

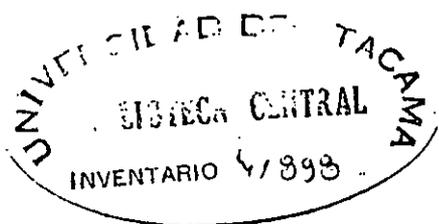
541. 3453

C265



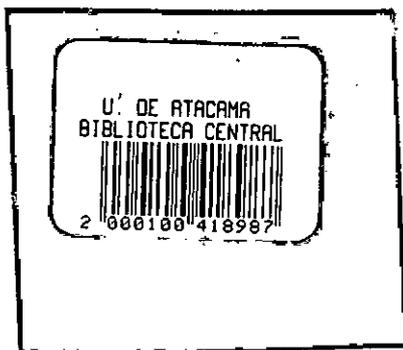
UNIVERSIDAD DE ATACAMA ✓

FISICO QUIMICA DE SUPERFICIES



PROFESOR:

HUGO CARCAMO GUTIERREZ  
Ingeniero Civil Metalurgista



INDICE

<u>MATERIA</u>	<u>PAGINA</u>
CAPITULO 1: PRINCIPIOS DE LA TERMODINAMICA	1
1.1. INTRODUCCION	1
1.2. PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA	1
1.3. SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA	6
1.4. ECUACIONES FUNDAMENTALES DE LA TERMODINAMICA	8
1.5. VARIACION DE LA COMPOSICION Y TAMAÑO DEL SISTEMA: POTENCIAL QUIMICO	9
CAPITULO 2: ESTRUCTURA DE LA MATERIA	14
2.1. INTRODUCCION	14
2.2. TIPOS DE UNIONES QUIMICAS E INTERACCIONES MOLECULARES	14
2.3. ESTADOS FISICOS DE LA MATERIA	19
CAPITULO 3: FENOMENOS DE LA SUPERFICIE	30
3.1. INTRODUCCION	30
3.2. TENSION SUPERFICIAL	31
3.3. METODOS DE MEDICION DE LA TENSION SUPERFICIAL	35
3.4. RELACION ENTRE TENSION SUPERFICIAL Y ESTRUCTURA	44
3.5. TERMODINAMICA DE MOJAMIENTO	46
3.6. ADSORCION	59
3.7. COMPUESTOS TENSOACTIVOS	72
3.8. ESPUMAS Y ESPUMACION	80
CAPITULO 4: FENOMENOS ELECTRICOS EN LA INTERFASE	84
4.1. POTENCIAL SUPERFICIAL	86
4.2. DOBLE CAPA ELECTRICA	90



## CAPITULO 1.

## PRINCIPIOS DE LA TERMODINAMICA

## 1.1. Introducción

La termodinámica es la ciencia que investiga las relaciones recíprocas entre las diversas maneras de transmitir la energía y, especialmente, el intercambio de calor.

Por otra parte, la aplicación de la termodinámica a los procesos químicos, que ofrece probabilidades para describir del modo más general estos procesos, constituye la materia de la termodinámica química.

Esta parte de la termodinámica, base para entender los fundamentos de la Físico Química de Superficies, será tratada con mayor detalle en este capítulo.

## 1.2. Primer Principio de la Termodinámica

## 1.2.1. Definiciones preliminares.

Se define un sistema termodinámico como una región del universo dentro del cual ocurren transformaciones, cuyos límites pueden ser reales o imaginarios. El sistema es susceptible de intercambiar, por una parte calor y trabajo, es decir energía, y por otra materia con el medio exterior. En el caso más general, donde todos estos intercambios pueden ocurrir, se dice que el sistema es abierto. Se dice cerrado si sólo son posibles los intercambios de energía, pero no los de materia. Si el sistema no intercambia ni energía ni materia, se dice aislado.



otra".

Así la suma de todas las clases de energía, en un sistema aislado, es un valor constante.

$$\Sigma E = \text{constante} \quad (1.1)$$

Para un cuerpo en movimiento y con una masa determinada, se tiene:

$$\Sigma E = U + E_k + E_p + E^A \quad (1.2)$$

en que:

$E_k$  = energía cinética del movimiento

$E_p$  = energía potencial

$E^A$  = energía superficial (a ver más adelante)

$U$  = energía interna

Si consideramos que  $E_k + E_p + E^A = \text{constante}$  para un sistema dado, se puede establecer el primer principio como:

$$\Delta U = Q - W \quad (1.3)$$

en que:

$\Delta U$  = variación de energía interna

$Q$  = calor

$W$  = trabajo

En esta ecuación se debe dejar en claro que  $\Delta U$  denota una diferencial exacta, ya que  $U$  es una función que depende sólo de los parámetros empleados para la descripción del estado, y  $W$  y  $Q$  designan transformaciones elementales, ya que dependen de las etapas en que ocurrió el cambio, y no son funciones de estado.



## CURSO:

donde  $Q$  es la cantidad de calor agregada o quitada al sistema, obteniéndose un cambio  $\Delta T$  en la temperatura.

A volumen constante ( $dV = 0$ ), entonces:

$$C_V = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V \quad (1.8)$$

Cuando el proceso se realiza a presión constante, la ecuación 1.5. puede expresarse:

$$dQ_p = dU + PdV = d(U + PV) \quad (1.9)$$

La cantidad  $U+PV$  aparece con mucha frecuencia en termodinámica y se le denomina ENTALPIA o contenido de calor, designándole por la letra  $H$ .

$$H = U + PV \quad (1.10)$$

Como  $U$  y  $PV$  son funciones de estado,  $H$  también lo es, y además es extensiva.

A  $P$  constante, el calor específico (ec.1.7) queda:

$$C_p = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left( \frac{dH}{dT} \right)_p \quad (1.11)$$

La capacidad calórica es una función de la temperatura  $C = C(T)$ , y en particular para la capacidad calórica a presión constante, se acostumbra a escribir esta función como:

$$C_p = a + bT + cT^{-2} \quad (1.12)$$

en que  $a, b$  y  $c$  son constantes características para cada sustancia, y se encuentran tabuladas para la mayor parte de las sustancias puras más conocidas.



Si el proceso es isotérmico y reversible:

$$-dW = d(U-TS) \quad (1.17)$$

y definiendo la función Energía Libre de HELMHOLTZ.

Como  $A = U - TS \quad (1.18)$

se tiene:

$$-dA \geq dW \quad (1.19)$$

que es una función de estado que equivale al trabajo máximo realizado en condiciones reversibles e isotérmicos.

Si el proceso es irreversible, el sistema pierde más energía que el trabajo que realiza. Así, el producto  $TS$  expresa aquella parte de la energía interna del sistema que no puede ser transformada en trabajo.

Por otro lado, considerando un proceso que ocurre a  $P$  y  $T$  constantes (algún proceso metalúrgico por ejemplo); de la 1ª ley se tiene:

$$dU = \delta q - \delta W - \delta W'$$

Como  $\delta W = p dv$

a  $P = \text{cte.}$ , se puede poner  $\delta W = d(pV)$

Se tiene:

$$-dU - d(pV) + TdS \geq W'$$

$$-d(U+pV-TS) \geq W'$$

6

$$-d(H-TS) \geq W'$$



Se tiene:

$$\begin{aligned}
 dU &= TdS - pdV \\
 dH &= TdS + Vdp \\
 dA &= -SdT - pdV \\
 dG &= -SdT + Vdp
 \end{aligned}
 \tag{1.22}$$

TABLA 1.1. 25

## RESUMEN DE CONDICIONES DE EQUILIBRIO Y ESPONTANEIDAD PARA DIFERENTES LIMITACIONES

LIMITACION	CONDICION DE ESPONTANEIDAD	CONDICION DE EQUILIBRIO
Ninguna	$-(dU+pdV-TdS) - W' > 0$	$-(dU+pdV - TdS)-W'= 0$
Sistema aislado	$dS > 0$	$dS = 0$
T constante	$dA + dW < 0$	$dA + dW = 0$
T y P constante	$dG + dW' < 0$	$dG + dW' = 0$
$W' = 0$ ; T y V constantes	$dA < 0$	$dA = 0$
$W'=0$ ; T y P constantes	$dG < 0$	$dG = 0$

## 1.5. Variación de la Composición y Tamaño del Sistema: Potencial Químico.

Las discusiones anteriores se han centrado en un sistema cerrado, que contiene un número fijo de moles de un componente, de modo que fijando dos variables independientes se fija el estado del sistema.

Cuando varía la composición se debe agregar mayor información para fijar el estado del sistema.

En general, cada función termodinámica depende de dos



De estas ecuaciones, se puede ver que:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$$

y así, las ecuaciones 1.22, para un sistema abierto, quedan:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \\ dH &= TdS + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \\ dA &= -SdT - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \\ dG &= -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \end{aligned} \quad (1.26)$$

### 1.5.1 Relaciones de Maxwell

Si se tiene una cierta función  $z$  que depende de dos variables  $z = z(x,y)$ ; se puede escribir la diferencial de  $z$  como:

$$\begin{aligned} dz &= \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \\ &= L dx + M dy \end{aligned}$$

con  $L = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$  y  $M = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$

Por otro lado, si  $z$  es una función de estado, es decir, es una diferencial exacta:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \right]_x = \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \right]_y = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$$



$$= - \frac{\Delta G}{T^2} - \frac{1}{T} \Delta S = - \frac{\Delta G + T\Delta S}{T^2}$$

Por lo tanto:

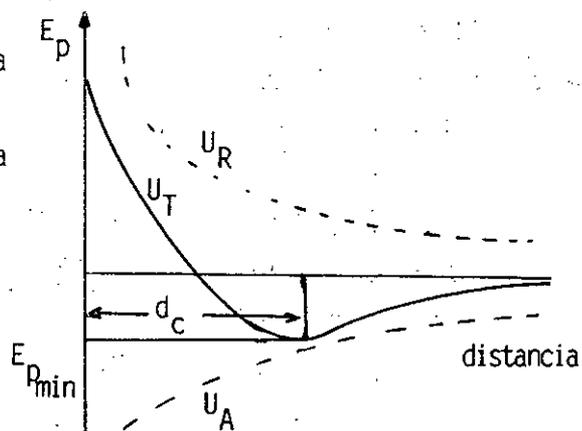
$$\left( \frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right)_p = - \frac{\Delta H}{T^2}$$

o bien:

$$\left[ \frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right]_p = \Delta H \quad (1.29)$$



Fig. 2.1. Relación entre la energía de interacción recíproca entre dos moléculas y la distancia entre ellas.



En que:

$$U_A : \text{Energía de atracción} = \frac{q_1 q_2}{r}$$

$$U_R : \text{Energía de repulsión} = b e^{-ar}$$

de modo que:

$$U_T = \frac{e^2}{r} + b e^{-ar}$$

Al respecto puede decirse que si no existieran las fuerzas atractivas no existirían los estados condensados y si no existieran las fuerzas repulsivas ocurriría el aniquilamiento molecular.

En el enlace iónico participan átomos que tienen distinta capacidad para atraer los electrones: ELECTRONEGATIVIDAD, mientras mayor es la diferencia de electronegatividad entre dos átomos mayor es la estabilidad del enlace.



### 2.2.2. Enlace Covalente

Cuando hay asociaciones atómicas entre átomos de igual naturaleza no hay diferencia de electronegatividad, esto es no hay cesión o captación de electrones.



que se manifiesta entre cargas positivas y negativas de modo que la carga total sea cero, implicando así que la porción positiva de un dipolo interactúa siempre con la parte negativa de un dipolo vecino, determinando así la fuerza de unión intermolecular y su reflejo en las propiedades de la fase.

#### 2.2.5. Interacciones Dipolo-Dipolo Inducido.

Así como hay momentos dipolares en moléculas asimétricas, estos son cero en moléculas simétricas y en ellas no se puede hablar de dipolos permanentes. Sin embargo, si no hay interacciones electrostáticas entre moléculas simétricas no se puede explicar el estado líquido de gases inertes por ejemplo. Esto se puede explicar porque el dipolo permanente de una molécula puede polarizar los electrones de una molécula vecina apolar, y de ese modo interaccionar con dicha molécula.

#### 2.2.6. Interacciones debidas a fuerzas de dispersión de London o de Van Der Waals.

Se encuentran presente en todo tipo de sustancias y se deben a interacción de dipolos instantáneos con dipolos inducidos en los átomos o moléculas vecinas:

Los electrones se mueven alrededor del núcleo, de tal manera que en un intervalo amplio de tiempo el momento dipolar es cero, pero en un instante dado pueden existir momentos dipolares instantáneos. Estos dipolos instantáneos de dos átomos vecinos no pueden orientarse fácilmente uno con respecto a otro como lo hacen los dipolos permanentes, sin embargo por la inducción actúa el dipolo instantáneo sobre su átomo adyacente que es susceptible de polarizarse.



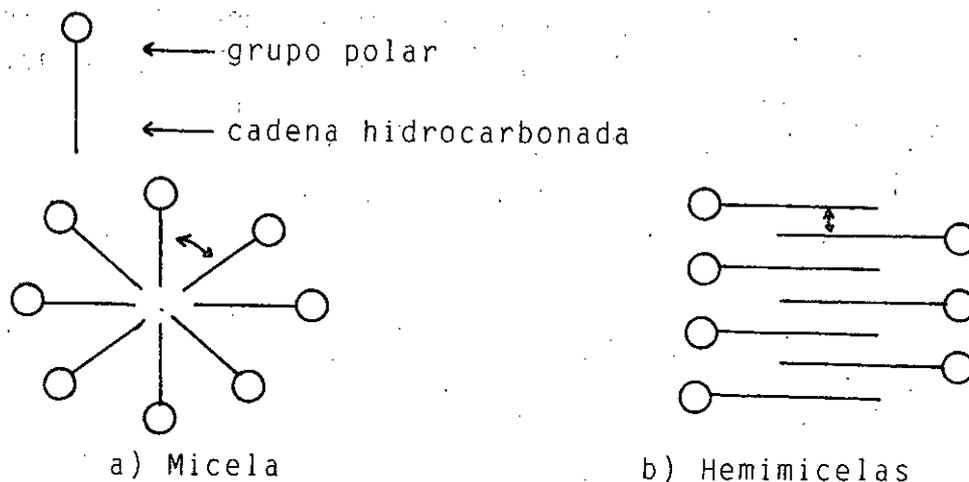


Fig.: 2.2. Ejemplo de formación de micelas y hemimicelas

### 2.3. Estados Físicos de la Materia...

Los estados físicos de la materia se caracterizan por:

- Gaseoso : Existe un máximo desorden, dispersión y la máxima libertad de movimiento recíproco de las moléculas o átomos que la integran. No se estudiará en este curso por carecer de mayor importancia para los objetivos planteados.
- Líquido : Existe un pequeño desorden de las moléculas, con menor libertad entre sí, pero más parecido al estado sólido que el gaseoso.
- Cristalino: Es el estado de máximo ordenamiento y de la mínima libertad de movimiento de las moléculas.

#### 2.3.1. Los líquidos

Las diferentes propiedades de los líquidos, dependen

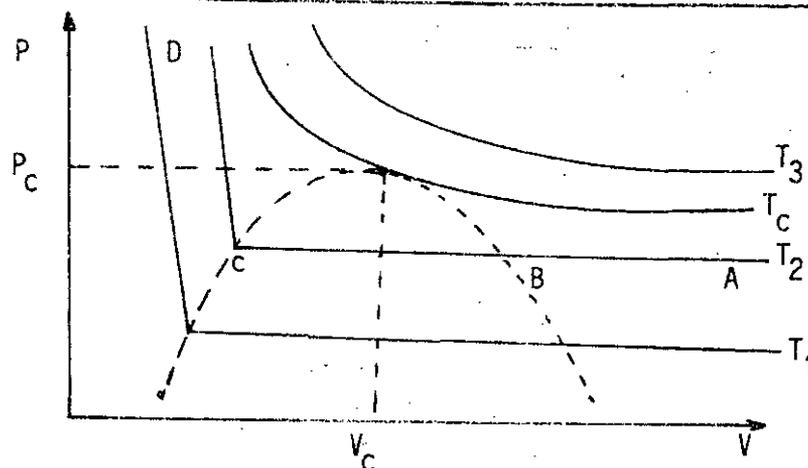


Fig.:2.3. La presión de vapor de una sustancia en función del volumen específico para distintas temperaturas.

En la figura 2.3., la curva AB corresponde a la ley de BOYLE-MARIOTTE para los gases. El punto B es el momento en que comienza a condensar el gas, proceso que ocurre con una disminución del volumen específico hasta el punto C en que condensa la última burbuja de gas. El trazo CD corresponde a la compresión del líquido.

El lado derecho de la campana punteada corresponde a vapor saturado y el izquierdo al líquido saturado.

La temperatura T<sub>c</sub> representa la Temperatura Crítica, que corresponde a la mínima temperatura para la cual el gas no se deja transformar en líquido, o, la máxima temperatura por encima de la cual no puede existir el líquido.

Las propiedades críticas de un líquido, son características de la naturaleza de las interacciones que conforman la fase.

Otro gráfico de gran utilidad es el que representa la



$\mu$  coeficiente de viscosidad dinámica.

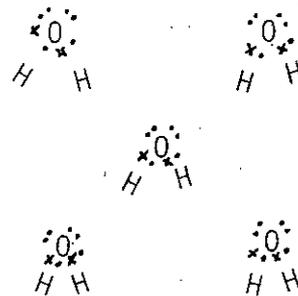
(La unidad de viscosidad es el [poise] =  $\left[ \frac{\text{g}}{\text{cm} \cdot \text{s}} \right]$  )

### - Estructura del Agua

El agua es el solvente más utilizado, sobre todo en procesos de lixiviación, flotación, etc.

El agua posee propiedades especiales que la distinguen claramente de otros líquidos. Estas propiedades se deben a la presencia del enlace puente hidrógeno entre sus moléculas.

Fig.:2.5. Uniones puente de hidrógeno entre las moléculas de agua. Cada molécula de agua, en la red cristalina del hielo, está rodeado por otras cuatro. Nº de coordinación es cuatro.



Los huecos entre las moléculas de hielo son significativos, y durante la fusión se ocupan parte de éstos, de modo que el volumen específico disminuye al pasar de sólido a líquido, (al contrario de los demás líquidos).

La formación de dipolos en el agua le permite interactuar con partículas sólidas dispersas en ella, cualquiera sea su polaridad, formando los iones solvatados. Esta formación de dipolos se debe a que la molécula de agua no es simétrica:

Para el soluto se puede establecer la ley de Henry como el comportamiento ideal.  $P = k C$  (2.6)

### - Electrolitos

Son soluciones acuosas conductoras de la electricidad su conductividad se puede representar como:

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

$l$  : largo del conducto  
 $A$  : área transversal  
 $\rho$  : resistividad ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )

Se define  $K = \frac{1}{\rho}$  : conductividad específica y

$$\therefore L = K \frac{A}{l} \text{ conductividad } (\frac{1}{R})$$

A la razón  $l/A$  se llama constante de la celda. La explicación de porqué las soluciones electrolito conducen la electricidad, es que la molécula se encuentra disociada en iones (Teoría de Arrhenius).

Sin embargo, la conducción de la electricidad en los electrolitos no es igual, lo que indica que el grado de disociación ( $\alpha$ ) es diferente.

$$\text{Grado de disociación, } \alpha = \frac{\text{moléculas disociadas}}{\text{moléculas totales}}$$

La ecuación para calcular el grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} \frac{u_+^0 + u_-^0}{u_+ + u_-} \quad (2.7)$$

$\lambda$  = conductividad equivalente.

