

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

Equilíbrio: formas arredondadas



O mais denso não afunda



Sistemas de interesse

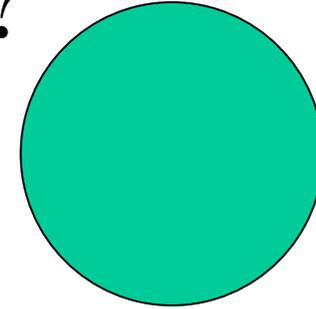
- **Aerossóis e fumaças**
- **Soluções e misturas de polímeros**
- **Dispersões de partículas**
- **Espumas sólidas ou líquidas**
- **Monocamadas**
 - **Em líquidos**
 - **Em sólidos**
- **Sistemas micelares**
- **Agregados moleculares ou iônicos**
- **Nanopartículas, sistemas nanoestruturados**

Tensão superficial ou energia livre

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

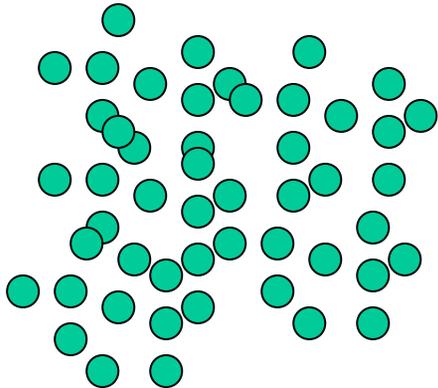
- Existe em sólidos e líquidos
- Principal determinante morfogênética
- Importância crescente quando a área interfacial aumenta

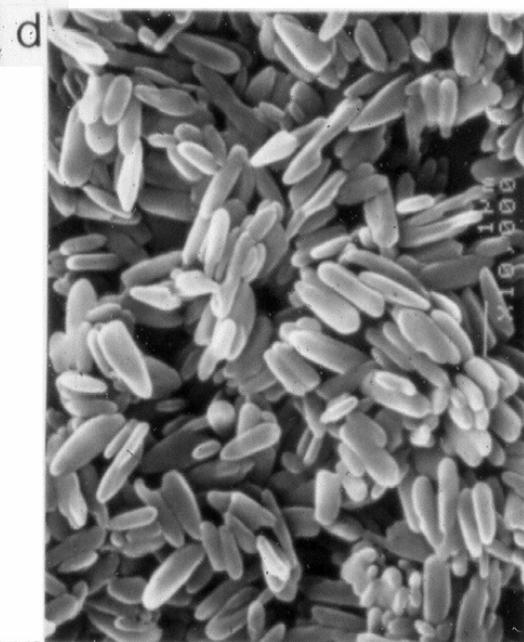
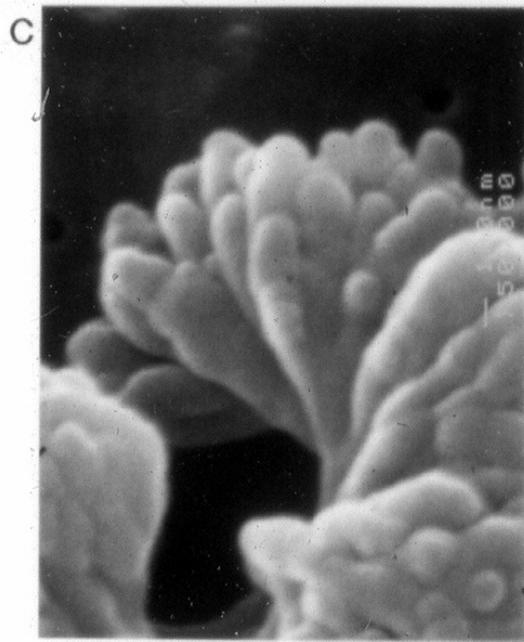
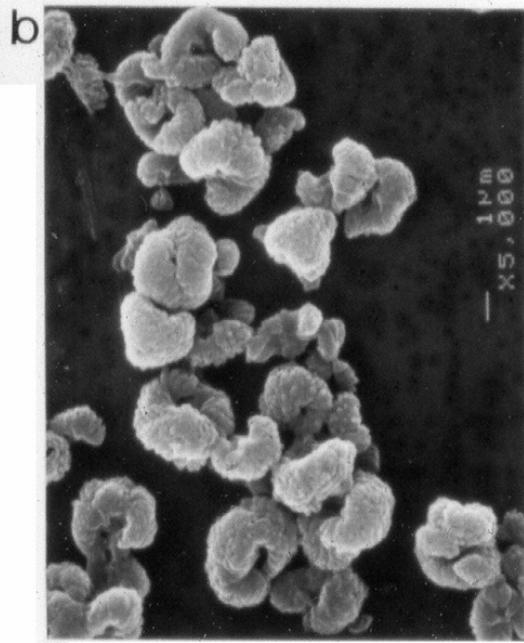
Um fio de água?



