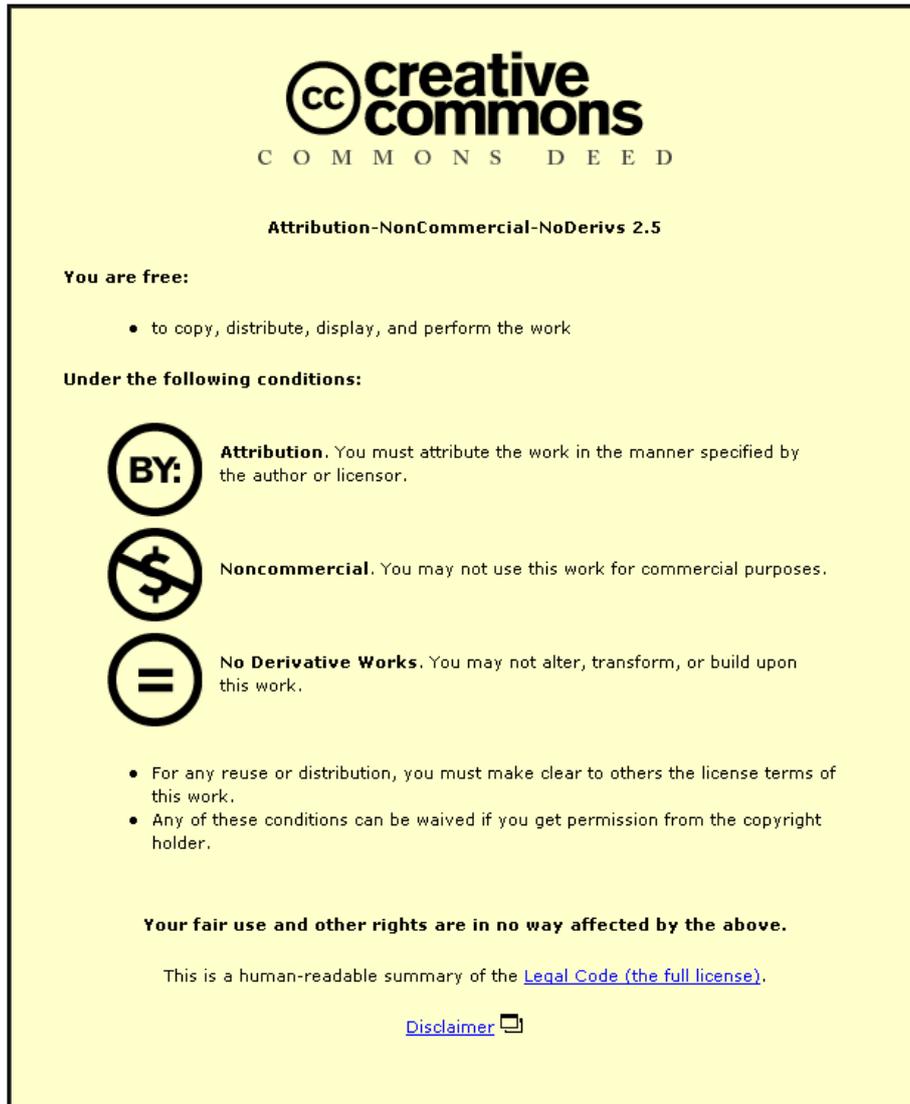


This item was submitted to Loughborough's Institutional Repository (<https://dspace.lboro.ac.uk/>) by the author and is made available under the following Creative Commons Licence conditions.



CC creative commons
COMMONS DEED

Attribution-NonCommercial-NoDerivs 2.5

You are free:

- to copy, distribute, display, and perform the work

Under the following conditions:

BY: **Attribution.** You must attribute the work in the manner specified by the author or licensor.

Noncommercial. You may not use this work for commercial purposes.

No Derivative Works. You may not alter, transform, or build upon this work.

- For any reuse or distribution, you must make clear to others the license terms of this work.
- Any of these conditions can be waived if you get permission from the copyright holder.

Your fair use and other rights are in no way affected by the above.

This is a human-readable summary of the [Legal Code \(the full license\)](#).

[Disclaimer](#) 

For the full text of this licence, please go to:
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.5/>

HUMECTACION: CONCEPTOS Y CUESTIONES BASICAS

[Título en Inglés: WETTING: CONCEPTS AND BASIC FEATURES]

Manuel García Velarde y Victor Mijailovich Starov

Resumen

Cuando se coloca una gota sobre una superficie sólida plana y lisa puede que *no moje* o que se esparza mojando *parcial* o *totalmente* al sólido, cuya caracterización se da mediante el correspondiente valor de un *ángulo de conjunción, en equilibrio termodinámico* (y consecuentemente mecánico). Introduciendo fuerzas *superficiales* se calcula este ángulo en función de la presión (isoterma) de Derjaguin, minimizando la adecuada energía libre de exceso de Gibbs. La clásica ecuación de Young para el ángulo de conjunción es recordada y su validez conceptual delimitada. Se discute también la posible histéresis que da lugar a un ángulo de conjunción de *avance* y otro de *retroceso* aun en el caso de una superficie sólida homogénea, debido a la peculiar forma de la presión (isoterma) de Derjaguin.

Abstract

For a small sessile liquid drop on a plane, smooth solid substrate three possibilities exist: complete wetting, partial wetting and non wetting. They are characterized by their corresponding (thermodynamic and hence mechanical) *equilibrium contact angle*. The latter is given here as a function of Derjaguin's (disjoining or conjoining) pressure (isotherm) using the *surface forces*, and minimizing the appropriate excess Gibbs free energy. Young's classic contact angle equation is recalled and its conceptual validity is assessed. Contact angle (advancing and receding) hysteresis is also discussed pointing out its appearance even for homogeneous solid surfaces.

1. Introducción

Humectación o mojado, esparcimiento o desparramo son formas de hablar, culta o vulgar, al describir lo que ocurre cuando se vierte un líquido sobre un sólido o sobre otro líquido. Científicos ilustres nos han ayudado a entender dichos procesos: *Newton, Laplace, Lord Kelvin, Young, Marangoni, Plateau, Dupré, Gibbs, Maxwell, Adamson, Bikerman, Harkins, Frumkin, Derjaguin, Churaev, Sheludko, Ivanov, de Gennes, ...* aunque aún sigue habiendo extraordinario interés por esa temática. Así, buscando con *Google*, en *internet*, las palabras inglesas “wetting” y “spreading” aparecen con varios millones o decenas de millones de entradas. En “Science Direct” se nos indica que en la última década ha habido numerosísimas publicaciones (Fig. 1). Eso parece asombroso si tenemos en cuenta que nos referimos a procesos de experiencia común en la vida ordinaria, que se estudian en libros de texto de ciencias e ingenierías y que no parece demanden cuestiones profundas aún no resueltas de física o química fundamental, al menos de lo que corrientemente como tal se considera.¹

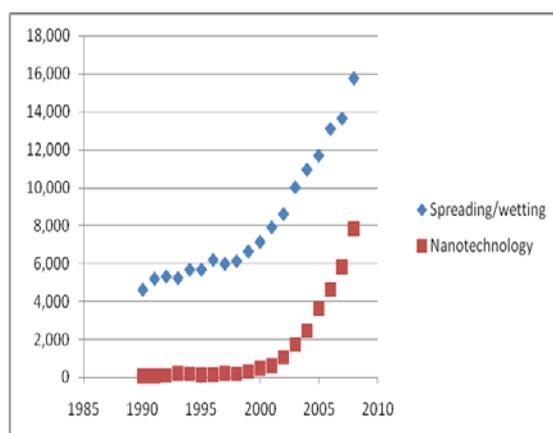
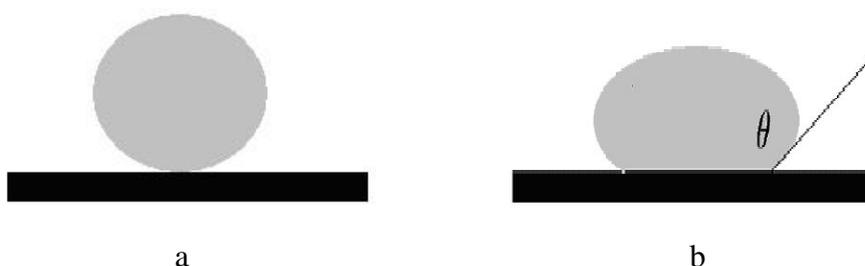


Fig. 1. Ritmo de las publicaciones recientes en un campo supuestamente “acabado” (totalizando más de 155 mil) y en un campo “emergente”, la nanotecnología (con casi 30 mil). Fuente: *Science Direct*.

Consideremos una gota depositada sobre una superficie sólida, plana y lisa. La Fig. 2 da idea de las posibilidades del mojado: *nulo*, *parcial* (incompleto o humectación limitada), y *total* o completo. Se define como *ángulo de conjunción* del líquido con el sólido al ángulo θ de la figura que, por convenio, se toma por el interior de la gota. Entre las Figs. 2.a y 2.b podríamos decir que la diferencia proviene de considerar lo ideal como *perfecto* ($\theta = \pi$) y la realidad como *imperfecta* ($\theta \leq \pi$); en términos prácticos cabe afirmar que, si el ángulo θ supera los noventa grados, el líquido realmente no moja al sólido (se suele decir que una superficie es *higrófoba* –tal como, globalmente, la hoja de loto cubierta de numerosas microfibras– cuando sobre ella las gotas de agua superan el ángulo de conjunción recto, mientras que si el ángulo no llega a recto se habla de *higrófila*; parece ser que las mismas denominaciones, usando *hidro-*, fueron introducidas por *Jean Perrin* en 1905, habiendo *Abraham Marmur* sugerido en 2008 el cambio a *higro-* que aquí seguimos). En el caso de mojado *total*, $\theta \rightarrow 0$ significa que no hay posible equilibrio termodinámico entre una gota y el substrato sólido, a menos que aquélla se esparza totalmente.



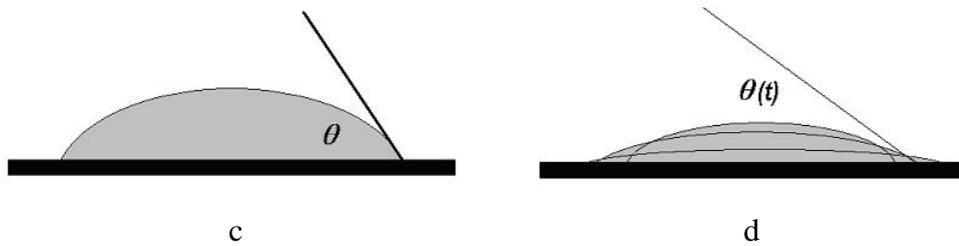


Fig. 2. Esparcimiento y mojado de una gota: 2.a- mojado nulo $\theta \rightarrow \pi$; 2.b- mojado prácticamente nulo; 2.c- mojado parcial; y 2.d- mojado total ($\theta \rightarrow 0$).

Ejemplos típicos de líquidos que no mojan a sólidos son mercurio sobre vidrio limpio y aceites (líquidos *apolares*) sobre superficies recubiertas de teflon[®]. Claramente la humectación no es sólo cuestión del sólido, pues una gota de agua (y por extensión de cualquier disolución acuosa que es un líquido *polar*) moja al mismo vidrio limpio (el vidrio limpio es higrofilo debido a su superficie de sílice, sus numerosos oxígenos que forman fácilmente enlaces de hidrógeno con la superficie del agua), pero con el teflon[®], al que se supone no moja (Fig. 2.a), en la realidad forma un ángulo, θ , entre 120° y 140° (Fig. 2.b); conviene señalar que una superficie recubierta de teflon[®] no es perfectamente lisa. Tampoco depende sólo del líquido, pues el aceite suele mojar al vidrio. Los aceites son particularmente complejos, ya que suelen tener impurezas, oxígenos y enlaces de hidrógeno que atrapan agua, por lo que van de no mojar a mojar, al menos parcialmente, a casi cualquier substrato sólido. Así pues, el mojado y desparramo parecen depender tanto del líquido como del sólido involucrados (lo mismo diríamos de otro líquido). Apuntemos además que casi todos los líquidos orgánicos (química con C) se esparcen bien sobre el agua llegando a formar películas mono-moleculares mientras que el agua sólo se esparce bien sobre muy pocos líquidos orgánicos.² Y de la atmósfera ambiente ¿qué?

