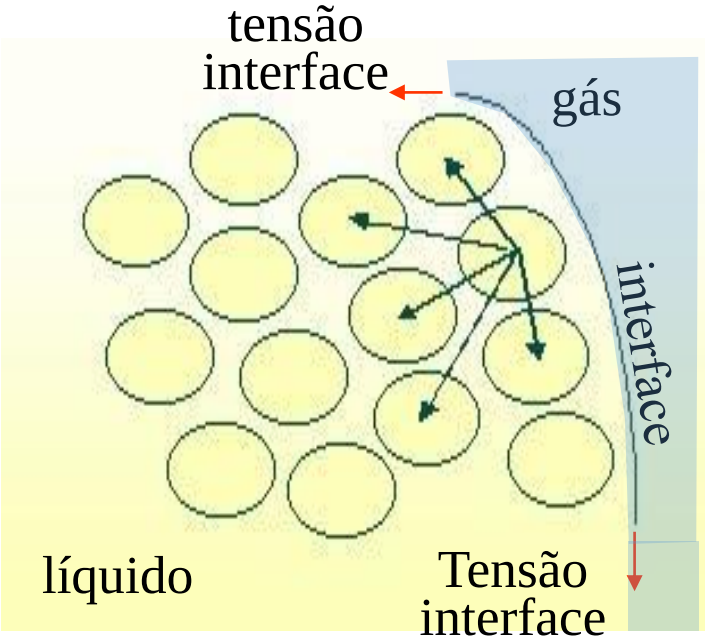
Tensão Superficial

O conteúdo do livro texto sobre tensão superficial faz referência apenas a ascenção capilar. Este é um dos tópicos, mas a tensão superficial é um fenômeno que abrange muitas outras aplicações além de ser uma das forças dominantes no espaço (fora do planeta terra).

Os próximos slides trazem a aplicação de tensão superficial em ascenção capilar.

O apêndice traz mais informações sobre tensão superficial para quem tiver interesse. Os tópicos extras não entrarão na avaliação das provas.

Tensão Superficial



Um interface separa dois fluidos imiscíveis, tal como líquido e gás.

As forças inter-moleculares nos fluido se equilibram no seu interior.

Entretanto, na presença de uma interface líquido-líquido ou líquido-gás, com espessura de algumas moléculas (~10^{-9} m ou 1pm), surge um desequilíbrio resultando uma força em direção ao centro.

- ✓ **Tensão Superficial** é a força por unidade de comprimento [N/m] devido à atração molecular ao longo de qualquer linha na interface;
- ✓ O nome tensão está associado a força por unidade de área, porém como a espessura da interface é da ordem 1 pm, então considera-se apenas o comprimento normal ao plano da figura.

Origem tensão superficial (vídeo) 4,5'
7 exp. c/ tensão superficial (vídeo) 3,5'

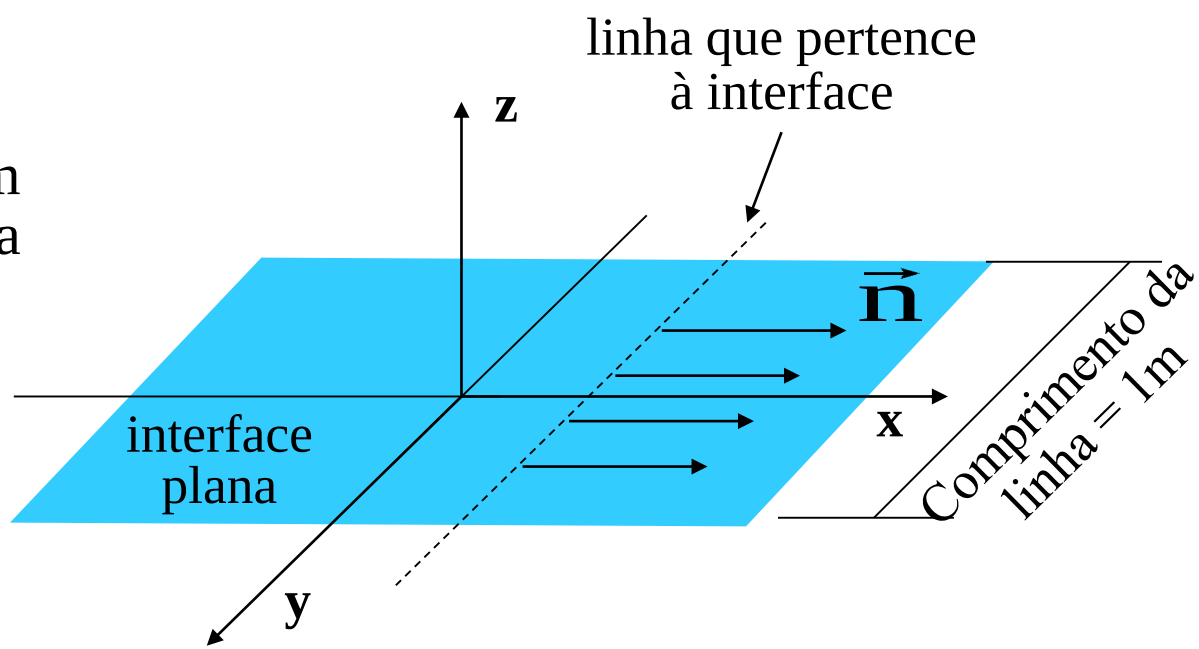
Tensão Superficial, σ

A tensão superficial **σ** pode ser compreendida considerando, para qualquer linha tangente à interface, existe uma força de magnitude **σ** por unidade de comprimento numa direção normal a linha.

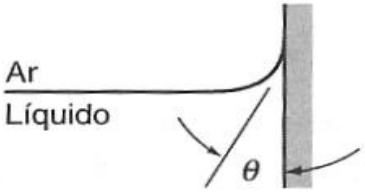
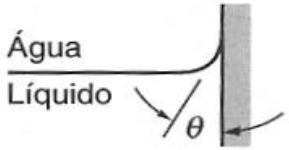
Para uma interface plana:

Força interfacial tem direção normal à linha que pertence à interface.

Força = $(\sigma.1)\,\vec{\mathbf{n}}$

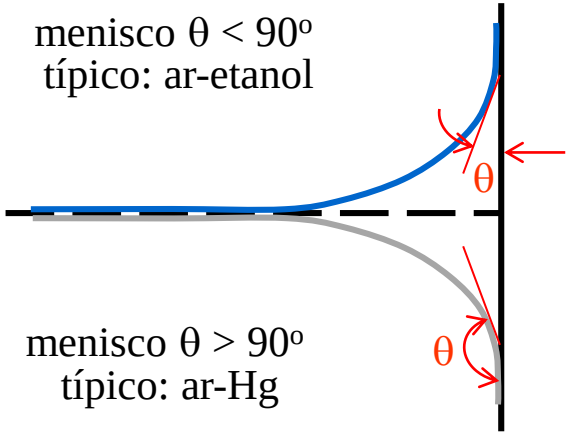


Valores tensão superficial & ângulo de contato

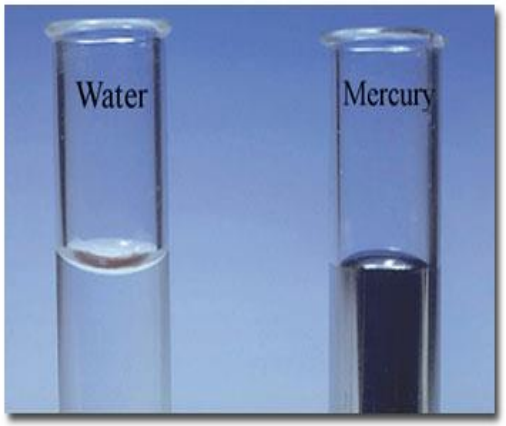
Líquido	Tensão Superficial, σ (mN/m)[a]	Ângulo de Contato, θ (graus)
(a) Em contato com o ar		
Água	72,8	~0
Benzeno	28,9	
Etanol	22,3	
Glicerina	63,0	
Hexano	18,4	
Mercúrio	484	140
Metanol	22,6	
Octano	21,8	
Óleo lubrificante	25-35	
Querosene	26,8	
Tetracloreto de carbono	27,0	
(b) Em contato com a água		
Benzeno	35,0	
Hexano	51,1	
Mercúrio	375	140
Metanol	22,7	
Octano	50,8	
Tetracloreto de carbono	45,0	

[a] 1 mN/m = 10^{-3} N/m.

menisco θ < 90º
típico: ar-etanol



menisco θ > 90º
típico: ar-Hg

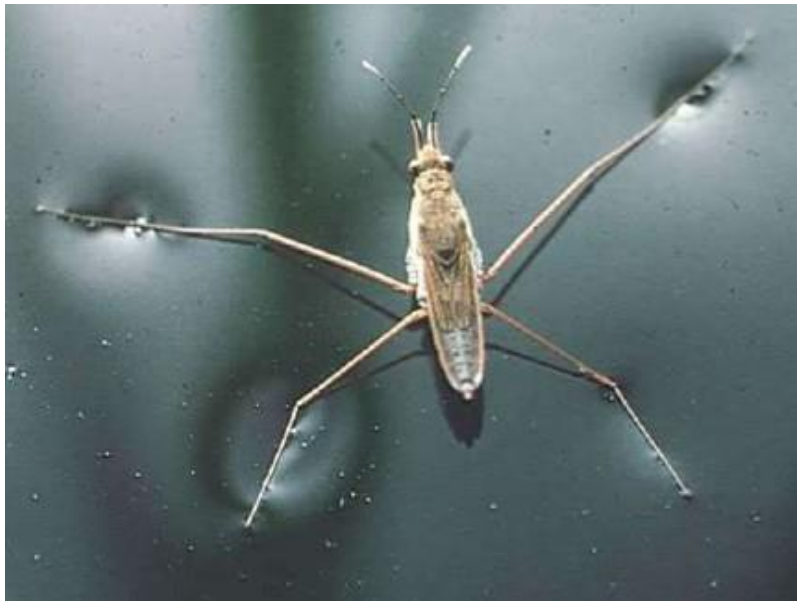


θ < 90º
concavidade para cima, fluido molha.

θ > 90º
concavidade para baixo, fluido não molha.

Seria possível estimar o peso do inseto considerando-se o comprimento molhado de cada pata e o ângulo da interface?

