

ELECTROCAPILARIDAD

La **tensión superficial** es la propiedad de una superficie de un líquido que le permite resistir la aplicación de una fuerza externa, sea mecánica, eléctrica, etc.



Aún cuando estos cuerpos que “flotan” son mas densos que el agua esta propiedad está causada por la **cohesión** y la **adhesión**, a su vez consecuencia de los enlaces de hidrógeno.

Las líneas de fuerza se pueden ver en algunos casos como cuando un metal flota en agua. Cada molécula de agua empuja en todas direcciones con una resultante nula y crean una **presión interna** donde las fuerzas del líquido contraen al mismo hacia una mínima área.



La **tensión superficial** es la responsable de la forma de las gotas de líquido, y en el caso del agua tienden a ser esféricas porque es la superficie de mínimo **stress superficial**. En ausencia de otras fuerzas como las gravitacionales, la gota sería perfectamente esférica.

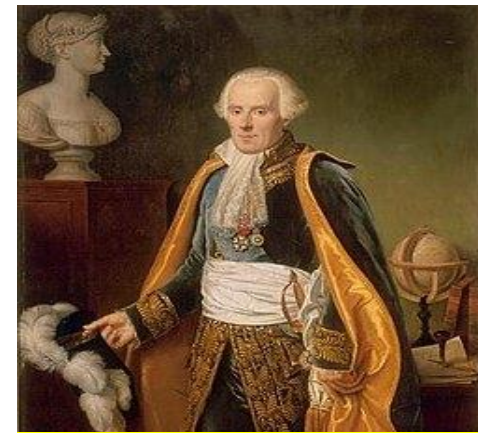
Ángulos de contacto y presión superficial

El **coeficiente de tensión superficial** tiene dimensiones de fuerza por unidad de longitud

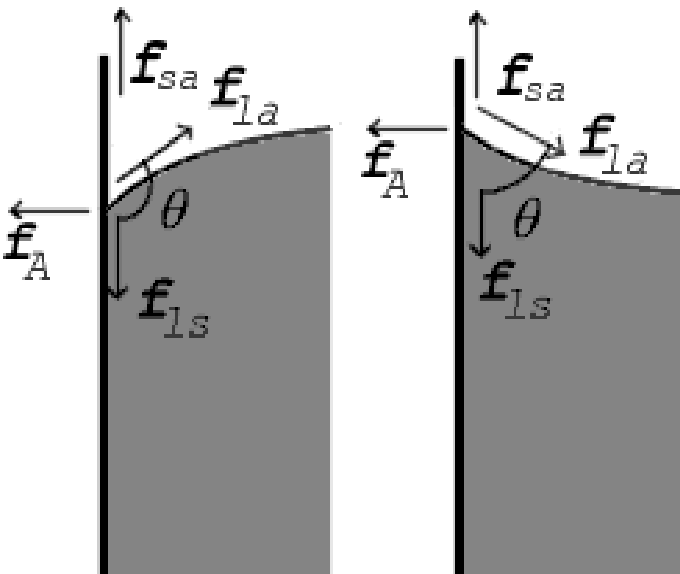
(**Ecuación de Laplace**, $F = -\gamma L$) o de energía por unidad de área (**Ecuación de Dupré**, $\Delta G = \gamma A$).

La última se aplica tanto para líquidos como para sólidos, para los últimos también se conoce como **stress superficial**.

La fuerza de tensión superficial es paralela a la superficie pero perpendicular a la línea de seguimiento.



Pierre-Simon Laplace
23 de marzo de 1749–
5 de marzo de 1827



Ángulos de contacto

Cuando dos superficies se encuentran forman un **ángulo de contacto**, θ que es el ángulo en el cual la tangente a la superficie del líquido se une con la superficie del sólido.

Ángulos de contacto y presión superficial

Las fuerzas de tensión superficial involucran tres interfases; líquido-aire, líquido-sólido y sólido-aire. El ejemplo de la izquierda es el resultado cuando la diferencia entre la **tensión líquido-sólido** γ_{ls} y **sólido-aire** γ_{sa} es menor a la **líquido-aire** γ_{la} , pero positivo, o sea;

En el punto de contacto ambas fuerzas verticales y horizontales deben cancelarse. El balance implica que la **componente horizontal** de f_{la} se cancela con la fuerza de adhesión f_A .

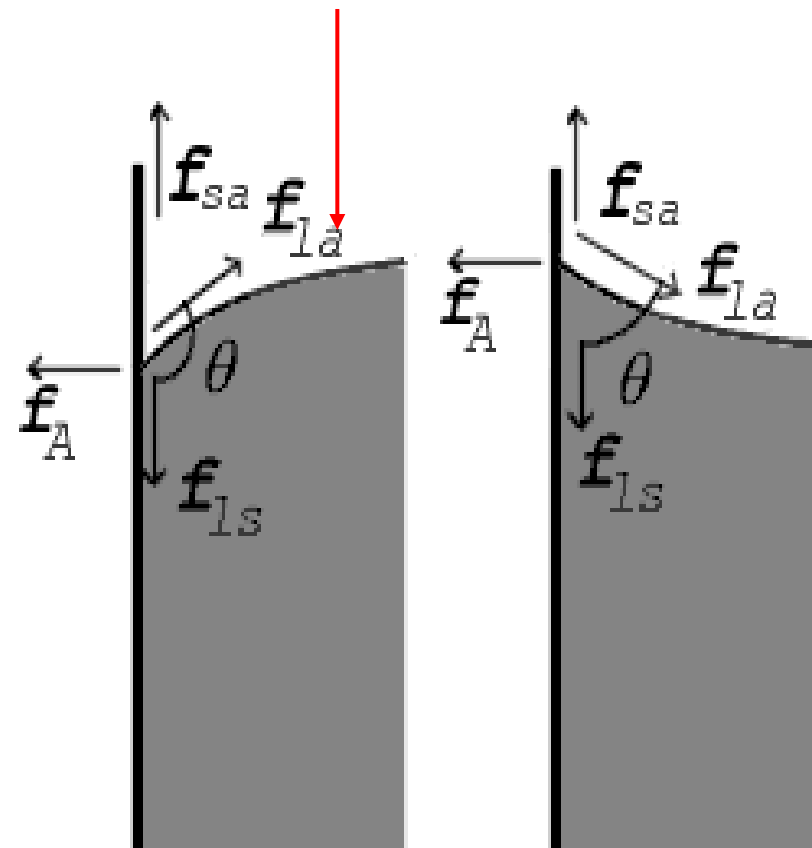
$$f_A = f_{la} \text{ sen } \theta$$

Pero los balances en la **dirección vertical** son más importantes. La componente vertical de f_{la} debe cancelar exactamente la fuerza f_{ls} y f_{sa}

$$f_{ls} - f_{sa} = -f_{la} \text{ cos } \theta$$

0 como es lo mismo, que las **fuerzas adhesivas** son de menor magnitud que las **cohesivas**.

