

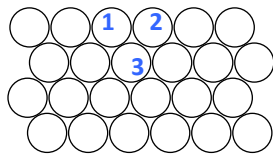
TENSÃO SUPERFICIAL

Prof. Harley P. Martins Filho

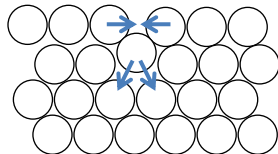
1

• Tensão superficial

- Origem: forças coesivas das moléculas



Líquido estático: forças coesivas em equilíbrio com forças repulsivas entre nuvens eletrônicas.



Separação de moléculas 1 e 2 para introdução da molécula 3 na superfície (aumento de área da superfície) → aparecimento de forças atrativas resultantes que se compõem no sentido de uma atração especial entre as moléculas 1 e 2.

Interpretação alternativa: partículas que se atraem ficam em situação de energia potencial mais baixa quando juntas. As moléculas do seio do líquido estão cercadas por seis outras enquanto na superfície estão cercadas por no máximo quatro outras → a minimização da energia do sistema requer a minimização do número de moléculas na superfície, o que se atinge minimizando a área superficial.

→ Líquido tende a adquirir área superficial mínima para minimizar número de moléculas na superfície (esfera).

→ Há resistência a qualquer processo que implique em aumento de área superficial ou rompimento de linhas de superfície.

3

Implicações:

Permeabilidade de materiais: se um líquido não molha a superfície de um material poroso, a permeabilidade deste ao líquido dependerá de tensão superficial do líquido e da pressão aplicada ao líquido.

Flutuação em líquidos sem rompimento da superfície: o inseto “water strider”



A água não adere à pata do inseto e como este é muito leve, apenas deforma a superfície embaixo das patas.

Vídeo no YouTube: 7 Science Tricks with Surface Tension (canal: Physics Girl)

4

- Medida quantitativa

- Através do trabalho necessário para aumentar área de superfície:

$$\gamma = \frac{dw}{dA}$$

- Através da força necessária para se romper uma linha de superfície:

$$\gamma = \frac{dF}{dl}$$

Unidades: J m⁻² ou N m⁻¹

Exemplos:

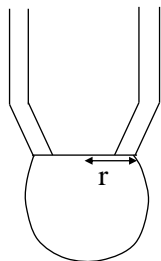
	γ (mN m ⁻¹)
Água	72,75
Etanol	22,75
Mercúrio	472

5

- Métodos experimentais de medida

- Método da gota

Procedimento: gotejamento do líquido de um tubo com raio conhecido



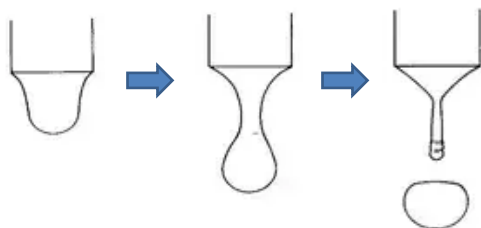
→ Linha de superfície que se rompe é um círculo em torno da ponta do tubo.
Comprimento: $2\pi r$

→ A força necessária para o rompimento é o peso da gota: mg

$$\gamma = \frac{mg}{2\pi r}$$

6

Problema principal: parte da massa da gota necessária para o rompimento da superfície termina aderida à ponta do tubo → massa pesada da gota é menor que a correta.

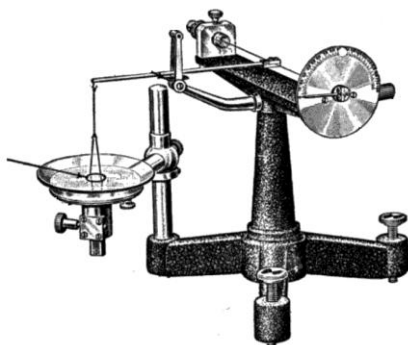


Correção: introdução de um fator de correção na equação, correspondente a $r/V^{1/3}$, onde V é o volume da gota, que é medido gotejando-se um volume total definido e dividindo-se este volume pelo número de gotas

7

➤ Método do arrancamento do anel

Tensiômetro de Du Nouy:

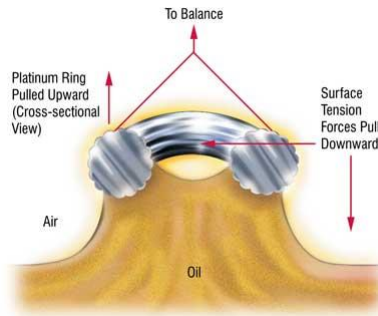


Procedimento: medida da força necessária para arrancar um anel metálico da superfície do líquido.