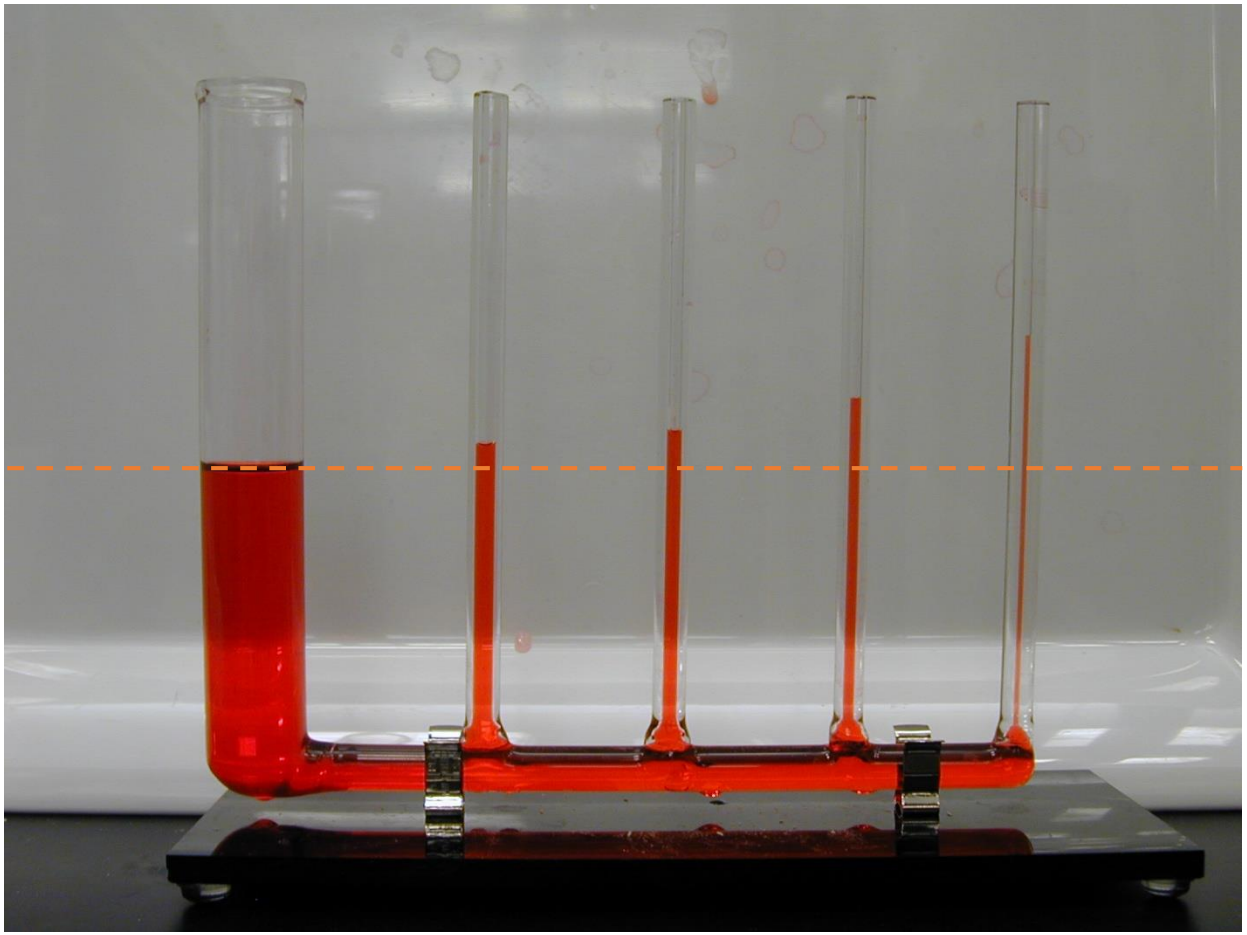
E o peso da moeda?



Ascensão capilar (tópico deste curso)

A medida que o raio do tubo diminui aumenta o nível do líquido devido a ascensão causada pelo efeito da tensão superficial.

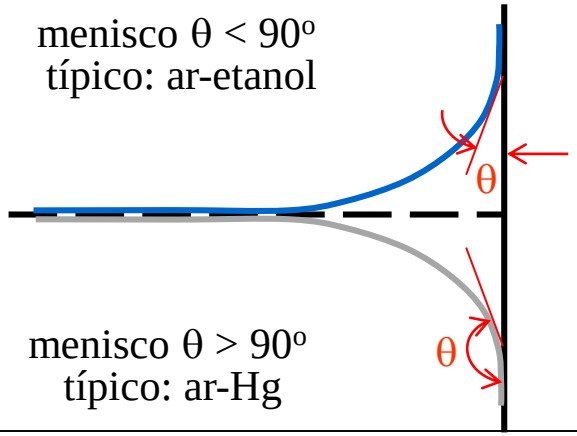
A altura **h** é também chamada de pressão capilar.



$$h = \frac{2\sigma\cos\theta}{\rho g R}$$

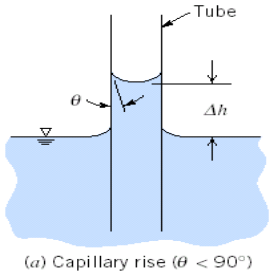
Ascensão ou depressão capilar

menisco θ < 90º
típico: ar-etanol

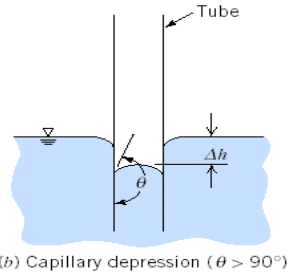


menisco θ > 90º
típico: ar-Hg

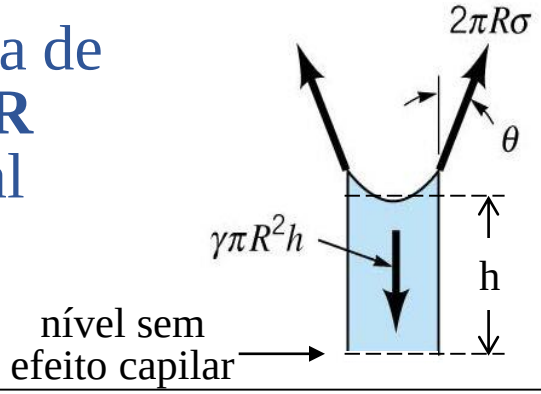
H_2O-ar-vidro



Hg-ar-vidro



Exemplo: o peso da coluna de fluido com altura **h** e raio **R** equilibra a força superficial para θ ≤ 90º.



Força ascenção ou depressão capilar, F_σ

$F_\sigma = \pm\sigma.2\pi.R.\cos\theta$

$$\underbrace{\rho g \cdot \pi \cdot R^2 \cdot h}_{\text{peso do líq.}} = \underbrace{2\pi \cdot R \cdot \sigma \cdot \cos\theta}_{\text{força capilar, } F_\sigma} \Rightarrow h = \pm\frac{2\sigma\cos\theta}{\rho g R}$$

Ascensão h > 0 e θ < 90º
Depressão h < 0 e θ > 90º

Exercícios recomendados – aula #4

(1) Determine the maximum diameter, in milliliters, of a solid aluminum ball, density $\rho_o = 2700\ kg/m^3$, which will float on a clean water-air surface at 20°C.

(2) Um tubo de vidro, aberto e com 3 mm de diâmetro interno é inserido num banho de mercúrio a 20 °C. Qual será a depressão do mercúrio no tubo?

(3) O "bombeamento capilar" depende muito da pureza do fluido e da limpeza do tubo. Normalmente, os valores medidos de h são menores que os fornecidos pela Eq. 1.22 (utilizando os valores de σ e θ referentes a fluidos puros e superfícies limpas). A próxima tabela apresenta algumas medidas da altura, h, de uma coluna de líquido num tubo vertical, aberto e com diâmetro interno igual a d. A água do ensaio era de torneira a 15,5 °C e não foi realizada qualquer operação para limpar o tubo de vidro. Estime, a partir destes dados, o valor de $\sigma \cos\theta$. Se o valor de σ é aquele fornecido pela Tab. 1.5, qual é o valor de θ ? Se nós admitirmos que θ é igual a 0°, qual é o valor de σ ?

d (mm)	7.62	6.35	5.08	3.81	2.54	1.27
h (mm)	3.38	4.19	5.03	6.93	10.69	20.22

Tensão Superficial

Assistir Filme: *Surface Tension in Fluid Mechanics* by Trefethen, National Committee for Fluid Mechanics Films

Efeitos da tensão superficial com ausência de gravidade

No planeta Terra a força g domina os efeitos da tensão superficial de tal forma que eles se manifestam quando a dimensão característica for da ordem de cm ou mm.

No espaço, com ausência da força g, a tensão superficial passa a ser uma das forças dominantes que governam o escoamento.

NASA: Amazing Experiments with Water in Zero Gravity

Conceitos desta aula

O que é tensão superficial;

Ângulo de contato;

Conceito de molha e não molha e superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas.

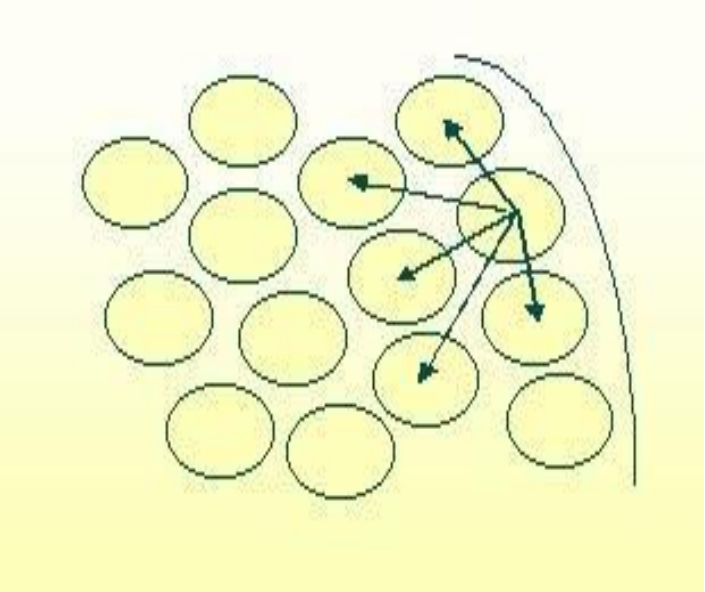
Ascenção capilar;

Pressão capilar;

Classificação dos escoamentos;

Tensão Superficial

As forças inter-moleculares em um fluido se equilibram no seu interior,



- ✓ Entretanto, na presença de uma interface, (~10^{-7} cm), líquido-líquido ou líquido-gás, há um desequilíbrio resultando uma força em direção ao centro.
- ✓ **Tensão Superficial** é a força por unidade de comprimento [N/m] devido à atração molecular ao longo de qualquer linha na interface;

Origem tensão superficial (vídeo) 4,5'
7 exp. c/ tensão superficial (vídeo) 3,5'

