1C1GGRV\\_enPE751PE751&tbn=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ved=2ahUKEwiDgJCDm8\\_aAhWno1kKHRwtBWIQ7A16BAGAEec&biw=1728&bih=744](https://www.google.com.pe/search?q=imagenes+adsorc%C3%B3n++de+angulo+de+contacto&rlz=1C1GGRV_enPE751PE751&tbn=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ved=2ahUKEwiDgJCDm8_aAhWno1kKHRwtBWIQ7A16BAGAEec&biw=1728&bih=744)

$$\gamma_{S/A} = \gamma_{S/L} + \gamma_{L/A} \cos \theta \quad (5.9)$$

Al combinar la ecuación anterior con la de Dupré del trabajo de adhesión, tendremos:

$$W_{S/L} = \gamma_{S/A} + \gamma_{L/A} - \gamma_{\frac{S}{L}} \quad \text{ecuación de Dupré} \quad (5.10)$$

$$\Rightarrow W_{S/L} = \gamma_{L/A} + (1 + \cos \theta) \quad \text{ecuación de Young} \quad (5.11)$$

Ecuación para calcular el ángulo de contacto, cuando las fuerzas de atracción entre las moléculas del líquido sean mayores a las de las fuerzas intermoleculares líquido-sólido.

### 5.6 Angulo de Contacto entre Dos Líquidos Inmiscibles en un Sólido

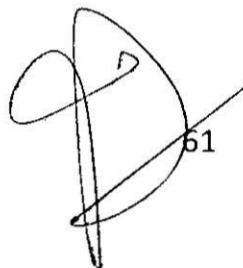
Retomemos la figura 5.3 e imaginemos que las gotas de líquido ( $\alpha$ ) en lugar de estar en contacto con el aire, ahora se sumerge en otro líquido que constituye otra fase. Aplicando un procedimiento análogo al caso más sencillo, tendremos:

$$\gamma_{\beta S} = \gamma_{\alpha S} + \gamma_{\alpha\beta} \cos \theta_{\alpha\beta} \quad (5.12)$$

El trabajo de adhesión entre las fases sólidas y líquidas:

$$T_{\alpha S} = \gamma_{\alpha} + \gamma_S - \gamma_{\alpha S}$$

$$T_{\beta S} = \gamma_{\beta} + \gamma_S - \gamma_{\beta S}$$



Restando estas dos últimas ecuaciones y considerando la ec. (5.12)

$$T_{\alpha S} - T_{\beta S} = \gamma_{\alpha} - \gamma_{\beta} + \gamma_{\alpha\beta} \cos \theta_{\alpha\beta} \quad (5.13)$$

La ecuación anterior nos permite calcular el ángulo de contacto  $\theta_{\alpha\beta}$  a partir de las tensiones interfaciales ( $\gamma$ ) y el trabajo de adhesión (T)

### 5.7 Nucleación

Hasta ahora hemos visto sistemas heterogéneos donde la fase líquida estaba en forma de gotas sobre una superficie líquida. Pero si el caso fuese lo contrario, es decir que un sólido finamente dividido se sumerja en cantidad mayor de líquido. El grado de dispersión de este sólido finamente dividido depende de la relación entre la adherencia de partículas sólidas entre sí, frente a la adhesión sólido-líquido. Las partículas tienden a aglomerarse formando una nueva fase, esto implica dos etapas distintas: la nucleación que consiste en la formación de centros de cristalización y otra el crecimiento de los cristales.

### 5.8 Adsorción en la Interfase Sólido - Líquido

Imaginemos que en una interfase sólido-líquido, se compone solamente de un líquido puro y que este estaría en contacto con el sólido. Entonces entre las moléculas de líquido y del sólido se produce una cierta reorientación, la concentración de las moléculas en la interfase líquida, se torna diferente a la del interior del líquido

Consideremos el siguiente esquema:

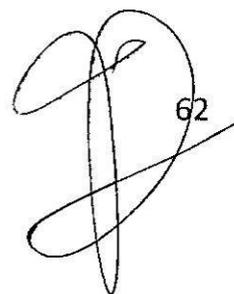
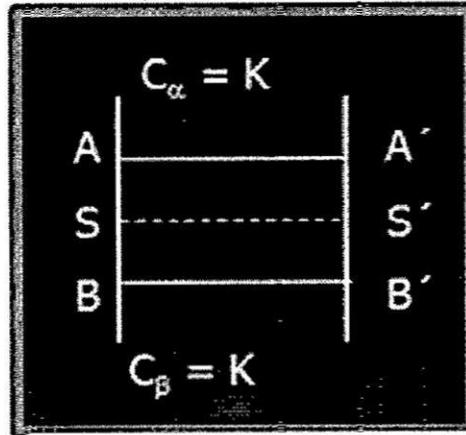


FIGURA Nº 5.5  
ESQUEMA DE INTERFASE



Fuente: elaboración propia

Aplicando al esquema, la ley de conservación de masa, tendremos que la cantidad total del componente  $i$ , será:

$$n_i = n_{\alpha i} + n_{\beta i} \quad (5.14)$$

Tendremos, que sobre la interfase ( $\sigma$ ), se producirá una acumulación o adsorción positiva, de modo que las fases  $\alpha$  y  $\beta$  permanezcan homogéneas. Con estas consideraciones corregimos la ecuación del balance anterior:

$$n_i = n_{\alpha i} + n_{\beta i} + n_{\sigma i} \quad (5.15)$$

Gibbs, define la relación de adsorción de "i" en la interfase como:

$$r_i = \frac{n_{\sigma i}}{A} \quad (5.16)$$

Donde  $r_i$  representa la cantidad de sustancia "i" por unidad de área.

La magnitud y el signo de  $r_i$  depende de la liberación de "i" en el plano arbitrario SS. Muchos autores en la materia llaman a  $r_i$  adsorción en la Interfase o exceso interfacial de adsorción.

Por Termodinámica de multifases, sabemos:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (5.17)$$

Aplicándolo al sistema interfacial con  $\mu_\sigma = 0$ , tendremos:

$$dG_\sigma = S_\sigma dT + \gamma dA + \sum \mu_i dn_{\sigma i} \quad (5.18)$$

En el equilibrio:  $\mu_{\sigma i} = \mu_{\alpha i} + \mu_{\beta i}$  a  $T = \text{const.}$

$$dG_\sigma = \gamma dA + \sum \mu_i dn_{\sigma i} \quad (5.19)$$

Integrando, tendremos:

$$G_\sigma = \gamma A + \sum \mu_i n_{\sigma i}$$

Cuya diferencial total será:

$$dG_\sigma = \gamma dA + A d\gamma + \sum \mu_i dn_{\sigma i} + \sum n_{\sigma i} \sum d\mu_i \quad (5.20)$$

Comparando los miembros derechos de las ecuaciones correspondientes:

$$\sum n_{\sigma i} d\mu_i + A d\gamma = 0 \quad (5.21)$$

Dividiendo entre A y considerando la definición de exceso superficial:

$$d\gamma = -\sum r_i d\mu_i \quad \text{Ecuación de Gibbs} \quad (5.22)$$

La que establece la relación funcional de  $\gamma = f(r_i)$

Las relaciones anteriores fue en la consideración de que la interfase ( $\sigma$ ) sería escogido de modo que para un sólido tuviésemos  $r_i = 0$ .

