

Aula 31 de março

Tensão superficial
Ângulos de contacto

A importância da área superficial

- Quanto mais dividida uma substância condensada (sólida ou líquida), maior é a relação área superficial/volume)

- PROBLEMA:

Calcule a razão entre as áreas superficiais de

1. Um cubo de 1m de aresta
2. Os cubos resultantes de dividir cada aresta por $2n$ ($n=1,2,3,4,5,\dots, 109$)

- <https://www.youtube.com/watch?v=DfV8xu2nHy4>

<https://www.youtube.com/watch?v=2WmHEOb9Ndg>

https://www.youtube.com/watch?v=MU_tPRlrclE

<https://www.youtube.com/watch?v=EaE9k-xUtrQ>

<https://www.youtube.com/watch?v=mk6MRLd9gJc>

Dividindo por $2n$ os lados dum cubo, o volume total mantém-se, mas a área é multiplicada por $2n$

- 1 cubo de 1m de aresta \rightarrow volume $1 \text{ m}^3 \rightarrow$ área 6 m^2

Cada lado dividido por $2n$, dá origem a

- $n=1$ 2^3 cubos de 0,5 m $\rightarrow 2^3 \times 6 \times (1/4) \text{ m}^2 =$ área 12 m^2
- $n=2$ $4^3 = 64$ de 0,25 m $\rightarrow 4^3 \times 6 \times (1/16) \text{ m}^2 = 24 \text{ m}^2$
-
- $n=n$ $(2n)^3$ de $1/(2n)$ m $\rightarrow (2n)^3 \times 6 \times (1/2n)^2 = 2n \times 6 \text{ m}^2$
-
- $n=10^8$ 8×10^{24} cubos $\rightarrow 2 \times 10^8 \times 6 \text{ m}^2$

Nanotecnologia matéria finamente dividida

- Nestas últimas condições ($n = 108$), se o cubo inicial de 1 m^3 estivesse cheio de água, teríamos 4182 moléculas por cada cubo com $5 \times 10^{-9} \text{ m}$ de lado. Em cada um destes, cerca de 37 % das moléculas estão à superfície.
- No cubo inicial, de 1 m^3 de água, a percentage de moléculas à superfície era inferior a $2 \times 10^{-11} \%$ (!!!)
- Quando dividimos (muito) a matéria, as propriedades das substâncias passam a ser dominadas pelas das moléculas superficiais.

Indústrias que lidam com interfaces

Alimentação - emulsões, espumas, dispersões

Farmacêuticas - emulsões, espumas, dispersões

Produtos e higiene e limpeza - remoção de sujidade

Tintas e revestimentos - molhabilidade, adesão

Semicondutores - adesão de camadas finas, tratamentos de superfície

Lubrificantes - desengordurantes

Petrolíferas - recuperação de óleos

Papel - impressão, adesão em embalagens

Biomateriais - adesão de tecidos, desnaturação

Superfícies Líquidas

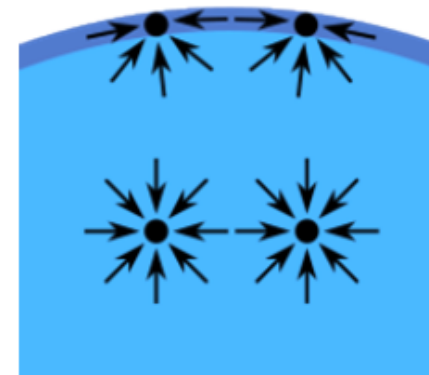
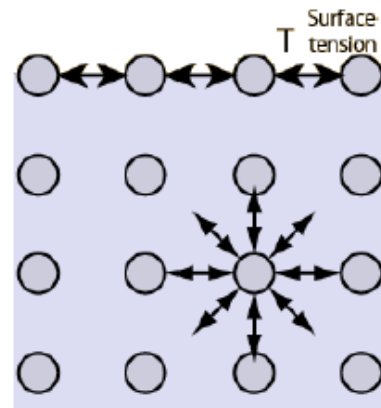
- 1) Tensão superficial
- 2) Ângulo de contacto
- 3) Micelas e tensioactivos

Superfícies sólidas

- 4) Adsorção química e catálise heterogénea
- 5) Adsorção física

A tensão superficial...