$\lambda_0$  = conductividad equivalente infinita a dilución ( $\Omega \cdot \text{cm/gm} \cdot \text{eq}$ )



En este caso  $k$  representa el producto de las actividades involucradas en la reacción. Sin embargo, muchas veces no es posible sustituir concentraciones por actividades en dicha ecuación, por sus equilibrios iónicos.

Así la forma común de sustituir esto es a través de los coeficientes de actividad:

$$a = \gamma \cdot C \quad (2.10)$$

en que si  $\gamma = 1$   $a = C$  para solución ideal, y por lo tanto (2.9) queda.

$$\Delta G_T = \Delta G_T - RT \ln k_{\gamma} \cdot k_C \quad (2.11)$$

Por otro lado, para el electrolito, (2.9) se expresa como los potenciales químicos dados por:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a \quad (2.12)$$

Con  $\mu_0$  : potencial químico para estado estandard solución infinitamente diluida.

y del mismo modo que (2.11) tenemos:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \gamma \cdot C \quad (2.13)$$

$$\mu = \underbrace{\mu_0 + RT \ln C}_{\text{parte ideal}} + \underbrace{RT \ln \gamma}_{\text{alejamiento de la idealidad}}$$

En la práctica no es posible medir las actividades iónicas, de las especies en solución, y se define entonces actividad promedio, y coeficiente de actividad promedio del electrolito.

Con  $\nu = n_1 + n_2$   $N^\circ$  total de iones que resultan de una molécula de elec-



Por ejemplo, para agua a 20°C :

$$A = 0,327 \times 10^8$$

$$B = 0,509$$

La expresión 2.18, se puede simplificar utilizándose:

$$\log \gamma_{\pm} : -B z^2 \sqrt{\mu} \quad (2.19)$$

que llevada a coeficientes de actividad promedio:

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_a^{n_1} \cdot \gamma_c^{n_2} \quad \text{con } \nu = n_1 + n_2$$

y por lo tanto:

$$(n_1 + n_2) \log \gamma_{\pm} = n_1 \log \gamma_a + n_2 \log \gamma_c$$

con  $\gamma_a$  y  $\gamma_c$  dados por 2.19, se tiene:

$$(n_1 + n_2) \log \gamma_{\pm} = -B \sqrt{\mu} (n_1 z_1^2 + n_2 z_2^2)$$

Para que se cumpla el principio de electroneutralidad se debe cumplir que:

$$n_1 z_1 = n_2 z_2$$

$$n_1 = |z_2|$$

$$n_2 = |z_1|$$

finalmente, se tiene:

$$\log \gamma_{\pm} = -B |z_1| |z_2| \sqrt{\mu} \quad (2.20)$$

que es la llamada ley LIMITE DE DEBYE-HUCKEL

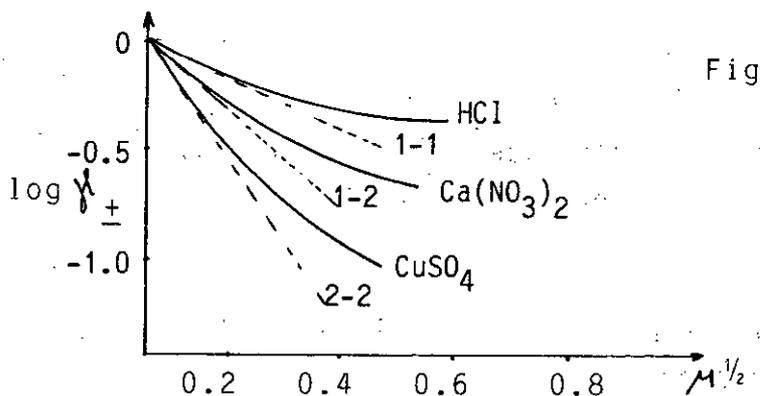


Fig.:2.6. Comportamiento de diferentes electrolitos.

— Real  
 --- Ley límite de D.H.



fase de  $1 \text{ cm}^2$  en forma isotérmica.

Al trabajo realizado se llama Energía Libre Superficial:

### 3.2. Tensión Superficial

Consideremos el sistema compuesto por 2 fases y una interfase

$$G = G^\alpha + G^\beta + G^S$$

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta + dG^S \quad (3.1)$$

como:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

en que:

$S$  : Entropía

$\mu$  : Potencial Químico Superficial

Aplicado a cada fase, se tiene:

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dp + \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$$

$$dG^\beta = -S^\beta dT + V^\beta dp + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (3.2)$$

y para la interfase, que no se le puede asociar un volumen; se debe considerar el término de energía libre superficial

$$dG^S = -S^S dT + \gamma dA + \sum \mu_i^S dn_i^S \quad (3.3)$$

y

$$dG = -(S^\alpha + S^\beta + S^S) dT + V^\alpha dp + V^\beta dp + \gamma dA + \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta + \sum \mu_i^S dn_i^S$$

y como  $S = S^\alpha + S^\beta + S^S$

$$dG = -SdT + V^\alpha dp + V^\beta dp + \gamma dA + \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta +$$



La tensión superficial es una magnitud que depende del tipo de interacciones moleculares que existen en el seno de la fase.

Si esta fuerza de unión es mayor hay mayor  $\gamma$ . Si hay contribuciones electrostáticas como las dipolares o enlace hidrógeno la tensión superficial es mayor. (caso de metales líquidos como Hg o metales fundidos).

La tendencia natural de cualquier sistema, a disminuir su energía libre, esto es, alcanzar su mayor valor absoluto,

Como:  $\Delta G = \gamma \Delta A$

Así,  $\Delta G < 0$  cuando  $\gamma$  ó  $\Delta A$  disminuyen

Así la tendencia espontánea es a disminuir  $\gamma$  o el área de contacto:

- formación de gotas
- coalescencia
- Tensioactividad: adsorción de compuestos a fin de disminuir  $\gamma$ .
- ascenso capilar  $\implies$  menor área de contacto.

Se habla de tensión superficial cuando el líquido está rodeado de fase gaseosa.

Si la interfase se forma entre dos líquidos inmiscibles se habla de Tensión Interfacial  $\gamma_i$ .



De las tablas anteriores se puede establecer que:

Para el agua:

$$\gamma_{H_2O} = \gamma^d + \gamma^p + \gamma^H$$

o

$$\gamma_{H_2O} = \gamma^d + \gamma^i$$

d:dispersión

p:polár

H:hidrógeno

i=iónico

i = P+H

Para el Mercurio:

$$\gamma_{Hg} = \gamma^d + \gamma^m$$

m:metálico

### 3.3. Métodos de Medición de la Tensión Superficial

Existen varios métodos para determinar la tensión superficial y la tensión interfacial.

a) Métodos Estáticos:

- 1) Método del ascenso capilar
- 2) Determinación de la forma de Gotas y Burbujas

b) Métodos Dinámicos:

- 1) Método del peso de la gota o Método Estalagmométrico
- 2) Método del anillo de Du Nouy.
- 3) Método de la máxima presión en la burbuja.

a-1) Método del ascenso capilar:

Consiste en sumergir un tubo capilar de vidrio abierto en ambos extremos que se introduce en forma vertical en el líquido que moja las paredes, por lo que asciende o desciende.



Y consideremos la Energía total para:

$$\begin{aligned}
 \alpha : dU_{\alpha} &= T dS_{\alpha} - P_{\alpha} dV_{\alpha} + \sum M_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} \\
 \beta : dU_{\beta} &= T dS_{\beta} - P_{\beta} dV_{\beta} + \sum M_i^{\beta} dn_i^{\beta} \\
 S : dU_S &= T dS_S + \gamma dA + \sum M_i^S dn_i^S
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

Para la energía total:

$$\begin{aligned}
 dU &= dU_{\alpha} + dU_{\beta} + dU_S \\
 dU &= T dS_{\alpha} + T dS_{\beta} + T dS_S - P_{\alpha} dV_{\alpha} - P_{\beta} dV_{\beta} + \gamma dA + \dots
 \end{aligned}$$

Como  $V = V_{\alpha} + V_{\beta}$  Volumen total  $\implies dV_{\beta} = dV - dV_{\alpha}$

Considerando  $M, S$  y  $V = \text{constantes}$   $\therefore dS = dV = 0$

$$dU = T dS - P_{\alpha} dV_{\alpha} - P_{\beta} (dV - dV_{\alpha}) + \gamma dA + \dots$$

En el equilibrio  $0$

$$0 = -P_{\beta} dV + (P_{\beta} - P_{\alpha}) dV_{\alpha} + \gamma dA = 0$$

Si la superficie es plana  $dA = 0$

$$\implies P_{\alpha} = P_{\beta}$$

Si la superficie es esférica: Entonces;

$$A = 4\pi R^2 \implies dA = 8\pi R dR$$

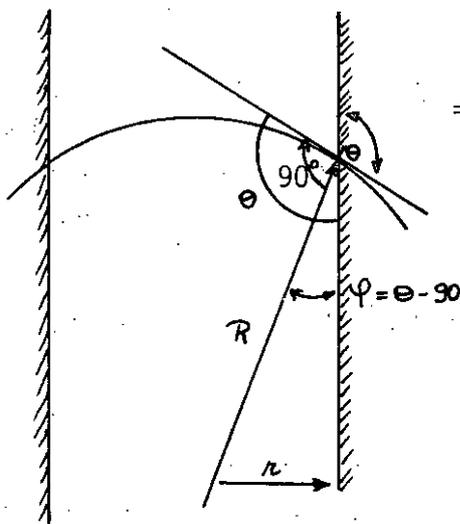
$$V = \frac{4\pi R^3}{3} \implies dV = 4\pi R^2 dR$$

$$(P_{\alpha} - P_{\beta}) dV = \gamma dA$$

$$(P_{\alpha} - P_{\beta}) 4\pi R^2 dR = \gamma 8\pi R dR$$

$$\boxed{P_{\alpha} - P_{\beta} = \frac{2\gamma}{R}} \implies \underline{\underline{P_{\alpha} = P_{\beta} + \frac{2\gamma}{R}}} \tag{3.7}$$





$$\therefore \frac{r}{R} = \text{sen } \varphi = \text{sen}(\theta - 90) = -\cos \theta$$

$$\Rightarrow R = -\frac{r}{\cos \theta}$$

$$\therefore (\rho_\alpha - \rho_\beta) g h = \frac{2\gamma}{R} \text{ queda}$$

$$\gamma = -\frac{r g h (\rho_\alpha - \rho_\beta)}{2 \cos \theta} \quad (3.9)$$

Fig.: 3.6.

Relación entre ángulo de contacto y radio de curvatura del capilar.

Reemplazando  $h$  por  $-H$ ; definido entonces como el ascenso capilar se obtiene:

$$\gamma = \frac{r g H (\rho_\alpha - \rho_\beta)}{2 \cos \theta} \quad (3.10)$$

Se tendrá:

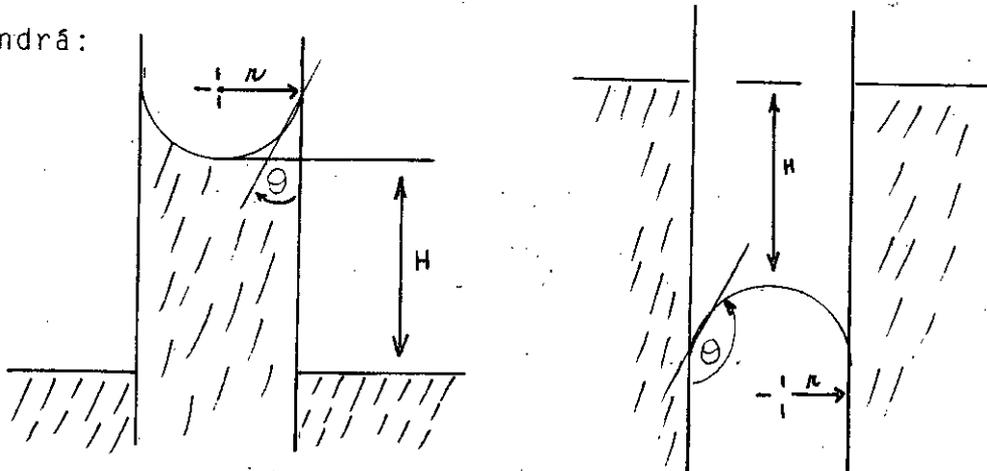


Fig.: 3.7. Ascenso y descenso capilar.



Se aplica para metales fundidos.

La expresión es:

$$\gamma = \frac{\Delta \rho g h^2}{2} \quad (3.11)$$

Esta expresión es independiente del ángulo de contacto y debe existir un contacto trifásico: sólido-fase  $\alpha$  y fase  $\beta$ . Hay expresiones más complejas y además se pueden utilizar para metros empíricos y se usan entonces las tablas de Bashforth y Adams (Smith).

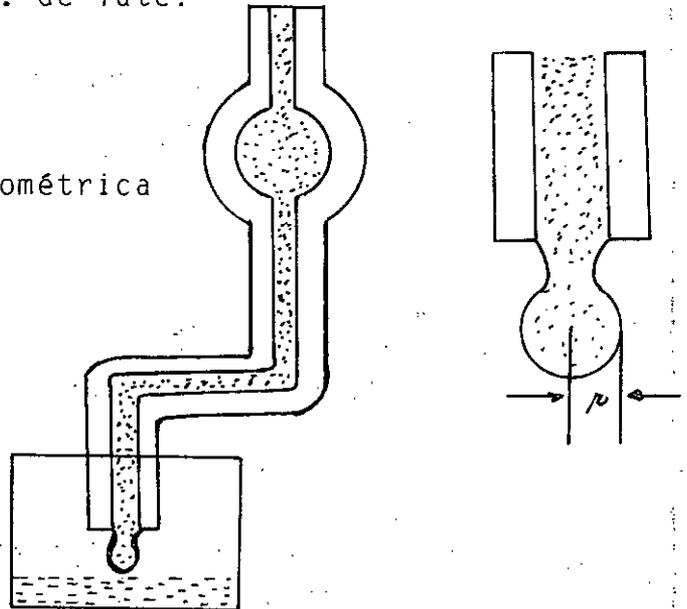
b-1) Método del peso de la gota o método estalagmométrico:

Es el más conveniente para medir tensión superficial de la interfase líquido-aire o líquido-líquido.

El método consiste en dejar escurrir un cierto volumen de líquido a través de un recipiente especial que se denomina estalagmómetro, en cuyo extremo cae el líquido formando gotas. El peso de cada gota se relaciona con el valor de tensión superficial a través de la Ec. de Tate:

$$W = 2\pi r \gamma$$

Fig. 3.8. Medición estalagmométrica de la tensión superficial.



b-3) Método de la máxima presión en la burbuja:

Consiste en burbujear lentamente un gas inerte en un líquido cuya tensión superficial se va a medir, mediante un tubo capilar sumergido en el líquido. Con ello se forman burbujas del gas.

La presión aplicada debe vencer la presión hidrostática de columna de líquido bajo cuya superficie se ha introducido el capilar una profundidad  $h$ .

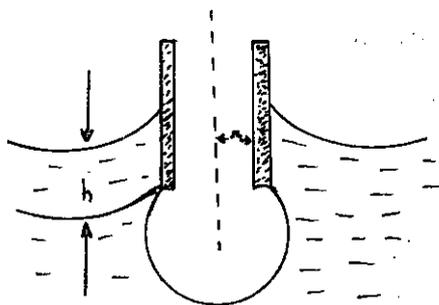


Fig.: 3.10

Método de la máxima presión de la burbuja.

$$\text{Así: } P_{\text{máx}} = \frac{2\gamma}{r} + hg \Delta \rho \quad (3.15)$$

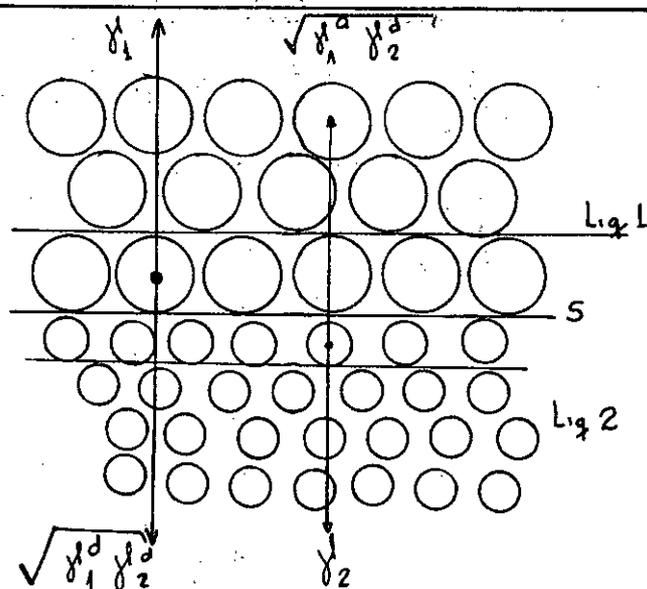
con  $r$  = radio de la capilar

$$P = \frac{2\gamma}{r} : \text{ presión al interior de la burbuja.}$$

Luego midiendo  $P_{\text{máx}}$  para que se rompa la burbuja, el radio de ésta y la profundidad  $h$ , se calcula  $\gamma$ .



Fig.: 3.11.  
Interfase entre un líquido saturado y mercurio.



Entre los líquidos la única interacción interfacial apreciable es la fuerza de Dispersión de London.

Para el líquido 1, este es atraído hacia el seno de la fase con su tensión superficial  $\gamma_1$ ; pero las moléculas de ella serán atraídas por la fase 2 debido a su interacción entre ellos con las fuerzas de atracción de London, en un valor que es el promedio geométrico entre las componentes de dispersión.

$$\gamma_1 - \sqrt{\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d}$$

Para el líquido 2, se tendrá entonces:

$$\gamma_2 - \sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d}$$

Así, la suma de las tensiones en cada fase, dará la tensión interfacial.

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2 \sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d}$$

Así, midiendo  $\gamma_{12}$ ,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  se puede determinar la componente de dispersión de cualquier líquido.



Angulo de contacto es el ángulo formado por el plano tangente a la interfase líquido/gas y el plano formado por el sólido en contacto trifásico sólido-líquido-gas.

$$\gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{SL} - \gamma_{SV} = 0$$

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

Ec. de YOUNG (3.17)

Si hay mojado completo:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} < \gamma_{LV}$$

Si:  $\gamma_{SV} > \gamma_{SL} \quad \theta < 90^\circ$

$\gamma_{SV} < \gamma_{SL} \quad \theta > 90^\circ$

Si:

$\theta = 0$  sólidos hidrofílicos o completamente mojables.

$\theta = 180$  sólidos hidrofóbicos o no mojables.

Un sólido es hidrofóbico debido a su estructura cristalina y a interacciones débiles del tipo Van Der Waals (en capas) de modo que se unen mejor con la fase gaseosa.

Entre ellos el azufre, talco, grafito, molibdenita, quienes tienen flotabilidad natural.

