

# Termodinâmica de superfícies

## Tensão Superficial ( $\gamma$ )

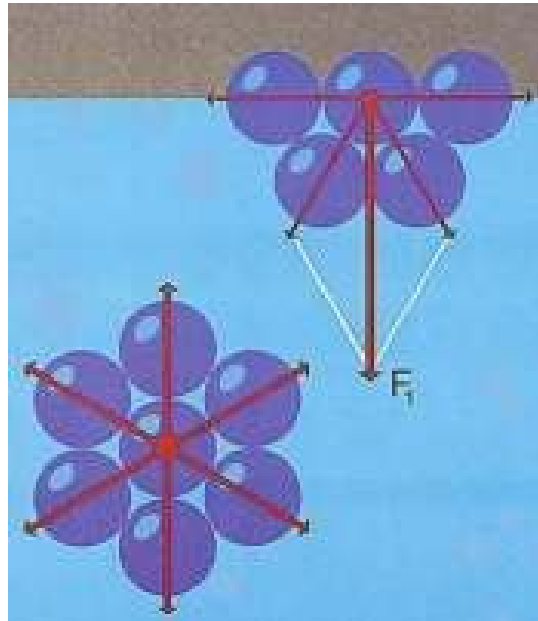


# Algumas questões!

- *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?

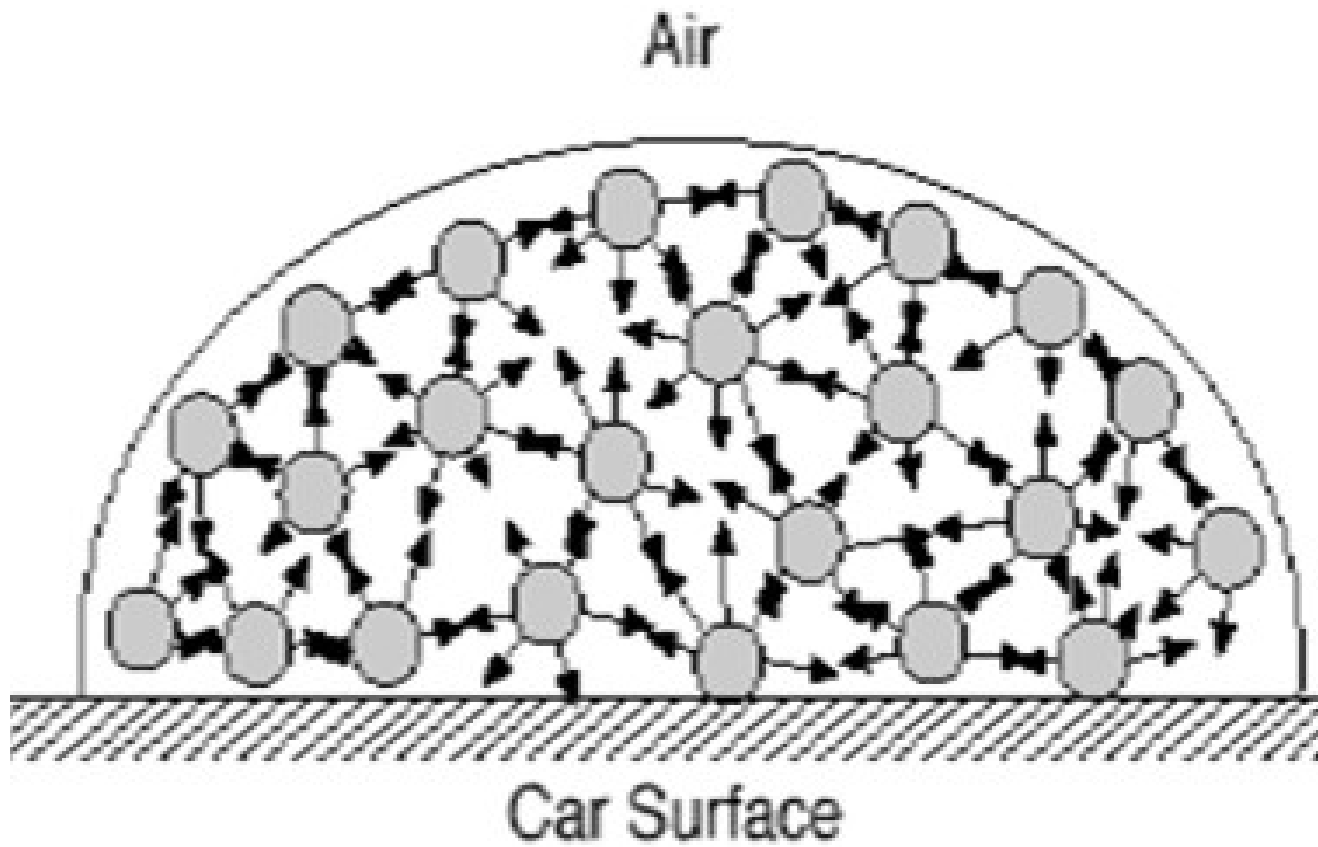


- As moléculas na superfície possuem uma maior energia e para deslocar uma molécula do interior para a superfície, trabalho é realizado. O sistema tende espontaneamente a um estado de menor energia!
  - *A superfície do líquido tomará forma de maneira que a menor quantidade de moléculas permaneçam na 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 =  $F/2l$  (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/cm<sup>2</sup>) então  $w = \Delta A \gamma$**   
**ou  $dw = \gamma dA$**