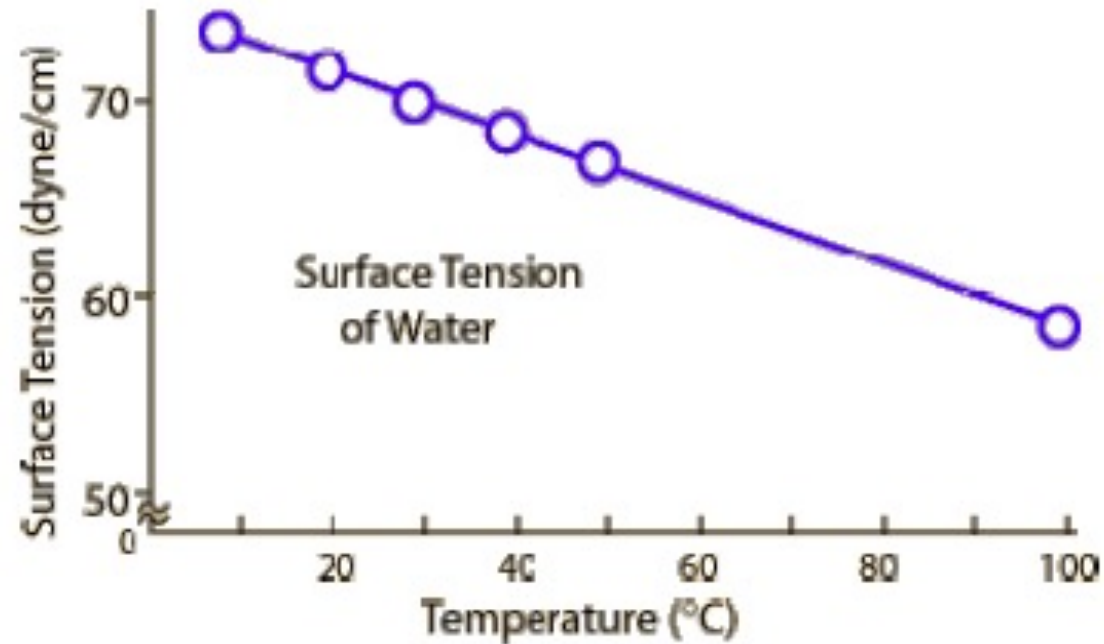
...resulta da assimetria das forças intermoleculares à superfície, onde as moléculas só estão sujeitas a forças de atração dirigidas para o interior.



Tensão superficial

- A tensão superficial é uma força por unidade de comprimento. É medida normalmente em mN m^{-1} (força necessária para quebrar um filme superficial de 1 m de comprimento).
- Um líquido apresenta a menor área externa possível (as moléculas não “gostam” da superfície). As gotas são redondas porque a esfera é a forma com menor área para um volume fixo.

