

Fenomene moleculare în lichide

STRUCTURA LICHIDELOR

Din punctul de vedere al structurii, lichidele ocupă un loc intermediar între gaze și solide. Inițial, s-a considerat că lichidele au o structură dezordonată, similar gazelor, dar din cercetările ulterioare s-a stabilit că pe distanțe mici, în lichide există ordine, gradul de ordonare crescând la scăderea temperaturii. Datorită faptului că se manifestă pe distanțe foarte scurte, de ordinul a câteva straturi moleculare, ordinea din lichide poartă numele de *ordine locală*. Dacă în solide, relația de ordine se păstrează practic pe distanțe foarte mari, în lichide ea nu este efectivă decât pe distanțe scurte. Studiind structura la nivel local, pentru un număr mic de molecule, aceasta pare ordonată, însă măbind domeniul studiat, relația de ordine se pierde.

Acest tip limitat de ordine din lichide se datorează faptului că forțele de interacțiune dintre molecule sunt forțe slabe, de tip Van der Waals. Aceste forțe sunt suficient de slabe pentru ca moleculele să se poată deplasa și suficient de puternice pentru a limita această deplasare. Acest tip de legătură asigură și proprietățile specifice ale lichidelor și anume:

- lichidele sunt izotrope
- lichidele sunt practic incompresibile
- lichidele au volum propriu dar nu au formă proprie prezentând proprietatea de curgere.

Substanțele solide care au proprietăți intermediare între solidele cristaline și lichide sunt numite substanțe amorfe. La solide, distanța dintre molecule este egală cu o distanță de echilibru, astfel încât energia lor internă este minimă. La

lichide această distanță este mai mare, astfel încât energia lor internă este mai mare decât a solidelor, fiind mai depărtate de starea de echilibru.

STRATUL SUPERFICIAL. PRESIUNEA INTERNĂ A LICHIDELOR

O substanță lichidă este separată de atmosfera înconjurătoare printr-un strat superficial. Multe din proprietățile lichidelor sunt determinate de existența acestui strat superficial, iar moleculele din acesta se găsesc în condiții care se deosebesc de cele din volumul lichidului. Pentru a înțelege acest lucru trebuie definită sfera de acțiune moleculară. Așa cum am arătat în paragraful precedent, forțele de interacțiune în lichide sunt slabe, și de aceea, o moleculă interacționează doar cu moleculele aflate la o distanță maximă d . Volumul ocupat de moleculele aflate în interacțiune cu o moleculă dată poartă numele de *sferă de acțiune moleculară*, iar raza acestuia, egală cu d , se numește *rază de acțiune moleculară*.

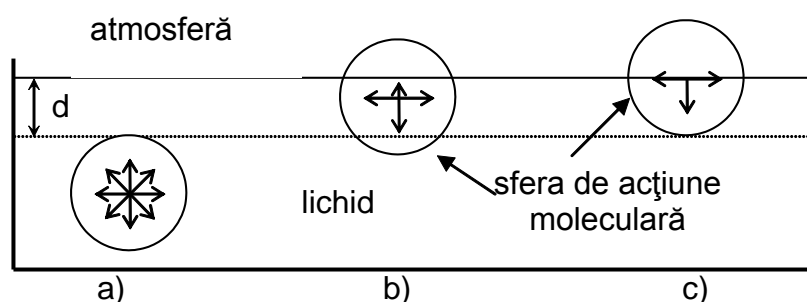


Fig.3.1 Pozițiile sferelor de acțiune moleculară pentru diferite molecule

O moleculă aflată în interiorul lichidului, suferă din partea celorlalte molecule din sfera de acțiune moleculară interacțiuni simetrice, astfel încât forța rezultantă care acționează asupra ei este practic nulă (Fig.3.1.a).