Anel de liga de platina e irídio: tem molhabilidade com todos os líquidos.

8

Anel sendo arrancado da superfície:



→ São rompidas duas linhas de superfície adjacentes ao anel. Comprimento total: $4\pi r$, onde r é o raio do anel.

→ A força é medida pelo ângulo de torsão θ imprimido ao fio metálico que suporta a trave de onde o anel pende.

$$\gamma = \frac{C\theta}{4\pi r}$$

onde C é uma constante associada ao fio metálico do aparelho

9

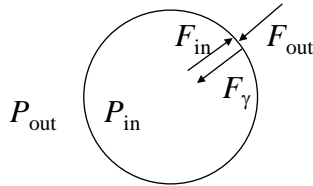
Problema principal: uma massa de água é erguida no processo de arrancamento → força medida é na realidade maior que a necessária para o rompimento.

Correção: introdução na equação de um fator de correção tabelado correspondente às razões r/R e r^3/V , onde R é o raio do fio metálico e V o volume de líquido elevado acima do nível da superfície.

10

○ Efeitos de pressão em superfícies curvas

Equilíbrio de forças no estabelecimento de uma película esférica de líquido:



Equilíbrio de forças em um ponto da superfície: $F_{in} = F_{out} + F_{\gamma}$

Equacionamento com forças aplicadas em toda a área de superfície:

$$F_{in} = P_{in} \times \text{Área} = 4\pi r^2 P_{in} \quad F_{out} = P_{out} \times \text{Área} = 4\pi r^2 P_{out}$$

11

Força exercida pela película por causa da tensão superficial:

Imaginando-se um aumento infinitesimal de área associado a um aumento infinitesimal dr do raio, $dw = \gamma dA$.

Mas este trabalho equivale a empurrar cada ponto da superfície em uma distância dr contra uma força F_{γ} : $dw = F_{\gamma} dr$

$$dA = A_{\text{final}} - A_{\text{inicial}} = 4\pi(r + dr)^2 - 4\pi r^2 = 8\pi r dr + 4\pi dr^2 = 8\pi r dr$$

$$\rightarrow dw = \gamma(8\pi r dr) \rightarrow F_{\gamma} dr = \gamma(8\pi r dr) \rightarrow F_{\gamma} = 8\pi r \gamma$$

$$\text{Equilíbrio de forças: } 4\pi r^2 P_{in} = 4\pi r^2 P_{out} + 8\pi r \gamma$$

$$\rightarrow P_{in} = P_{out} + \frac{2\gamma}{r} \quad \text{Equação de Young-Laplace}$$

Exemplo: uma gota de água de raio 1 μm tem pressão interna 1,4 bar maior que a pressão externa.

12

Castellan, exercício 18.12: Que acontece se conectarmos duas bolhas de raios diferentes por um tubo oco?

Castellan, exercício 18.9: Considere um fino tubo capilar de raio igual a 0,0500 cm e que está com a sua ponta mergulhada num líquido de tensão superficial igual a 0,0720 N m⁻¹. Qual o excesso de pressão necessária para soprar uma bolha com raio igual ao do capilar? Assuma que a profundidade de imersão é desprezível.

13

○ Condensação e metaestabilidade de massas gasosas

Água a 25°C e 1 bar: $\Delta H_{\text{cond}}^{\circ} = -44,016 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta S_{\text{cond}}^{\circ} = -118,92 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \rightarrow \Delta G_{\text{cond}}^{\circ} = -8,58 \text{ kJ mol}^{-1}$ (espontânea).

Nestas condições, a energia das ligações intermoleculares formadas supera a energia cinética térmica das moléculas gasosas, **se as moléculas formarem todas as ligações possíveis com suas vizinhas.**

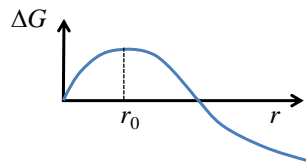
Formação de pequena gotícula:



→ Moléculas da superfície não fazem ligações suficientes para se estabilizarem e elas são a maior parte da gota → energia térmica desfaz a gota (vapor **metaestável**).