$$\gamma_{la} > \gamma_{ls} - \gamma_{sa} > 0$$



Ángulos de contacto y presión superficial

Ya que las fuerzas se encuentran en proporción directa a sus respectivas tensiones superficiales, además se cumple;

$$\gamma_{ls} - \gamma_{sa} = -\gamma_{la} \cos \theta$$

El valor del ángulo de contacto θ es muy importante pues define la forma del menisco. Es cóncavo cuando $\theta < 90^\circ$, el menisco es convexo cuando $\theta > 90^\circ$ y el menisco es nulo para $\theta = 90^\circ$

Esto significa que aunque la diferencia entre la tensión superficial líquido-sólido y la sólido-aire, $\gamma_{ls} - \gamma_{sa}$, es difícil de medir directamente, se puede inferir de la medida sencilla del ángulo de contacto, θ , siempre y cuando el valor de γ_{la} se conozca.

Ese ángulo se mide con un **goniómetro**, actualmente con tecnología laser.



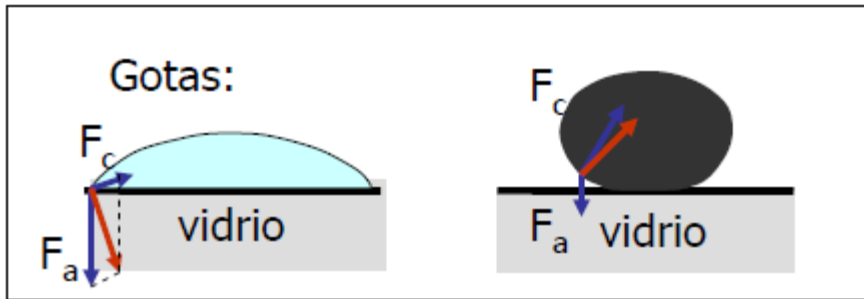
Método Goniométrico de du Noüy-Ring

Ángulos de contacto y presión superficial

La misma relación se tiene en la Figura de la derecha donde el ángulo de contacto $\theta < 90^\circ$, **ángulo cóncavo**, porque la diferencia entre las tensiones superficiales de las interfases **líquido-sólido/sólido-aire** debe ser negativa:

$$\gamma_{ls} - \gamma_{sa} = -\gamma_{la} \cos \theta < 0$$

0 como es lo mismo, que las **fuerzas adhesivas** son de mayor magnitud que las **cohesivas**.