Când molecula se găsește în apropierea suprafeței lichidului la o distanță mai mică decât raza de acțiune moleculară, sfera de acțiune moleculară nu se mai găsește în întregime în interiorul lichidului (Fig.3.1.b) și de aceea, apare o forță rezultantă, care nu mai este nulă, fiind orientată către interiorul lichidului. Valoarea acestei forțe crește pe măsură ce molecula se apropie de suprafața fluidului, având valoarea maximă când molecula se găsește chiar la suprafață

(Fig.3.1.c). Stratul de la suprafața lichidului având grosimea egală cu raza sferei de acțiune moleculară poartă numele de *strat superficial*. Având în vedere că toate moleculele din stratul superficial sunt supuse unei forțe rezultante orientate către volumul lichidului, stratul superficial determină o apăsare asupra restului lichidului și se comportă ca și cum ar fi o membrană elastică tensionată. Forța de apăsare exercitată de stratul superficial pe unitatea de suprafață poartă numele de *presiune internă*. Un calcul estimativ al acestei presiuni dă o valoare de ordinul a 170.000 atm, valoare foarte mare în comparație cu presiunile externe aplicate lichidelor, aceasta fiind explicația proprietății de incompresibilitate.

ENERGIA PĂTURII SUPERFICIALE. FORȚE DE TENSIUNE SUPERFICIALĂ

Pentru ca o moleculă să treacă din interiorul lichidului în stratul superficial, ea trebuie să înving forțele datorate presiunii interne, care cresc pe măsura apropierii de suprafață. În aceste condiții, energia cinetică a moleculei scade, energia sa potențială devenind mai mare decât a moleculelor din interiorul lichidului. Suma surplusului de energie potențială al moleculelor aflate în stratul superficial poartă numele de *energie a stratului superficial*. Existența energiei stratului superficial explică tendința acestuia de a ocupa o suprafață minim posibilă pentru un volum dat. Astfel, forma picăturilor de exemplu este determinată de minimul energiei totale a acestora, respectiv suma dintre energia potențială gravitațională și energia stratului superficial.

Forțele de tensiune superficială apar ca rezultat macroscopic al forțelor de interacțiune dintre moleculele lichidului. Forțele de tensiune superficială sunt tangente la suprafața lichidului și acționează în sensul micșorării acestei suprafețe și deci a minimizării energiei stratului. S-a găsit că intensitatea acestei forțe este proporțională cu lungimea conturului stratului superficial și depinde de natura lichidului. Constanta de proporționalitate poartă numele de *coeficient de tensiune superficială* și este egal prin definiție cu forța de tensiune superficială

care se exercită asupra unității de lungime sau cu lucrul mecanic efectuat de forțele de tensiune superficială pentru a mări suprafața lichidului cu o unitate:

$$\sigma = \frac{F}{l} = \frac{\Delta L}{\Delta S} \quad (3.1)$$

Modul în care este definit coeficientul de tensiune superficială permite definirea unei energii potențiale a stratului superficial. Aceasta ar fi egală cu produsul dintre coeficientul de tensiune superficială și suprafața stratului:

$$U = \sigma S \quad (3.2)$$

Datorită existenței acestei energii potențiale, stratul superficial va lua întotdeauna acea formă care corespunde unei suprafețe minime, pentru a avea o energie potențială minimă.

Pentru observarea forțe superficiale se folosește o membrană de lichid prinsă într-un cadru dreptunghiular de sârmă, a cărei latură AB , de lungime l , este mobilă (Fig.3.2).