2. Una cuestión de principio

Al referirnos a la Fig. 2, teníamos en mente lo que debe ocurrir a una temperatura dada (y presión atmosférica ordinaria) cuando el sistema ha alcanzado el equilibrio tanto *mecánico* como *termodinámico* (éste implica aquél, pero aquél no implica éste). Así en los libros de texto se suele empezar diciendo: “Consideremos una gota en equilibrio sobre un substrato sólido...”. Examinemos lo que quiere decir tal aserto. Consideremos el caso de la Fig. 2.c correspondiente al mojado *parcial* de una gota líquida. Empecemos por considerar la gota aislada en el aire antes de depositarla

sobre el sólido, tal como en la Fig. 2.a, olvidándonos del soporte. Nótese que consideramos gotas suficientemente pequeñas como para poder despreciar los efectos de la gravedad.³

Si p_ℓ y p_a designan las presiones dentro de la gota y en el aire en su derredor, para una gota de radio \mathfrak{R} , *Laplace* nos enseñó que⁴

$$p_\ell - p_a = \frac{2\gamma}{\mathfrak{R}} \quad (\text{Laplace}), \quad (1)$$

donde γ permite dar cuenta del salto de presión (mayor en el interior de la gota con la curvatura cóncava hacia dentro) al pasar la superficie de la misma (nótese que lo contrario ocurre con un líquido que moja un poro o un capilar debido al cambio en la concavidad antes mencionado; eso permite que un capilar pueda ser usado como prototipo o “modelo” de un poro); γ se denomina tensión *interfacial* o *superficial* (líquido-aire). Dicha magnitud depende de la temperatura, T, y podemos considerar que ésta sea la ordinaria en el laboratorio. Como ilustración sépase que $p_\ell \approx 10^2$ N/m² para una gota milimétrica y $\gamma \approx 10^2$ mN/m (aunque realmente no llega a cien). Definamos, por conveniencia posterior, $P_e = p_\ell - p_a$ cuyo valor es negativo para una gota.

Si la gota está en equilibrio *termodinámico*, entonces tiene que haber (por definición) equilibrio entre los *potenciales químicos* de las moléculas del líquido y de su vapor en el aire alrededor. Si un líquido se halla en equilibrio con su vapor, se dice que ambos están saturados (a la presión, o tensión, de vapor saturado correspondiente a la temperatura dada). *Lord Kelvin* (*W. Thomson*) llamó la atención sobre el hecho de que si la superficie de un líquido es cóncava hacia dentro aumenta la presión de vapor, sucediendo lo contrario si es convexa y nos enseñó cómo calcular aproximadamente la relación de Laplace (1),

$$\frac{2\gamma}{\mathfrak{R}} = \frac{RT}{v_m} \ln \frac{p_v}{p_{sv}}, \quad \text{o bien} \quad p_v/p_{sv} = \exp\left(\frac{2\gamma v_m}{\mathfrak{R}RT}\right) > 1 \quad (\text{Kelvin}), \quad (2)$$

donde p_v es la presión de vapor correspondiente al equilibrio de la antecitada gota de radio \mathfrak{R} ; $p_{sv}(T)$ es la presión de vapor saturado, o saturante, correspondiente al límite $\mathfrak{R} \rightarrow \infty$, que da la máxima cantidad de vapor del líquido para una temperatura dada y que sólo depende de la temperatura (el logaritmo de p_{sv} es directamente proporcional al inverso de la temperatura absoluta en Kelvin); v_m es el volumen *molar* del líquido; y $R = 8.3$ J/mol K es la constante universal de los gases.⁵ Claramente, una gota líquida sólo

puede estar en equilibrio con vapor *sobresaturado*. A veces la (2) se denomina ecuación de Gibbs-Thomson (por *W. Thomson*; *J. Thomson*, hermano de *Lord Kelvin*, también contribuyó a la ciencia interfacial, en particular a las consecuencias de gradientes de tensión). Insistamos en ello, una gota en atmósfera *saturada* tiende a evaporar líquido, pues debido a la curvatura su presión de vapor es mayor que la del vapor exterior. Se ve, además, que cuanto más pequeña sea la gota tanto mayor ha de ser la sobresaturación para permitir que se forme y no se evapore.⁶ Por eso, si estamos en equilibrio termodinámico, al depositarla sobre una superficie sólida, ésta ya debe estar mojada con una fina película adsorbida del *sobresaturado* vapor ambiente, aparte que pueda fluir algo de la gota.⁷ De otro modo no puede haber equilibrio termodinámico trifásico. Pero a su vez vemos que, dado un nivel de sobresaturación, una gota líquida sólo puede estar en equilibrio para un único valor de su radio \mathcal{R} . Si la condición es de *subsaturación* el líquido de la gota también empezará a evaporarse (nótese que la *evaporación* depende del estado del líquido, mientras que el proceso inverso de *condensación* depende del estado del vapor). Dejemos de lado la evaporación.⁸

¿Cómo se desparrama una gota sobre un sólido plano y liso al que moja? Aparentemente la cuestión es obvia, al menos desde la simple observación: el líquido se va desplazando hasta que moja totalmente (Fig. 2.d, $\theta \rightarrow 0$) o la gota adquiere una forma final con un ángulo de conjunción, θ , que sería el de equilibrio, θ_e (Fig. 2.c). O sea que la línea común de conjunción de las tres fases líquido-sólido-vapor, línea trifásica o línea de humectación, en principio, se ha de mover continuamente (Fig. 3).⁹ Pero los líquidos tienen viscosidad y *d'Alembert* nos alertó (y *Stokes* estableció) que tal fricción demanda que cuando un líquido fluye pegado a un sólido su velocidad debe ser idéntica a la velocidad del sólido y si tal está en reposo el líquido en su contacto también lo estará. O sea, que no puede fluir sobre el sólido. Pero eso es contrario a la observación antes mencionada. Por tanto, algo no funciona con la tradicional descripción macroscópica hidrodinámica de un líquido viscoso en movimiento, puesto que la velocidad tiende a cero a lo largo de la superficie sólida, mientras que el límite no es nulo a lo largo de la interfaz líquido-vapor/aire en movimiento, por lo que la velocidad no es una función unívoca. Por otro lado, matemáticamente el problema aparece claro cuando se calculan los campos de velocidades y de presiones en torno a la esquina que hace la línea trifásica. Resulta que tanto el gradiente de velocidad tangencial (la tensión de cizalla tangencial) como la presión varían como $1/r$, para r

tendiendo a cero, si se usan coordenadas polares en torno a dicha línea, considerando la aproximación bidimensional en una región próxima a la línea trifásica. Por lo que, integrando sobre una pequeña superficie, la fuerza *tangencial* del líquido sobre el sólido al igual que la disipación viscosa de la corriente van logarítmicamente a infinito. Ello conlleva como se ha señalado jocosamente que “ni siquiera Hércules podría hundir un sólido (como por ej. su espada) en un líquido si la descripción hidrodinámica tradicional fuese correcta o mejor dicho completa, por lo que no lo es”¹⁰. O falla la descripción macroscópica por la falta de homogeneidad en una región muy próxima a la línea trifásica o, si aquélla se admitiese como válida, cabe imaginar que es incompleta. A primera vista cabe decir que la descripción puramente macroscópica hidrodinámica tradicional no puede ser válida en regiones próximas a los cien nanómetros, ya que no permite describir el movimiento de la línea trifásica de humectación. El infinito mencionado es una “singularidad” (divergencia a infinito) que para solventarla llevó a autores a sugerir que el líquido en tal región no actúa como fluido Newtoniano, sino exhibiendo propiedades como fluidez de *Bingham* con umbral finito inicial en la tensión de cizalla, etc. Otros autores han postulado que en tal línea, aun a pesar de la advertencia de *d’Alembert* -excluido el caso de mojado nulo- la velocidad no debería ser nula sino proporcional al gradiente $v_s = \beta \left. \frac{dv}{dz} \right|_{z=0}$, donde β indica la escala de deslizamiento (en inglés, *slip length*), y z es la coordenada normal a la pared sólida ($z = 0$ indica la pared o superficie de contacto o separación, según se mire, entre líquido y sólido). Tal solución no es aceptable y, como en otros problemas físicos análogos, oculta una cuestión delicada de escalas múltiples y soluciones no *empalmables* trivialmente en el problema del paso de la descripción microscópica-molecular (estadística) a la macroscópica. Lo que sí parece aceptado es que esa escala de deslizamiento está en torno a los cien nanómetros y no cabe entender el real movimiento experimental de la línea de humectación con la tradicional hidrodinámica macroscópica. Llegados aquí, conviene mencionar y detallar otra señal de alerta, ésta dada por *Derjaguin y Landau* (y luego por *Verwey y Overbeek*) y que en la literatura se recoge como teoría DLVO de fuerzas “superficiales” de la que hablaremos más adelante.^{11,12}

3. Películas líquidas delgadas: la región nanomolecular (10² nm)

Consideremos una gota depositada sobre una superficie sólida y supongamos que pudiera realizarse un desplazamiento de la línea trifásica como se ilustra en la Fig. 3. Como hemos dicho que, debido a la viscosidad, eso no puede ser según la teoría

macroscópica hidrodinámica tradicional, entonces cabe imaginar que para entender la posible fluidez antes de ir a la línea trifásica, deberíamos pasar, como ilustra la Fig. 4, por una región de transición, o región de empalme entre la gota macroscópica y una película delgada nanomolecular. Ya hemos subrayado que esa película ha de existir si la situación es de equilibrio termodinámico y el vapor está *sobresaturado*. Tenemos, en principio, dos posibilidades como la Fig. 5 pone de manifiesto: a izquierda esa mencionada región de transición y a derecha un empalme brusco en el que, sugirió *Gibbs*, deberíamos introducir la *tensión lineal* por analogía con la *tensión superficial* usada por *Laplace*. En efecto, decía *Gibbs* hacia 1875-77: “We may here remark that a nearer approximation in the theory of equilibrium and stability might be attained by taking special account, in our general equations, of the lines in which surfaces of discontinuity meet. These lines might be treated in a manner entirely analogous to that in which we have treated surfaces of discontinuity. We might recognize linear densities of energy, of entropy, and of the several substances which occur about the line, also a certain linear tension. With respect to these quantities and the temperature and potentials, relations would hold analogous to those which have been demonstrated for surfaces of discontinuity”.¹³

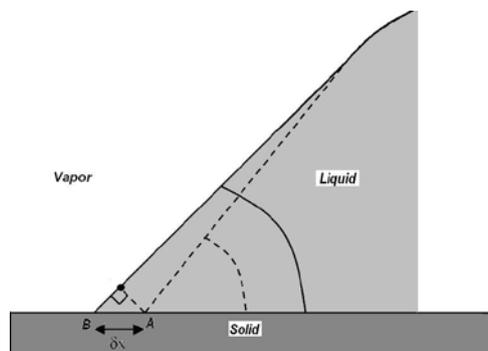


Fig. 3. Línea trifásica de humectación: desplazamiento imaginario $A \rightarrow B$.

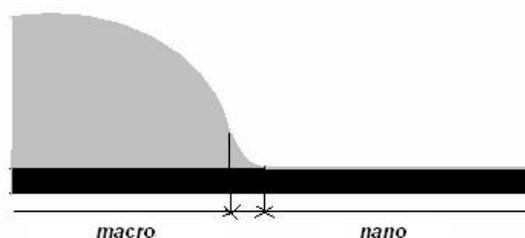


Fig. 4. De la gota *macroscópica* a la película líquida adsorbida, *nanométrica*, empalmada mediante una *región de transición* donde las fuerzas superficiales, o sea la teoría DLVO, han de añadirse a la tradicional hidrodinámica macroscópica. Suficientemente lejos de la gota el problema es *microscópico* regulado por la difusión y otros procesos moleculares.