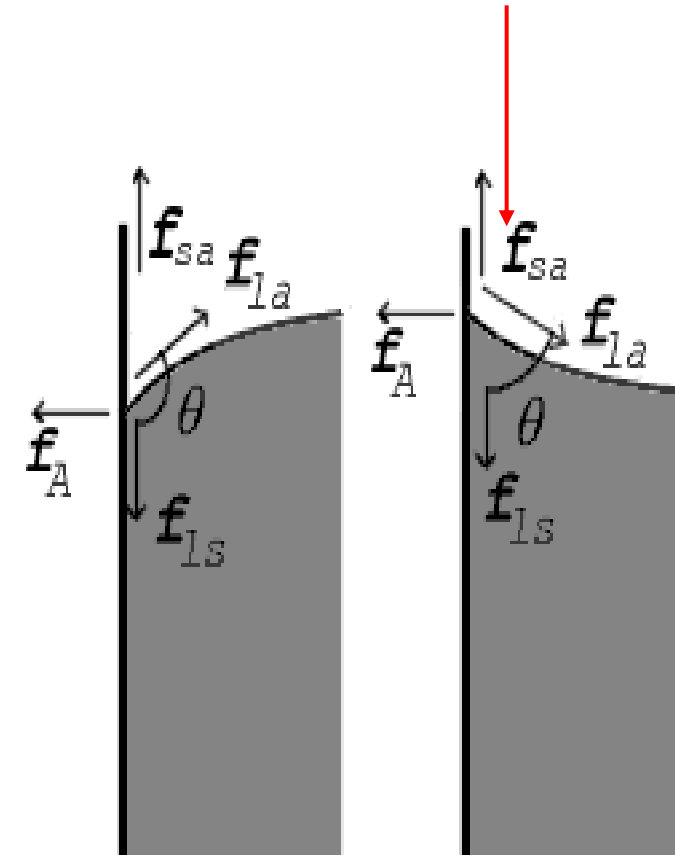


agua-vidrio

mercurio-vidrio

**Fuerzas
adhesivas
predominantes**

**Fuerzas
cohesivas
predominantes**



Balance de presiones

$$P_{sup} = F_{sup} / \text{area}$$

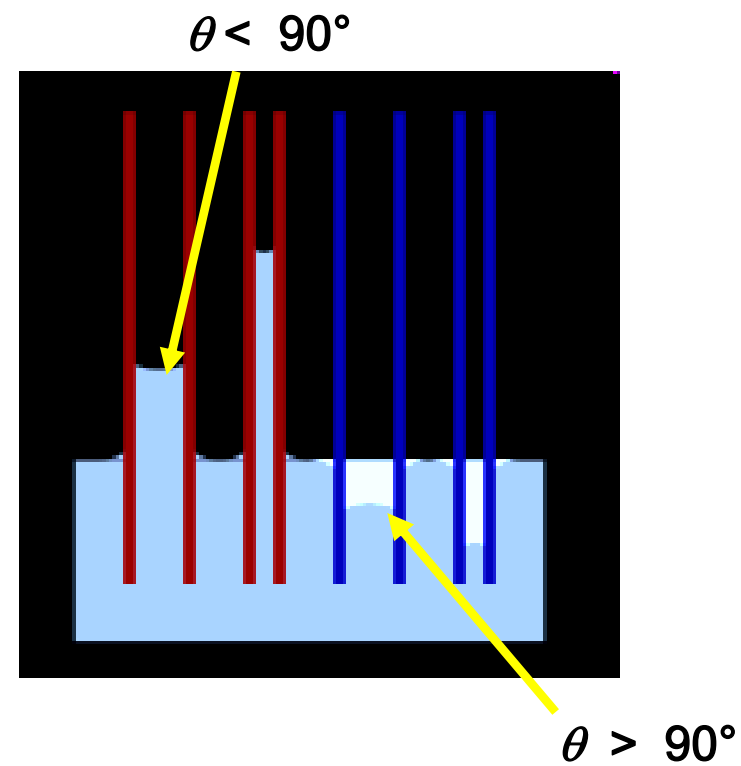
$$P_{hidrostatica} = P_{superficial}$$

$$\rho gh = \frac{\gamma_{la} \cos \theta (2 \pi r)}{\pi r^2}$$

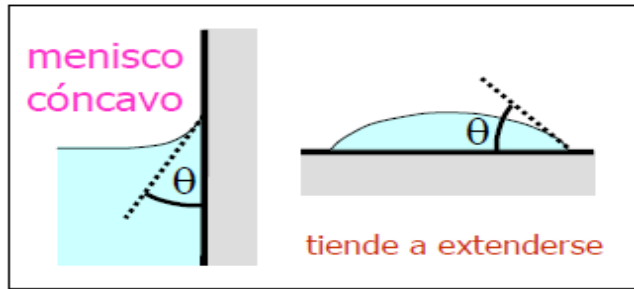


$$h = \frac{2 \gamma_{la} \cos \theta}{\rho g r}$$

Líquido	Sólido	Angulo de contacto
Agua, CCl ₄	Vidrio soda	0°
Etanol, glicerol	Vidrio de plomo	0°
Dietileter, a.acético	Cuarzo fundido	0°
Agua	Parafina, cera	107°
agua	plata	90°
Mercurio	Vidrio soda	140°
Ioduro de metilo	Vidrio soda	29°



Si la adhesión predomina



ángulo de contacto $< 90^\circ$

líquido que *moja*

Si la cohesión predomina



ángulo de contacto $> 90^\circ$

líquido que *no moja*

Acción Capilar

Dependiendo del ángulo de contacto, puede ocurrir que el líquido ascienda ($\theta < 90^\circ$) o descienda ($\theta > 90^\circ$) o no se mueva ($\theta = 90^\circ$) por un tubo estrecho (capilar) una cierta altura h , lo que se denomina **capilaridad** o **acción capilar**.

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

$$\theta < 90^\circ \longrightarrow h > 0$$

$$\theta = 90^\circ \longrightarrow h = 0$$

$$\theta > 90^\circ \longrightarrow h < 0$$

Ascenso de la savia en los árboles: capilaridad

Cálculo de la altura máxima alcanzable por capilaridad

xilema \approx conductos con $r \approx 20 \mu\text{m}$

savia \approx agua con sales

$$\gamma_{\text{savia}} \approx \gamma_{\text{agua}} \approx 0.073 \text{ N/m (20}^\circ \text{ C)}$$

$$\rho_{\text{savia}} \approx \rho_{\text{agua}} \approx 1000 \text{ kg/m}^3$$

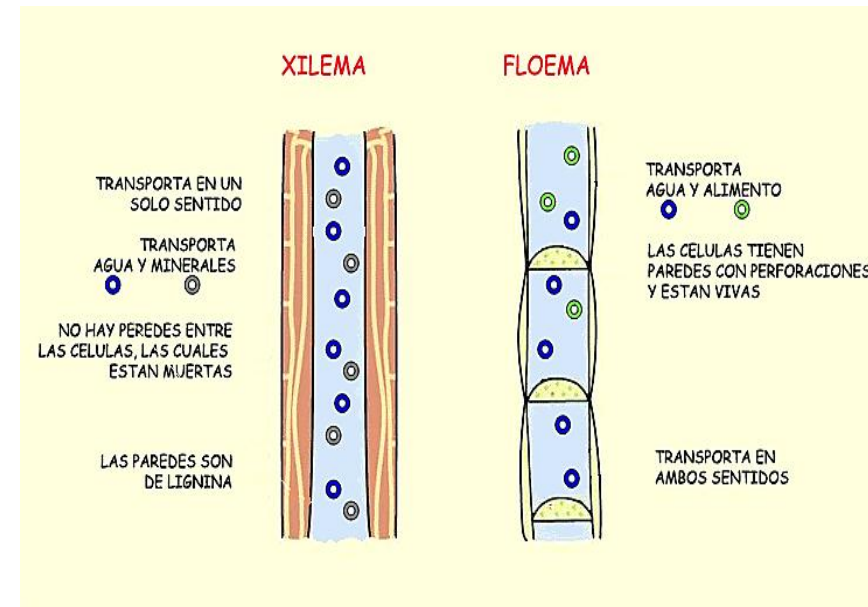
la savia moja por completo ($\theta \approx 0^\circ$)

Altura máxima:

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

$$h = \frac{2(0.073)1}{1000(9.8)(20 \cdot 10^{-6})} = 0.74 \text{ m}$$

Ese ascenso capilar es insuficiente pero éste aumenta por la evaporación del agua en las hojas. Las moléculas que se evaporan arrastran otras a las que están unidas por cohesión.



Funcionamiento de los alveolos pulmonares de los mamíferos

Los **alvéolos** son unos saquitos que se encuentran al final de los conductos respiratorios donde se produce el intercambio del oxígeno y del anhídrido carbónico en la sangre.