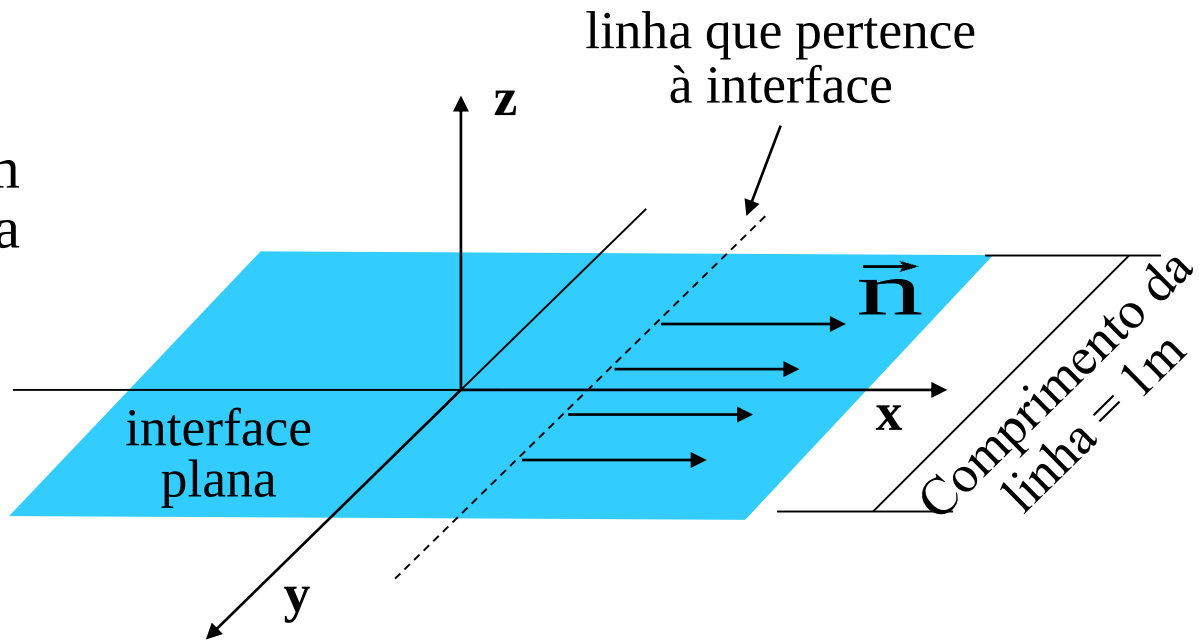
Tensão Superficial, σ

✓ A tensão superficial **σ** pode ser compreendida considerando, para qualquer linha tangente à interface, existe uma força de magnitude **σ** por unidade de comprimento numa direção normal a linha.

✓ Para uma interface plana:

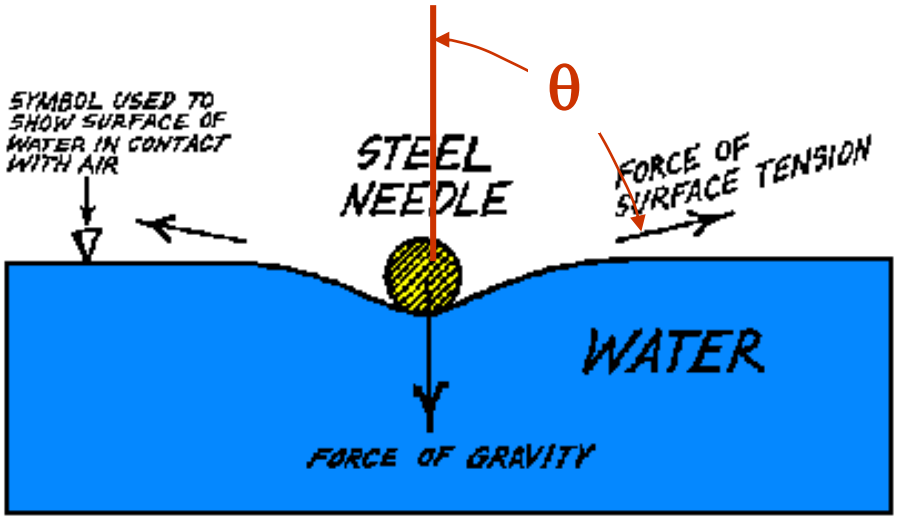
Força interfacial tem direção normal à linha que pertence à interface.

Força = $(\sigma.1)\vec{n}$



Tensão Superficial: interface não plana

A interface não plana também se comporta como uma ‘membrana’ que possui uma tensão superficial σ, (N/m)



Steel needle supported by surface tension of water.

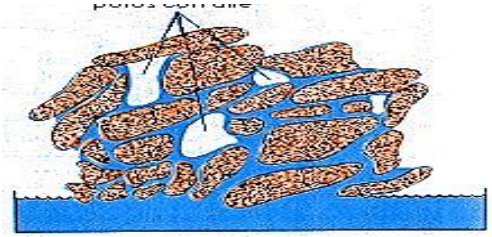
Para uma interface não plana a tensão superficial pode equilibra o peso da agulha, ρ.vol.g:

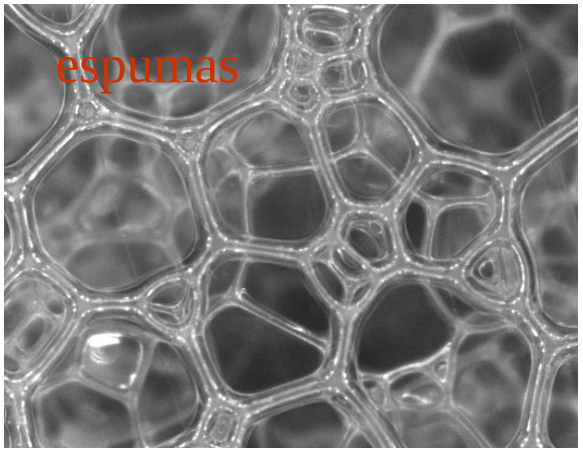
$$\rho \cdot \mathrm{vol} \cdot g = 2 \cdot \sigma \cdot \ell \cdot \cos(\theta)$$

onde **vol**, **l** e **θ** são o volume da agulha, o comprimento da agulha e o ângulo que a interface faz com a vertical.

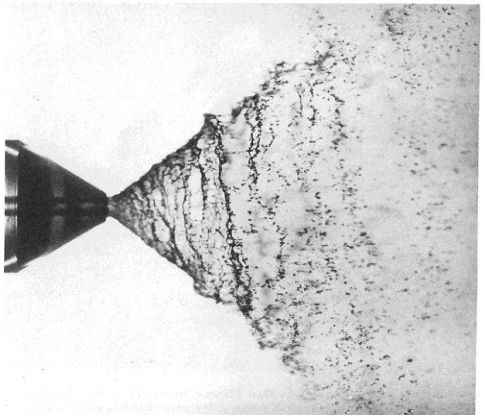
Fenômenos Controlados por Tensão Superficial

Transporte capilar em meios porosos (petróleo, Seiva em plantas, etc)

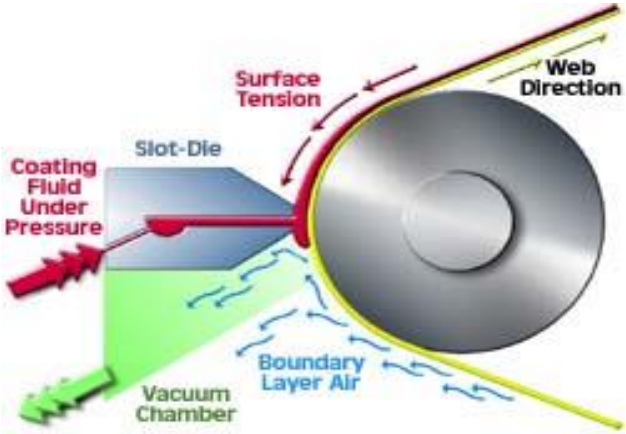




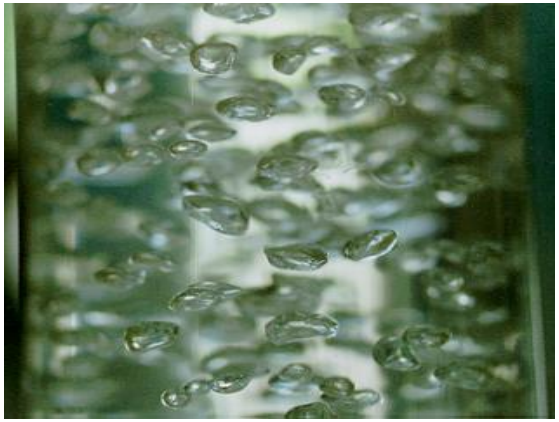
Atomização de líquidos



Recobrimento de filmes em superfícies



Escoamento gás-líquido



Dependência da tensão superficial com a temperatura

Densidade e tensão superficial da água e ar para várias temperaturas

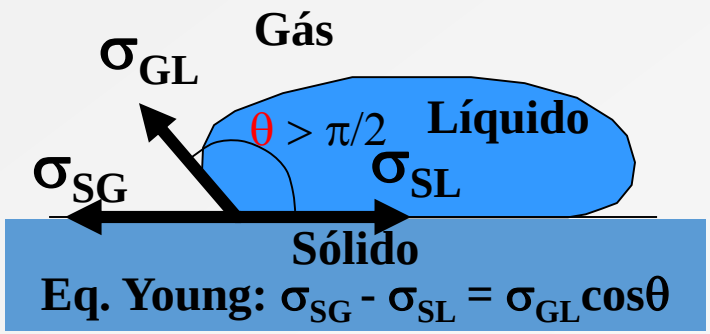
Temperature (°C)	Density (gm/cm^3)	γ (dyne/cm)	Temperature (°C)	Density (gm/cm^3)	γ (dyne/cm)
0	0.99987	75.6	30	0.99567	71.18
5	0.99999	74.9	40	0.99224	69.56
10	0.99973	74.22	50	0.98807	67.91
15	0.99913	73.49	60	0.98324	66.18
18	0.99862	73.05	70	0.97781	64.4
20	0.99823	72.75	80	0.97183	62.6
25	0.99707	71.97	100	0.95838	58.9

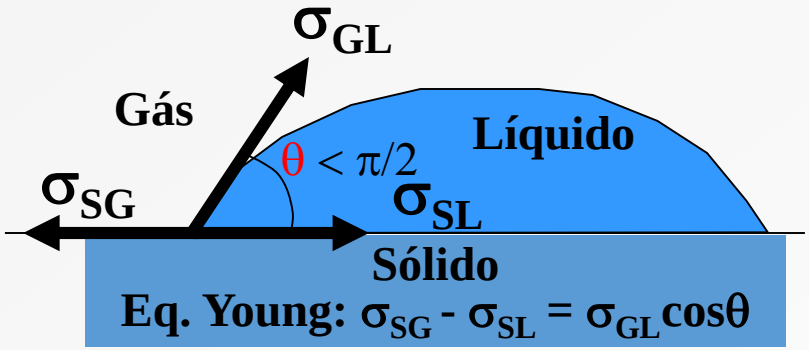
[a]Weast, R. C.; Astle, M. J. Eds., *CRC Handbook of Physics and Chemistry*, 63rd Edition; CRC Press: Boca Raton, Florida, 1982.

