

1.2.7 ADHESION Y COHESION.

Consideremos una columna de líquido de sección transversal unitaria. Supongamos que es posible separar la columna en dos porciones. Calcularemos la energía requerida para cada proceso, suponiendo primero que el sistema consiste de un líquido puro, y enseguida analizemos que ocurre si tenemos dos capas inmiscibles.

En la primera situación (fig. 12a) el proceso consiste en producir - dos interfaces nuevas, cada una de ellas de sección transversal unitaria, como la original. En el proceso de separación tendremos,

$$\Delta G = 2\gamma_A = W_{AA} \quad (34)$$

le llamamos *Trabajo de Cohesión* y es el trabajo requerido para separar una columna de líquido A (mide la atracción entre las moléculas de las dos porciones separadas).

Consideremos ahora la segunda situación, i. e., la separación de dos capas inmiscibles (Fig. 12b). En este caso tendremos que la diferencia entre las energías libres inicial y después de separar las capas es,

$$\Delta G = W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (35)$$

que por definición es el llamado trabajo de Adhesión. La ec. (35) es la ecuación de *Dupre* y mide la atracción entre dos fases distintas.

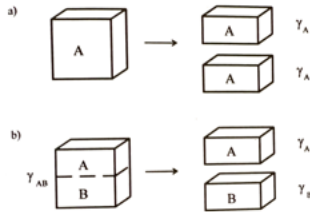


Figura 12

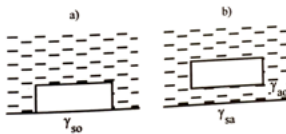


Figura 13

La diferencia entre el trabajo de adhesión y el de cohesión de dos sustancias define el coeficiente de recubrimiento de B en A:

$$S_{B/A} = W_{AB} - W_{BB} \quad (36)$$

Este coeficiente es útil para determinar si B cubre o no (moja) a A. En efecto, de las definiciones anteriores tenemos,

$$S_{B/A} = \gamma_A - (\gamma_B + \gamma_{AB}) \quad (37)$$

Por ejemplo si tenemos benceno en agua, $\gamma_{agua-aire} = 72.8 \text{ dinas/cm}$, $\gamma_{benceno-aire} = 28.9 \text{ dinas/cm}$, $\gamma_{benceno-agua} = 35.0 \text{ dinas/cm}$, entonces $S = 8.9$. Pero si el sistema está saturado, $\gamma_{a-a} = 62.4 \text{ dinas/cm}$ y $\gamma_{benceno-agua} = 28.8 \text{ dinas/cm}$, y en este caso $S = -1.4$, es decir, esta es una situación desfavorable para extenderse.

En los sólidos, el trabajo de adhesión sería el trabajo de fractura, es decir, el trabajo requerido para separar dos sólidos a lo largo de la interfase.

Fenómenos como remover grasas adheridas en superficies se explican en términos de cambios de las tensiones interfaciales. La detergencia se puede definir como la teoría y práctica de remover material extraño de superficies sólidas por métodos de la química de superficies (excluye el limpiado por medios mecánicos o abrasivos o por medios puramente químicos como disolver las impurezas). El jabón común es el detergente más conocido. Su acción puede explicarse esquemáticamente por la Fig.(13). Al inicio tenemos un sólido adherido a otro por las fuerzas de tensión superficial γ (tensión entre el sólido y el objeto), Fig. (13a). Al aplicar el detergente se modifican las fuerzas de tensión superficial, Fig. (13b) y el cambio en energía libre superficial para que la partícula se desprenda es :

$$\Delta G = \gamma_{ao} + \gamma_{sa} - \gamma_{so}$$

donde γ_{ao} es la tensión entre el agua y el objeto y γ_{so} la tensión entre el sólido y el agua. Enseguida veremos que sustancias son las que pueden reducir la fuerza de tensión superficial.

106 IV SURFACE FILMS ON LIQUID SUBSTRATES

TABLE IV-2a
Spreading Coefficients at 20°C of Liquids on Water (erg/cm²)

Liquid B	$S_{B/A}$	Liquid B	$S_{B/A}$
Isoamyl alcohol	44.0	Nitrobenzene	3.8
<i>n</i> -Octyl alcohol	35.7	Hexane	3.4
Heptaldehyde	32.2	Heptane (30°C)	0.2
Oleic acid	24.6	Ethylene dibromide	-3.2
Ethyl nonanoate	20.9	<i>o</i> -Monobromotoluene	-3.3
<i>p</i> -Cymene	10.1	Carbon disulfide	-8.2
Benzene	8.8	Iodobenzene	-8.7
Toluene	6.8	Bromoform	-9.6
Isopentane	9.4	Methylene iodide	-26.5

TABLE IV-2b
Liquids on Mercury [9]

Liquid B	$S_{B/A}$	Liquid B	$S_{B/A}$
Ethyl iodide	135	Benzene	99
Oleic acid	122	Hexane	79
Carbon disulfide	108	Acetone	60
<i>n</i> -Octyl alcohol	102	Water	-3

Que pasa si las sustancia ya están saturadas? Entonces γ_A cambia a $\gamma_{A(B)}$ y γ_B a $\gamma_{B(A)}$: una sustancia está saturada con respecto a la de paréntesis. En este ejemplo: si se añade benceno al agua, inicialmente se esparce y después, a medida que ocurre una saturación mutua, el benceno se trata para formar una lente.