Podemos imaginar un alvéolo como una pequeña vesícula (aprox. $50 \mu\text{m}$) que se hincha y deshincha unas 12 veces/min al respirar.

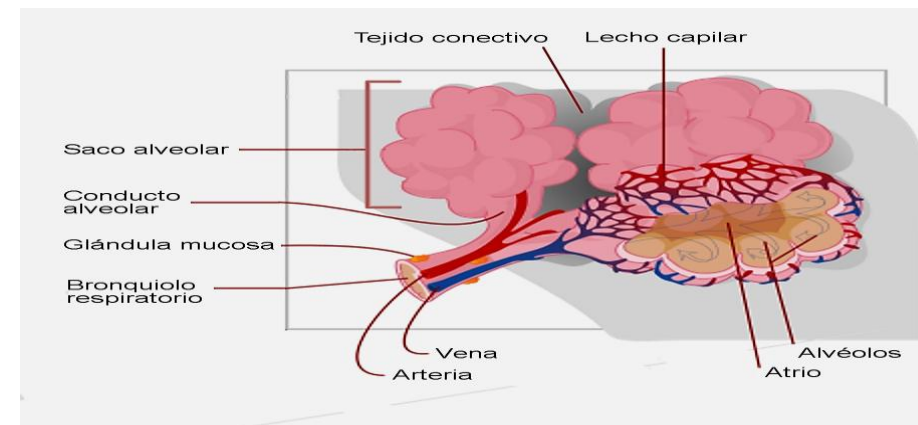
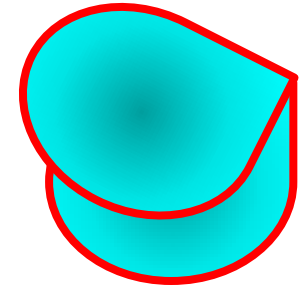
Consta de una membrana elástica exterior recubierta por una membrana líquida interior (mucosa).

En el análisis despreciamos los factores elásticos para la respiración normal.

No hay suficiente presión para inflar los alveolos si γ fuera constante. Si la tensión superficial γ del alveolo desinflado ($r = 50 \mu\text{m}$) tuviera el mismo valor que cuando está inflado, $\gamma_{\text{inflado}} = 0.05 \text{ N/m}$, entonces la presión sobre la inicial sería:

$$P_{\text{extra}} = \frac{\gamma \cos \theta 2 \pi r}{\pi r^2} = \frac{2 \gamma}{r}$$

$$P_{\text{extra}} = \frac{2(0.05)}{50 * 10^{-6}} = 2 \text{ KPa} = 15 \text{ mmHg}$$



Funcionamiento de los alveolos pulmonares de los mamíferos

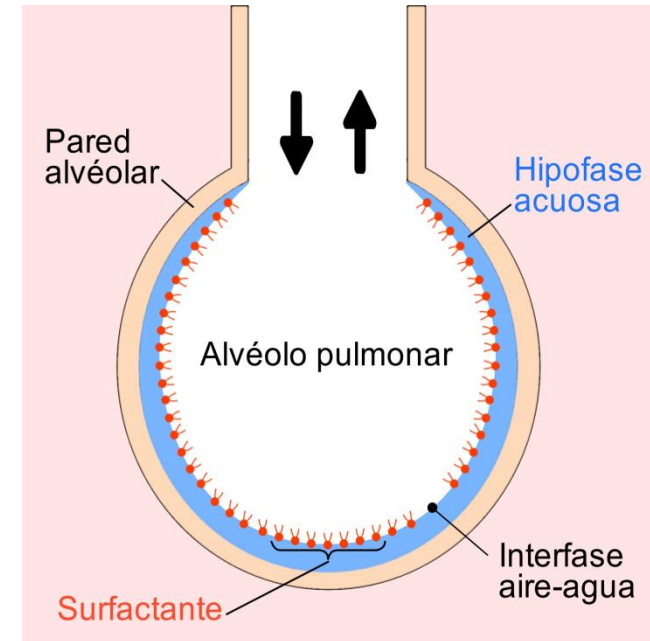
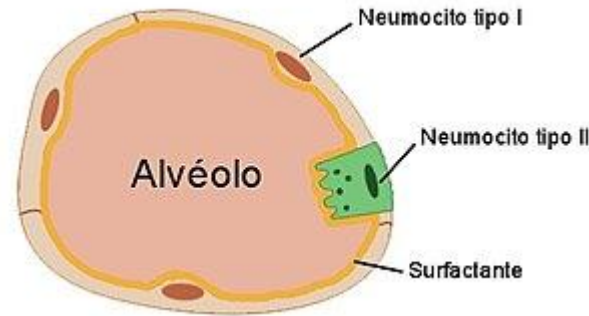
Si evaluamos la presión inicial, $p_i = -3 \text{ mmHg}$, lo que exigiría que la presión manométrica en la cavidad pleural fuera -18 mmHg .

Sin embargo ésta es $p_e = -4 \text{ mm Hg}$ (suficiente para mantener a los pulmones junto a la pared de la cavidad). Es decir, en realidad $p_i - p_e = 1 \text{ mm Hg}$ (15 veces menor de lo esperado).

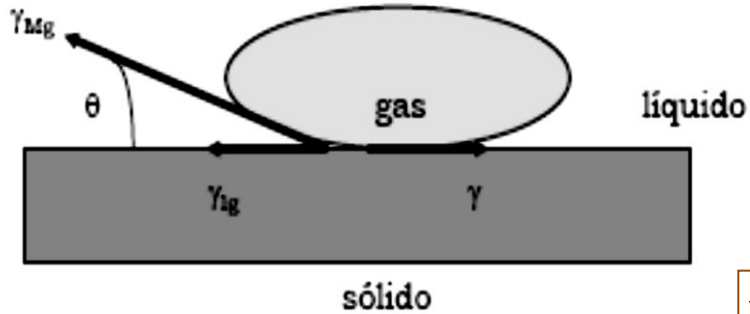
¿Como se soluciona este tema?