- $\gamma = 72 \text{ mJ/m}^2$ 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

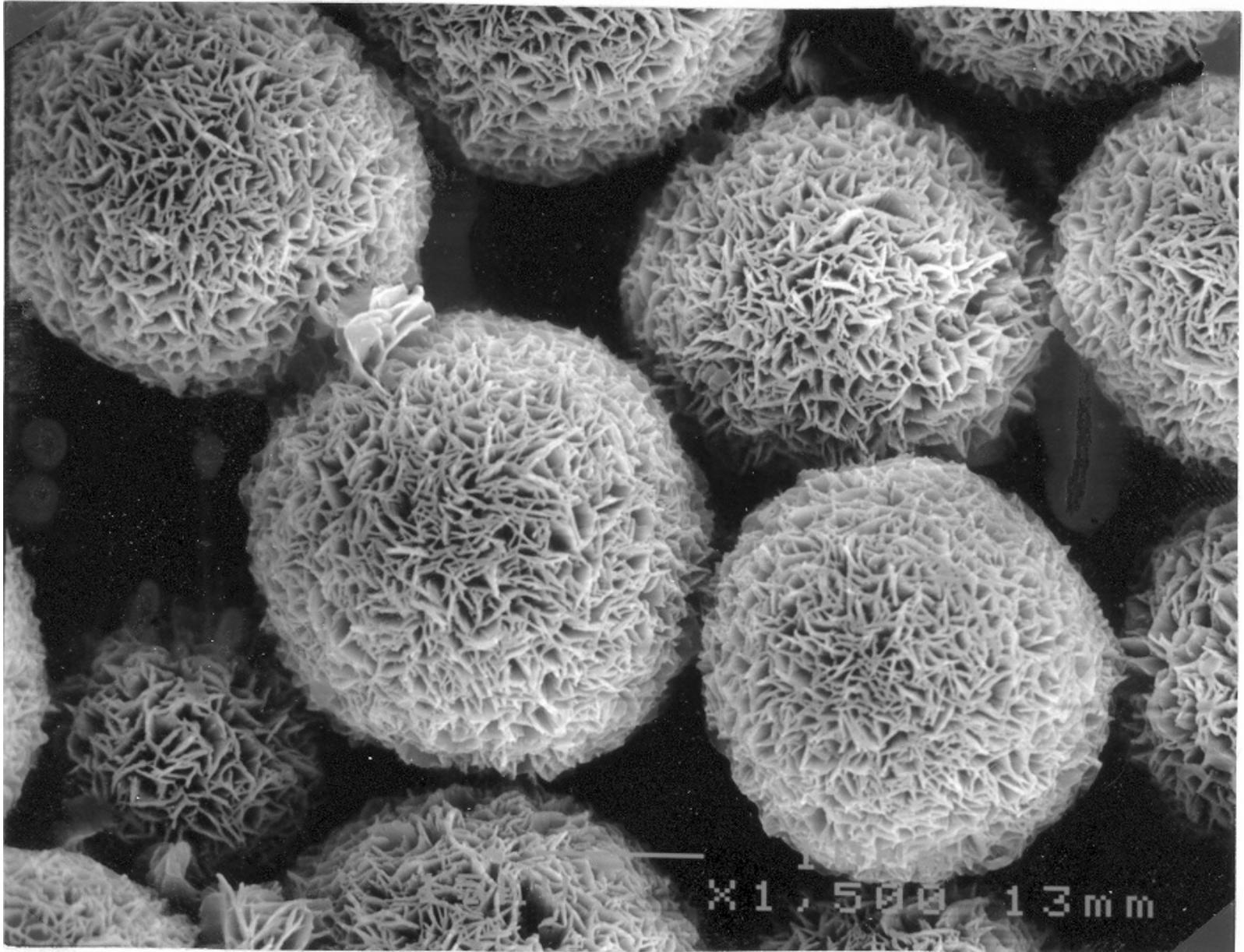
portanto, razão de Boltzman: 3×10^{-5}





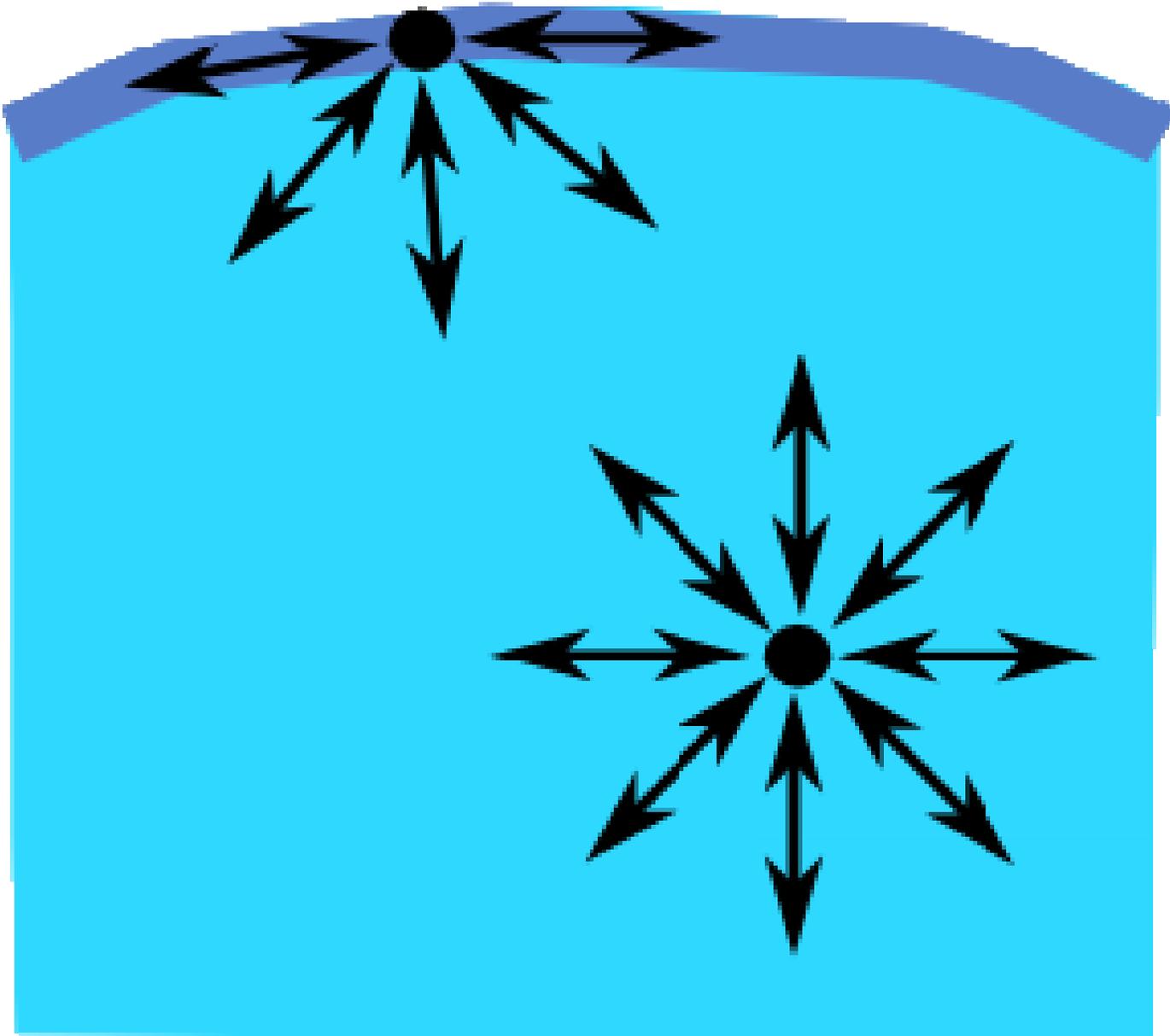
NAPROXEN

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**
- **$\gamma(\text{H}_2\text{O}) > \gamma(\text{hidrocarbonetos})$**
