

Es realmente difusa la barrera entre la revisión de la investigación reciente sobre un tema y una contribución para la actualización docente. Esta sección recoge artículos de revisión apropiados para la enseñanza de temas de frontera.

# Idealidad en superficies fluidas

A. Miriam Novelo-Torres<sup>1</sup> y Jesús Gracia-Fadrique<sup>1</sup>

## Abstract

Surface tension data in binary systems at infinite dilution region shows a linear and universal behavior. In this work the correspondence with the ideal surface equation state is presented, where a particular isotherm and surface chemical potential equations are obtained. Two basic parameters allow us to characterize the surface in this region: the hydrophobic effect and the maximum surfactant concentration; these parameters confirm Traube's rule. When the linear behavior is present in the whole composition range, according to the Raoult Law, there is no difference between both bulk and surface region concentrations.

## Introducción

El estudio del comportamiento de solutos con actividad superficial (abatimiento de la tensión superficial del disolvente) o tensoactivos, permite conocer la relación entre las propiedades de la superficie y las propiedades del disolvente. La Ecuación de Adsorción de Gibbs es la expresión termodinámica fundamental en el estudio de tensoactivos, que cuantifica la adsorción o concentración de solutos en la superficie de contacto entre fases (interfase líquido/gas o líquido/líquido), mediante la variación de la tensión superficial con respecto a la concentración de soluto (figura 1).

La región diluida o de régimen a dilución infinita del tensoactivo representa la zona de mayor sensibilidad, ya que es máximo el efecto de la concentración del tensoactivo sobre la tensión superficial del disolvente. Ésta es la mejor región para el análisis de las interacciones soluto-disolvente, de donde se pueden obtener las características moleculares y estructurales de la región superficial. El comportamiento de diferentes sistemas en esta zona permite evaluar la actividad superficial y estructura de superficie de tensoactivos en la superficie (Rosen, 1989).

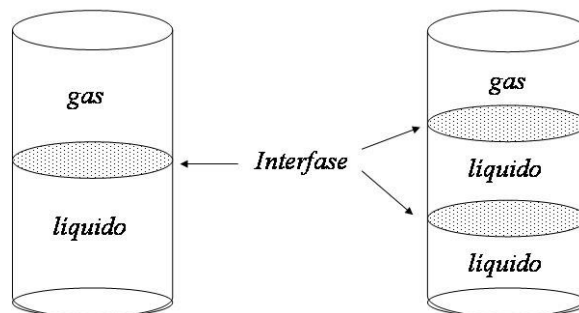


Figura 1. Compartimentos y áreas superficiales presentes en un sistema líquido y entre dos líquidos inmiscibles.

En el presente trabajo se muestra que en esta región diluida, las moléculas se comportan como un gas ideal bidimensional. Dicha región se rige por dos parámetros fundamentales: uno que mide el efecto hidrofóbico (grado de migración bulto-superficie) y otro que indica la estructura del material adsorbido. Con esta información se obtiene el potencial químico de la superficie, la isoterma de adsorción correspondiente y la energía libre estándar de adsorción, que fundamenta la Regla de Traube (1891). Estos parámetros son de importancia en la teoría y tecnología de emulsiones, alimentos y coloides, así como en la nanotecnología, biomedicina, farmacología, pinturas, etcétera (Shah, 1997).

## Desarrollo

Utilizamos la ecuación de Gibbs-Duhem expresada estrictamente para la región superficial ó inhomogénea, comprendida entre dos fases fluidas (líquido-vapor ó líquido-líquido), donde las propiedades correspondientes a esta zona serán denotadas por el superíndice (\*)

$$S^* dT - V^* dP + a d\sigma + \sum n_i^* d\mu_i = 0 \quad (1)$$

donde  $S^*$  corresponde a la entropía de superficie,  $V^*$  al volumen de la capa superficial,  $a$  es el área superficial y  $n_i^*$  el número de moles de las diferentes especies constituyentes de la superficie. Las variables intensivas habituales: temperatura  $T$ , presión  $P$  y

<sup>1</sup> Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. 04510, México, D.F.

Correo electrónico: omeollin@servidor.unam.mx; jgraciaf@servidor.unam.mx

Recibido: 7 de abril de 2003; aceptado: 18 de julio de 2003.

potenciales químicos  $\mu_i$ , son uniformes en la región superficial y en las fases volumétricas o del bulto. El parámetro  $\sigma$  es la tensión superficial o en una mejor definición, la energía de superficie por unidad de área (Adamson, 1997; Castellan, 1998).