γ varía gracias a un tensoactivo (fosfolípido) de concentración variable

Al inspirar, el alveolo está desinflado y la concentración del tensoactivo es elevada de forma que γ es muy baja y el alveolo se dilata sin dificultad. Al dilatarse, la concentración de tensoactivo disminuye y γ aumenta hasta el máximo de dilatación. Al espirar, el incremento de γ ayuda a desinflar el alveolo y a expeler el aire.



ELECTROCAPILARIDAD



$$\Delta F_{ads} = -(\gamma_{Mg} + \gamma_{lg} + \gamma_{Ml}) 2\pi l$$

Ley de Laplace

$$\Delta G_{ads} = (\gamma_{Mg} + \gamma_{lg} + \gamma_{Ml}) \pi l^2$$

Ecuación de Dupré

Para cualquier sistema termodinámico se cumple;

$$\sum_i n_i d\mu_i - Vdp + SdT = 0$$

Ecuación de Gibbs-Duhem

Si le agrego la energía superficial;

$$0 = -Vdp + SdT + Ad\gamma + \sum_i n_i d\mu_i$$

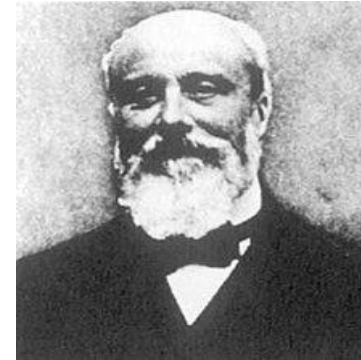
Divido por el área, $A=\pi L^2$ y el volumen queda en longitud, h :

$$d\gamma = hdp - \frac{S}{A} dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i$$

Isoterma de Adsorción de Gibbs

Cuando se trabaja a presión y temperatura constantes, la **isoterma de Gibbs** se reduce a:

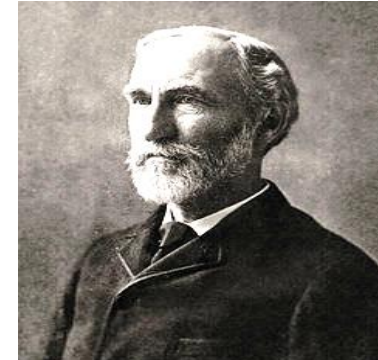
$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i$$



Pierre Duhem

9 de junio de 1861-

14 de setiembre de 1916



Josiah Willard Gibbs

11 de febrero de 1839-

28 de abril de 1903

Isoterma de Adsorción de Gibbs

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i$$

Vincula el **coeficiente de tensión superficial** con la concentración Superficial (**Exceso superficial**) de todas las especies y los cambios en el potencial químico asociadas a la adsorción.

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i^o \longrightarrow \mu_i = \mu_i^o + RT \ln \gamma_i + RT \ln C_i^o$$

$$d\mu_i = RT d \ln \gamma_i + RT d \ln C_i^o$$

1.- **Soluciones ideales** $\longrightarrow d\gamma = -RT \sum_i \Gamma_i d(\ln C_i^o)$

2.- **Soluciones reales** $\longrightarrow d\gamma = -RT \sum_i \Gamma_i d(\ln \gamma_i C_i^o)$

Si las especies adsorbibles son cargadas, los potenciales químicos deberían sustituirse por los potenciales electroquímicos.

$$0 = -Vdp + SdT + Ad\gamma + \sum_i n_i d\bar{\mu}_i$$

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^o + RT \ln a_i^o + Z_i FE$$

Cuando se trabaja a presión y temperatura constantes,

$$Ad\gamma + \sum_i n_i d\bar{\mu}_i = 0$$

ELECTROCAPILARIDAD

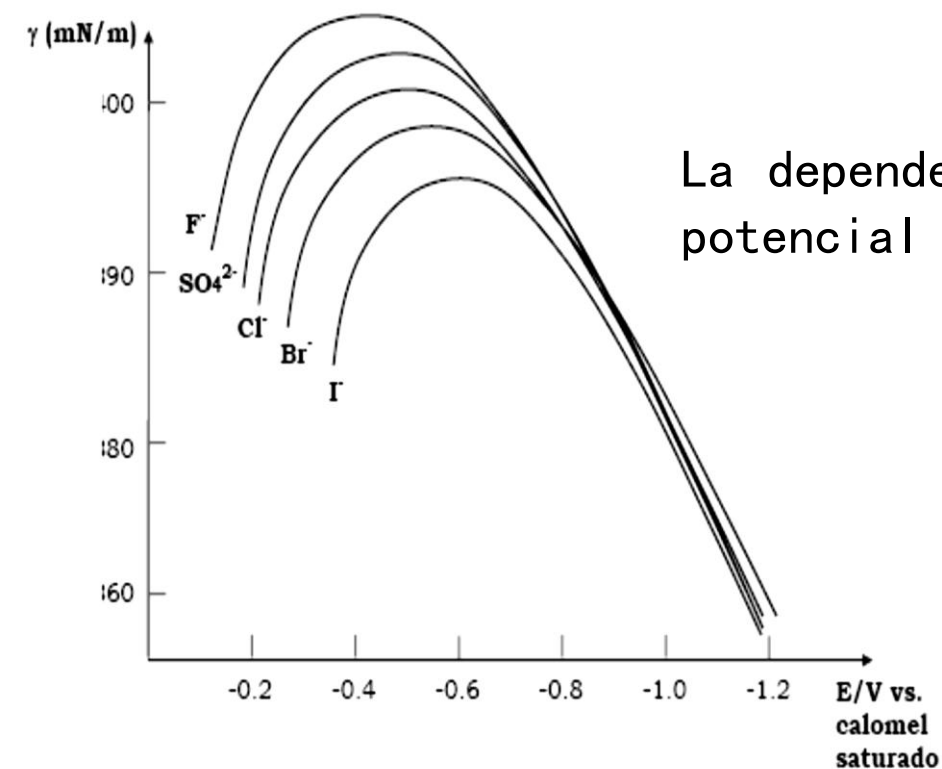
Se debe despejar nuevamente la tensión superficial γ en función del potencial eléctrico total, E , que será la suma del Ψ_M (potencial exterior o de Volta del metal) y Φ_i (potencial interior o de Galvani de la solución) multiplicado por la carga separado del potencial químico.

