

CAPITULO PRIMERO

TEORIA DE LA TENSION SUPERFICIAL

1-1. Introducción. El rocío en los pétalos y capullos de las flores centellea al sol como si la planta estuviera totalmente cubierta

de brillantes. Sin embargo, después de una lluvia pertinaz no se puede observar este gran número de gotas rutilantes. La hoja y la superficie de la flor aparecen total y uniformemente mo

jadas. Una observación más cuidadosa revela que el rocío se presenta sobre las hojas y pétalos en forma esférica, de tal manera que entre la gota y la superficie de la planta existe una zona de separación totalmente seca. La superficie expuesta está cubierta por una capa de polvo insecticida o cualquier otra sustancia fina

mente dividida. La observación de una hoja expuesta repetida

mente a la lluvia nos muestra que el polvo que pudiera cubrirla ha sido totalmente arrastrado y que, lavada completamente, el agua que sobre ella cae no forma gotas esféricas, sino que moja

por completo la superficie. –

Dos gotas de mercurio puro, colocadas sobre un vidrio per

_____ ~1

fectamente limpio, puestas en contacto se unen inmediatamente formando una sola sin solución de _____ re

la experiencia con otras dos gotas de mercurio sobre vidrio ligo ~

ramente empolvado, se observa que las gotas se unen con mucha & más dificultad. Si un pedicito de algodón recién cogido de la planta se introduce en una vasija de agua, es posible que flote 1 varios días sin llegar a mojarse. En cambio si el agua con 4 ~

)

algo de jabón j. os. pocos minutos se hunde, y va al fondo.

El estudio de las condiciones físicas que en estos hechos, así como otros muchos datos tecnológicamente importantes, y la manera de regular tales fenómenos, constituyen el objeto de este í libro.

1-2. Definiciones. En física se llama a los cambios ocurridos en las propiedades relativas de las super

ficies en contacto. El agua se comporta de manera diferente en ~ que ~ en contacto con la hoja polvo

de algodón se hunde en agua jabonosa. En la superficie sólo intervienen las superficies adyacentes, y, en consecuencia,

e

4

6 TEORÍA DE LA TENSION SUPERFICIAL [CAP. 1

do mediante el símbolo γ . γ se el más empleado para designar la tensión superficial. En el experimento anterior puede

se observa que la fuerza necesaria para aumentar el área es independiente del grosor de la película, mientras que las variaciones en la longitud AB modifican de manera directa

mente proporcional el valor de dicha fuerza. Para ello se usa el esquema

Fig. 1-1

de la figura 1-1 se cumple:

21

5 l=longitud de AB en cm.

Donde F=fuerza aplicada en dinas.

γ = tensión superficial en dinas/cm. /

Un aparato fabricado según el esquema a que hemos hecho referencia, no serviría en la práctica. Con idéntico principio se ha fabricado el tensímetro de Du Nouy que, a la ventaja de dar

valores exactos, une la de trabajo

con rapidez. La figura 1-2 representa el aparato. El anillo

,p

de alambre se sumerge en el lí

_ 1

quido, y la fuerza necesaria para

_ arrancarlo de la superficie cons

tituye una medida directa de la tensión superficial. La lectura se realiza en una escala circular. Cuando el anillo empieza a sur

gir del líquido, lo hace empu

jado por. fuerzas superiores a las

L

de cohesión con éste, y arrastra
consigo un pequeño cilindro de
líquido, con dos superficies se
mejantes a las que nos hemos

referido en el esquema de la figura 1-1. Para este aparato, la tensión superficial obedece a la fórmula F1-21

F

[1-21

E = fuerza en dinas.

Donde d=diámetro del anillo en cm.

3

Estos dos métodos pueden conducir a un concepto erróneo sobre la naturaleza de la fuerza medida. En particular, el aparato
Fm. 1-2. Tensímetro de Dii Nouy.

sEo. 1-4] DETERMINACIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL 7

de la figura 1-1 induce al error de creer que la tensión superficial es una fuerza paralela a la superficie del líquido. Ya hemos se

alado en la sec. 1-3 que la fuerza medida es la resultante

de las fuerzas normales a las capas exteriores de moléculas, y, como se indicó, tiende a reducir la superficie libre al mínimo

mo. Para un volumen finito, la superficie mínima es la esfera, y si las partículas líquidas no estuvieran sometidas a otras fuer

zas diferentes de la tensión superficial, espontáneamente adoptarían esta forma. Como ejemplo, basta mencionar la formación de pompas de jabón, que por ser tan ligeras, apenas son afectadas por la acción de la gravedad, y el caso de las masas de productos oleosos, como el ftalato de butilo, suspendidas en disoluciones de NaCl ajustadas a la misma densidad del producto oleoso. En experiencias de este tipo se ha llegado a observar

tener esferas de varios centímetros.

Hay métodos para determinar la tensión superficial, que muestran claramente la verdadera naturaleza de las fuerzas que actúan (para más detalles, véase el capítulo II) ~. Entre ellos debe mencionarse especialmente el método de la gota pendiente

te ~, esquematizado en la figura 1-3.

Para hacer una determinación según este método, se intro

duce el capilar C dentro del líquido a experimentar y se hace entrar aire, lo que origina la formación de una burbuja en el extremo del capilar que paulatinamente va creciendo hasta rom

perse, cuando su diámetro se hace mayor que el de dicho capi

Fío. 1-3. Medida de la tensión superficial por el método de la gota

pendiente.

Lo TEORf A DE LA TENSION SUPERFICIAL [CAP. 1

TABLA 1-1

Comparación entre los valores experimentales y los calculados para

la tensión superficial de algunos líquidos

Valor Desviación en

COMPUESTO investigado O/o

Cicloparafinas 1 0,8

Hidrocarburos aromáticos 7 2,7

Compuestos halogenad~s 9 4,2

Mono-alcoholes 8 4,5

Aldehidos alifáticos 1 1,9

Acidos alifáticos 6 2.0

Eteres 1 1,2

Esteres 1 0,8

Cetonas 2 1,7

Compuestos nitrados 4 3,9

Sulfuro de carbono 0,(i

MEDIA 2,8

/36 ~40 /44 148

INDICE DE REFRACCION A 20c

£ ÁCIDOS ALIFATICOS NORMALES

o PARAFiNAS NORMALES

ALCOHOLES ALIFATICOS NORMALES

Fío. 1-4.

La ecuación [1-9] puede aplicarse de la

Si a un sistema coordena

do se lleva el valor de la ten

sión superficial en función de índice de refracción, para se

ries homólogos, se encuentra el hecho curioso de que para determinados valores del ín

dice de refracción que coin

ciden precisamente con los valores más elevados del nú

mero de átomos en la cade

na, la tensión superficial se unifica para todos los com

puestos. Esto es una con

secuencia de que, en com

puestos con fórmula general $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{X}$, donde X es el grupo polar, la razón $(P)/(R)$ se aproxima de una manera asintótica el valor 8,44 cuando n se hace relati

vamente grande. La figura 1-4 resulta suficientemente explícita en este sentido.

misma manera para mezclas

de compuestos, adoptando, en estas condiciones, la forma

$(P)_{\text{mix}} = n_2(P)_1$

$\times \text{mix} (R)_{\text{mix}} = n_2(R)_1 + 2$

[1-10]

Para un estudio más minucioso del tema, puede consultarse el trabajo de 11. P. Meissner y A. S. Michaels

(md. Eng. Chem., 41, 2782 (1949).

u

4~)

LL~

u..

z

o

la

z

`u

-J

`u

o

ç9

40

30

20

10,32

11

SEO. 1-6] VISCOSIDAD Y TENSIÓN SUPERFICIAL

Macleod, con anterioridad, había expresado que la tensión su

perficial de un líquido no asociado es proporcional a la cuarta potencia de la diferencia entre las densidades del líquido y su vapor. Sobre esta base, y haciendo intervenir el volumen mo

lecular, Sugden creó su paracoro mediante el cual puede calcu

larse el volumen comparativo de grupos moleculares que, como los terminales, tienen gran influencia en las variaciones de la tensión superficial. Los valores obtenidos con este procedimiento coinciden casi exactamente con los conseguidos mediante mé

todos basados en el estudio de las películas superficiales, como el de Langmuir.

