

# O estado coloidal: uma questão de *tamanho*

- *Normalmente:*

Líquidos têm a forma do seu recipiente

Líquidos escorrem por um tubo, para baixo

Vasos comunicantes têm o mesmo nível

A pressão de vapor de um líquido é função de T

- *Em dimensão coloidal:*

As formas são: esférica, de lente ou de filme

Líquidos sobem ou descem por um tubo

Vasos comunicantes não têm o mesmo nível

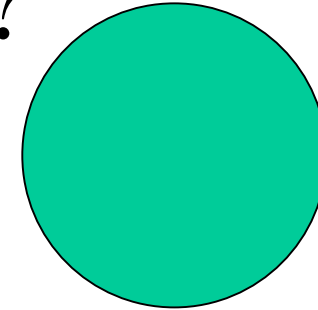
A pressão de vapor também é função do raio da gota ou menisco

# **Tensão superficial ou energia livre**

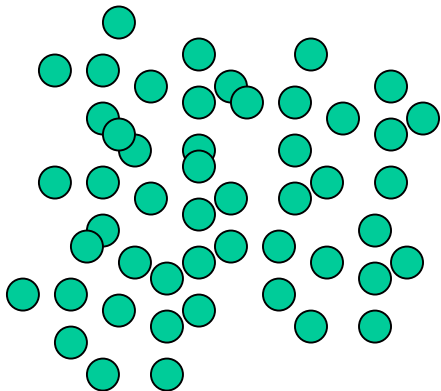
**superficial:  $\gamma = (\delta G / \delta A)_{T,P}$**

- **Existe em sólidos e líquidos**
- **Principal determinante morfogênética**
- **Importância crescente quando a área interfacial aumenta**

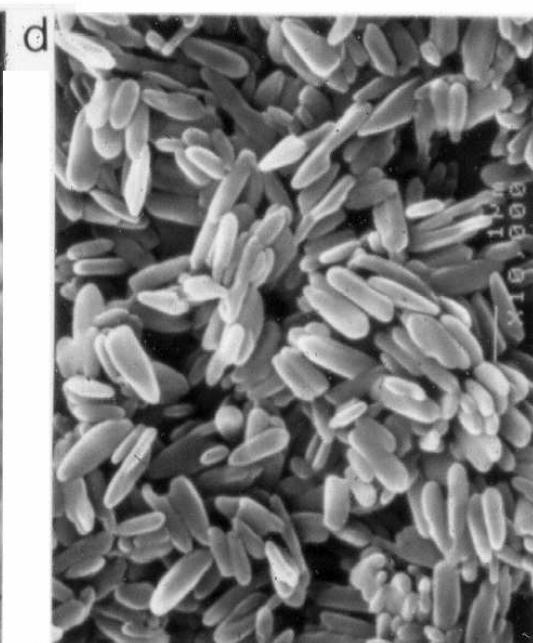
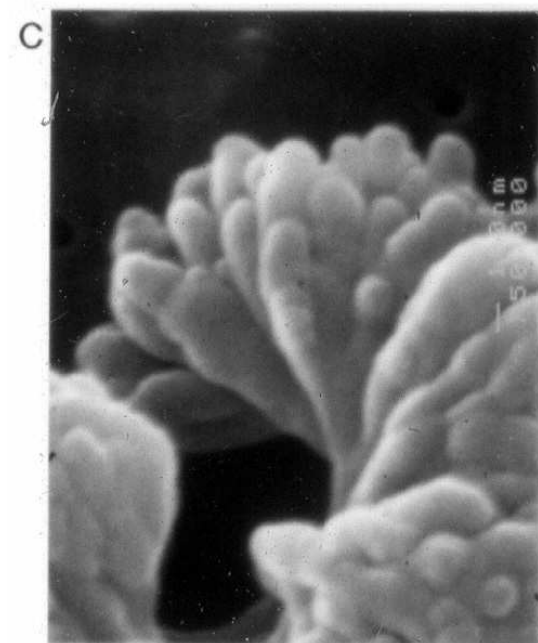
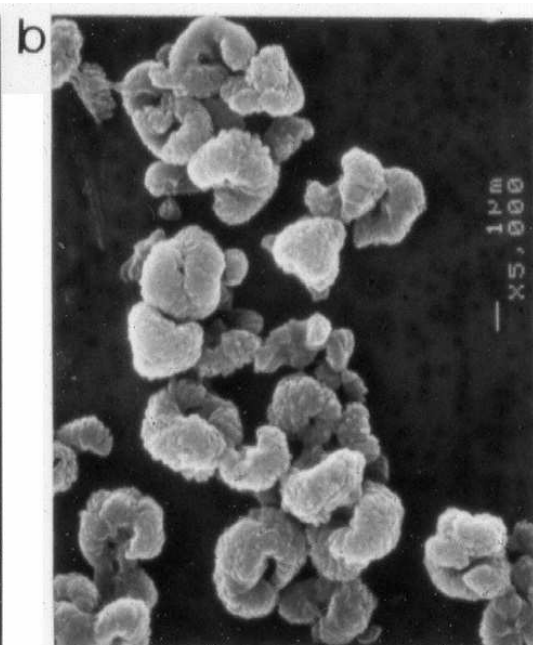
# Um fio de água?