- **$\gamma(\text{MgO}) > \gamma\text{NaCl}$; $\gamma(\text{sólido A}) > \gamma(\text{líquido A})$**
- **γ de metais é elevada**



Moléculas
no interior
têm mais
vizinhos,
portanto
são mais
estáveis

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 γ of Selected Solids and Liquids

Material	γ (ergs/cm ²)	γ (J/cm ²)	T (°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 ₂ (solid) (3)	450	0.450	-195
BaF ₂ (solid) (3)	280	0.280	-195
He (liquid) (2)	0.308	3.08×10^{-4}	-270.5
N ₂ (liquid) (2)	9.71	9.71×10^{-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 silicóna

Temperatura de Tammann e sinterização

- γ 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*

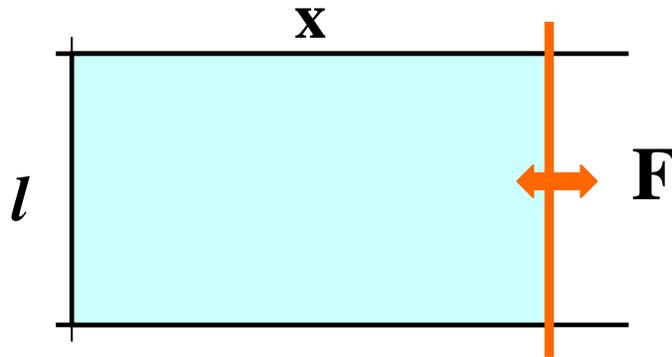
Em polímeros

- 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.