Tensão superficial diminui com T

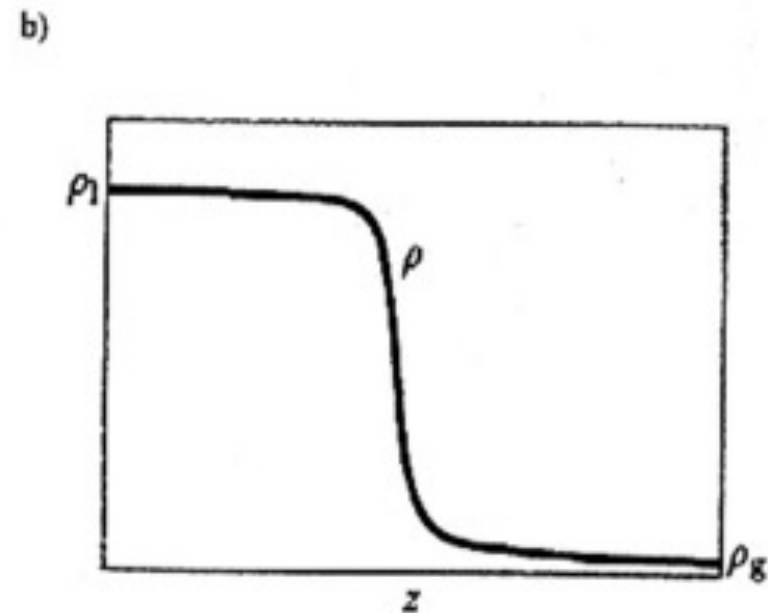
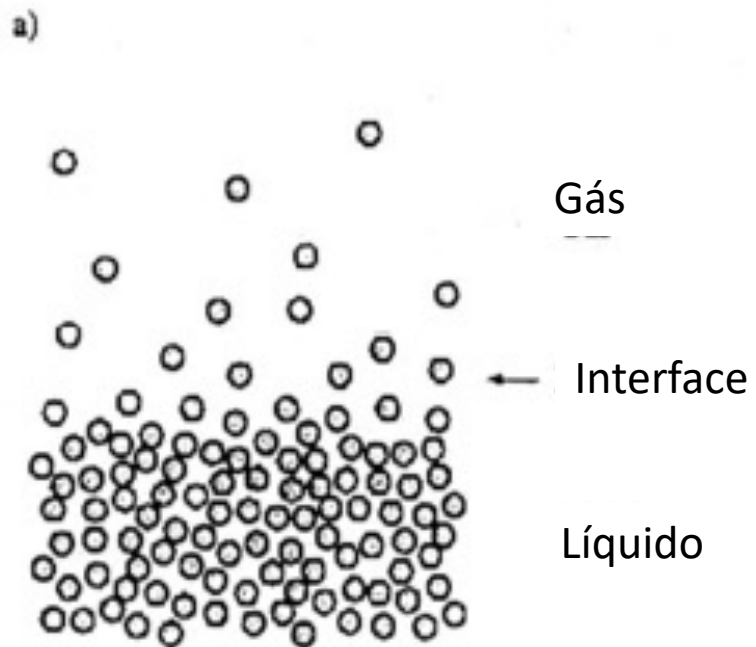


Equação de Eotvos ($k=2.1 \times 10^{-7} \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-2/3}$)

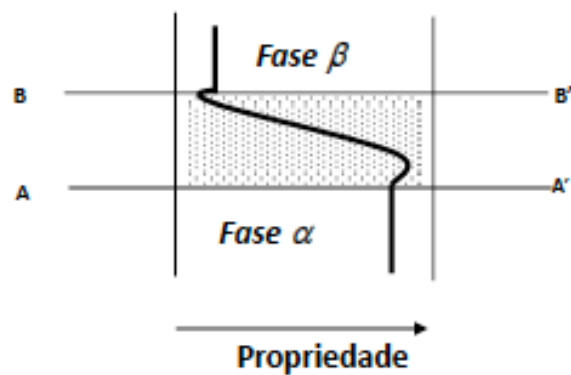
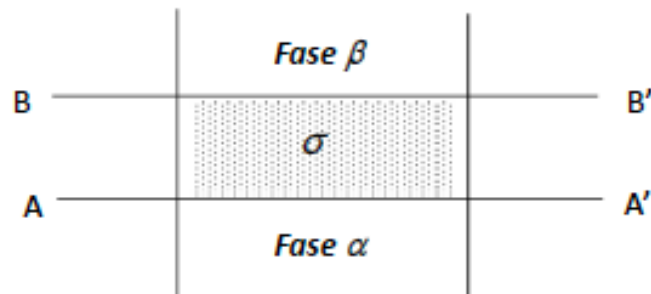
$$\gamma V^{2/3} = k (T_c - T)$$

Interface líquido-vapor

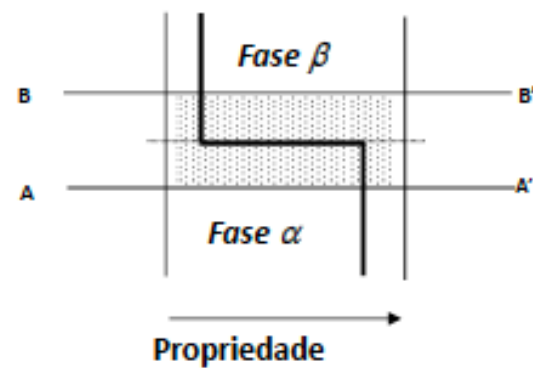
O líquido não acaba num só comprimento molecular