- ✓ A tensão superficial dos líquidos diminui com o aumento da temperatura.
- ✓ No ponto crítico a tensão superficial é nula;
- ✓ Fluidos supercríticos possuem tensão superficial nula.

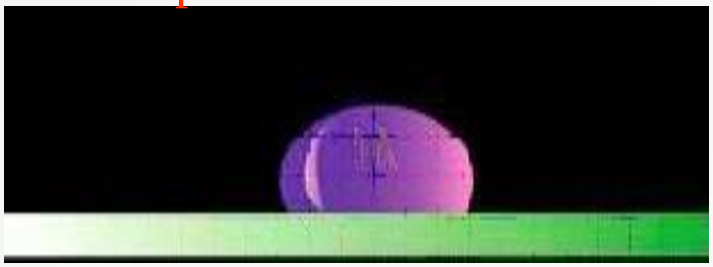
Interfaces: gás-líquido-sólido & ângulo de contato

ângulo de contato

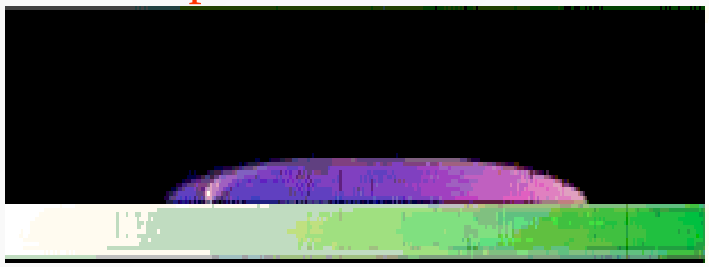


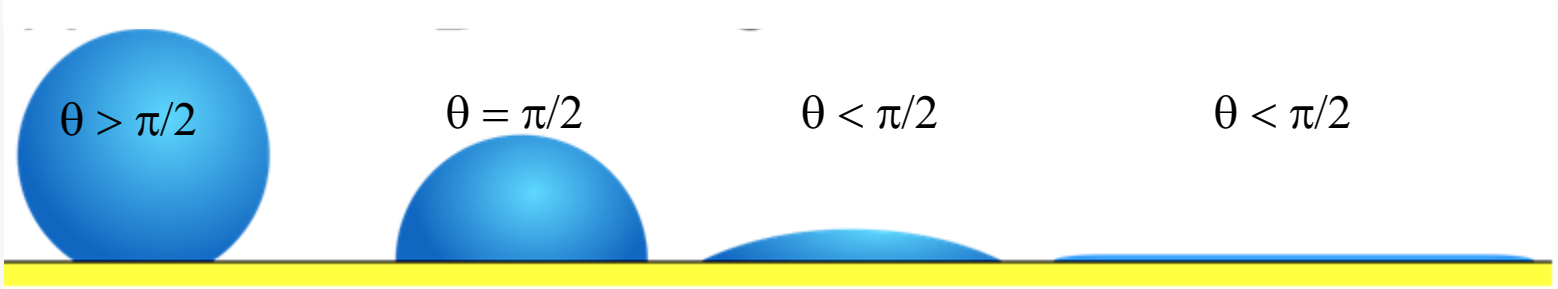


não-molha, $\theta > 90^o$
superfície hidrofóbica



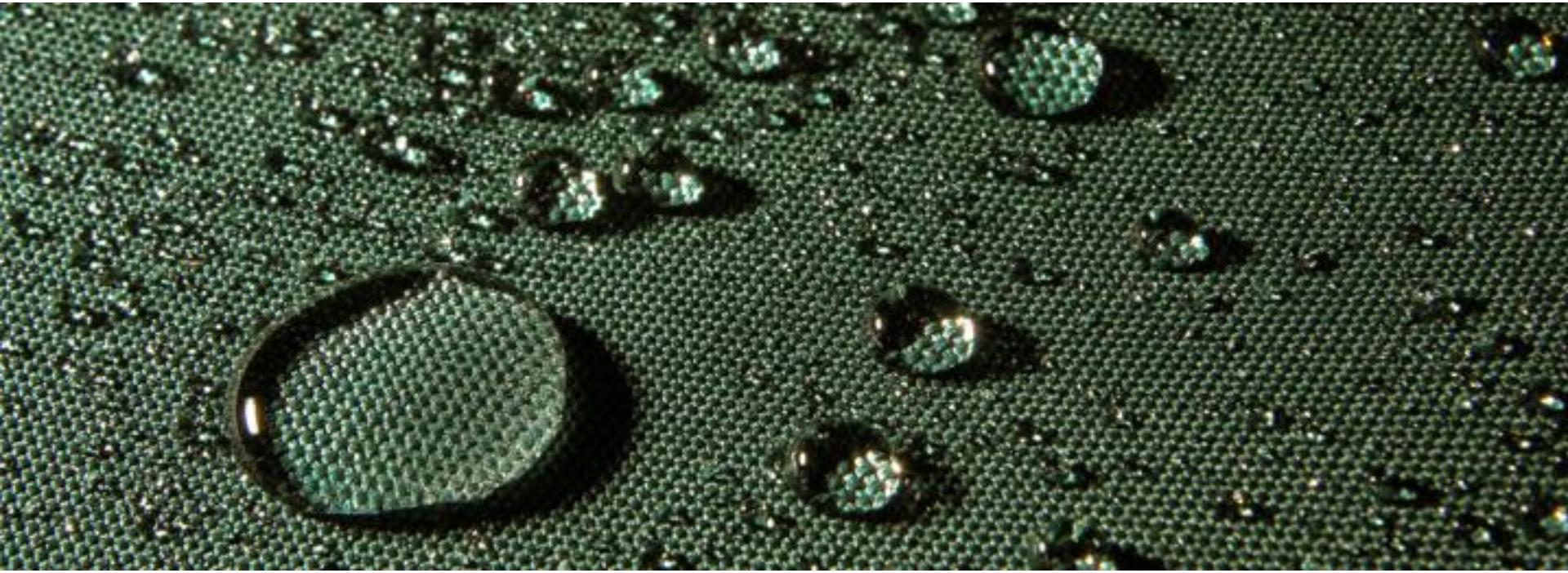
molha, $\theta < 90^o$
superfície hidrofílica





Se $\theta > 90^o$ ou $< 90^o$ depende das **propriedes da superfícíe sólida**. Por exemplo, a água no vidro $\theta < 90^o$ mas se passar cêra no vidro $\theta > 90^o$.

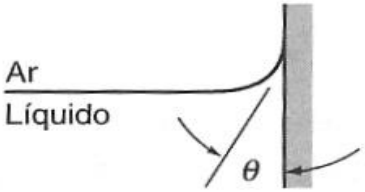
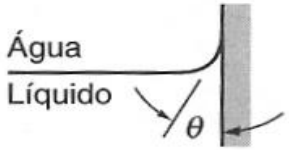
Tecido repelente a água!



O tecido de algodão é uma material hidrofilico, isto é, $\theta < 90^o$ e a água penetra no tecido. Aplicando uma cera no tecido transforma o material em hidrofóbico, $\theta < 90^o$ e a água não molha o tecido.

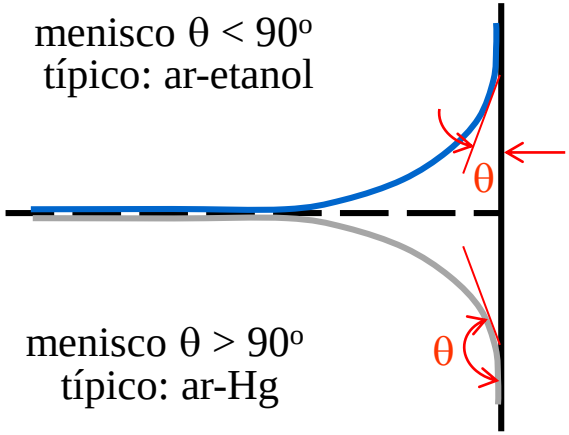
O tecido do guarda chuva é hidrofóbico, imagine se fosse o contrário!

Valores tensão superficial & ângulo de contato

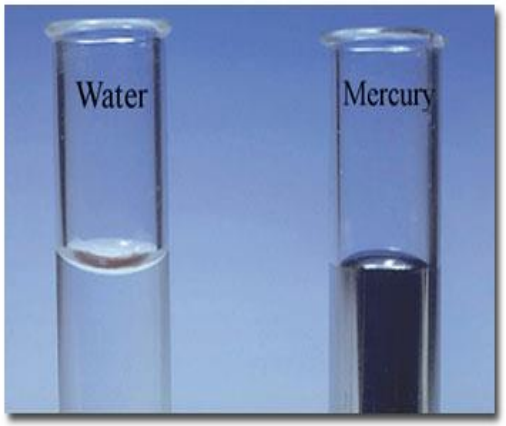
Líquido	Tensão Superficial, σ (mN/m)[a]	Ângulo de Contato, θ (graus)
(a) Em contato com o ar		
Água	72,8	~0
Benzeno	28,9	
Etanol	22,3	
Glicerina	63,0	
Hexano	18,4	
Mercúrio	484	140
Metanol	22,6	
Octano	21,8	
Óleo lubrificante	25-35	
Querosene	26,8	
Tetracloreto de carbono	27,0	
(b) Em contato com a água		
Benzeno	35,0	
Hexano	51,1	
Mercúrio	375	140
Metanol	22,7	
Octano	50,8	
Tetracloreto de carbono	45,0	

[a] 1 mN/m = 10^{-3} N/m.

menisco θ < 90º
típico: ar-etanol



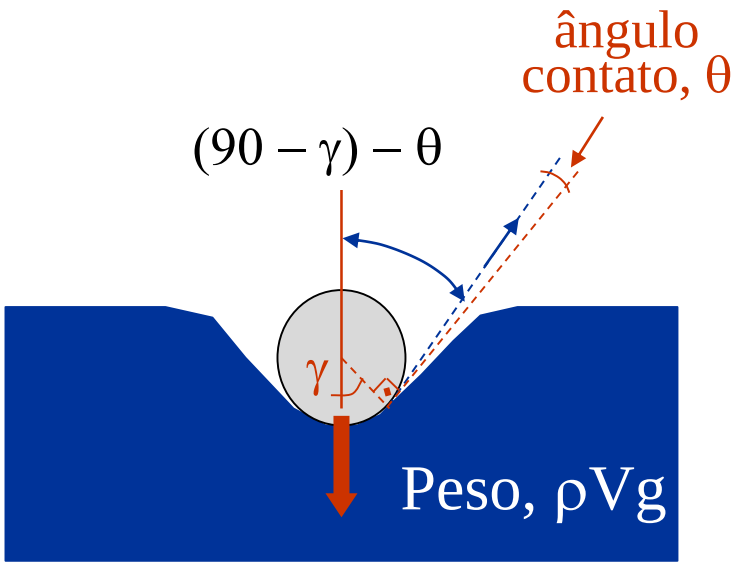
menisco θ > 90º
típico: ar-Hg



θ < 90º
concavidade para cima, fluido molha.