Deformando a margarida



Tensão superficial e trabalho mecânico



$$F = \gamma l$$

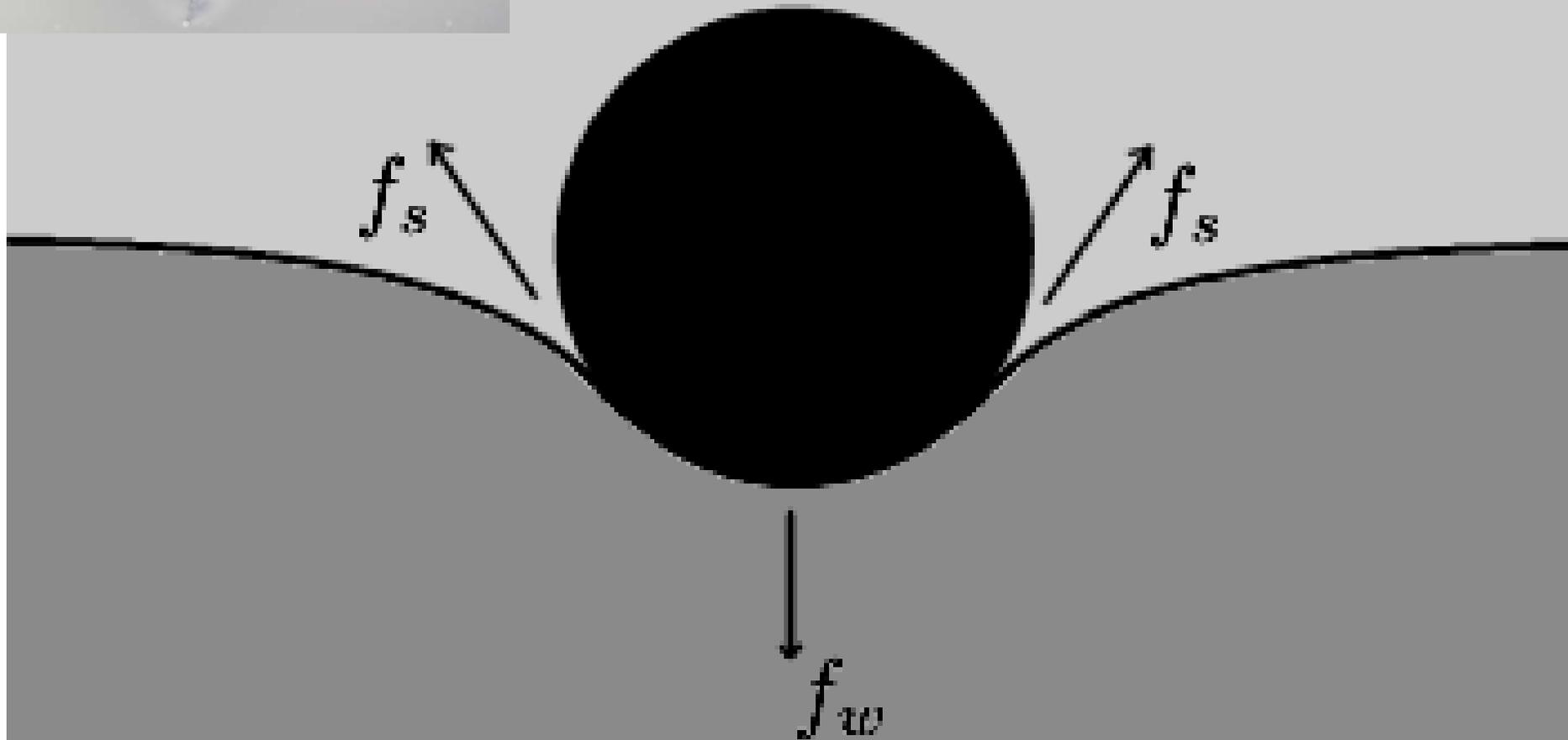
$$w_{rev} = dG = F dx = \gamma l dx$$

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.



O filme superficial se comporta *como se fosse* uma membrana, mesmo em um líquido puro.

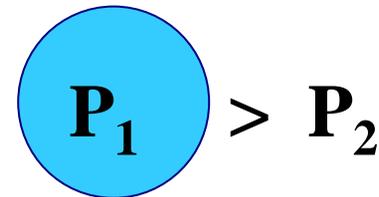


A equação de Young-Laplace

- **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:**



Quanto?

P/P_0 for water drops of different radii at STP^[14]				
Droplet radius (nm)	1000	100	10	1
P/P_0	1.001	1.011	1.114	2.95