Davis ~, sobre estos datos obtenidos por Buehler, ha cons
 truido un ábaco con el que la ecuación [1-5] se resuelve gráfi
 camente (Fig. 1-5).

La tabla 1-2 reseña los números de orden de los compuestos .~ los valores I/P ~ ~` de los 32 líquidos orgánicos en cuestión.

TABLA 1-2

Valores I/P de distintas sustancias, determinados por Buehler

NY hP COMPUESTO

15 1,226 Acetato de etilo. 5

6 1,195 de metilo. 17

17 1,253 . de propilo. 13

3 1,186 Acetona. 4

10 1,205 Benceno. 20

11 1,208 Etil benceno. 12

7 1,198 Bromuro de etilo. 18

8 1,201 m-Tolueno. 17

9 1,202 Tolueno. 10

10 1,205 Naftaleno. 1

1.2 1,212 Eter etílico. 12

13 1,217 Bromuro de propilo. 2

14 1,222 Dietil-cetona. 19

14 1.222 Yoduro de propilo. 11

16 1,243 Bromuro de isobutilo. 15

17 1,2.53 de isopropilo. 13

hp

1,192

1,253

1,21.7

1,190

1,303

1,212

1,266

1,253

1,205

1,163

1,212

1,172

1,280

1,208

1,226

1,217

COMPUESTO

Bromobenceno.

Cloruro de isobutilo.

– de propilo.

Clorobenceno.

Decano.

Formiato de etilo.

Heptano.

Hexano.

Yoduro de etilo.

de metilo. Metil-etil-cetona.

Nitrobenceno.

Octano.

ni-Xileno.

o-Xileno.

Paraxileno.

Un ejemplo explicará cómo se usa el ábaco: ¿Cuál será la tensión superficial del yoduro de etilo a 160 C, cuando la viscosidad a la misma temperatura vale 6,2 milipoises? En la tabla 1-2 se ve que el número de orden correspondiente al yoduro de etilo es 10.. Uniendo el 6,2 de la escala de viscosidades con el número 10 de la escala intermedia, y prolongando la línea hasta la escala σ , leemos 29,1 dinas/cm. Las International Critical Tables dan 29,9.

12 TEORÍA DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL [CAP. 1.

No se ha podido encontrar una relación general entre temperatura, viscosidad y tensión superficial. Relación, por otra

E

u

u,

z

o

z

u'

-J

u

σ

o.

la

z

O

U)

z

`u

10

15

20

30

40

40

N~ DEL COMPUESTO

20

44<

40

20

10

8

6

4

3

2

la

`u

~/>

5

a

-5

z

tLi

o

o

E/>

O

u

Fío. 1-5. Abaco tensión superficial-viscosidad para líquidos orgánicos. (Cortesía de D. S. Davis, Wayne University, Detroit, Mich.)

parte, muy importante y que en muchos casos hay que obte

ner; p. ej., en la fabricación de aceites lubricantes de gran vis

cosidad, donde es necesario conocer la relación entre la tensión superficial y los cambios de viscosidad.

SEO. 1-6] VISCOSIDAD Y TENSIÓN SUPERFICIAL 13

N. DEL T. Sobre la base de algunos conceptos desarrollados por Van der Waals en su teoría de la capilaridad, Ferguson muestra que para líquidos estables es cierta la siguiente relación:

$$y = y_0 (T_c/T)^n \quad [1-11]$$

donde y es la tensión superficial y T_c y n son constantes características del líquido.

Si se multiplican los dos términos de la ecuación anterior por $(T_c/T)^n$ y se toman logaritmos, resulta:

$$\log y = \log y_0 + n \log (T_c/T) \quad [1-12]$$

y como $(n \log T_c)$ y $\log y_0$ son constantes para cada líquido, pueden resu

mírse en una nueva constante K , y expresando la diferencia $T_c - T$ en el símbolo ΔT , quedará:

$$\log y = n \log \Delta T + K \quad [1-13]$$

expresión que relaciona la variación de la tensión superficial en función de la diferencia crítica, de temperaturas.

Para otra sustancia se cumplirá:

$$\log y' = n' \log \Delta T + K' \quad [1-14]$$

y al relacionar las ecuaciones [1-13] y [1-14], se obtiene:

$$\log T = \log T' + K' \quad [1-15]$$

ecuación que, sustituida en la fórmula [1-13], da:

$$\log y = m \log y' + C, \quad [1-16]$$

relación lineal que expresa la tensión superficial de un líquido en función de la tensión superficial de otro líquido tomado como referencia a la misma

temperatura.

Las fórmulas [1-13] y [1-16] han permitido a Donald F. Othmer y Samuel Josefowitz (Ind. Eng. Chem., 40, 886, 1948) la construcción de un ábaco que por su sencillez y practicismo nos permitimos reproducir

(Fig. 1-6).

En la línea de la izquierda se ha construido, una escala natural para

las temperaturas expresadas en grados centígrados, que permite efectuar sobre ella misma las sustracciones correspondientes a lo que ellos han llamado diferencia crítica. Paralelamente y enfrente, a una distancia adecuada,

se construye de modo empírico la escala de la tensión superficial.

Para esto se toman dos datos, que son las correspondientes tensiones

superficiales del benceno a dos temperaturas determinadas. Tomando un punto como referencia entre las dos líneas ya citadas, se trazan rectas

que unen este punto con las temperaturas a que se han hecho las de

terminaciones, y el punto de intersección de cada una de estas líneas, en lo que será escala de la tensión superficial, permite la construcción de ésta. En este sentido, no se requiere tomar muchos puntos, pues

4 TEORÍA DE LA TENSION SUPERFICIAL

puede apreciarse por el dibujo que la escala se diferencia muy poco de una escala natural.

Para determinar la tensión superficial de cualquier compuesto a diferentes

temperaturas, sólo es necesario situar en el interior de las dos

1

30

°F

O

E

z
 e~ 20
 2
 10
 x
 Y
 220
 200
 180
 160
 140
 120
 100
 80
 60
 40
 20
 o
 20
 40
 1
 u z
 e
 a.

FIG. i-6. Abaco tensión superficial-viscosidad, para líquidos orgánicos.

escalas el punto característico de la sustancia. Los autores han realizado esto para bastantes compuestos, y de un modo muy práctico y sencillo resumen sus experiencias dando las coordenadas características de cada

producto.

TABLA 1-3

Valores de X e Y para el cálculo de tensión superficial~

COMPUESTO

Acetal

Acetaldehído

Acetamida

Ácido acético

Anhídrido acético

Acetona ...

Acetonitrilo

Acetofenona

Alcohol alílico

Anetol

Anilina

Anisol

Amoníaco

Alcohol isoamílico.

Benceno

Benzonitrilo ...

Bromobenceno..

Acetato isobutílico

Alcohol n-butílico

Alcohol isobutílico.

Ácido n-butírico

Ácido isobutírico

Sulfuro de carbono

Tetracloruro de carb.