La carga en lugar de $Z_i F$ se pondrá un valor genérico q_M (del metal).

$$d\gamma = -(q_M / A) d(\Psi_M + \Phi_i) - \sum_i \Gamma_i d\mu_i$$

Ecuación de Gibbs-Lippmann

$$d\gamma = -(q_M / A) dE - \sum_i \Gamma_i d\mu_i$$

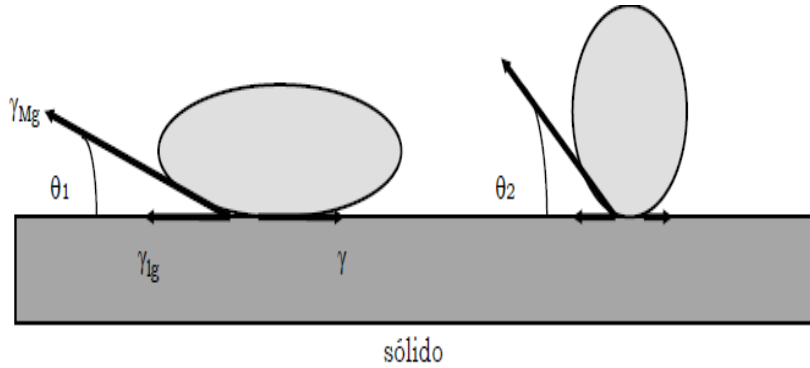


La dependencia de la tensión superficial γ con el potencial se denomina **curva electrocapilar**.

Esta curva (sobre electrodo de Hg) muestra como cambia la adsorción de aniones (con un catión en común como Li^+) con el potencial.

Una curva asimétrica a potenciales positivos se observaría al modificar el catión y mantener un anión en común.

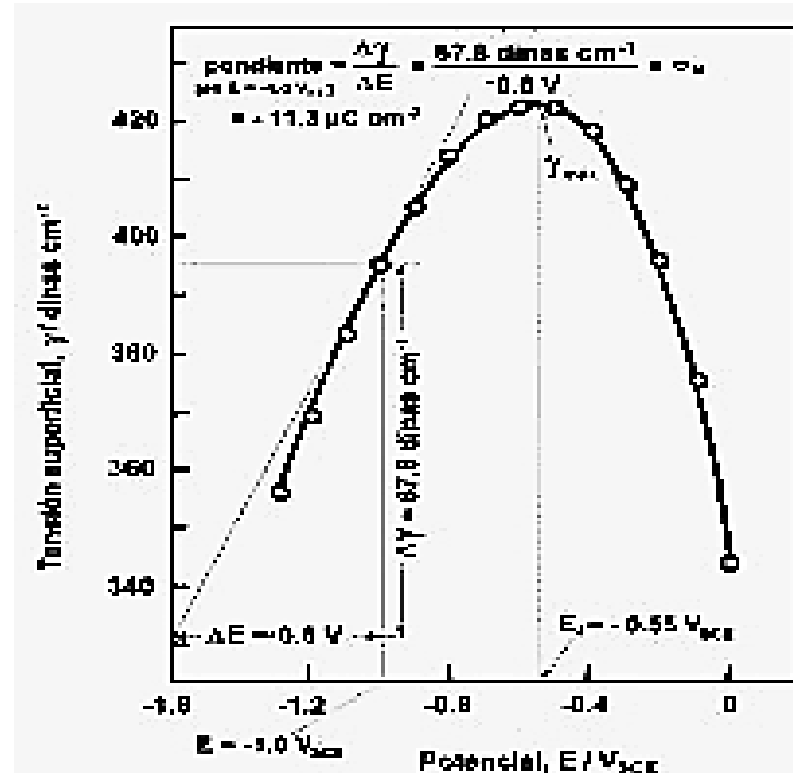
Ecuación de Gibbs–Lippmann



Esto significa que la aplicación de un **potencial** puede producir la inversión del signo de γ hasta también anularla, aún cuando se mantenga la composición de la solución.

Además, el cambio de la **composición** también puede originar la inversión del signo de γ hasta también anularla.

Estas propiedades dependen también de la naturaleza del metal. Hay metales **hidrófobos** (repelen la disolución acuosa, Hg) y otros **hidrofílicos** (pueden mojarse fácilmente, Pt). Además, depende de la rugosidad, porosidad y cristalinidad de la superficie.



La **curva electrocapilar** para diferentes electrolitos muestra un máximo que se denomina **máximo electrocapilar** y se desplaza a valores de potencial negativos, cuanto mayor es el tamaño del anión (lo opuesto ocurre si se cambia el catión). Ese valor muestra un compromiso entre la adsorción del catión y el anión con el **mayor** valor de **tensión superficial**.

Ecuación de Lippmann

A concentración constante de electrolito: $d\mu_i = 0$

$$d\gamma = -(q_M / A) dE$$

Ecuación de Lippmann

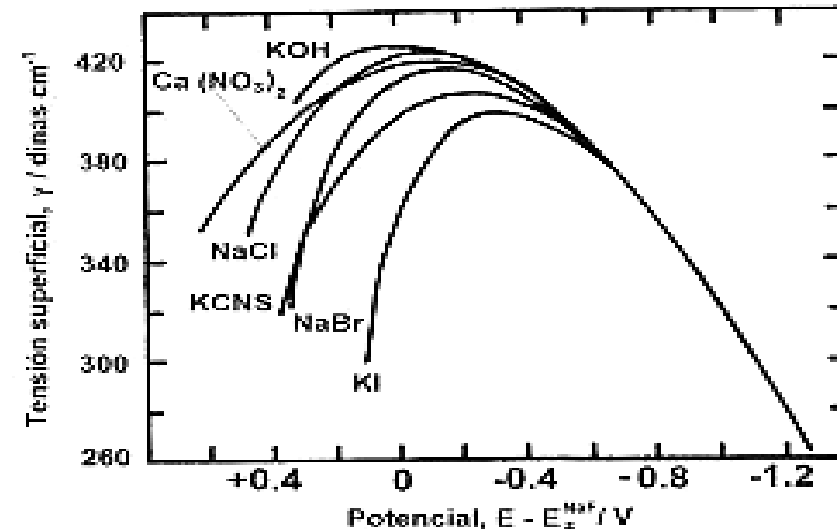
Simbolizando a la relación carga/área como σ (densidad superficial de carga) la **Ecuación de Lippmann** queda escrita de otra forma;

$$d\gamma = -\sigma_M dE$$

$$\sigma_M = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E}\right)_{P, T, \mu_i}$$

