

# Curvatura y termodinámica

Josefina Viades-Trejo y Jesús Gracia-Fadrique \*

## Abstract (Curvature and Thermodynamics)

The concept of curvature of a fluid phase and its relation with the surface tension and pressure difference between phases is presented in the thermodynamics context, from the simplest situation of the spherical condition, to the more general case of surfaces under the influence of an external field and their corresponding differential form of the Young-Laplace equation.

## Introducción

La ecuación de Young-Laplace establece la relación entre curvatura, tensión superficial y la diferencia de presiones en fases fluidas, resultado de la competencia entre los trabajos volumétrico y superficial. La forma de una superficie depende de la diferencia de presiones entre las fases que la conforman.

La descripción de una superficie curva requiere al menos de dos radios de curvatura, de aquí el requisito de los conceptos de curvatura, radio de curvatura y radio máximo de curvatura, que constituyen los elementos indispensables para construir la ecuación de Young-Laplace en sus formas ordinaria y diferencial.

El concepto de curvatura de una superficie puede abordarse a través de diferentes disciplinas, a saber: la geometría analítica, el cálculo diferencial y la termodinámica que permite describir el fenómeno de formación de superficies curvas partiendo de primeros principios en base a la variación de la energía libre de Helmholtz asociada a la tensión superficial y la diferencia de presiones entre fases.

## Objetivo

Presentar el concepto de curvatura en el ámbito de la termodinámica, su relación con la tensión superficial y la diferencia de presión, desde el caso más simple, el de la condición esférica, hasta el caso

\* Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México 04510, D.F.

Correo electrónico: josefina@servidor.unam.mx, jgraciaf@servidor.unam.mx

Recibido: 22 de abril de 2005; aceptado: 10 de octubre de 2006.

general de superficies sometidas a campos externos y su correspondiente expresión diferencial.

## Superficies curvas esféricas

Una pompa de jabón, una burbuja de vapor en un líquido en ebullición o las gotas de aceite emulsificado en agua existen gracias a la diferencia de presiones interna y externa y a la tensión superficial del líquido (figura 1).

En la expansión o contracción de la superficie esférica en una fase fluida se encuentran involucrados dos trabajos: el de la fase volumétrica y el de la superficie. La ecuación general de Young-Laplace para un sistema de dos fases y un solo componente puede construirse a partir de la energía libre de Helmholtz que contiene los trabajos de superficie ( $dA$ ) y de volumen ( $PdV$ ):

$$dF = -SdT - P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \sigma dA = 0 \quad (1)$$

donde  $dF$  es la variación de energía libre de Helmholtz,  $S$  la entropía,  $T$  la temperatura absoluta,  $P^\alpha$  y  $P^\beta$  las presiones en cada fase,  $dV^\alpha$  y  $dV^\beta$  los cambios de volumen,  $\sigma$  la tensión superficial y  $dA$  la variación de área superficial. En equilibrio  $dF=0$ , y bajo condiciones isotérmicas  $dT=0$ :

$$-P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \sigma dA = 0 \quad (2)$$

$$P^\alpha dV^\alpha + P^\beta dV^\beta = \sigma dA \quad (3)$$

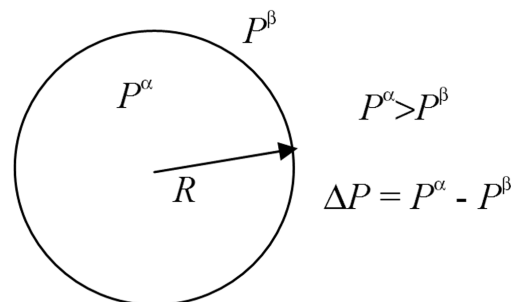


Figura 1. Interfase curva separando las fases  $\alpha$  y  $\beta$ .