### 5.9 Isotermas de adsorción en la interfase sólido fluido.

Experimentalmente se comprueba que la cantidad de soluto adsorbido está en función de la concentración de la solución.

Una forma práctica de representar estos resultados es mediante gráficos. Como las experiencias se realizan a temperaturas constantes, entonces se llaman isotermas. Estas pueden ser de diferentes tipos. Muchas de estas son descritas por la ecuación de Freundlich:

$$\frac{x}{m} = kc^{1/n} \quad (5.23)$$

Donde:

X=cantidad de soluto adsorbido por el sólido.

M= es la masa de concentración en equilibrio.

K y n = son constantes empíricas.

Estas constantes empíricas se pueden calcular a partir de la linealización de la ecuación anterior:

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log k + \frac{1}{n} \log C \quad (5.24)$$

## CAPÍTULO VI INTERFASE SÓLIDO – GAS

### 6.1 Adsorción Interfase Sólido- Gas

En principio debemos diferenciar los términos adsorción de absorción. Ambos son procesos unitarios de separación, pero son de tipos diferentes.

**Absorción**, implica dos fases (líquido y vapor) en contacto y una difusión molecular o transferencia de masa de un soluto A a través de un gas B (que no se difunde y está en reposo) hacia un líquido C que también está en reposo e **incorporándose al volumen de éste**, tenemos por ejemplo la absorción del  $\text{CO}_2(\text{A})$  del aire (B) por medio de agua líquida (C).

**Adsorción**, es un fenómeno fisicoquímico de superficie por el cual, átomos, iones o moléculas son retenidas en la superficie de otro material, este hecho **no compromete el volumen mismo del material**, ya que es un fenómeno en su superficie. La sustancia que se adsorbe se llama **adsorbato**; y, la superficie sólida o líquida donde se produce la adsorción se llama **adsorbente**.

### 6.2 Adsorción Física y Química

#### 6.2.1 Adsorción Física

Adsorción producida por efecto de fuerzas débiles, como las de Van der Waals, dipolo-dipolo o puente de hidrógeno. Es conocido también como **fisisorción**. Se pueden formar monocapas o multicapas. Se producen bajo calores de adsorción, de 1-10 Kcal/mol, tenemos de ejemplo la adsorción de vapores de disolventes sobre carbón activado.

### 6.2.2 Adsorción Química

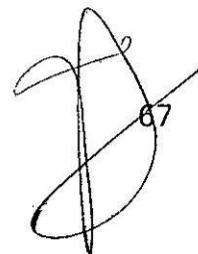
Adsorción también es un fenómeno superficial, pero producida por enlaces covalentes que son más fuertes; generalmente irreversibles y de procesos más lentos; es llamado también **quimisorción** implicando desde ya un intercambio de electrones. Se forman monocapas. Se producen altos calores de adsorción, de 50 – 100 Kcal/mol, como ejemplo tenemos la formación de óxido de hierro, por la reacción del oxígeno con la superficie de hierro.

### 6.3 Enfoque de Boer

El grado de intercambio y lo simétrico que sea, dependen de los materiales involucrados. A menudo hay un paralelismo con las situaciones encontradas en química de coordinación. La quimisorción es particularmente importante en la catálisis heterogénea -la forma más común en la industria-, donde un catalizador sólido interacciona con un flujo gaseoso, el reactivo o los reactivos, en lo que se denomina reacción en lecho fluido. La adsorción del reactivo en la superficie del catalizador crea un enlace químico, alterando la densidad electrónica alrededor de la molécula reactiva y permitiendo reacciones que normalmente no se producirían en otras circunstancias. No hay que confundir quimisorción con ataque superficial; la corrosión no es una quimisorción pero sí un ataque superficial<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup><https://es.wikipedia.org/wiki/Adsorci%C3%B3n>

A handwritten signature or mark consisting of a large, stylized loop with a diagonal line crossing through it, and the number '67' written at the bottom right.

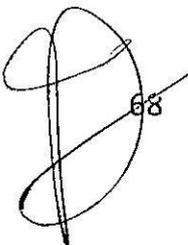
#### 6.4 Isotermas de Adsorción

Se llama así a la relación de dependencia que muestra la cantidad de adsorbato adsorbido por de peso unitario de adsorbente en función de la concentración del adsorbato en equilibrio.

#### 6.5 Clasificación de Brunauer

Brunauer clasifica las isotermas de adsorción en cinco tipos. Siendo estos los siguientes:

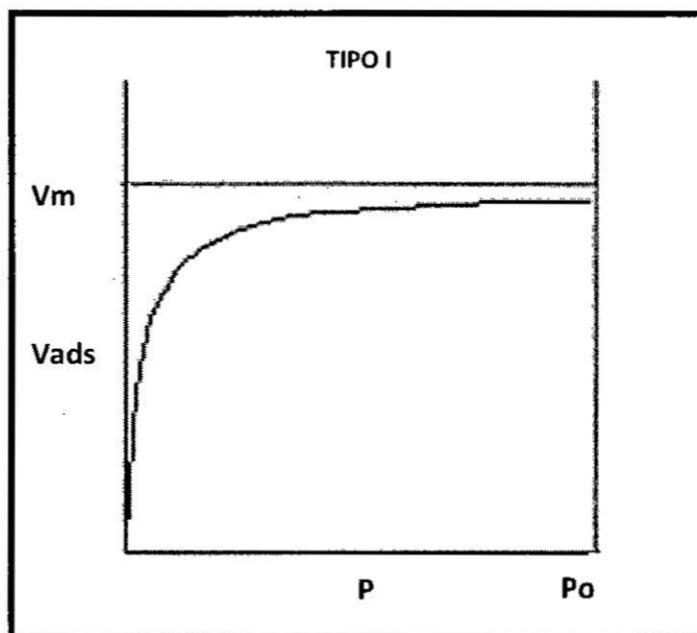
- ✓ **Tipo I:** Se caracteriza porque la cantidad adsorbida, inicialmente aumenta rápidamente en función del aumento de presión. El adsorbato cubre al adsorbente, el cual presente una superficie uniforme, hasta que termina formándose una monocapa que es el momento en que el proceso se detiene. La mayoría de los procesos de adsorción muestran este tipo de comportamiento. Estas isotermas son las llamadas isotermas de Langmuir.
  
- ✓ **Tipo II:** En este proceso, la parte inicial de la curva (hasta un punto de quiebre y cambio de tendencia) corresponde a la formación de monocapa, para luego continuar con adsorción de multicapas. Ejemplo de este tipo tenemos la adsorción del nitrógeno a través del gel de sílice a temperaturas bajas. Es frecuente en adsorciones físicas.
  
- ✓ **Tipo III:** Aquí la adsorción al inicio es lenta, a medida que aumenta la superficie, aumenta la adsorción con formación de múltiples capas.



Este tipo de isoterma se ajusta a la ecuación llamada BET. Ejemplo de este tipo de absorción el nitrógeno en hielo.