- $\gamma = 72 \text{ mJ/m}^2$  na água
- $72 \times 0,75 \times 10^{-4} (\text{m}^2) = 54 \times 10^{-4} \text{ mJ}$ , em uma gota esférica
- $72 \times 1000 (\text{m}^2) = 72 \text{ J}$ , se a água estiver em dimensões nanométricas

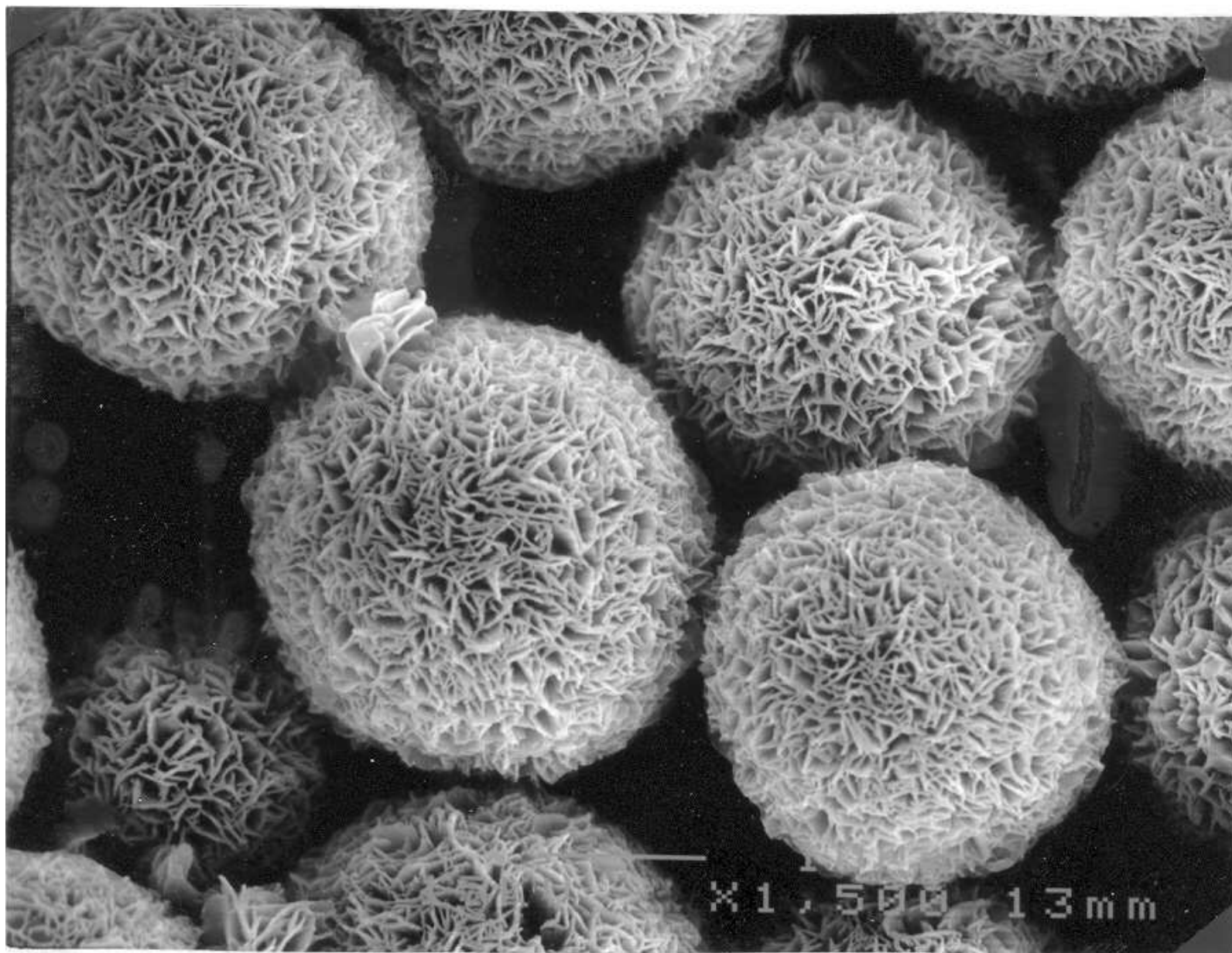


*portanto, razão de Boltzman:  $3 \times 10^{-5}$*



NAPROXEN

## Ba - NAPROXENATE



# Origem

- **Forças intermoleculares (London, van der Waals)**
- **Moléculas na superfície têm menos vizinhos, portanto estão em estado de maior energia e de maior entropia**
- **$\gamma(\text{H}_2\text{O}) > \gamma(\text{hidrocarbonetos})$**
- **$\gamma(\text{MgO}) > \gamma\text{NaCl}$ ;  $\gamma(\text{sólido A}) > \gamma(\text{líquido A})$**
- **$\gamma$  de metais é elevada**

# Tensão superficial de sólidos?

- **Mobilidade dos átomos em superfícies sólidas é baixa.**
- **Os efeitos da tensão superficial não são imediatos**
- **Só são percebidos em uma escala de tempos longos (dias, anos séculos)**

**TABLE 3.1. Surface Tension  $\gamma$  of Selected Solids and Liquids**

Material	$\gamma$ (ergs/cm <sup>2</sup> )	$\gamma$ (J/cm <sup>2</sup> )	$T(^{\circ}\text{C})$