El incremento de volumen de una fase se efectúa a expensas del decremento del volumen de la otra, de modo que:

$$-dV^\alpha = dV^\beta \quad (4)$$

Sustituyendo (4) en (3) y simplificando:

$$(P^\alpha - P^\beta) dV = \Delta P dV = \sigma dA \quad (5)$$

$$\Delta P = \sigma \frac{dA}{dV} \quad (6)$$

El incremento de volumen producido por la expansión ocurre simultáneamente con el aumento de área, de modo que en equilibrio y para el caso de una esfera de radio ( $R$ ) donde los cambios de volumen y de área están dados por  $dV=4\pi R^2 dR$  y  $dA = 8\pi R dR$ , la diferencia de presiones es:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} \quad (7)$$

La expresión anterior corresponde a la ecuación general de Young-Laplace para la condición esférica, e indica que la diferencia de presión a través de una superficie depende de la tensión superficial de la película y del radio de la esfera. Para extender la ecuación de Young-Laplace a otras formas geométricas, es necesario recurrir a los conceptos de curvatura, radio máximo de curvatura y campo externo.

### Curvatura y radio de curvatura

La curvatura ( $K$ ) de una sección de arco en un punto arbitrario (P) (figura 2), se define como el límite de la razón del ángulo ( $\phi$ ) de la tangente en (P), respecto a la longitud del arco (S) (Ayres, 2001, Taylor HE Wade TL, 1971).

$$K = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{\Delta \phi}{\Delta S} = \frac{y''}{(1 + y'^2)^{3/2}} \quad (8)$$

donde  $y'$  y  $y''$  corresponden a la primera y segunda derivadas respectivamente. El radio máximo de curvatura ( $R$ ) en el punto P se define como el recíproco de la curvatura:

$$R = \frac{1}{K} \quad (9)$$

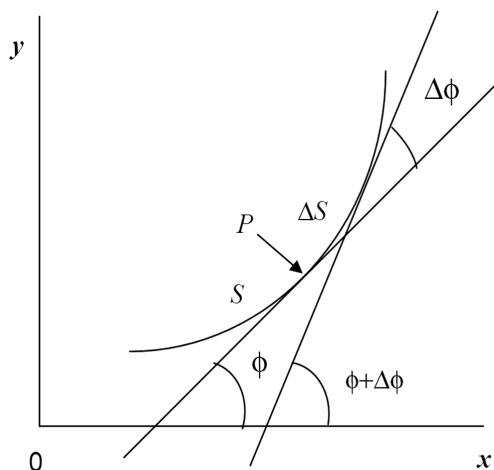


Figura 2. Curvatura de una sección de arco.

### Superficies curvas no esféricas

La ecuación general de Young-Laplace puede extenderse a superficies curvas no esféricas (figura 3), considerando que éstas requieren dos radios máximos de curvatura para su correcta descripción.

De acuerdo con la ecuación (7) la diferencia de presión en cada plano es:

$$\Delta P_1 = \frac{2\sigma}{R_1} \quad (10)$$

$$\Delta P_2 = \frac{2\sigma}{R_2} \quad (11)$$

La diferencia de presión es igual en toda la superficie de modo que:

$$\Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2 = 2\Delta P_1 \quad (12)$$

Sustituyendo (10) y (11) en (12):

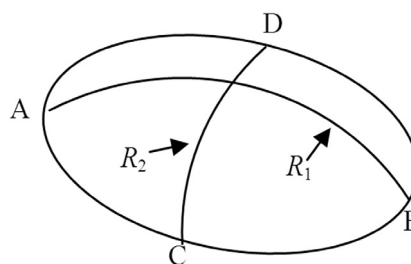


Figura 3. Superficie curva no esférica con los radios de curvatura en planos ortogonales AB y CD, donde  $R_1$  corresponde a la curvatura en AB y  $R_2$  a la curvatura en CD.

