

Termodinâmica de superfícies

Tensão Superficial (γ)

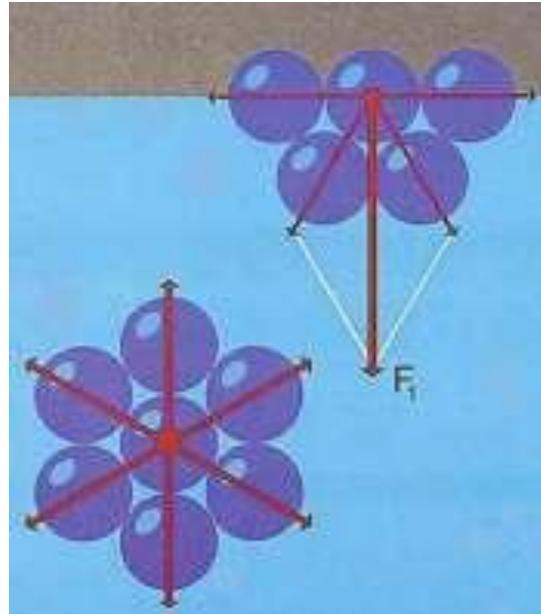


Algumas questões!

- *Porque alguns insetos não afundam na água?*
- *Porque uma agulha e alguns outros objetos também não afundam?*

Explicações:

- As moléculas no interior sofrem forças atrativas em todas as direções e o somatório é nulo!
- As moléculas da superfície (interface) possuem moléculas vizinhas do lado interno do recipiente, com interações de coesão (água-água) e de adesão (água-ar). Logo, duas forças opostas, criando *tensão*. Como encontrar um estado de menor tensão?