Bajo condiciones isotérmicas, el primer término de la ecuación (1) desaparece, así como el segundo término cuando se considera a la superficie como un plano geométrico de separación y, por lo tanto, de volumen cero (primera convención de Gibbs). Bajo estas consideraciones, la ecuación anterior se reduce a

$$a d\sigma + \sum n_i^* d\mu_i = 0 \quad (2)$$

En este momento podemos definir una nueva cantidad,  $\Gamma_i$  (moles/cm<sup>2</sup>) fundamental para el estudio de las superficies fluidas

$$\Gamma_i = \frac{n_i^*}{a} \quad (3)$$

que corresponde a la concentración de superficie de las especies participantes en el proceso de adsorción o concentración superficial del soluto. El inverso de esta cantidad es el área específica "A" expresada en cm<sup>2</sup>/mol

$$A = \frac{1}{\Gamma} \quad (4)$$

La tensión superficial disminuye con la temperatura y afecta tanto a solutos como a disolventes. Para cancelar este efecto, es común escribir la ecuación (2) en términos de presión superficial  $\pi$  en lugar de tensión superficial, que corresponde físicamente a una presión superficial bidimensional. La presión superficial es la diferencia de tensión superficial del disolvente puro  $\sigma^\circ$  y de la solución  $\sigma$  (Ross y Morrison, 1988).

$$\pi = \sigma^\circ - \sigma \quad (5)$$

$$d\pi = -d\sigma \quad (6)$$

Con estas consideraciones, la ecuación (2) toma una nueva forma, conocida como la Ecuación de Adsorción de Gibbs

$$d\pi = \sum \Gamma_i d\mu_i; \quad T = \text{cte.} \quad (7)$$

En el caso particular de un sistema binario, como los acuosos que son los más frecuentes y de mayor interés, la ecuación (7) puede expresarse como

$$d\pi = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (8)$$

El subíndice (1) se refiere al disolvente y (2) al soluto. Si consideramos el potencial químico del componente  $i$  en un sistema ideal

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \quad i = 1, 2 \quad (9)$$

y la ecuación de Gibbs-Duhem, ahora para el bulto en función del soluto ( $i = 2$ ), obtenemos (Ross y Chen, 1965; Ross y Morrison, 1988),

$$(1 - x_2) d\mu_1 = -x_2 d\mu_2 \quad (10)$$

y la ecuación (8) toma la forma

$$d\pi = \left[ \Gamma_2 - \frac{x_2}{1 - x_2} \Gamma_1 \right] d\mu_2 \quad (11)$$

Para concentraciones típicas de un tensoactivo  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  en fracción mol y que en la práctica pertenecen a la región a dilución infinita, nos enfrentamos a sistemas altamente diluidos y por tanto, donde  $x_2 \rightarrow 0$ . La ecuación (7) se reduce a la expresión

$$d\pi = \Gamma_2 d\mu_2 \quad (12)$$

La ecuación (12) coincide con la segunda convención de Gibbs ( $\Gamma_1 = 0$ ) y a partir de este momento omitiremos los subíndices para considerar a  $x$  como la fracción mol del soluto o material con actividad superficial.

### Isoterma y ecuación de estado ideales

La ecuación fundamental del Estado Ideal Bidimensional EIB (ec. 13) y la Isoterma Ideal ISI (ec. 14), rigen el comportamiento de un tensoactivo en la superficie de una solución a dilución infinita y surgen de manera natural de la ecuación (12) como veremos a continuación.

$$\pi A = RT \quad (13)$$

$$\theta = \beta x \quad (14)$$

El parámetro  $\beta$  o constante de Henry en dos dimensiones, representa y mide el efecto liofóbico (hidrofóbico en el caso acuoso) o tendencia del soluto a migrar del bulto a la superficie y, por tanto, su reparto entre disolución y superficie. El grado de ocupación superficial  $\theta$  es la relación de la concentración de superficie  $\Gamma$  a su máxima concentración  $\Gamma_s$  o concentración de saturación.

