
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ARMANDO MORPURGO

Considerazioni sulla chimica-fisica superficiale di soluzioni di tensioattivi in movimento. - I. Tensioni superficiali: statica, cinetica, dinamica, cinematica

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 41 (1966), n.1-2, p. 65-68.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_41_1-2_65_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica fisica. — *Considerazioni sulla chimica-fisica superficiale di soluzioni di tensioattivi in movimento.* — I. *Tensioni superficiali: statica, cinetica, dinamica, cinematica.* Nota (*) di ARMANDO MORPURGO, presentata dal Socio G. NATTA.

SUMMARY. — After remarks on the surface behaviour of solutions of tensio-actives in movement, in a revision of the nomenclature on surface tension, the definitions of kinetic surface tensions and of kinematic surface tension are given.

PREMESSA.

Dalla introduzione di uno dei migliori testi disponibili sulla chimica-fisica delle superfici [1] leggiamo queste parole di L. I. Osipow: « Applicazioni della chimica delle superfici sono la bagnatura, la dispersione e la flocculazione, la emulsificazione, lo schiumeggiamento, la detergenza, la flottazione, la lubrificazione, la inibizione della corrosione. In questi campi la tecnologia ha di gran lunga sorpassato la nostra comprensione teorica. Persino alcuni dei concetti più fondamentali rimangono oggetto di controversia ».

A. S. C. Lawrence ha scritto nel suo rapporto su 40 anni di progresso nella tensiochimica [2]: « Noi ancora non sappiamo come i nostri saponi lavino, non comprendiamo lo schiumeggiamento e la stabilità delle schiume, né l'emulsione. Possiamo tenere conferenze su questi fenomeni, ma noi non li comprendiamo veramente ».

Riteniamo che di ostacolo all'approfondimento della conoscenza dei meccanismi secondo i quali i tensioattivi esplicano le loro funzioni nei vari settori applicativi, sia la differenza spesso netta esistente tra le condizioni operative nei diversi mezzi di indagine a disposizione nei laboratori di ricerca e le condizioni effettive di lavoro negli impieghi pratici.

Inoltre le proprietà delle soluzioni di tensioattivi sono normalmente determinate in condizioni statiche, mentre, nelle loro applicazioni tecnologiche, tali soluzioni sono per lo più in movimento.

È evidente come fenomeni di natura cinetica difficilmente possano essere spiegati in modo esauriente in funzione di soli parametri statici.

Accingendoci ad intraprendere uno studio pertinente l'influenza dei fenomeni di superficie sulla fluido-dinamica in colonne di scambio di materia, ci si è quindi palesata la necessità di una possibile misura e conoscenza dei parametri superficiali in condizioni di movimento della o delle fasi liquide, quali si riscontrano abitualmente nelle operazioni di ingegneria chimica.

(*) Pervenuta all'Accademia il 26 luglio 1966.

Quanto riportato in questa Nota e in altre seguenti, è il frutto di riflessioni di base, che esulano in senso stretto dallo specifico scopo applicativo propostoci.

CONSIDERAZIONI TERMODINAMICHE.

Abbiamo voluto anzitutto sincerarci della liceità sia di una definizione della tensione superficiale di soluzioni in movimento, che della effettuazione di una sua misura sperimentale.

Come è noto la tensione superficiale non è dovuta a legame chimico, ma alle forze di coesione intermolecolare di van der Waals o associative, quali i legami idrogeno, che, nella zona più adiacente alla superficie libera, si esercitano solo nell'emispazio diretto verso l'interno ed obbligano le molecole di superficie del liquido a disporsi secondo un certo orientamento.

Se il liquido è puro, la formazione di questo strato esterno è particolarmente semplice, anche in presenza di moti disturbanti, e la velocità di ricomposizione della superficie è assai rapida.

Nel caso di soluzioni di tensioattivi in acqua l'organizzazione superficiale è più complessa ed una qualunque agitazione può portare un notevole disordine sia nell'orientamento che nell'equilibrio di concentrazioni tra superficie e interno del liquido, in generale con lentezza nella ricomposizione della struttura superficiale, a causa della scarsa mobilità delle molecole di tensioattivo, dovuta alle varie attrazioni e repulsioni che si esercitano sulle parti idrofile e idrofobe delle molecole stesse.

Si formuli l'ipotesi che, in condizioni di disturbo stazionarie, si possa raggiungere uno stato di equilibrio nell'organizzazione superficiale, diverso da quello statico, ovvero ad una concentrazione e ad un orientamento superficiali statisticamente costanti. Ciò equivale a consentire, anche in condizioni di equilibrio dinamico, la validità dell'assunto che il potenziale chimico di ogni componente sia costante nella fase liquida e nella superficie, a temperatura, pressione, area superficiale costanti: quindi può essere scritta la equazione di Gibbs:

$$d\gamma + \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 = 0$$

nella quale γ è la tensione superficiale, Γ_1 e Γ_2 sono le concentrazioni di eccesso di superficie dei due componenti (solvente e tensioattivo), μ_1 e μ_2 sono i potenziali chimici nella soluzione.

Viceversa la riproducibilità di valore numerico della tensione superficiale, misurata con lo stesso strumento in identiche condizioni cinetiche, sarebbe indice di assetto e concentrazioni molecolari superficiali riproducibili e quindi della liceità di applicazione della sopracitata equazione di Gibbs anche in condizioni dinamiche.