Fig. 5. Derjaguin (DLVO), región de transición a la izquierda, frente a Gibbs, a la derecha. Este sugirió la existencia de tensión *lineal*.

Dejando de lado la idea de *tensión lineal*, concentrémonos en la zona de transición ya mencionada. La Fig. 6 la pone en evidencia, exagerando el papel de las capas límites [2] líquido-aire y líquido-sólido, frente al volumen macroscópico líquido [1], la genuina región de transición líquido-sólido [3]. Más aún, replanteemos el problema como indica la Fig. 7, donde la región de transición es la película delgada [3] que separa las capas [1] y [2], líquidas, superficies sólidas o combinación híbrida de una y otra; lo importante es que la película [3] tiene dos caras superficiales separadas una distancia h , espesor del líquido.



Fig. 6. Figura exagerada mostrando la gota macroscópica [1], sus capas límites [2] y la región de transición DLVO [3].

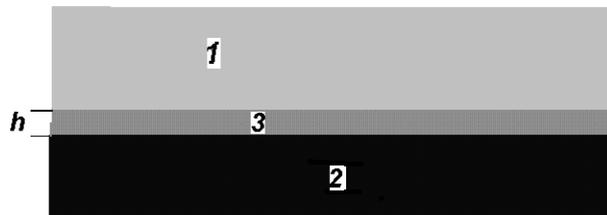


Fig. 7. Región de transición [3] como película fluida encerrada por otras dos fases, o simplemente dos superficies enfrentadas, [1] y [2].

4. Fuerzas superficiales

Como ya mencionado, *Derjaguin y Landau* (en la antigua Unión Soviética), en los años treinta-cuarenta del siglo XX y algo más tarde y, de manera independiente

(recuérdese que hubo la segunda guerra mundial), *Verwey* y *Overbeek* (en Holanda) nos alertaron del papel que fuerzas moleculares y dinámica cuántica deberían jugar a nivel *macroscópico* entre volúmenes, o simplemente sus dos superficies enfrentadas, al tratar de estudiar regiones *nanométricas* (nm)^{10, 11}. Por ejemplo, a esa distancia las moléculas tienden a repelerse debido al solapamiento de sus capas electrónicas externas (eso lo analizaron detalladamente *Born* y *Morse*, entre otros). Algo similar, más global, debe ocurrir cuando se enfrentan entre sí dos superficies sólidas o simplemente dos superficies libres de una película líquida de espesor nanométrico suspendida en el aire. Hay modelos moleculares, como el potencial exponencial repulsivo de Morse (1929) o la potencia $1/r^{12}$ de la repulsión (prácticamente una *esfera dura*) del potencial de Lennard-Jones, que dan cuenta de lo que suele calificarse como repulsión de Born en el entorno de unos pocos nanómetros. Conforme la distancia de separación entre moléculas o superficies se hace mayor, digamos una o varias decenas de nanómetros, la repulsión de Born cede a la atracción que fue estudiada por *Lord Rayleigh*, *Van der Waals* y, sobre todo, *London* y posteriormente *Evgueny M. Lifshitz* (hermano del antecitado *Ilya*), *Dzyaloshinskii*, *Pitaevskii*, *Casimir*, etc. La idea esencial de esa teoría es considerar el papel electromagnético (dieléctrico, por ej.) del medio; una posibilidad fue analizar la interacción *dipolar* en el líquido (o medio confinado) tanto entre dipolos existentes como inducidos, pues las moléculas no son puntuales. *Parsegian* ha ofrecido un excelente manual sobre el tema¹⁴. Si el potencial intermolecular es atractivo, como por ejemplo la potencia $1/r^n$ ($1/r^6$ del potencial de Lennard-Jones), entonces se demuestra que la energía efectiva de interacción entre dos superficies planas separadas por una distancia h es $G(h) \sim 1/h^{n-4}$. Macroscópicamente ello permite definir una presión $\Pi(h) = -[\partial G(h)/\partial h]_T$ a temperatura dada. Derjaguin propuso denominarla presión de ruptura (en inglés, *disjoining pressure*) aunque, según circunstancias, cabe que sea de acercamiento (en inglés, *conjoining pressure*). En el primer caso esa presión -actuando repulsivamente y además decayendo con h creciente- tiende a alejar dos superficies, incrementando el espesor del medio confinado, por ejemplo, aumentando masivamente el espesor de la película líquida (el límite está en $p = p_{sv}$), mientras que en el segundo -actuando atractivamente- tiende a acercarlas, haciendo desaparecer o rompiendo el medio confinado.

En efecto, Π captura macroscópicamente el efecto *colectivo* de las interacciones moleculares integradas, sobre todo el volumen en consideración (pongamos máximo

10^2 nm para la separación h). Cuando las superficies son idénticas, se demuestra que hay atracción, mientras que superficies disimilares tienden a repelerse (aparte los casos de superficies polares o con cargas electrostáticas). Si entre dos superficies hay un medio distinto del vacío ($\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m), por ejemplo un líquido, y esto nos lleva a la película líquida delgada [3] de la Fig. 7, entonces la presión depende también de las propiedades del medio. Nótese que una simple monocapa de agua, que siempre existe sobre cualquier superficie en condiciones atmosféricas normales, afecta drásticamente, por ejemplo, a la atracción entre dos superficies. Para medios *apolares*, como un aceite, la presión debida a London y Van der Waals con $n = 6$, vale

$$\Pi_{L-VdW}(h) = A/6\pi h^3, \quad (3)$$

donde A es un parámetro (constante de Hamaker) con dimensiones de energía, cuyo valor (dependiente, generalmente, aunque poco de la temperatura) puede ser positivo o negativo. Entre sólido-líquido y líquido-vapor/gas el potencial electrostático puede variar tanto en valor como en signo y de ahí que A pueda ser positiva o negativa. La atracción entre líquido y sólido implica un valor positivo de A . Experimentos han puesto de manifiesto la validez de dicha relación cuando $h \leq 30$ nm. *Israelashvili*¹⁵ ha proporcionado una magnífica monografía sobre el asunto. En un líquido *polar*, como agua pura (pH = 7), la constante de Hamaker puede disminuir un orden de magnitud si la separación pasa de 1 nm a 10^2 nm. Los valores de A son menores cuando hay un líquido entre las superficies frente a su valor con vacío o con aire. Es interesante notar que los valores de A (10^{-20} J) son del orden de la energía del ruido térmico $k_B T$ para, digamos, $T = 300$ K.

Nótese que la *atracción* L-VdW favorece la expulsión del líquido [3] en la Fig. 7. Parece ser que la *salamanquesa* usa la *atracción* L-VdW para desplazarse sobre paredes verticales o boca arriba bajo techos debido a la peculiar complejidad de la planta de sus patas¹⁶. En el caso opuesto está el *Helio líquido*, que moja extraordinariamente llegando a desparramarse y trepar a lo largo de las paredes fuera de un vaso (aun en presencia de gravedad) debido a que la Π_{L-VdW} es *repulsiva* en vez de *atractiva* por el valor que toma la constante de Hamaker (su constante dieléctrica o permitividad eléctrica relativa, $\epsilon \approx 1.05$, es inferior a la de cualquier otro medio, salvo la de su vapor; el agua es el caso opuesto de muy alta $\epsilon \approx 10^2$). Pero conviene recordar que si una superficie se hace *higrófoba*, aunque la Π sea repulsiva, tiende a expulsar un líquido que, de otro modo, podría mojarla. Notemos que los calificativos *agonista* y

antagonista se han usado para caracterizar, respectivamente, las fuerzas (repulsivas y atractivas, respectivamente) que tienden a incrementar ($h \rightarrow \infty$) y adelgazar ($h \rightarrow 0$) una película líquida.

Además de la interacción de *London-Van der Waals* (o de *Thomas-Fermi*), también denominada *molecular o de dispersión*, parece razonable que con una disolución acuosa entre dos superficies sólidas, la forma y orientación molecular juegue un papel relevante en la posible atracción o repulsión entre las paredes sólidas, pues expuestas a un tal líquido (o en general a un líquido cuya constante dieléctrica sea alta) tienden a adquirir carga negativa, debido a la disociación de los grupos iónicos superficiales o a la adsorción de iones de la disolución. Por ejemplo, NaCl disocia con formación de Na^+ (catión) y Cl^- (anión). El catión es fácilmente atraído por una superficie sólida negativamente cargada, mientras que el anión es repelido (interacción Coulómbica). Cationes y aniones siempre están presentes incluso en agua pura gracias a la disociación espontánea $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$, aunque haya electro-neutralidad global. Esa disociación hace que el agua pura sea conductora de la electricidad. Cabe considerar al agua pura como una disolución diluida en la que los iones forman el soluto. Esos iones “libres” pueden moverse convectiva o difusivamente si hay un gradiente de concentración. Casi todas las superficies sólidas muestran grupos R-OH frente a líquidos con la parte R ligada al sólido. La parte OH suele disociarse dando R-O^- que se pegan al sólido con el expelido H^+ en el líquido (eso es lo que da el $\text{pH} = -\log c_{\text{H}^+}$ siendo c_{H^+} en mol/l su concentración iónica).¹⁷ Las Figs. 8.a y 8.b ilustran lo que acabamos de describir. En un caso las dobles capas, R_d , están alejadas entre sí y en el otro se solapan. En el caso más sencillo, para un líquido *polar*, la interacción EDL decae con la distancia como

$$\Pi_{EDL}(h) = Ce^{-\kappa h} (\kappa h \approx 1), \quad (4)$$

donde C es un parámetro característico del sistema y κ^{-1} es la longitud de *apantallamiento* de Debye. Para una concentración, c , en un electrolito, expresada en mol/l, $\kappa^{-1} \sim 10^{-8} c^{-1/2}$ que, para fijar las ideas, si $c = 10^{-4}$ mol/l da $\kappa^{-1} \sim 10^{-6}$ cm, mientras que para $c = 10^{-2}$ es $\kappa^{-1} \sim 10^{-7}$ cm. La repulsión EDL favorece que no se evacue el líquido [3] de la Fig. 7 o el electrolito de la Fig. 8.a. Una película líquida entre su vapor y una superficie sólida ionizable, como una de vidrio, tiende a engordar debido a esa repulsión EDL. Más aún, si el vapor está (sobre)saturado tenderá a crecer

ilimitadamente. Si, en presencia de gravedad, ese vapor está subsaturado habrá un espesor líquido, h , de equilibrio correspondiente al balance entre $\Pi_{EDL}(\sim 1/h^2)$ y su peso.

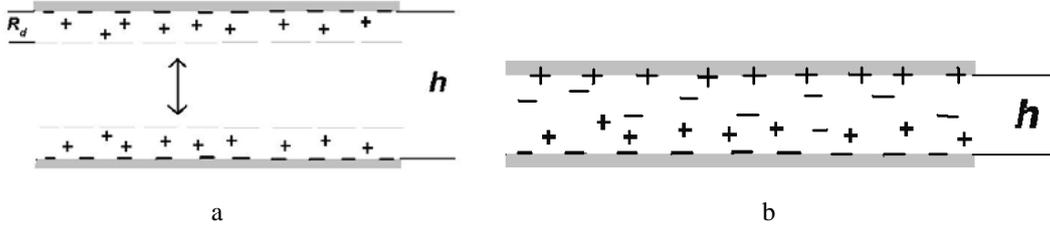


Fig. 8. Capas eléctricas dobles con una película líquida (EDL) entre dos superficies sólidas similares (repulsión, indicada por la flecha de doble punta) o diferentes (atracción).