W (solid) (1)	2900	2.900	1727
Nb (solid) (1)	2100	2.100	2250
Au (solid) (1)	1410	1.410	1027
Ag (solid) (1)	1140	1.140	907
Ag (liquid) (2)	879	0.879	1100
Fe (solid) (1)	2150	2.150	1400
Fe (liquid) (2)	1880	1.880	1535
Pt (solid) (1)	2340	2.340	1311
Cu (solid) (1)	1670	1.670	1047
Cu (liquid) (2)	1300	1.300	1535
Ni (solid) (1)	1850	1.850	1250
Hg (liquid) (2)	487	0.487	16.5
LiF (solid) (3)	340	0.340	-195
NaCl (solid) (3)	227	0.227	25
KCl (solid) (3)	110	0.110	25
MgO (solid) (3)	1200	1.200	25
CaF <sub>2</sub> (solid) (3)	450	0.450	-195
BaF <sub>2</sub> (solid) (3)	280	0.280	-195
He (liquid) (2)	0.308	$3.08 \times 10^{-4}$	-270.5
N <sub>2</sub> (liquid) (2)	9.71	$9.71 \times 10^{-3}$	-195
Ethanol (liquid) (2)	22.75	0.02275	20
Water (2)	72.75	0.07275	20
Benzene (2)	28.88	0.02888	20
<i>n</i> -Octane (2)	21.80	0.02180	20
Carbon tetrachloride (2)	26.95	0.02695	20
Bromine (2)	41.5	0.0415	20
Acetic acid (2)	27.8	0.0278	20
Benzaldehyde (2)	15.5	0.0155	20
Nitrobenzene (2)	25.2	0.0252	20