θ > 90º
concavidade para baixo, fluido não molha.

Ex.: Determine o diâmetro máximo para que uma agulha de aço (ρ= 7800 kg/m^3) com comprimento **l** flutue na água. Ângulo contato água-ar-aço, θ = 0



✓γ é o ângulo indicado na figura.

✓(γ+θ) aumenta de zero a 90 graus a medida que o peso da agulha aumenta!

✓Já o ângulo de contato θ permanece o mesmo para qualquer γ

A força resultante devido a tensão superficial é:

$$F = 2 \cdot \sigma \cdot \ell \cdot \mathrm{Sen}\left(\gamma + \theta\right) ,$$

✓Considerando que para água, $\theta \sim 0$, a força máxima resultante ocorre para $\gamma = 90^o$:

$$F_{max} = 2 \cdot \sigma \cdot \ell$$

✓Agulha flutuar o peso, ρ.A.l.g, não excede a força máxima:

$$d^2 \leq \left(8 \cdot \sigma\right) / \left(\pi \cdot g \cdot \rho_{aço}\right)$$

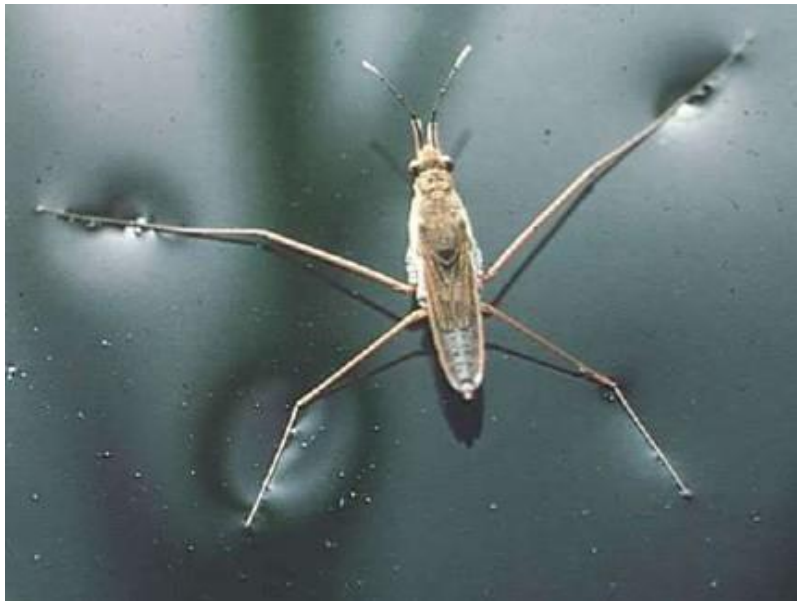
Resp.:

$d \leq 1{,}5$ mm para $\begin{cases} \rho = 7800 \text{ kg/m}^3 \\ \sigma = 0.07 \text{ N/m}^2; \end{cases}$

Vídeo: youtube se vc fizer em casa ao final coloque uma gota de detergente e agulha afundará. Porque vc reduziu a tensão superficial da água!

Seria possível estimar o peso do inseto considerando-se o comprimento molhado de cada pata e o ângulo da interface?

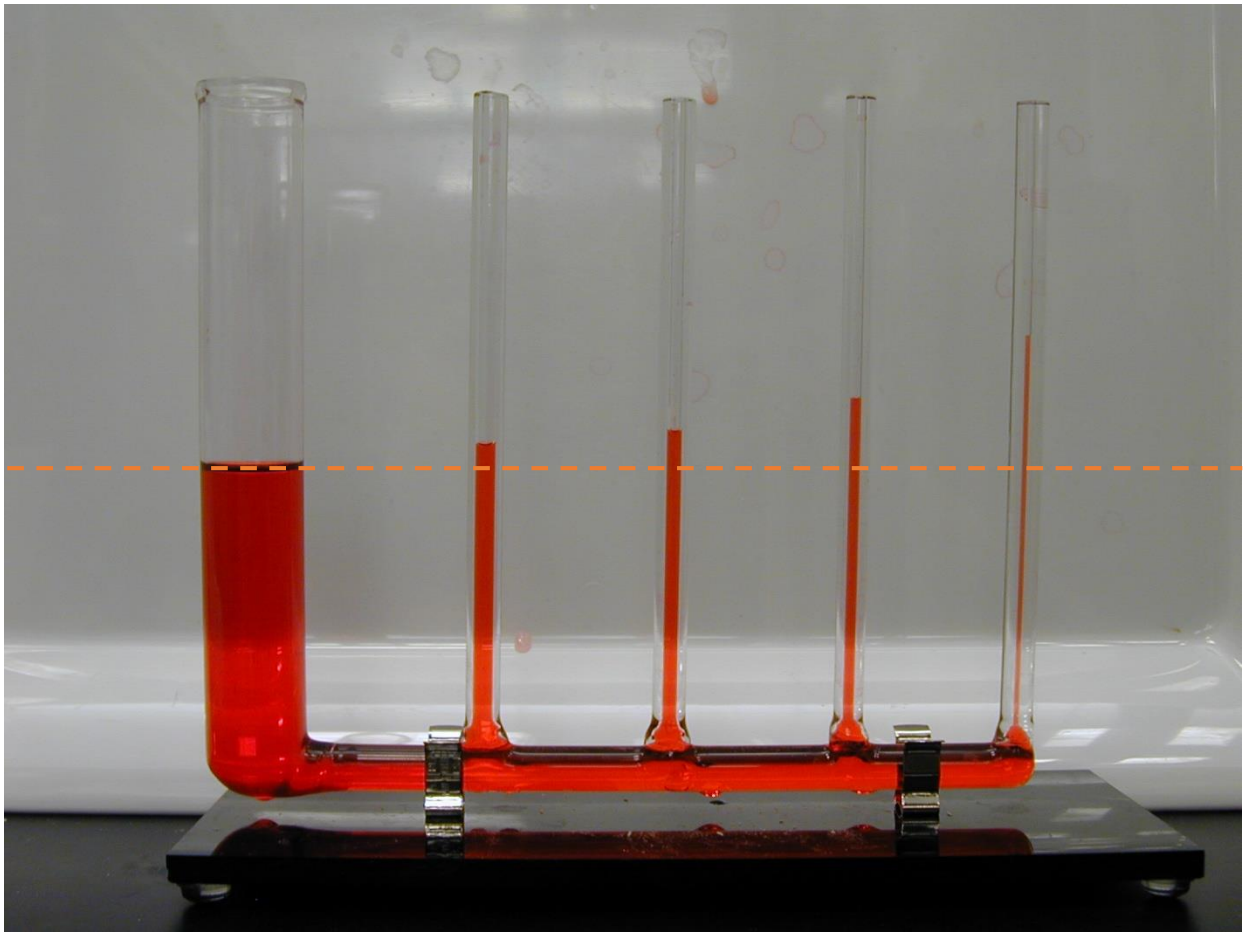
E o peso da moeda?



Ascensão capilar (tópico deste curso)

A medida que o raio do tubo diminui aumenta o nível do líquido devido a ascensão causada pelo efeito da tensão superficial.

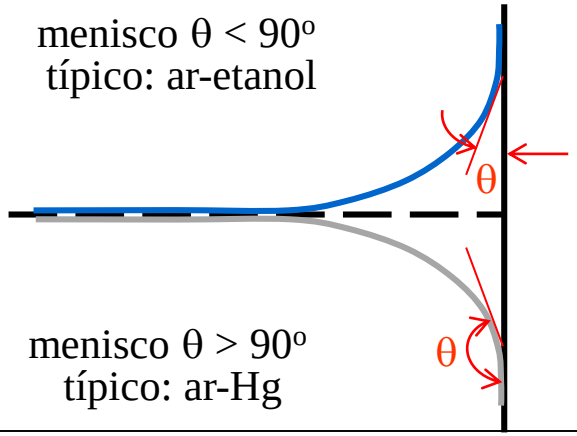
A altura h é também chamada de pressão capilar.



$$h = \frac{2\sigma\cos\theta}{\rho g R}$$

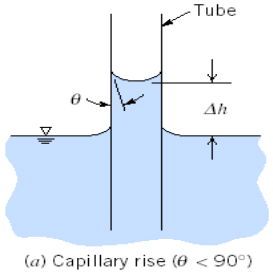
Ascensão ou depressão capilar

menisco $\theta < 90^o$
típico: ar-etanol



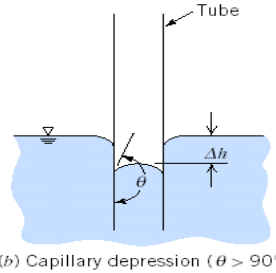
menisco $\theta > 90^o$
típico: ar-Hg

H_2O-ar- vidro
neutro



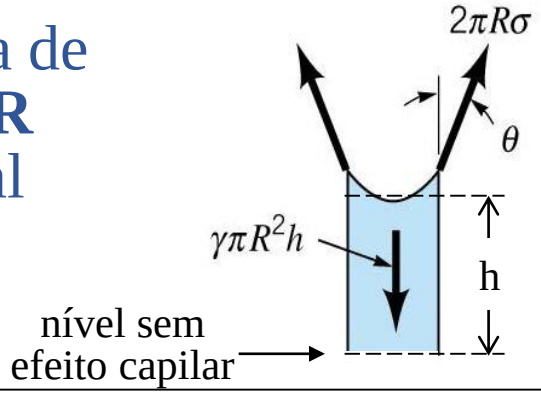
(a) Capillary rise ($\theta < 90°$)

Hg-ar-vidro
não molha



(b) Capillary depression ($\theta > 90°$)

Exemplo: o peso da coluna de fluido com altura **h** e raio **R** equilibra a força superficial para $\theta \leq 90^o$.