Si Π_{L-vdW} es atractiva y Π_{EDL} es repulsiva, el balance entre ambas hace que la segunda tienda a dominar en las separaciones pequeñas, puesto que decae con el aumento de la separación, h , más rápido que la Π_{L-vdW} . Por lo dicho anteriormente, una película líquida tiende a ser inestable (yendo a mojado nulo) si siendo atractiva la componente Π_{L-vdW} domina. Originalmente la teoría DLVO¹⁸ se refiere a la combinación $\Pi_{L-vdW} + \Pi_{EDL}$, pero aquí, como otros autores, consideraremos como teoría DLVO la generalización incluyendo otras fuerzas como, por ejemplo, la llamada *estructural* o de *higratación*, también denominada *entrópica*. En efecto, como antes mencionamos, la forma de las moléculas del líquido deberá jugar algún papel entre dos superficies separadas por una distancia, h , más bien pequeña. La Fig. 9 ilustra lo que queremos decir. Vemos la caricatura de una molécula de agua (Fig. 9.a de unos 2.5Å) y cómo orientándose se apilan muchas de ellas junto a la superficie sólida (Fig. 9.b). Tal apilamiento tiende a actuar como fuerza *repulsiva* entre dos superficies a distancia h , dando una contribución a la presión de Derjaguin

$$\Pi_H(h) = Ke^{-h/\lambda}, \quad (5)$$

donde λ es la escala característica (nanométrica) del decaimiento de la correspondiente acción (unos cuantos nanómetros), siendo $K \sim 10^7 \text{ N/m}^2$ (10-50 mJ/m²). Con películas “gruesas” de agua (10² nm o algo más) sobre superficies limpias de cuarzo, Π_H suele ser grande comparada con las anteriores Π_{L-vdW} y Π_{EDL} y varía como $\Pi_H(h) \sim 1/h$. Se ha observado en algunos casos que $\Pi_H(h)$ puede exhibir comportamiento oscilatorio al aumentar el valor de h . Notable es que entre dos superficies *higrófilas* separadas

$h \gg 1/\lambda$ no hay apenas interacción, mientras que si $h \leq 1/\lambda$ las capas “ordenadas” se solapan destruyendo el apilamiento ordenado de las moléculas de agua. Aprovechemos para mencionar que una superficie sólida no es *higrófoba* simplemente porque repele a las moléculas de agua, ya que éstas se adsorben en cualquier superficie debido a la atracción L-VdW. La *higrófobia* es un efecto “colectivo” del conjunto de muchas moléculas de agua juntas. Lo que ocurre entonces es que la atracción mutua de las moléculas de agua entre sí sobrepasa a la atracción que a cada una hace la pared sólida¹⁹.

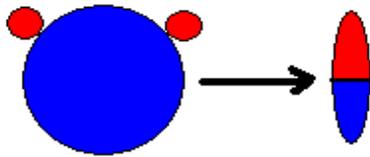


Fig. 9.a. Molécula de agua.

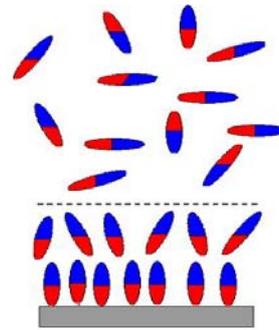


Fig. 9.b. Apilamiento de moléculas de agua junto a una pared sólida, mostrando la capa de hidratación.

Si combinamos Π_{L-VdW} con Π_{EDL} y, por extensión, con Π_H , la Fig. 10 da una idea cualitativa del comportamiento global de la presión de Derjaguin donde las curvas 1, 2 y 3 corresponden a las *isotermas* de mojado *total*, *parcial* y *nulo* (no mojado), como vamos a analizar a continuación.²⁰

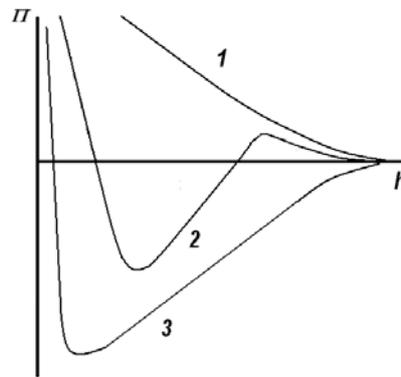


Fig. 10. Isotermas de Derjaguin: 1, mojado total (repulsivo); 2, mojado parcial (combina repulsión de Born, atracción de L-VdW y repulsión EDL u otra); y 3, mojado nulo (aparte la inicial repulsión de Born el comportamiento es puramente atractivo según aumenta la separación). Se habla de transiciones en el mojado al estudiar los cambios de isoterma, cuando

varía la temperatura yendo, por ejemplo, de mojado parcial a total. También cabe inducir las actuando con campo eléctrico, luz o pH.

La Fig. 11 muestra dos formas de medir la presión de Derjaguin. En la 11.a se puede medir P tratando de evitar que se junten las placas verticales, a la vez que variamos controladamente P_0 (como si fuera un pistón); y en la 11.b controlando el espesor en función de la altura H , con lo que la medida se reduce a conocer ese salto hidrostático con un manómetro. De ambos procedimientos sale Π directamente.²¹

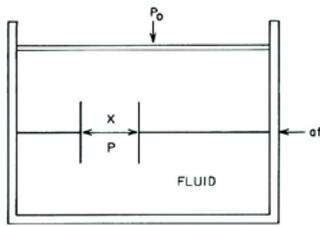


Fig. 11.a. Presión de Derjaguin: $\Pi = P - P_0$. Si todo el líquido es parafina fundida, las plaquitas verticales podrían (mentalmente) corresponder a las superficies de dos gotas de mercurio (sus planos tangentes) separadas por una fina película líquida de parafina fundida. Es la P , o mejor la Π , repulsiva la que hace que no se junten.^{10, 20}

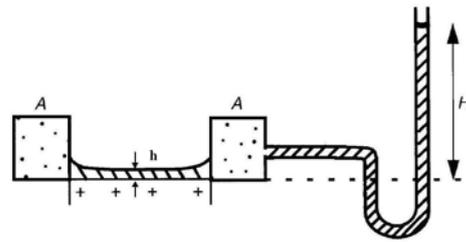


Fig. 11.b. Presión de Derjaguin. Aparato usado por Derjaguin, Churaev y Sheludko para obtener con un manómetro $\Pi(h) = -\rho g H$ midiendo h y H (que puede ser negativa). A es un contenedor poroso.

5. Perfil de la gota y ángulo de conjunción en equilibrio termodinámico

¿Cómo obtener el perfil -completo- de la gota cuando, tras mojar *parcialmente*, llegue al equilibrio termodinámico sobre una superficie sólida, plana y lisa? Para simplificar, supongamos que la gota es *cilíndrica*, lo que elimina una variable espacial. Sea $h(x)$ su perfil a lo largo de la coordenada x sobre la superficie sólida. Entonces la energía libre *en exceso* del sistema (por el añadido de la superficie) es

$$G = \gamma S_e + P_e V_e + G_D - G_{ref}, \quad (6)$$

donde S_e , V_e y G_D son los correspondientes *excesos* de área interfacial líquido-vapor, volumen y energía relacionada con las *fuerzas superficiales* (DLVO), $P_e = p_\ell - p_a$ que, recordemos, es negativa para una gota, siendo G_{ref} la energía correspondiente al estado de referencia que es el de la superficie sólida cubierta de la fina película de líquido (vapor adsorbido). Explicitando $h(r)$, la (6) deviene

$$G = \int \left\{ \gamma \left(\sqrt{1+h'^2} - 1 \right) + P_e (h - h_e) + \int_h^\infty \Pi(h) dh - \int_{h_e}^\infty \Pi(h) dh \right\} dx, \quad (7)$$

donde la integración va sobre todo el espacio ocupado por el sistema. Para poder alcanzar el equilibrio termodinámico se precisa que G sea un mínimo en el espacio *funcional* de todos los posibles perfiles $h(x)$.²² Ello demanda: (i) $\delta G = 0$; (ii) $\delta^2 G > 0$; (iii) el “borde” de la gota habrá de moverse empalmando suavemente con la fina película líquida adsorbida sobre la superficie sólida, de modo que en $h = h_e$ haya continuidad entre ambos líquidos. Esta condición se denomina de *transversalidad*: $h'(h = h_e) = 0$, $h' \rightarrow 0$ para $x \rightarrow \infty$; (iv) $\delta^2 G$ ha de ser mínimo (problema variacional *secundario*) para determinar unívocamente una entre las infinitas funciones-soluciones que permiten las tres condiciones anteriores.

De $\delta G = 0$ resulta

$$\frac{\gamma h''}{[1+(h')^2]^{3/2}} + \Pi(h) = P_e \quad (\text{Laplace-Derjaguin}), \quad (8)$$

que, si $\Pi = 0$, por un lado, proporciona la relación de Laplace (1) en equilibrio termodinámico, $\mathfrak{R}_e = -\gamma/P_e$ (salvo un factor 2 debido a la restricción cilíndrica y no esférica) y, por otro lado, provee aquélla aumentada con la presión de Derjaguin, o sea la relación de Laplace-Derjaguin. Así el perfil de la gota se predice con una parte “esférica” (circular cilíndrica), controlada por la *sobre*-presión de Laplace (de radio \mathfrak{R}), una fina película líquida nanométrica adsorbida sobre la superficie sólida (de espesor h_e), controlada por la *sobre*-presión de Derjaguin, y una región de transición entre ambas controlada por la relación de Laplace-Derjaguin, como ilustran las Figs. 5 y 12. La minimización de energía libre permite también calcular el ángulo de conjunción en equilibrio *termodinámico*, θ_e , pues $h'(h_e) \approx -\tan \theta_e$ (Fig. 12). Como $h = h_e$ ($h_e \ll H$) la integración de la relación de Laplace-Derjaguin (8) permite obtener (Fig. 13, curva 2):

$$\cos \theta_e \approx 1 + \frac{1}{\gamma h_e} \int \Pi(h) dh \approx 1 - \frac{(S_- - S_+)}{\gamma}. \quad (9)$$

Por lo que, para que haya mojado *parcial*, la integral en (9) debe dar valor negativo, lo que implica que $S_- > S_+$. Nótese que $\Pi(h_e) = P_e$ (presión capilar exterior) tiene dos soluciones de equilibrio, pero sólo la que corresponde a $\frac{d\Pi(h_e)}{dh} < 0$ es estable. Además

la integral en (10) corresponde al trabajo (reversible) -a temperatura constante- para reducir una capa líquida de espesor “infinito” hasta llegar al espesor h_e . Así esa integral, $G(h_e)$, es el valor mínimo de la energía libre, como predijeron *Frumkin* (1938) y *Derjaguin* (1940); valor mínimo que decide el valor del ángulo de conjunción en *equilibrio termodinámico* (cuanto más profundo el mínimo, mayor dicho ángulo θ_e), algo que ha pasado desapercibido para la mayoría de científicos e ingenieros de los fenómenos interfaciales salvo de quienes se ocupan de coloides. Resulta que θ_e no queda completamente determinado sólo por la isoterma de Derjaguin, $\Pi(h)$, sino que también depende del *volumen* de la gota.

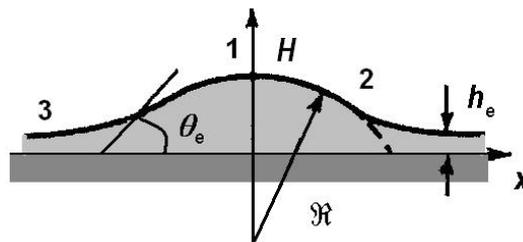


Fig. 12. Forma exagerada de la geometría de una gota que moja *parcialmente* ($\theta_e \neq 0$), donde H es la altura en la cima de la parte circular, cuyo radio en equilibrio es R_e , por lo que entonces $R_e \sin \theta_e$ es el radio de la base de la “gota” sobre la superficie sólida (compárese con Figs. 2.b o 2.c).