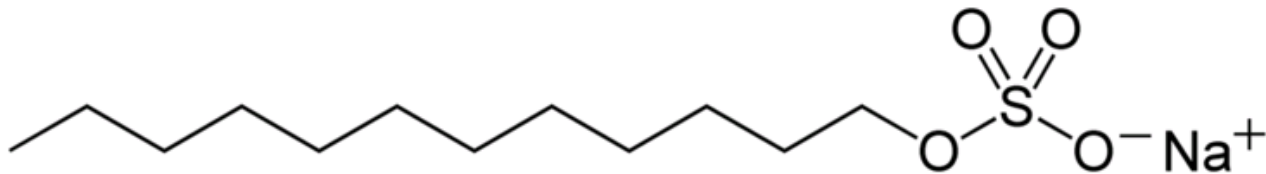
**No sistema CGS ela é expressa em dina.cm<sup>-1</sup> e no sistema SI é N.m<sup>-1</sup>**  
[https://www.youtube.com/watch?v=r2\\_mvZ5lYbE](https://www.youtube.com/watch?v=r2_mvZ5lYbE)

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



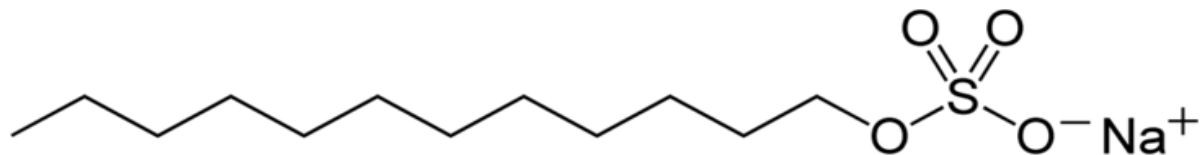
# Tensoativos

- 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.

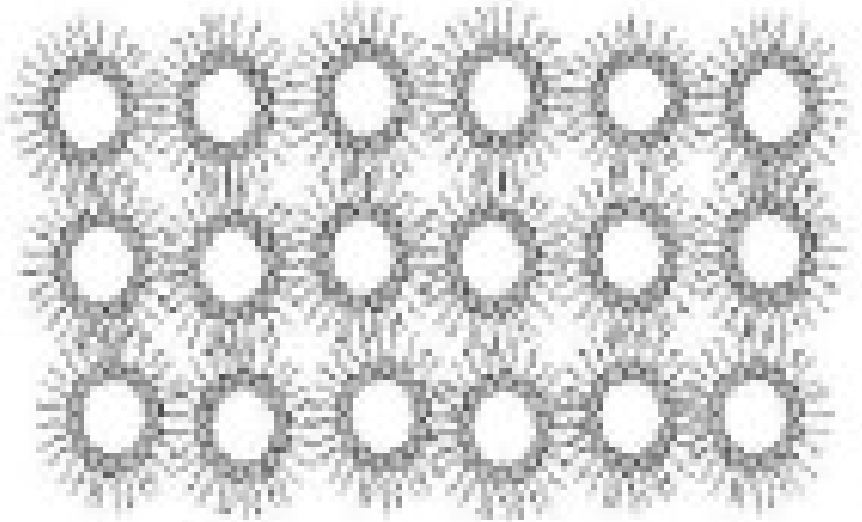
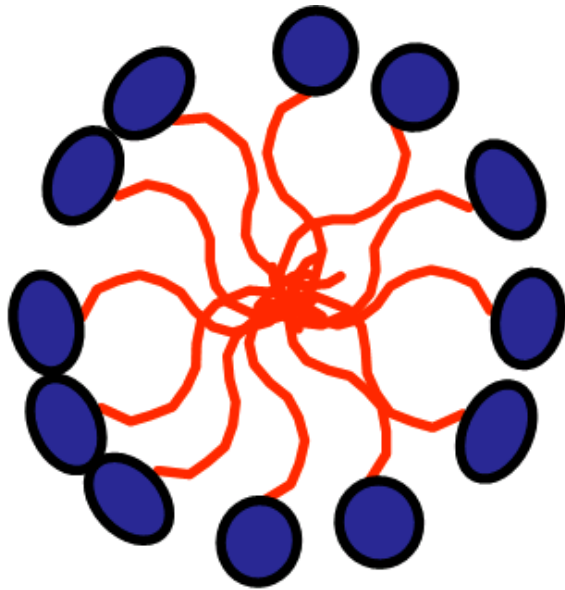


- O detergente, ao se dissolver em água, se distribui em toda extensão e, uma parte se concentra na interface aquosa, fazendo com que haja a quebra da estrutura da água e diminuição da tensão superficial.

