

Aula 3 de abril 2023

Superfícies Líquidas

- 1) Tensão superficial
- 2) Ângulos de contacto
- 3) Adsorção
- 4) Micelas e tensioactivos
- 5) Métodos experimentais de análise

Superfícies Líquidas

- 1) Tensão superficial
- 2) Ângulos de contacto
- 3) Adsorção
- 4) Micelas e tensioactivos
- 5) Métodos experimentais de análise

Adsorção em superfícies líquidas

A adsorção duma substância à superfície dum líquido é medida em relação à concentração dessa substância no interior desse líquido.

Adsorção positiva – concentração à superfície $>$ concentração interior

Adsorção negativa – concentração à superfície $<$ concentração interior

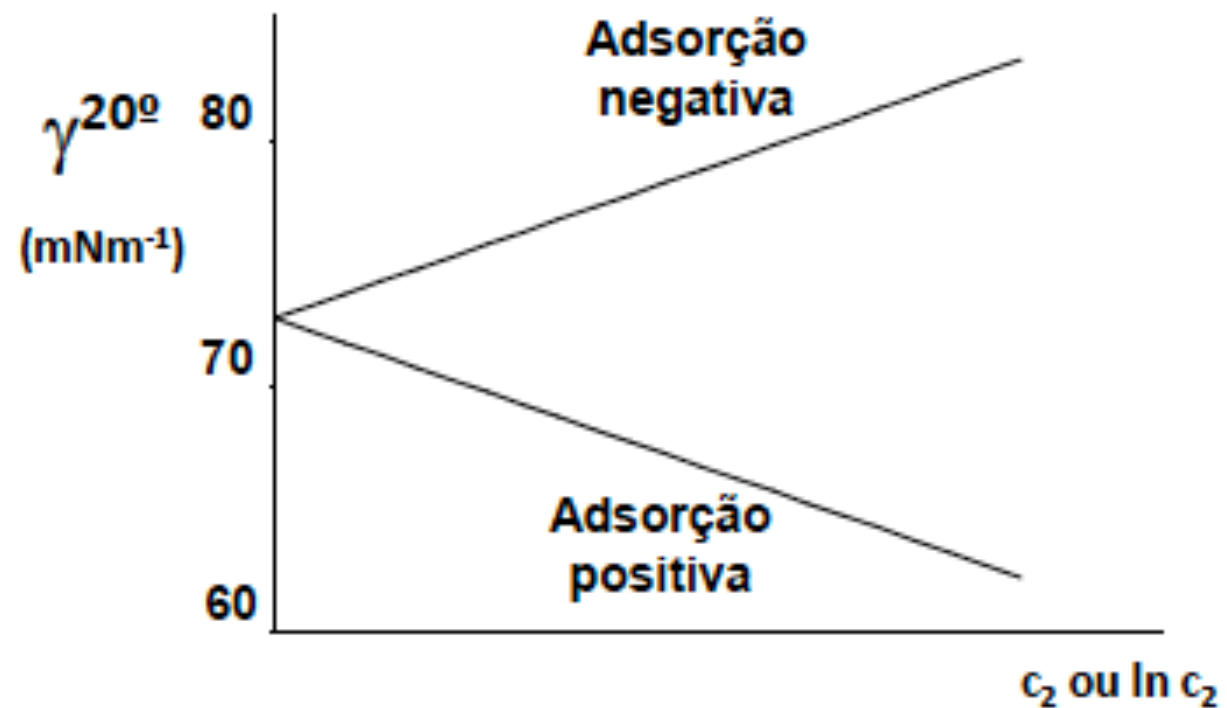
Adsorção e tensão superficial

A adsorção está relacionada com a tensão superficial da solução.