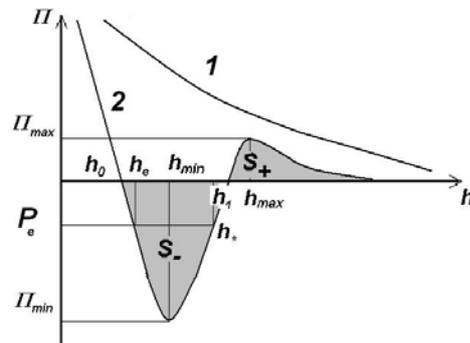


Fig. 13. Isotermas de Derjaguin: 1, mojado total; y 2, mojado parcial o humectación incompleta. Los espesores h_e y h_* son los valores correspondientes al equilibrio para un valor P_e dado; el primero es estable, $\partial \Pi(h_e)/\partial h < 0$, mientras que el segundo es inestable, $\partial \Pi(h_*)/\partial h > 0$. Por eso, aunque h_0 y h_1 corresponden a valores nulos de $\Pi(h)$, no tienen relevancia física. Los valores h_{\min} y h_{\max} indican simplemente mínimo y máximo a lo largo de la isoterma.

Nótese que si nos limitásemos a la componente $\Pi_{L-VdW} = A/h^3$, con A positiva (Fig. 13, curva 1), entonces la ecuación (9) daría $\cos \theta_e \approx 1 + \frac{A}{2\gamma h_e^2} > 1$, que sólo permite el mojado *total*, $\theta_e = 0$, pues no existe equilibrio de una gota con el sólido a menos que se esparza totalmente. Si, en cambio, A fuese negativa (mojado *nulo*), aunque existe solución de equilibrio, éste es inestable -por tanto inobservable experimentalmente- ya que $d\Pi(h_e)/dh > 0$. Queda, pues, claro que sólo incorporando otra o más de las componentes como Π_{EDL} , etc. podríamos dar cuenta del mojado *parcial*. Eso, inexplicablemente, ha sido olvidado por numerosos autores.

6. Relación de Young y regla del triángulo de Neumann

La relación (9) puede ser comparada con una relación sugerida por *Young*²³ en 1805, reobtenida por *Laplace* (1806), *Gauss* (1830) y *Dupré* (1869), entre otros, y (ciegamente) copiada en innumerables libros de texto. Teniendo a la vista la Fig. 2.c con los detalles de la Fig. 14 (nótese bien la diferencia con la Fig. 12, en la que θ_e denota ángulo en equilibrio *termodinámico*, mientras que en la Fig. 14, θ es ángulo en equilibrio *mecánico*, aunque no haya equilibrio termodinámico) nos referimos a

$$\cos \theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})/\gamma_{LV} \quad \text{o bien} \quad \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \cos \theta = 0, \quad (10)$$

donde γ_{SV} , γ_{SL} y γ_{LV} denotan, respectivamente, las tensiones interfaciales sólido(seco)-vapor, sólido(seco)-líquido y líquido-vapor, consideradas como “fuerzas” mecánicas. Si, formalmente, siguiendo a Gibbs, se añadiese la tensión lineal τ , entonces la (10) devendría, con un nuevo ángulo de conjunción θ_0 , $\cos \theta_0 = \cos \theta - \tau/\gamma_{LV}L$, siendo L el radio de la base de la gota. Tanto γ_{SL} como γ_{SV} son “imposibles” de medir, sobre todo γ_{SL} . Quizá quepa medir $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ usando, adecuadamente, la propia (10). Por otro lado, aun cuando pudiesen medirse, sus valores dependerían del tratamiento dado al sólido, o sea de su historia o “memoria” mecánica.

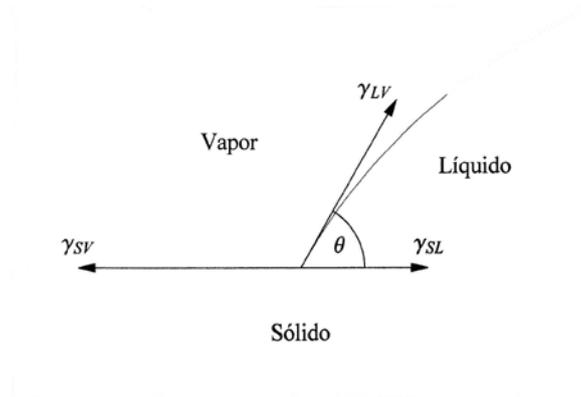


Fig. 14. Ángulo de conjunción y tensiones interfaciales consideradas como “fuerzas” mecánicas aplicadas en la línea trifásica de humectación.

Diversos autores, sobre todo desde *Harkins* y colaboradores, aunque anteriormente ya había sido introducido por *Marangoni*,²⁴ han usado el parámetro

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{VL}) = \gamma_{VL}(\cos \theta - 1), \quad (11)$$

para caracterizar el posible mojado o capacidad de mojado de un líquido (tensión o coeficiente de desparramo o esparcimiento). Cabe decir que sería la ganancia en energía libre (*Helmholtz*) cuando la unidad de área “seca” en el sólido es reemplazada por película líquida, que es a su vez el trabajo isoterma (reversible) por unidad de área que se realizaría para reemplazar la interfaz *SV* por la doble interfaz *SL* y *LV* (*V* sobre *L* y sobre *S*). Nótese que, dejando de lado la presión, según fijemos o no el volumen o área, usamos energía de *Helmholtz* o de *Gibbs*. Cuando $S > 0$ ($\gamma_{SV} > \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$) hay mojado *total* y si es $S < 0$ el mojado es sólo *parcial* o humectación incompleta.

Aprovechemos para señalar que si el equilibrio es entre tres líquidos (Fig. 15), con formación de una lente líquida, entonces *vectorialmente* $\vec{\gamma}_1 + \vec{\gamma}_2 + \vec{\gamma}_3 = \vec{0}$ y, como $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 2\pi$, resulta la regla del triángulo de *Neumann*²⁵, también deducida por *Van den Mensbrughe*, yerno de *Plateau*,

$$\frac{\gamma_{12}}{\text{sen} \alpha_3} = \frac{\gamma_{13}}{\text{sen} \alpha_2} = \frac{\gamma_{23}}{\text{sen} \alpha_1}, \quad (12)$$

que obvia la dificultad impuesta por el sólido en (10), y a la que *formalmente* se reduce sustituyendo uno de los líquidos por un sólido. Nótese que ángulos y tensiones interfaciales en la (12) son medibles.

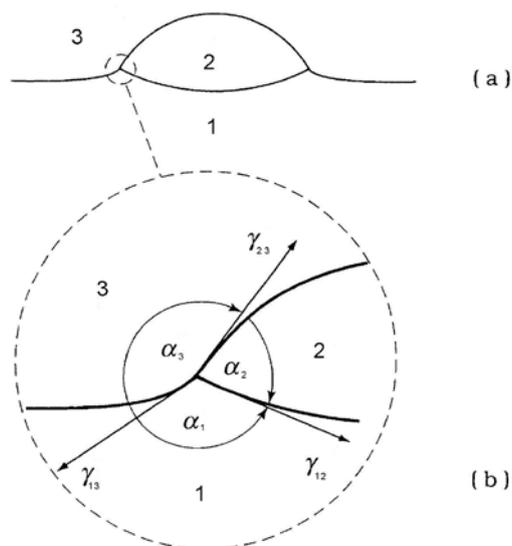


Fig. 15. Equilibrio trifásico entre líquidos y regla de Neumann (a) lente líquida, y (b) ampliación de la zona de conjunción.

En vista de lo anteriormente expuesto (y aparte de la dificultad de medir γ_{SV} y γ_{SL}) parece razonable afirmar que, pese al atractivo de aparente sencillez y clara elegancia en el argumento de su derivación que en el artículo de Young no precisó, voluntariamente, de ecuación matemática alguna, la relación (10) es *conceptualmente* incorrecta por varias razones.²⁶ Por un lado, las tensiones interfaciales son magnitudes termodinámicas y no mecánicas. Y si por mecánicas se tomasen, la relación de Young se refiere sólo a una componente de dichas fuerzas, la tangencial a la superficie sólida, dejando al margen la normal al sólido, $\gamma \sin\theta$, y, por tanto, obviando la problemática de la elasticidad (e incluso posible tensión de cizalla) del sólido (esa componente normal hacia dentro ha de equilibrar la tendencia de la tensión superficial del líquido a tirar del sólido hacia afuera con la posible sobre-elevación de una especie de aro en una región nanométrica).²⁷ Por otro lado, si las tensiones interfaciales se consideran magnitudes termodinámicas, la derivación ha de atenerse al supuesto equilibrio del estado final de reposo de una gota que depositada sobre una superficie sólida, a la que sólo moja parcialmente, ha ido esparciéndose sobre ella. Pero dicho movimiento fluido debería ser descriptible hidrodinámicamente, lo que acarrearía la dificultad de la singularidad del movimiento de la línea trifásica. Así es que ¿cómo se desparrama la gota hasta alcanzar su aparente equilibrio? En la práctica se ve que lo hace, pero ¿cómo lo explicamos? Por último, como la gota se desparrama sobre una superficie sólida hasta

alcanzar el equilibrio del que discurre la relación de Young ¿qué equilibrio es éste? Young obvió la cuestión al referirse exclusivamente al problema mecánico. Pero -volvamos a insistir- si el equilibrio ha de ser *termodinámico* y eso sólo es posible en atmósfera *sobresaturada* con una fina película líquida *adsorbida* sobre el sólido. Por tanto, la simple descripción mecánica es incompleta e incluso incorrecta, la hidrodinámica tradicional del desparramo es inadecuada y la termodinámica no permite considerar la línea trifásica considerando el sólido *seco*, como la supuso Young. ¿Qué hacer? Obviamente los centenares de publicaciones en revistas y páginas de libros de texto, en los que se argumenta sobre si la descripción debe ser mecánica o termodinámica, o si ésta debe ser interfacial, local (balance de fuerzas o energético aplicado a un pequeño volumen en torno a la línea trifásica de humectación), superficial o global (como hizo Gibbs), usando energía libre de Gibbs (T y P controladas) o de Hemholtz (T y V controladas), sólo han servido para crear desconcierto en la literatura. Si frente a ello acudimos a la teoría DLVO y *ad hoc* añadimos las *fuerzas superficiales* (presión de Derjaguin), entonces desaparece la singularidad hidrodinámica del desparramo y encima podemos hablar de equilibrio termodinámico con vapor *sobresaturado* sobre el sólido, dando ello lugar a una expresión del *ángulo de conjunción de equilibrio*, que cabe considerar como la versión (correcta y útil) de Derjaguin (o de DLVO) (9) de la relación (conceptualmente incorrecta y, sin embargo, asombrosamente útil) de Young (10).

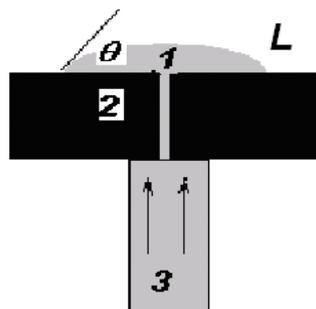


Fig. 16. Visión exagerada de la creación y destrucción de una gota líquida inyectando el líquido por su centro. Este método puede ser usado para poner en evidencia los ángulos de *avance* y de *retroceso* en la histéresis del mojado *parcial*. $L = R \sin \theta$ indica el radio de la base sobre el sólido.