Sebbene le misure da noi effettuate non siano assolute [3], ma si richiedano coefficienti di correzione diversi per i valori sperimentali ottenuti con ciascuna apparecchiatura usata nelle singole condizioni d'impiego, dato che le differenze sperimentalmente osservate sono piccole e ottima la riproducibilità delle mi-

sure da noi ottenute con ciascuna apparecchiatura [3, 4], in base alle considerazioni di cui sopra, si può attribuire un significato fisico di valore generale alla misura della tensione superficiale di una soluzione liquida in movimento.

Analoga posizione del problema può venir effettuata nel caso in cui i componenti la miscela liquida siano più di due.

Poiché per soluzioni di tensioattivi i valori di tensione superficiale, misurati in condizioni cinetiche, differiscono in genere dal valore rilevato in condizioni statiche, si ritengono opportuni un arricchimento e un aggiornamento della nomenclatura relativa alla tensione superficiale.

DEFINIZIONI.

Chiameremo « tensione superficiale statica » la usuale tensione superficiale di un liquido in quiete. Ad esempio la tensione superficiale statica di una soluzione acquosa allo 0,00625 % di un poliossietilenottilfenolo, misurata a 20° C, ha il valore di 40,7 dine/cm.

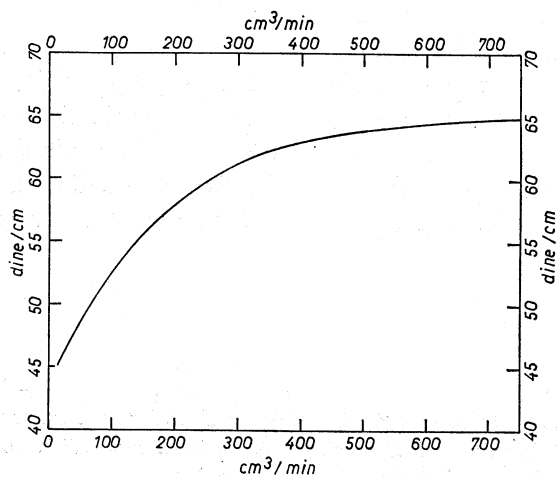


Fig. 1. - Tensione superficiale cinetica non corretta, misurata a 20° C, di una soluzione acquosa allo 0,00625 % in peso di poliossietilenottilfenolo, in funzione della portata del liquido di deflusso.

Definiremo invece genericamente « tensione superficiale cinetica » la tensione superficiale misurata all'interfaccia liquido-ambiente di una soluzione liquida in movimento ad equilibrio superficiale raggiunto, il cui valore è normalmente funzione delle condizioni di moto della fase liquida [3, 4]. (Tale grandezza è stata già individuata e denominata talvolta tensione superficiale cinematica, talaltra dinamica, da un gruppo di Autori italiani [5, 6]).

A titolo illustrativo riportiamo in fig. 1, letti in ordinata, i valori della tensione superficiale cinetica della stessa soluzione acquosa allo 0,00625 % di poliossietilenottilfenolo, in funzione della portata del liquido di deflusso,

letta in ascissa, misurata alla stessa temperatura di 20° C con l'apparecchiatura descritta in [4], tubo di afflusso da 8 mm e anello al Pt—Ir da 20 mm, senza l'apporto di fattori di correzione. Come si può osservare, la variazione della tensione superficiale cinetica con la portata di deflusso è notevole, passando da 45 dine/cm circa in corrispondenza di 15 cm³/min a 65 dine/cm circa per una portata di 750 cm³/min.

Conserviamo inoltre il termine ormai classico di « tensione superficiale dinamica » alla tensione superficiale misurata con metodi dinamici su superfici appena formate e quindi non ancora organizzate. La tensione superficiale dinamica è funzione dello scostamento dall'equilibrio e quindi dell'età della superficie. Mentre per alcuni liquidi, e particolarmente per soluzioni colloidali, il tempo di costituzione della struttura superficiale è lungo, potendo variare da frazioni di minuto a decine di ore, per altri, e fra questi in modo spiccato i liquidi puri, il tempo di formazione di una struttura superficiale stabile è estremamente breve, potendo anche essere dell'ordine di millisecondi (per questa ragione tali liquidi non rivelano, con strumenti di misura convenzionali, l'esistenza di una tensione superficiale cinematica). Così ad esempio, l'acqua, che a 20° C ha una tensione superficiale statica prossima a 73 dine/cm, rivela una tensione superficiale dinamica variabile tra 81 dine/cm e 180 dine/cm, secondo il metodo di calcolo (e dell'età della superficie) [7, 8, 9].

Proponiamo infine il nome di « tensione superficiale cinematica » per il rapporto tra la tensione superficiale (statica o cinetica) e la densità del liquido stesso (in analogia con la viscosità cinematica), per eliminare, dalle dimensioni di una grandezza cinematica, la dimensione massa (o forza).

BIBLIOGRAFIA.

- [1] OŠIPOV, *Surface Chemistry*, A.C.S. Monograph Series N° 153 – Reinhold 1962.
- [2] LAWRENCE, *Surface Phenomena in Chemistry and Biology*, Pergamon Press, 1958.
- [3, 4] MORPURGO, *Sulla misura della tensione superficiale dei liquidi in movimento*, Note I–II, « La Chimica e l'Industria » (in corso di stampa).
- [5, 6] PICCARDI, FERRONI e GABRIELLI, « Annali di Chimica », 41, 3 (1951); 43, 542 (1953).
- [7] KLEINMANN, « Ann. Physik », 80, 245 (1926).
- [8] SCHMIDT e STEYER, « Ann. Physik », 79, 442 (1926).
- [9] STUKE, « Zeit. für Elektrochemie », 63, 140 (1959).