Força ascenção ou depressão capilar

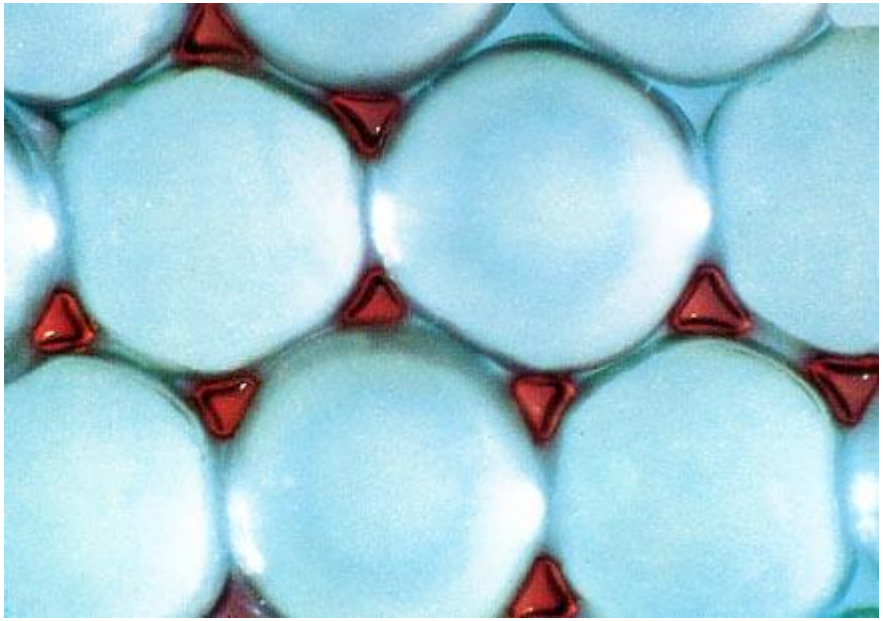
$$F_\sigma = \pm\, \sigma \cdot 2\pi R \cdot \cos\theta$$

$$\underbrace{\rho g \cdot \pi \cdot R^2 \cdot h}_{\text{peso líq.}} = \underbrace{2\pi \cdot R \cdot \sigma \cdot \cos\theta}_{\text{força capilar}} \quad \Rightarrow \quad h = \pm \frac{2\sigma\cos\theta}{\rho g R}$$

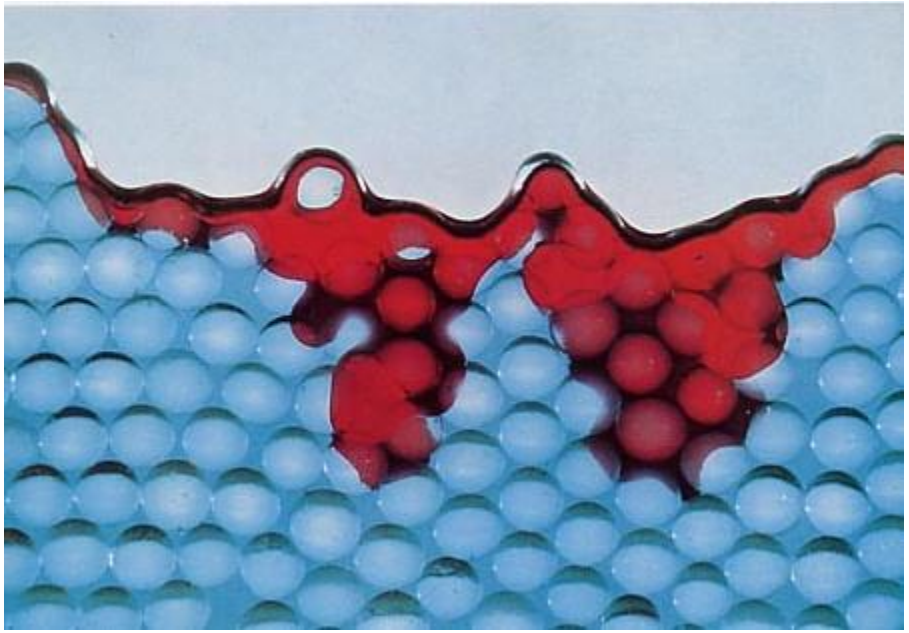
Ascensão $h > 0$ e $\theta < 90^o$
Depressão $h < 0$ e $\theta > 90^o$

Meios Porosos com fluidos que ‘não-molham’ e que ‘molham’

Para um fluido escoar num meio poroso é necessário vencer o atrito viscoso. Se o meio poroso-líquido-gás tiver $\theta > 90^o$ deve ser acrescido a pressão capilar dos interstícios.



non-wetting fluid in discontinuous "insular" saturation



Infiltration of non-wetting fluid only after its pressure exceeds that of the "capillary barrier"

Veja material suplementar sobre tensão

superficial no Apêndice deste arquivo.

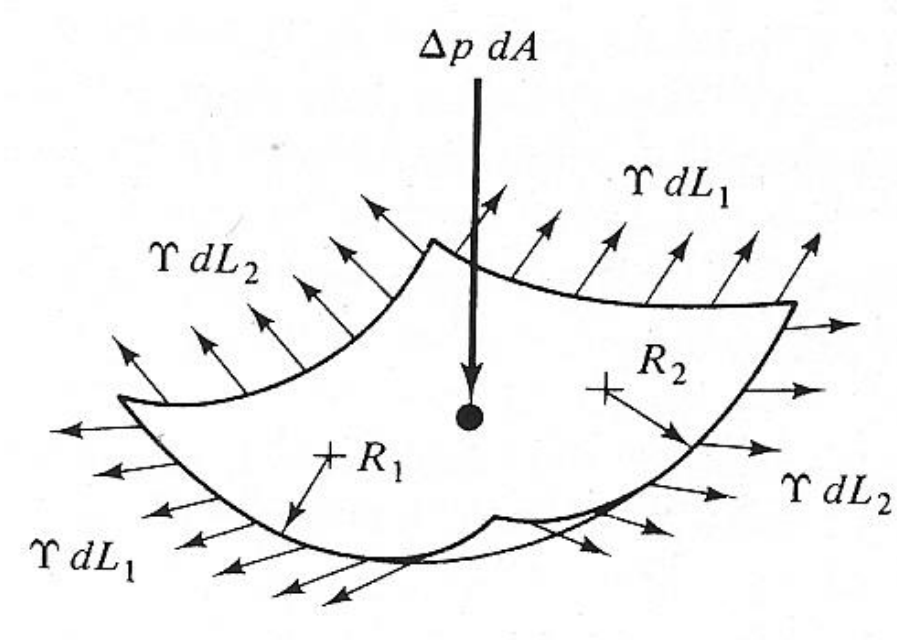
F I M

Apêndice –
Notas suplementares sobre tensão superficial

Leitura complementar:
https://en.wikipedia.org/wiki/Surface_tension

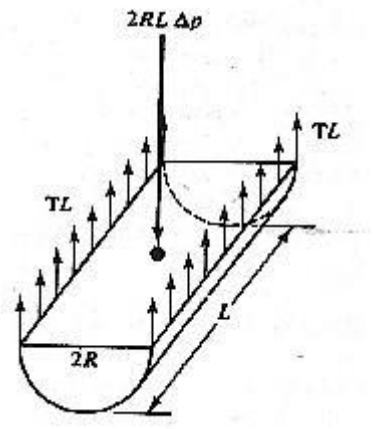
Equação Young-Laplace (1805)

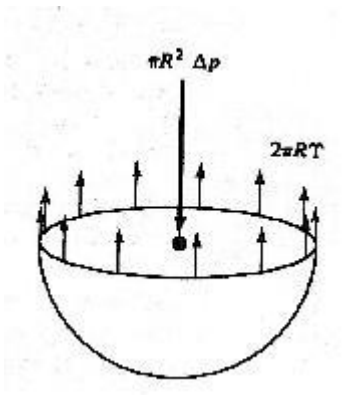
A diferença de pressão pode então ser expressa pelos raios de curvatura:

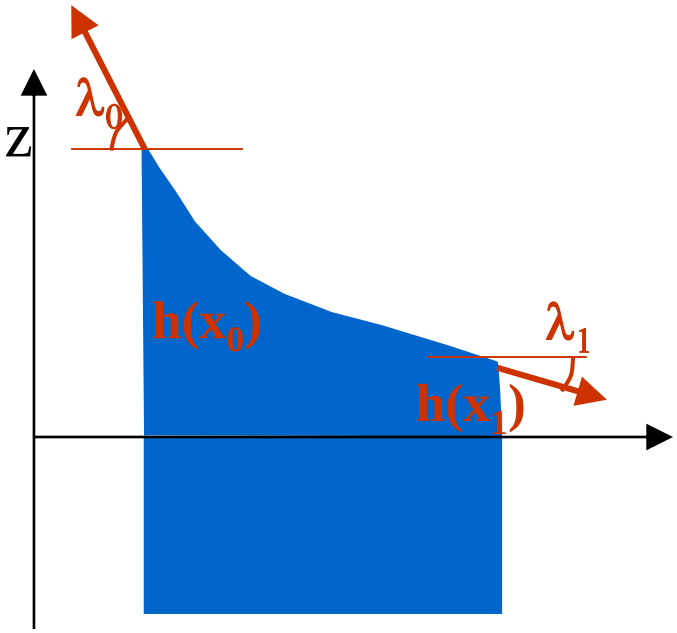


$$\Delta P = \sigma \cdot \left(\frac{1}{R_x} + \frac{1}{R_y} \right)$$

Aplicação Equação Young-Laplace (1805)







$$\Delta P = \sigma \cdot \left(\frac{1}{R} + 0 \right)$$

$$\Delta P = \sigma \cdot \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R} \right)$$