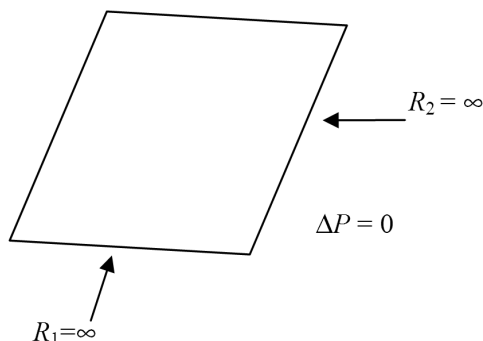


Figura 4. Superficie plana.

$$2\Delta P = \frac{2\sigma}{R_1} + \frac{2\sigma}{R_2} \quad (13)$$

Simplificando términos en (13) se obtiene la ecuación general de Young-Laplace para superficies curvas no esféricas:

$$\Delta P = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (14)$$

La ecuación (14) es aplicable a superficies no esféricas en ausencia de campo externo, como por ejemplo los cristales líquidos y micelas no esféricas.

Nótese que si  $R_1 = R_2$  la ecuación (14) toma la forma esférica de la ecuación (7). Una superficie plana se caracteriza por  $R_1 = R_2 = \infty$ , por tanto la presión en ambos lados de la superficie es igual de modo que  $\Delta P$  es nula.

Dado que el radio del cuerpo ( $R_2$ ) es infinito, la  $\Delta P$  en un cilindro (figura 5) depende únicamente del radio de curvatura ( $R_c$ ) de la sección transversal que corresponde a  $R_1$ , así  $\Delta P$  en la ecuación (7) está dada por:

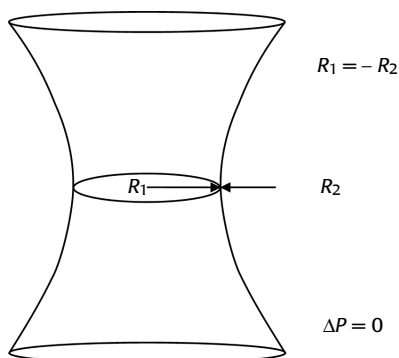


Figura 6. Catenoide.

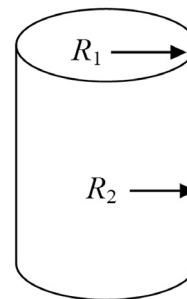


Figura 5. Cilindro.

$$\Delta P = \frac{\sigma}{R_c} \quad (15)$$

Para el catenoide (figura 6) uno de los radios ( $R_2$ ) describe la curvatura exterior, mientras que ( $R_1$ ) describe la curvatura interior, ambos radios son de igual magnitud pero de sentidos opuestos resultando en un  $P$  nulo.

Es interesante notar, que si bien la existencia de la diferencia de presiones implica curvatura, la curvatura en cambio no produce necesariamente una diferencia de presión entre las fases.

### Ecuación de Young-Laplace bajo campos externos

En ausencia de campos externos, las superficies adquieren la forma esférica, mientras que bajo la influencia de un campo, como por ejemplo el gravitacional, una superficie esférica sufre deformación. Tomemos el caso de una gota pendiente de una boquilla como la que se representa en la figura 7.

En el ápice ( $y = 0$ ) el radio de curvatura es el de una esfera de radio ( $R_0$ ) (Zappieri 2001); a partir de ese punto la curvatura y los radios de curvatura cambian punto a punto con la presión hidrostática. La diferencia de presiones es:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R_0} + \Delta\rho gy \quad (16)$$

donde:  $\Delta\rho$  es la diferencia de densidades entre la fase líquida y gaseosa y  $g$  la aceleración de la gravedad. El primer término a la derecha en la ecuación (16) se refiere a la contribución por curvatura (esférica) a la diferencia de presión, mientras que el segundo término representa la contribución y deformación de la condición esférica por la presión hidrostática provocada por el campo externo, en este caso, gravitacional; así

la condición no esférica se construye a partir de la condición esférica sometida al campo externo, combinando las ecuaciones (14) y (16):

$$\sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \frac{2\sigma}{R_0} + \Delta\rho g y \quad (17)$$