El máximo de la curva electrocapilar tiene tensión interfacial γ máxima que muestra la máxima adsorción de especies neutras. El valor de potencial en la abscisa es diferente de cero. Como la derivada entre γ y el potencial es σ , ese máximo muestra carga igual a cero para el metal a ese potencial.

El máximo de la curva electrocapilar responde al valor de potencial en que la densidad de carga en el metal es nula. A este potencial se lo conoce como **potencial de carga cero** (E_{pzc}) y es una propiedad característica más del metal que de la interfase.



POTENCIAL DE CARGA CERO

Este E_{pzc} se usa para la determinación del potencial absoluto de un electrolito dado porque el valor de E:

$$E = \Phi_i + \Psi^M =$$

Potencial + Potencial

del Electrolito del Metal

(Potencial Galvani) (Potencial Volta)

$$E_{pzc} = \Phi_i (\text{electrolito})$$

Si bien el E_{pzc} depende de la composición del electrolito, la adsorción del mismo a la superficie queda definida por la estructura de la superficie, o sea que el ordenamiento del adsorbato es el propio de la misma. Ej. Ag(hkl) en NaF 5 mM la adsorción del agua en el E_{pzc} cambia con la orientación cristalina.

TABLA 1

Potenciales de carga cero para diferentes interfases vs. calomel saturado

METAL	ELECTROLITO	E_{pzc}/V	METAL	ELECTROLITO	E_{pzc}/V
Au(110)	NaF 5 mM	- 0.05	Pt(H)	H ₂ SO ₄ 0.025 mM	- 0.12
PbO ₂	H ₂ SO ₄ 5 mM	1.60	C(act)	H ₂ SO ₄ 5 mM + Na ₂ SO ₄ 0.5 M	- 0.17
Cu	NaOH 0.10 M	- 0.19	Fe	H ₂ SO ₄ 5 mM	- 0.61
Sb	KClO ₄ 2 mM	- 0.39	Sn	K ₂ SO ₄ 1 mM	- 0.62
Hg	NaF 0.1-100 mM	- 0.435	Bi(111)	KF 10 mM	- 0.66
Au(111)	NaF 5 mM	0.20	Pb	NaF 1 mM	- 0.80
Ag(111)	NaF 5 mM	- 0.70	Ga	NaClO ₄ 1M + HClO ₄ 0.1M	- 0.82
Ag(100)	NaF 5 mM	- 0.85	In	NaF 3 mM	- 0.89
Ag(110)	NaF 5 mM	- 1.01	Tl	NaF 1 mM	- 0.95
			Cd	NaF 1 mM	- 0.99

POTENCIAL DE CARGA CERO

La estructura del electrolito en la superficie del electrodo es la que determina el valor del E_{pzc} (o sea el **potencial de la solución adsorbida**).

Por ejemplo, para una interfase con platino como metal y agua acidificada como electrolito, las moléculas de agua adsorbidas por enlace de hidrógeno lo hacen con la orientación "**oxygen-up orientation**" para la superficie cargada negativamente. Para la superficie cargada positivamente lo hacen con los hidrógenos enlazados en una orientación plana "**hydrogen flat orientation**". Este ordenamiento define lo que se llama un **Potencial Dipolar** y se simboliza como χ .

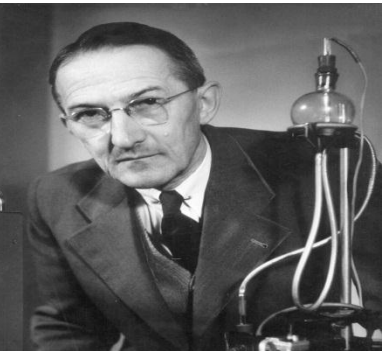
También podemos sacar información de la **segunda diferencial de la curva electrocapilar**, es decir de la tensión superficial con el potencial,

$$C = \left(\frac{\partial \sigma_M}{\partial E} \right)_{P,T,\mu_i} = - \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial E^2} \right)_{P,T,\mu_i}$$

Esta segunda derivada es la **capacidad diferencial de la interfase (C)**

Un valor común de capacidad es 10 a 20 $\mu\text{F cm}^{-2}$ para platino en ácido sulfúrico y puede aumentar hasta 100 veces en presencia de sustancias orgánicas precursoras de polímeros o en el caso de óxidos poco conductores.