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

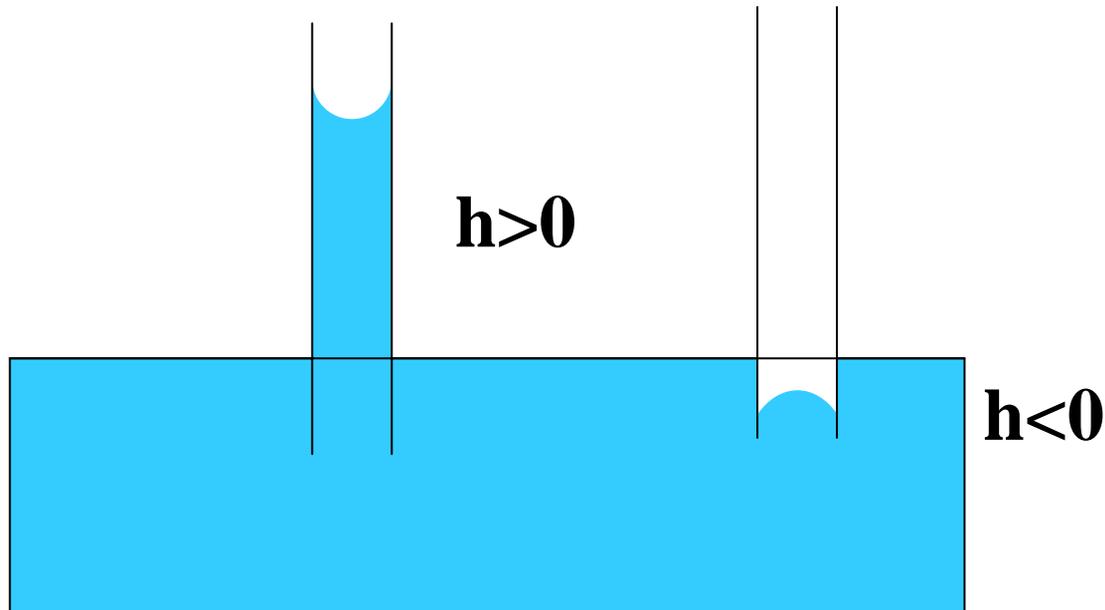
**AO CHEGAR À TEMPERATURA DE
EBULIÇÃO**

COMEÇA A FERVER EM $t > t_{eb}$

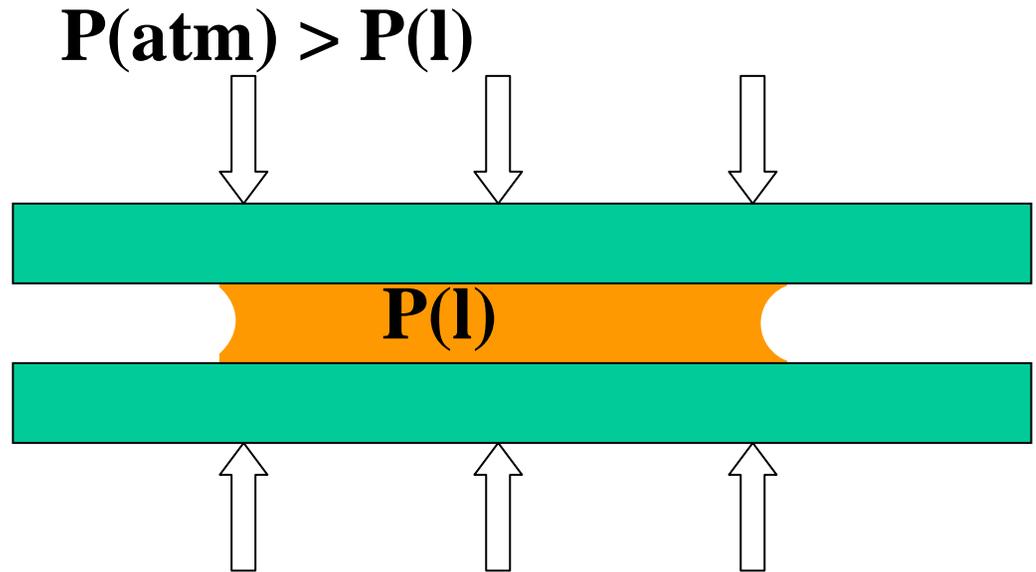
- (assunto: nucleação)

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.



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.

Termodinâmica

- Usando

$$dG = V dp - S dt$$

obtem-se a entropia e entalpia de superfície.

- A entropia é sempre positiva e a entalpia é positiva mas se anula em T_c .