Cloral

Clorobenceno

Cloroformo.

o-Cresol

m-Cresol

p-Cresol

Ciclohexano

Dietilcetona

Dietilanilina

Dimetilsulfato

Dimetilamina

Dimetanilina

Acetato de etilo

Acetoacetato de etilo..

x Y

19

33

17

17,1

25

28

33,5

18

12

13

22,9

24,4

56,2

6

30

19,5

23,5

16

9,6

5

14.5

714,8

35,8

26

30

23,5

32

20

13

11,5

42

20

17

23,5

16

20
27,5
21
88 Alcohol etílico
78 Benzoato de etilo
J.92,5 Bromuro de etilo
116,5 Eter sulfúrico
129 Yoduro de etilo
91 Etil-mercaptano
111 Propionato de etilo
163 Etilamina ..
111,5 Etiibenceno
158,1 Cloruro de etilo
171,8 Oxido de etileno
138,9 n-Hexano
63,5 Cianhdrico
106.8 Acetato' de metil
110 A'cohol metílico
159 Cloruro de metilo
145,5 Eter metílico
97,2 Metiletilcetona.
107.5 Formiato de metilo
103 Propionato de metilo..
115 Metilamina
107,4 Naftaleno
117,2 Nitroetano

104 5 Nitrometano

113' Oxido nitroso.~. n-Octano

132,5 Fenol

101 3

Piperidina

161 Acido propiónico

161,2 Alcohol n-propílico.

100,5 Piridina

93,7 Quinolina

64 Tiofeno

81 Tolueno

97 Trietilamina

83 Trimetilamina

118 Trifenilmetano

120 m Xileno

83 p-Xileno

COMPUESTO X

Y

72,2

66

119,8

88

53,2

37

97

88

95
58
165
126,1
139
90
103,8
125,2
120
86,7
101
130,8
139,5
142,6
158
66
92,4
132
90,2
112
108,6
97
138,2
183
121
113

83,9

57,6

182,7

118

117

10

14,8

31,6

27,5

28

35

22,5

11,2

e,')

32

42

22,7

30,6

34

17

45,8

44

23,6

38,5

29

42

22,5

25,4

30

62,5

17,0

20

24,7

17

8,2

34

19,5

35

24

20,1

21

12,5

20,5

19

Hasta aquí la discusión ha versado sobre la tensión superfi

oial de líquidos puros.

Hay líquidos para los que el valor correspondiente casi al

canza los extremos de la escala. El éter es un líquido muy mo

vible, de baja tensión superficial, pero impide el uso de esta propiedad el que junto a ella se dan otras no tan convenientes, como volatilidad, inflamabilidad' y toxicidad. Como opuesto, po

demos citar el mercurio, líquido de elevada tensión superficial, circunstancia esta última que lo hace aplicable en manómetros, porque al no mojar las paredes de los tubos permite lecturas co

rrecta5, en agitadores de cierre hermético, y diferentes tipos de termostatos donde es necesaria la misma propiedad.

La mayor parte de los líquidos pertenece al tipo intermedio, y es un problema corriente en la industria que el técnico tenga que modificar la tensión superficial de alguno de los líquidos que maneja. Normalmente, el líquido se escoge por algunas de sus propiedades físicas o químicas o por razones económicas, y resulta necesario modificar su tensión superficial con el empleo de agentes tensoactivos.

1-7. Agentes tensoactivos. Al principio de éste capítulo hemos hablado de cómo dos gotas de mercurio limpio se unen muy fácilmente. Al entrar en contacto dos de estas gotas, la capa de aire situada entre ellas desaparece rápidamente, y ape

nas se establece una superficie de separación. En efecto, para un solo líquido o para dos líquidos miscibles, la tensión in

terfacial es cero, e incluso puede darse el caso de que para dos líquidos miscibles con gran afinidad química, dicha tensión tenga un valor negativo. La gota recién formada por la unión de dos está también sometida a la influencia de la tensión su

perficial, y adopta fácilmente forma esférica. Es un hecho ex

perimental que la presencia de polvo, aceite u otra sustancia extraña en la superficie del mercurio evita la unión rápida de dos gotas: este fenómeno curioso nos fuerza a admitir que una acción de índole física es capaz de modificar las propiedades del mercurio.

Es imposible obtener grandes burbujas con agua clara, pero es fácil si se añade a ésta un poco de jabón. Ensayando las so

luciones jabonosas por cualquiera de los métodos descritos an

teriormente, se observa una disminución considerable de la ten

sión superficial con respecto al agua pura 12. 13, 14. ~ Para esta

bilizar estas burbujas se necesitan otras propiedades, entre las

que puede citarse una pequeña velocidad de evaporación y ade

cuada viscosidad, adquiribles, por adición de modificadores o Angredientes del tipo de la glicerina. En la preparación de un producto líquido pulverizable se ha de buscar una tensión su

perficial baja que facilite la extensión, pero al mismo tiempo, una vez formada la película, debe ser refractaria al agua para defender al producto activo de la acción de la lluvia y de las aguas de lavado. Tales productos se preparan hoy adecuada

mente gracias al conocimiento claro y concreto que se tiene de los fenómenos de tensión superficial.

En un apéndice final se tabulan una serie de materiales tenso-activos; en el presente capítulo se intenta exponer el mecanis

mo de su acción, a pesar de que aún existen muchas lagunas en nuestro conocimiento, sobre todo en lo que al uso específico de éstos se refiere. Podemos discernir qué tipo de productos será conveniente en medio ácido o alcalino, pero no es posible expli

car cómo, en muchas ocasiones, dos compuestos de naturaleza similar se comportan de forma tan distinta

frente al mismo lí

quido.

1-8. Copas superficiales. En un estudio sobre superficies, Adams dice: ((Si hay dos constituyentes en una solución, y las moléculas de uno de ellos crean un campo de fuerzas enérgico, mientras que las del otro lo originan débil, la tensión superfi

cial variará de acuerdo con el tipo de moléculas que alcancen a superficie. Si lo logran las primeras, la tensión será más grande que si lo hacen las de campo débil.' Por consiguiente, si tenemos en cuenta la libertad de movimiento de las moléculas

tas, el líquido tenderá a cubrir su superficie en todos los casos con las moléculas del constituyente que posee campo de fuerza menor

Recordando la teoría dada anteriormente acerca del desequi

librio de fuerzas existente en la superficie de los líquidos y de su aparente tendencia a presentar una superficie libre mínima, es fácil ver que éstos tienen características muy diferentes en la superficie y en el interior. Si nos imaginamos ahora una super

ficie líquida esférica con un grosor máximo de tres moléculas, fácilmente nos daremos cuenta de que éstas se encuentran en una zona de desequilibrio mecánico, teniendo menos componen

tes de fuerza hacia el exterior que hacia el interior. Al contra

restarse las fuerzas horizontales, la resultante vertical hace que las moléculas superficiales se desplacen hacia el centro del líquido

~> A fin de

quido, intentando establecer un equilibrio. Se origina en la superficie, por tanto, un movimiento lateral de traslación de las moléculas que acuden a los puntos abandonados por las que se han introducido en el seno del líquido, en tanto que otras van llegando por un movimiento de traslación desde el interior del líquido. Si asociamos a todo esto la actividad de la superfi

cie, como consecuencia de la vaporización y condensación simul

táneas que en ella tienen lugar, no podremos creer en la apa

rente calma de la superficie cristalina de una gota de agua. Se ha determinado que la vida de una molécula en la superficie de un líquido es de $2 \cdot 10^{-10}$ seg.