Las otras especies deben transformarse para flotar: producir su transición hidrofílica-hidrofóbica modificando:

$$\gamma_{SL} \text{ o } \gamma_{LV} \quad (\text{agentes colectores})$$



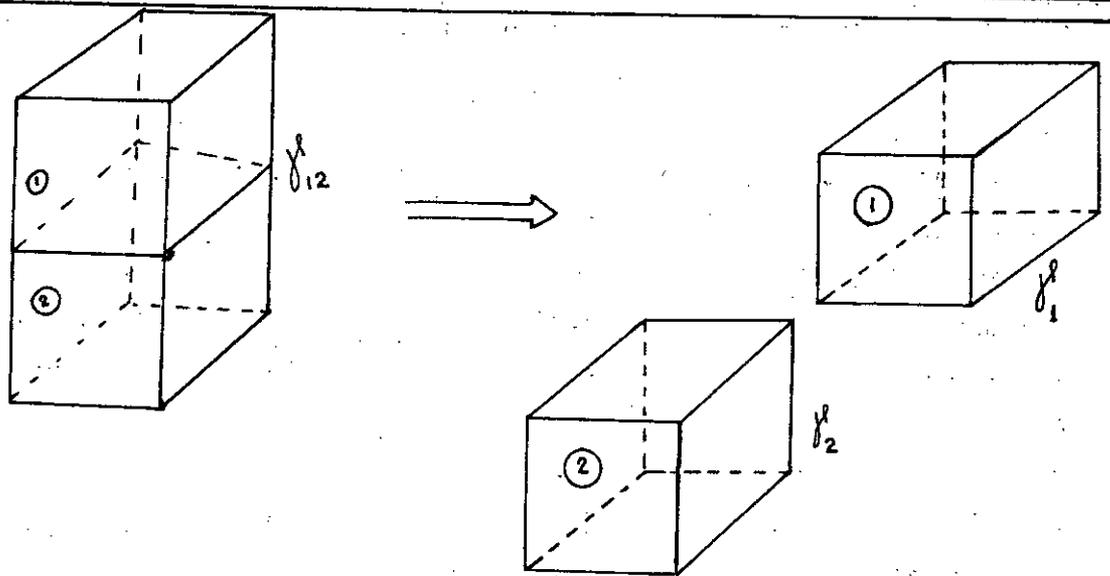


Fig.: 3.14. Separación de dos líquidos inmiscibles.

El trabajo de adhesión se define como el trabajo necesario para separar  $1 \text{ cm}^2$  de interfase 1/2 en dos superficies 1 y 2.

El trabajo corresponde a la variación de Energía Libre.

Como:  $dG = \gamma^l dA$

$$\Delta G = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$$

$$W_A = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$$

Ec. de DUPRE (3.18)

Para el trabajo de cohesión, trabajo necesario para romper la columna del seno de una fase se tendrá:

con  $\gamma_{12} = 0$

$$W_C = 2 \gamma^l_L$$

(3.19)



Con la de Dupré:

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$$

$$W_a = \cos \theta \gamma_{LV} + \gamma_{LV}$$

$$W_a = \gamma_{LV} (\cos \theta + 1)$$

Ec. de Young-Dupré

(3.20)

Casos particulares: para el agua

Para  $\theta = 0^\circ$       mojabilidad completa:

$$W_a = 2 \gamma_{LV} = W_c \quad W_a = 146 \text{ [erg/cm}^2\text{]}$$

Para  $\theta = 90^\circ$

$$W_a = \gamma_{LV} \quad W_a = 73 \text{ [erg/cm}^2\text{]}$$

Para  $\theta = 180^\circ$       hidrofobilidad total:

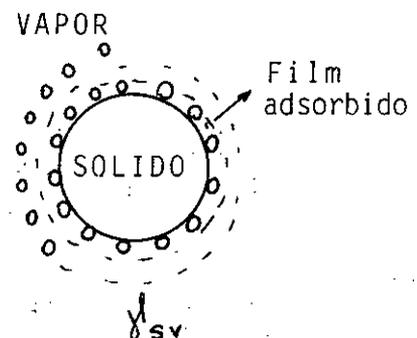
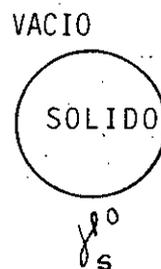
$$W_a = 0$$

#### 3.5.4. Presión de Esparcimiento y Angulo de Contacto

Al tener un líquido en contacto con una fase gaseosa, adsorbe una cierta cantidad de moléculas de vapor y por lo tanto su tensión superficial se reduce.

Fig.: 3.16.

Efecto del film de gas adsorbido sobre la tensión superficial.



de parámetros termodinámicos medibles experimentalmente. Conociendo  $\gamma_s^d$ ,  $\gamma_L^d$ ,  $\gamma_{LV}$ , se puede calcular el ángulo de contacto para un sistema sólido-líquido dado.

La ecuación es la de una línea recta al graficar  $\cos \theta \sim \sqrt{\gamma_L^d / \gamma_{LV}}$  con pendiente  $2 \sqrt{\gamma_s^d}$ .

Se puede definir también la TENSION CRITICA DE MOJAMIENTO,  $\gamma_c$ , para la cual  $\cos \theta = 1$ .

### 3.5.6. Medición del ángulo de Contacto

- Método de la placa.
  - Método de la forma de gotas o burbujas yacentes.
  - Método del ascenso capilar.
- a) Método de la placa:

Se debe a Adams y Jessop y da los valores más reproducibles y más exactos.

Se debe disponer de una placa del sólido que se sumerge parcialmente en el líquido en posición vertical. En seguida se cambia lentamente el ángulo de inmersión hasta lograr una posición en la cual desaparezca el menisco, cuyo ángulo corresponde al ángulo de contacto.

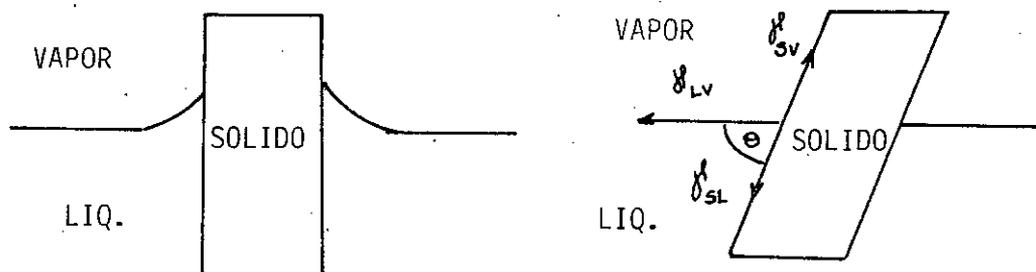


Fig.:3.17. Método de la placa para medir ángulo de contacto.

Se determina experimentalmente la altura del punto de mojado en función del tiempo y se aplica la relación:

$$\frac{h^2}{t} = \frac{r}{k^2} \frac{\gamma_L \cos \theta}{2 \mu} \quad (3.23)$$

donde:

$r$  : radio promedio de los espacios capilares.

$t$  : tiempo en minutos.

$k$  : una constante.

$\mu$  : radio del tubo

Usando este sólido y un líquido en que  $\theta = 0^\circ$  permite conocer el valor de  $r/k^2$ .

No se debe mojar las paredes del tubo por el líquido. Esto se puede lograr mojando el vidrio con una solución bencénica de trimetil clorosilano (posee grupos  $\text{CH}_3$  y reacciona con los grupos silanoles -  $\text{SiOH}$  del vidrio y los recubren con  $\text{CH}_3$ ).

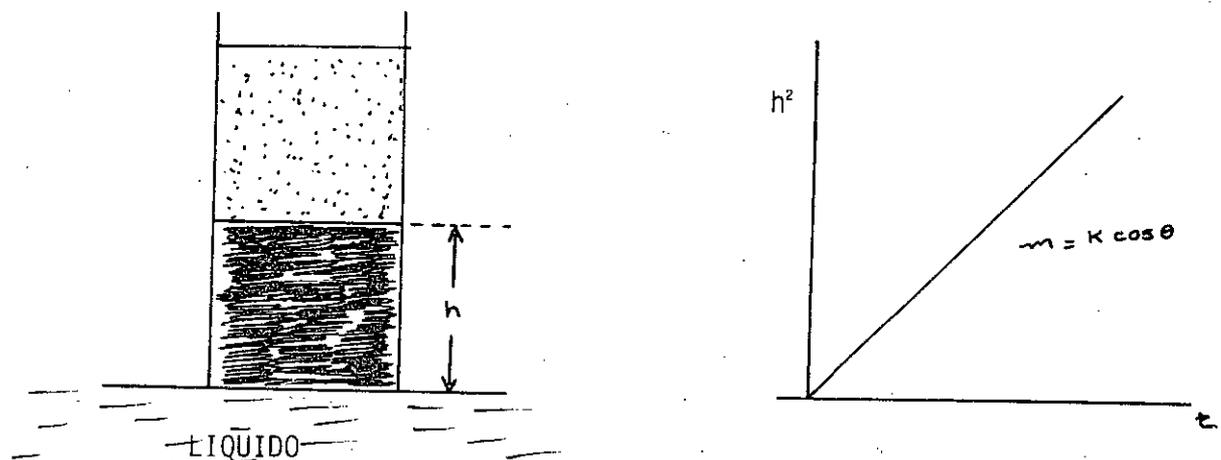


Fig.: 3.19. Método del ascenso capilar.

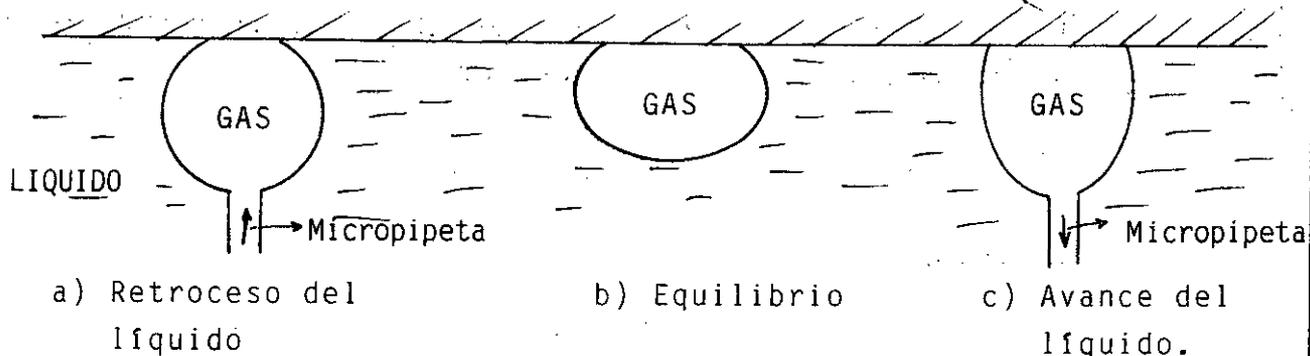


Fig.: 3.21. Avance y retroceso del líquido en una burbuja cautiva.

Esto puede explicarse (Adams y Jessop) como una fuerza de fricción que actúa a lo largo de la superficie, que impide el movimiento de avance o retroceso del líquido.

### 3.5.8. Coeficiente de Esparcimiento

Cuando un líquido se pone sobre la superficie de otro, siendo ambos inmiscibles entre sí, puede contraerse, o bien esparcirse libremente formando un film. Esto depende del balance de sus tensiones interfaciales.

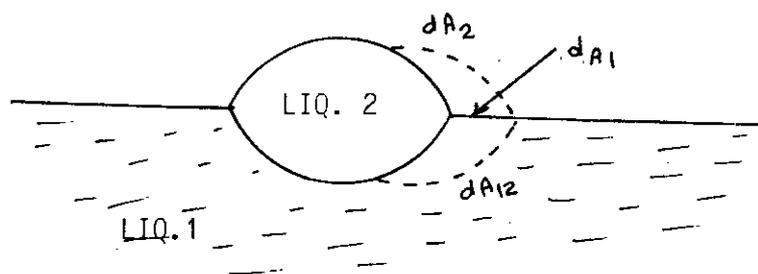


Fig.: 3.22. Esparcimiento de un líquido sobre otro.

**3.6. Adsorción**

La adsorción puede describirse como la distribución de especies entre dos fases: sólido/gas; sólido/solución o solución/aire.

Esto involucra una disminución de la energía libre del sistema para ser un proceso espontáneo, y es debido a interacciones de todo tipo, desde fuerzas de Van Der Waals hasta interacciones químicas, y ocurren con liberación de calor:

Existe un calor de adsorción:

La adsorción es una manifestación de la tensión superficial. Se puede dividir en dos grupos: Física y química.

	Física	Química
1) Fuerzas	de Van Der Waals	Específicas
2) $\Delta H_{ad}$	< 10 Kcal/mol	> 20 Kcal/mol
3) Especificidad	baja	alta
4) Energía de Activación	baja	alta
5) Forma	multicapas	monocapa
6) Desorción	fácil	difícil

**3.6.1. Adsorción SOLIDO/GAS ; Isoterma de Langmuir**

La teoría de Langmuir supone que la superficie sólo puede adsorber una capa del espesor molecular (monocapa) y es probablemente la más conocida por su sencillez.



Al ocurrir adsorción hasta formar monocapa, la cantidad  $Y$  de gas adsorbido a una presión determinada  $P$ , y la cantidad de gas  $I_m$  necesaria para completar la monocapa, está relacionada por:

$$\frac{Y}{I_m} = \theta$$

$$y \therefore Y = \frac{I_m P}{a + P}$$

arreglando:  $Y \cdot a + Y \cdot p = I_m P \quad / \quad \frac{1}{I_m Y}$

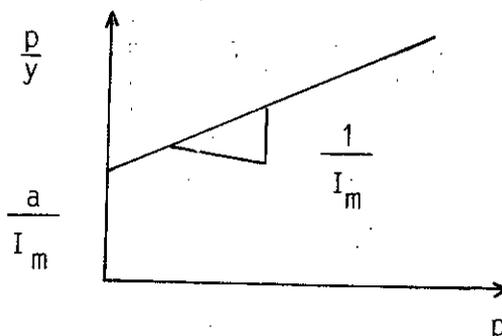
$$\Rightarrow \boxed{\frac{P}{Y} = \frac{a}{I_m} + \frac{P}{I_m}}$$

Isoterma de Langmuir

(3.34)

Fig.: 3.24.

Relación Lineal de la isoterma de Langmuir



### 3.6.2. Adsorción SOLIDO-SOLUCION

La isoterma de Langmuir se aplica también al caso sólido-solución considerando la concentración (en vez de la presión) como fuerza impulsora.

Se tiene entonces:

$$\theta = \frac{k_1 C}{k_2 + k_1 C} \quad (3.35)$$



Si  $x = C_s$  concentración superficial.

en la 1ª parte de la curva:

$$C_s = k_3 \cdot k_4 C$$

$$\text{con } k = k_3 \cdot k_4$$

$$\Rightarrow K = \frac{C_s}{C}$$

coeficiente de adsorbabilidad

(3.37)

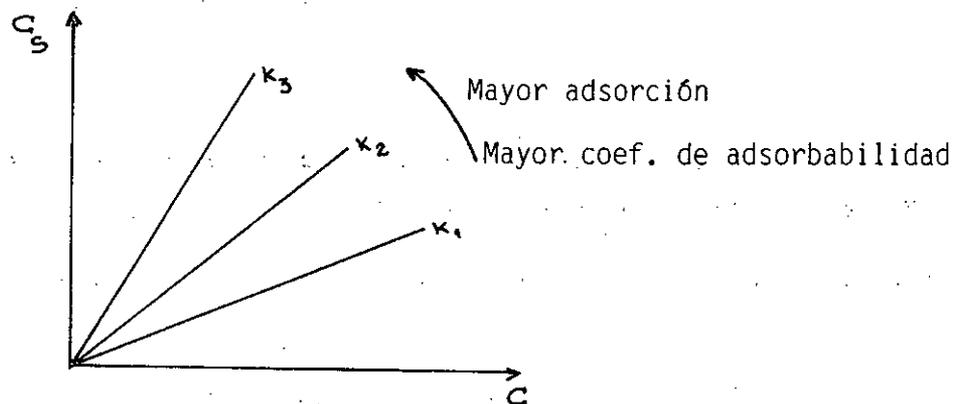


Fig.: 3.25. Efecto del coeficiente de adsorbabilidad en la adsorción.

- Isoterma de Freundlich:

Es una isoterma empírica, dada por la relación:

$$X = k C^n \quad \text{o bien} \quad X = k \cdot C^{1/n} \quad (3.38)$$

donde  $k$  y  $n$  son constantes y  $X$  el nº de moles adsorbidos por gramo de adsorbente.

Linealizando, tomando logaritmo:

$$\log X = \log k + n \log C \quad \text{Ec. de Freundlich} \quad (3.39)$$



$S$  : superficie total de la muestra de sólido ( $\text{cm}^2$ )

$W$  : peso sólido usado (g)

$N$  : N° de avogadro ( $=6,023 \times 10^{23}$ )

$V_0$  : volumen molar del gas en CNPT

$X_0$  : superficie ocupada por una molécula adsorbida.  
( $\text{cm}^2/\text{molécula}$ )

$k_3$  : volumen para formar una monocapa [cc/gramo]

- Adsorción en/multicapas: Isoterma B.E.T.  
(Brunauer, Emmett y Teller)

$$V = \frac{V_m C P}{(P_0 - P) [1 + (C-1)(P/P_0)]} \quad (3.42)$$

con:

$V$  : volumen adsorbido a la presión  $P$ .

$P_0$  : presión de vapor saturado.

$V_m$  : volumen del gas adsorbido para monocapa.

$C$  : constante.

O bien:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (3.43)$$

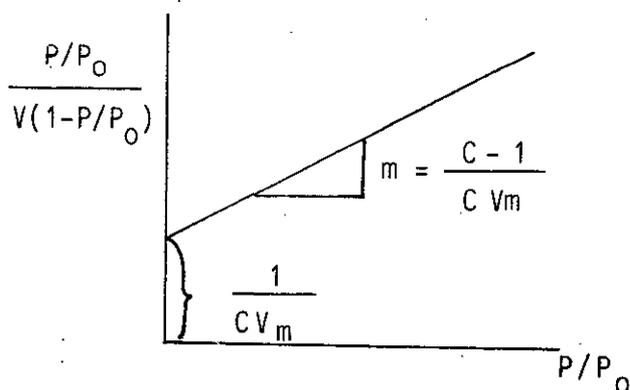


Fig.: 3.27

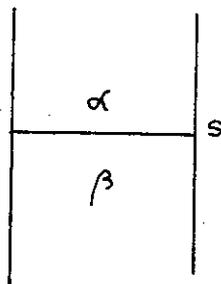
Representación gráfica de la isoterma BET.



## 3.6.3. Adsorción SOLUCION-AIRE

De utilidad en flotación (adsorción de compuestos) y la isoterma que la representa es la isoterma de GIBBS.

Consideremos el sistema compuesto por 2 fases y una interfase.



con  $\alpha$  : aire  
 S : interfase  
 $\beta$  : fase acuosa

Fig.: 3.29. Sistema formado por dos fases y una interfase.

Al agregar un soluto se adsorberá en la interfase y su concentración será mayor allí, y se habla entonces de un exceso superficial (P).

Para el cambio de energía libre se tendrá:

$$dG = dG^{\alpha} + dG^{\beta} + dG^S \quad (3.44)$$

$$dG^{\alpha} = -S^{\alpha}dT + \sum \mu_i^{\alpha} dm_i^{\alpha} + V^{\alpha}dp \quad (3.45)$$

$$dG^{\beta} = -S^{\beta}dT + \sum \mu_i^{\beta} dm_i^{\beta} + V^{\beta}dp \quad (3.46)$$

$$dG^S = -S^SdT + \sum \mu_i^S dm_i^S + \gamma dA \quad (3.47)$$

Si  $G$ ,  $S$ ,  $m$  tienen un valor finito distinto de cero a temperatura constante, entonces:

$$G^S = \sum \mu_i^S m_i^S + \gamma A \quad (3.48)$$



y diferenciando:

$$d\mu = RT d(\ln a)$$

así:

$$\Gamma_2 = \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d(\ln a)} \quad (3.55)$$

Ahora, se considera para soluciones diluidas que  $a = C$  (en general  $a = \gamma C$ ; y para cuando  $C \rightarrow 0 \implies \gamma \rightarrow 1$ ).