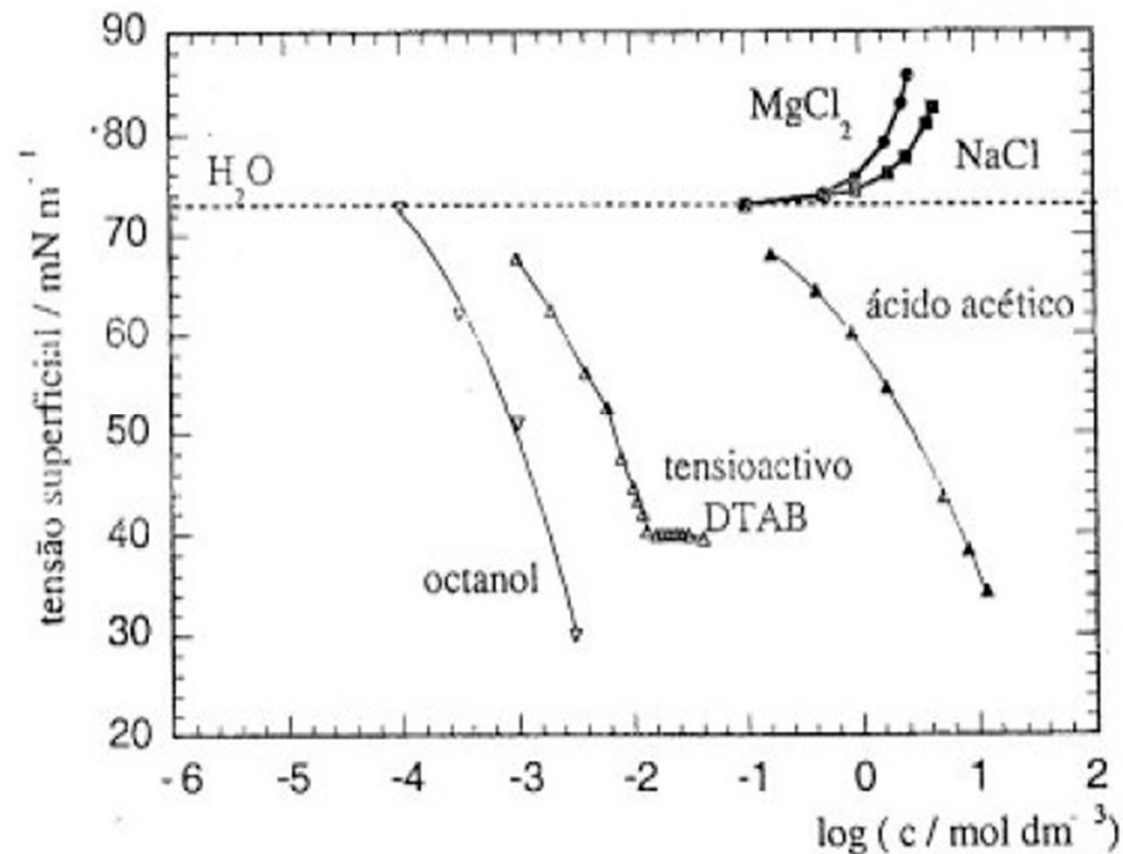
As substâncias que se acumulam à superfície (adsorção positiva) são as que têm interações moleculares fracas com o solvente – são “puxadas” menos intensamente que as do solvente da superfície para o interior – baixam a tensão superficial.

Pelo contrário, adsorção negativa – aumento da tensão superficial

Adsorção em superfícies líquidas e tensão superficial



Compostos iónicos - excessos negativos – tensão superficial sobe
Compostos orgânicos - excessos positivos – tensão superficial desce



Consider two phases α and β in contact and suppose that the system consists of several components J , each one present in an overall amount n_J .

If the components were distributed uniformly through the two phases right up to the interface, which is taken to be a plane of surface area σ , the total Gibbs energy, G , would be the sum of the Gibbs energies of both phases, $G = G(\alpha) + G(\beta)$

The two Gibbs energies differs from G by an amount called the surface Gibbs energy, $G(\sigma)$:

$$G(\sigma) = G - \{G(\alpha) + G(\beta)\}$$

The concentration of a species J is uniform right up to the interface, then from its volume we would conclude that it contains an amount $n_J(\alpha)$ of J in phase α and an amount $n_J(\beta)$ in phase β

The molecules may accumulate at the interface, the total amount of J differs from the sum of these two amounts

$$n_J(\sigma) = n_J - \{n_J(\alpha) + n_J(\beta)\}.$$

This difference is expressed in terms of the surface excess, Γ_J :

$$\Gamma_J = \frac{n_J(\sigma)}{\sigma}$$

Gibbs isotherm

$$d\gamma = -\sum_J \Gamma_J d\mu_J$$

Modelo simplificado:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c}\right)_T = -\frac{RT\Gamma_s}{c}$$

Isotérmica de adsorção de Gibbs

$$\Gamma_{2,1} = - \frac{c_2}{R T} \frac{d\gamma}{dc_2} = - \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c_2}$$