Si se elimina el campo externo o la diferencia de densidades  $\Delta\rho \rightarrow 0$ , la superficie adquiere la forma esférica. Una gota puede adoptar diversos tamaños; sin embargo la tensión superficial y la diferencia de densidades son independientes del tamaño de la gota. La ecuación (17) puede ser normalizada en términos de  $R_0$ :

$$\frac{1}{R_1^*} + \frac{1}{R_2^*} = 2 + \frac{\Delta\rho g R_0^2}{\sigma} Y \quad R_i^* = \frac{R_0}{R_i} \quad i = 1, 2 \quad (18)$$

donde la altura normalizada es  $Y$ . En la expresión (18) el segundo término a la derecha ( $\Delta\rho g/\sigma$ ) reúne las propiedades del fluido y se incluye en el parámetro de forma representado por  $\beta$ .

$$\frac{1}{R_1^*} + \frac{1}{R_2^*} = 2 + \beta Y \quad (19)$$

### Ecuación diferencial de Young-Laplace

Cuando los radios de curvatura cambian punto a punto con la posición hidrostática, la ecuación (19) requiere necesariamente de su forma diferencial.

En lugar del método tradicional (figura 2 y ecuación 8), para la construcción de la definición de radio de curvatura considere una sección de arco cualquiera y un conjunto de circunferencias tangentes a un punto (P) (figura 8) con centro en el origen y radio  $R$  cuya ecuación es.

$$x^2 + y^2 = R^2 \quad (20)$$

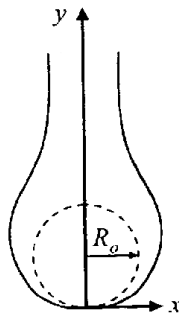


Figura 7. Gota pendiente de una boquilla (Zappieri, 2001).

La tangente en el punto (P) de cualquiera de estas circunferencias corresponde a la primera derivada de la ecuación (20) y produce un número infinito de circunferencias tangentes en el punto (P).

La primera derivada implícita de la ecuación (20) respecto a  $x$  es:

$$2x + 2y y' = 0 \quad (21)$$

De donde:

$$x = -y y' \quad (22)$$

Sustituyendo en la ecuación (20),

$$y^2 (1 + y'^2) = R^2 \quad (23)$$

Sustituyendo (22) en (23) el primer radio de curvatura es:

$$\frac{1}{R_1} = \frac{y'}{x(1 + y'^2)^{3/2}} \quad (24)$$

Solamente una de las circunferencias en la figura 8, posee el radio máximo de curvatura que se obtiene con la segunda derivada de la ecuación (20):

$$1 + y y'' + y'^2 = 0 \quad (25)$$

Despejando  $y$ :

$$y = \pm \frac{1 + y'^2}{y''} \quad (26)$$

Sustituyendo en (23):

$$\frac{1}{R_2} = \frac{y''}{(1 + y'^2)^{3/2}} \quad (27)$$

La ecuación de curvatura para superficies bajo campo externo, requiere de su forma diferencial que se construye introduciendo (24) y (28) en (19):

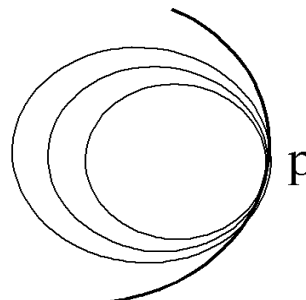


Figura 8. Modelo de las circunferencias tangentes.

$$\left( \frac{y''}{(1+y'^2)^{3/2}} + \frac{y'}{X(1+y'^2)^{1/2}} \right) = 2 + \beta Y \quad (28)$$