Así:

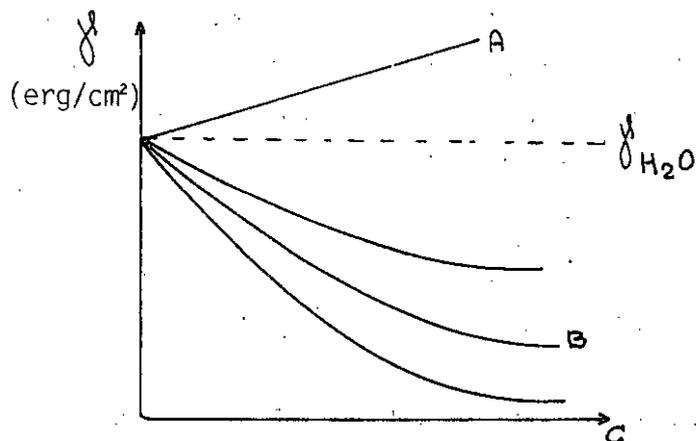
$$\Gamma_2 = - \left( \frac{1}{RT} \right) \frac{d\gamma}{d \ln C} \quad (3.56)$$

o bien:

$$- \frac{d\gamma}{dC} = RT \frac{\Gamma}{C} \quad // \text{ forma más común de la Ec. de Gibbs.} \quad (3.57)$$

Esta ecuación expresa que la tensión superficial cambia al agregar un soluto y adsorberse esté en la interfase.

Cuando  $\Gamma > 0$  ( $\Gamma_i = \frac{m_i}{A}$ )  $\frac{d\gamma}{dC} < 0$  y por lo tanto si la adsorción es positiva, se observará un reducción en la tensión superficial, y viceversa.



A) Compuestos tensoactivos  
aumenta de  $\gamma$  con  $C$ . electrolitos (sales inorgánicas).

B) Compuestos tensoactivos  
disminución de  $\gamma$  con  $C$   
(compuestos orgánicos)

Fig.: 3.30. Tensión superficial de soluciones acuosas.



ción, etc.

Dos tipos de juntas:

Mecánicas: En materiales porosos en que el adhesivo se solidifica y se forma la película que queda en los poros.

Específica: El adhesivo moja las superficies no porosas o poco porosas y se solidifica en la intercara.

Como resumen, se puede decir, finalmente, que la adsorción es un proceso cuya fuerza directriz es la tensión superficial. Sin embargo, su magnitud depende de otros factores, específicamente de la interacción entre adsorbato y adsorbente.

Las fuerzas de interacción serán:

- Fuerzas físicas: -Interacciones de fuerzas de dispersión.  
-Interacciones electrostáticas.
- Enlaces químicos: -Enlace covalente.

Una interacción de tipo intermedio es debido al enlace tipo hidrógeno.

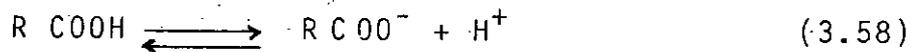
Las uniones químicas se llaman reacciones QUIMICAS HETEROGENEAS, las que constan de varias etapas.

- Difusión desde el seno de la solución hasta la interfase.
- Adsorción en la superficie.
- Reacción química.
- Adsorción de los productos solubles.
- Difusión de los productos solubles hasta el seno de la solución.

Ejemplo: La reacción siguiente:



Son ácidos carboxílicos y sus sales de sodio o potasio con 12 a 18 átomos de carbono en la cadena. Su reacción de disociación es:



Su constante de disociación:

$$k_d = \frac{|R\text{COO}^-| |\text{H}^+|}{|R\text{COOH}|} \quad (3.59)$$

es muy pequeña, y la disociación está fuertemente influenciada por el pH: El ácido carboxílico es estable a pH ácido en forma molecular y a pH básico lo es en forma ionizada, teniendo, por lo tanto, una mayor solubilidad en soluciones alcalinas.

De la expresión de  $K_d$  se obtiene:

$$\text{pH} = \text{pk}_d + \log \frac{|A^-|}{|HA|} \quad (3.60)$$

donde:  $\text{pk} = -\log k_d$

$|A^-|$  = actividad del anión del ácido en la solución

$|HA|$  = actividad de moléculas del ácido en la solución.

ahí :  $\text{pH} = \text{pk}_d$  cuando  $|A^-| = |HA|$

Así, para el ácido oleico por ejemplo  $\text{pk}_d = 5$ , entonces el ácido se disocia cuando  $\text{pH} > 5$ , y se encuentra en forma molecular cuando  $\text{pH} < 5$ .

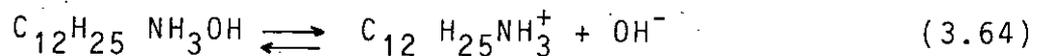
Por otra parte, las sales sódicas de ácidos carboxílicos se hidrolizan en el agua:



El amoníaco con el agua forma una solución básica:



Para las aminas se tiene un comportamiento similar: por ejemplo para la dodecilamina:



cuya constante de disociación es:

$$K = \frac{|\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+| |\text{OH}^-|}{|\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3\text{OH}|} = 4,3 \times 10^{-4} \quad (3.65)$$

Así, a pH bajos (baja concentración de  $\text{OH}^-$ ), se favorece la disociación y, por lo tanto, la solubilidad de las aminas.

El siguiente gráfico confirma lo anterior:

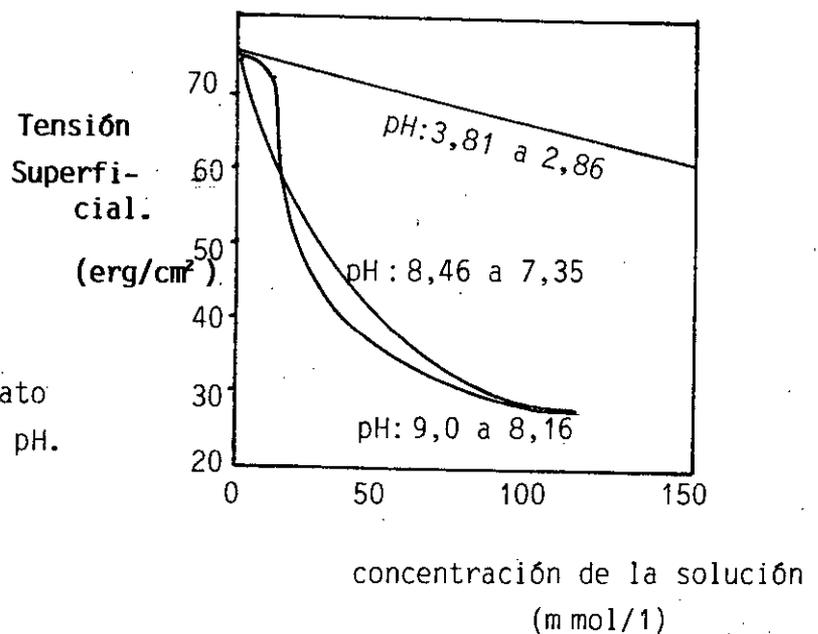


Fig.: 3.31.

Tensión superficial de las soluciones de clorhidrato de dodecilamina a diversos pH.

das, muy usadas en la industria y que son polielectrolitos que se emplean como sustancias floculantes o como compuestos tensoactivos.

3.7.2. Propiedades de los compuestos tensoactivos

La solubilidad de la mayor parte de los compuestos tensoactivos es muy baja. En la tabla 3.4., se indica la solubilidad en agua de algunos ácidos grasos saturados y de algunas aminas, a 25°C.

TABLA 3.4.

SOLUBILIDAD EN AGUA DE ACIDOS GRASOS Y AMINAS

<u>COMPUESTOS</u>	<u>SOLUBILIDAD mol/l</u>
Acidos Grasos	
C <sub>10</sub>	3 x 10 <sup>-4</sup>
C <sub>12</sub>	1,2 x 10 <sup>-5</sup>
C <sub>14</sub>	1 x 10 <sup>-6</sup>
C <sub>16</sub>	6 x 10 <sup>-7</sup>
C <sub>18</sub>	3 x 10 <sup>-7</sup>
Aminas	
C <sub>10</sub>	5 x 10 <sup>-4</sup>
C <sub>12</sub>	2 x 10 <sup>-5</sup> - 2,3 x 10 <sup>-4</sup>
C <sub>14</sub>	1 x 10 <sup>-6</sup>

En la disolución de estos compuestos algunas moléculas pueden disociarse y al mismo tiempo hidrolizarse formando



TABLA 3.5.

## CONCENTRACION CRITICA DE MISCELAS DE ALGUNOS COMPUESTOS

COMPUESTOS	CMC (mol/l)	TEMPERATURA(°C)
Laurato de sodio	$3.59 \times 10^{-2}$	20
Oleato de Sodio	$2,7 \times 10^{-3}$	20
Oleato de Potasio	$7-12 \times 10^{-4}$	26
n-decil sulfato de Na	$3,27 \times 10^{-2}$	25
n-dodecil sulfato de Na	$8-16 \times 10^{-3}$	25

Muchas sustancias de muy baja solubilidad en agua, tal como los hidrocarburos saturados, se disuelven mejor en aquellas soluciones coloidales de compuestos tensoactivos que forman miscelas. De este modo es posible la disolución de muchísimos compuestos casi totalmente insolubles. Una influencia muy grande en este proceso tienen las sales inorgánicas. Se considera que ellas aumentan la facultad de los compuestos no polares para disolverse, en forma conjunta y coloidal con las sustancias tensoactivas, en tanto que influyen en forma más bien desfavorable sobre esta clase de soluciones de compuestos polares.



Para el caso de la figura 3.33., para una burbuja la energía libre será  $4 \pi r^2 \cdot 2 \gamma$ , debido a la doble superficie de la burbuja. Esta burbuja tiende a la reducción de la energía, la que se produce si su radio se reduce en  $dr$ . El cambio de la energía superficial sería entonces  $16 \pi \gamma r dr$ . Si este proceso no se produce, debe ser equilibrado por la diferencia de presión  $\Delta p$  del gas entre el interior y exterior de la burbuja que impide el aumento de volumen  $4 \pi r^2 dr$ .

$$\text{Esto es: } \Delta w = \Delta p \cdot 4 \pi r^2 dr \quad (3.68)$$

y debería ser igual al cambio de energía libre superficial:

$$\Delta p \cdot 4 \pi r^2 dr = 16 \pi r \gamma dr \quad (3.69)$$

De lo cual se obtiene:

$$\Delta p = \frac{4 \gamma}{r} \quad (3.70)$$

(para las burbujas de gas en un líquido resulta  $\Delta p = \frac{2 \gamma}{r}$ )

Así, en la burbuja 1 se tiene:

$$P_1 = P_0 + \frac{4 \gamma}{R_1}$$

y en la burbuja 2:

$$P_2 = P_0 + \frac{4 \gamma}{R_2}$$

Con  $P_0$  la presión atmosférica.

Para que se produzca el equilibrio mecánico (Fig. 3.33), la curvatura de la membrana entre las burbujas (radio  $R_0$ ) debe respetar las siguientes condiciones:



nas deben, de acuerdo a la Ec. 3.70., producir diferencias en las presiones del líquido en las membranas, y por consiguiente, el agua que está en las membranas es succionada hacia los nudos entre las burbujas.

La evaporación del líquido produce también pérdidas de líquido en las membranas.

Todos efectos producen la paulatina reducción del grosor de las membranas en la espuma y finalmente su ruptura.

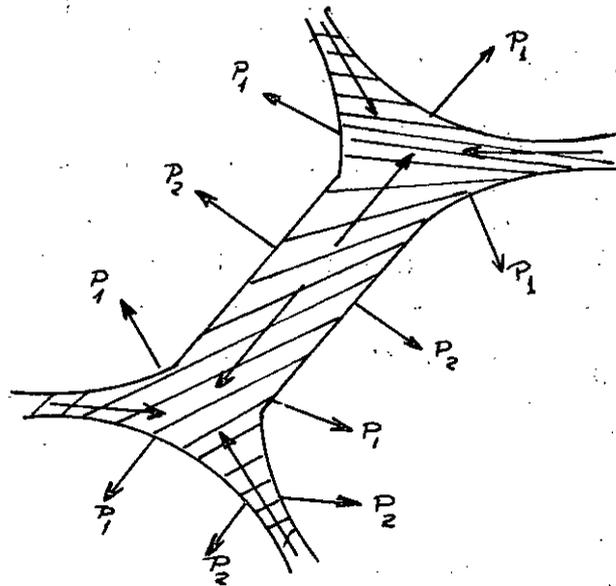


Fig.: 3.34 Succión del líquido en los nudos entre las burbujas.

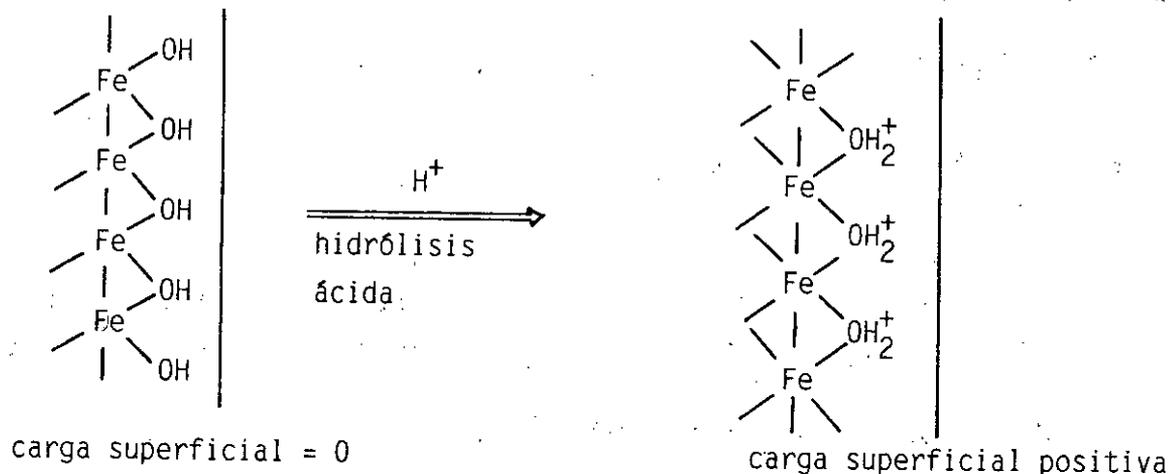
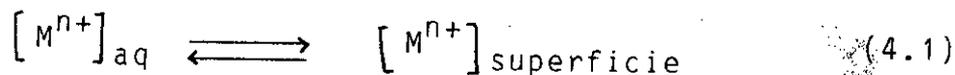


Fig.: 4.1. Esquema de la hidrólisis de hematita para adquirir una densidad de carga.

En el ejemplo, la partícula presentará una cierta densidad de carga negativa en medio básico, y positiva en medio ácido y se tendrá que la densidad de carga superficial,  $\sigma_s$ , es una función de los iones  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$ . Estos iones reciben el nombre de iones DETERMINANTES DE POTENCIAL (IDP).

Se deduce de ésto, también, que habrá un pH de la solución tal que la carga neta sea cero; se llama a ésto PUNTO CERO DE CARGA, O ZPC (Zero Point of Charge).

Asímismo, en el sistema, existirán iones que pertenecen al retículo cristalino y que pueden estar en equilibrio con la solución:



que determinan también la densidad de carga superficial en signo y magnitud.

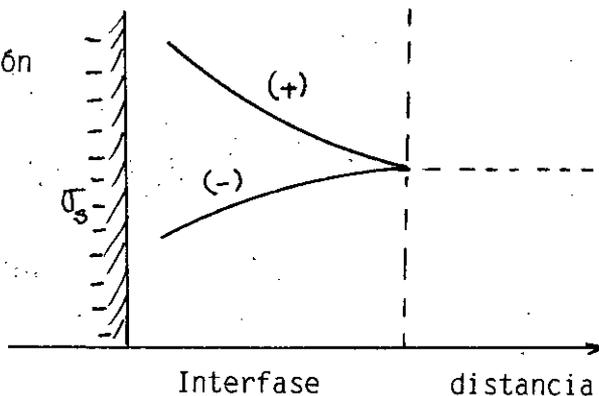
También existirán, entonces, iones que no modifican la densidad de carga superficial y se llaman IONES INDIFERENTES.



La distribución de las cargas en exceso sobre la superficie y en la solución constituye la DOBLE CAPA ELECTRICA, y el potencial superficial caracterizará a esta D.C.E.

Fig.: 4.4.  
Variación de la concentración de aniones y cationes en la doble capa.

concentración de iones.



De esta manera, el potencial superficial, varía con la distancia de acuerdo a:

$$\Psi_0 - \Psi = f(d) \quad (4.3)$$

y el potencial  $\Psi_0$ , puede representarse a través de la ecuación de NERNST; por ejemplo, si los iones  $H^+$  y  $OH^-$  son iones determinantes de potencial, se tiene:

$$\Psi_{0(+)} = A + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad (4.4)$$

$$\Psi_{0(-)} = B - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-} \quad (4.5)$$

en que A y B son constantes, que se pueden determinar, por ejemplo conociendo la concentración para  $\Psi_0 = 0$ . Así:

$$A = - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+_{zpc}} \quad (4.6)$$

$$B = \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-_{zpc}} \quad (4.7)$$



TABLA 4.1.

PUNTO DE CARGA CERO PARA VARIAS ESPECIES

Fórmula	Especie	pZC
$SiO_2$	cuarzo	pH : 2-3
$SnO_2$	casiterita	pH : 4-5
$TiO_2$	Rutilo	pH : 5,8-6,7
$Fe_2O_3$	Hematita natural	pH : 4,8-6,7
$FeOOH$	Goetita	pH : 6,8
$Al_2O_3$	Alúmina	pH : 9,1
$MgO$	Magnesia	pH : 12-12,4
$BaSO_4$	Barita	pBa: 6,7
$CaCO_3$	Calcita	pH : 9,5
$Ca_5(PO_4)_3(F, OH)$		pH : 6
$CaF_2$	Fluorita	pCa: 3
$AgI$		pAg: 5,6

Por ejemplo, para una mezcla  $TiO_2 - SiO_2$  se tendrá:

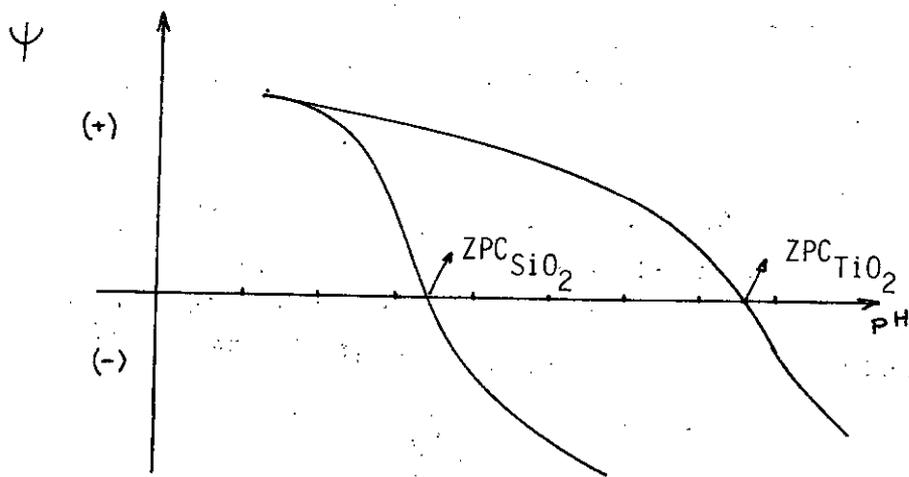


Fig.: 4.6.



en que:

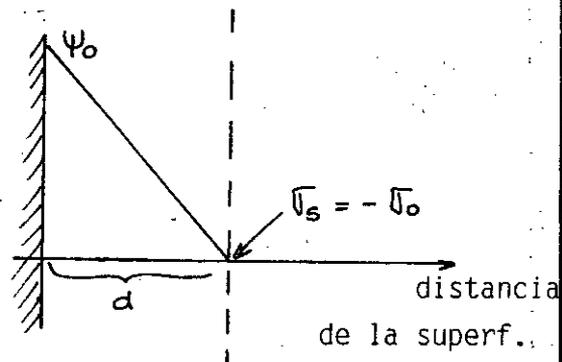
$D$  : constante dieléctrica del medio.