- ✓ **Tipo IV:** Se produce en el caso de la condensación capilar. Inicialmente se forman monocapas, para luego mostrar comportamiento de formación de multicapas hasta alcanzar un espesor de multicapa máximo a una presión máxima, produciéndose una saturación. Ejemplo de esto tenemos el gel de benceno en óxido férrico a temperatura ambiente.
- ✓ **Tipo V:** En este modelo, en el comportamiento inicial se forma una adsorción lenta, como en el caso IV multicapa hasta alcanzar un máximo de multicapa.

FIGURA N° 6.1  
ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE GASES



FUENTE: <http://lqi.tripod.com/FQAv/isoterms.htm>

## 6.6 Isotermas de Langmuir

Sea  $\theta$  = La fracción de superficie total **cubierta** por las moléculas adsorbidas.

$1 - \theta$  = fracción de superficie **no cubierta** y disponible para la adsorción.

Asumiendo que la velocidad de adsorción es proporcional a la presión del gas (o presión parcial en el caso de mezclas de gases) y al número de sitios disponibles.

Entonces:

$$\theta = \frac{N(T,P)}{N_{\text{máx}}} = \frac{V(T,P)}{V_{\text{máx}}} \quad (6.1)$$

Velocidad de **adsorción**:

$$K_A P (1 - \theta) \quad (6.2)$$

Velocidad de **desorción**:

$$K_D \theta \quad (6.3)$$

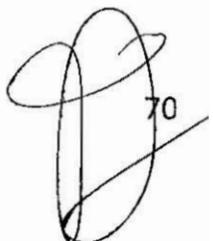
En el **equilibrio**:

$$K_A P (1 - \theta) = K_D \theta$$

$$\frac{K_A}{K_D} = K = \frac{\theta}{P(1 - \theta)}$$

$$P(1 - \theta) = \theta \quad (6.4)$$

$$KP - KP\theta = \theta$$



70

$$KP = (KP + 1)\theta$$

$$\theta = \frac{KP}{1+KP} \quad (6.5)$$

O equivalentemente

$$\theta = \frac{K_A P}{K_D + K_A P} \quad (6.6)$$

Los datos experimentales constan de cantidades adsorbidas por cantidad de adsorbente determina en función de la presión (P).

Considerando que  $V_m$  es la cantidad requerida para formar una monocapa y  $V$  la cantidad adsorbida a la presión P; tendremos que la fracción de superficie cubierta será:

$$\theta = \frac{V}{V_m} \quad (6.7)$$

Sustituyendo (6.3) en (6.2) tendremos:

$$V = \frac{V_m KP}{1 + KP} \quad (6.8)$$

Cuando  $P \rightarrow 0$ , tendremos  $(1 + KP) \approx 1$ , por tanto

$$V = V_m KP \quad (6.9)$$

Es decir, la cantidad adsorbida es directamente proporcional a la presión final, cuando las presiones son bajas. Además las altas  $KP > 1$ , y  $(1 + KP) \approx P$ , entonces, según la ecuación (6. 5):

$$V = V_m \quad (6.10)$$

Es decir a presiones muy altas, la cantidad adsorbida tiende hacia su valor máximo  $V_m$ .

Ahora, la ecuación (6.5) representa a la figura del Tipo I de la clasificación de Brunauer. Para una representación experimental podemos hacer los siguientes artificios:

Sea  $y$  = cantidad de gas adsorbido por unidad de área o por unidad de masa de adsorbente:

$$y = b \theta \quad (6.11)$$

Reemplazando 6.5 en 6.11

$$y = b \frac{KP}{1+KP} = \frac{aP}{1+KP} \quad (6.12)$$

$$\frac{y}{P} = \frac{a}{1+KP}$$

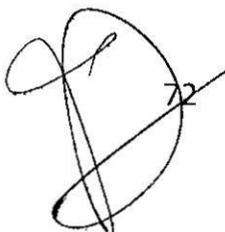
$$\frac{P}{y} = \frac{1}{a} + \left(\frac{K}{a}\right) P \quad (6.13)$$

Otra presentación:

$$\theta = \frac{KP}{1+KP} = \frac{V}{V_m} \quad (6.14)$$

Entonces:

$$\frac{P}{V} = \frac{P}{V_m} + \frac{1}{KV_m} \quad (6.15)$$



Un gráfico de  $P/V$  en función de  $P$  nos dará una recta ( $y = mx + b$ ) en donde la ecuación de Langmuir es válida, donde la pendiente es  $1/V_{\infty}$  y el intercepto es  $1/KV_{\infty}$  que sería la máxima cantidad absorbida (monocapa completa).

**Problema.-** Se dispone a 273 K de los siguientes datos para la adsorción de amoníaco sobre carbón activado. Confirmar la isoterma de Langmuir.

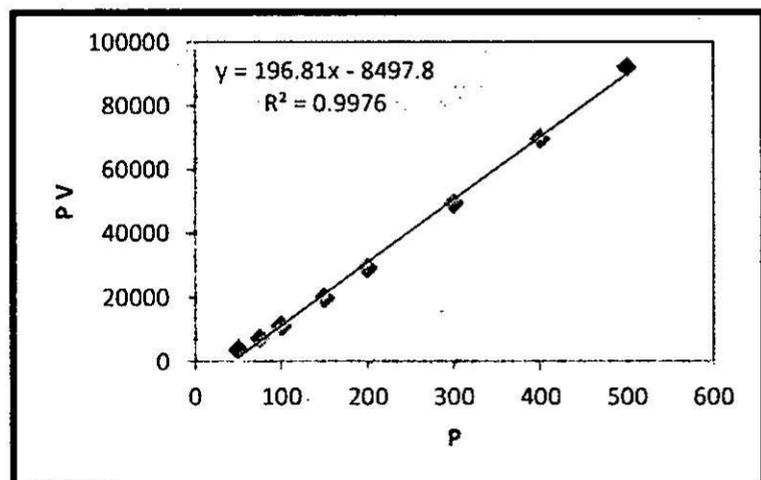
| Presión (mmHg) | Volumen de $NH_3$ ( $cm^3/g$ ) a C.N. |
|----------------|---------------------------------------|
| 50             | 71                                    |
| 75             | 96                                    |
| 100            | 110                                   |
| 150            | 132                                   |

| Presión (mmHg) | Volumen de $NH_3$ ( $cm^3/g$ ) a C.N. |
|----------------|---------------------------------------|
| 200            | 145                                   |
| 300            | 164                                   |
| 400            | 174                                   |
| 500            | 184                                   |

**Solución:** Verificaremos la aplicación de la ecuación (6.5) para lo cual generamos la siguiente tabla:

| PV     | P   |
|--------|-----|
| 3550   | 50  |
| 7200   | 75  |
| 11 000 | 100 |
| 19 800 | 150 |
| 29 000 | 200 |
| 49 200 | 300 |
| 69 600 | 400 |
| 92 000 | 500 |

Graficaremos



73

## 6.7 Determinación de la Zona de Superficies Sólidas

Las superficies sólidas presentan importantes diferencias respecto a sus estructuras. Normalmente pensamos que la superficie de un sólido es una estructura homogénea, en la cual los átomos ocupan posiciones bien definidas que se repetirían en forma constante. Esto corresponde a una situación ideal muy diferente a la realidad. La superficie está llena de defectos, unas veces debido al crecimiento del cristal o bien debido a los diferentes esfuerzos a la que se encuentran sometidas. El área efectiva de una superficie sólida se puede obtener a partir de las isotermas de adsorción.