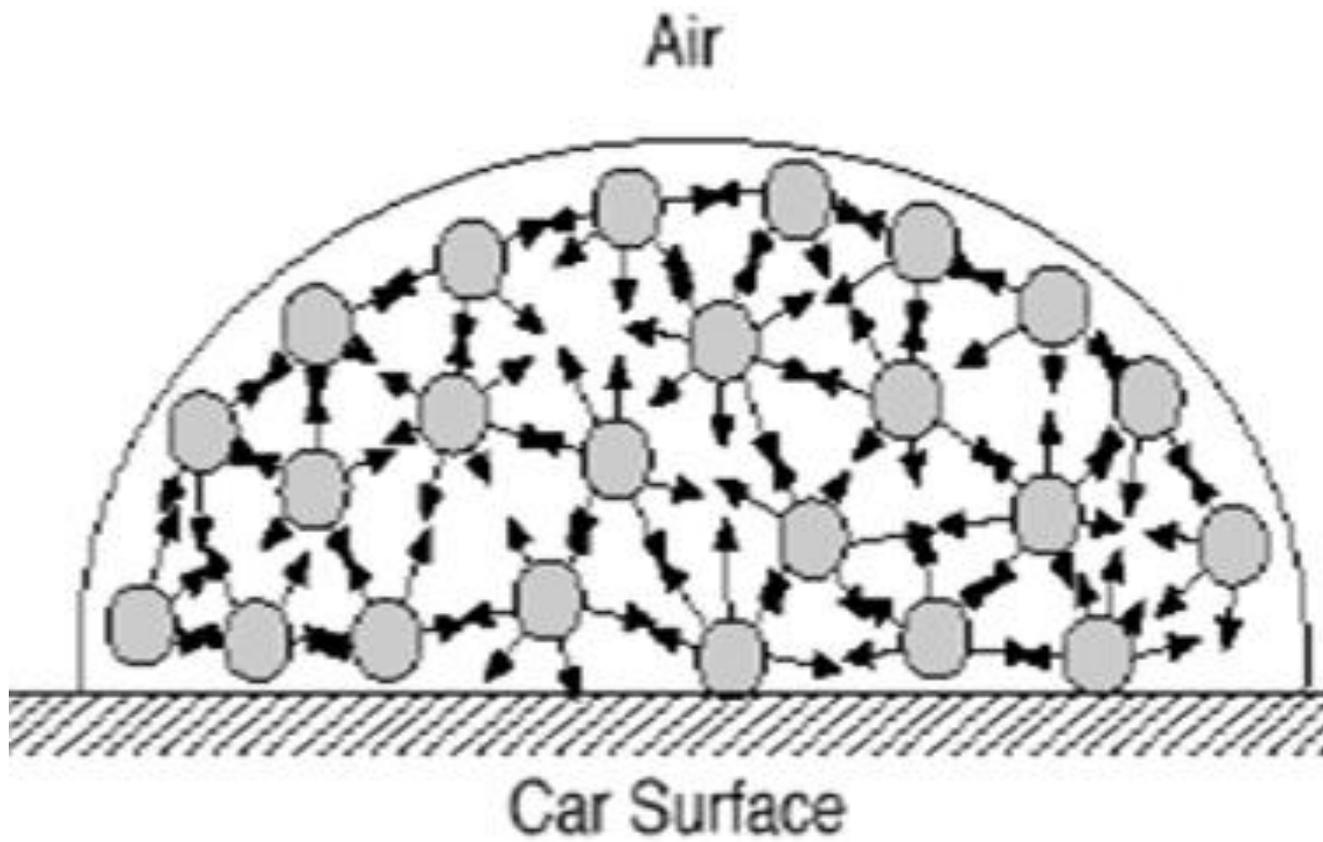


- As moléculas na superfície possuem uma maior energia e para deslocar uma molécula do interior para a superfície, trabalho é realizado. O sistema tende espontaneamente a um estado de menor energia!
 - *A superfície do líquido tomará forma de maneira que a menor quantidade de moléculas permaneçam na superfície, ou seja, a área superficial tende a diminuir!*

- A forma esférica é a que melhor convém para para moléculas de água: apresenta menor relação superfície/volume.



- Uma gota, prestes a “pingar” é formada pela energia de interação das moléculas de água e pela ação da gravidade.



<https://www.youtube.com/watch?v=mNg4DOMWLLw>

- O empacotamento das moléculas da superfície será maior que das moléculas do interior do líquido. Através da figura anterior, percebe-se que a superfície formará uma espécie de “pele” que será mais resistente a perturbações moleculares!
- A força que deve ser realizada para quebrar essa estrutura coesa e, portanto, aumentar a área da superfície (realizando w) é chamada de

TENSÃO SUPERFICIAL

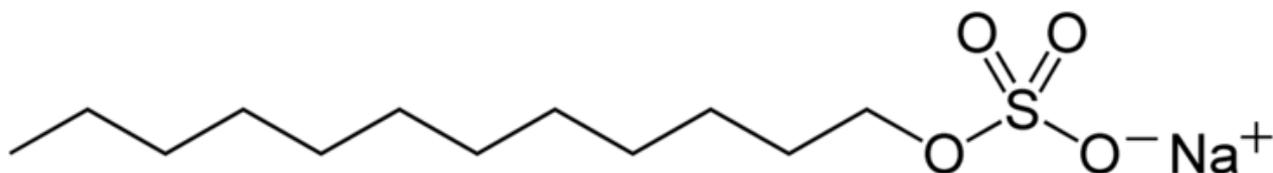
- **TENSÃO SUPERFICIAL:** Trabalho necessário para aumentar a área superficial (A) de um líquido numa determinada quantidade dA.
- Está relacionado a energia de Gibbs de superfícies.
- **Tensão é pressão negativa: $P = F/\text{Área}$**
- **Tensão superficial = F/l (N/m)**
- atua perpendicular à superfície e puxa para dentro, de modo a se opor a qualquer tentativa no sentido de aumentar a área da superfície.
- **Como $w = F \Delta x$ e $\Delta A = 2l \Delta x$ (a lâmina de líquido possui duas superfícies e contato com ar)**
- **$w = (F/2l) \Delta A$ onde $F/2l = \gamma$ (N/m; J/cm²) então $w = \Delta A \gamma$**
ou $dw = \gamma dA$

No sistema CGS ela é expressa em dina.cm⁻¹ e no sistema SI é N.m⁻¹
https://www.youtube.com/watch?v=r2_mvZ5lYbE

A tensão superficial de um líquido pode diminuir com a adição de uma substância!