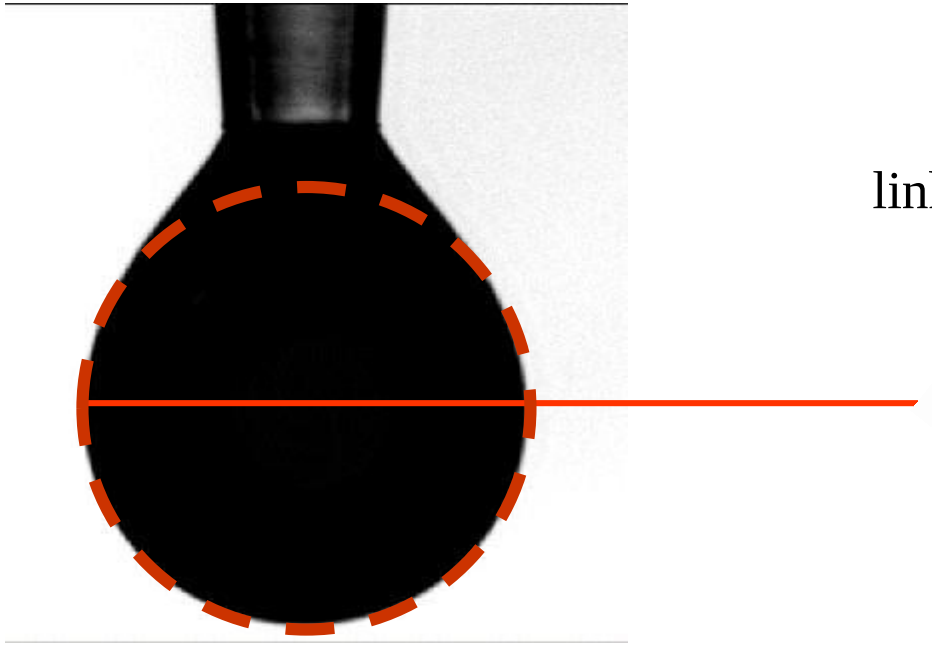
$$\Delta P = \sigma \cdot \left(\frac{1}{R} + 0 \right), 2D$$

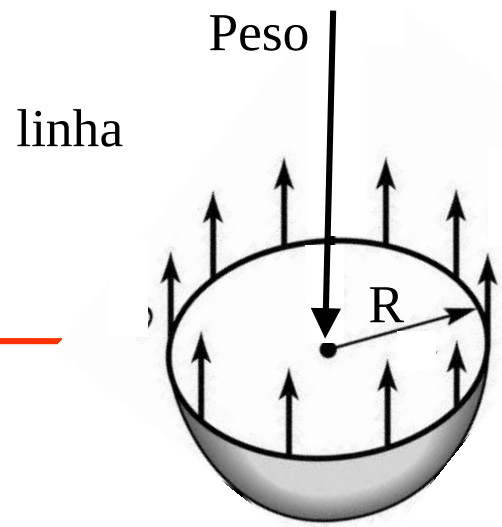
$$\Delta P = \frac{\sigma}{R}$$

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R}$$

$$\Delta P = \sigma \cdot \frac{h''}{\left(1 + h'^2\right)^{\frac{3}{2}}}, 2D$$

Gota Suspensa





Força resultante é normal à linha e tangente a superfície. Módulo: $\sigma 2\pi R$

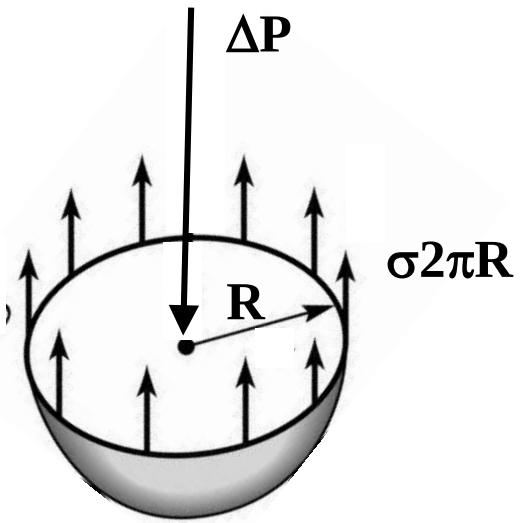
Aproximando a forma da gota por uma esfera

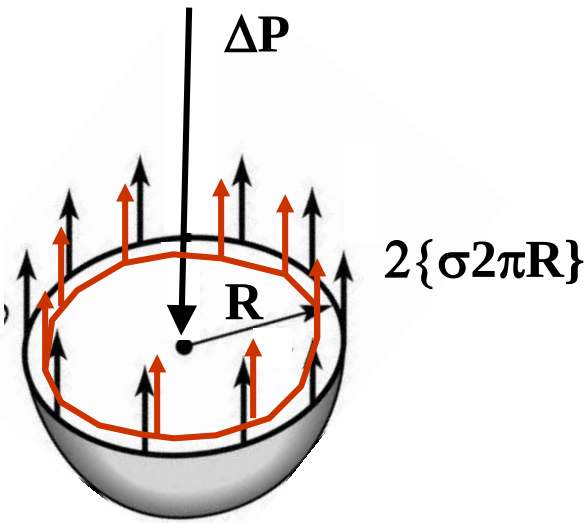
Diagrama de corpo livre para uma gota pendente: peso deve ser balanceado pela tensão superficial

$$\frac{4}{3}\pi \cdot R^3 \cdot (\rho_L - \rho_M) \cdot g \cong \sigma \cdot 2\pi \cdot R$$

onde ρ_L e ρ_M representam as densidades do líquido e do meio

Excesso de Pressão em Gotas e Bolhas





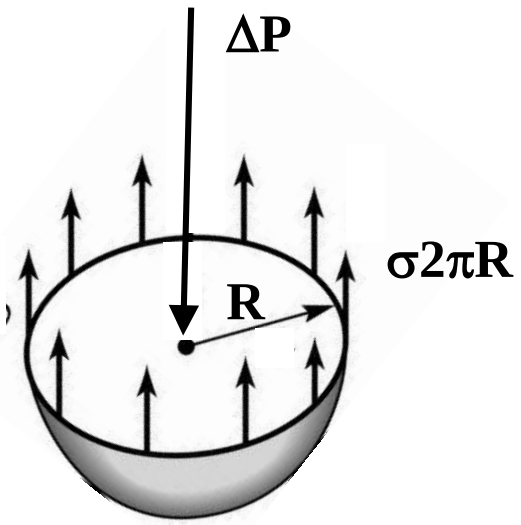
Um diagrama de corpo livre uma gota/bolha esférica mostra que a diferença de pressão entre o seu interior e o exterior deve ser balanceada pela tensão superficial.

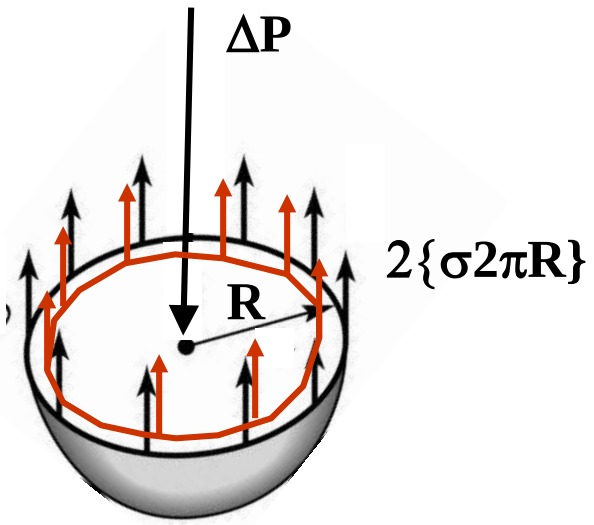
$$\Delta P \cdot \pi \cdot R^2 \cong \sigma \cdot 2\pi \cdot R \qquad \Rightarrow \Delta P = 2\sigma/R \quad \text{(gota)}$$

$$\Delta P \cdot \pi \cdot R^2 = 2\{\sigma \cdot 2\pi \cdot R\} \qquad \Rightarrow \Delta P = 4\sigma/R \quad \text{(bolha)}$$

$$\Delta P_{BOLHA} = 2 \cdot \Delta P_{GOTA}$$

Excesso de Pressão numa Gota e numa Bolha



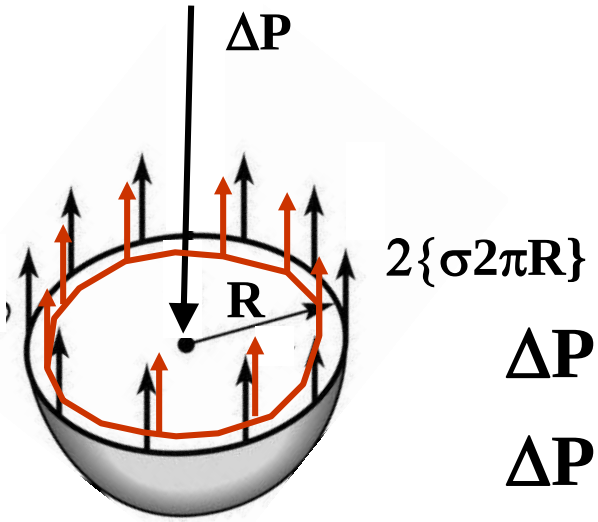


A curvatura de uma interface produz uma diferença de pressão entre o meio interno e externo.

Corolário: Interfaces planas não produzem excesso de pressão.

A pressão maior está no lado côncavo.

Salto de Pressão numa Bolha de ar na água



Considere duas bolhas uma com 1 mm e outra com 0,1 mm de diâmetro e σ = 0,072 N/m

$$\Delta P = 4\sigma/D = 4 \cdot 0{,}072/0{,}001 = 288\ \text{Pa}$$

$$\Delta P = 4\sigma/D = 4 \cdot 0{,}072/0{,}0001 = 2880\ \text{Pa}$$

- ✓ Devido a espessura da interface, 10^{-7} cm, diz-se que a pressão é descontínua, ou que a pressão sofre um salto 'pressure jump'.
- ✓ Ao cruzar a interface de uma bolha de ar com 0,1mm de diâmetro a pressão aumenta de + 2880 Pa do lado externo para o interno.

Enchimento de 2 balões com volumes Diferentes. O que acontece quando a válvula é aberta?