La gráfica de la ecuación (6.10) permite el cálculo de  $K$  y de  $V_m$ .

Si  $V_m$  se da en número de moles adsorbidos por gramos de adsorbente; y sea  $A_0$  el área ocupada por solo una molécula adsorbida, entonces el área efectiva  $A$  del sólido será:

**Problema:** La adsorción del cloruro de etilo sobre una muestra de carbón vegetal a  $0^\circ\text{C}$  medida a diferentes presiones es como sigue:

| Presión<br>(mmHg) | x/gr.adsorbidos |
|-------------------|-----------------|
| 20                | 3,0             |
| 50                | 3,8             |
| 100               | 4,3             |
| 200               | 4,7             |
| 300               | 4,8             |

Utilizando la ecuación de Langmuir determine la superficie de adsorción recubierta, así como el área superficial de carbón, en esta muestra. Considere que el área superficial de una molécula del cloruro de etilo es de  $0,260 \text{ nm}^2$ .

**Solución:** Utilizando la ecuación de Langmuir (ec. 6.1) y expresándolo en función a la masa de adsorbato:

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} = \frac{m}{m_m}$$

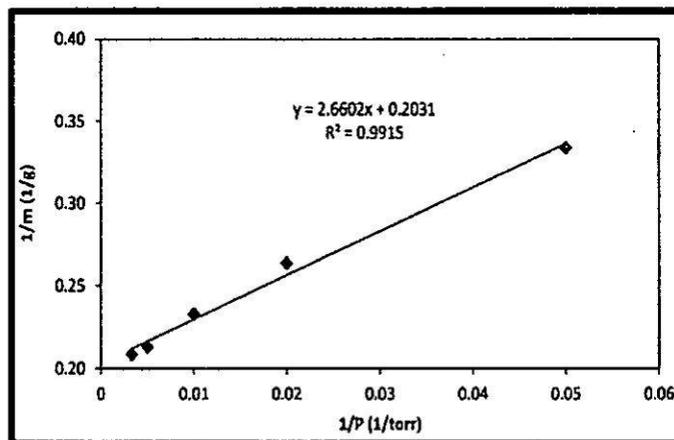
Linealizando:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_m KP} + \frac{1}{m_m}$$

Para graficar generaremos valores:

| P(mmHg) | m(gr) | 1/P (mmHg) <sup>-1</sup> | 1/m (gr <sup>-1</sup> ) |
|---------|-------|--------------------------|-------------------------|
| 20      | 3.0   | 0,05                     | 0,3333                  |
| 50      | 3.8   | 0,0256                   | 0,2632                  |
| 100     | 4.3   | 0,0233                   | 0,2325                  |
| 200     | 4.7   | 0,0213                   | 0,2128                  |
| 300     | 4.8   | 0,0208                   | 0,2083                  |

Graficando:



75

## 6.8 Isoterma BET

Explica la adsorción física de moléculas gaseosa sobre una superficie sólida y sirve como base para la técnica de análisis en la medición específica de un material. Las iniciales corresponden a las primeras letras de los apellidos de sus autores: Brunauer, Emmett y Teller.

Se basa en el modelo cinético del proceso de adsorción propuesto por Langmuir el que se consideraba la adsorción mono molecular. En esta isoterma BET se admite la posibilidad de formación de multicapas, es decir el crecimiento sería indefinido hasta producirse la condensación del gas.

El modelo admite los supuestos:

1. La ecuación de Langmuir es aplicable a cada una de las capas.
2. Todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes.
3. Sobre cada centro pueden absorberse varias capas de moléculas,

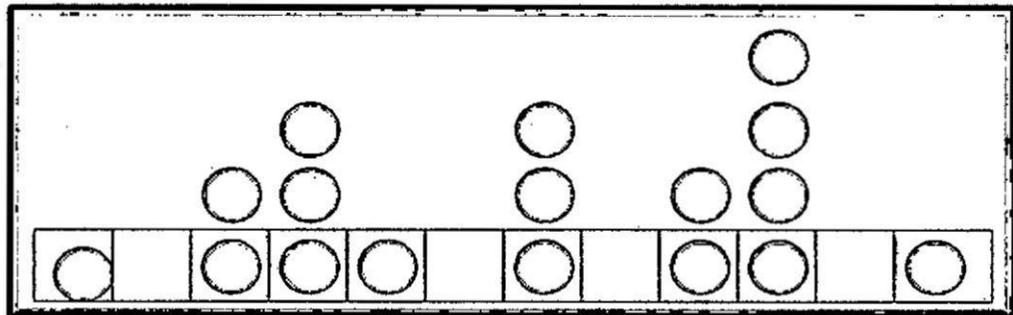
Siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes, excepto para la primera. En todas las capas excepto en la primera las condiciones de evaporación y de condensación son idénticas.

Calcularemos una relación entre el número total de moléculas adsorbidas ( $n$ ) y el número total de centros de adsorción ( $n_0$ ). Para lo cual tendremos en cuenta que en este modelo, el número de moléculas adsorbidas no coincide con el de las posiciones ocupadas, ya que puede haber posiciones con más de una moléculas. En esta razón el grado de recubrimiento ya no valdrá entre 0 y 1 sino entre 0 e infinito. La idea es establecer la condición de equilibrio para cada una de las

capas formadas, definiendo el número de posiciones de adsorción con  $j$  moléculas adsorbidas ( $s_j$ ).

Nos guiaremos por el siguiente figura:

FIGURA N° 6.2  
ESQUEMA REPRESENTATIVAS DE CAPAS DE ADSORCIÓN



Fuente: [https://www.uv.es/tunon/pdf\\_doc/SuperficiesSolidas\\_A2.pdf](https://www.uv.es/tunon/pdf_doc/SuperficiesSolidas_A2.pdf)

Donde la horizontal es representa la superficie sólida y las bolitas son moléculas adsorbidas.

En este esquema tendremos:

$S_0$ =número de posiciones de adsorción con cero moléculas adsorbidas = 4

$S_1$ =número de posiciones de adsorción con una molécula adsorbida = 3

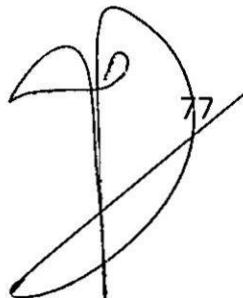
$S_2$ =número de posiciones de adsorción con dos moléculas adsorbidas = 2