7. Histéresis del ángulo de conjunción

Una vez conocido el perfil de la gota en toda su extensión y conocido también θ_e , podemos preguntarnos ¿qué se observa experimentalmente? ¿Sale siempre el valor

predicho de θ_e ? Eso va a depender de la superficie sólida. Hasta ahora nada hemos dicho, sino tácitamente suponer, que era rígida, plana y lisa, perfectamente homogénea. Pero en realidad las superficies sólidas son rugosas (a escala nm), porosas, y puede haber otros defectos tanto físicos como químicos (debido a contaminantes, aerosoles, tensioactivos, o restos moleculares sólidos dejados al evaporarse líquido). Excepcionalmente, obleas de silicio pueden hacerse ópticamente planas (Fresnel) y lisas. Así, si dejamos que una gota se desparrame, puede que no obtengamos el predicho valor de θ_e . Veamos un experimento que pone de manifiesto que tanto al esparcirse como al reducirse una gota puede acabar en aparente equilibrio (termodinámico y mecánico) con un ángulo diferente de θ_e , que suele ser mayor al desparramarse que al contraerse. La Fig. 16 muestra cómo hacer crecer una gota inyectando líquido por un orificio; el mismo aparato permite succionar líquido haciendo que la gota se encoja. Inyectando líquido se observa que una vez formada una gota tras el paro en su desparramo sobre un sólido al que moja *parcialmente*, llega a alcanzar un ángulo que, con la gota anclada, permanece con radio de su base inalterado; en tal posición crece en volumen aumentando su ángulo de conjunción hasta que vuelve a avanzar en su mojado. Ese ángulo previo al nuevo movimiento se denomina ángulo de *avance*, θ_a . Si en vez de inyectar se succiona líquido, la gota reduce su ángulo de conjunción hasta un valor límite tras el cual succionando más tiende a colapsar. A tal ángulo límite se denomina ángulo de *retroceso*, θ_r , de modo que $\theta_r < \theta_e < \theta_a$. ¿Es ello posible aun cuando la superficie sólida sea perfectamente –ópticamente- homogénea, lisa y libre de heterogeneidades químicas?²⁸ Para resolver el problema hay que volver a la relación de Laplace-Derjaguin (8), que es una ecuación diferencial de segundo orden, e integrarla con las condiciones para $x = 0$, $h = H$ y con $h' = 0$ (tangente horizontal) recordando que $h_e \ll H$.

Se puede demostrar que para un ángulo de *avance*, θ_a , el volumen de la gota (o más precisamente el área del correspondiente segmento circular en dos dimensiones) es $V_a = \frac{L_a^2}{\sin^2 \theta_a} (\theta_a - \sin \theta_a \cos \theta_a)$, o sea, que $\theta_a = \theta_a(L_a)$ y $L_a = L_a(V_a)$. Quizá podríamos esperar ese resultado puesto que el ángulo de conjunción en equilibrio, θ_e , también es función del volumen de la gota.²⁹ Lo que nos lleva a concluir que ni θ_e ni θ_a (ni tampoco θ_r) son características específicas del substrato sólido. Así la forma de la

presión de Derjaguin (digamos mejor, la isoterma) permite predecir que al desparramarse o reducirse una gota, en el caso de humectación limitada, hay histéresis incluso sobre una superficie “perfectamente” homogénea.

8. Conclusiones

Los libros de texto -incluso los de carácter general- no suelen contener todos los logros científicos de una disciplina, ni todo lo que contienen está sólidamente establecido y unánimemente aceptado. El problema a veces surge porque dar un resultado o una teoría correcta completa puede demandar conocimientos que, en principio, no se requieren del lector, por ser, en el caso de la física elemental o general, métodos matemáticos “superiores” o conocimientos “avanzados” de química o biología, por ejemplo. Hemos tratado de poner de manifiesto cómo para entender adecuadamente la humectación o mojado de un líquido a un sólido, precisamos no sólo conocimientos de mecánica, hidrodinámica y termodinámica, sino incluso reconocer su inaplicabilidad en aspectos del problema tratado. Hemos visto cómo la mecánica cuántica viene en ayuda de las anteriores, al tratar de entender lo que ocurre en regiones *nanométricas* (10^2 nm). Hemos recordado algunos elementos de la teoría DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) de las *fuerzas superficiales* que actúan en tales regiones. También hemos aprovechado para recordar conceptos básicos que son claves para entender la humectación y el ángulo de conjunción de tres fases cuando una gota moja sólo *parcialmente* a un substrato sólido con superficie homogénea, plana y lisa. Todo eso para enfrentarnos con un problema metodológico asombroso: la ecuación (9) es la que debiera aparecer en los libros de texto en vez de la (10), que es conceptualmente incorrecta. Es extraordinario que quepa deducir la ecuación (10) mediante argumento de mecánica (conceptualmente incorrecto e incluso incompleto, utilizando magnitudes que ni siquiera son mensurables por lo que la definición no es operacional, un requisito de cualquier definición en Física) o argumentos de termodinámica (incorrectos o incompletos, usando una u otra formulación de energía libre de Gibbs o de Helmholtz, superficial, local o total). El argumento de mecánica es elemental, intuitivo, directo, y se puede dar sin usar formalismo matemático alguno, como ya hizo *Young* en 1805. Pese a no usar matemáticas, la ecuación (10) lleva su nombre y ha sido usada por doquier con utilidad manifiesta^{7, 25}.

Si permanecemos a nivel termodinámico, fenomenológico, macroscópico, cuando nos ocupamos de un volumen lejos de fronteras, para describir una *fase homogénea* precisamos únicamente dos variables independientes, pongamos la

temperatura, T , y el volumen, V . Entonces una tercera magnitud, como la presión dada en función de las anteriores, $P = P(T, V)$, define una ecuación de *estado* (podíamos haber dado el *índice de refracción* u otra magnitud del medio en vez de la presión). Con la ecuación de estado tenemos toda la formulación termodinámica.

Si el sistema incorpora una frontera, tal como una superficie de área S , entonces, siguiendo a Laplace y Gibbs, resulta adecuado introducir una nueva magnitud como la *tensión superficial*, γ , de modo que la relación $\gamma = \gamma(T, S)$ define una nueva ecuación de estado de la que discurre la termodinámica “interfacial”.

Los trabajos de *Gibbs* fueron anteriores a la aparición y desarrollo de la mecánica cuántica. En los años treinta-cuarenta del siglo XX, los ya mencionados *Derjaguin* y *Landau* y *Verwey* y *Overbeek*, rusos y holandeses, separadamente, sugirieron y desarrollaron la idea de que si la talla, h , de la fase en estudio fuese *nanométrica* (10^2 nm) entonces habría que introducir una nueva magnitud, la presión de ruptura o acercamiento, dicha de *Derjaguin*, $\Pi = \Pi(T, h)$. Esta presión hace emerger a nivel “macroscópico”, fenomenológico, termodinámico, el efecto colectivo de las interacciones mecano-cuánticas (y propiedades electromagnéticas) entre los elementos de la fase “homogénea” considerada y de sus fronteras. Usando esa nueva magnitud y las *fuerzas superficiales* subyacentes, se obtienen las relaciones (8) de Laplace-*Derjaguin* y (9) que denominaremos de *Derjaguin-Young*.

Usando $P = P(T, V)$, $\gamma = \gamma(T, S)$ y $\Pi = \Pi(T, h)$, cabe justificar que haya histéresis de ángulo de conjunción (de avance y de retroceso), aun cuando sea homogénea la superficie sólida sobre la que *parcialmente* moja una gota. Tanto el ángulo de conjunción de equilibrio como el de avance en la histéresis dependen directamente de la peculiar forma de la isoterma de *Derjaguin* (Figs. 10 y 13).

Hemos dejado de lado la cuestión de cambios en la temperatura que pueden dar lugar a transiciones entre isotermas de *Derjaguin* (Fig. 10), o sea a transiciones de humectación yendo de mojado total a parcial, nulo o incluso provocando la rotura de la película líquida, tema actualmente de intensa investigación, aunque no sea tarea fácil observar tales transiciones en películas líquidas en las que sólo aparecen las componentes Π_{L-VdW} y Π_{EDL} , ya que éstas varían poco con la temperatura.³⁰

Agradecimientos

Conste nuestro agradecimiento a R. González Rubio, S. Kalliadasis, S. Kosvintsev, J. A. Manzanares, I. Martínez, D. Myers, F. Ortega, L. Pismen, Y. Pomeau,

D. Queré, J. M. Rojo, Yu. S. Ryazantsev, V. D. Sobolev y U. Thiele por sus sugerencias. Este texto es parte de la labor divulgativa del Consorcio UEMULTIFLOW (FP7-ITN-2008-214919).

Notas y referencias

¹ Cabe encontrar una panorámica de los fenómenos y problemática del tema tratado en este artículo en las siguientes referencias:

- A.W. Adamson, A.P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6ª edición, Wiley, Nueva York, 1997.
- D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, E. Rolley, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 739-805 (2009)
- H. Bouasse, *Capillarité, Phénomènes Superficiels*, Delagrave, Paris, 1924.
- A. Dupré, *Théorie Mécanique de la Chaleur*, Gauthier-Villars, Paris, 1869.
- P.G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 827-863 (1985).
- P.G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Queré, *Gouttes, Bulles, Perles, Ondes*, 3ª edición (con numerosas ilustraciones experimentales en un CD), Belin, Paris, 2005.
- S. Kalliadasis, U. Thiele (compiladores), *Thin Films of Soft Matter*, Springer-CISM, Viena, 2007.
- J. Lyklema (compilador), *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, 5 vols., Academic Press, Nueva York, 1991-2005.
- A. Marmur, *Colloids & Surfaces A* **116**, 55-61 (1996); *Langmuir* **24**, 7573-7579 (2008).
- L. Pismen, *Colloids & Surfaces A* **206**, 11-30 (2002).
- J. Plateau, *Statique Expérimentale et Théorique des Liquides Soumis aux Seules Forces Moléculaires*, Gauthier-Villars, Paris, 1873.
- Y. Pomeau, *C.R. Mécanique* **330**, 207-222 (2002).
- Y. Pomeau, E. Villiermaux, *Phys. Today* **59** (3) 39-44 (2006).
- F. Renk, P. C. Waymer, G. M. Homsy, *J. Colloid Interface Sci.* **67**, 408-414 (1978).
- P. Roura, J. Fort, *J. Colloid Interface Sci.* **272**, 420-429 (2004).
- P. Seppecher, *Int. J. Engng. Sci.* **34**, 977-992 (1996).
- V.M. Starov, M.G. Velarde, C.J. Radke, *Wetting and Spreading Dynamics*, Taylor & Francis-CRC Press, Nueva York, 2007.
- V.M. Starov, M.G. Velarde, *J. Phys.: Condensed Matter* (2009) en prensa.

Desde el punto de vista histórico permítasenos recomendar la lectura de:

- W.B. Hardy, *Nature* **109**, 375-378 (1922).
- P.R. Pujado, H. Chun, L.E. Scriven, *J. Colloid Interface Sci.* **38**, 662-663 (1972).
- S. Ross, P. Becher, *J. Colloid Interface Sci.* **149**, 575-579 (1992).

² Al hilo de lo dicho sobre un poroso húmedo, preguntémosnos ¿por qué el pan poco o mal cocido se pone *duro* pronto y ello no le ocurre al “pan de pueblo” tradicional que no se pone *duro* en una semana? (dejemos de lado la clase de harina, la levadura usada y el tipo de horno, de leña u otro) ¿por qué para retrasar su endurecimiento –cuestión de escala de tiempo- es eficaz guardar el pan recién hecho en el frigorífico, o cubierto con un trapo o plástico, o guardarlo en una caja herméticamente cerrada? El agua y las disoluciones acuosas juegan un papel fundamental en casi todos los aspectos de nuestra vida y quizá en la propia existencia de vida en la Tierra (veremos más adelante la teoría DLVO del mojado de líquidos). Por el sitio que ocupa el oxígeno en el grupo VI de la Tabla Periódica, junto al azufre, el selenio y el telurio, el agua (H₂O) debería hervir a unos setenta grados centígrados bajo cero y congelarse a unos noventa bajo cero (a presión atmosférica ordinaria). En realidad lo hace a cien y cero, respectivamente. La causa de esta anomalía es el hidrógeno, debido a los “enlaces de hidrógeno” que por atracción electrostática *dipolar* hace con los oxígenos de moléculas en su entorno, lo que confiere al agua diferencias con otros hidruros; el agua tiene esa *plus valía*, por lo que el conjunto de moléculas de agua da un total superior a la suma “ordinaria” de los hidruros de oxígeno. Además, el átomo de oxígeno tiene electrones fácilmente tentadores para los átomos de hidrógeno circundantes. Volviendo al pan, pensemos que en el horno el agua al cocer hace puentes entre las largas cadenas de celulosa de la harina. Si el pan se cuece poco queda exceso de agua, lo que si se vende con precio al peso da ventaja (¿irregular?) al vendedor al precisar menos harina, para el mismo peso. Ese exceso de agua conlleva demasiados enlaces de hidrógeno, lo que crea excesiva rigidez en el pan. Al recalentarlo se rompen muchos de esos enlaces y el pan recupera aspecto como casi recién hecho. Según esto, el pan expuesto al aire no se pone duro porque se seca, sino porque se humedece con el vapor de agua del ambiente, aunque éste sea muy escaso. Eso permite la aparición de enlaces de hidrógeno como en el caso de la cocción incompleta. Al poner en el frigorífico un pan mal cocido retiene su exceso de agua, pero prácticamente no forma más enlaces de

hidrógeno. Tapándolo con un trapo o un plástico lo aislamos de la humedad ambiente y así permanece casi como recién hecho. Subrayemos, sin embargo, que el concepto del endurecimiento o envejecimiento del pan con tiempo es muy complejo. Según *D. Myers (Surfactant Science and Technology, Wiley-VCH, Nueva York, 2ª. edición, pp. 183-4)* el proceso de envejecimiento del pan común tiene más que ver con el estado de cristalización del almidón que con la actual humedad presente. En un pan recién hecho, el almidón de la miga está presente en una forma amorfa, hidratada que exhibe las características suaves y sabrosas que nos gusta a todos y la costra es crujiente con un sabor agradable. Con el tiempo, el almidón empieza a convertirse en su forma cristalina más estable termodinámicamente, un proceso llamado “retrogradación”, liberando internamente moléculas de agua antes asociadas con el almidón. El resultado es un pan duro y con un paladar y gusto de pan “viejo”. Mientras que este proceso es natural e imparabile, su rapidez depende de varias condiciones, como las características del almidón, la presencia de materia grasa, emulsionantes y mejoradores de masas, el uso de enzimas que modifican el almidón y las condiciones ambientales, etc. Calentando pan viejo, especialmente con vapor, se puede regenerar hasta cierto punto, pero nunca al punto de recuperar un verdadero pan fresco.