Interfaces

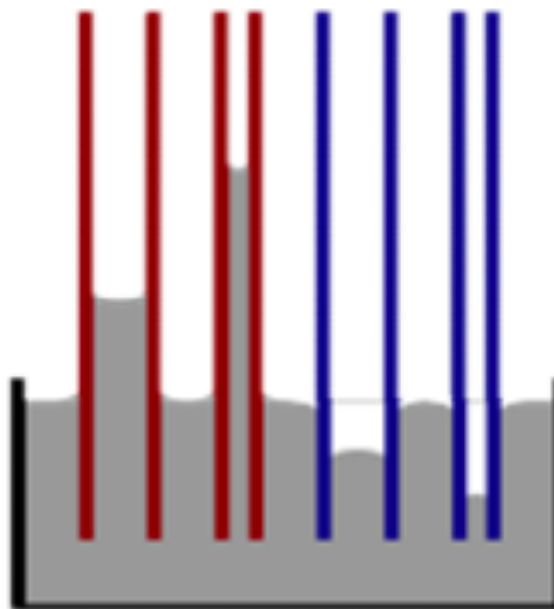


a) Caso Real



b) Modelo Matemático

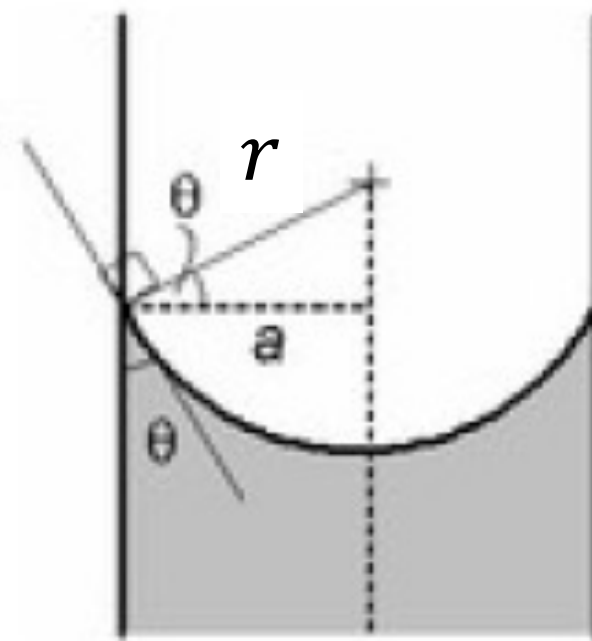
Capilaridade



Um líquido sobe ou desce em tubos capilares estreitos.

Sobe quando molha (adere a) as paredes – água em tubos de vidro; desce quando não molha (não adere) – mercúrio em tubos de vidro ou água em tubos de teflon

A adesão (ou não-adesão) à parede provoca curvatura do menisco. A tensão superficial através dum menisco curvo gera uma diferença de pressão



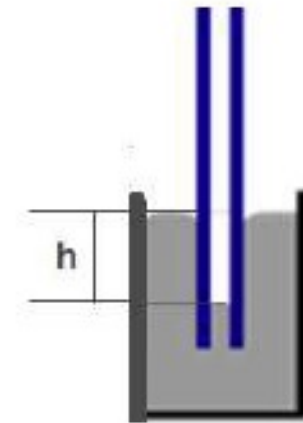
Equação de
Young-Laplace

$$P_i - P_e = \frac{2\gamma}{r}$$

$$r = a / \cos \theta$$

A tensão superficial do mercúrio é de 470 mN m^{-1} a 273 K .
Calcule a depressão capilar num tubo de 1 mm de diâmetro
para um ângulo de contacto de 140° .