En todo lo que sigue, debemos recordar que las fuerzas apa

rentemente horizontales que actúan sobre la superficie del líquido

do son las resultantes de las que empujan a éste a presentar una superficie mínima; en definitiva, las componentes horizontales de fuerzas radiales. De aquí que sea fácil caer en error tan craso como admitir la existencia de fuerzas paralelas a la super

ficie. El hecho de presentar una superficie mínima está total

mente de acuerdo con los principios de termodinámica, y coin

cide con un mínimo de energía libre superficial. El aumento de superficie requerirá un trabajo, y el principio de la mínima ac

ción asegura que, para un trabajo mínimo, se dará también la más pequeña superficie. Muchas aplicaciones industriales de la tensión superficial suponen un concepto exacto de la naturaleza de estas películas, como tendremos ocasión de ver al estudiar la humectación de fibras y producción de coloides y emulsiones.

Sin embargo, como se ha indicado, resulta pedagógico, en el estudio de las películas superficiales y de los agentes tensoacti

vos, c

nsiderar superficies horizontales. Máxime si se tiene en cuenta que por la observación de tales superficies fué como se llegó al primer conocimiento sobre la verdadera naturaleza de este fenómeno. En 1890[~], Rayleigh midió la cantidad de acei

te de oliva necesario para producir una determinada reducción en la tensión superficial, y encontró que 0,81 mg de aceite cu

bren un área de 555 cm² con una capa de 16 Å (*) de grosor. Cálculos basados sobre estos datos demuestran que una molécula

de oleato de glicerilo cubre una superficie de 100 Å cua

drados.

Se demostró pronto que muchas de las propiedades superfi

(*) Un angstrom (Å) es igual a 10⁻⁸ cm.

ciales atribuidas a los líquidos se debían a la presencia acciden

tal de algo –de aceite en la superficie. Pockels [~] demostró que es

tas películas pueden manejarse sobre la superficie mediante ba

rreras (*). Con el uso de estos elementos, barreras, comenzó un período activo en el estudio de las películas superficiales y de los agentes tensoactivos (aun hoy, el método mejor. para eliminar la accidental contaminación de una superficie líquida por aceite u otro material, consiste en pasar sobre ella un papel absorbente o cualquier otra sustancia celulósica, con la condición de que sea incapaz a su vez de contaminar la superficie). El mismo autor demuestra que si el área cubierta por una cantidad de agente ten

soactivo' excede de un valor mínimo, su efecto es tan pequeño que apenas se diferencia del agua pura. Pero si esta área se hace mas pequeña que el valor crítico, la tensión superficial dismi

nuye r

pidamente.

1–9. Área crítica. Rayleigh, comprobando el trabajo de Pockels, encontró que existe otro tipo de película en

la' que la tensión superficial disminuye gradualmente sin que aparezca un área crítica. Los estudios posteriores han aclarado la razón de esta diferencia de conducta.

1-10. Extensión de la película. Cuando un sólido o un lí

quido se pone en el seno de otro líquido, se extenderá por la su

perficie del segundo si la fuerza de atracción del líquido matriz pasa las moléculas de la sustancia extraña, supera a las fuer

zas de cohesión que actúan en ésta. Si las fuerzas de cohesión son suficientemente débiles, la sustancia extraña se extenderá uniformemente sobre la superficie, cualquiera que sea su área. Al aumentar la distancia entre las moléculas, las fuerzas de cohesión se van haciendo cada vez menos importantes, seme

jándose las moléculas a las de un gas, libre para difundirse sobre toda la superficie'. Esta película gaseosa no tiene área crítica por unidad de peso, y su efecto sobre la tensión superficial se repre

senta por una función lineal de la concentración, sin que apa

rezcan en ella puntos de inflexión

Por contraste, otros agentes tensoactivos, al extenderse so

bre la superficie, lo hacen sin dejar por eso de estar sometidos a fuerzas de cohesión importantes; y así, cuando han cubierto un área molecular superior a la crítica, se rompe la película, bajo la influencia de estas' fuerzas, en pequeñas áreas iguales o

(*) Véase apéndice B (N. del T.).

inferiores a las críticas. Un agente tensoactivo que actúa de esta forma se dice que origina películas líquidas.

1-11. Acción de los agentes tensoactivos. Al estudiar es

tos fenómenos, Rayleigh ²⁰ adelantó la teoría de que la acción de los agentes tensoactivos se oponía a las fuerzas de contracción que actúan en la superficie del líquido puro, como consecuencia de las fuerzas de repulsión entre sus moléculas. Es imposible, por esta acción, extender el agente de una manera continua, has

ta lograr una capa monomolecular que, precisamente, es la que define el área crítica.

La acción de los agentes tensoactivos, al situarse en la su

perficie del líquido matriz, es de repulsión, contrarrestando las fuerzas de contracción que tienen su asiento en las capas funda

mentales, y es tan potente, que es capaz de llevar el líquido hasta los rincones y superficies recónditas que, de otra manera, no se humedecerían por el fluido.

Si se tiene presente este mecanismo de acción de los agen

tes tensoactivos en las siguientes discusiones y en las investiga

ciones sobre tensión superficial, podrá aclarar muchos de los problemas que allí se plantean.

1-12. Orientación de los agentes tensoactivos. Siguiendo

la técnica experimental introducida por Pockels, Langmuir ²¹ ha realizado extensas investigaciones sobre las propiedades ten

soactivas de los ácidos grasos y de los alcoholes grasos. En el supuesto de que el área crítica de Pockels representa la condición para la cual existe una capa monomolecular extendida sobre la superficie sin compresión ni expansión, Langmuir da para el área molecular el valor de $\sim 1,5 \text{ A}^2$ cuadrados. También encuen

tra que esta área no varía con el número de átomos de carbono que existan en la molécula. Esto indica (y hasta el momento no ha podido presentarse una más teórica) que las moléculas de los alcoholes o ácidos grasos con acción tensoactiva se orientan de una manera definida con respecto a la superficie del líquido. Información más reciente indica que la orientación es próxima a la vertical ²² Podemos imaginarnos las moléculas del agente tensoactivo como agujas clavadas en corchos que las mantienen normales a la superficie al flotar fuera de ella.

Langmuir también introdujo las ideas, hoy muy aceptadas, acerca de la forma como se verifica la orientación de las moléculas

en las películas. Los ácidos y alcoholes grasos contienen gru

pos hidrofílicos COOH y OH , respectivamente, que tienden a

solubilizar la molécula. Para cadenas cortas lo consiguen plenamente; así, tenemos los alcoholes metílico y etílico y el ácido acético totalmente solubles. Al aumentar la longitud, de la cadena, la solubilidad disminuye. En las parafinas, donde no existen grupos solubilizantes, las cadenas cortas del tipo del propano se extienden en la superficie, en tanto que los miembros de la serie de 18 o más carbonos no lo hacen. También es un hecho que los ácidos grasos de cadena muy larga se extienden sobre la superficie con tanta dificultad que no son eficaces como agentes tensoactivos.

Si la molécula contiene dos grupos hidrofílicos situados en sus extremos opuestos, la atracción que simultáneamente experimentan éstos por el agua la orienta de manera paralela a

superficie, alcanzando el área molecular un valor considerable. Esta forma de película corresponde a la que ya hemos mencionado antes como de tipo de vapor. En estas películas, las porciones hidrófobas de las moléculas no se acercan lo suficiente para que las fuerzas de cohesión sean apreciables. Por el contrario, en los ácidos grasos estas porciones hidrófobas se unen estrechamente, sacando la molécula fuera del agua y originando películas con área crítica.