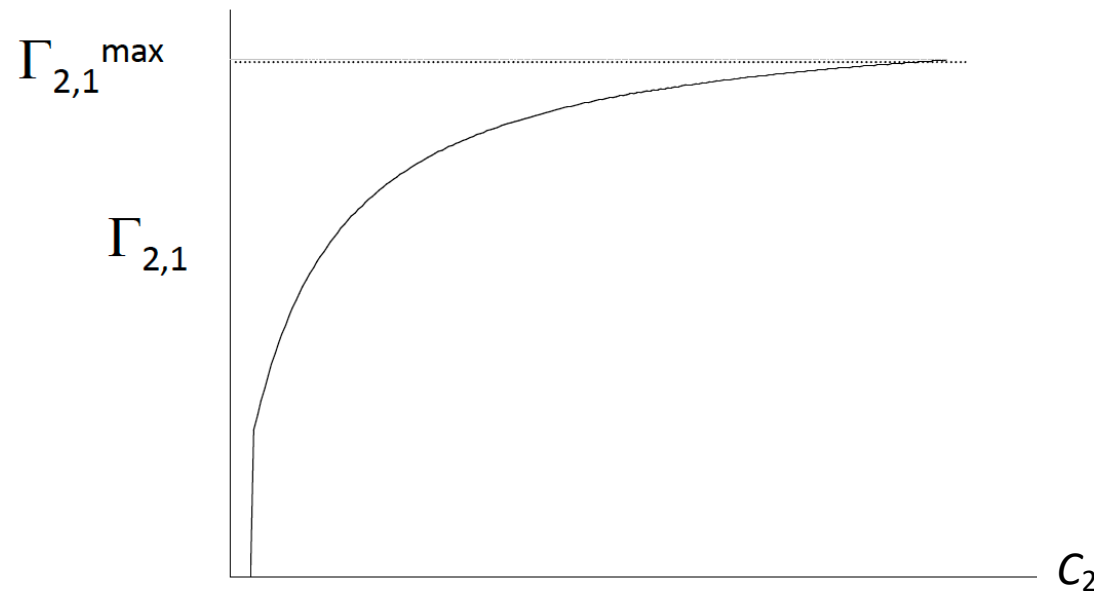
$\Gamma_{2,1}$ = excesso superficial do soluto 2 no solvente 1, pode ser positivo ou negativo

$\Gamma_{2,1} > 0, \frac{d\gamma}{dc_2} < 0$ – tensão superficial diminui

$\Gamma_{2,1} < 0, \frac{d\gamma}{dc_2} > 0$ – tensão superficial aumenta

Adsorção em superfícies líquidas

O excesso positivo tende para um máximo – a superfície enche completamente com moléculas de soluto



Área ocupada à superfície por molécula

$$A_2 = \frac{1}{\Gamma_{2,1}^{\max} N_a}$$

A tensão superficial de soluções aquosas de metanol a 293K é dada na tabela

$c/\text{mol.dm}^{-3}$	0.0264	0.0536	0.1050	0.2110	0.4330
$\gamma/\text{mN.m}^{-1}$	68.00	63.14	56.31	48.08	38.87

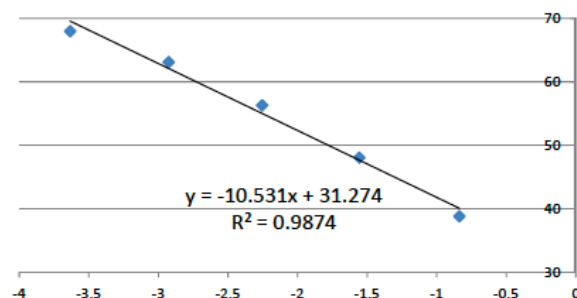
Calcule a área superficial ocupada por uma molécula de metanol.

Resolução:

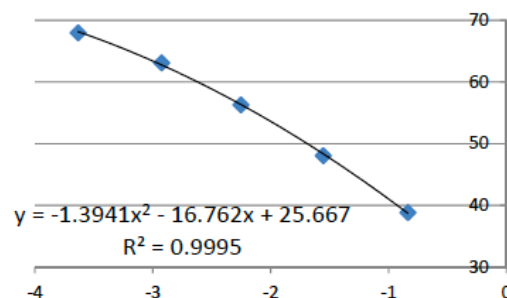
c	ln c	γ
0.0264	-3.63439	68
0.0536	-2.92621	63.14
0.105	-2.25379	56.31
0.211	-1.5559	48.08
0.433	-0.83702	38.87

- Representações:

Linear



Quadrática



- Representação linear

$$\frac{d\gamma}{d \ln c_2} = -10,5 \text{ mN m}^{-1} = -10,5 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1};$$

$$\Gamma_{2,1} = 4,31 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$$

$$A/\text{moléc} = 38,5 \times 10^{-20} \text{ m}^2$$

- Representação quadrática - derivada depende da concentração

Para $c_2 = 0,433$, $\frac{d\gamma}{d \ln c_2} = -14,4 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1};$