$\psi_0$  : potencial superficial.

$\sigma_s$  : densidad de carga superficial.

Fig.: 4.7.

Modelo de Helmholtz de doble capa eléctrica.



en la cual  $\sigma_0$  : densidad de carga en la región interfacial.

El modelo no se acerca a la realidad puesto que el sistema no es tan sencillo y solo tiene importancia donde el punto de vista histórico (tiene importancia sólo para soluciones muy diluidas).

#### 4.2.2. Modelo de Gouy - Chapman (1917)

Fue publicado en forma independiente por G. Gouy y D.A. Chapman en 1917, y sus postulados son muy similares a la teoría de electrolito de Debye-Hückel (de desarrollo posterior).

La carga del sólido se considera uniformemente distribuida sobre la superficie.

La carga de las especies en solución se considera compuesta de una distribución desigual de iones puntuales. El solvente se considera como un medio sin estructura y que afecta la doble capa sólo a través de sus constantes dieléctrica.



$\Psi$  : Potencial de la doble capa, es un punto ubicado a una distancia  $x$ .

$\rho$  : Densidad de carga espacial por unidad de volumen en el mismo punto, y dado por:

$$\rho = \sum z_i e n_i \quad (4.16)$$

$D$  : Constante dieléctrica.

Si desarrollamos la expresión del Laplaciano, en coordenadas rectangulares:

$$\left( \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) \Psi = - \frac{4\pi}{D} \sum z_i e n_i$$

y suponiendo placa plana y reemplazando:

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = - \frac{4\pi}{D} \sum z_i e n_{i0} \exp\left(\frac{-z_i e \Psi}{kT}\right) \quad (4.17)$$

que es la ecuación básica del modelo de Gouy-Chapman y que para conocer  $\Psi = f(x)$  se debe integrar dos veces:

Para simplificar su resolución se puede considerar un electrolito monovalente, tal que:

$$z_+ = -z_- = z_i \quad (4.18)$$

y entonces:

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = - \frac{4\pi}{D} z_i e n_{i0} \left[ \exp\left(\frac{z_i e \Psi}{kT}\right) - \exp\left(\frac{-z_i e \Psi}{kT}\right) \right]$$

Para integrar, se puede multiplicar a ambos miembros por:  $2 \frac{d\Psi}{dx}$ , y se obtiene:

$$\frac{d\Psi}{dx} = - \sqrt{\frac{8\pi n_{i0} kT}{D}} \left[ \exp\left(\frac{z_i e \Psi}{2kT}\right) - \exp\left(\frac{-z_i e \Psi}{2kT}\right) \right]$$



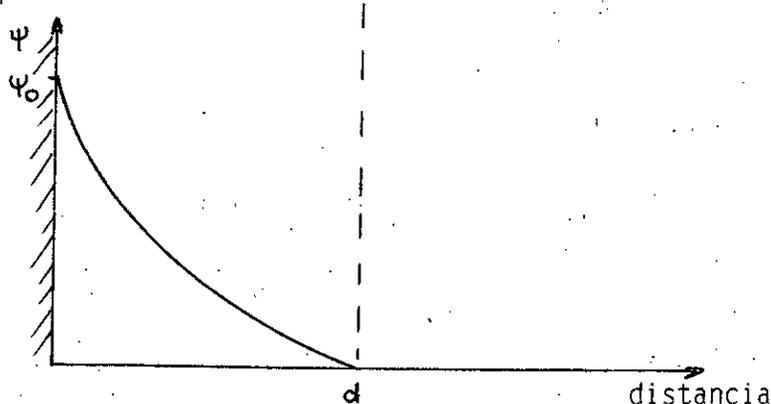
En estas ecuaciones las unidades son:

$$\sigma : [\mu \text{ C/cm}^2] ; c : [\text{mol/l}] ;$$

$$\psi_0 : [\text{Volt}]$$

Fig.: 4.8.

Modelo de Gouy-Chapman



Para una distancia  $x = \frac{1}{k}$

$$\psi = \psi_0 \cdot e^{-1}$$

y a esta distancia  $x = \frac{1}{k}$  se llama Espesor de la Doble Capa, y es influenciada por la <sup>k</sup>concentración del electrolito y la valencia de los contraiones..

$$x = \frac{1}{k} = \sqrt{\frac{D k T}{8 \pi e^2}} \sqrt{\frac{1}{z_i^2 n_{i0}}} \quad (4.22)$$

Para agua a 25°C.

$$x = \sqrt{\frac{78,6 \times (1,38 \times 10^{-16} \text{ ers/molécula}) \times 298 (\text{grado}) \times 6,025 \times 10^{23} \text{ molécula/mol}}{8 \times 3.1415 \times 480286 \times 10^{-10}}}$$

$$\sqrt{\frac{1}{z_i^2 n_{i0}}}$$



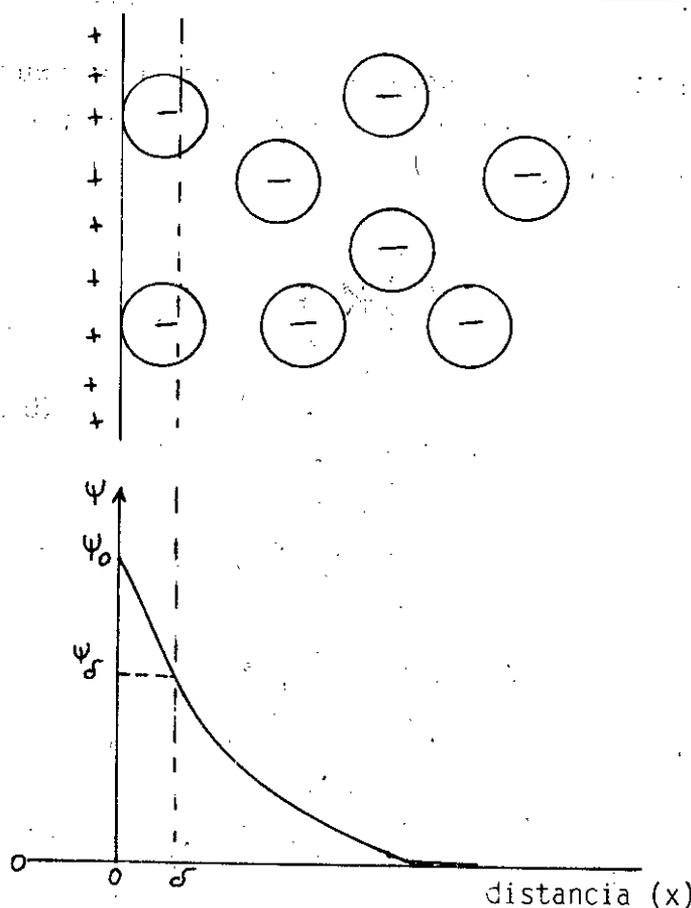


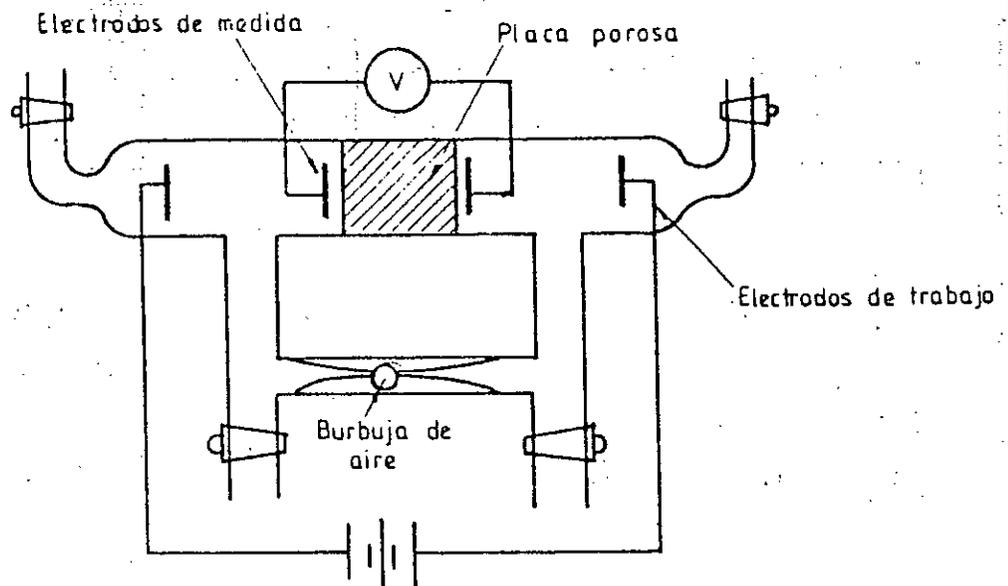
Fig.: 4.9. Representación esquemática de la distribución de iones y correspondiente caída de potencial, a través de la doble capa basado en el modelo de Stern.

Desde  $x = 0$  ( $\psi = \psi_0$ ) hasta  $x = \delta$  ( $\psi = \psi_\delta$ ) el potencial cambia linealmente debido a que no hay carga libre en esta capa. La distribución de iones en la capa difusa está dada por la teoría de Gouy-Chapman (es necesario reemplazar  $\psi_0$  por  $\psi_\delta$  para  $x = \delta$  en 4.21).

El potencial en el plano de separación, entre la capa fija de líquido adyacente a la partícula y el líquido que constituye el seno de la solución, recibe el nombre de potencial Zeta, o potencial electrocinético  $\zeta$ .

- con :
- D : constante dieléctrica.
  - i : corriente que pasa a través del capilar.
  - $V_e$  : velocidad electroosmótica.
  - $\mu$  : viscosidad
  - $\lambda$  : conductancia específica del líquido
  - E : potencial aplicado.
  - K : constante (a determinarse experimentalmente)
  - $\zeta$  : potencial electrocinético.

Fig.: 4.12.  
Equipo de Electroosmosis



Si se establece un gradiente de potencial, el electrolito fluye. Si el sistema se mantiene cerrado, la velocidad del movimiento del electrolito puede observarse convenientemente midiendo el movimiento de una pequeña burbuja en el capilar, y convirtiendo esto a flujo.

**CAPITULO 5:****SISTEMAS DE DISPERSION**

En la actualidad, es común que en los procesos de beneficio de minerales, se encuentre con dispersiones de un sólido en un líquido, o con emulsiones de dos líquidos inmiscibles. Un sistema es una dispersión cuando consiste de una fase homogénea continua que contiene una segunda fase discontinua.

Esto se puede encontrar, por ejemplo, en el transporte hidráulico de sólidos a través de una cañería, en el cual se puede determinar las propiedades físicas tecnológicamente importantes de el sistema desde las propiedades de las fases separadas y por la aplicación de las apropiadas leyes de la mecánica y de la hidráulica; la composición química de las fases no es tan importante, sin embargo, si las partículas son relativamente gruesas. Si la mezcla es sometida a una molienda al tamaño submicrónico, el sistema adquiere características no predichas por las leyes aplicadas anteriormente. Cabe hacer notar que la producción de finos es inherente a todo proceso de reducción de tamaño.

En esta situación, el sistema de dispersión está fuertemente gobernado por características superficiales, las cuales priman en procesos de separación o aglomeración.

Así, en el estudio de los coloides hay 3 aspectos principales: uno es el atributo de partículas individuales (el tamaño, forma, potencial superficial, etc.), el segundo es la estabilidad de la dispersión o la interacción entre las partículas, y el último son las propiedades estadísticas de



Ejemplos de coloides reversibles o liófilos son soluciones acuosas de gelatina, almidón y dextrina.

Ejemplos de coloides liófilos son sólidos disueltos en agua. Por ejemplo aguas en plantas industriales como plantas de concentración (pueden ser también suspensiones).

En la vida diaria, se encuentran los siguientes sistemas de dispersión:

- Coloides y suspensiones: Fase dispersa en sólido y fase dispersante un líquido.
- Emulsiones : Fase dispersa y dispersante líquidos no miscibles.
- Espumas : Fase dispersa el aire y la dispersante un líquido.
- Aerosoles : Fase dispersa en sólido o líquido y la fase dispersante un gas (humos, polvos)

## 5.2. Coloides

Un sistema coloidal es un sistema termodinámico inestable, tiene tendencia espontánea a formar agregados para reducir el área de contacto sólido-líquido, según:

$$\Delta G = \gamma dA$$

salvo que se opongan fuerzas repulsivas a dicho proceso.

En estos casos la sedimentación espontánea no ocurre, o presenta una cinética lenta.

Un coloide desestabilizado es aquel en que sus particu-



$$mg = \frac{4}{3} \pi r^3 g (\rho_1 - \rho_2) \quad (5.3)$$

En dirección contraria se orienta la acción de la difusión, la cual tiende a la homogenización de la concentración de las partículas en todo el sistema, la ley de Fick da la densidad de flujo difusiva:

$$j_d = -D \frac{dc}{dh} \quad (5.4)$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión para el movimiento Browniano:

$$D = \frac{kT}{6\pi\mu r}$$

y  $\frac{dc}{dh}$  es el gradiente de concentración.

En el equilibrio:

$$\frac{mg}{6\pi\mu r} c = - \frac{kT}{6\pi\mu r} \cdot \frac{dc}{dh}$$

de donde:

$$\frac{dc}{c} = - \frac{mg}{kT} dh$$

e integrando:

$$c(h) = C_0 \exp \left[ - \frac{mgh}{kT} \right] \quad (5.5)$$

que se conoce como Ecuación de Perrin.

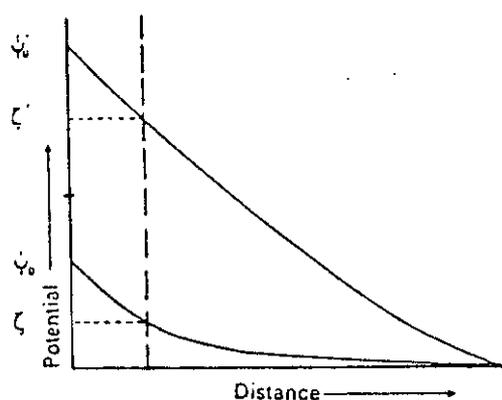
De la ecuación 5.5., se tiene que la concentración  $C(h)$  será homogénea solamente cuando el valor de  $m$  sea pequeño, es decir, cuando la partícula de la fase dispersa sean pequeñas, en cuyo caso la difusión y los movimientos Brownianos homogenizan la concentración de la fase dispersa, contra la sedimentación producida por el efecto de las fuerzas de gravedad.



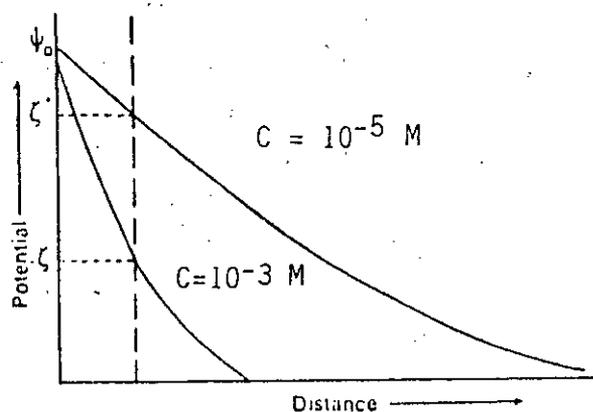
dos tipos de fuerzas fijas, por lo tanto la estabilidad de los coloides liófilos.

- Estabilidad de los coloides liófilos: Como se mencionó, la agregación entre partículas toma lugar si las fuerzas repulsivas interpartículas no exceden en magnitud las correspondientes fuerzas atractivas. Como son las fuerzas electrostáticas las responsables de la repulsión, se puede alcanzar la agregación de las partículas ajustando las propiedades de la solución para minimizar tales fuerzas y, al contrario, si se desea la dispersión se necesita maximizar las fuerzas repulsivas entre las partículas.

Como se ha visto anteriormente, un cambio en la concentración de iones determinantes de potencial altera  $\psi_0$ , en tanto que un cambio en la concentración de electrolito indiferente, altera la fuerza iónica, y así el potencial Zeta (se comprime la doble capa).



Efecto del Potencial Superficial a fuerza iónica constante.



Efecto de la fuerza iónica a Potencial Superficial constante.

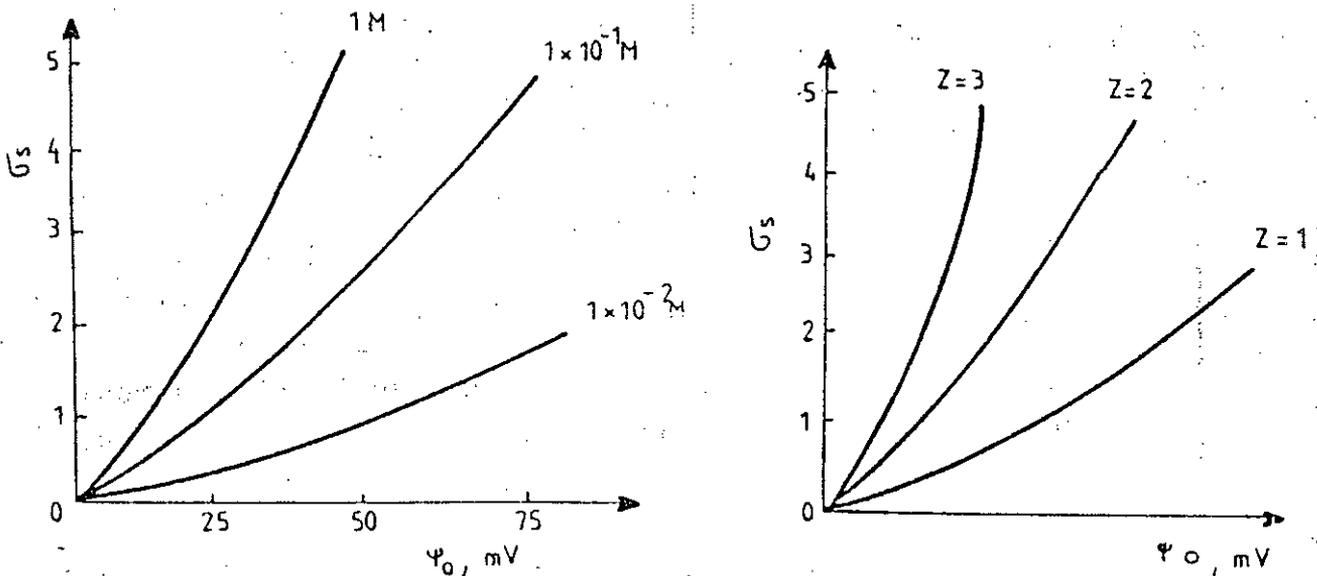
Fig.: 5.1. Efecto de iones monovalentes en el Potencial Superficial.



$$\Rightarrow \sigma_s = \frac{KD}{4\pi} \psi_0 \quad (5.9)$$

$$y \quad \sigma_s = \sqrt{\frac{8\pi z_i^2 e^2 n_{i0}}{DKT}} \frac{D}{4\pi} \psi_0 \quad (5.10)$$

La representación gráfica de la carga superficial  $\sigma_s$ , en función de la concentración y la valencia de los iones se muestra en la Fig. 5.2.



a) Efecto de la concentración

b) Efecto de la valencia

Fig.: 5.2. Efecto de la Concentración y la Valencia del electrolito en el valor de la carga superficial

- Teoría D.L.V.O. (Derjaguin - Landau-Verwey-Overbeck).