De lo dicho hasta aquí parece deducirse que para que una sustancia reduzca eficazmente la tensión superficial debe contener en su molécula un grupo hidrofílico o hidrosoluble (si el líquido matriz es agua; de otra manera, el grupo habrá de ser soluble en el líquido que se considere), y otro grupo hidrófobo o insoluble en agua. Normalmente, lo que se ha de conseguir es un equilibrio determinado entre estas dos porciones sobre todo en los casos de tensión interfacial.

Recientemente se ha estudiado la obtención de edificios moleculares orientados ²³ por superposición de películas depositadas en superficies metálicas o de cristal, al sumergirlas en una solución de sales básicas u otras sales, en cuya superficie se ha dispuesto una película de ácido esteárico. Al sacar de la solución la lámina sumergida, se adhiere a ella la primera capa molecular, siendo los grupos carboxilos los encargados de efectuar la unión con la lámina. Al efectuar una nueva inmersión y extracción de la lámina, la segunda capa se deposita invertida sobre la primera, es decir, son los grupos hidrófobos los que mantienen la unión con la capa primitiva. La repetición del proceso efectúa nuevos depósitos de los que cada uno está invertido [CO]

solubilizar la molécula. Para cadenas cortas lo consiguen plena

mente; así, tenemos los alcoholes metílico ~ etílico y el ácido acético totalmente solubles. Al aumentar la longitud, de la cade

na, la solubilidad disminuye. En las parafinas, donde no exis

ten grupos solubilizantes, las cadenas cortas del tipo del propano se extienden en la superficie, en tanto que los miembros de la serie de 18 o más carbonos no lo hacen. También es un hecho que los ácidos grasos de cadena muy larga se extienden sobre la superficie con tanta dificultad que no son eficaces como agen

tes tensoactivos.

Si la molécula contiene dos grupos hidrofílicos situados en sus extremos opuestos, la atracción que simultáneamente expe

rimentan éstos por el agua la orienta de manera paralela a la superficie, alcanzando el área molecular un valor considerable. Esta forma de película corresponde a la que ya hemos mencio

nado antes como de tipo de vapor. En estas películas, las por

ciones hidrófobas de las moléculas no se acercan lo suficien

te para que las fuerzās de cohesión sean apreciables. Por el con

trario, en los ácidos grasos estas porciones hidrófobas se unen estrechamente, sacando la molécula fuera del agua y originan

do pel

culas con área crítica.

De lo dicho hasta aquí parece deducirse que para que una sustancia reduzca eficazmente la tensión superficial debe con

tar en su molécula un grupo hidrofílico o hidrosoluble (si el líquido matriz es agua; de otra manera, el grupo habrá de ser soluble en el líquido que se considere), y otro grupo hidró

fobo o insoluble en agua. Normalmente, lo que se ha de con

seguir es un equilibrio determinado entre estas dos porciones, sobre todo en los casos de tensión interfacial.

Recientemente se ha estudiado la obtención de edificios mo

leculares orientados²³ por superposición de películas deposita

das en superficies metálicas o de cristal, al sumergirlas en una solución de sales básicas u otras sales, en cuya superficie se ha dispuesto una película de ácido esteárico. Al sacar de la solu

ción la lámina sumergida, se adhiere a ella la primera capa mo

lecular, siendo los grupos carboxilos los encargados de efectuar la unión con la lámina. Al efectuar una nueva

inmersión y extrac

ción de la lámina, la segunda capa se deposita invertida sobre la primera, es decir, son los grupos hidrófobos los que mantiene

la unión con la capa primitiva. La repetición del proceso efectúa nuevos depósitos de los que cada uno está invertido con

respecto al anterior. La presencia de pequeñas cantidades de co

bre facilita la obtención de películas delgadas.— Se han obtenido capas formadas por 300 películas elementales, que funcionan como cristales uniaxiales, con el eje óptico normal a la super

ficie.

El efecto de los agentes tensoactivos sobre la tensión super

ficial está influenciado por la presencia de sales solubles, como cloruro o sulfato sódico, etc. Estas influyen sobre la porción hidrofílica del agente tensoactivo y disminuyen su solubilidad. Así, agentes tensoactivos muy solubles pueden hacerse más hí

potensores por este procedimiento, y viceversa. Una disolución de HCl tiene un efecto similar 24 Se ha señalado que las pe

lículas de ácido palmítico, extraordinariamente solubles a pH 7, son mucho menos solubles en HCl 0,01 N. De idéntica manera resultan afectadas las películas formadas por los ácidos oleico, eláidico, brásidico y erúico, la colessterina y las proteínas.

1–13. Mecanismo de la acción de los agentes tensoactivos. Las aplicaciones industriales y la formulación de las preparacio

nes tensoactivas suponen el conocimiento no sólo de las pro

piedades del grupo general a que pertenezca el compuesto em

pleado y de los cambios de estas propiedades al variar la es

tructura molecular, sino también de la influencia de los grupos adicionales. Además, resulta útil tener alguna idea de los cam

bios f

sicos y químicos que tienen lugar en presencia de los agentes tensoactivos. Desgraciadamente, los datos que posee

mos en este sentido no son muy extensos, y como base de tra

bajo se han desarrollado diferentes hipótesis más o menos úti

les. La aplicación de los agentes tensoactivos en los procesos de humectación y detergencia son excelentes ejemplos para la dis

cusión de este mecanismo. El poder humectante es un factor que hay que tener en cuenta en muchos procesos industriales, mien

tras que la detergencia implica ciertos factores que no están in

cluidos en la simple humectación.

1-14. Humectación. La acción de los agentes tensoactivos en este aspecto tiene innumerables aplicaciones. La humectación de telas y fibras, el molido de pigmentos en la preparación de tintas y pinturas, la extensión de éstas al aplicarse a las super

ficies, la lubricación, el impermeabilizado y otras muchas ope

raciones implican la existencia de esta propiedad! A veces, lo deseable es impedir la humectación, como en el caso citado an

teriormente. El esclarecimiento de cómo se verifica el proceso directo explicará también el inverso.

Aunque la reducción de la tensión superficial es fundamental para una buena humectación, no es el único factor influyente; cuentan también otros, como son la volatilidad y la viscosidad. De aquí que sólo en el caso de que dos líquidos tengan igual viscosidad y volatilidad se podrá asegurar que el que tenga menor tensión superficial cubrirá más fácilmente una superficie.

Asociados a la baja tensión superficial, existen otros factores, como son: la solubilidad, sustentividad y acondiciona

miento de la superficie. Una cosa es experimentar sobre super

ficies limpias, y otra trabajar en las condiciones que impone la industria. El carácter de la suciedad puede determinar el tipo de agente a emplear para reducir la tensión superficial de un líquido que se va a poner en contacto con la superficie. Muchos agentes se precipitan como sales metálicas, se hacen insolubles o tan extremadamente solubles que resultan ineficaces y poco aconsejables. Un agente humectante tan eficaz como el jabón resulta inútil en presencia de iones metálicos, en el agua, o en la superficie a humedecer. Otros compuestos, como son los ál

calis, fosfatos y silicatos, son más económicos y más útiles en muchas circunstancias, por razones específicas del caso. Los agentes de síntesis salvan muchas de estas dificultades, Éon la ventaja de requerirse cantidades más pequeñas.

El caso más sencillo de humectación es aquel en el que no se da ninguna reacción física o química entre la solución hu

medecedora y la superficie. Aquí el fenómeno de humectación resulta de la acción repartidora, fundada a su vez en la repul

sión entre las moléculas de agente tensoactivo, que así supera la tendencia del líquido a presentar un mínimo de superficie. Para estos casos, el material con menor tensión superficial cu

brirá la mayor superficie. Al mismo tiempo resulta importante el tipo de película formada, líquida o gaseosa. La viscosidad influye en la velocidad a que se consigue el equilibrio.