# Exemplos

- Peças de plásticos sofrem lenta deformação, adquirindo formas mais arredondadas.
- Fios muito finos de cobre encolhem lentamente.
- Superfícies que se “curam” espontaneamente de riscos ou defeitos superficiais:

*metais preciosos moles, como o ouro e a prata*

*aço inoxidável*

*borrachas de silicona*

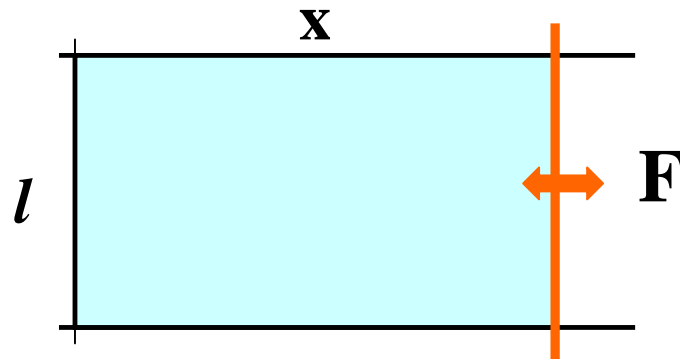
# ***Temperatura de Tammann e sinterização***

- $\gamma$  dos sólidos cristalinos sempre tende a mudar a sua forma
- A mudança é rápida acima da temperatura de Tammann, lenta abaixo dela
- Acima da *temperatura de Tammann* (ca.  $2/3$  de  $T_f$ ) a difusão superficial é rápida e ocorre a *sinterização*
- *Exemplo: formação de neve e gelo, em congelador*

# Em polímeros

- Tensões superficiais são geralmente baixas
  - Semelhantes às de líquidos de composição química próxima
- Entretanto, a *coesão* de polímeros depende não apenas das interações intermoleculares mas também do *entrelaçamento* das cadeias.

# Tensão superficial e trabalho mecânico



$$F = \gamma l$$

$$w_{rev} = dG = Fdx = \gamma l dx$$

Portanto, a tensão superficial é também a força necessária para esticar reversivelmente o líquido, por unidade de comprimento da *linha de tensão*.

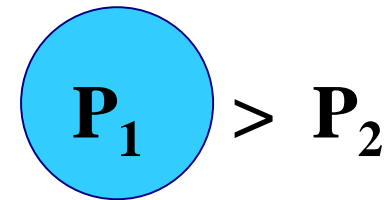
*Energia por unidade de área = força por unidade de comprimento, ou tensão.*

# A equação de Young-Laplace

- **Diferença de pressão entre as duas fases separadas por uma superfície com raios de curvatura  $R_1$  e  $R_2$ :**

$$\Delta p = \gamma (1/R_1 + 1/R_2)$$

- **no caso de calota esférica:  $\Delta p = \gamma (2/R)$ ,**
- **a pressão é maior do lado do centro de curvatura:**



# Consequências de Young-Laplace

- a *pressão de vapor de um líquido muda*, se a sua superfície for curva (equação de Kelvin)
- taxas de *nucleação* de vapor são *nulas*, no interior de um líquido na sua *temperatura de equilíbrio L-V*
- as taxas de *nucleação* de líquido são *nulas*, no interior de um vapor na sua *temperatura de equilíbrio L-V*
- a *ascensão* capilar e a *depressão* capilar
- a *adesão* capilar e a *repulsão* capilar