$$\Gamma_{2,1} = 5,92 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2};$$

$$A/\text{moléc} = 28,0 \times 10^{-20} \text{ m}^2$$

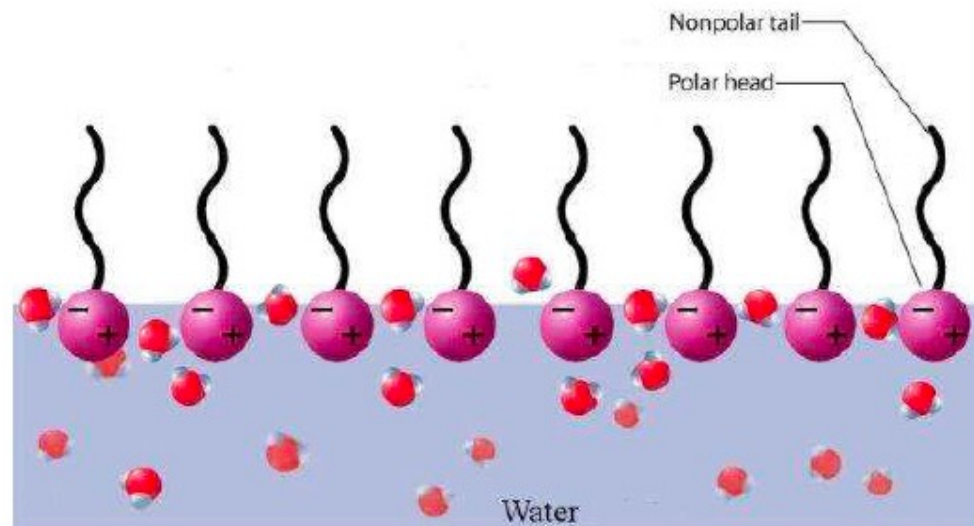
5) Medidas de tensão superficial de soluções aquosas do tensioativo CTAB16, a 20°C, deram os seguintes resultados:

$C \times 10^4 / \text{M}$	1	2	5	10	50	100
$\gamma / \text{mN m}^{-1}$	68	60	48	39	36	36

- Utilizando a isotérmica de adsorção de Gibbs, calcule a área ocupada por molécula de CTAB16 à superfície da solução
- Calcule a concentração micelar crítica.