La ecuación (12) en términos del potencial químico ideal (ec. 9) toma la forma más común

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \left( \frac{d\pi}{dx} \right)_{x \rightarrow 0} ; \quad T = \text{cte.} \quad (15)$$

Es en esta región a dilución infinita, donde la primera derivada de la presión superficial con relación a la composición es máxima y donde la derivada coincide con la diagonal del punto  $(\pi, x)$  al origen

$$\pi'(x=0) = \left( \frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} \quad (16)$$

$$\pi'(x=0) > \pi'(x) \quad \forall x \neq 0 \quad (17)$$

Bajo condiciones isotérmicas y régimen diluido, la relación entre la presión superficial y la concentración es una constante característica de un tensoactivo o anfífilo (gr. *anfi*: ambos lados, y *filos*: afín).

$$\left( \frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} = \text{cte.} \quad (18)$$

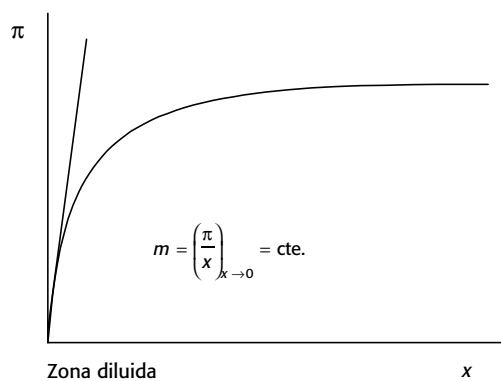
expresión que representa el comportamiento ideal (figura 2).

Existe un número infinito de estados ideales ya que cada tensoactivo presenta un valor característico para la constante en la ecuación (18) y en la (figura 2); sustituyendo ésta en la ecuación (15)

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \left( \frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} \quad \text{o} \quad \Gamma = \frac{x}{RT} \text{ cte} \quad (19)$$

$$\Gamma = \frac{\pi}{RT}; \quad \text{de la ec. (4)} \quad \pi A = RT \quad (20)$$

Esta última expresión (ec. 20) coincide con la ecuación de gas ideal bidimensional (ec. 13). Multi-



**Figura 2.** La zona diluida representa el cambio máximo de  $\sigma$  o  $\pi$  con relación a la concentración del soluto,  $m$  es una constante en el intervalo de dilución infinita.

plicando y dividiendo la ecuación (20) por  $\Gamma_s$  (concentración máxima o de saturación), se obtiene la ecuación (14), donde  $\theta$  corresponde al grado de ocupación superficial

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_s} = \frac{x}{\Gamma_s RT} \left( \frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} = \beta x \quad (21)$$

donde

$$\left( \frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} = \Gamma_s RT \beta \quad (22)$$

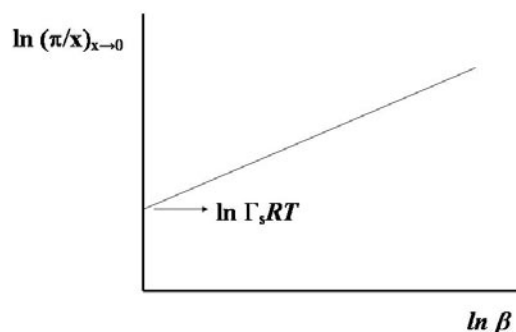
De la versión logarítmica de la ecuación (22) se obtiene

$$\ln \left( \frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} = \ln \Gamma_s RT + \ln \beta \quad (23)$$

La ecuación (23) contiene los parámetros de mayor relevancia en la caracterización de un tensoactivo en solución:  $\beta$  indica y cuantifica el efecto hidrofóbico, mientras que  $\Gamma_s$  representa la concentración máxima o de saturación superficial del tensoactivo cuando la superficie de la solución se encuentra constituida por una capa compacta del agente superficial. De aquí, es posible calcular el área ocupada por una molécula que refleja los efectos de atracción-repulsión e inferir sobre la posición y arreglo molecular que adopta el tensoactivo en la superficie (figura 3).

Un caso particular del comportamiento ideal lo encontramos en la solución “perfecta” descrita por la Ley de Raoult en dos dimensiones

$$\pi = \pi^\circ x, \quad \forall x \Rightarrow \pi A = RT, \quad \forall x \quad (24)$$



**Figura 3.** Determinación del parámetro  $\Gamma$  en forma gráfica.

La isoterma correspondiente a la EIB para el caso de la Ley de Raoult, se extrae de la ec. (15) en la zona de saturación ( $x \rightarrow 1$ ,  $\Gamma \rightarrow \Gamma_s$ ,  $\frac{d\pi}{dx} = \pi^\circ$ ), donde

$$\Gamma_s = \frac{\pi^\circ}{RT} \quad (25)$$

comparando la ec. (22) y la ec. (25) se aprecia que  $\beta=1$ , el comportamiento  $\pi = \pi^\circ x$ ,  $\forall x$ , indica que la tensión superficial se comporta como:

$$\sigma = \sigma_1^\circ x_1 + \sigma_2^\circ x_2 \quad (26)$$

que señala que la concentración de moléculas en la superficie es igual a la composición del bulto y la ausencia de interacciones cruzadas en la superficie.