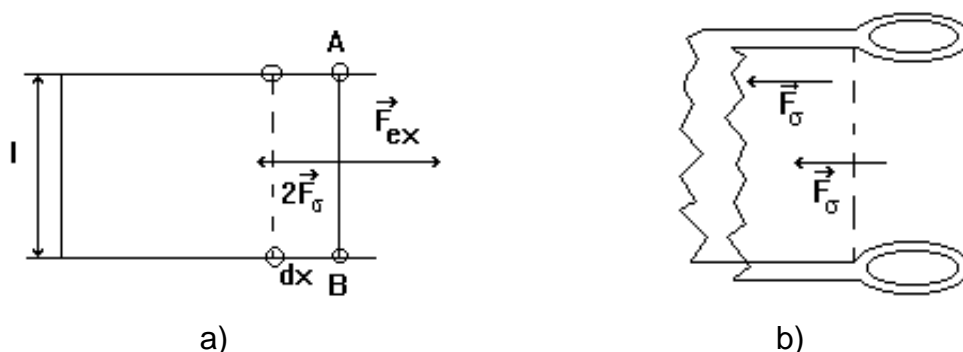


Fig.3.2 Metoda experimentală de observare a forțelor superficiale

Pentru a menține pelicula la valoarea inițială a suprafeței sale trebuie acționat cu o forță exterioară F_{ex} asupra laturii mobile AB îndreptată spre exteriorul cadrului, în planul acestuia. Pelicula de lichid este mărginită de două suprafețe plane (două membrane elastice). Forța F_{ex} echilibrează forțele de tensiune superficială F_{σ} de pe ambele suprafețe, adică $F_{ex} = 2F_{\sigma}$ (Fig.3.2.b). Dacă admitem că deplasarea laturii l se face pe o distanță dx , atunci:

$$dW = F_{ex} dx = 2 F_{\sigma} dx \quad (3.3)$$

și suprafața s-a mărit cu $dS = 2.l.dx$. Din ultimele două formule rezultă că:

$$\sigma = \frac{2 F_{\sigma} dx}{2l dx} = \frac{F_{\sigma}}{l} \quad (3.4)$$

Unitatea de măsură pentru coeficientul de tensiune superficială (σ) în S.I. este N/m sau J/m^2 . Coeficientul de tensiune superficială variază în funcție de natura lichidului (datorită valorilor diferite ale forțelor intermoleculare), dar și cu temperatura, la temperaturi mai ridicate forțele de legătură dintre molecule micșorându-se, aceasta ducând la scăderea valorii coeficientului de tensiune superficială. Câteva valori ale coeficientului de tensiune superficială, pentru lichide uzuale, în prezența aerului, sunt date în tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. Valori ale coeficientului de tensiune superficială pentru câteva lichide uzuale

| Lichidul | Tensiunea superficială (N/m) |
|-------------------------|------------------------------|
| Apă la 20°C | $7,27 \times 10^{-2}$ |
| Apă la 37°C | $7,0 \times 10^{-2}$ |
| Glicerină la 20°C | $6,3 \times 10^{-2}$ |
| Etanol la 20°C | $2,2 \times 10^{-2}$ |
| Plasmă sanguină la 37°C | $7,3 \times 10^{-2}$ |
| Mercur la 20°C | 0,436 |

Tensiunea superficială se manifestă și la gaze, dar mai puțin evident.

Să vedem ce este *tensiunea interfacială*, adică forțele care apar la contactul a două lichide. Pentru aceasta, considerăm trei medii I, II și III, separate între ele prin suprafețele OA, OB și OC, ca în figura 3.3. La suprafața de separație OA dintre mediile I și II, acționează tensiunea superficială σ_{12} , tangentă în O la această interfață și în mod analog se definesc și tensiunile σ_{23} și σ_{13} . Curba de separație dintre aceste trei medii este în echilibru când există relația vectorială:

$$\vec{\sigma}_{12} + \vec{\sigma}_{13} + \vec{\sigma}_{23} = 0 \quad (3.5)$$

sau:

$$\sigma_{13}^2 = \sigma_{12}^2 + \sigma_{23}^2 = 2 \sigma_{12} \sigma_{23} \cos \theta \quad (3.6)$$

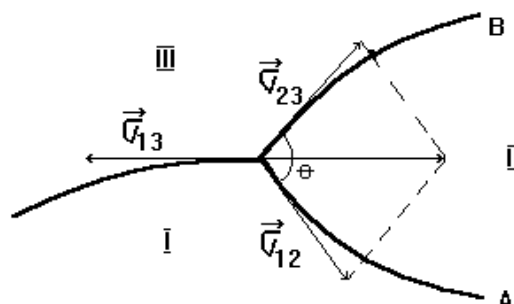


Fig.3.3 Suprafețele de separație a trei lichide

În cazul unei picături de lichid care stă pe suprafața unui alt lichid, mediul al treilea fiind aerul notăm cu $\sigma_1 = \sigma_{13}$ tensiunea superficială a primului lichid în contact cu aerul și respectiv $\sigma_2 = \sigma_{23}$ tensiunea celui de-al doilea lichid față de aer. Pentru o picătură foarte turtită, de formă lenticulară, unghiul θ este foarte mic și ecuația (3.6) devine:

$$\sigma_1^2 = \sigma_{12}^2 + \sigma_2^2 + 2\sigma_{12}\sigma_2 = (\sigma_{12} + \sigma_2)^2 \quad (3.7)$$

de unde:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 - \sigma_2 \quad (3.8)$$

Această relație arată că *tensiunea interfacială* este egală cu diferența tensiunilor superficiale a lichidelor în contact.