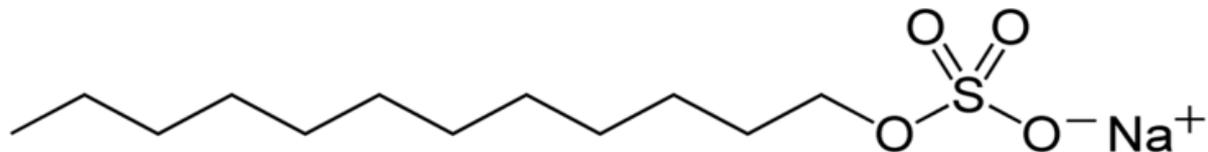
Tensoativos

- Tensoativos (surfactantes): São substâncias que diminuem a tensão superficial ou influenciam a superfície de contato entre dois líquidos.



Agentes Tensoativos

- De acordo com sua natureza do grupo polar, os tensoativos são divididos entre: catiônicos, aniônicos, não iônicos e anfóteros. Enquanto os agentes tensoativos catiônicos possuem carga positiva, os aniônicos apresentam carga negativa, os não iônicos não possuem carga e os tensoativos anfóteros têm carga positiva ou negativa variando conforme o pH da mistura.
- Propriedades: umectante, dispersante, emulsionante, detergente, lubrificante, anti-estático, amaciante, etc.
- Empregados: na agricultura, na indústria alimentícia, na indústria farmacêutica, na indústria de tinta, em artigo de limpeza, como formulação de limpador e desengraxante.

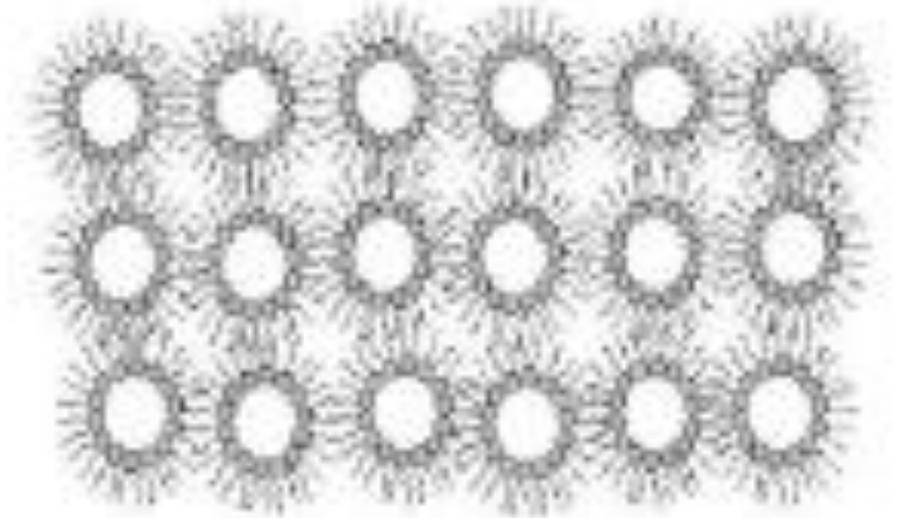
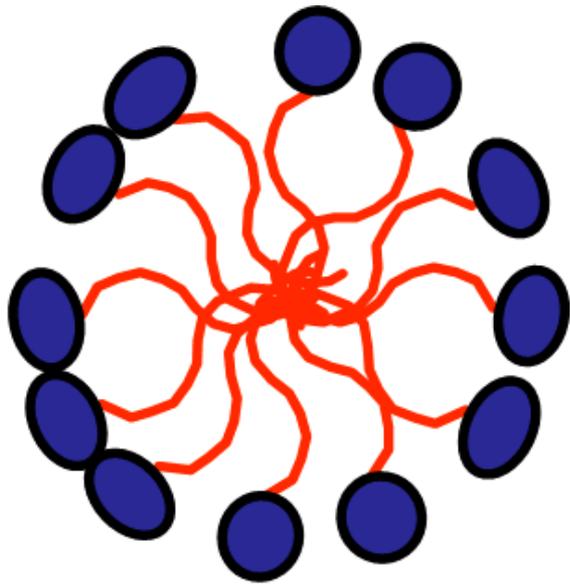


- O detergente, ao se dissolver em água, se distribui em toda extensão e, uma parte se concentra na interface aquosa, fazendo com que haja a quebra da estrutura da água e diminuição da tensão superficial.