En resumen, cuando se cumple la ecuación de Raoult en todo el ámbito de composición, la superficie se comporta como "perfecta" y presenta las siguientes características: la tensión superficial de la solución es la suma de las contribuciones en tensión superficial de los componentes puros veces su fracción mol y no existe diferencia de concentración en entre bulto y superficie ( $\beta=1$ ).

$$\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0} = \Gamma_s RT = \pi^\circ, \quad \forall x \quad (27)$$

### Potencial químico de superficie

Sustituyendo la ec. (20) en la ecuación de adsorción de Gibbs (ec. 12) podemos obtener el potencial químico de superficie

$$d\pi = \Gamma d\mu^s \quad (28)$$

obtenemos

$$d\pi = \frac{\pi}{RT} d\mu^s \quad (29)$$

La forma integral de la ecuación (29), bajo un potencial químico estándar  $\mu^s$  acoplado con una presión superficial de referencia  $\pi_0$

$$\int_{\mu^s}^{\mu} d\mu^s = RT \int_{\pi_0}^{\pi} \frac{d\pi}{\pi} RT \int_{\pi_0}^{\pi} d \ln \pi \quad (30)$$

resolviendo entre límites obtenemos

$$\mu^s = \mu^{\circ s} + RT \ln \frac{\pi}{\pi_0} \quad (31)$$

Generalmente se adopta para  $\pi_0$  el valor de 1 ergio/cm (1 mN/m) o la diferencia entre ten-

siones superficiales de los componentes puros ( $\pi_0 = \pi^\circ \sigma_1^\circ - \sigma_2^\circ$ ). Otro valor usado comúnmente es 0.338 mN/m que surge de considerar el área promedio entre moléculas bajo condiciones normales y comportamiento ideal.

### Energía estándar de adsorción

La igualdad de potenciales químicos de bulto y superficie, bajo diferentes estados de referencia ( $x = 1$  para bulto y  $\pi_0 = 1$  mN/m para superficie), conduce a la determinación de la energía estándar libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ )

$$\mu^s = \mu^b \quad (32)$$

$$\mu^{\circ s} + RT \ln \pi = \mu^{\circ b} + RT \ln x \quad (33)$$

La transferencia de material desde el seno del líquido a la superficie es establecida en términos energéticos, como la diferencia de potenciales químicos

$$-\Delta G^\circ = \mu^{\circ s} - \mu^{\circ b} = RT \ln \left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0} \quad (34)$$

sustituyendo de la ecuación (23) en (34)

$$-\Delta G^\circ = RT \ln \Gamma_s RT + RT \ln \beta \quad (35)$$

La Regla de Traube señala que en una familia homóloga, el aumento de un grupo  $-\text{CH}_2-$  en la cadena hidrocarbonada conduce a un aumento en 2689 J/mol en la energía estándar de adsorción (Adam, 1968). La ecuación (35) es la expresión termodinámica de la Regla de Traube, donde el término  $\Gamma_s RT$  es prácticamente una constante en una familia homóloga y el término  $\beta$  depende del efecto hidrofóbico o número de grupos  $-\text{CH}_2-$  presentes en la molécula. La ecuación (23) veces el término  $RT$  coincide con la ecuación (35) (Traube, 1891).

Para ejemplificar esto último, consideremos los siguientes datos (tabla 1) obtenidos para un grupo de n-alcanos en solución acuosa a temperatura de 20°C, de un estudio de adsorción (Clint, 1968; Aveyard, 1972). Como se observa en la figura 4, la relación entre  $RT \ln (\pi/x)$  y el número de carbonos es directamente proporcional y el valor de la pendiente es muy cercano al señalado por la Regla de Traube.