Langmuir–Blodgett film

wikipedia

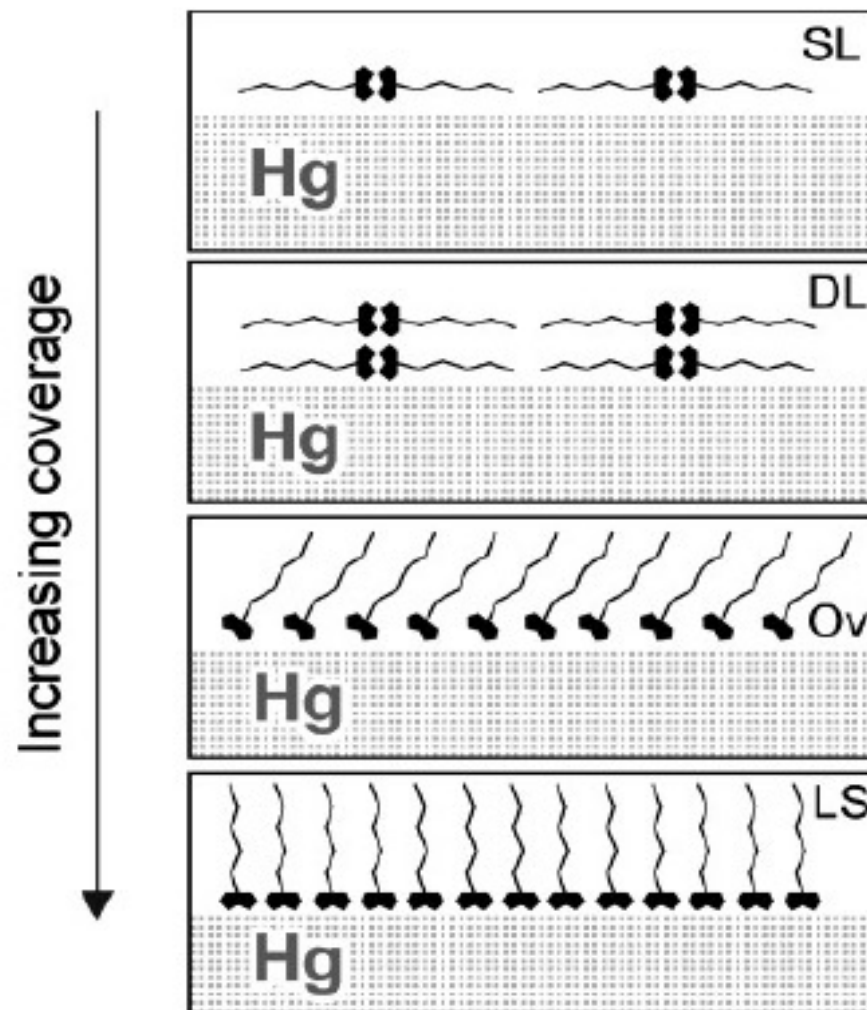


Adsorção. Uma superfície líquida

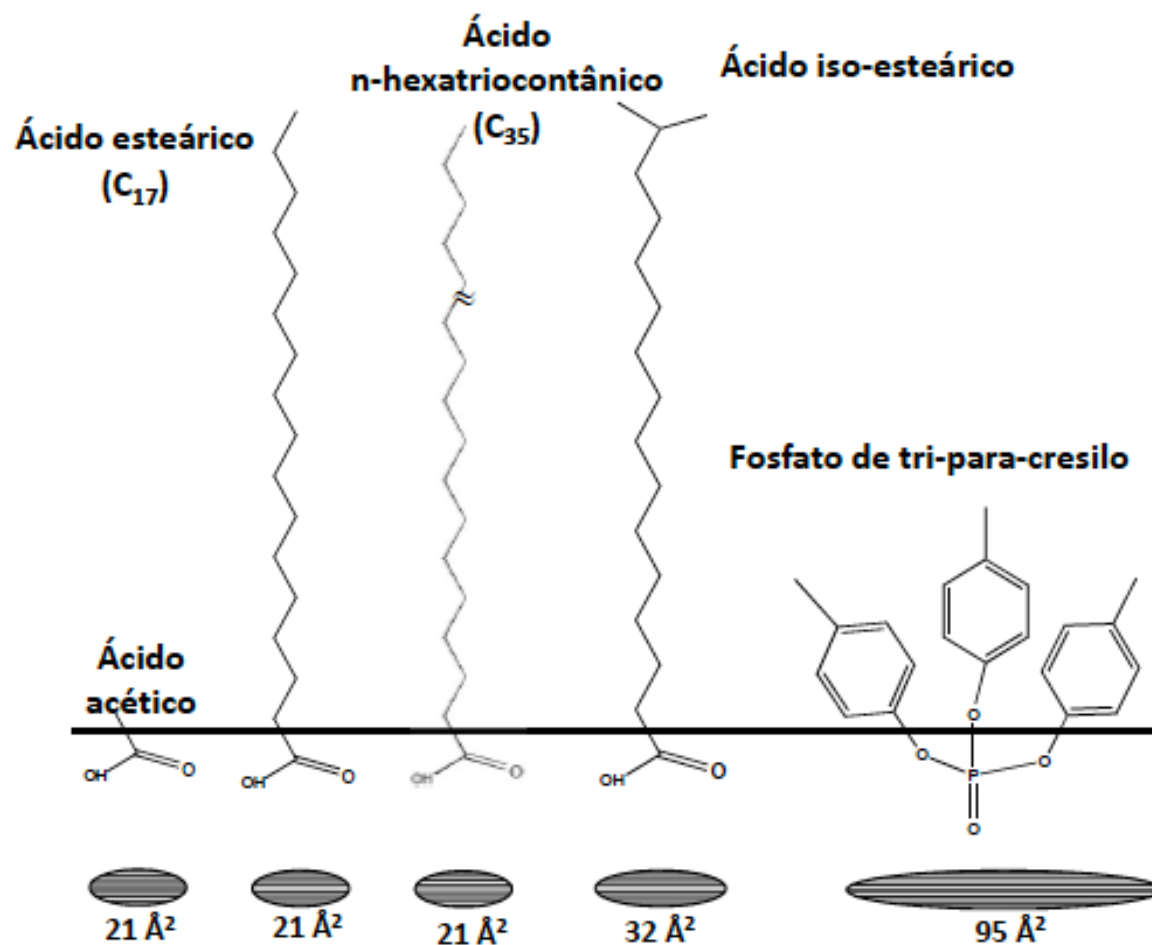
Ácido esteárico em Hg

Figure 1. Schematic real space model of a Langmuir film of stearic acid on mercury. With increasing coverage stearic acid shows successively a single (SL) and a double (DL) layer of lying-down molecules, a tilted phase of standing-up molecules (Ov) and an untilted phase of standing-up molecules (LS).