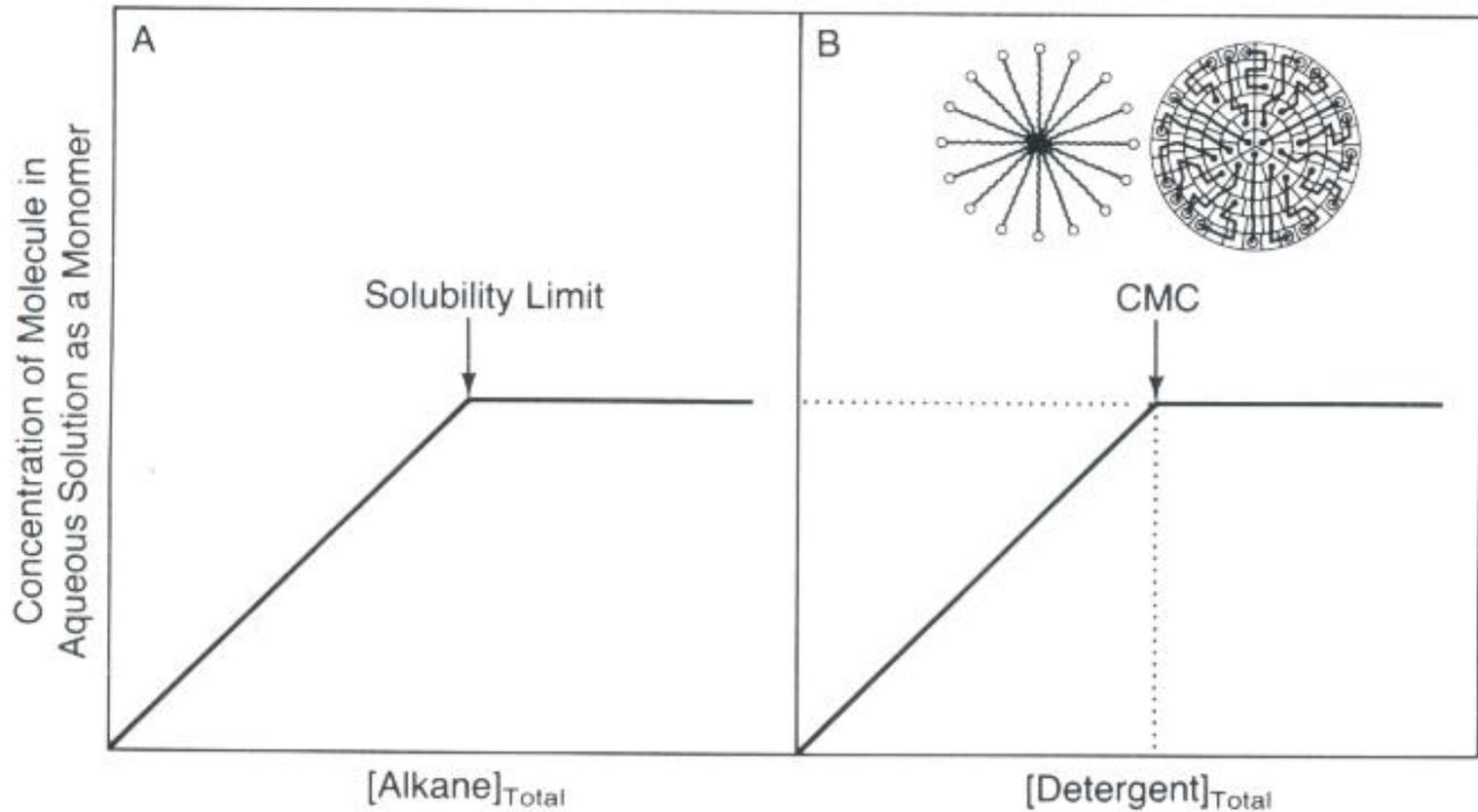
O que ocorre quando aumentamos a concentração de detergente na água?