Constituye en sí la teoría de estabilidad de coloides liófilos y es la teoría de la doble capa eléctrica aplicada a partículas coloidales.



Para ello se toma como base la ecuación de Poisson-Boltzman, menos en las condiciones de contorno.

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{4\pi e}{D} \left( n_{io-} z_- e^{\frac{z_- e \psi}{kT}} - n_{io+} z_+ e^{\frac{-z_+ e \psi}{kT}} \right) \quad (5.12)$$

con las condiciones de borde:

$$\psi = \psi_0 \quad \text{para } x = 0$$

$$\psi = \psi_0 \quad \text{para } x = 2d$$

$$\frac{d\psi}{dx} = 0 \quad \text{para } x = d$$

Integrando:

$$\frac{d\psi}{dx} = -\sqrt{\frac{8\pi kT}{D}} \sqrt{n_{io-} e^{\frac{z_- e \psi}{kT}} + n_{io+} e^{\frac{-z_+ e \psi}{kT}} - n_{io-} e^{\frac{z_- e \psi_d}{kT}} - n_{io+} e^{\frac{-z_+ e \psi_d}{kT}}}$$

Es posible realizar una integración directa, pero ésta es compleja. En cambio se pueden hacer algunas simplificaciones válidas.

Para potenciales pequeños:

$$\frac{d\psi}{dx} = -K \sqrt{\psi^2 - \psi_d^2}$$

$$\text{con } K = \sqrt{\frac{4\pi e^2 (n_{io+} z_+^2 + n_{io-} z_-^2)}{DKT}}$$

y se obtiene:

$$\psi = \psi_0 \frac{\cosh K(d-x)}{\cosh Kd} \quad (5.13)$$

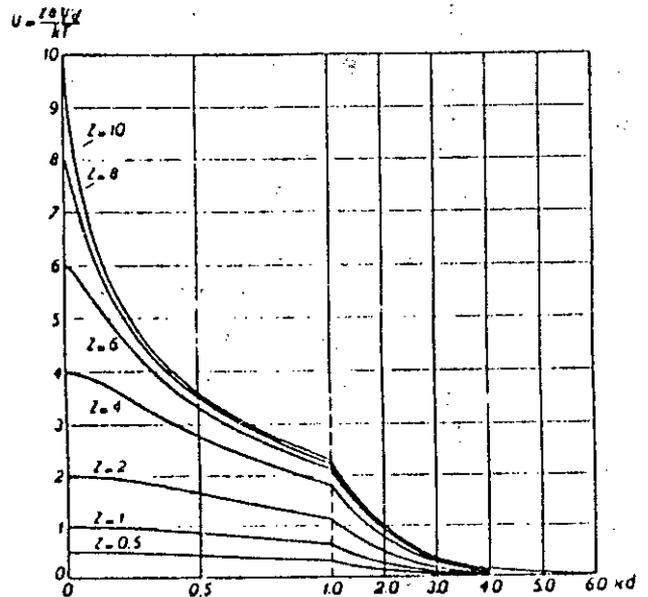


$$\text{con, } F(k, \Psi) = \int_0^{\Psi} \frac{d\alpha}{1 - k^2 \sin^2 \alpha}$$

Gráficoando:

Fig.: 5.4.

Variación del potencial  $\Psi_d$  como función de la distancia entre las placas ( $kd$ ).



En un sistema coloidal, existen fuerzas atractivas (de Van der Waals) y repulsivas que dependen de la pendiente y altura de la curva potencial-distancia. Así, Verwey-Overbeck trataron el problema como una energía de interacción entre partículas, y se puede esquematizar las energías de interacción obtenida por combinación de una curva de atracción con dos curvas de repulsión diferentes.

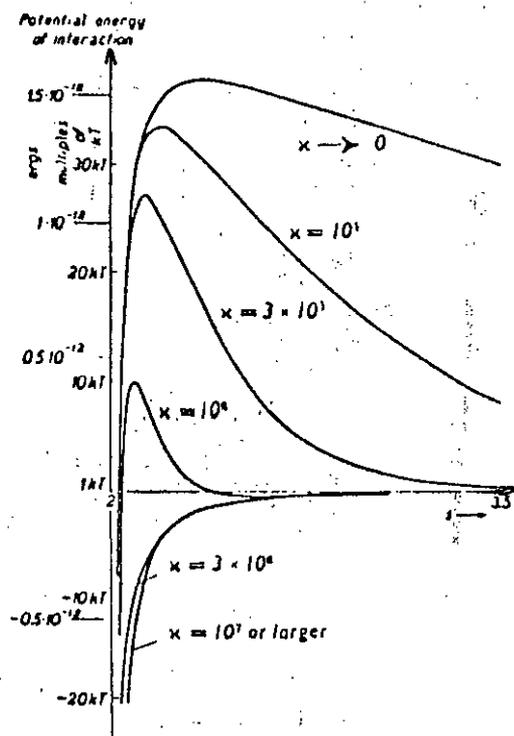


Fig.: 5.6.

Efecto de la concentración de electrolito sobre la magnitud de las fuerzas repulsivas.

Se tiene que:

$$\lambda = \frac{3}{2} \alpha_1 \alpha_2 \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \quad (5.17)$$

$\alpha_1, \alpha_2$  : coeficiente de polarizabilidad de los átomos 1 y 2

$I_1, I_2$  : energía de ionización respectiva de los átomos 1 y 2.

El valor  $\lambda/h^6$  expresa la relación entre las fuerzas de dispersión y la distancia.

Definiendo, la constante de Hamaker A, como

$$E_A = \frac{-Ar}{12h} \quad \text{para partículas de radio } r.$$

con  $A = \pi^2 n^2 \lambda \quad (5.18)$

Para dos placas paralelas de  $1 \text{ cm}^2$  de superficie, colocados en el vacío y separadas entre sí, por la distancia h, la fuerza de esta interacción es:

$$Q = \frac{dE}{dh} = \frac{A}{6\pi h^3} \quad (5.19)$$

que sirve entonces para calcular las fuerzas de interacción entre las partículas coloidales.

En un sistema coloidal, las partículas están sumergidas en un líquido, esto es, se debe corregir la ecuación anterior para considerar este hecho:

Si designamos por 1 a las partículas del mismo tipo en un medio 2 se tiene:



TABLA 5.2.

CONSTANTE DE HAMAKER PARA ALGUNOS SISTEMAS

Sistema	A(erg)
Agua/vacio/agua	$3,6-6,3 \times 10^{-13}$
Agua/hidrocarbano/agua	$3,4-7,0 \times 10^{-14}$
Hidrocarbano/vacio/hidrocarbano	$5,0 - 9,0 \times 10^{-13}$
Hidrocarbano/agua/hidrocarbano	$3,4 - 7,0 \times 10^{-14}$
Cuarzo/vacio/cuarzo	$8,0 - 10,0 \times 10^{-13}$
Cuarzo/agua/cuarzo	$1,0 \quad \times 10^{-13}$
Oro / agua / oro	$1,24 - 3,3 \times 10^{-12}$

entonces,

$$A = A_{12} + A_{33} - A_{13} - A_{23} \quad (5.21)$$

Según Fowkes, estos valores de A serán:

$$A_{12} = 6\pi h_{11}^2 (\sqrt{\gamma_1^d} - \sqrt{\gamma_2^d})^2 \quad (5.22)$$

$h_{11}$  : distancia entre las partículas de agua.

$\gamma_1^d$ ,  $\gamma_2^d$  : contribución de fuerzas de dispersión a la tensión superficial.

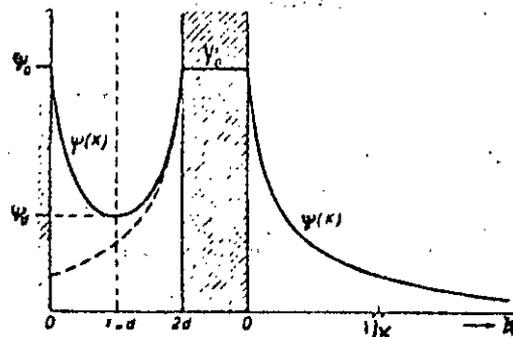
Para partículas coloidales iguales, las fuerzas son de atracción y por lo tanto  $A > 0$ .

Para dos partículas diferentes, puede tenerse que  $A < 0$ .



Fig.: 5.10

Representación esquemática del potencial eléctrico entre dos placas, en comparación con el de una única doble capa.



Las fuerzas repulsivas que aparecen, si las partículas tienen el mismo signo, se deben a que el campo eléctrico  $E$ , difiere de la tensión de la parte exterior: (Derjaguin).

$$R = \frac{D}{8\pi} (E_2^2 - E_1^2) \quad (5.23)$$

se puede demostrar que la fuerza tiende a un límite cuando  $\Psi_0$  tiende a 100 mV. Si  $\Psi_0 > 100$  v la fuerza de repulsión deja de depender de  $\Psi_0$ , y así los criterios de coagulación son diferentes.

El criterio de Derjaguin, para coloides de bajo potencial superficial es:

$$\frac{D d \Psi_d^2}{A} < m \quad (5.24)$$

- con:
- D : constante dieléctrica.
  - d : espesor de la doble capa.
  - $\Psi_d$  : potencial de la capa de Stern.
  - m : constante.
  - A : constante de Hamaker

$\rho_2$  : densidad del líquido.

$\mu$  : viscosidad del líquido.

$d$  : diámetro de la partícula

$C_D$  : coeficiente de arrastre.

En régimen laminar o régimen de Stokes:  $Re < 1$

$$C_D = \frac{24}{Re} = \frac{24\mu}{\rho_2 u d} \quad (5.26)$$

Así;

$$F = 6\pi\mu r u \quad (5.27)$$

Con  $u$  : velocidad de sedimentación.

y haciendo un balance de fuerzas para la partícula.

$$F = E - mg$$

$$\begin{aligned} \implies 6\pi\mu r u &= \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho_1 - \rho_2) g \\ u &= \frac{d^2 (\rho_1 - \rho_2) g}{18\mu} \end{aligned} \quad (5.28)$$

o también:

$$u = \sqrt{\frac{4 g d^2 (\rho_1 - \rho_2)}{3 \rho_2 C_D}} \quad (5.29)$$

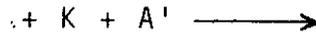
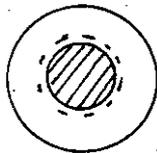
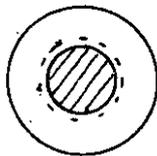
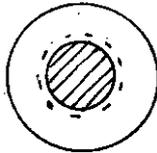
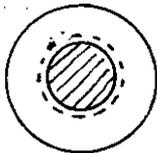
Ecuaciones que dan la velocidad de sedimentación de partículas sólidas en régimen de Stokes en un fluido.

Para  $10^3 < Re (= \frac{d u \rho_2}{\mu}) < 10^5$  ;  $C_D = 0,44 = cte.$

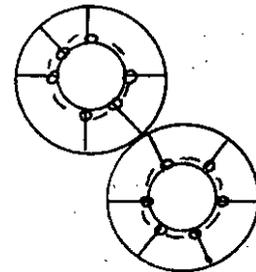
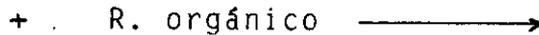
y la ecuación se llama ecuación de Newton para sedimentación y rige para partícula con  $d > 1$  mm.



**Floculación**, es un proceso de agregación de partículas aisladas en conjuntos mayores, pero en este caso es provocada por reactivos orgánicos que se adsorben en la superficie de las partículas provocando hidrofobicidad. Son agregados libres o abiertos.



(a) **Coagulación**: reducción de la doble capa que permite acercamiento de las partículas a una distancia tal que las fuerzas de Van der Waals son importantes.



(b) **Floculación**, formación de una superficie hidrófoba sobre las partículas.

Fig.: 5.12. a) Coagulación

b) Floculación

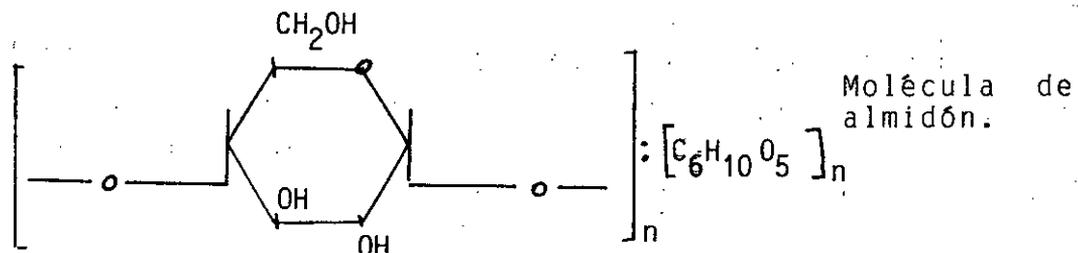
Sobre la superficie, al agregar reactivos orgánicos pueden existir sitios liófilos y liófbos (cubiertos con el reactivo orgánico).



así es más fácil eliminar el agua).

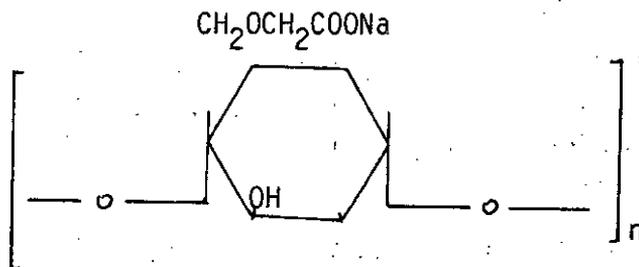
### Reactivos Floculantes:

Son compuestos multimoleculares que se obtienen por síntesis orgánica a base de almidón.

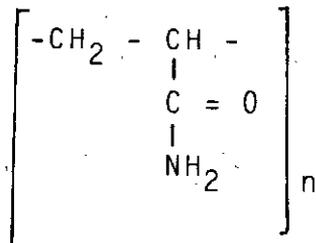


Los productos de hidrólisis del almidón son: dextrina, maltosa, glucosa.

Otra molécula floculante es la carboximetil celulosa:



Entre los reactivos sintéticos la poli(acrilamida) es una de las más usadas:



tiene que la máxima coagulación ocurrirá cuando los dos coloides se mezclan a un pH intermedio entre sus puntos isoeléctricos. Si se quiere que se dispersen los tipos de partículas, entonces se selecciona un pH tal que los dos tipos tengan el mismo signo (Floculación selectiva).

Agregación o dispersión selectiva:

Esta propiedad depende del grado de liberación de cada partícula individual y de la adsorción de floculante en una o más, pero no todas las partículas.

La separación de las partículas floculadas, de las no floculadas, puede lograrse usando técnicas convencionales tales como flotación, elutriación o sedimentación, tratando de producir el mínimo de redispersión de los flóculos durante el proceso.

Esta interacción selectiva (agregación o dispersión) puede sugerir varios criterios:

- Las partículas podrían tener una carga similar a varios otros tipos de los minerales presentes tal que no existe agregación entre ellos. (la magnitud de la energía repulsiva sea mayor que la energía atractiva). El potencial zeta de las partículas debería ser mayor que 15-20 mV.

$$|\xi_1| \text{ y } |\xi_2| > 15 - 20 \text{ mV} ; \xi_1 / \xi_2 > 0$$

- La carga en las partículas a ser agregadas, debería ser tal que la energía repulsiva entre ellas sea menor que la energía atractiva. Para ello el potencial zeta para estas partículas, después de la adsorción del coagulante o floculante, sea menor que 15 mV ( $\xi_1 < 15 \text{ mV}$ ).



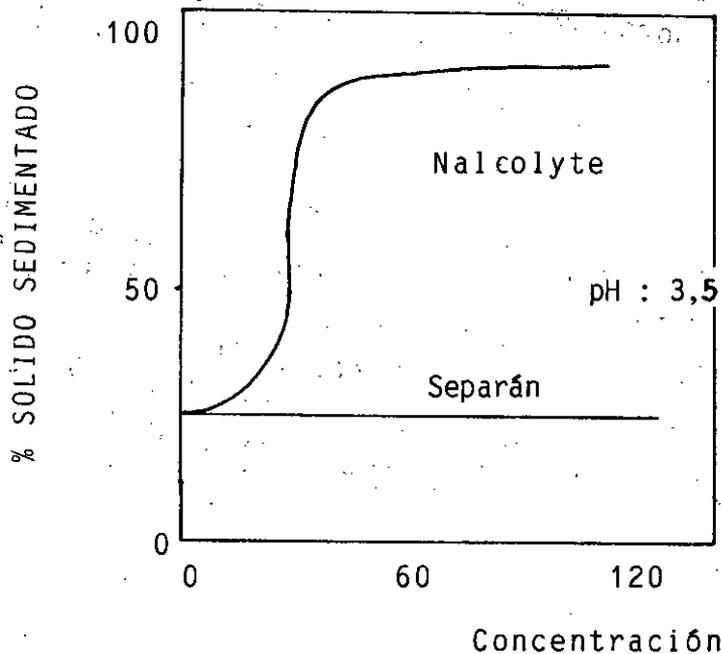


Fig.: 5.14.

Efecto del grupo activo en la sedimentación de cuarzo.

#### 5.2.4. Activadores y Dispersantes

Cuando existen partículas muy finas de ganga en el mineral, ellas pueden atrapar a las partículas mineralizadas, y así reducir la selectividad de la floculación.

En estos casos se conoce el efecto de aditivos que pueden acomplejar a los iones disueltos en la solución o adsorberse en la partícula mineral en forma selectiva.

Por ejemplo para separar Hematita de cuarzo se usa un reactivo químico llamado calgón (hexametáfosfato de sodio) y fluoruro de sodio. También para flocular minerales pesados se usa como dispersante sulfuro de sodio, polifosfato o poliácridatos.

Estos reactivos deben, sin embargo, ser escogidos cuidadosamente para no afectar el proceso aguas abajo.

## CAPITULO 6:

## FUNDAMENTOS FISICO QUIMICOS DE LA FLOTACION

La flotación proporciona un medio de separar y concentrar los componentes valiosos de un mineral para producir una ley de concentrado conveniente para alimentar las operaciones siguientes en la obtención de dichos componentes.

El proceso de flotación involucra el chancado del mineral para separar los granos de las especies de valor de los componentes de la ganga, la formación de una pulpa, y convertir en hidrofóbica la superficie de estas partículas, y hacer pasar entonces un flujo de burbujas de aire a través de la pulpa: las partículas hidrofóbicas son entonces capturadas por las burbujas y son separadas y colectadas en una capa de espuma que fluye sobre el rebalse de la celda de flotación.

Esta levitación se debe a que el agregado partícula-burbuja tiene un menor peso específico que el medio y por lo tanto aflora a la superficie, en cambio las partículas que quedan hidrofílicas, no se adhieren a las burbujas y se hunden. Se forman por lo tanto dos productos: el concentrado enriquecido con el componente útil, y los componentes de la ganga en el relave (fig.: 6.1.).