**QUANDO SE AQUECE UM LÍQUIDO**

**ELE NÃO FERVE**

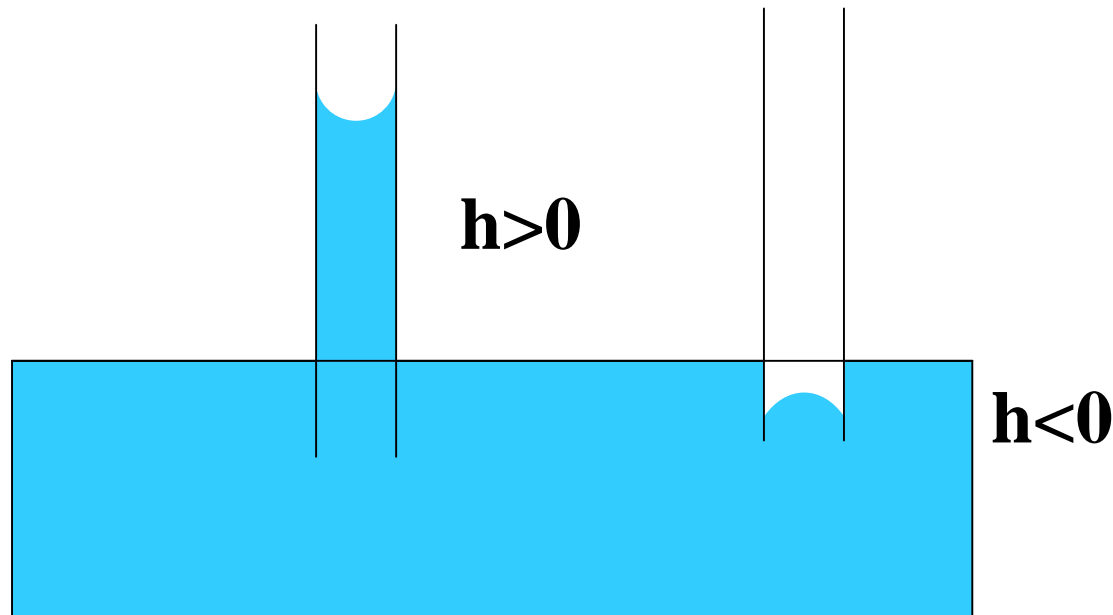
**AO CHEGAR À TEMPERATURA DE  
EBULIÇÃO**

**COMEÇA A FERVER EM  $t > t_{eb}$**

- (assunto: Nucleação)

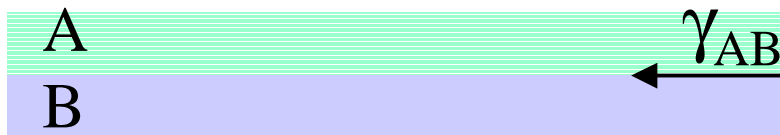
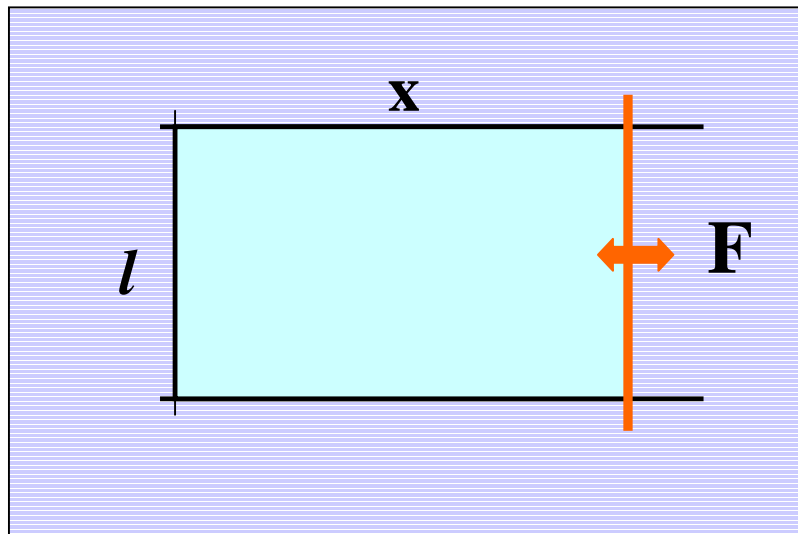
# Ascensão capilar e depressão capilar

- $\rho gh = 2\gamma/R$ , depende do raio de curvatura do menisco, portanto do raio do capilar e do ângulo de contacto entre líquido e capilar.