$S_3$ =número de posiciones de adsorción con tres moléculas adsorbidas = 2

$S_4$ =número de posiciones de adsorción con cuatro moléculas adsorbidas = 1

En base a los valores de  $s_j$  podemos calcular el número total de moléculas adsorbidas ( $n$ ) y el número total de centros de adsorción ( $n_0$ ):

$$n = \sum_{j=0}^{\infty} j s_j = 0 \times 4 + 1 \times 3 + 2 \times 2 + 3 \times 2 + 4 \times 1 = 17 \quad (6.16)$$



$$n_0 = \sum_{j=0}^{\infty} s_j = 4 + 3 + 2 + 2 + 1 = 12 \quad (6.17)$$

Donde los valores de las  $s_j$  se relacionan entre si estableciendo la condición de equilibrio entre posiciones de adsorción con un número diferente de moléculas adsorbidas (ver figura anterior). En el caso de posiciones vacantes como el caso  $s_0$  y posiciones con una sola molécula  $s_1$  esta condición de equilibrio viene dada por la isoterma de Langmuir:

$$\frac{s_1}{s_0} = \frac{N\theta}{N(1-\theta)} = KP \quad (6.18)$$

Conforme al primer supuesto indicado en página anterior, la relación anterior se extiende para las posiciones con las moléculas adsorbidas  $j-1$  y  $j$ , siendo en este caso la constante de equilibrio  $K^*$  para todo valor de  $j > 1$ :

$$\frac{s_j}{s_{j-1}} = K^*P \quad \text{para } j = 2,3,4, \dots \quad (6.19)$$

De las dos últimas ecuaciones podemos relacionar cualquier  $s_j$  con el número de posiciones vacantes  $s_0$ . En efecto, de la ecuación anterior:

$$s_j = K^*P s_{j-1} = (K^*P)^2 s_{j-2} = (K^*P)^{j-1} s_1 = KP (K^*P)^{j-1} s_0 = KP (K^*P)^j (K^*P)^{-1}$$

Haciendo cambio de variables:

$$c = \frac{K}{K^*} \quad (\text{este valor sólo depende de } T) \quad (6.20)$$

$$x = K^*P \quad (6.21)$$

La ecuación anterior queda:

$$s_j = c s_0 x^j \quad (6.22)$$

Ahora ya se podrá evaluar "n" y "n<sub>0</sub>":

$$n = \sum_{j=0}^{\infty} j s_j = \sum_{j=0}^{\infty} j c s_0 x^j = \sum_{j=0}^{\infty} j x^j \quad (6.23)$$

La serie convergente

$$\sum_{j=0}^{\infty} j x^j = \frac{x}{(1-x)^2}$$

Entonces tendremos:

$$n = c s_0 \sum_{j=0}^{\infty} j x^j = \frac{c s_0 x}{(1-x)^2} \quad (6.24)$$

Igualmente:

$$n_0 = \sum_{j=0}^{\infty} s_j = s_0 + \sum_{j=1}^{\infty} s_j = s_0 + c s_0 \sum_{j=1}^{\infty} x^j$$

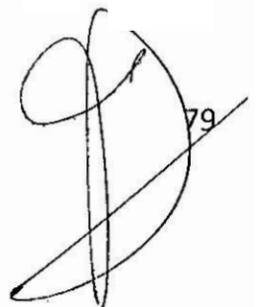
La serie convergente:

$$\sum_{j=1}^{\infty} x^j = \frac{x}{1-x}$$

Entonces tendremos:

$$n_0 = s_0 + \frac{c s_0 x}{(1-x)} \quad (6.25)$$

Luego, la relación entre las moléculas adsorbidas y las posiciones de adsorción será el grado de recubrimiento  $\theta$ :



$$\frac{n}{n_0} = \frac{cs_0x/(1-x)^2}{(s_0(1-x)+cs_0x)/(1-x)} \quad (6,26)$$

Aquí el número total de moléculas adsorbidas (n) es proporcional al volumen de gas adsorbido (V) además, el número de posiciones de adsorción (n<sub>0</sub>) es proporcional al volumen de gas necesario para completar la primera monocapa (V<sub>mon</sub>) por lo cual la ecuación del BET se puede escribir como:

$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{cx}{(1-x)1-x+cx} \quad (6.27)$$

También se puede expresar en función de P, K y K\*:

$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{KP}{(1-K^*P)(1-K^*P+KP)} \quad (6.28)$$

Equivalentemente:

$$\frac{P/P_S}{V(1-\frac{P}{P_S})} = \frac{1}{V_{MAX}C} + \frac{(C-1)P/P_S}{V_{MAX}C} \quad (6.29)$$

Donde:

$\frac{P}{P_S}$  = presión relativa de equilibrio

V = es el volumen de gas adsorbido en C: N

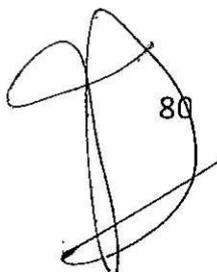
V<sub>MAX</sub> = es el volumen de gas adsorbido a superficie llena con capa mono molecular.

c = es un parametro que **se considera como:**

$c = \exp (q_1 - q_L)/RT$

q<sub>1</sub> = calor de adsorción en la primera capa

q<sub>L</sub> = calor de licuefacción del gas adsortivo



Haciendo:

$$z = \frac{P}{P_S} \quad (6.30)$$

Tendremos:

$$\frac{z}{V(1-z)} = \frac{1}{V_{MAX}C} + \frac{(C-1)z}{V_{MAX}C} \quad (6.31)$$

**Problema:** La siguiente tabla de datos se refieren a la adsorción del  $N_2$  sobre un gramo de rutilo a 75 K.

|                                     |      |      |      |      |       |       |
|-------------------------------------|------|------|------|------|-------|-------|
| <b>P, mmHg</b>                      | 1,20 | 14,0 | 45,8 | 87,5 | 127,7 | 164,4 |
| <b><math>V_1, cm^3 (C.N)</math></b> | 601  | 720  | 822  | 935  | 1046  | 1146  |

Ajuste estos datos a una ecuación BET y determine los valores de los parámetros correspondientes.

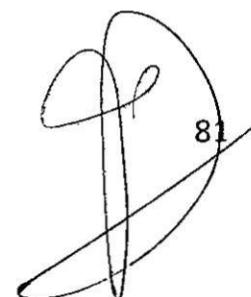
**Solución:**

Aplicando:

$$\frac{z}{V(1-z)} = \frac{1}{V_{MAX}C} + \frac{(C-1)z}{V_{MAX}C}$$

Donde:

$$z = \frac{P}{P_S}$$



Generamos la tabla:

|                            |        |         |         |        |        |        |
|----------------------------|--------|---------|---------|--------|--------|--------|
| $z$                        | 0,0021 | 0,02456 | 0,08035 | 0,1535 | 0,2240 | 0,2884 |
| $\frac{z}{V(1-z)} 10^{-4}$ | 0,035  | 0,350   | 1,06    | 1,94   | 2,76   | 3,53   |

Graficando:

$$\frac{z}{V(1-z)} 10^{-4} \text{ Vs. } z$$

Obtenemos una recta, con los siguientes valores:

$$\frac{1}{V_{MAX}C} = 0,0493 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \frac{(C-1)z}{V_{MAX}C} = 1,213 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

De donde:

$$C = 247 \text{ y } V_{MAX} = 821 \text{ cm}^3$$

## 6.9 Condensación Capilar

Muchas estructuras adsorbentes son sólidos mesoporosos, es decir sólidos que presentan poros de diámetro entre 20 y 500 Angstrom. El área interior en estos adsorbentes pueden alcanzar el valor de  $250\text{m}^2$  por  $\text{cm}^3$ . La condensación capilar se produce en el interior de los poros. Por tanto, el concepto de condensación capilar está relacionado con el estudio de los sólidos mesoporosos, expresándose en forma cuantitativa mediante la ecuación de Kelvin.

## 6.10 Histéresis de Adsorción

Cuando el proceso de adsorción sigue una trayectoria que es diferente al del proceso de desorción se produce el ciclo llamado histéresis. Esta surge como consecuencia que durante la desorción se producen interacciones en los componentes del sorbente de tal manera que los sitios físicos donde se produce la adsorción se pierden.