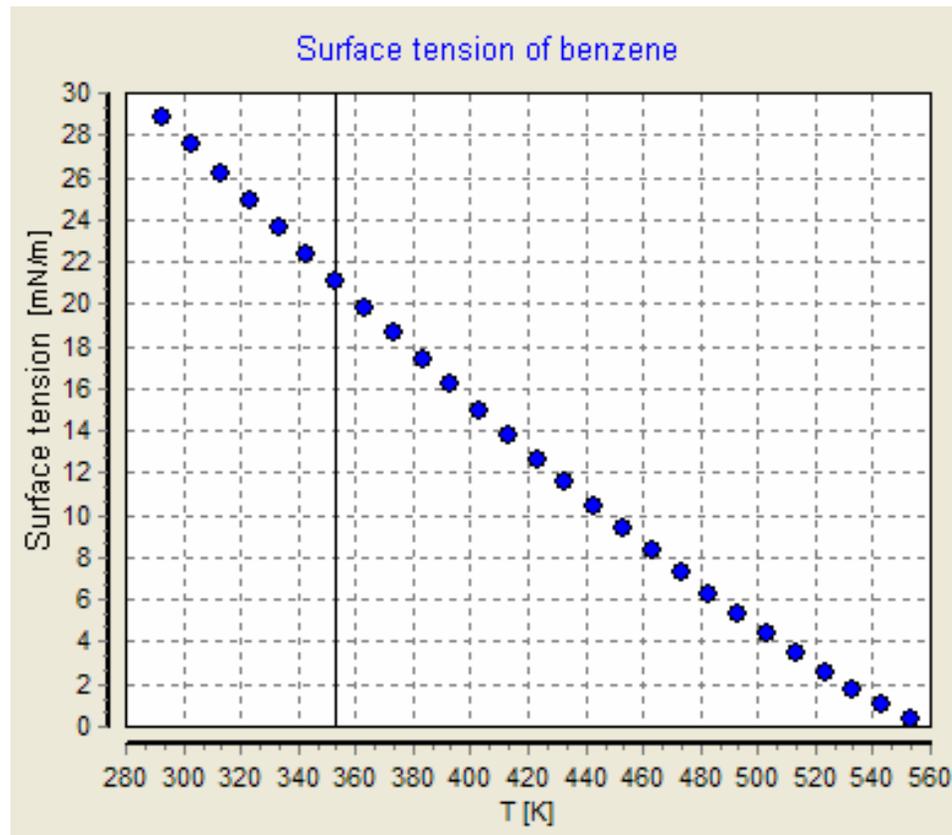
$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n}$$

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{A,P} = -S^A$$

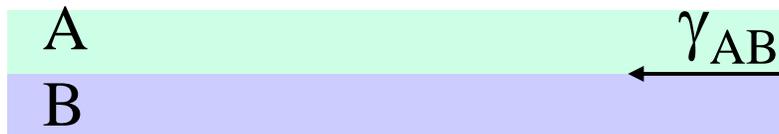
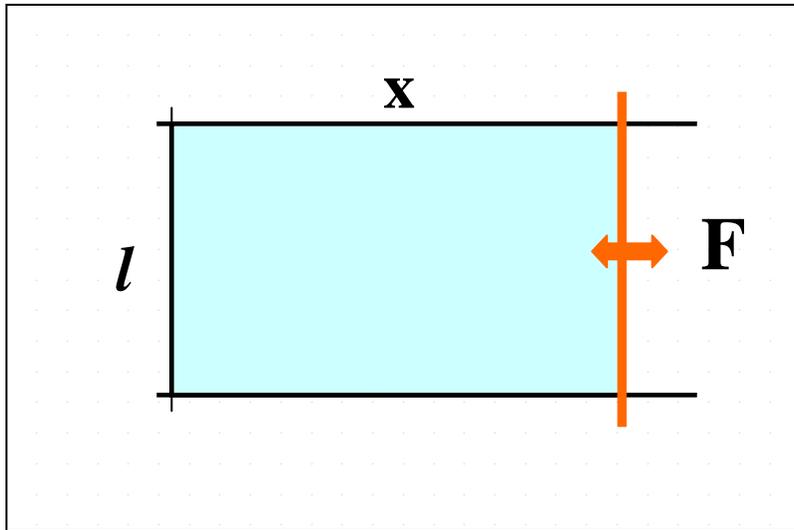
$$H^A = \gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_P$$

Efeito da temperatura

- Equação de Eötvös: $\gamma V^{2/3} = k(T_C - T)$
- Guggenheim-Katayama: $\gamma = \gamma^o \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^n$