3.1. FORȚE MOLECULARE LA CONTACTUL LICHID – SOLID. MENISCURI. FORMULA LUI LAPLACE

Datorită tensiunii superficiale, suprafața liberă a unui lichid în echilibru, aflat în contact cu alte medii, ia o formă curbă, numită *menisc*. La suprafața de contact solid – lichid apar de asemeni forțe de atracție moleculară, denumite *forțe de adeziune* în timp ce forțele ce acționează între molecule mai sunt denumite și *forțe de coeziune*. În funcție de raportul intensității acestor două forțe, apar două cazuri diferite, reflectate în forma stratului superficial la suprafața de separație dintre lichid și solid. Parametrul care caracterizează meniscul este unghiul format de tangenta la suprafața lichidului cu suprafața solidă cu care este în contact, numit *unghi de udare* sau *unghi de racordare*.

a. Cazul în care forțele de coeziune sunt mai mari decât forțele de adeziune. În acest caz, suprafața de contact dintre lichid și solid are tendința de micșorare, iar unghiul de udare este mai mare decât $\pi/2$ (Fig.3.4).

Se spune despre lichidele care sunt în această situație că *nu udă pereții vasului*, iar suprafața lichidului în apropierea vasului (meniscul) este concavă.

b. Cazul în care forțele de coeziune sunt mai mici decât forțele de adeziune. În acest caz, unghiul de udare este mai mic decât $\pi/2$ (Fig.3.5). Se

spune despre lichidele care sunt în această situație că *udă pereții vasului*, iar suprafața lichidului în apropierea vasului (meniscul) este convexă.

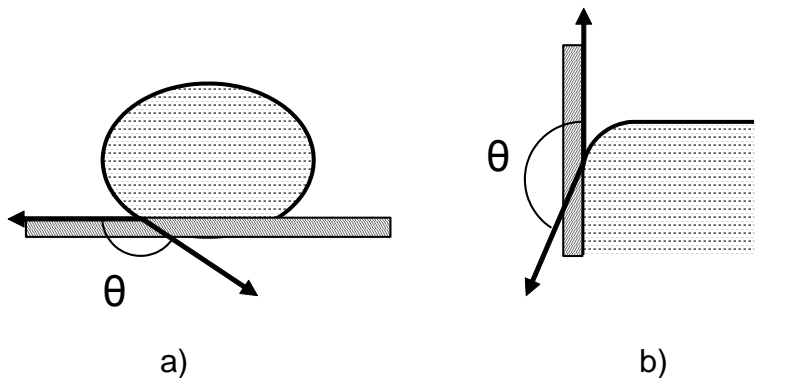


Fig.3.4 Cazul lichidului care nu udă pereții vasului pentru o picătură (a) și pentru lichidul dintr-un vas (b)

Trebuie precizat că această comportare a suprafeței libere a lichidului la suprafața de contact cu solidul depinde (într-o mică măsură) și de natura gazului aflat în contact cu lichidul. Un alt parametru care influențează forma meniscului este puritatea celor trei medii aflate în contact.

