

LA TENSION SUPERFICIAL COMO FUERZA POR UNIDAD DE LONGITUD.

Si somos observadores posiblemente nos hayamos percatado que la superficie de un líquido parece ser estirada por el líquido que engloba. Por ejemplo la formación de gotas de agua en algunas superficies y el ascender de los líquidos en capilares son dos fenómenos que asociamos a la idea anterior. Este efecto se mide cuantitativamente precisamente por γ ; es una fuerza que actúa en la superficie y opera perpendicularmente y hacia adentro a partir de la superficie y tiende a hacer decrecer el área de la interfase.

¿ como la mediríamos ?

Consideremos en la fig. 3 un anillo de alambre con un lado móvil en el cual se le puede formar una película (por ejemplo de jabón). La tensión superficial de la película estirada causará que el lado móvil se mueva en la dirección que haga decrecer el área, a menos que se le aplique una fuerza contraria F . La fuerza opera a lo largo de todo el borde de la película y variará con la longitud L de la parte móvil del alambre. Por tanto es la fuerza por unidad de longitud del borde la que es la propiedad intrínseca de la superficie. Además, como la película tiene dos caras, la dividimos entre dos. Entonces, la tensión superficial será :

$$\gamma = \frac{F}{2l} \quad (1)$$

Las dimensiones de γ son fuerza/longitud, es decir, dinas/cm en el sistema c.g.s.

Hay contextos en los cuales un concepto es más útil que otro, por ejemplo en sólidos la noción de tensión en la superficie es difícil de visualizar y es conveniente el punto de vista energético.

Ahora, en la termodinámica, el trabajo es un proceso que depende de la trayectoria (no es una función de estado) y cuanto trabajo se hace dependen de como se hace. Así, si analizamos el trabajo que hace el sistema al cambiar su área, es decir reducirla, será : (en la notación que sigue usamos δ para una diferencial inexacta, como δW y d para una diferencial exacta, como dE)

$$\delta W = \gamma dA \quad (3)$$

Además, de la primera ley,

$$dE = \delta q - \delta W \quad (4)$$

donde δq es el calor absorbido por el sistema y δW el trabajo hecho por el sistema en un proceso cuasiestático (recordemos que entonces $\delta W < 0$).

Este trabajo puede dividirse en dos partes, uno que involucre un cambio de volumen, $p dV$ y otro hecho por medios distintos, es decir,

$$\delta W = p dV + \delta W' \quad (5)$$

Además, de la segunda ley tenemos que en un proceso reversible,

$$\delta q_{rev} = T dS \quad (6)$$

Así pues, en un proceso reversible,

$$\delta E = \delta q - \delta W = TdS - pdV - \delta W' \quad (7)$$

Si consideramos además la expresión para la energía libre de Gibbs,

$$dG_{rev} = dE_{rev} + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (8)$$

tendremos, sustituyendo la ecuación (7) (a p y T ctes),

$$dG_{rev} = -\delta W' \quad (9)$$

es decir, dG es igual al máximo trabajo obtenible (que no sea debido a cambios en p ó V), pues W_{max} está asociado con un proceso reversible. Identificamos $\delta W'$ con γdA (los cambios en área superficial conllevan trabajo diferente del tipo pdV). Tenemos pues,

$$dG = \gamma dA \quad (10)$$

o sea,

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P} = G^S \quad (11)$$

tensión superficial = incremento en la energía libre de Gibbs por unidad de área (energía libre de exceso por unidad de área).

Se puede relacionar además g con la entalpia, pues usando la relación

$$G^S = \gamma = H^S - TS^S \quad (12)$$

(los superíndices denotan cantidades en exceso por unidad de área) y

$$\left(\frac{\partial G^S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_P = -S^S \quad (13)$$

tendremos finalmente de (12) y (13),

$$\gamma = H^S + T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_P$$

De ésta ecuación vemos que si medimos γ para diferentes valores de la temperatura, una gráfica de γ vs T nos daría una línea recta con pendiente $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_P$ si ésta última cantidad fuera constante. Esta cantidad puede ser casi constante para intervalos pequeños de temperatura. En realidad la dependencia de γ con T es muy complicada.

Una proposición es :

$$\gamma = B(T_C - T - \tau)\left(\frac{\rho}{\mu}\right)^{2/3}$$

donde,

ρ = densidad del líquido.

μ = peso molecular del líquido.

T_C = temperatura crítica

B , es una constante

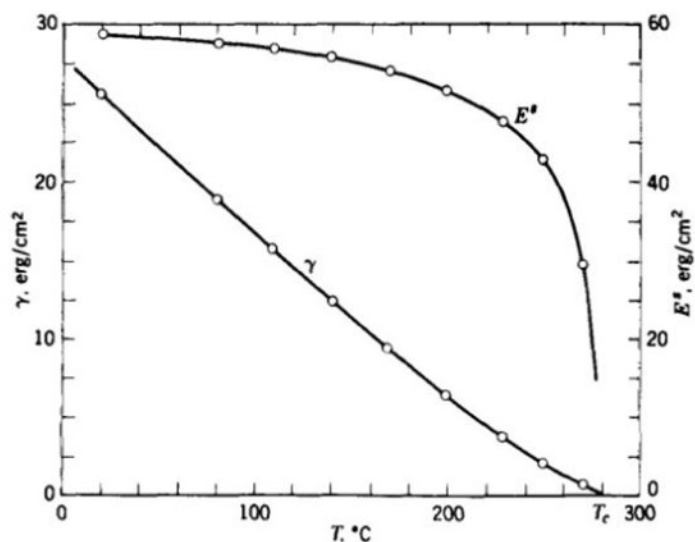


Fig. 3.2 Variación de la tensión superficial y de la energía libre total de CCl_4 con la temperatura.

La tabla I da algunos valores de tensión superficial para algunas sustancias y de tensión interfacial para algunas de esas sustancias y H_2O .

sustancia	$\gamma_{L-V}(20\text{ C})$	L- H_2O
n-hexano	18.4	51.1
n-heptano	20.14	50.2
n-octano	21.62	50.8
etanol	22.3	
n-octanol	27.5	8.5
acetona	23.7	
CCl_4	26.9	45.0
m-xileno	28.9	
tolueno	28.5	
benceno	29.0	35.0
cloroformo	26.67	
agua	72.8	
mercurio	484	375
sustancia	80	6×10^9