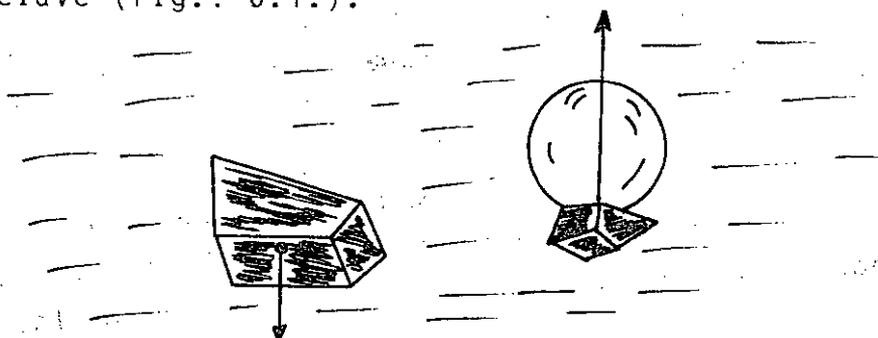


Fig.: 6.1. Separación de partículas de diferentes minerales en la flotación.

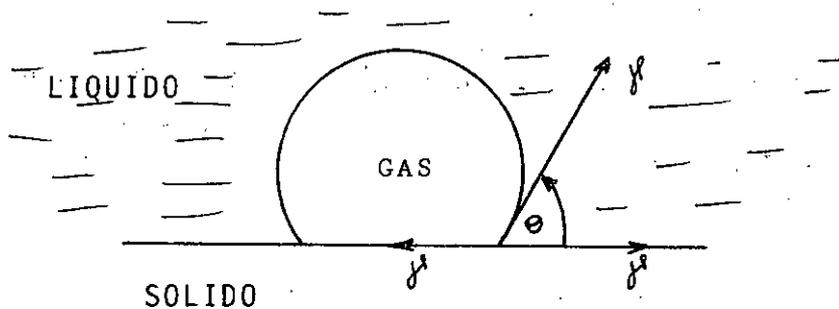


Fig.: 6.2. Relaciones de equilibrio para una burbuja de gas en contacto con un sólido inmerso en un líquido.

La ecuación de Young, define el ángulo de contacto de las tres tensiones interfaciales.

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (6.1)$$

Por otro lado, la ecuación de Dupré, relaciona el cambio de energía libre que acompaña el reemplazo de una unidad de área de la interfase sólido/líquido por una interfase sólido/vapor:

$$\Delta G = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (6.2)$$

y combinando las ecuaciones 6.1 y 6.2 se obtiene:

$$\Delta G = \gamma_{LV}(\cos \theta - 1) \quad (6.3)$$

que es la ecuación de Young(modificada).

Así, para un ángulo de contacto finito, habrá una disminución de la energía libre para la adhesión de una partícula mineral a una burbuja de aire, y así la adhesión es termodinámicamente favorable ( $\Delta G < 0 \rightarrow \theta > 0$ ).



La relación 6.3., puede transformarse, usando los conceptos de trabajo de adhesión ( $W_a$ ) y de cohesión ( $W_c$ ). Recordando que:

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$$

$$W_c = 2 \gamma_{LV}$$

y sustituyendo en la ecuación de Young se tiene:

$$W_a - W_c = \gamma_{LV} (\cos \theta - 1) \quad (6.5)$$

Así  $\theta$  es finito y la flotación es posible si  $W_a < W_c$ . El trabajo de adhesión,  $W_a$ , es el trabajo requerido para separar el agua de la interfase sólido/agua, dejando detrás una capa adsorbida en equilibrio con vapor de agua saturado. La acción del colector es influir en la estructura del agua en la interfase, tal que  $W_a < W_c$ ; esto es:  $W_a < 144 \text{ (erg/cm}^2\text{)}$ .

El trabajo de adhesión,  $W_a$ , se debe a las fuerzas de dispersión de Van der Waals,  $W_d$ ; el enlace hidrógeno de agua a los sitios polares,  $W_h$ , e interacciones con sitios iónicos,  $W_i$ .  $W_d$  en los sólidos es menor que  $W_c$ , y así, el requerimiento para el contacto con la burbuja puede encontrarse si  $W_h$  y  $W_i$  son disminuidos suficientemente.

Esto puede alcanzarse, por ejemplo, por adsorción de un colector para eliminar o cubrir sitios polares y reemplazar los por sitios que no toman parte en enlace hidrógeno o que pueden ionizarse.

Estas consideraciones conducen a la conclusión que los colectores deben contener grupos que interactúan desfavorablemente con el agua y que estos grupos deben ser dirigidos



$P_a$  : Probabilidad de adhesión partícula-burbuja después de la colisión.

$P_p$  : Probabilidad de que la partícula permanezca unida a la burbuja y sea llevada a la superficie de la pulpa.

$P_f$  : Probabilidad de que la partícula sobreviva a la acción de limpieza en la columna de espuma y aparezca en el concentrado.

la ecuación 6.6. se ha expresado también como:

$$P = P_c \times P_a \times P_s$$

con:

$P_s$  : Probabilidad de que se forme un agregado estable partícula burbuja, y que se puede asociar a la fuerza de adhesión partícula-burbuja.

De este modo,  $P_s$  puede ser tomado como función del ángulo de contacto, radio de la partícula, radio de la burbuja y densidad de la partícula; en tanto que  $P_a$  está relacionado con el tiempo de contacto durante las colisiones puesto que sólo algunas de ellas son efectivas.

Se ha mostrado, entonces, que los parámetros cinéticos son de principal importancia en la adhesión partícula-burbuja.

La cinética de unión de una burbuja de aire a la superficie mineral depende de la velocidad de desplazamiento de agua desde la interfase sólido-solución. El espesor de este film de agua disminuye hasta un valor crítico, para luego romperse, fig.: 6.3.



Cuando hay humectación incompleta, o sea existe un ángulo de contacto finito sobre la superficie del sólido, se tiene que:

$$G_A < \gamma_{SL} + \gamma_L \quad (6.10)$$

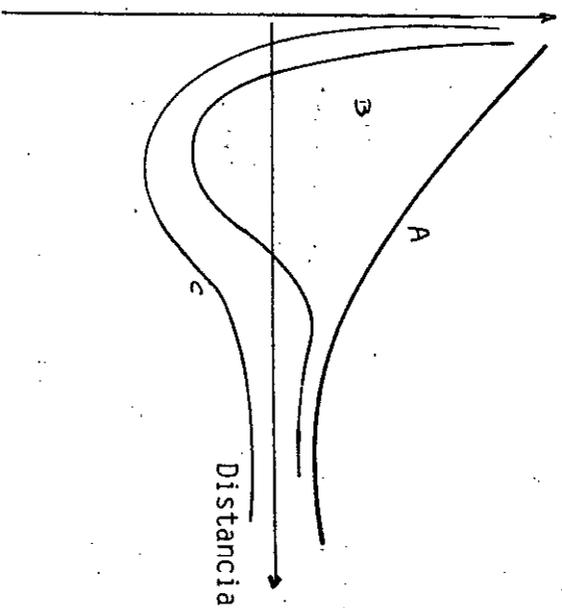
La dependencia de la energía superficial con el espesor del film se puede representar por la siguiente figura:

Fig.: 6.4.

Dependencia de la energía libre del film de agua entre una superficie sólida y una burbuja de gas en el espesor del film.

- A : fuertemente hidratado
- B : hidratación moderada
- C : muy débil hidratación

Energía Libre de un Film Hidratado



La curva A representa un sólido hidrofílico en el cual la capa de agua moja la superficie y es estable.

La curva C describe una superficie fuertemente hidrofóbica en la cual la energía superficial disminuye con el espesor del film. Si una burbuja de gas, se aproxima a tal superficie la capa de agua disminuye espontáneamente y se establece un ángulo de contacto rápidamente.

En la curva B existe una barrera energética que debe sobrepasarse antes que el film adelgace espontáneamente y la



ser deducido de medidas del potencial zeta. (Potencial electrocinético).

Como puede apreciarse, de las reacciones anteriores, el potencial zeta varía con el pH. El potencial zeta pasa a través de cero a un valor característico de pH para cada mineral, y se conoce como punto isoeléctrico; i.e.p. (isoelectric point) los cuales se pueden encontrar en alguna literatura.

Se encuentra que otros iones en solución, como iones inorgánicos, pueden adsorberse en la doble capa de la interfase óxido/solución, y modificar la magnitud del potencial zeta, pero no el i.e.p.

#### 6.3.1. Adsorción de Colector

Debido a la atracción electrostática, entre iones disueltos y sitios iónicos superficiales, puede ocurrir la adsorción específica de iones en la superficie de los óxidos. Así, los colectores de flotación para minerales oxidados son iones orgánicos que contienen un grupo terminal cargado que promueve la adsorción específica, y una cadena hidrocarbonada, que interactúa con el agua a través de interacciones hidrófobas.

Así, para flotar un mineral oxidado a pH menor al i.e.p. (o zpc) en que su superficie se encuentra cargada positivamente, se requiere un colector aniónico, mientras que a pH sobre este valor se requiere un colector catiónico (fig.:6.5.)



la concentración de colector, en la interfase.

### 6.3.2. Influencia de Iones Orgánicos en Solución

La presencia de iones orgánicos en solución puede provocar la ACTIVACION (aumento)-O DEPRESION (inhibición) de la flotación. De la sección anterior, la modificación de la concentración de iones hidrógeno, esto es un cambio en el pH, modifica la recuperación de flotación. Otros iones orgánicos puede tener un efecto similar. Por ejemplo, iones multivalentes, como  $SO_4^{2-}$  o  $SiF_5^{2-}$ , se pueden adsorber en una superficie mineral cargada positivamente e invertir el potencial zeta.

Fuerstenau encontró que la flotación de cuarzo,  $SiO_2$ , con un colector de tipo sulfonato se modifica por la presencia de iones  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$  y  $Mn^{2+}$ . (Fig.: 6.6.)

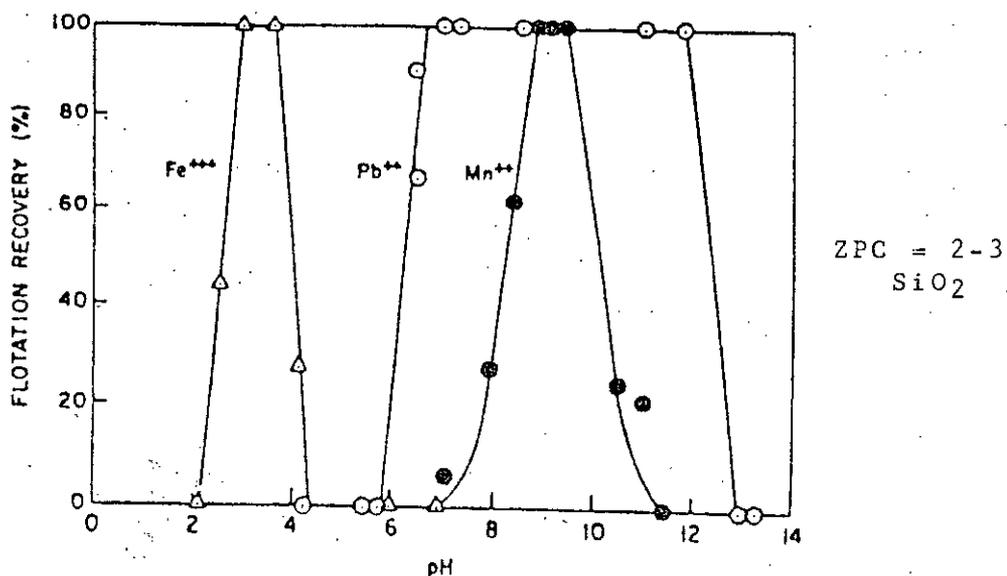
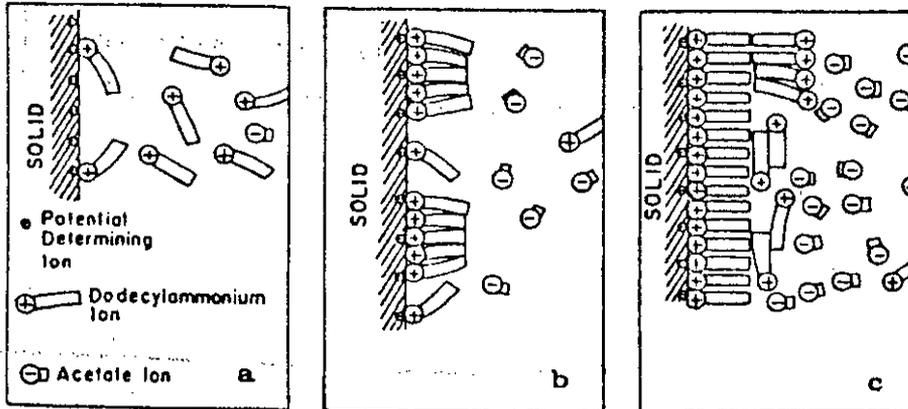


Fig.:6.6. Respuesta de la flotación de cuarzo ( $SiO_2$ ) como función del pH, en presencia de sulfonato ( $10^{-4}M$ ) e iones metálicos ( $10^{-4}M$ ).





a) Adsorción de iones individuales de colector.

b) Adsorción para formación de hemimicela.

c) Adsorción en multicapas.

La formación de hemimicelas ponen un límite a la hidrofobización: ésta es creciente hasta que se complete la hemimicela. Luego se puede formar un tipo de hemimicela por adsorción inversa, que puede producir una depresión en la hidrofobización.

En la figura 6.7-a), la adsorción de colector se debe únicamente a fuerzas de tipo electrostático. El exceso superficial de colector, está dado por:

$$\Gamma = 2 r C \exp \left( - \frac{z F \Psi}{RT} \right) \quad (6.12)$$

en que:

$r$  : es el radio del ión.

$C$  : la concentración en el seno de la solución.

$z$  : la carga del ión.

$\Psi$  : el potencial superficial.

A bajas concentraciones (Región I) la densidad de adsorción aumenta, y la presencia de colector en la interfase crea un ángulo de contacto finito. El ángulo de contacto aumenta con el cubrimiento ( $\cos \theta$  disminuye). En esta región, la adsorción no modifica el potencial zeta, debido a que la adsorción de moléculas orgánicas reemplaza los iones cloruro adsorbidos en la interfase.

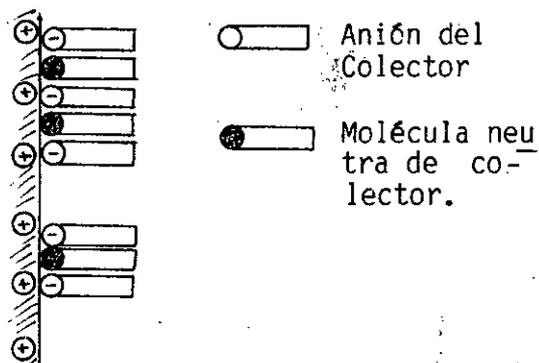
En la Región II, se concluye que se forman hemimicelas, que provoca aumento en la densidad de adsorción y del ángulo de contacto. Puesto que hay más cantidad de colector adsorbido que iones cloruro desplazados, el potencial zeta disminuye en magnitud. A altas concentraciones el potencial zeta cambia de signo, y el cubrimiento de iones de colector se hace mayor que el que corresponde a la carga superficial del mineral. Un mayor cubrimiento no es posible por la acción de la carga positiva en exceso, y la pendiente de la isoterma de adsorción disminuye de acuerdo a esto.

#### 6.3.4. Efecto de Moléculas Neutras

La favorable interacción entre cadenas hidrocarbonadas puede provocar la coadsorción de moléculas orgánicas neutras con el colector.

Fig.: 6.9.

Representación esquemática de la doble capa en una superficie mineral cargada positivamente, en presencia de colector aniónico y un alcohol de cadena larga.



## CURSO : "FISICO QUIMICA DE SUPERFICIES"

activos, técnicas electroquímicas de potenciometría y voltametría), han dado luces en el conocimiento de la superficie mineral en medio acuoso y en la naturaleza de productos químicos superficiales.

La concepción actual de la interacción entre colector y superficie mineral es que ésta es de caracteres electroquímico, puesto que los sulfuros presentan buena conductividad electrónica, y así en su superficie pueden ocurrir procesos anódicos (oxidación) y catódicos (reducción) y de esta manera lograr un alto grado de hidrofobicidad al recubrimiento formado.

Entre las teorías modernas de flotación se tienen:

- a) Teoría química o de la oxidación superficial.
- b) Teoría de semi conductores.
- c) Teoría electroquímica o del potencial mixto.

### 6.4.1. Teoría química o de la Oxidación Superficial.

En medio acuoso alcalino la mayoría de los minerales sulfurados sufren un proceso de oxidación superficial. Para el caso particular de la galena, existen numerosos estudios que demuestran que en medio acuoso su superficie estaría recubierta de especies oxidadas, especialmente de tiosulfato básico de Pb.

La reacción con xantato ocurrirá por mediación de esta capa oxidada y operaría un mecanismo de intercambio iónico en la formación de xantato de plomo.

El mecanismo propuesto puede resumirse a través de las siguientes ecuaciones:



Termodinámicamente es la reacción más favorable para la formación de xantato de plomo. Sin embargo, se han reportado que las multicapas de xantato de plomo no son hidrofóbicas.

Del mismo modo Tolun y Toperi han destacado que es posible obtener adhesión galena-burbuja a pH 8; antes que de acuerdo con el diagrama termodinámico Eh-pH se forme tiosulfato básico de plomo sobre la superficie mineral. Así entonces, se concluye que la interacción del ión xantato con este producto de oxidación es por lo tanto innecesario, para la formación de un recubrimiento hidrofóbico.

#### 6.4.2. Teoría de Semiconductores.

Esta teoría presenta una diferencia fundamental con la anterior, puesto que atribuye la hidrofobización y flotación a la formación de una especie oxidada del colector, un disulfuro orgánico conocido como dixantógeno, que se formaría directamente sobre la superficie mineral.

El rol del oxígeno se interpreta en el sentido de que su adsorción modificaría los niveles de energía de los electrones del sulfuro semiconductor, de tal forma que el semiconductor tipo -n pasaría a tipo -p.

Cuando las bandas de conducción de un sulfuro semiconductor son electrones en exceso se habla de semiconductores tipo -n (negativo), mientras que cuando en las bandas están representadas por "huecos" tenemos semiconductores tipo -p (positivos). Así, la adsorción de especies aniónicas como el xantato estaría favorecida sobre una especie semiconductor tipo -p.



la zona de valencia. La concentración y naturaleza de la carga eléctrica depende del tipo de impureza en el retículo cristalino del mineral.

Los átomos de las impurezas mismas se pueden considerar inmóviles, mientras que los  $\bar{e}$  y huecos son libres de moverse a través del volumen completo de la red cristalina. Estos portadores de carga eléctrica libres se mueven sobre la red con sitios catiónicos y aniónicos y modifican la estructura de los niveles de energía de estos sitios. Esto variará la probabilidad de formación de un enlace de adsorción entre un reactivo aniónico y la superficie mineral.

La presencia de  $\bar{e}$  libres en la capa superficial del retículo cristalino previene la formación de enlaces de adsorción. Estos  $\bar{e}$  se mueven ininterrumpidamente en los niveles de energía de los sitios catiónicos y previenen la transición de  $\bar{e}$  del reactivo aniónico al fondo (deep) de los niveles de energía de los sitios catiónicos. La presencia de huecos libres en un mineral sulfurado debe acelerar el proceso de unión del  $X^-$  aniónico sobre las partículas de mineral.