- Aumentando-se a concentração do detergente, ocorre um aumento da concentração do mesmo na camada superficial da água. Quando esta se torna saturada, a adição de mais detergente na fase aquosa não provoca abaixamento. Quando a água está saturada, a adição de mais detergente, provoca a formação de agregados constituídos de 50 a 100 moléculas de detergente.

Micelas



Relação entre solubilidade limite e CMC



O que é micela? O que é CMC de um tensoativo?

- A CMC de um tensoativo pode variar com a temperatura, repulsão eletrostática, energia interfacial***
- hidrocarboneto-água: a tendência do solvente em formar ligação de hidrogênio.***
 - Como o benzeno e o álcool influenciam o valor da CMC de um tensoativo?***
 - Como a temperatura afeta a CMC (concentração micelar crítica)?***

Tubos capilares (Capilaridade)

<http://www.youtube.com/watch?v=pbZ4CNxyhyU>

<https://www.youtube.com/watch?v=iavRIGU7IKk> (1 parte)

<https://www.youtube.com/watch?v=QH60TIWNKEU> (2 parte)

➤ a tendência de líquidos ascenderem (adesão ao vidro por ex.: água) ou descenderem nos tubos capilares é consequência da tensão superficial (balanço entre $w_{adesão}$ e $w_{coesão}$;

➤ a película de líquido se espalha pela parede interna do capilar;

➤ a superfície do líquido fica curva no interior do tubo

Forças coesivas do líquido grandes, γ altos :

Hg = 472 mN/m (efeito oposto)

H₂O = 72,75 mN/m a 293 K

Benzeno = 28,88 mN/m a 293 K (menor coesão)

Ângulo de contato: o equilíbrio de forças que provoca o ângulo θ

- $\theta < 90^\circ$ forças de adesão > coesão : molha
- $\theta > 90^\circ$ forças de coesão > adesão : não molha

<http://www.youtube.com/watch?v=McNBPZZg5Ds>

$$\gamma_{sg} = \gamma_{ls} + \gamma_{lg} \cos \theta$$

coesão = atração mútua entre as moléculas de um líquido

adesão = atração entre as moléculas de um fluido e as de uma superfície sólida

Young e Laplace: equilíbrio mecânico numa superfície curva geral entre duas fases

- ***(bolha: região em que vapor, ar, está confinado por película de líquido (filme fino));***

- ***(cavidade: vapor está aprisionado num líquido***

- ***(gotícula ou gota: é pequeno volume de líquido em equilíbrio imerso no seu vapor (spray)***

- ***as bolhas têm duas superfícies (uma em cada face da película);***

as cavidades só têm uma superfície

Para uma superfície esférica com raio de curvatura r :

$$P_{\text{int}} = P_{\text{côncavo}} \quad P_{\text{ext}} = P_{\text{convexo}}$$

$$P_{\text{int}} > P_{\text{ext}} \quad P_{\text{int}} - P_{\text{ext}} = \Delta P = 2\gamma/r$$

na superfície plana $\Delta P = 0$ pois $r \rightarrow \infty$

r = raio da superfície

quanto menor r maior será ΔP

Qual a diferença na pressão hidrostática através da interface Hg-ar, tendo

$r = 10^{-4}\text{m}$ a 293 K e $\gamma = 4,76 \times 10^{-3}\text{ Nm}^{-1}$?

Equação de Kelvin

a pressão de vapor em equilíbrio com uma superfície curva (tem pressão extra de $2\gamma/r$) \neq superfície plana

-para pressão de vapor de um líquido em equilíbrio com gotículas de raio r separadas uma das outras:

$$\ln (P/P_o) = (2\gamma M)/(rRT\rho) \quad \text{ou} \quad p=p^*e^{2\gamma V/rRT}$$

P_{vapor} maior em pequenas gotículas !

P_{vapor} maior em pequenas gotículas !

Ex.: H₂O a 293 K com $P_0 = 17,5$ mmHg

r/mm	10^{-3}	10^{-6}
P/P_0	1,001	2,95

Uma gotícula tem a pressão de vapor mais alta que a normal; a tendência à condensação é contrabalançada pela tendência acentuada à evaporação.