TABLE IV-2c
Initial versus Final Spreading Coefficients on Water [9,10]

Liquid B	γ_B	$\gamma_{B(A)}$	$\gamma_{A(B)}$	γ_{AB}	$S_{B/A}$	$S_{B(A)/A(B)}$	$S_{A/B}$	$S_{A(B)/B(A)}$
Isoamyl alcohol	23.7	23.6	25.9	5	44	-2.7	-54	-1.3
Benzene	28.9	28.8	62.2	35	8.9	-1.6	-78.9	-68.4
CS ₂	32.4	31.8		48.4	-7	-9.9	-89	
n-Heptyl alcohol	27.5			7.7	40	-5.9	-56	
CH ₂ I ₂	50.7			41.5	-27	-24	-73	

$$S_{B/A} = 72.8 - (28.9 + 35.0) = 8.9 \quad (IV-3)$$

$$S_{B(A)/A} = 72.8 - (28.8 + 35.0) = 9.0 \quad (IV-4)$$

$$S_{B(A)/A(B)} = 62.2 - (28.8 + 35.0) = -1.6 \quad (IV-5)$$

The final or equilibrium spreading coefficient is therefore negative; thus if ben-

Observaciones:

Los términos película y monocapa molecular se usan comúnmente, pero una película (film) es una capa de sustancia extendida sobre una superficie cuyo ancho es muy pequeño; una monocapa es una película de un sola molécula de ancho. Además, material puesto en una interface puede formar una "lente", que es una capa ancha de extensión finita cuya forma está restringida por la fuerza de gravedad.

Calor de inmersión y ecuación de Young

Teníamos la ecuación de Young:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

Se generan pequeñas cantidades de calor cuando se sumerge un sólido seco en un líquido. El calor de inmersión es:

$H_{\text{mojado}} - H_{\text{seco}}$, entalpías por unidad de área.

$$\Delta H_{im} = H_{SL} - H_{S^0}$$

S^0 es la superficie. Teníamos antes,

$$H^S = \gamma - T \frac{\partial \gamma}{\partial T}$$

Entonces:

$$\Delta H_{im} = \left(\gamma_{SL} - T \frac{\partial \gamma_{SL}}{\partial T} \right) - \left(\gamma_{S^0} - T \frac{\partial \gamma_{S^0}}{\partial T} \right)$$

Y finalmente:

$$-\Delta H_{im} = \gamma_{LV} \cos \theta - T \cos \theta \frac{d\gamma_{LV}}{dT} - T \gamma_{LV} \frac{d \cos \theta}{dT}$$

Ej. Estimar el calor de inmersión de un sistema para el cual $\gamma = 22$ mJ/m² y $\theta = 30^\circ$ a $T = 20^\circ\text{C}$. Las variaciones de γ y $\cos \theta$ son -0.10 mJ/m²K y 0.0010/K, respectivamente. Estos valores son próximos a los observados en alcanos líquidos en teflón.

Sustituyendo en la ecuación anterior:

$$\Delta H_{im} = -(22) \cos 30 + 293 \cos 30 (-0.10) + 293(22)(0.0010) = -38 \text{ mJ/m}^2.$$

Para que sea apreciable, se deben usar grandes áreas/g (p. ej. polvos).

HISTÉRESIS EN EL ÁNGULO DE CONTACTO.