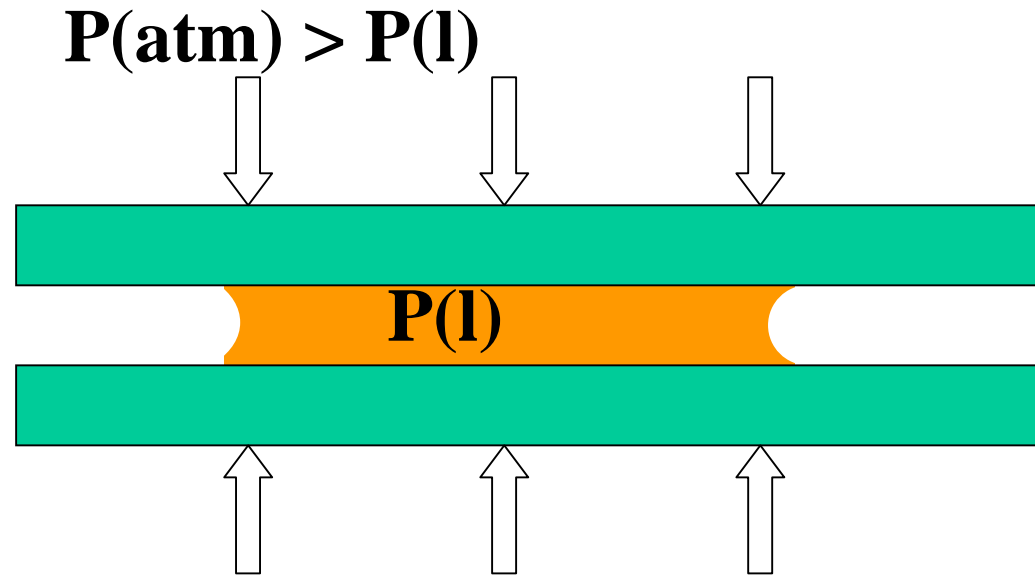


# Tensão interfacial



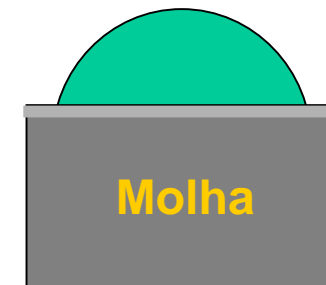
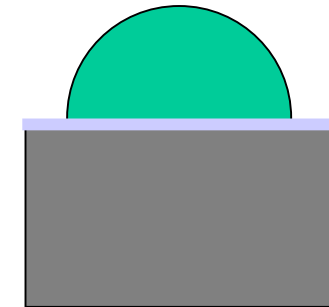
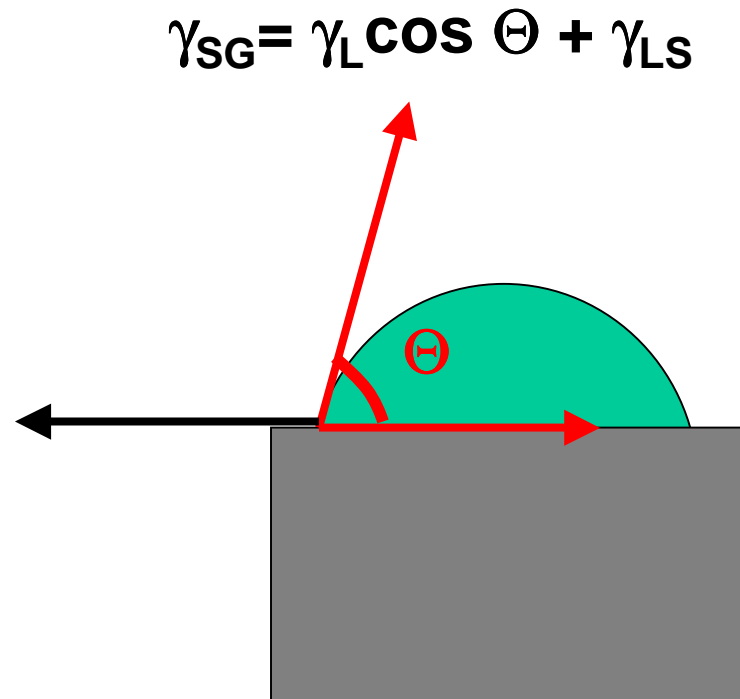
- A transferência de moléculas para a interface é afetada pela composição da fase vizinha.
- Havendo atração entre as moléculas das duas fases, a tensão interfacial é pequena.
- *Se houver **muita** atração, não há separação de fases.*