Kraack et al. Langmuir, Vol. 20, No. 13, 2004

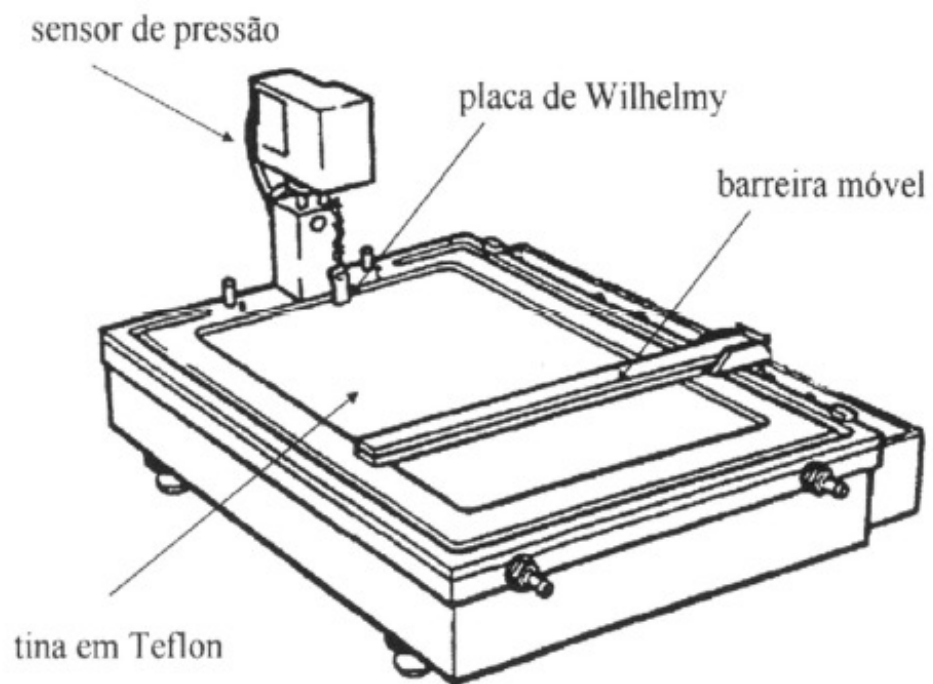


Ácidos gordos com cadeias lineares ocupam a mesma área à superfície – cadeias ramificadas ocupam maiores áreas



Equação de estado de filmes superficiais

Balança de torção de Langmuir



Different phases: “solid”, “liquid”, “gas”

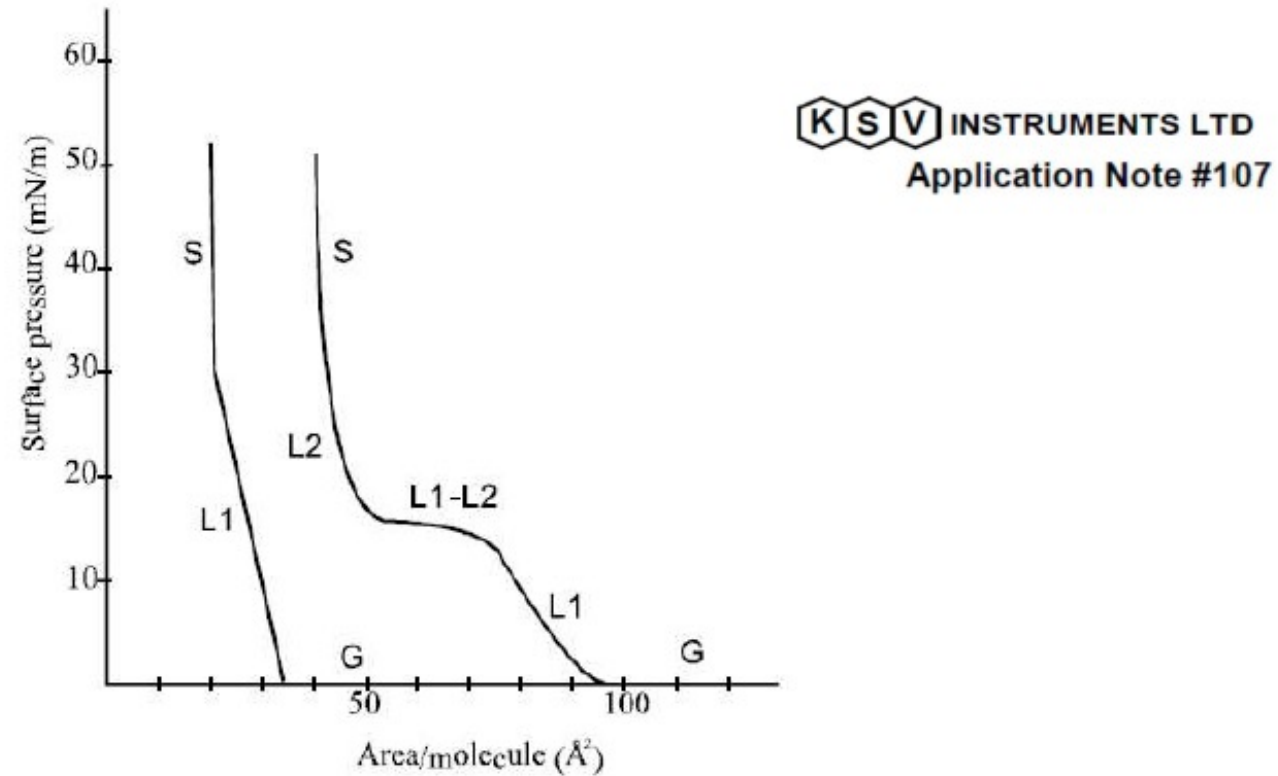
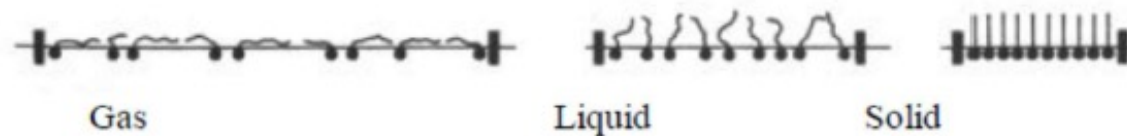
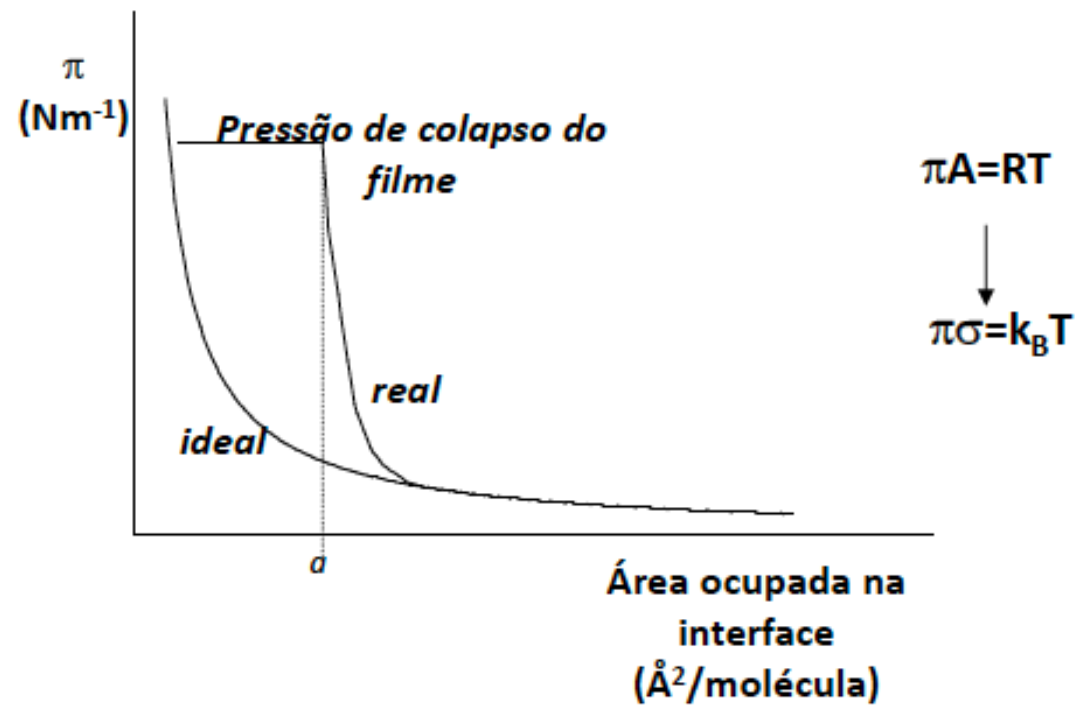