Más complicado resulta el caso en el que se produce algún tipo de reacción entre el agente tensoactivo de la

solución y la suciedad de la superficie. Así, el agua se extiende con mayor ra

pidez sobre una superficie roñosa que sobre una patinada, por efecto de capilaridad. Si el agua contiene jabón, el proceso es más rápido, porque no sólo colabora la capilaridad, sino una reacción química entre el jabón y la herrumbre, formando un

compuesto insoluble. De esta manera se facilita la extensión del líquido, pues cada molécula fijada favorece el avance de otra nueva, que, a su vez, se fija también. La solución debe estar suficientemente concentrada para que estas alternadas difusiones y fijaciones no la agoten, posibilidad que haría necesarias nue

vas adiciones. En el caso del jabón, la fijación de moléculas acti

vas tiene m'uchas aplicaciones, por ser cuantitativa.

No siempre es la reacción tan definida como la anterior. En muchos casos, la atracción es puramente física, inducida por las cargas eléctricas de la superficie y el agente tensoactivo del líquido. Esta propiedad es de gran importancia en la industria textil, y a los agentes tensoactivos que se fijan de esta manera en los tejidos se les llama su.sta'ntivos Se admiten diversos gra

dos de sustantividad, por tener esta cualidad un carácter cuanti

tativo. En definitiva, la acción resulta similar a la descrita para el jabón. Una consecuencia importante de lo dicho es la apa

rición de propiedades rehumectantes en los tejidos. Cuando se dan reacciones de este tipo sustantivo, el agente se consume, aumentando el coste del proceso, que puede quedar enjugado por la facilidad con que los tejidos se humedecen en operacio

nes posteriores.

1-15. Detergencia. Una observación un poco superficial de los fenómenos de humectación- y detergencia puede inducir a creer que compuestos que actúan bien en el primer caso, tam

bién lo hacen en el segundo. Sin embargo, esto no es siempre cierto. De hecho casi todos los detergentes usados son hu

mectantes aceptables, pero no todos los humectantes pueden emplearse como detergentes ni admitir comparación de calidad con los mejores de ellos.

En algunos casos el agente tensoactivo puede humedecer la suciedad y, al mismo tiempo, tener poder de atracción sustantiva para ésta y la superficie donde está situada, originando, en consecuencia, una `fijación más eficaz de la suciedad. Un buen humectante puede desprender la suciedad y permitir que ésta se extienda sobre toda la superficie, y no es raro, en el caso de la limpieza en seco, que las prendas salgan más sucias que háh entrado en el baño. Un buen detergente ha de tener un poder humectante acusado para que la suciedad se humedezca con facilidad, de preferencia por la zona de unión suciedad-si'-

perficie. Las propiedades distintivas de los detergentes radican precisamente en esto. La suciedad debe arrancarse de la super

ficie y mantenerse en suspensión para que así pueda ser elimi

nada, evitándose su redepósito al extraer la pieza a limpiar. Este juego de acciones puede conseguirse con un

solo compuesto con propiedades humectantes y detergentes, o también por la combi

nación de varios. El jabón se ha reputado, desde antiguo, como un buen detergente, sin más inconveniente que el de producir depósitos de sus sales metálicas en aguas duras. La adición de ciertos silicatos y fosfatos a estas aguas mantiene los precipitados jabonosos en suspensión y permite un uso más amplio del ja

bón. Muchos de los agentes de síntesis recientemente obtenidos combinan las dos propiedades en una sola molécula, que es ca

paz de humedecer eficazmente, mantener la suciedad en suspen

sión y evitar su depósito durante el tiempo que dura la operación.

La manera de llevar a cabo estas operaciones puede ajustarse a dife

rentes tipos, cada uno de los cua

les resulta eficaz en su caso par

ticular, determinado por diferentes factores, como son la naturaleza de la superficie, la de la suciedad y la del detergente empleado. Queda fue

ra del objeto de este libro entrar en una discusión detallada de estos mecanismos, ya que existen traba

jos completos en este sentido²⁵ basta saber, a este efecto, que se aceptan las siguientes consideracio

nes pr

cticas: Un buen detergen

te disminuye la tensión interfa

cial entre la suciedad y la solu

ción limpiadora, y sitúa los glóbu

los de la primera en la superficie del baño. Cuando se trata de depósitos fuertemen

te adheridos, como arcilla u otros, la eliminación se consi'

gue frotando la superficie con un detergente altamente concen

trado; p. ej., jabón en pasta. La acción mecánica emulsifica la suciedad en la pasta jabonosa, y así pueden eliminarse si

multáneamente jabón y suciedad. En ciertos detergentes poco solubles existen aglomerados moleculares llamados micelas, constituidos por un número de moléculas próximo a 50-. La suciedad se disuelve en las micelas, o bien se absorbe en su su-

FIG. 1-7. Rocío sobre los pétalos de

una orquídea.

TEORÍA DE LA TENSION SUPERFICIAL [CAP. 1

perficie, y puede eliminarse en cualquiera de los dos casos. Lo más probable es que la detergeneia tenga lugar por reducción de la tensión interfacial, seguida de emulsificación de la sucie

dad humedecida. En esta última etapa, la agitación mecánica es en extremo importante.

1-16. Resumen. Recapitulando todo lo expuesto hasta aquí, diremos:

1.~ Como consecuencia de las fuerzas de cohesión en la su

perficie del líquido, la capa exterior de moléculas está sometida a una fuerza de contracción que tiende a reducir la superficie a un mínimo.

2Q' Ciertos compuestos, como son los ácidos y los alc,oholes grasos, que contienen grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, tien

den a formar películas monomoleculares en las superficies. Por las fuerzas de repulsión que existen entre las moléculas de esta película, se obtiene una aparente reducción de las fuerzas de con

tracci

n en la superficie del líquido matriz, y, en consecuencia, éste ya no tiende a ocupar Una superficie mínima; puede ex

tenderse sobre grandes áreas.

3~o Las películas de agente tensoactivo están constituidas por moléculas orientadas de manera regular y casi normal a la superficie, como consecuencia de la acción opuesta de sus gru

pos hidrófilo e hidrófobo, de tal manera que el área molecular resulte independiente `del volumen molecular.

40 Los agentes tensoactivos pueden soportar cadenas fle

xibles que se orientan de acuerdo con la presión superficial y la concentración molecular.

50 Las pro~iedades de la película tensoactiva, tales como estabilidad y~tensión superficial, dependen en gran parte de la naturaleza de los grupos colocados en lo~ extremos de la mo

ícula y del equilibrio que se obtenga entre ellos.

6.0 – El valor que adquiere la tensión superficial de un lí

quido por adición de un agente tensoactivo es función de las fuerzas de cohesión entre las moléculas de la película. Si ésta queda sometida a fuerzas de compresión como consecuencia de un amontonamiento (*) de moléculas en ella, dichas fuerzas de

Normal

Normal

Fuente de párrafo predeter.

Fuente de párrafo predeter.