Una posible explicación a este fenómeno sería el ángulo de contacto: cuando un líquido avance sobre una superficie seca el ángulo de contacto es lógicamente mayor que durante la retracción del líquido en la desorción. Considerando la ecuación de Kelvin, la evaporación que se produce en un capilar, se debe iniciar a una presión más baja que la presión del condensado, esto podría explicar la histéresis.

Según otra teoría, supone que los poros, se distribuyen en dos tipos. Uno de los tipos, sería un proceso abierto, con diámetro siempre decreciente con la profundidad. La adsorción-desorción de este primer tipo sería reversible.

## 6.11 Métodos Experimentales

Sabemos que la adsorción es un proceso de superficie, en la cual la fase adsorbente, sea líquida o sólida, concentra en su interfase el material adsorbido o adsorbato, gas, líquido o sólido.

Es un fenómeno que se presenta en la mayoría de los sistemas naturales físicos, químicos o biológicos, se han desarrollado diferentes modelos matemáticos de adsorción, como el de Langmuir y el de Freundlich, los cuales se ajustan a los resultados. En estas pruebas es importante la caracterización del adsorbato y del adsorbente para identificar el proceso experimental y poder explicar el fenómeno al

finalizar estas. Algunos de los parámetros a evaluar son: humedad, concentración de materia orgánica, el pH , la capacidad de intercambio iónico.

En el estudio del comportamiento de contaminantes como cadmio en suelos y su posible migración a los mantos acuíferos, es de interés evaluar las diferentes metodologías, incluso en aquellas en la que se presta poca importancia en la capacidad de adsorción de los contaminantes en el suelo. Por ejemplo en el tipo de agitación algunos autores utilizan la agitación recíproca (Yasuda et al. 1995; Dudley et al.1991) otros utilizan agitación rotacional (Salim et al,1999). Otros casos simplemente se mencionan que pueden ser agitación magnética o por centrifugación. En lo que concierne a la temperatura en las pruebas, pocos estudios mencionan esta variable, asimismo en lo que se refiere a la duración de las pruebas de adsorciónson variables, algunos la realizan en intervalos de 1 a 3 horas, otras a 16 y 24 horas. En general las metodologías difirieren en la evaluación de isothermas de adsorción, cada autor experimenta con base a su propia experiencia.

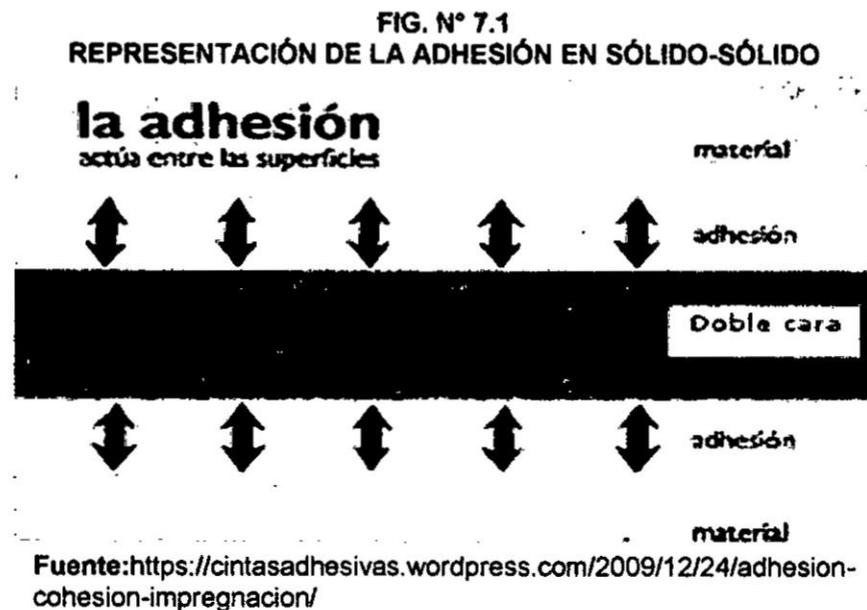
## CAPÍTULO VII INTERFASE SÓLIDO-SÓLIDO

### 7.1 Interacción entre Dos Superficies Sólidas

En lo que respecta a las superficies sólidas, cuanto más lisas sean sus interfases, tanto más fácil será establecer un estrecho contacto entre ellas a través de una película adherente.

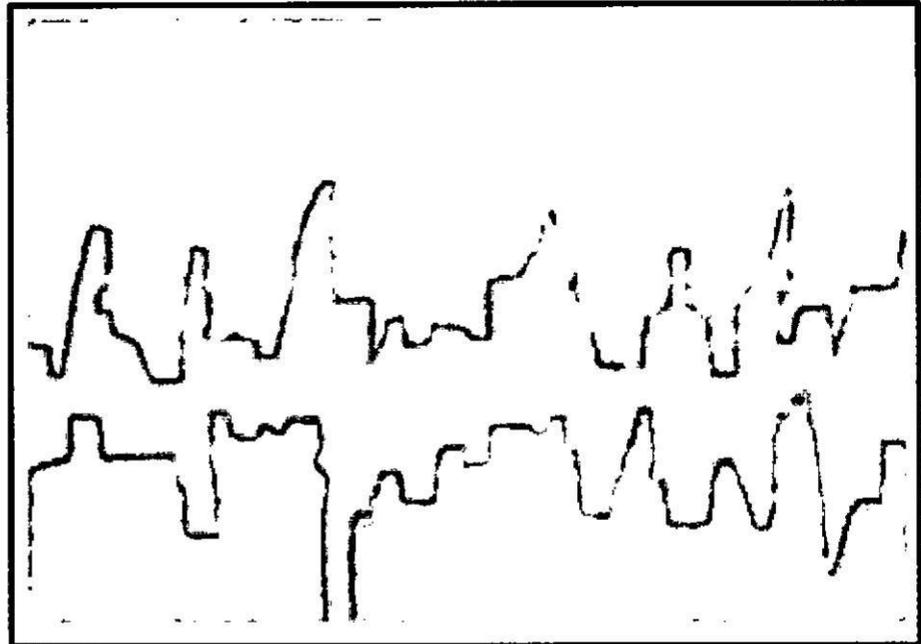
Beiby fue un estudioso de la adhesión entre superficies sólidas y su relación con la contaminación.

La adhesión actúa entre las superficies y es una fuerza de atracción que actúa entre las superficies de los materiales sólidos y la cinta adhesiva.



La vista anterior, vista al microscopio tendría la siguiente presentación

**FIGURA N° 7.2**  
**SUPERFICIES SUPERPUESTAS VISTAS AL MICROSCOPIO**



**Fuente:**

[https://www.google.com.pe/search?q=superficies+contrapuestas+vistas+al+microscopio&rlz=1C1GGRV\\_enPE751PE751&tbm=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ved=0ahUKEwjwxPGK-KPWAhXC1CYKHRTHD34QsAQIlw&biw=1004&bih=773#imgrc=USRF3why5Mn5QM](https://www.google.com.pe/search?q=superficies+contrapuestas+vistas+al+microscopio&rlz=1C1GGRV_enPE751PE751&tbm=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ved=0ahUKEwjwxPGK-KPWAhXC1CYKHRTHD34QsAQIlw&biw=1004&bih=773#imgrc=USRF3why5Mn5QM)

La capa adhesiva tiene como función llenar estos vacíos creando superficies de contacto, donde actúa la adhesión. Dentro de este contexto tenemos los términos de la impregnación que es la condición indispensable para el pegado entre superficies.