Figure 7. Typical isotherm of a fatty acid and a phospholipid.



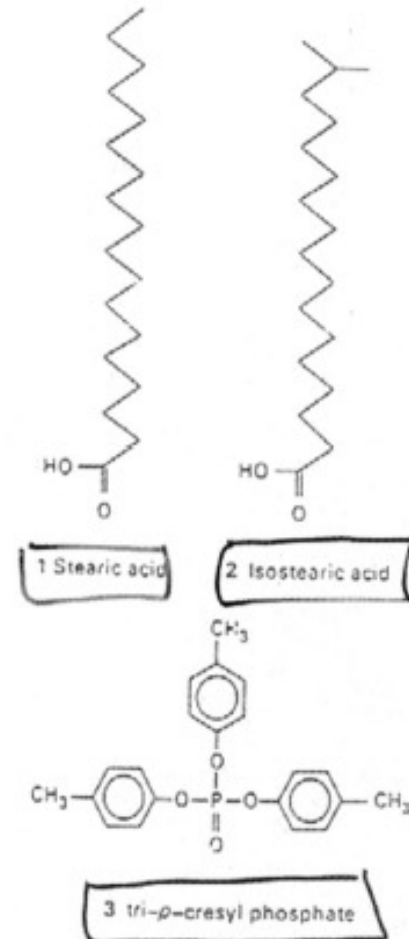
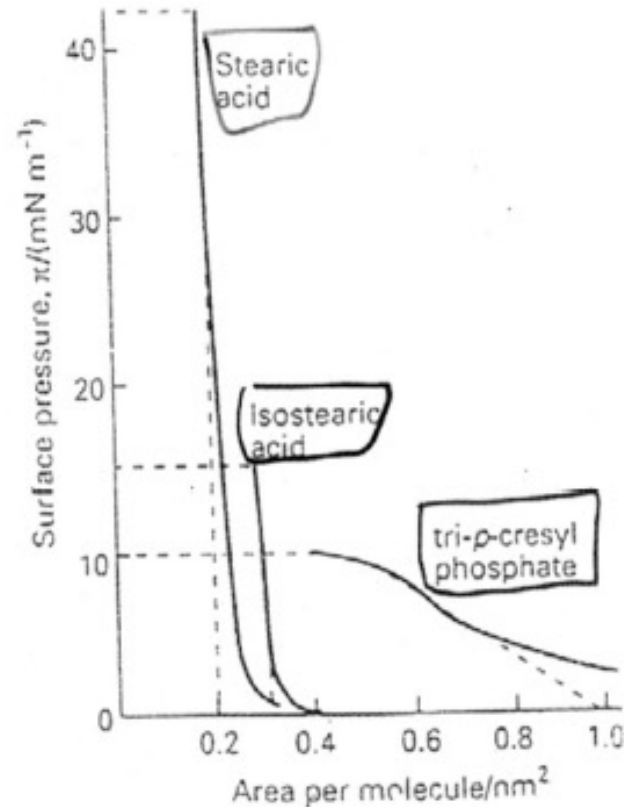
Adsorção em superfícies líquidas