El oxígeno es un fuerte aceptor de  $\bar{e}$  y toma  $\bar{e}$  libres desde las capas superficiales del retículo cristalino.

Otros investigadores han mostrado que el  $O_2$  puede formar  $\bar{e}$  desde la banda de valencia de los minerales sulfurados en esta forma. En este caso el mineral con  $\bar{e}$  libre (tipo -n) puede convertirse a un mineral con huecos libres (tipo -p) y se observa una inversión en la conductividad.

La figura 6.10., muestra la acción del  $O_2$  sobre un



Cuando tiene lugar una reacción sobre un electrodo, el potencial  $E$  queda determinado por la transferencia de carga entre el electrodo y la solución. Para una reacción única en el equilibrio el potencial está dado por la ecuación de Nernst. Así por ejemplo, para una reacción redox cualquiera, el mecanismo de transferencia de  $e$  puede representarse a través de la siguiente ecuación general.



$$E_h = E_h^0 - 0.059 \frac{m}{n} pH + \frac{0.059}{n} \log \frac{[O_x]^x}{[Red]^y} \quad (6.17)$$

Los términos  $Red$  y  $O_x$  pueden representar, respectivamente un metal en contacto con sus propios iones en solución o los iones reducidos u oxidados de una cupla redox en solución cuando un  $E$  se mide con un electrodo de hidrógeno.

Para el caso más simple:



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{A^+} \quad (6.19)$$

donde:

$a_{A^+}$  representa la actividad del ión  $A^+$

$F$  la constante de Faraday

$n$  es el número de electrones transferidos.

$E^0$  es el potencial cuando todas las especies están en su estado standard

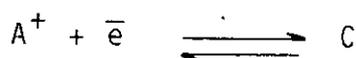
Para una reacción como ésta tendremos un gráfico corriente-potencial como el de la figura 6.11. Las corrientes



que el sistema involucra una reacción de oxidación anódica y una reacción de reducción catódica que proceden a velocidades finitas y por lo tanto tiene lugar una reacción química global.

El sistema más simple, de potencial mixto lo tenemos cuando sólo ocurren 2 reacciones, una oxidación anódica y una reacción catódica.

Por ejemplo:



Si graficamos las curvas individuales de corriente-potencial, obtenemos:

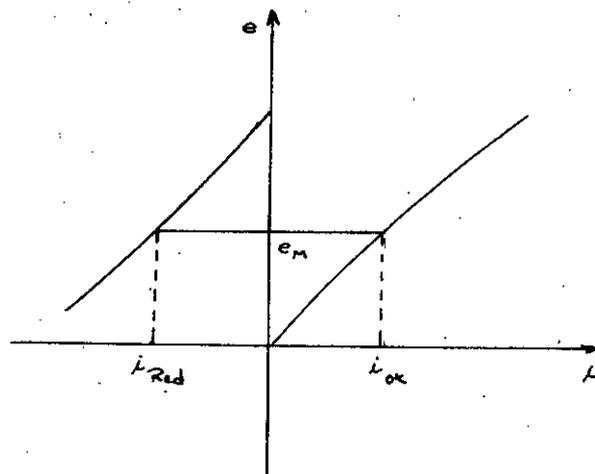
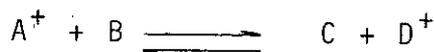


Fig.: 6.12

Gráfico corriente-potencial para potencial mixto,  $e_M$ .

La reacción global



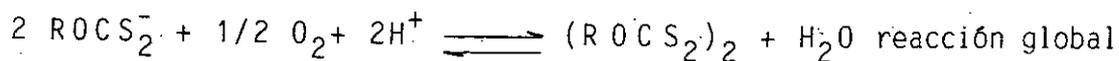
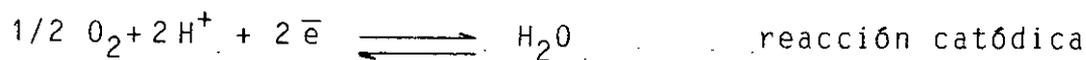
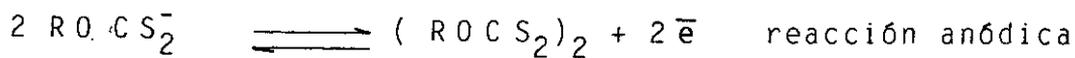
Procede por un sistema de potencial mixto.



colectora efectiva como hidrofobizante del recubrimiento de colector corresponde al producto de oxidación, es decir al dixantógeno, para el caso de los xantatos y las especies disulfurados similares para ditiofosfatos, monotiocarbonatos, y otros colectores tiólicos. La presencia de estos disulfuros es fundamental y la flotación está gobernada por su reacción de formación. Esto plantea la naturaleza mixta del recubrimiento de colector que estaría constituido por xantato químicamente fijado como sal metálica y dixantógeno co-adsorbido físicamente.

Se destaca con especial énfasis el rol del oxígeno en la flotación de sulfuros y ofrece un mecanismo electroquímico de oxidación del X a DX con participación del O<sub>2</sub> disuelto en agua y propone además una participación de la superficie mineral como efectivo catalizador para la reacción global.

La proposición básica es que la oxidación del X sobre la superficie mineral tendría lugar a través de 2 reacciones electroquímicas que ocurrirían simultáneamente, una reacción anódica de oxidación del xantato y la reducción catódica del oxígeno.



(6.22)

Este enfoque electroquímico es igualmente aplicable a reacciones de quimisorción y a reacciones en las cuales la



El rol del oxígeno será entonces el proporcionar una vía catódica para la aceptación de  $\bar{e}$  y de esta forma permitir la oxidación anódica del xantato. La superficie mineral actuaría como catalizador.

### 6.5. Mecanismo de Depresión

Depresante es un reactivo que, agregado a una pulpa, evita la flotación en un sistema donde de otra manera la flotación ocurriría. En un sistema con contacto trifásico, el depresante debe disminuir el ángulo de contacto.

El mecanismo más frecuente de depresión es la adsorción competitiva del ión depresor y del colector. Así por ejemplo, se puede mencionar la acción de los iones sulfuro que compiten con los iones xantato en la superficie de galena. Otras formas de depresión son la eliminación de un activante por precipitación o acomplejamiento y la descomposición del colector.

#### Control del pH:

El pH tiene una doble función en la flotación de sulfuros. Primero, controla la disociación de los reactivos de flotación, y segundo, los iones  $\text{OH}^-$  compiten con los aniones del colector por la superficie del mineral. Esta competencia se manifiesta en una desorción, del colector al aumentar la concentración de iones  $\text{OH}^-$ . Se ha demostrado que existe una relación constante entre los  $\text{OH}^-$  y los  $\text{X}^-$ .

$$\frac{[\text{X}^-]}{[\text{OH}^-]} = \text{constante} \quad (6.25)$$



agentes reductores capaces de reducir el dixantógeno. Ambos mecanismos parecen estar en juego en el sistema calcosita-sulfuro de sodio.

Es importante señalar que el tiempo de duración de la acción depresora del sulfuro de sodio es corto, produciéndose la readsorción del xantato a medida que se consumen los iones  $HS^-$ , lo que se traduce en reactivación.

#### Cianuro de Sodio como Depresante:

El anión cianuro es ampliamente usado como depresante en la flotación selectiva de minerales sulfurados complejos, tal como flotación del sulfuros de cobre desde esfalerita y pirita. El cianuro es agregado como KCN o NaCN, fácilmente solubles en agua. El  $CN^-$  combina fuertemente con  $H^+$  formando HCN que es un ácido débil. Esta reacción es indeseada, por lo tanto, el pH de la pulpa no debe ser ácido ( $> 9.3$ ).

Se han propuesto dos mecanismos alternativos para la acción de cianuros sobre sulfuros: (1) adsorción competitiva de los iones colectores y cianuros en la superficie del mineral, (2) remoción, desde los sulfuros de los iones metálicos adsorbidos, los cuales son puestos en solución como iones complejos.

La diferencia importante entre el Na CN y los reactivos comentados anteriormente, es que el cianuro no sólo es capaz de desorber xantato (competición del ión  $CN^-$  por la superficie del mineral), sino que también lixivía al cobre de la superficie mineral. El cianuro puede formar complejos solubles con cobre, de tal forma que después de atacar al xantato cuproso, puede incluso continuar con el cobre de la red



GUIA N° 1

## TERMODINAMICA

FISICO-QUIMICA DE SUPERFICIES

1. 100 gr. de una mezcla gaseosa de nitrógeno y metano, contienen 31.014% en peso de nitrógeno, ocupa un volumen de 0,99456 lt a una presión definida y a una temperatura de 150°C. Asumiendo que la mezcla de nitrógeno y metano sigue la ley de Dalton; calcule la presión total de la mezcla de gases y la presión parcial de los diferentes constituyentes.
2. Por desplazamiento de agua se ha recogido 1.47 lt de un gas ideal a 30°C y la presión barométrica de 744 mmHg. Si el gas tiene un peso de 1.98 gr y la presión de vapor del agua a 30°C es 32 mmHg. cuál es el peso molecular del gas?.
3. Dos balones separados contienen los gases ideales A y B respectivamente. La densidad del gas A es la mitad de la de B y el peso molecular del gas A es el doble del gas B. Los dos gases se encuentran a la misma temperatura. Calcular la relación de presiones del gas A al gas B.
4. Calcule el trabajo realizado cuando un gas ideal se expende isotérmica y reversiblemente en un dispositivo cilindro-pistón. Aplique sus resultados, para la expansión de un gas a 300°K a partir de una presión inicial de 10 (atm) a una presión final de 1 (atm).
5. Para un mol de gas ideal y mediante una aplicación de la 1ª Ley de la Termodinámica, demuestre que se cumple que:

$$C_p - C_v = R$$



9. Demuestre que para un sistema PVT cerrado:
- $dS = (C_v dT/T)$  para un proceso a volumen constante.
  - $dS = (C_p dT/T)$  para un proceso a presión constante.

10. Calcular  $\Delta H$  y  $\Delta S$  cuando una barra de cobre de 1 kg a  $100^\circ\text{C}$  se introduce en 2 Kg de agua a  $0^\circ\text{C}$  en un recipiente aislado a 1 atm de presión.

DATOS:  $C_p < \text{Cu} > = 0.1$  (cal/grado gramo)  
 $C_p (\text{H}_2\text{O}) = 1.0$  (cal/grado gramo)

11. Si se mezcla adiabáticamente  $m_1$  (gr) de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $T_1$  ( $^\circ\text{C}$ ) con  $m_2$  (gr) de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $T_2$  ( $^\circ\text{C}$ ). Suponiendo que  $C_p (\text{H}_2\text{O})$  es independiente de la temperatura en el rango  $[T_1, T_2]$ , calcular el cambio de entropía del proceso en función de  $T_1$  y  $T_2$ . Considerando que  $T_2 > T_1$ .

12. El valor de  $C_p$  para una cierta sustancia puede representarse por :  $C_p = a + bt$ .

- Hallar el calor absorbido y el aumento de entropía de una masa de cobre de la sustancia, cuando su temperatura aumenta a presión constante desde  $T_1$  a  $T_2$ .
- Hallar el aumento de la entropía molar del cobre, cuando la temperatura aumenta a presión constante desde  $300^\circ\text{K}$  hasta  $1200^\circ\text{K}$ . Para el cobre  $a = 2.3 \times 10^4$  y  $b = 5.92$ .

13. El zinc funde a  $42^\circ\text{C}$  y su entropía estandar a  $25^\circ\text{C}$  es de 9.95 (cal/grado mol). Calcule la entropía estandar del zinc a  $750^\circ\text{C}$ . Sabiendo que:

Calor de fusión del Zn = 1.74 (Kcal/mol).

$C_p < \text{Zn} > = 5.35 + 2.40 \times 10^{-3} T$  (cal/grado mol).



GUIA N° 2FISICO-QUIMICA DE SUPERFICIES

1. A  $125^{\circ}\text{C}$ , se llena completamente con agua un recipiente rígido y sellado. Si la temperatura se aumenta 10 grados, ¿Qué presión se producirá en el recipiente?. Para el agua  $\alpha = 2,07 \times 10^{-4} [\text{grado}^{-1}]$ ,  $\beta = 4.50 \times 10^{-5} [\text{atm}]^{-1}$ .
2. El coeficiente de expansión lineal está definido por  $\alpha = (1/l) (\partial l / \partial t)$ . Si  $\alpha$  es muy pequeño y tiene el mismo valor en cualquier dirección para un sólido, demostrar que el coeficiente de expansión del volumen,  $\alpha$ , es aproximadamente igual a  $3\alpha$ .
3. El calor de vaporización del agua es de  $9820 \text{ cal/mol}$ . La temperatura de ebullición normal (a  $1 \text{ atm}$ ) es  $100^{\circ}\text{C}$ . Calcular el valor de la constante  $p_{\infty}$  en la ecuación correspondiente y la presión de vapor de agua a  $25^{\circ}\text{C}$ .
4. La ecuación de Clausius-Clapeyron relaciona la presión de vapor en el equilibrio,  $p$ , con la temperatura  $T$ . Esto significa que el líquido ebulle a la temperatura  $T$  a la presión  $p$ . Emplee este criterio junto con la distribución de Boltzman para deducir una relación entre la temperatura de ebullición de un líquido  $T$ , la temperatura de ebullición a una atmósfera de presión,  $T_0$ , y la altura sobre el nivel del mar,  $z$ . Supóngase que la presión a nivel del mar,  $p_0 = 1 \text{ atm}$ . La temperatura de la atmósfera es  $T_a$ . Si la atmósfera está a  $27^{\circ}\text{C}$ , calcular la temperatura de ebullición del agua a  $2 \text{ Km}$  sobre el nivel del mar,  $Q_{\text{vap}} = 9820 \text{ cal/mol}$ ;  $T_0 = 373^{\circ}\text{K}$ .



10. La presión de vapor del dióxido de azufre sólido en función de la temperatura está dado por:

$$\log P(\text{mmHg}) = \frac{1871.2}{T} + 10.5916$$

y del dióxido de azufre líquido está dado por:

$$\log P(\text{mmHg}) = -\frac{1425.7}{T} + 8.3186$$

Calcule la temperatura y presión del punto triple del dióxido de azufre.

11. La presión de vapor del etileno en función de la temperatura está dado por:

$$\log P(\text{mmHg}) = \frac{-834.13}{T} + 1.75 \log T - 0.008375 T + 5.32340$$

Calcule el calor de vaporización del etileno en el punto normal de ebullición ( $-103.9^{\circ}\text{C}$ ).

12. La presión de vapor del titanio líquido a  $2227^{\circ}\text{C}$  es de 1503 mmHg. El calor de vaporización en el punto normal de ebullición es de 104 Kcal/mol. Calcule su punto normal de ebullición.

13. El punto de fusión del galio es de  $30^{\circ}\text{C}$  a 1 atm de presión. Las densidades del galio en estado sólido y líquido son de 5,885 y 6,08 gr/cm<sup>3</sup> respectivamente. El calor de fusión del galio es de 18,5 cal/gr. Calcule la variación del punto de fusión del galio cuando se produce un aumento de presión de 1 atm.



19. Una disolución de 2.58 gr de fenol en 100 gr de bromoformo disminuye la temperatura de congelación  $2,374^{\circ}$  por debajo del bromoformo puro.

a) ¿Cuál es el peso molecular aparente del fenol disuelto en bromoformo a la concentración y temperatura indicadas?.

b) Desarrolle una aplicación cualitativa de este valor del peso molecular.

20. La conductividad específica de una disolución 0,1 M de Kcal a  $25^{\circ}\text{C}$  es  $0.01289 \text{ ohm}^{-1}/\text{cm}$ . ¿Cuál será la conductividad y la resistencia de una célula de conductividad cuyos electrodos tienen un área efectiva de  $2,037 \text{ cm}^2$  y están separados la distancia de  $0,531 \text{ cm}$ ?

R.  $20,2 \text{ ohms}$ .

21. La resistencia de una célula de conductividad llena con disolución 0,01 M de KCl se ha comprobado que es  $8,30 \text{ ohms}$  a  $25^{\circ}\text{C}$ . ¿Cuál es la constante de la célula?.

22. Si el coeficiente de actividad media de los iones formados por la disociación del  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  es 0,887 en una determinada disolución, ¿Cuál es el coeficiente de actividad de la sal?

R.  $\text{Na}_3\text{PO}_4 = 0,62$

23. Calcúlese de acuerdo a la Ley límite de la Teoría de Debye-Huckel, el coeficiente de actividad de cada uno de los iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}^+$  en una disolución que es a la vez  $0,003 \text{ M}$  en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $0,001 \text{ M}$  en  $\text{NaOH}$ .



## GUIA N° 3

FISICO-QUIMICA DE SUPERFICIES

1. Un  $\text{cm}^3$  de agua se divide en finas gotas con un radio de  $10^{-5}$  cm. Si la tensión superficial del agua es de 72,8 dinas/cm, calcular la energía libre de esas gotitas en relación con la del agua.

2. Explicar el efecto de Histéresis del ángulo de contacto. En que casos se produce y su relación con los ángulos de contacto de avance y retroceso.

3. En el tensiómetro de du Nouy se mide la fuerza requerida para levantar un anillo de alambre delgado que yace en la superficie de un líquido. Si el diámetro del anillo es de 1,0 cm y la fuerza para levantar el anillo, con la superficie del líquido unido a la periferia interna y externa del anillo, es de 677 dinas. ¿Cuál es la tensión superficial del líquido?.

4. A través de un gráfico  $\gamma$  v/s C soluto, clasifique los diferentes solutos con relación a su acción sobre la tensión superficial del agua, y por medio de la isoterma de GIBBS, diga los valores que toma  $\Gamma$  para cada caso.

5. Para la condensación de una gotita de masa líquida esférica, se tiene que la energía libre está dada por:

$$G = -V \Delta H_{\text{vap}} \left[ 1 - \frac{T}{T_0} \right] + \gamma A$$

a) Demostrar que para una gotita esférica la energía libre es positiva cuando la gota es pequeña, luego pasa por un máximo y



10. La densidad del ácido esteático,  $C_{17}H_{35}COOH$ , es  $0.85 \text{ gr/cm}^3$ . La molécula ocupa un área de  $20.5 \text{ \AA}^2$  es una película superficial empaquetada al máximo. Calcular la longitud de la molécula.

11. a) La adsorción de cloruro de etilo en una muestra de carbón de madera a  $0^\circ\text{C}$  y diferentes presiones es:

p [cm/Hg]	2	5	10	20	30
gramos adsorbidos	3.0	3.8	4.3	4.7	4.8

Empleando la isoterma de Langmuir, determinar la fracción de superficie cubierta para cada presión.

b) Si el área de la molécula de cloruro de etilo es de  $10 \text{ \AA}^2$ . ¿cuál es el área del carbón de madera?

12. Una emulsión de tolueno en agua se prepara vertiendo una solución alcohólica de tolueno en agua. El alcohol se difunde en el agua y deja el tolueno en gotas divididas finamente. Si en  $10 \text{ gr}$  de agua se vierten  $10 \text{ gr}$  de una solución que contiene  $15\%$  de etanol y  $85\%$  de tolueno en su peso, se forma una emulsión espontáneamente. La tensión interfacial entre las gotitas suspendidas del tolueno y la mezcla de alcohol-agua es de  $36 \text{ dinas/cm}$ ; el diámetro promedio de las gotitas es de  $10^{-4} \text{ cm}$  y la densidad del tolueno es de  $0.87 \text{ gr/cm}^3$ . Calcular el aumento de energía libre asociado con la formación de las gotitas.