### Otras ecuaciones que involucran radios de curvatura

La importancia de las interfases curvas se extiende a áreas como la estabilidad de espumas (Rosen 1989), donde la redistribución de tamaño de las burbujas (que es una consecuencia de la presión interna de la burbuja) depende de la curvatura de sus paredes (Bikerman, 1965), son también importantes en el efecto de la curvatura sobre la energía libre molar de una sustancia y su presión de vapor (Adamson, 1997, y Hammel, 1958), así la ecuación que muestra este efecto se construye a partir de la influencia de la variación de la presión sobre la energía libre:

$$\Delta G = \int V dP \quad (29)$$

Si el volumen molar ( $V$ ) es constante y se sustituye  $\Delta P$  de la ecuación (7):

$$\Delta G = \frac{2\sigma V}{R_0} \quad (30)$$

Si se considera que el vapor es ideal, la relación entre la energía libre y la presión de vapor es:

$$G = G^0 + RT \ln P \quad (31)$$

Combinando (30) y (31) se construye la ecuación de Kelvin (Adamson 1997) de gran relevancia en la química de superficies.

$$RT \ln \frac{P}{P^0} = \frac{2\sigma V}{R_0} \quad (32)$$

donde  $P^0$  es la presión normal de vapor del líquido,  $P$  es la presión sobre la superficie curva. La ecuación de Kelvin (32) indica que la presión de vapor depende del radio de la esfera; así, para una gota  $P > P^0$  en tanto que para una burbuja  $P < P^0$ .

La expresión de la primera ley de la termodinámica puede extenderse al tratamiento de las interfases curvas (Adamson 1997):

$$dU = T dS - P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \sum_i \mu_i dn_i + \sigma dA + C_1 d\left(\frac{1}{R_1}\right) + C_2 d\left(\frac{1}{R_2}\right) \quad (33)$$

donde los superíndices se refieren a las fases  $\alpha$  y  $\beta$ ,  $C_1$  y  $C_2$  son constantes; los tres últimos términos en (33) corresponden al efecto de la variación de área y curvatura sobre la energía interna del sistema.

### Conclusiones

La curvatura de una superficie es una variable termodinámica relevante que proporciona una explicación básica de las formas que diferentes sistemas adquieren en la naturaleza.

Desde el punto de vista tecnológico, la forma de una superficie permite mediante imágenes conocer los valores de tensión superficial e interfacial entre fases fluidas. Estos métodos constituyen la última generación para las mediciones de tensión superficial. ■

### Bibliografía

- Adamson, W.A., & Gast, A.P., *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley Interscience, New York, 6ª edición 1997, p. 6-10; 53-54, 58-60.
- Ayres, F & Mendelson, E., *Cálculo*, McGraw Hill, Nueva York, 4ª edición, 2001, p. 352-353.
- Bikerman, J.J., "Foams and Emulsions. Formation, Properties and Breakdown"; en *Chemistry and Physics of Interfaces*, American Chemical Society Publications, Washington, 1965, Ross, S. (ed.), p. 57-64.
- Hammel, E.F., The Vapor Pressure of Curved Surfaces, *J. Chem. Educ.*, **35**[1], 28-29, 1958.
- Hernández-Baltazar E., Gracia-Fadrique J., Elliptic Solution to the Young-Laplace Equation, *J. Coll. Int. Sci.*, 2005, **287**, 213-216.
- Liger-Belair G, The Science of, *Scientific American*, January, 68-73, 2003.
- Myers, D., *Surfaces, Interfaces and Colloids Principles and Applications*, Wiley-VCH, New York, 2ª edición, 1999, p. 144.
- Rosen, M.J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons, New York, 2ª edición 1989, p. 276-278.
- Taylor, H.E. & Wade, T.L., *Cálculo Diferencial e Integral*, Limusa Wiley, México, 1971, p. 435-437.
- Zappieri, S., Rodríguez, J. & López de Ramos, A.L., Interfacial Tension of Alkane + Water Systems; *J. Chem. Eng. Data*, 2001, **46**, 1086-1088.