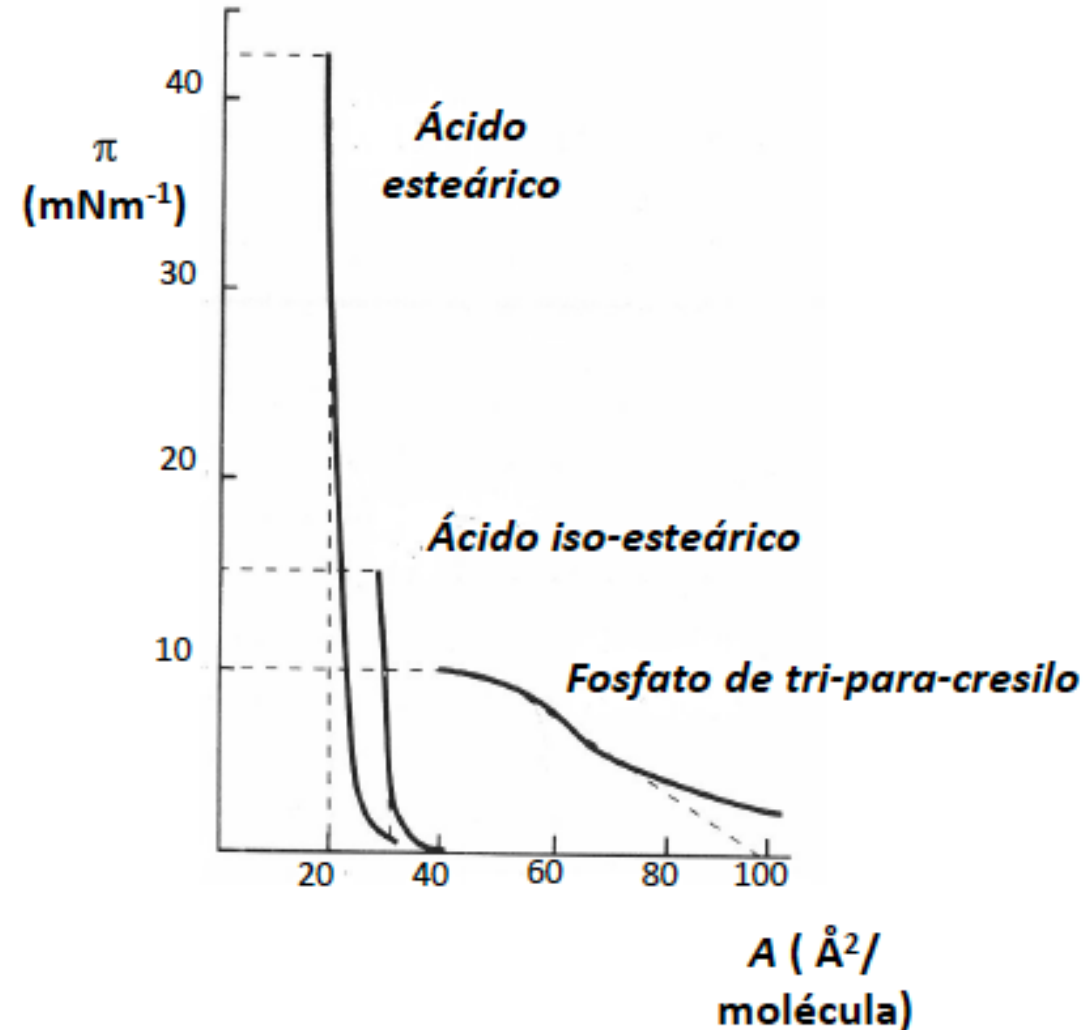


Balança de torção de Langmuir

1 – Moléculas muito parecidas podem ser distinguidas em filmes de monocamada

2 – Curva 3 tem menos inclinação, isto é, maior possibilidade de variação configuracional com a pressão aplicada, e apresenta pressão de colapso menor, ou seja o filme é mais frágil





The variation of surface pressure with the area occupied by each surfactant molecule. The collapse pressures are indicated by the horizontal dotted lines.