³ Más correctamente consideramos que el número de Bond, $Bo = (\Delta\rho)g\mathfrak{R}/\gamma$, es muy pequeño, $Bo \ll 1$, donde $\Delta\rho$ es la diferencia de densidad entre el líquido de la gota y su entorno, $\Delta\rho \approx \rho_l$, si el entorno es aire, g es la aceleración de la gravedad y \mathfrak{R} es el radio de la gota. Cuando consideremos movimientos de la gota, despreciaremos el papel de la inercia, que en términos técnicos equivale a considerar el número de Capilaridad, $Ca = \gamma/V\eta$ muy grande, o mejor aún el número de Weber, $We = Re/Ca$, muy pequeño, siendo $Re = V\mathfrak{R}/\nu$ el número de Reynolds. V, η , y ν denotan, respectivamente, la velocidad de la línea de humectación, la viscosidad dinámica o de cizalla del líquido y la viscosidad cinemática, $\nu = \eta/\rho$. Por fijar las ideas sépase que para aceites de silicona, la escala de velocidades γ/η varía en torno a $(10^{-2}-10)$ m/s, con $\gamma = 10$ mN/m, debido a la amplia variabilidad de su viscosidad.

⁴ Como algunas de las relaciones que utilizaremos se encuentran deducidas en libros de texto y como vamos a invocar cuestiones de termodinámica nos permitimos sugerir las siguientes referencias:
 - I. Martínez, *Termodinámica Básica y Aplicada*, Dossat, Madrid, 1992.
 - F. Morán, *Apuntes de Termodinámica de la Atmósfera*, Servicio Meteorológico Nacional, Madrid, 1944.
 - J. Palacios, *Termodinámica y Mecánica Estadística*, Espasa-Calpe, Madrid, 1958.

⁵ Lord Kelvin, Procs. Royal Soc. Edinburgh **7**, 63-70 (1870) [*Popular Lectures and Addresses*, Macmillan, Londres, 1891, vol. 1, p. 64]. Véase también S. Siboni, C. Della Volpe, *Computers & Maths Applications* **55**, 51-65 (2008). S. Siboni, *Am. J. Phys.* **74**, 565-568 (2006). $R = k_B N_A$, $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, $v_m = RT_0/p_0 = 2.27 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{mol}$ a $T_0 = 273.15 \text{ K}$ y $p_0 = 10^5 \text{ Pa}$.

⁶ Consecuencia de lo cual, si en un recinto hay gotas de diversos tamaños, las pequeñas deben desaparecer a beneficio de las grandes (en inglés, *Ostwald ripening*, cuya teoría fue desarrollada, entre otros, por Ilya M. Lifshitz), hasta que sólo quede, en principio, una masa líquida continua, por lo que además cabe afirmar que toda niebla o nube líquida es inestable. No discutiremos aquí nada más relativo a la estabilidad del equilibrio termodinámico de gotas. Pero no dejaremos de indicar que, mojando total o parcialmente, es posible la condensación, curvándose la superficie del líquido, en poros y capilares aun cuando la presión de vapor sea inferior a la de saturación $p_{sv}(T)$ (correspondiente al caso plano, $\mathfrak{R} \rightarrow \infty$). Eso justifica que franelas, paños de lana o de algodón, harinas y galletas, etc. puedan fácilmente humedecerse a temperaturas muy superiores a la del correspondiente punto de rocío en el ambiente.

⁷ No es por hacer uso del principio de “autoridad”, sino por señalar cuán difícil parece ser la termodinámica, vieja disciplina de principios *negativos*, que poco ha evolucionado en el transcurso de varios siglos (véanse las referencias de la nota 4) que traemos aquí algunas citas: *Hardy* en 1919 (*Phil. Mag.* **38**, 49-55) observó experimentalmente la película líquida adsorbida sobre el sólido sugiriendo que aparecía por condensación del vapor sin excluir chupando de la propia gota. Es el “film precursor” popularizado por *de Gennes* (véanse las referencias *supra* dadas); *Harkins*, quien en su libro póstumo (*The Physical Chemistry of Surface Films*, Reinhold, Nueva York, 1952, p. 278) dijo: “If a liquid is in

contact with a clean surface of a solid, there is a solid-liquid interface between the solid and the liquid, while any bare surface of the solid adsorbs the vapor of the liquid until the fugacity of the adsorbed material is equal to that of the vapor and of the liquid”; Adamson, quien en la 4ª edición de su libro ya citado dijo (p. 338): “It is important to keep in mind that the phases are mutually in equilibrium. In particular the solid surface must be in equilibrium with the saturated vapor pressure and therefore be covered by an adsorbed film”.

⁸ - H.J. Butt, D.S. Golovko, E. Bonaccorso, J. Phys. Chem. **111**, 5277-5283 (2007); K.S. Lee, C.Y. Cheah, R.J. Copleston, V.M. Starov, K. Sefiane, Colloids & Surface A. Physicochem. Eng. Aspects **323**, 63-70 (1008). Aprovechemos para intentar dejar claros algunos conceptos. En general, en la atmósfera su vapor de agua en el aire no está en equilibrio con agua líquida o hielo si los hubiese alrededor. El agua hierve a 100°C porque su presión de vapor es entonces igual a la presión atmosférica. Dentro y fuera de una casa con calefacción en un frío invierno (una vez alcanzada cierta temperatura, la calefacción sólo sirve para compensar las pérdidas térmicas por mal aislamiento) la presión de vapor es la misma, aunque la presión de vapor saturante (de equilibrio) es muchísimo mayor dentro que fuera. Así hay evaporación dentro de la casa desde cualquier mueble u objeto que tenga algo de humedad (aunque no lo apreciemos a simple vista) y por eso en invierno no sólo hay que usar la calefacción sino que debemos humidificar el aire de la casa para evitar que quedándose demasiado “secos” algunos muebles u objetos de arte lleguen a agrietarse. A la intemperie el rocío se forma cuando baja la temperatura (a presión constante), lo que hace que condensen gotas sobre hojas de árboles o plantas (no mojables por el agua) o haya masiva condensación con película líquida sobre algunas mojables superficies sólidas. Sobresaturación es posible, aunque no la veamos, si no hay objetos sólidos alrededor (aunque no cabe excluir nucleación homogénea). Condensación masiva de vapor percibida como un choque calorífico es lo que notamos en la *sauna* si estando “seca” se rocían las piedras calientes. Ello se debe a la diferencia de temperatura entre el aire (digamos 100°C) y nuestro cuerpo (digamos 40°C). Una sauna está “seca” cuando la humedad *relativa* es 30% o menos. Decir 30% ó 90% de humedad relativa no significa que haya ese porcentaje de vapor de agua en el aire. Significa que la presión del vapor de agua en el aire es el 30% ó el 90% de la presión de vapor saturante a la temperatura dada. Por eso una misma humedad relativa produce sensaciones diferentes según estemos a una temperatura u otra. En general, frío y húmedo es mejor que frío y seco y que caliente a la misma humedad relativa. Finalmente los *desiertos* se llaman así porque no suele llover, pero eso no conlleva que haya baja cantidad de vapor de agua en la atmósfera, pues puede haber más que en sitios con vegetación. Suele haber desiertos en zonas de sotavento de una cadena montañosa, como ocurre con el de *Atacama* en Chile con los Andes.

⁹ Dejamos aparte que en la “práctica” puede haber humectación dinámica de tipo pegar-soltar –en inglés, *stick-slip*– o sea a saltos, discontinuamente. En tal caso las moléculas de la línea trifásica “paran” un cierto tiempo –muy corto, por supuesto– y después “saltan” a una nueva posición cuando las fuerzas moleculares superan la barrera energética o “fricción” molecular entre líquido y sólido.

¹⁰ C. Huh, L.E. Scriven, J. Colloid Interface Sci. **35**, 85-101 (1971). Una discusión detallada del problema de la condición de contorno que ha de satisfacer un líquido fluyendo en torno a un sólido puede verse en la *Nota* final del vol. II, pp. 676-680, de *Modern Developments in Fluid Dynamics*, coordinado por S. Goldstein, reimpresión Dover, Nueva York, 1965.

¹¹ Parece ser que, ya en 1931, D. Talmud y S. Bresler habían observado (según comenta Frenkel, véase ref. en nota 26, más adelante) la no agregación entre dos gotas de mercurio separadas por una película delgada de parafina líquida (de unos 10 nm; véase Fig. 11a) debido a que su atracción capilar era compensada por una repulsión que luego se ha identificado como presión de Derjaguin (por eso ésta permite indicar la *elasticidad* específica de una película líquida delgada). Recuperando a los protagonistas he aquí algunas referencias:

- B.V. Derjaguin, E. Obukhov, Acta Physicochim. URSS **5**, 1-10 (1936) [J. Phys. Chem. URSS **7**, 297-xxx (1936)].

- A. Frumkin, Acta Physicochim. URSS **9**, 313-320 (1938); J. Phys. Chem. URSS **12**, 337- 344 (1938).

- B.V. Derjaguin, Bull. Acad. Sci. URSS, série chimique **5**, 1153-1160 (1939); Acta Physicochim. URSS **10**, 333-340 (1939)

- B.V. Derjaguin, Acta Physicochim. URSS **12**, 181-xxx (1940) [J. Phys. Chem. URSS **14**, 137-147 (1940)].

- B.V. Derjaguin, L.D. Landau, Acta Physicochim. URSS **14**, 633-662 (1941) [JEPT **11**, 802(1941), reimpresión JEPT **15**, 663 (1945)].

- B.V. Derjaguin, Colloid J. URSS **17**, 191-197 (1955).
- B.V. Derjaguin, N.V. Churaev, Colloid J. URSS **38**, 402-410 (1976).
- B.V. Derjaguin, N.V. Churaev, J. Colloid Interface Sci. **66**, 389-398 (1978).
- N.V. Churaev, V.D. Sobolev, Adv. Colloid Interface Sci. **61**, 1-16 (1995).
- N.V. Churaev, Adv. Colloid Interface Sci. **83**, 19-32 (1999).
- N.V. Churaev, Adv. Colloid Interface Sci. **104**, XV-XX (2003).

¹² E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948.

¹³ J.W. Gibbs: Trans. Conn. Acad. III (1875-78) [*The Scientific papers of J.W.G.*, vol. I, reimpresión Dover, Nueva York, 1961, p. 288].