PC PII450@C:\WINDOWS\TEMP\Guardado con Autorrecuperación de Documento1.asd PC
PII450+C:\Windows\Personal\tension superficial.doc PC PII450

PC PII450@C:\WINDOWS\TEMP\Guardado con Autorrecuperación de Documento1.asd PC
PII450+C:\Windows\Personal\tension superficial.doc PC PII450

A:\tension superficial.docÿ

A:\tension superficial.docÿ@€(

Times New Roman

Times New Roman

Symbol

Symbol

CAPITULO PRIMERO

CAPITULO PRIMERO

PC PII450 PC PII450

PC PII450 PC PII450

CAPITULO PRIMERO

PC PII450

Normal

PC PII450

Microsoft Word 8.0

CAPITULO PRIMERO

_PID_GUID

{63F76D13-A3B7-158D

11D5-85D4-00D00940BB52}

{63F76D13-A3B7-11D5-85D4-00D00940BB52}

Root Entry

1Table

1Table

WordDocument

WordDocument

SummaryInformation

SummaryInformation

DocumentSummaryInformation

DocumentSummaryInformation

CompObj

CompObj

Documento Microsoft Word

MSWordDoc

Word.Document.8

CAPITULO LI

DETERMINACION DE LA_TENSION SUPERFICIAL..

2-1. Introducción.' La tensión superficial puede ser defi

ida como la fuerza expresada en dinas, necesaria para extender superficie de un líquido a lo largo de una línea de 1 cm de longitud. De esta definición se de-

It-

ducen alguno:s instrumentos que,

por poder aumentar la superficie,

pueden servir para determinar este

factor. Existen otros procedimientos

1 tos fundados en la posibilidad de

que una solución descienda o se ele-

1

ve en un tubo capilar.

Entre los varios métodos em

1 pleados para determinar la tensión FIG. 2-1.Efecto del mojado superfi

1, ~uperficial, los más destacados son cial en el equilibrio .n tubos capjlares.

el de los tubos capilares, el esta

lagmómetro y el tensímetro. Este último es el más usado de

1

los tres

2-2. Método de los tubos copilares. Un tubo capilar 2

puede ser usado para determinar tensiones superficiales. El es

quema de la figura 2-1 representa las condiciones de equilibrio para un líquido que moja el tubo capilar. El líquido se eleva en ej tubo y forma un ángulo de contacto, O, con su generatriz.

~ Este ángulo que se mide es el formado por la citada generatriz y la tangente a la superficie del líquido en el punto de contacto con la pared del capilar. La fuerza de la tensión superficial actúa `según una línea paralela a esta tangente. Y como las compo

~ nentes horizontales se anulan unas con otras, a efectos del equi

librio sólo se han de considerar las componentes verticales. Así, la tensión superficial es igual a:

2irxixyxcOSO . [2-1]

puesto que el plano de contacto líquido-vidrio es el nivel de ac

ción de las fuerzas. El peso del líquido contenido en la colum

29

na es $\rho \times h \times d \times g$, empleando unidades del mismo sistema. Si igualamos ambas expresiones, ~e obtiene:

$$2r \times r \times X \cos O = \rho \times r \times h \times d \times g$$

iu coseno le hace igual, aproximadamente, a 1. Así:

$$\rho \times h \times d \times g$$

$$2 \cos O \quad [2-2]$$

í

Generalmente, para soluciones acuosas es O tan pequeño que

$$\cos O \approx 1$$

$$\rho \times h \times d \times g$$

2 [2-3]

γ = tensión superficial en dinas/cm

r = radio del capilar en cm

Donde h = altura del líquido en el capilar en cm

ρ = densidad en g/ml

g = aceleración de la gravedad, 980 cm/seg²

< Un instrumento comercial, que se basa en este efecto, con

siste en dos tubos paralelos, de los cuales uno es capilar y el otro de diámetro suficiente para que la superficie del líquido en su interior sea perfectamente horizontal y plana, excepto en la zona de contacto de líquido y tubo. La diferencia de altura que alcanza el mismo líquido en los dos tubos permite calcular r y k necesarias para las ecuaciones [2-2] y [2-a]. La exactitud de este aparato depende de que sea suficientemente plana la superficie del líquido en el interior del tubo más grueso.

Los instrumentos de este tipo son, sin embargo, raros. Para comparar las medidas realizadas en el capilar con las de otros ti

pos de aparatos, se construyó un capilar patrón. Se tomó un tubo de vidrio y se calentó hasta reblandecimiento, introduciendo en

tonces en su interior un tubo capilar cuya luz ha sido fabricada cuidadosamente. Como el radio del capilar no es conocido y su constancia es dudosa, se construye, como sigue, una curva de calibración.

El capilar, que ha sido previamente pesado, se llena con agua hasta diferentes alturas, obteniendo para cada una de ellas una pesada. Las diferencias de estas pesadas permiten co

nocer los volúmenes hasta las distintas alturas. A partir de los SEC. 2-2]

MÉTODO DE LOS TUBOS CAPILARES 31

volúmenes se puede calcular el radio del capilar en cualquier punto (Fig. 2-2).

0.3

0.1

0

Fio. 2-2. Radio de la superficie líquida en función del valor de las

diferencias de volumen en el capilar a diferentes alturas.

Ejemplo de cálculo. Los pesos del capilar cargado con diferentes cantidades de agua son los siguientes:

Altura de agua Peso en g

cm

0,0 0,847
1,746 0,871
2,91 0,886
4,52 0,906
5,52 0,921
6,64 0,937
9,92 1,002
12,00 1,069

$A_h = 1,7460,00 = 1,746 \text{ cm};$

$A_p = 0,8710,874 = 0,0024 \text{ g};$

como la densidad del agua es 0,998,

$A_v = A_p / d \sim 0,0024 \text{ ml},$

siendo

$A \sim r, r Z \cdot x A_h,$

$1/ \underline{A_v}$

0,0209cm.

$V_{ir} \times A_h$

Continuando este tipo de cálculo para el resto de los datos, puede construirse una tabla; de los valores tabulados se obtiene el radio medio entre las alturas señaladas en el capilar. Posteriormente, el radio en un punto determinado se calcula integrand-

32 DETERMINACIÓN DE TENSION SUPERFICIAL [cAl'. 2

do los datos diferenciales, como muestra la figura 2-2. No debe olvidarse que la calibración de un determinado capilar sólo es útil para él. Los datos de uno no sirven para otro; pero, siguiendo el mismo procedimiento, se puede calibrar cualquier tubo.

La operación siguiente es la obtención de la tensión superficial usando el capilar calibrado. Se ha indicado antes [2-3] que para tubos capilares se cumple

$\underline{r x h x d x g}$ [2-3]
2

Como se ve en esta ecuación, para una altura dada del líquido en el capilar, los factores r , h y g son constantes. Si se

102

~ 80

o

$<1)$

z

uJ

o 60

-J

~ 40

uJ

o-

$u>$

z

$\sim 0\ 20$

u,

z

adJ

1-

o

0 2 4 6

/

ALTURA EN CENTIMETROS

FIG. 2-3. Variación de la relación tensión superficial/densidad, en

función de la altura del líquido en el capilar.

asocian los tres dentro de una constante, la fórmula final aparece $y = K d$. Como K no es necesariamente constante, por variar, según la altura de un líquido en el capilar, una expresión

SEO. 2-2] MÉTODO DE LOS TUBOS CAPILARES 33

más correcta de la fórmula anterior es: $\sim = f(h) \cdot d$. El factor $f(h)$ puede representarse gráficamente. Si el líquido alcanza en el capilar una altura superior en 2 cm' a la del recipiente o base del capilar, se deduce de la

figura 2-2 que el radio vale 0,0188 cm. Así $\rho \cdot g \cdot r$ es igual a 18,42, y puede representarse Como función de h . Continuando de la misma manera para la longitud total del capilar, se obtiene la curva de la figura 2-3.