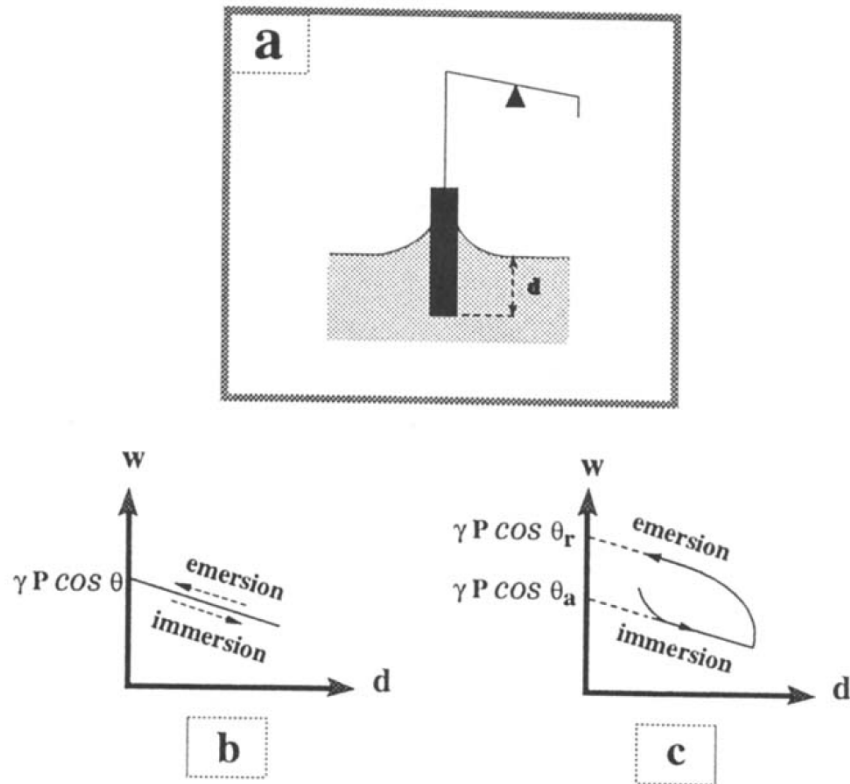


FIG. 6.10 Contact angle hysteresis: (a) weighing a meniscus in a Wilhelmy plate experiment versus the depth of immersion of the plate; (b) both the advancing and receding contact angles are equal; (c) $\theta_a > \theta_r$.

CÁLCULOS TEÓRICOS Y EMPÍRICOS

Regla de Antonov:

$$\gamma_{AB} = |\gamma_{A(B)} - \gamma_{B(A)}|$$

Otra:

$$\gamma_{AB} = I + AM_A^{-2/3} + BM_B^{-2/3}$$

M=peso molecular

La ecuación se aplica bien para agua-n alcanos.

Trabajo más teórico implica tomar el trabajo de adhesión

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$$

A partir de energías potenciales, Girifalco y Good obtuvieron:

$$W_{AB} = 2\Phi(\gamma_A\gamma_B)^{1/2}$$

Donde Φ es una función de los volúmenes molares de los líquidos.

Y entonces:

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2\Phi(\gamma_A\gamma_B)^{1/2}$$

Ecuación de Girifalco-Good. Φ puede verse como una constante empírica o estimarlo de primeros principios usando parámetros moleculares (varía entre 0.5 – 1.0).

En la aproximación de Fowkes, se usan las fuerzas de dispersión de London y la ecuación queda:

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2(\gamma_A^d\gamma_B^d)^{1/2}$$

Para sistemas HC-agua Fowkes obtiene:

$$W_{WH} = 2(\gamma_W^d \gamma_H)^{1/2}$$

Donde γ_W^d es la contribución a la tensión superficial del agua debido a fuerzas de dispersión $\sim 21.8 \text{ ergs/cm}^2$.

Nota. Recordar que hay varias categorías de interacciones moleculares:

1. Enlace hidrógeno
2. Enlace metálico
3. Interacciones dipolares permanentes
4. Fuerzas de London (las nubes electrónicas se distorsionan lo que resulta una polaridad instantánea y provoca atracción entre las moléculas)

Ejemplo: cálculo con n-octano, agua y mercurio.

$\gamma_{\text{octano-agua}} = 50.8 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma_{\text{octano-mercurio}} = 375 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma_{\text{agua-mercurio}} = 426 \text{ mJ/m}^2$.

Suponiendo que solo operan fuerzas de London, estimar γ^d para agua y mercurio. Suponemos que $\gamma^d = \gamma$ para el HC.

Entonces: $375 = 484 + 21.8 - 2(\gamma_{\text{Hg}}^d \times 21.8)^{1/2}$, entonces $\gamma_{\text{Hg}}^d = 196 \text{ mJ/m}^2$.

Igualmente, $50.8 = 72.8 + 21.8 - 2(\gamma_W^d \times 21.8)^{1/2}$, entonces $\gamma_W^d = 22.0 \text{ mJ/m}^2$

Nótese que estos valores son 30 y 40%, respectivamente, de los valores de γ para agua y mercurio.

Un test adicional sería calcular $\gamma_{\text{agua-mercurio}}$ a partir de estos valores:

$$\gamma_{\text{agua-mercurio}} = 484 + 72.8 - 2[196 \times 22]^{1/2} = 425 \text{ mJ/m}^2$$

Que concuerda muy bien con el valor experimental de 426 mJ/m².