Polarografía

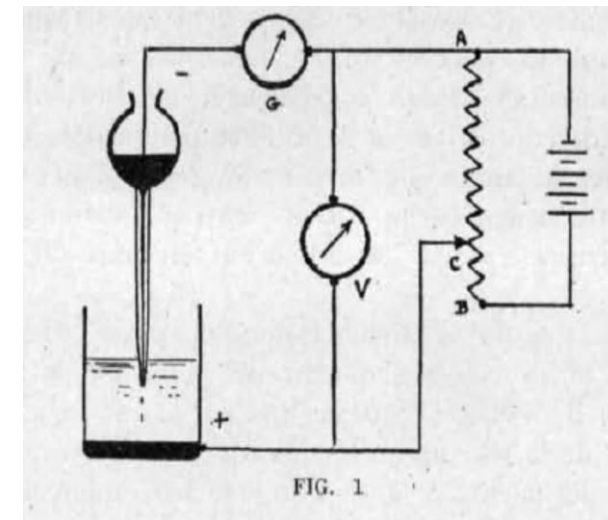
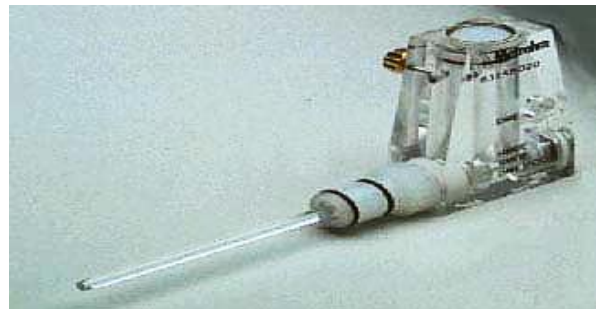
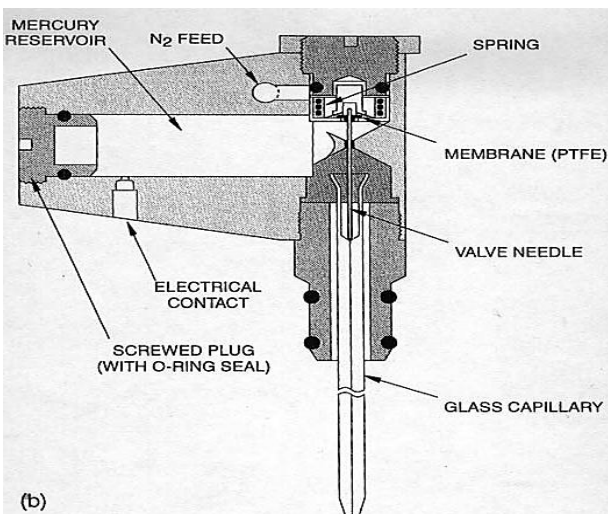


Jaroslav Heyrovský
20 de diciembre de 1890–
27 de marzo de 1967
Premio Nobel Química 1959

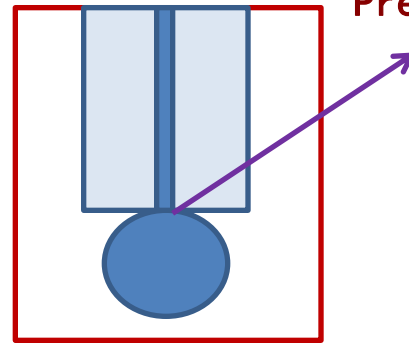
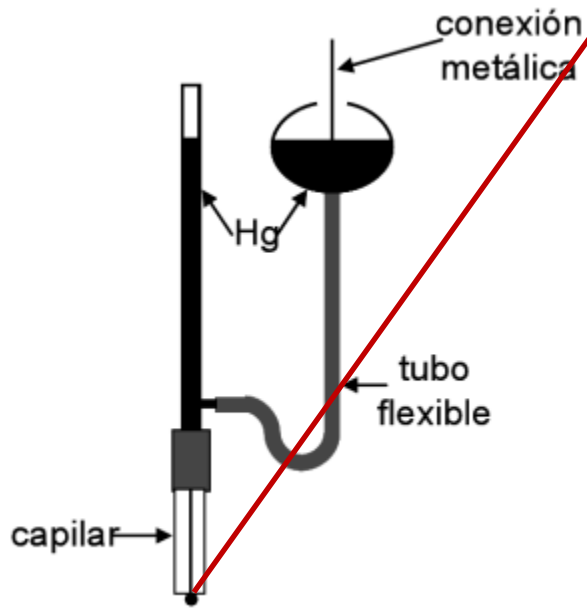
El sistema se encuentra bajo difusión convectiva cuando se usa el **electrodo gotero de mercurio** (1920). La técnica se llama **Polarografía** y recibió el Premio Nobel para **Jaroslav Heyrovský** recién en 1959.

Su aplicación mayor es la determinación a nivel de trazas y ultratrazas metálicas en efluentes midiendo la **corriente eléctrica** en el electrodo de mercurio en función del **potencial**.

Cada metal posee un potencial de electrodo definido primero por la Ecuación de **Nernst** y luego por la influencia de la tensión superficial de la ecuación de **Lippmann**.



Polarografía



Presión hidrostática = Presión superficial

$$\gamma = 0.465 \text{ N / m}$$

$$\rho = 13690 \text{ Kg / m}^3$$

$$g = 9.81 \text{ m / s}^2$$

$$\theta = 140^\circ$$

$$\rho g h = \frac{\gamma_{(Hg / agua)} \cos \theta 2 \pi r}{\pi r^2}$$

$$h = \frac{2(0.465)0.77}{13690(9.81)r}$$

$$h = \frac{5.3310^{-6}}{r}$$



El radio del capilar suele ser $r = 0.5 \text{ mm} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$, entonces $h = 10.66 \text{ mm}$.

Así si la altura del capilar de mercurio es mayor, la gota cae y si es menor, la gota no rebasa el capilar.

El problema es que la gota gira porque la técnica implica una rotación generando difusión-convectiva afectando su forma (elipsoide) y el balance de presiones.

Polarografía

Una gráfica de la corriente vs. potencial en un experimento de **polarografía** muestra las oscilaciones de corriente correspondientes a las gotas de mercurio que caen desde el capilar. Si se conecta el máximo de corriente de cada gota resultaría una forma sigmoidea.

La **corriente límite** es de naturaleza **difusional** porque esta controlada por la difusión del ión electroactivo durante la vida de la gota de Hg. Se relaciona con la concentración del **analito** mediante la **Ecuación de Ilkovic (1934)**:

$$I_{dif} = 708 n D_i^{1/2} m^{2/3} C_i^o t^{1/6}$$

D es el coeficiente de difusión del analito i en el medio (cm^2/s),
 n es el número de electrones transferidos por mol de analito,
 m es el **flujo másico** de Hg a través del capilar (mg/s),
 t es el **tiempo de vida** de la gota en segundos,
 C^o es la concentración del analito i en el seno del electrolito en mol/cm^3 .