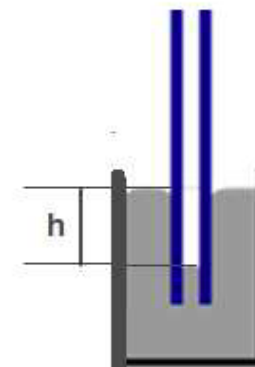
$$\rho_{Hg} (273 \text{ K}) = 13,6 \text{ g/cm}^3$$



Resolução

$\Delta p = \rho gh$ - a diferença de pressão iguala a pressão exercida por uma coluna de líquido de altura h .

$$h = 2\gamma \cos \theta / (\rho g a) = \\ 2 \times 470 \times 10^{-3} \times (-0.76604) / \\ (13.6 \times 10^3 \times 9.8 \times 0.5 \times 10^{-3}) = \\ - 0.0108 \text{ m}$$



Equação de KELVIN

forma Ostwald-Freundlich

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma V_m}{rRT}$$

A pressão de vapor de pequenas gotas dum líquido é maior do que para grandes quantidades do mesmo líquido, com um menisco líquido-vapor plano. A tensão superficial provoca um aumento de pressão através da curvatura. Quanto menor o raio, maior a curvatura e maior a pressão de vapor.

Calcule o raio duma gota de água cuja pressão de vapor a 20 °C é 3x a pressão de vapor da água num copo. Quantas moléculas existem dentro dessa gota?

$$\gamma = 72 \text{ mN m}^{-1} ; V_m = 18,05 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$(p_v(\text{água}, 20 \text{ °C}) = 2,34 \text{ kPa})$$

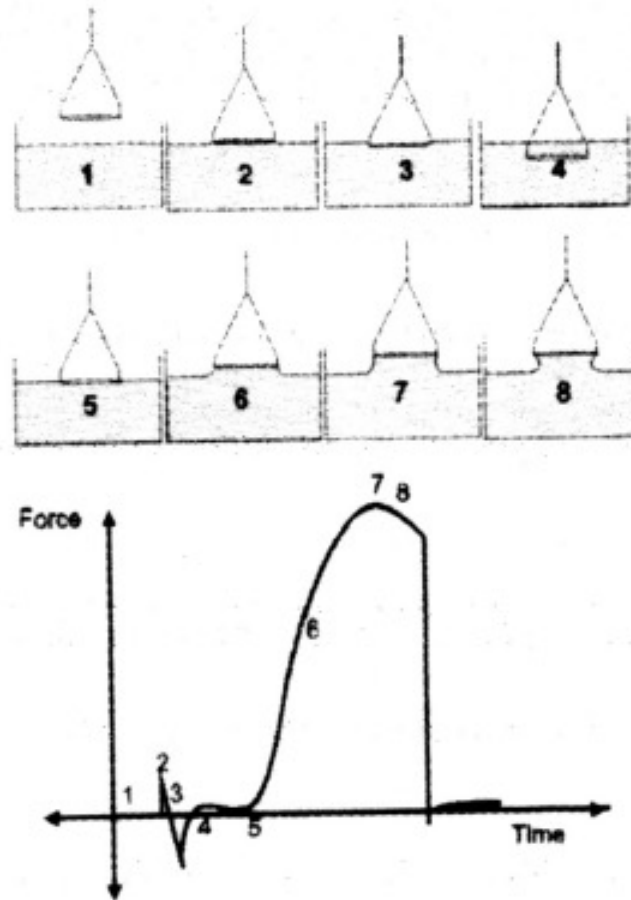
$$R = 9,7 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$V_{\text{molecular}} = 18 \times 10^{-6} / 6,024 \times 10^{23} = 29,9 \times 10^{-30} \text{ m}^3$$

$$\frac{4}{3} \pi R^3 = 3,83 \times 10^{-27} \text{ m}^3 \rightarrow n^\circ \text{ moléculas} = 128$$