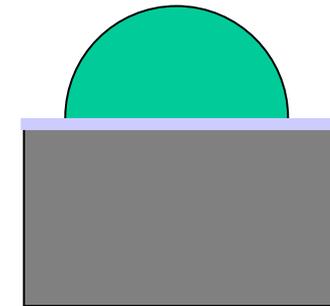


Tensão interfacial

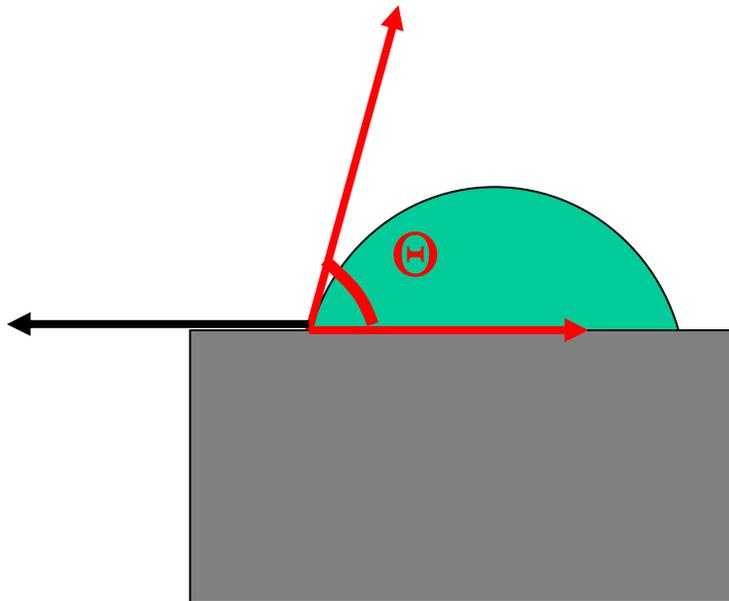


- A transferência de moléculas para a interface é afetada pela composição da fase vizinha.
- Havendo atração entre as moléculas das duas fases, a tensão interfacial é pequena.
- *Se houver muita atração, não há separação de fases.*

Ângulo de contacto de líquidos com sólidos: equilíbrio entre tensões



$$\gamma_{SG} = \gamma_L \cos \Theta + \gamma_{LS}$$



γ_{LG} depende de uma camada superficial muito fina (~1 nm)

Superhidrofobicidade



Exercícios

- Defina “tensão superficial”.
- Descreva uma transformação espontânea causada pela existência da tensão superficial.
- Consulte uma tabela de tensões superficiais e procure extrair algumas conclusões dos valores observados. Justifique suas observações considerando as interações existentes entre os átomos, moléculas ou íons de cada tipo de sistema.
- Segundo a equação de Young-Laplace, qual é a diferença de pressão através de uma superfície com raio de curvatura igual a 10 nm, em um sistema no qual a tensão interfacial é igual a 50 mJ m⁻²?
- Qual é a maior tensão que pode ser suportada por adesão capilar?
- Qual é o efeito da rugosidade de um sólido sobre a adesão capilar?
- O que é o superaquecimento de um líquido e porque ele pode causar acidentes graves?
- Como se evita superaquecimento?
- Moléculas de água e de PTFE (Teflon) se repelem ou se atraem?
- Como se provoca chuva?
- Uma pessoa quer secar um capilar, aplicando pressão para expelir a água que se encontra no seu interior – sem sucesso. Explique a origem desta dificuldade.
- Faça uma agulha ou pedaço de fio metálico flutuar sobre a água. Descreva o procedimento que usou e forneça uma explicação matemática para isto. Qual é o maior diâmetro de um fio ou cabo de aço que poderá flutuar?



Analise e tire
todas as
consequências
possíveis da
forma das gotas,
nessa imagem

Experimentos

- http://physics.about.com/od/physicsexperiments/a/surfacetension_4.htm
- *Site* com instruções para a realização de vários experimentos que devem ser realizados e analisados.