¹⁴ V.A. Parsegian, *Van der Waals Forces. A Handbook for Biologists, Chemists, Engineers, and Physicists*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2006

¹⁵ J.N. Israelashvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2^a edición, Academic Press, Londres, 1991. Véase también B.V. Derjaguin, N.V. Churaev, V.M. Muller, *Surface Forces*, Consultants Bureau, Plenum Press, Nueva York, 1987.

¹⁶ K. Autumn, M. Sitti, Y.A. Liang, A.M. Peattie, W.R. Hansen, S. Sponberg, T.W. Kenny, R. Fearing, J.N. Israelachvili, R.J. Full, Procs. Nat. Avad. Sci. USA **99**, 12252-12256 (2002); E. Arzt, S. Gorb, R. Spolenak, *ibidem* **100**, 10603-10606 (2003); G. Huber, H. Mantz, R. Spolenak, K. Mecke, K. Jacobs, S.N. Gorb, E. Arzt, *ibidem* **102**, 16293-16296 (2005).

¹⁷ La *acidez o alcalinidad* de una disolución acuosa es independiente del número de moléculas ácidas o alcalinas que entran en su composición, pues está determinada exclusivamente por su pH, o sea por el número de H⁺ que contiene: pH = 7, disolución neutra, como el agua a temperatura ambiente; pH < 7, disolución ácida; y pH > 7, disolución alcalina también dicha básica.

¹⁸ La teoría DLVO permitió entender la estabilidad de los coloides con el consiguiente desarrollo de una rama de ciencia físico-química y, sobre todo, de una ingeniería química de extraordinaria relevancia en nuestros días. Es un caso en el que por ser cuatro no hubo posibilidad de Premio Nobel, ya que la hoja de candidaturas sólo admite hasta tres candidatos. Derjaguin (maestro de uno de nosotros, VMS) se hizo conocer también por su entendimiento de la fusión *fría* en micro-roturas y por una cierta agua *anómala* que acabó siendo producto de la contaminación del vidrio de los tubos de ensayo. La fusión *fría* de Derjaguin en los años cuarenta del siglo XX no fue objeto de disputa. Fueron S. Pons y M. Fleischmann (uno de los grandes de la catálisis) quienes dieron más tarde la nota (a finales de los ochenta) en los medios de comunicación social con ulterior desprestigio. Aunque lo del agua *anómala* desprestigió a Derjaguin, ello no debe disminuir su papel fundamental en la físico-química de coloides y superficies en general. Landau recibió el Premio Nobel de 1962 por su teoría de la superfluidez del Helio⁴ líquido.

¹⁹ O.I. Vinogradova, Int. J. Miner. Process. **56**, 31-60 (1999).

²⁰ En ausencia de P_e , los espesores, h , para los que $\Pi(h)$ vale cero, a su vez hacen máxima o mínima la correspondiente energía libre. El primer mínimo está en torno a unos pocos nm y el tercero en unas decenas de nm. Se denominan, respectivamente, película *negra* de Newton (película *secundaria*, segundo negro o película α en la literatura rusa) y película negra *ordinaria* (película *primaria*, primer negro o película β). Fueron estudiadas por Newton, quien se dio cuenta que tales espesores no producen figuras de interferencia con luz blanca (por eso se llaman negras; de hecho hay interferencia *destructiva* de "rayos"/ondas que habiendo recorrido caminos "prácticamente" iguales -los que simplemente se reflejan y los que salen desde dentro del líquido por reflexión en la otra superficie- coinciden en un mismo punto desfasados en media longitud de onda.). Como el primer mínimo de energía libre está más bajo que el otro, la película β es *metaestable*, de modo que el máximo entre ambos impide transiciones espontáneas entre ellos. Disoluciones jabonosas permiten visualizar la "negritud" y su origen dejándolas escurrir sobre un plano vertical.

²¹ A. Sheludko, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1**, 391-464(1967). En términos sencillos consideremos una película líquida de espesor h . Si éste es aumentado añadiendo Δn moléculas por unidad de área, la energía ganada sería $(\mu\Delta n)$, donde μ es el potencial químico del líquido. Entonces $\mu\Delta n = \mu_0\Delta n + \Delta G(h)$, donde μ_0 corresponde a la parte volúmica y $\Delta G(h)$ a la interfacial. Como $\Pi(h) = -\Delta G(h)/\Delta h (\Delta h \rightarrow 0)$, o sea $\Pi(h) = [\partial G(h)/\partial h]_T$, podemos escribir $\mu = \mu_0 - \Pi(h)v$, siendo v el volumen por molécula. Así $\Pi(h)$ aparece como la presión que hay que aplicar a una película líquida para mantener su espesor invariable y frenar la tendencia a separarse las superficies que la confinan (de ahí *conjoining*, en inglés) o a evitar que expulsando al líquido ($h = 0$) se junten (de ahí *disjoining*, en inglés) (véase Fig. 11).

²² H. Sagan, *Introduction to the Calculus of Variations*, reimpresión Dover, Nueva York, 1992.

²³ T. Young, *Phil. Trans. Royal Soc. London* **95**, 65-87 (1805).

²⁴ C.C. Marangoni, *Sull'espansione dell goccie di un liquido galleggianti sulla superficie di altro liquido*, Tipografia Fusi, Pavía, 1865. Ver asimismo: *Ann. Phys. Chem. (Poggendorff)* **143**, 337-354 (1871).

²⁵ F. Neumann, *Vorlesungen über die Theorie der Capillarität*, Teubner, Leipzig, 1894.

²⁶ Parece útil recordar las palabras del propio Young: "I have only thought it right, in the present paper, to lay before the Royal Society, in the shortest possible compass, the particulars of an original investigation, tending to explain some facts and establish some analogies, which have hitherto been obscure and unintelligible". *Lord Rayleigh* tildó la ecuación (18) de "wonderful speculation" (*Phil. Mag.* 30, 285-298 (1890) [*Scientific Papers*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1902, vol. III, p. 423]. Maxwell en la *Encyclopedia Britannica* (9ª edición, Black, Edimburgo, 1878, vol. 5, p. 56) escribió: "Young's methods of demonstration though always correct and often extremely elegant they are sometimes rendered obscure by the scrupulous avoidance of mathematical symbols", y en su libro *Theory of Heat* (Longmans, Londres, 1871, p. 265) dice: "...if the tension of the surface separating air and water is greater than the sum of the tensions of the surfaces separating air and oil, and oil and water, then a drop of oil cannot be in equilibrium on the surface of water. The edge of the drop, where the oil meets the air and the water, becomes thinner and thinner; but even when the angle is reduced to the thinnest edge, the tension of the free surface of the water exceeds the tensions of the two surfaces of the oil, so that the oil is drawn out thinner and thinner, till it covers a vast expanse of water. In fact, the process may go on till the oil becomes so thin, and contains so small a number of molecules in its thickness, that it no longer has the properties of the liquid in mass. ... When a solid body is in contact with two fluids, then if the tension of the surface separating the solid from the first fluid exceeds the sum of the tensions of the other two surfaces, the first fluid will gather itself up into a drop, and the second will spread over the surface. If one of the fluids is air, and the other a liquid, then the liquid, if it corresponds to the first fluid mentioned above, will stand in drops without wetting the surface; but if it corresponds to the second, it will spread itself itself over the whole surface, and wet the solid". *Hardy* (*Nature*, 1922, 23 Marzo, pp. 375-378) comentó: "On few subjects has more been written than on capillarity, and yet the exact way in which the attractive forces act in causing the rise of fluid in capillary tubes and the spreading of fluids over solid or fluid surfaces is still obscure". Y *Bikerman* en *Physical Surfaces* (Academic Press, Nueva York, 1970, p. 239) apostilló: "The oldest theory of wetting is that by Young ... Two proofs (and many modifications of these) ["energy proof" and "force proof"] have been supplied for the Young equation of wetting ... Neither of the proofs is convincing ... Several experiments prove that the equilibrium postulated in the Young equation does not exist". Por último, enlazando con la nota 7 (y referencias allí dadas) recordemos que *J. Frenkel* (*Kinetic Theory of Liquids*, reimpresión Dover en 1955, Nueva York, del original de 1946, p. 328) dejó claro que "the quantity γ_{SV} in this formula [aquí (18)] is erroneously identified by many authors with the surface tension of the solid against air, whereas in reality it is equal to the surface tension of the thin film remaining on the surface of this body, with the equilibrium thickness h_e corresponding to the temperature of the system".

²⁷ El análisis de las fuerzas (tensiones interfaciales) y su equilibrio *mecánico* demandaría considerar lo que ocurre en una región de volumen finito en torno a la línea de humectación pues microscópicamente la relación de Young (18) no tiene sentido. La componente normal al sólido –supuesto plano y liso– así como el papel del sólido en general ha sido discutido por varios autores quienes han considerado su

elasticidad y deformabilidad tanto a nivel macro- como microscópico. Experimentalmente es difícil, si no imposible, medir tensiones superficiales de sólidos, pues sus superficies apenas se mueven en una escala de tiempos razonable en el laboratorio salvo cerca de su fusión. Con difracción de rayos X se ha podido observar que el espaciado reticular en cristales pequeños es entonces menor que en cristales grandes, lo que parece indicar que el sólido experimenta ya presión de origen microscópico análogo al de la presión en una gota o una burbuja. La consideración del sólido y sus propiedades es relevante en medios muy elásticos como caucho, gomas, geles, sólidos orgánicos y otros bio-materiales, dependiendo ello además del tamaño de las gotas (de 5 a 1 nm, talla de las células biológicas), del módulo de elasticidad (Young) del material (de 10^1 N/m² hasta 10^4 N/m², cuando en condiciones normales tal módulo está en torno a 10^3 N/m²). Finalmente, nótese que cuando la gota se deposita sobre el sólido tiende a deformarlo fluyendo muy lentamente (corriente de Stokes que en inglés se denomina *creeping flow*) por lo que alcanzar el equilibrio termodinámico llevaría tiempos astronómicos (esa es también la escala temporal de aumento de grosor en su parte inferior de los cristales de una vidriera catedralicia).

²⁸ *Harkins* pensaba que no –y pretendió haberlo demostrado experimentalmente. Así en pp. 280-281 de su libro afirmó: “The *advancing* and *receding* ... angles obtained by nearly all investigators other than those in my laboratory are due to improper preparation of the surface and poor techniques in making experiments. *Harkins and Fowkes* and later workers, who used their apparatus, secured the same value of the angle whether the angle was obtained by having the liquid advance or recede before the measurement was made”. The general thermodynamic theory of spreading has been developed by *Harkins* (J. Chem. Phys. **9**, 552-568, 1941). This theory is applicable to both solids and liquids”. Tales asertos parecen mas bien consecuencia de cierta incontinencia verbal (¿de *Harkins* o de *Fowkes*?) y no corresponden a la realidad como la conocemos actualmente; el progreso de la ciencia proviene de que no todos rezamos el mismo credo (tanto para las teorías como para los experimentos, sus metodologías e interpretación). Conviene recordar un experimento de Dupré (detallado por H. Bouasse, ref. *supra*, parágrafo 162, pp. 246-7) quien haciendo aumentar de volumen una gota de mercurio anclada sobre un agujero hecho sobre una placa de acero, tapa de una caja llena de dicho líquido, consiguió medir ángulos de 143^0 y 137^0 análogos a los de avance y retroceso, respectivamente.

²⁹ -G.L. Mack, J. Phys. Chem. **40**, 159-167 (1936).

-J. Drelich, J.D. Miller, R.J. Good, J. Colloid Interface Sci. **179**, 37-50 (1996).

³⁰ U. Thiele, M.G. Velarde, K. Neuffer, Phys. Rev. Lett. **87**, 016104 (2001); D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, E. Rolley, Rev. Mod. Phys. **81**, 739-805 (2009).

M.G. Velarde (<http://www.ucm.es/info/fluidos>) está en el Instituto Pluridisciplinar de la UCM y V.M. Starov (V.M.Starov@lboro.ac.uk) en el Dpto. de Ingeniería Química de la Universidad de Loughborough en el Reino Unido.