## **7.2 La Experiencia de Holm y Kirchstein**

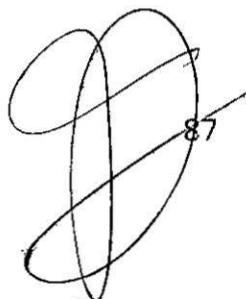
Holm y Kirchstein realizaron estudios para medir el ángulo de contacto que está en función de la energía interfacial y la adherencia. La medición del ángulo de contacto se dificulta porque la energía de adhesión depende de las condiciones cinéticas de la medición. Es decir

la energía libre comprometida al poner en contacto dos superficies limpias frente al aire, diferente si el contacto se realiza horizontal o verticalmente, a favor o en contra de la gravedad. Asimismo la presencia de impurezas, como el aire y/o humedad implica variación en las medidas reales. Se conoce que la energía intermolecular es sensible a la naturaleza polar o no polar de los enlaces, luego es comprensible que sustancias polares como el agua o químicos como el oxígeno, formen óxidos polares como con metales y tengan esta repercusión en la energía de superficie y el ángulo de contacto. En la actualidad el mercado ofrece equipos para su determinación.

### 7.3 Ley de Amontons

Sabemos que para iniciar o mantener el movimiento de un cuerpo sólido que se encuentra sobre la superficie de otro sólido se tiene que aplicar una fuerza llamada fuerza de fricción o de rozamiento ( $F_r$ ). Estas fuerzas están presentes en casi todos los fenómenos que se observan. Intervienen en el movimiento de objetos en el seno de fluidos (como el aire o el agua), cuando se produce deslizamiento del objeto sobre otro o cuando el objeto rueda sobre una superficie. Aparentemente su estudio es sencillo, pero visto a escala microscópica se torna complejo conforme se refirió en el punto 7.1 sobre la interacción entre dos superficies sólidas.

El físico Amontons (1663 – 1705), redescubrió las leyes del rozamiento por deslizamiento seco entre dos superficies planas. De acuerdo con las leyes de Amontons:



1. La fuerza de fricción es proporcional a la fuerza normal.
2. La fuerza de fricción es independiente del área aparente de contacto.

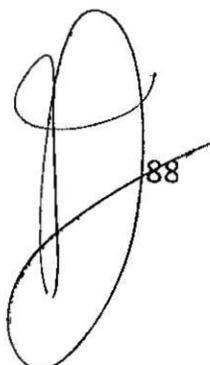
La fuerza de fricción que surge a partir de dos causas principales:

- a. La adhesión en la región de contacto real  
(fuerza de adherencia,  $F_a$ )
- b. Deformaciones ocasionadas por las asperezas de una superficie por encima de los otros (fuerza de deformación,  $F_{def}$ ).

Por lo tanto:

$$F_r = F_a + F_{def} \quad (7.1)$$

Las superficies sólidas son muy irregulares; por tanto, el área de contacto inicial en la que se distribuye el peso corporal por encima, es muy pequeña. Correspondientemente, la presión ejercida por el área de contacto es enorme. Es por lo tanto una deformación; con lo que aumenta el área de contacto y la presión disminuye hasta un valor  $P_m$  del material de menor dureza. La deformación plástica es en parte permanente y en parte elástica (cesa una vez eliminada la causa).



#### IV. REFERENCIALES

1. Atkins Addison, W. (2007). Fisicoquímica. España: Addison Wesley Iberoamericana.
2. Ball, D. (2004). Fisicoquímica Ciencias e Investigación. México: Cengage Learning, Editores.
3. Bockris, J., & Reddy, A. (1973). Modern Electrochemistry. Nueva York: Plenum.
4. Castellán, G. (1990). Fisicoquímica (2 ed.). Addison-Wesley Iberoamericana.
5. Clyde, M. (1992). Fisicoquímica Problemas Resueltos (2 ed.). Schaum.
6. De Paula, J. (2008). Química (8 ed.). España: Editorial Médica Panamericana.
7. Glasstone, S. (1963). Termodinámica para Químicos (4 ed.). Aguilar Madrid.
8. Glasstone, S. (1963). Termodinámica para Químicos (4 ed.). Madrid: Aguilar.
9. Gonzales Ureña, A. (2001). Cinética Química. España: Síntesis S.A.
10. Keith, J., Laidler, & Meiser, J. (2005). Fisico Química. México: Editorial Cecsca.
11. Laidler, K., & Mesier, H. (2003). Fisicoquímica (2 ed.). México: Compañía Editorial Continental.
12. Levine. (2009). Fisicoquímica (5 ed.). Bogotá, Colombia: Editorial Mc Graw Hill.
13. Maron, & Lando. (1978). Fundamentos de Fisicoquímica. Limusa.
14. Redd, & Hill, R. (1979). Principios de Metalurgia Física (2 ed.). México: Ce Continental.
15. Reid, P., & Hehre, W. (2007). Introducción a la Fisicoquímica Termodinámica. España: Pearson Educación.

## V. APENDICE

### TABLAS DE ADSORCIÓN

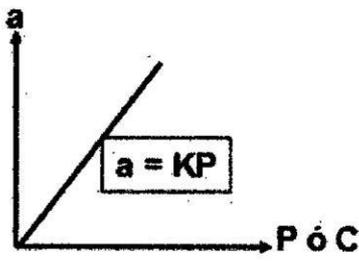
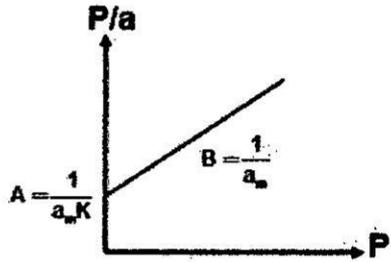
TABLA N° 5.1  
ADSORCIÓN: CLASES Y CARACTERÍSTICAS

| ADSORCIÓN QUÍMICA   | ADSORCIÓN FÍSICA  |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"><li>• Calor de adsorción elevado, <math>\Delta H = 50-100</math> kcal/mol</li></ul>   | <ul style="list-style-type: none"><li>• Calor de adsorción (entalpía) relativamente bajo, <math>\Delta H = 1 - 10</math> kcal/mol.</li></ul>                    |
| <ul style="list-style-type: none"><li>• Formación de monocapas</li></ul>  | <ul style="list-style-type: none"><li>• Formación de mono o multicapas</li></ul>  |
| <ul style="list-style-type: none"><li>• Generalmente irreversibles</li></ul>  | <ul style="list-style-type: none"><li>• Adsorción reversible</li></ul>  |
| <ul style="list-style-type: none"><li>• Enlaces fuertes de tipo covalente (se forma un nuevo compuesto)</li></ul>   | <ul style="list-style-type: none"><li>• Interacciones débiles adsorbato – adsorbente del tipo Van der Waals, dipolo-dipolo, puentes de hidrogeno.</li></ul>     |
| Ejemplos: formación de óxido de Fe por la reacción del oxígeno con las superficies de Fe, algunas reacciones específicas de catálisis, reacciones covalentes para inmovilizar enzimas, etc. | Ejemplos: adsorción de agua sobre el desecante sílica gel, vapores de disolventes sobre carbón activado, depósito de vapor de agua sobre vidrios, espejos, etc. |