A formação da superfície da gotícula implica em um trabalho ($W = \gamma \Delta A = \gamma(4\pi r^2 - 0) = 4\pi r^2 \gamma$) que corresponde a um aumento na energia livre do sistema → adicionar no $\Delta G_{\text{cond}}^{\circ}$ o termo $4\pi r^2 \gamma$.

$$\Delta G = \Delta G_{\text{cond}}^{\theta} (Jm^{-3}) \times \frac{4\pi r^3}{3} + \gamma \times 4\pi r^2$$



Uma gotícula só se formaria espontaneamente ($\Delta G_{\text{cond}} < 0$) em tamanho muito grande, mas se está presente uma partícula de material inerte com raio de pelo menos r_0 , a condensação em cima da partícula é espontânea (centro de nucleação).

“Cloud seeding”: indução de chuva artificial através de pó de iodeto de prata ou gelo seco.



15

➤ Aumento da pressão de vapor de gotículas

Seja um líquido submetido a uma pressão total P_1 que está em equilíbrio com seu vapor, com pressão P_{vap}^* . Se a pressão na superfície líquida for aumentada, o potencial químico do líquido aumenta em $d\mu(\text{liq}) = V_m(\text{liq})dP$. Para um novo equilíbrio, o gás deve aumentar seu potencial químico na mesma quantidade:

$$d\mu(\text{gás}) = d\mu(\text{liq}) \rightarrow V_m(\text{gás})dP_{\text{vap}} = V_m(\text{liq})dP$$

Considerando comportamento ideal para o gás, $V_m(\text{gás}) = RT/P$ e integrando:

$$\int_{P_{\text{vap}}^*}^{P_{\text{vap}}} \frac{RT}{P} dP_{\text{vap}} = \int_{P_1}^{P_2} V_m(\text{liq}) dP$$

$$\text{A } V_m(\text{liq}) \text{ constante, } \ln \frac{P_{\text{vap}}}{P_{\text{vap}}^*} = \frac{V_m(\text{liq})}{RT} (P_2 - P_1)$$

$$\rightarrow P_{\text{vap}} = P_{\text{vap}}^* \exp\left(\frac{V_m(\text{liq})(P_2 - P_1)}{RT}\right)$$

→ Quanto mais alta a pressão sobre o líquido, maior sua P_{vap} (mais volátil o líquido).

Comparando um líquido em massa compacta com o mesmo disperso em gotículas, a diferença de pressão entre as duas situações é dada pela equação de Young-Laplace: $(P_2 - P_1) = P_{\text{in}} - P_{\text{out}} = 2\gamma/r$.

$$P_{\text{vap}}(\text{gotículas}) = P_{\text{vap}}^* \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{rRT}\right) \quad \text{Equação de Kelvin}$$

→ Quanto menor r , maior P_{vap} (gotículas) em relação a P_{vap}^* .
Exemplo: a água tem $P_{\text{vap}}^* = 23,8$ torr a 25°C . Gotículas de água com $r = 10^{-9}$ m têm $P_{\text{vap}} = 2,7$ $P_{\text{vap}}^* = 64,3$ torr.

A metaestabilidade de vapores pode ser interpretada como uma pressão de vapor excepcionalmente alta que o líquido em forma de gotículas tem.

17

➤ Aumento da solubilidade de pequenos cristais

Condição de equilíbrio na solubilidade de um sólido:

$$\mu(\text{solução}) = \mu(s)$$

Se a solução é ideal (mesmo para o soluto!),

$$\mu(\text{solução}) = \mu^\theta(\text{liq}) + RT \ln x$$

Para o sólido, é necessário considerar no potencial químico a formação da superfície no sistema quando um mol do soluto é introduzido:

$$\mu(s) = \mu^\theta(s) + \gamma A_m$$

Onde A_m é a área por mol do material, relacionada a V_m . Se um mol do sólido está dividido em n pequenos cubos de aresta a ,

18

$$V_m(s) = na^3 \quad \text{ou} \quad n = \frac{V_m(s)}{a^3}$$

Relação com a área molar:

$$A_m = n(6a^2) = \frac{V_m(s)}{a^3} 6a^2 = \frac{6V_m(s)}{a}$$

Então a condição de equilíbrio se torna

$$\mu^\theta(liq) + RT \ln x = \mu^\theta(s) + V_m(s) \left(\frac{6\gamma}{a} \right)$$

Para a muito grande, $x \rightarrow x_0$, a solubilidade limite em que a superfície não tem muita influência.

$$\mu^\theta(liq) + RT \ln x_0 = \mu^\theta(s)$$

Subtraindo esta equação da anterior e dividindo por RT temos

$$\ln \left(\frac{x}{x_0} \right) = \frac{V_m(s)}{RT} \left(\frac{6\gamma}{a} \right)$$

19

Para generalização para cristais não-cúbicos, substitui-se o fator $(6/a)$ por um fator (α/a) , em que α é um fator numérico da ordem da unidade e a é o diâmetro médio dos cristais.