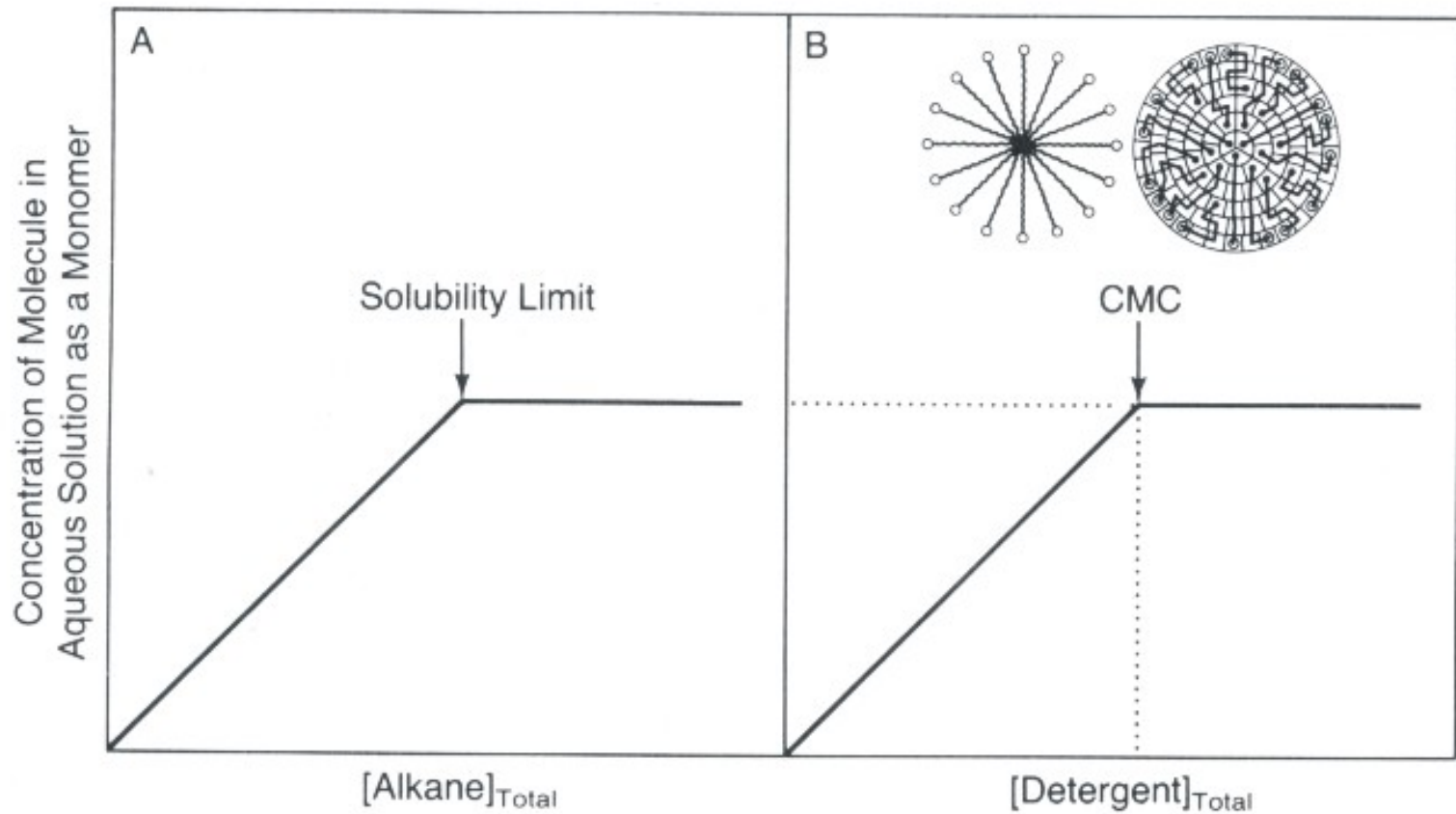
## O que ocorre quando aumentamos a concentração de detergente na água?

- 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,  $\gamma$  altos :**

**Hg = 472 mN/m (efeito oposto)**

**H<sub>2</sub>O = 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  $\theta$

▪  $\theta < 90^\circ$  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  $\Delta P$**

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

**$r = 10^{-4}\text{m}$  a  $293\text{ K}$  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:**

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

**$P_{\text{vapor}}$  maior em pequenas gotículas !**

**$P_{\text{vapor}}$  maior em pequenas gotículas !**

**Ex.: H<sub>2</sub>O 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.***