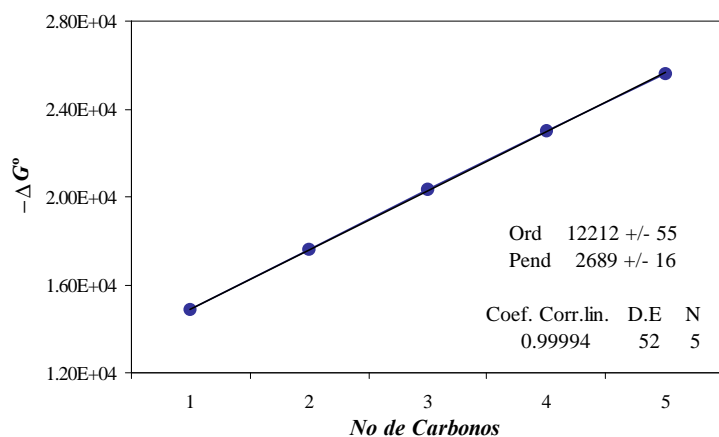
### Conclusiones

La región a dilución infinita en términos de presión superficial-composición es la región de mayor sensibilidad para el estudio de las interacciones soluto-disolvente (tensoactivo-solución). En esta región se

**Tabla 1.** Valores de  $-\Delta G^\circ$  calculados para un grupo de n-alcoholes.

Número de átomos de C	$\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0}$	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$-\Delta G^\circ = RT \ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$ (J/mol)
1	$4.43 \times 10^2$	6.0935	14,852
2	$13.73 \times 10^2$	7.2254	17,611
3	$4.20 \times 10^3$	8.3428	20,335
4	$12.44 \times 10^3$	9.4286	22,981
5	$3.66 \times 10^4$	10.5078	25,612

obtiene un comportamiento lineal, lo que indica, según la ecuación de adsorción de Gibbs, un comportamiento tipo gas ideal bidimensional (ec. 20). Con estos elementos se extraen la isoterma correspondiente (ec. 21), el potencial químico para la superficie (ec. 31) y los parámetros fundamentales de una superficie fluida, que son el efecto hidrofóbico y la estructura del anfifilo en la superficie  $\Gamma_s$ ; parámetros que fundamentan la regla de Traube o el incre-



**Figura 4.** La regla de Traube es confirmada a partir de los datos obtenidos para una serie homóloga de alcoholes; la pendiente corresponde al valor de la energía estándar de adsorción:  $-\Delta G^\circ$  (Clint, 1968).

mento constante en la energía de adsorción con el número de carbonos de la porción hidrocarbonada del tensoactivo. El caso de los n-alcoholes, es un buen ejemplo de la estructura molecular en la superficie, ya que el término  $\Gamma_s RT$  es prácticamente constante, mientras que el efecto hidrofóbico  $\beta$  aumenta con el número de carbonos. De aquí se infiere una misma posición perpendicular de la molécula del alcohol en la superficie, donde el grupo hidroxilo se encuentra orientado hacia la superficie acuosa y la porción hidrocarbonada fuera de ella. El cumplimiento de la ley de Raoult (ec. 26) indica igualdad de composición en bulto y en superficie además de un valor unitario para  $\beta$ . ■

### Bibliografía

- Adam, N.K. *The Physics and Chemistry of Surfaces*, Dover Publications Inc.: New York, 436 p., 1968.
- Adamson, A. W. y Gast, A.P., *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley-Interscience: New York, 777 p., 1997.
- Aveyard R. y B.J. Briscoe, Adsorption of n-Alkanols at Alkane/Water Interfaces, *J. Chem. Soc. Fard. Trans.*, **16**, 478-491, 1972.
- Castellan G.W., *Físicoquímica*, Addison Wesley Longman SA de CV, México, 1,057 p., 1998.
- Clint J.H., Corkill J.M., Goodman J.F. y Tate J.R., Adsorption of n-Alkanols at the air/aqueous solution interface, *J. Colloid and Int. Sci.*, **283**[4], 522-530, 1968.
- Rosen, M. J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons, New York, 431 p., 1989.
- Ross, S. y Chen, E.S., *Adsorption and Thermodynamics at the Liquid-Liquid Interface*, The Interface Symposium-II, Industrial and Engineering Chemistry, **57**[7], 40-52, 1965.
- Ross, S. y Morrison, I.D., *Colloidal System and Interfaces*, John Wiley & Sons, USA, 422 p., 1988.
- Shah, D.O., *The World of Surface Science*, Chemical Engineering Education, 14-23, 1997.
- Traube, J., Über die Capillaritätskonstanten organischen Stoffe in Wasseringen Lösungen, *Ann. Chem. Liebigs*, **265**, 27-55, 1891.