→ Quanto menor a , maior a solubilidade. Como γ para sólidos pode ser de cinco a vinte vezes maior que o de líquidos, o efeito é muito significativo.

Exemplo: em uma amostra de BaSO_4 recém-precipitado, as partículas menores produzem uma solução que é supersaturada em relação à solubilidade das partículas maiores. Assim estas últimas ficam ainda maiores e as menores desaparecem.

Na formação de um precipitado (CaCO_3 , por exemplo) mistura-se soluções (CaCl_2 e Na_2CO_3 , por exemplo) que resultam numa concentração C_{supersat} de CaCO_3 muito mais alta que a solubilidade do precipitado C_{sat} (supersaturada).

Lei de von Weimarn: O tamanho das partículas que se formarão é inversamente proporcional à razão $R = (C_{\text{supersat}} - C_{\text{sat}})/C_{\text{sat}}$.

20

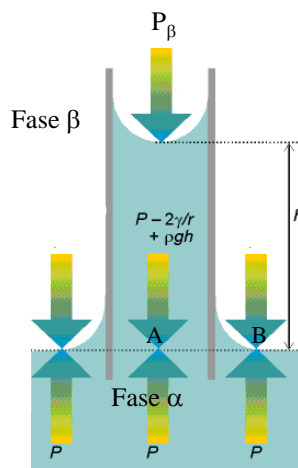
Mistura de soluções diluídas (C_{supersat} baixa) e quentes (C_{sat} alta)
 $\rightarrow R$ baixo \rightarrow poucos cristais grandes serão formados (a partir de centros de nucleação).

Mistura de soluções concentradas (C_{supersat} alta) e frias (C_{sat} baixa)
 $\rightarrow R$ alto \rightarrow muitos cristais pequenos serão formados, parte deles com tamanho coloidal \rightarrow precipitado gelatinoso. Após repouso, os cristais maiores crescerão, os menores desaparecerão e as partículas cairão no fundo do recipiente.

21

1.6. Capilaridade

Se um líquido molha uma superfície sólida, ele tende a maximizar a área de interface, mesmo contra forças opostas como a gravidade.



Equilíbrio: igualdade de pressões nos pontos A e B.

$$P_A = P_B$$

$$P_\beta + (P_{out} - P_{in}) + \rho_\alpha gh = P_\beta + \rho_\beta gh$$

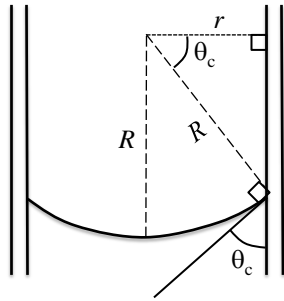
$$-\frac{2\gamma}{r} + \rho_\alpha gh = \rho_\beta gh$$

$$\rightarrow (\rho_\alpha - \rho_\beta)gh = \frac{2\gamma}{r}$$

Desprezando a densidade da fase β : $\rho_\alpha gh = \frac{2\gamma}{r}$

22

Se líquido não adere muito à superfície, menisco pode não ser hemisférico \rightarrow ângulo de contato $\theta_c > 0$.



Equação anterior continua válida, agora com o raio R da esfera hipotética:

$$\rho g h = \frac{2\gamma}{R}$$

Mas $r/R = \cos\theta_c \rightarrow R = r/\cos\theta_c$

$$\rightarrow \rho g h = \frac{2\gamma \cos\theta_c}{r}$$

Substâncias que não molham o vidro: $\theta_c > 90^\circ \rightarrow \cos\theta_c < 0 \rightarrow$ depressão capilar

Exemplo: mercúrio $\rightarrow \gamma = 472 \text{ mN m}^{-1}$, $\theta = 140^\circ$ e $\rho = 13,5 \text{ g cm}^{-3}$
 \rightarrow depressão capilar de 11 mm em capilar de raio 0,5 mm