Fuente: Elaboración propia



**TABLA N° 5.2**  
**SINOPSIS DE ISOTERMA DE ADSORCIÓN**

|  |  |
|--|--|
| <p><b>Isoterma de adsorción de Henry</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Temperatura constante.</li> <li>○ Superficie lisa y homogénea.</li> <li>○ <b>Superficie "infinita"</b> (adsorción sin restricciones).</li> <li>○ No existen interacciones entre las moléculas adsorbidas.</li> </ul>   |    |
| <p><b>Isoterma de adsorción de Langmuir</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperatura constante.</li> <li>• <b>Adsorción localizada</b>, sólo en sitios definidos (activos) de la superficie.</li> <li>• La superficie es homogénea y se forma una monocapa, asumiendo que cada sitio de adsorción puede adherir sólo una molécula de adsorbato.</li> <li>• La energía de adsorción es la misma para todos los sitios de adsorción.</li> <li>○ No existe interacción entre las moléculas adsorbidas.</li> </ul> | $\frac{P}{a} = \frac{1}{a_m K} + \frac{P}{a_m}$ <p>Donde:</p> <p><b>a</b> = cantidad de soluto adsorbida.<br/> <b>P ó C</b> = presión ó concentración del adsorbato.<br/> <b>K</b> = constante de Langmuir.<br/> <b>a<sub>m</sub></b> = adsorción máxima.</p>  |

Fuente: Elaboración propia

## VI. ANEXOS

### TABLAS DE HLB

TABLA N° 6.1  
HLB DE ALGUNOS SURFACTANTES

| Nombre       | Surfactante                            | HLB  |
|--------------|--|------|
| Span 85      | Trioleato de sorbitol (NI)             | 1,8  |
| Span 65      | Triestearato de sorbitol (NI)          | 2,1  |
| Span 80      | Monooleato de sorbitol (NI)            | 4,3  |
| Span 60      | Monoestearato de sorbitol (NI)         | 4,7  |
| Span 40      | Monopalmitato de sorbitol (NI)         | 6,7  |
| Span 20      | Monolaurato de sorbitol (NI)           | 8,6  |
| Tween 81     | Igual al Span 80 con poli-EO (NI)      | 10,0 |
| Tween 65     | Igual al Span 65 con poli-EO (NI)      | 10,5 |
| Tween 21     | Igual al Span 20 con poli-EO (NI)      | 13,3 |
| Tween 60     | Igual al Span 60 con poli-EO (NI)      | 14,9 |
| Tween 80     | Igual al Span 80 con poli-EO (NI)      | 15,0 |
| Tween 40     | Igual al Span 40 con poli-EO (NI)      | 15,6 |
| Tween 20     | Igual al Span 20 con poli-EO (NI)      | 16,7 |
| Triton X-15  | Octil-fenol-1,5 EO (NI)                | 3,6  |
| Triton X-35  | Octil-fenol-3,5 EO (NI)                | 7,8  |
| Triton X-45  | Octil-fenol-4,5 EO (NI)                | 10,4 |
| Triton X-114 | Octil-fenol-7,5 EO (NI)                | 12,4 |
| Sipex SB     | Dodecil sulfato de sodio (AI)          | 40,0 |
| Sipon L-22   | Dodecil sulfato de amonio (AI)         | 31,0 |
| Sipon LT6    | Dodecil sulfato de trietanolamina (AI) | 34,0 |
| Neodol 25-7  | Alcohol primario (C12-15) poli-EO (NI) | 12,0 |

**Fuente:**

[https://www.google.com.pe/search?q=TABLAS+hlb+DE+ALGUNOS+SURFACTANTES&rlz=1C1GGRV\\_enPE751PE751&tbm=isch&source=iu&ictx=1&fir=Ld0di7AX2FIZGM%253A%252CyzO8oQxP1dqvBM%252C\\_&usg=\\_\\_H\\_7xVXWjzBP2WLI5pG6zTBKs%3D&sa=X&ved=2ahUKEwj07oL1wPraAhXDuvkKHTdrAxsQ9QEwAXoECAAQOA#imgrc=Ld0di7AX2FIZGM](https://www.google.com.pe/search?q=TABLAS+hlb+DE+ALGUNOS+SURFACTANTES&rlz=1C1GGRV_enPE751PE751&tbm=isch&source=iu&ictx=1&fir=Ld0di7AX2FIZGM%253A%252CyzO8oQxP1dqvBM%252C_&usg=__H_7xVXWjzBP2WLI5pG6zTBKs%3D&sa=X&ved=2ahUKEwj07oL1wPraAhXDuvkKHTdrAxsQ9QEwAXoECAAQOA#imgrc=Ld0di7AX2FIZGM)

El HLB de un surfactante es una expresión de su balance hidrófilo – hipófilo, es decir el balance del tamaño y las fuerzas de los grupos hidrófilo – hipófilo.

**TABLA N° 6.2**  
**VALORES REQUERIDOS DEL HLB**  
**PARA DIFERENTES ACEITES Y CERAS**

| Fase Oleosa                  | W/O | O/W  |
|------------------------------|-----|------|
| Acido estearico              | 3   | 17   |
| Alcohol cetilico             | 6   | 13   |
| Lanolina                     | 8   | 15   |
| Vaselina filante             | 4   | 10.5 |
| Vaselina liquida             | 4   | 10   |
| Accite de oliva              | 2.5 | -    |
| Manteca de cerdo             | 3   | -    |
| Cera de abejas               | 5   | 14   |
| Cera de Carnauba             | 6   | -    |
| Parafina sólida              | 4   | 8    |
| Esperma de ballena           | 6.5 | -    |
| Aceite mineral               | 5   | 12   |
| Aceite de semilla de algodón | 5   | 10   |

Fuente:  
[https://www.google.com.pe/search?q=TABLAS+hlb+DE+ALGUNOS+SURFACTANTES&rlz=1C1GGRV\\_enPE751PE751&tbm=isch&source=iu&ictx=1&fir=Ld0di7AX2FIZGM%253A%252CyzO8oQxP1dqvBM%252C\\_&usg=\\_\\_H\\_7xVXWjzBP2WLIpD5pG6zTBKs%3D&sa=X&ved=2ahUKEWj07oL1wPraAhXDuvkKHTdrAxsQ9QEwAXoECAAQOA#imgrc=DdBjPKfheIoyXM](https://www.google.com.pe/search?q=TABLAS+hlb+DE+ALGUNOS+SURFACTANTES&rlz=1C1GGRV_enPE751PE751&tbm=isch&source=iu&ictx=1&fir=Ld0di7AX2FIZGM%253A%252CyzO8oQxP1dqvBM%252C_&usg=__H_7xVXWjzBP2WLIpD5pG6zTBKs%3D&sa=X&ved=2ahUKEWj07oL1wPraAhXDuvkKHTdrAxsQ9QEwAXoECAAQOA#imgrc=DdBjPKfheIoyXM)