Medida da tensão superficial

Força necessária para arrancar um anel da superfície da água

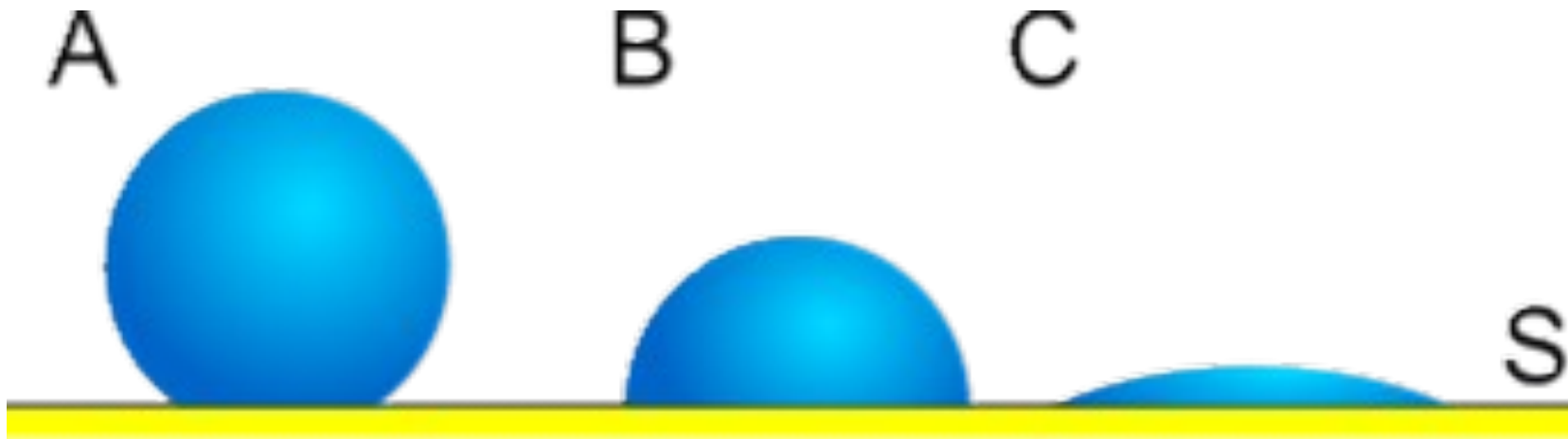


Superfícies Líquidas

- 1) Tensão superficial
- 2) Ângulos de contacto
- 3) Adsorção
- 4) Micelas e tensioactivos

Ângulo de contacto líquido-sólido

- O ângulo de contacto θ depende da intensidade relativa das forças de coesão entre moléculas de líquido e das forças de adesão entre as moléculas de líquido e de sólido – MOLHABILIDADE (wettability)



Contact angle	Degree of wetting	Strength of:	
		Solid/liquid interactions	Liquid/liquid interactions
$\theta = 0$	perfect wetting	strong	weak
$0 < \theta < 90^\circ$	high wettability	strong	strong
$90^\circ \leq \theta < 180^\circ$	low wettability	weak	weak
$\theta = 180^\circ$	perfectly non-wetting	weak	strong

(Wikipedia)

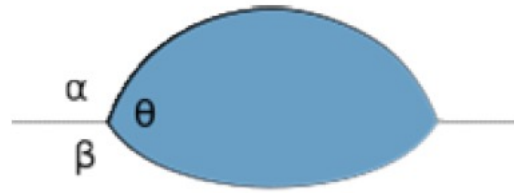
Maior ângulo de contacto



menor molhabilidade



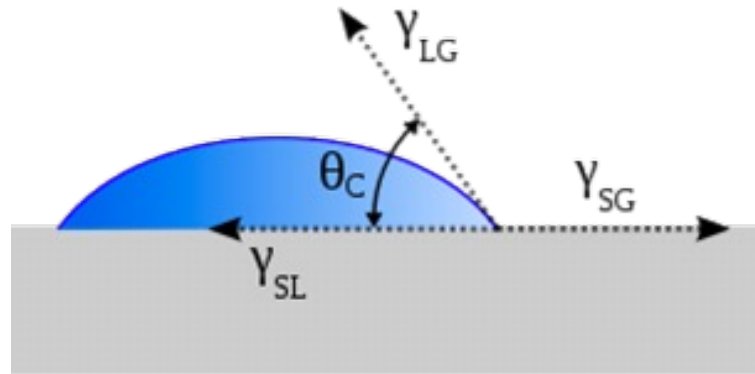
Ângulos de contacto e tensões superficiais de 3 fases



Ao longo do perímetro de assentamento da gota, fazem-se sentir 3 forças diferentes, resultantes das tensões superficiais $\gamma_{\alpha\beta}$, $\gamma_{\alpha\theta}$, $\gamma_{\beta\theta}$.

(a tensão superficial é uma força que tende a diminuir a área superficial de contacto entre as respetivas fases)

A 2 dimensões



No vértice da gota fazem-se sentir 3 forças diferentes. No equilíbrio:

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta - \gamma_{SG} = 0$$

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