# Adesão capilar



**Se o líquido molhar as paredes do sólido com que está em contacto (ex., placas de vidro), ocorre adesão. Se o líquido não molhar, há repulsão.**

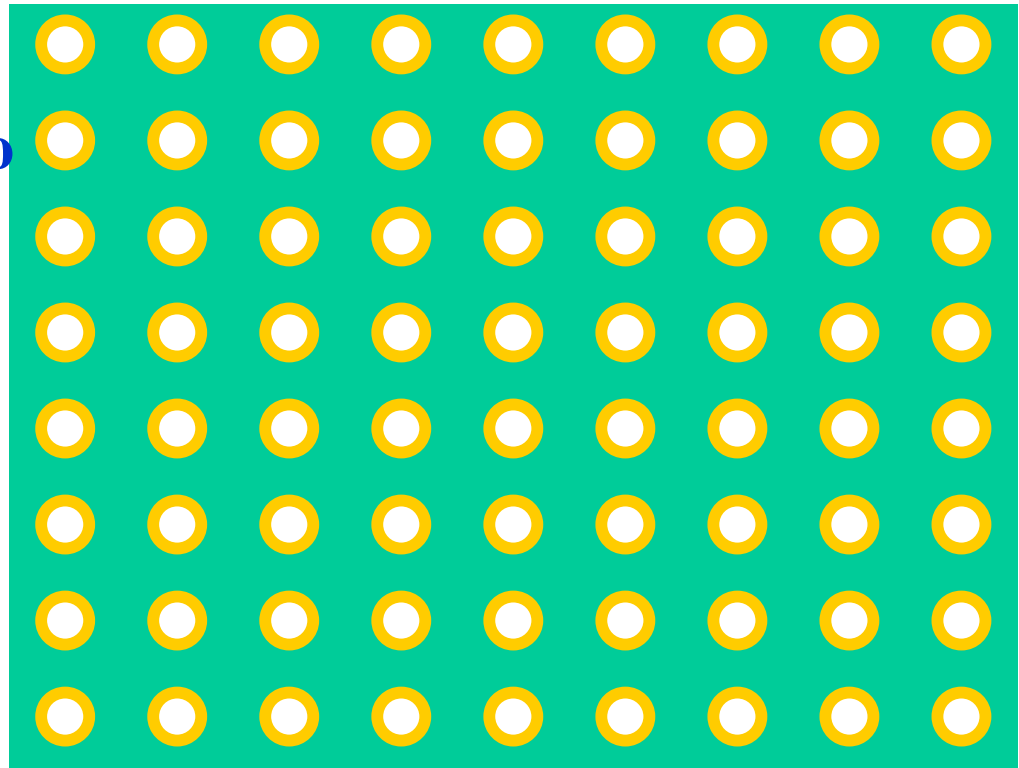
# Ângulo de contacto de líquidos com sólidos: equilíbrio entre tensões



$\gamma_{LG}$  depende de uma camada superficial muito fina (~1 nm)

**Tensão superficial e auto-ordenamento: fabricação de  
uma peneira de copolímero PPQ-PS  
poli(fenilquinolina)-bloco-poliestireno  
S.A.Jenekhe e X.L.Chen, Science 283(1999)372**

**A secagem de uma  
solução em sulfeto de carbono  
produz um filme em que  
a fase contínua é poliestireno,  
com furos regulares de  
2 microns de diâmetro.**



# Questões

Como a tensão superficial de um líquido varia com a temperatura?

Qual grandeza termodinâmica pode ser obtida de  $d\gamma/dT$ ?

Como se pode calcular a entalpia de superfície de um líquido?

Quais são as características gerais da entropia e da entalpia de superfície de um líquido?

Como é possível mudar a tensão superficial de um líquido ou sólido, à temperatura constante?

Escolha três pares de substâncias afins (metais, compostos iônicos, etc. ou fases diferentes da mesma substância). Compare suas tensões superficiais e as discuta, qualitativamente.

Superfícies de sólidos expostos ao ar sempre tender a parecer engorduradas, com o tempo. Proponha uma explicação para este fato.