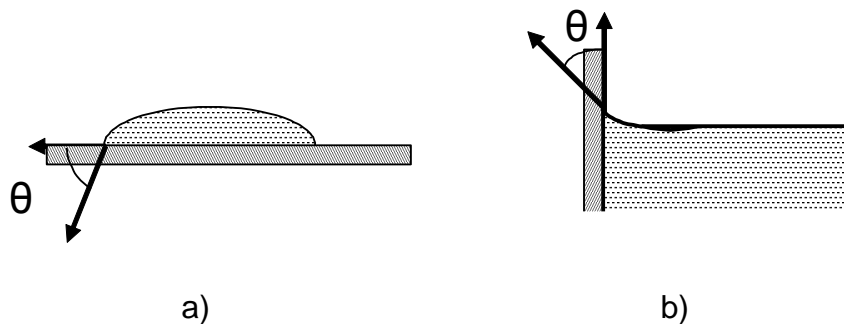


Fig.3.5 Cazul lichidului care udă pereții vasului pentru o picătură (a) și pentru lichidul dintr-un vas (b)

Existența meniscului determină apariția unei presiuni suplimentare Δp , față de cea exercitată de suprafața plană a lichidului. Expresia matematică a presiunii suplimentare a fost obținută de Laplace (1807). Pentru o suprafață sferică se poate scrie:

$$\Delta p = \pm \frac{2\sigma}{R} \tag{3.9}$$

iar pentru o suprafață cilindrică:

$$\Delta p = \pm \frac{2\sigma \cos \theta}{d} \tag{3.10}$$

Această suprapresiune este importantă în cazul picăturilor de lichid în aer sau invers, al picăturilor de aer în lichid. Sub acțiunea forțelor de tensiune superficială, picăturile iau formă sferică, datorită condiției fizice de atingere a unui minim al energiei potențiale (3.2). Pentru un volum dat, forma sferică are suprafața cea mai mică și de aceea și forma picăturilor este sferică. Dacă pentru picăturile de aer în lichid nu mai apar alte probleme, picăturile de lichid sunt supuse și acțiunii greutății proprii, astfel încât, o dată cu creșterea în dimensiune, forma picăturii se depărtează tot mai mult de sferă, ea aplatizându-se. După cum se poate vedea din relația (3.9), suprapresiunea dată de forțele superficiale este invers proporțională cu raza bulei, ea fiind cu atât mai importantă cu cât raza este mai mică. Folosind datele din tabelul 3.1. într-o bulă de aer cu raza de un micron, aflată în apă presiunea atinge o valoare de $1.46 \times 10^5 \text{ N/m}^2$, adică mai mare decât presiunea atmosferică.

3.2. FENOMENE CAPILARE. FORMULA LUI JURIN

Fenomenele capilare sunt determinate de forțele de interacțiune dintre un lichid și un corp solid și conduc la abaterea păturii superficiale de la forma plană. Aceste fenomene sunt mai evidente în cazul tuburilor de secțiuni mici, numite *capilare*.

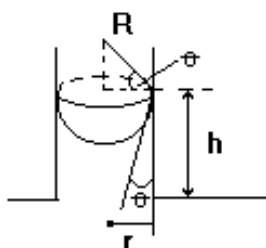


Fig.3.6

Să presupunem un tub de rază r , așezat într-un lichid care udă pereții tubului și a cărui tensiune superficială este σ (Fig.3.6). Coloana de lichid va fi în echilibru atunci când presiunea suplimentară va fi egală cu cea hidrostatică.

În acest caz putem scrie:

$$\frac{2\sigma}{R} = \rho g h \quad (3.10)$$

și deci:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r \rho g} \quad (3.11)$$

unde raza de curbură a suprafeței libere R s-a exprimat în funcție de raza tubului r , prin relația:

$$R = \frac{r}{\cos \theta} \quad (3.12)$$

În raport cu valoarea unghiului θ are loc urcarea sau coborârea lichidului în tub. Formula (3.12) poartă numele de *formula lui Jurin*.

Fenomenul de capilaritate joacă un rol important în natură și în tehnică. Pătrunderea apei în sol și în diferitele materiale poroase se produce datorită capilarității.

APLICATII

1. Un lichid cu densitatea de 15g/cm^3 formează cu tangenta la suprafața lichidului cu care este în contact un unghi de 108° . Raza suprafeței cilindrice este de 18 mm . Înălțimea pe care urcă lichidul datorată tensiunii superficiale este de 25 cm .
 - a. Ce fel de menisc se formează la suprafață? Explicați.
 - b. Calculați tensiunea superficială
 - c. Ce rază ar avea un tub capilar dacă ar fi dezvoltată o tensiune superficială egală cu cea obținută la punctul 2?