A partir de la figura 2-3, la tensión superficial se obtiene

ρ

e

2

SAi

o

o

2

o 7,,

1J

CONCENTRACION EN 9/1

FIG. 2-4. Densidad de la solución de K.Cu(CN), a 20' C,

como función de la concentración, en ausencia de cianuro

libre.

tomando la altura que alcanza el líquido en el capilar leyendo en ordenadas el correspondiente valor de $f(h)$ y multiplicando este último por la densidad del líquido. Debe tenerse muy en cuenta que esta curva sólo se puede aplicar al capilar para el que ha sido construida. Siguiendo un procedimiento similar, puede obtenerse la curva adecuada para cualquier capilar que se desee.

TRNSOACTIVO5 5

.4

Q95

¿ 10 20 30 40 .50 60 10

DETERMINACIÓN DE TENSIÓN SUPERFICIAL [CAP. 2

Como ejemplo práctico, vamos a describir la sistemática seguida en la determinación de la tensión superficial de unas soluciones acuosas de $K_2Cu(CN)_3$ (en ausencia de cianuro libre), y $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ a la concentración de 51,5 y 191,0 g/l, respectivamente. Estas soluciones madre se han diluido para obtener

2

otras a $\sim$, $\sim j$ de la concentración inicial. Las densidades

4`2

(Fig. 2-4) de las soluciones de $K_2Cu(CN)_3$ han tenido que ser determinados porque no existen datos en la bibliografía, mientras que los correspondientes de $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ se encuentran en las tablas (Fig. 2-5)'2.

1,10

E

$j^{1/2}, 05$

`u

o

o

u,

z

`u

0100

0,95] , .

O 4ø 80 120 160 200

CONCENTRACION EN 9/1

FIG. 2-5. Densidad de la solución de $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ como función de la concentración a 20' C.

Densidades de la solución de $K_2Cu(CN)_3$ determinadas con un picnómetro de 5 ml

Concentr. de $CuCN$ en g/l ... 0 16,32 32,64 ~9 9,6

Peso en g ... 9,4447 9,5810 9,7347 9,8639) 10,0329

agentes ten haya acepta-

SEC. 2-8] MÉTODO DE LA GOTA PENDIENTE 6~i

El método, como ya hemos indicado, es susceptible de perfeccionamiento uniformando las dimensiones del aparato, y, sobre todo, estudiando la influencia de la temperatura en los valores obtenidos.

Desde hace mucho tiempo vienen empleándose soactivos en la industria textil, y es natural que se do en ella una prueba no muy co-nocida en otras esferas. La Ame.. rican Association. of Textile Che-. mists and Colorists ~ ha admitido

un método original de Draves and Clarkson **8** el cual consiste en determinar el tiempo necesa-rio para sumergirse en la solución a ensayar una madeja de 5 g de algodón, lastrada con una masa de 1,5 g. El tiempo de hundi-miento es una medida de la~ cua-lidades humectantes, y cuando estos valores se llevan a una gráfica construí da a gran escala, y que en abscisas representa con-centraciones, se obtiene una líne'i recta.

El ensayo se realiza en la for-ma indicada en la figura 2-23 ~, cuya claridad ahorra todo comen-tario. Debe notarse que esta3 determinaciones se limitan a dar una indicación relativa del poder

humectante, y no pueden compararse con las determinaciones ab-solutas de tensión superficial realizadas directamente.

2-8. Método de ja gota pendiente. Este método ha sido estudiado cuidadosamente por Andreas, Hauser y Tucker ~, quienes describen el aparato a emplear, y desarrollan la fórmula matemática que sirve para el cálculo de la tenSión superficial. Para un estudio completo, y Ja correspondiente bibliografía, se remite al lector al artículo original. En esencia, el método con-siste en suspender una gota del líquido que se está experimen-tando en la punta de un tubo situado en una cámara termostato. La gota se fotografía mediante un dispositivo situado en el mis-

TENSOACTIVOS

15o. 2-28. Prueba d~ Draveç.

5

66 DETERMLNACION DE TENSI~5N SUPERFICIAL [CAP. 2

~mo aparato, y se miden sus dim:ensiones directamente sobre la fotografía. El método es esencialmente estático, una vez que ja gota se ha formado, no debe producirse ningún cambio que pueda modificar las medidas.

Lo~ autores sostienen que su método es el único conocido que permite un estudio exacto de las variaciones que experimenta la superficie con el tiempo.

El aparato esquematizado en la figura 2-24 consta esencial-mente de una fuente luminosa (preferiblementé monocromática), una cámara termostato, un tubo productor de gotas, una cámara de precisión, con plano de imagen fijo, y un sistema de lentes i elecéntrico.

n

LENTE CONDENSADORA

LAM PARA

1 DE MERCURIO

PLANO FOCAL OØtJETIVO DEL

MICROSCOPIO

Fio. 2-24.—Esquema del aparato empleado en el método de la gota pendiente.

El dispositivo formador de gotas se construye soldando un tubo pírrex, de ~ mm de diámetro, a una jeringuilla hipodérmica de 1,5 ml.

La ecuación empleada para determinar la tensión superficial es la siguiente:

$$\frac{g \rho b^2}{2} = \frac{4 \gamma}{d}$$

$$B = \frac{4 \gamma}{d} \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho'} \right) \quad [2-12]$$

γ = tensión superficial.

g = aceleración de la gravedad.

ρ = diferencia de densidades de los dos líquidos. ~Donde: b = radio de curvatura de la gota en el origen.

d = diámetro de la gota en el ecuador.

$$r = \frac{b}{2}$$

El tamaño de la gota puede medirse determinando el diámetro en el ecuador y la forma queda reflejada al obtener la relación de diámetros a dos alturas diferentes.

SEC. 2-9] PROCEDIMIENTO CON LA CÉLULA DE BARTELL 67

d

Así: $S = \frac{d}{2} =$ forma de la gota; donde un diámetro se sitúa de

en el plano del ecuador, y el otro se toma a una distancia del fin de la gota, igual al diámetro del ecuador (véase la figura 2-25).

B y S son funciones de la forma de la gota. Una tercera relación que es igualmente función de esta forma es la razón del diámetro en el ecuador al radio de curvatura de la gota en el ori-

$$\frac{d}{2} = \frac{b}{2}$$

gen $\gamma = \frac{4 \gamma}{d} \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho'} \right)$, que es fun.. o'

FIG. 2-25. Sección transversal

ampliada de una gota típica.

d , = diámetro ecuatorial.

d , = diámetro de una sección arbitrariamente elegida.

ción de S .

El valor de la ecuación en la determinación de la tensión superficial depende de la exactitud con que se hagan las medidas de unos valores tabulados por los autores (que no reproducimos aquí) que dan H en función

de S.

2-9. Procedimiento con la célula de Bartell 11.A pesar de

que no se conocía ningún método para determinar la tensión superficial de un sólido frente al aire u otro fluido, el trabajo de adhesión entre las dos superficies (que viene representado por el trabajo necesario para separar el líquido y el sólido moviendo este último normalmente a la superficie) se puede calcular en función de la tensión superficial del líquido y el valor del ángulo que forman éste, y el sólido.

La fuerza de adhesión (que a menudo se emplea como una medida del poder humectante) equivale a la disminución de energía libre superficial, que tiene lugar cuando la unidad de interfase líquido/sólido se sustituye por la unidad de interfase aire/sólido, y numéricamente es igual a la tensión superficial del líquido multiplicada por el coseno del ángulo de contacto líquido/sólido **17**

Si bien existen muchos métodos para la determinación de la tensión superficial de un líquido, se conocen pocos para una determinación exacta del ángulo de contacto líquido/sólido, sobre todo en el caso de sustancias pulverulentas. Los métodos que implican la observación directa de la interfase líquido/sólido están restringidos a partículas grandes.