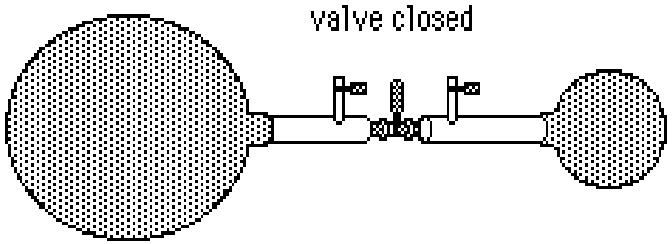
FLUID MECHANICS 2A10.51 SURFACE TENSION

Force of Surface Tension

RUBBER BALLOONS

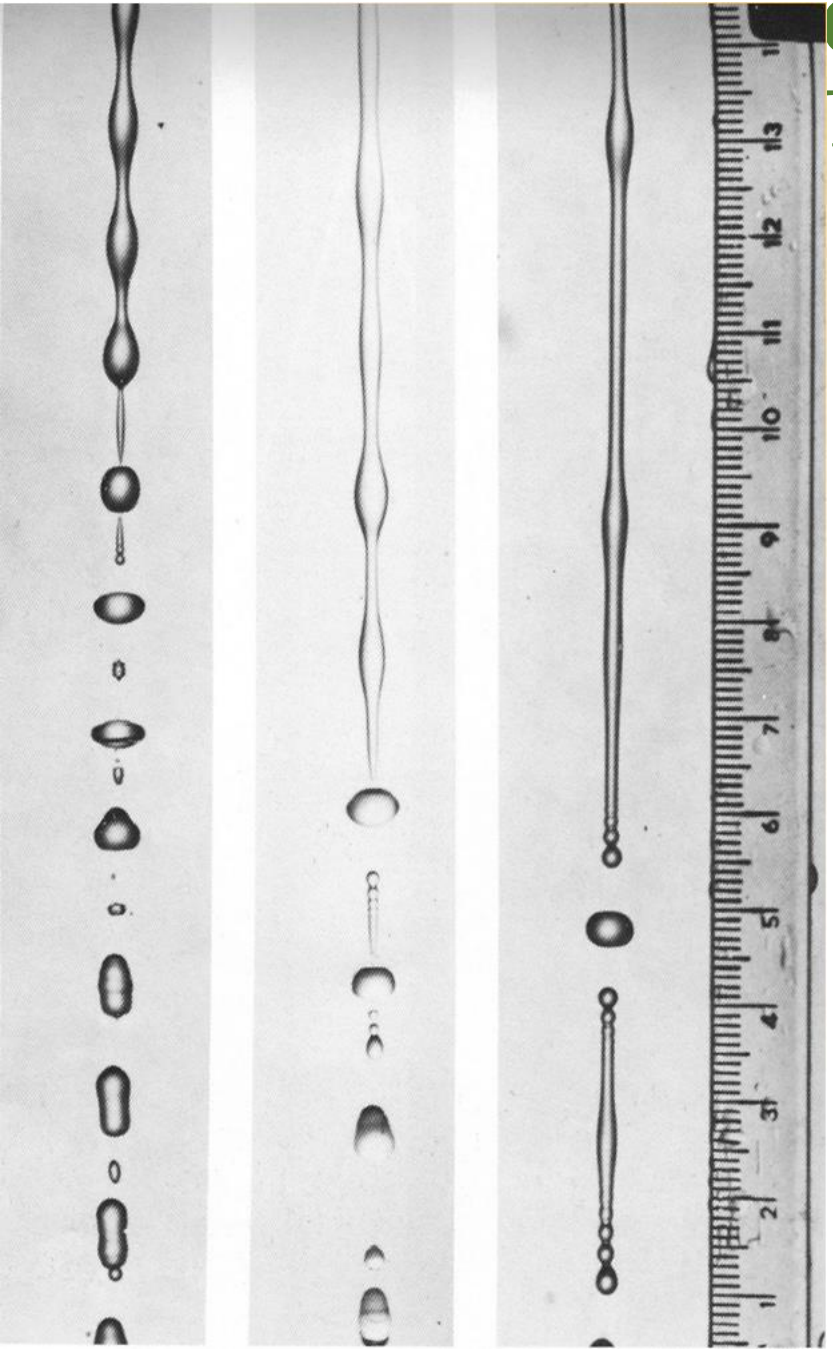
estado inicial

- LARGE balloons are filled to different diameters from the house air supply
- Open the connecting valve



estado final

Quebra de Jato devido à Tensão Superficial



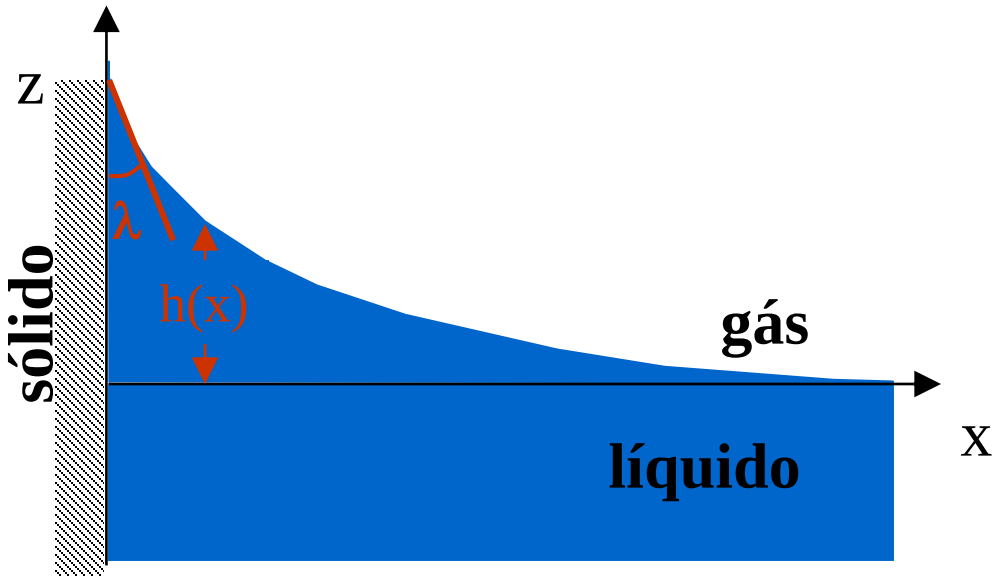
122. Capillary instability of a liquid jet. Water forced from a 4-mm tube is perturbed at various frequencies by a loudspeaker. The wavelength is 42, 12.5, and 4.6 diameters, the last being nearly Rayleigh's value for maximum growth of disturbances. The top two photographs show secondary swellings between the primary crests. *Rutland & Jameson 1971*

$$\Delta P = \sigma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

Determinação da Posição da Interface

O problema de determinação da posição da interface pode ser complexo!

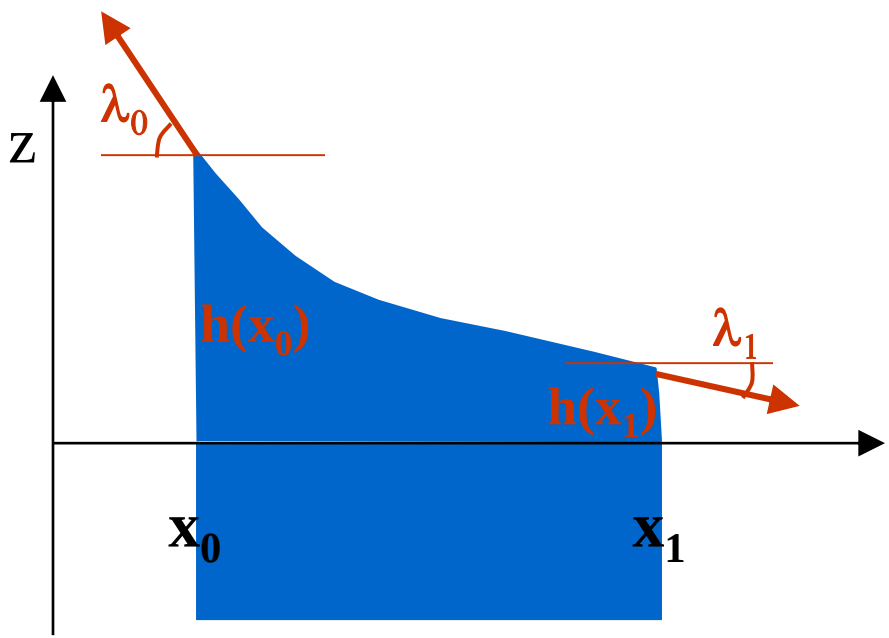
Vamos apresentar o caso 2D onde a superfície livre de um líquido, h(x) entra em contato com uma parede vertical rígida fazendo um ângulo λ de contato.



Determinação da Posição da Interface

A tensão superficial é uma força tangente à superfície;

Considere um intervalo de interface entre x_0 e x_1;



- ✓ A força resultante na direção Z sustentará o peso da coluna de líquido: $\rho.g.h.(x_1-x_0)$.
- ✓ A força resultante F_{RZ} da tensão na direção Z é: $F_{RZ} = \sigma.(sen(\lambda_0)-sen(\lambda_1))$.

✓ Fazendo x_0 -> x_1; isto é, $x_1 = x_0+\Delta x$ e Δx->0, então

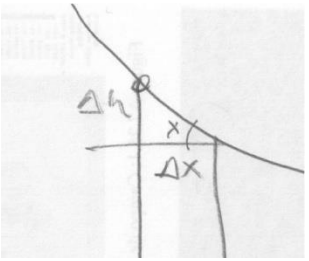
$$dF_{RZ} = \lim_{\Delta\lambda \to 0} \sigma \cdot \left[sen(\lambda_0) - sen(\lambda_0 + \Delta\lambda) \right] = \sigma \cdot \Delta\lambda \cdot \cos(\lambda_0)$$

Determinação da Posição da Interface

Igualando peso da coluna com F_{RZ} tem-se:

$$\lim_{\Delta x \to 0}\left[\rho \cdot h \cdot \Delta x \cdot g = \sigma \cdot \Delta\lambda \cdot \cos(\lambda_0)\right] \rightarrow \frac{\rho \cdot h \cdot g}{\sigma} = \frac{d\lambda}{dx} \cdot \cos(\lambda_0)$$

- ✓ Reconhecendo que:



$$\begin{cases} \lambda = \arctan(h') \\ d\lambda / dx = h'' / \left(1 + (h')^2\right) \\ \cos(\lambda_0) = 1 / \sqrt{1 + (h')^2} \end{cases}$$

- ✓ Obtêm-se a E.D.O. que define a posição da interface:

$$\frac{\rho \cdot g}{\sigma} \cdot h = \frac{h''}{\left[1 + (h')^2\right]^{3/2}}$$

- ✓ Sujeita às condições de contorno:

$$\begin{cases} x \to \infty, & h = h' = h'' = 0 \\ x = 0, & h'(0) = \tan(\lambda_0) \end{cases}$$

Determinação da Posição da Interface

- A Equação Diferencial Ordinária que representa a interface h(x) :

$$\frac{\rho \cdot g}{\sigma} \cdot h = \frac{h''}{\left[1 + \left(h'\right)^2\right]^{3/2}}$$

- Pode ser integrada uma vez:

$$\frac{\rho \cdot g}{2\sigma} \cdot h^2 + \frac{1}{\sqrt{1 + \left(h'\right)^2}} = C$$

- C deve satisfazer a c.c. x -> ∞ h = h' = 0, logo C = 1.

- Reconhecendo que $\cos(\theta_0)=1/(1+h'(0)^2)^{0,5}$ pode-se determinar a elevação do filme junto à parede, h(0) [2ª c.c.]:

$$h_0 \equiv h(0) = \sqrt{\frac{2\sigma}{\rho \cdot g}\left[1 - \cos\left(\lambda_0\right)\right]}$$

- A solução da E.D.O. em função de h(x):

$$\frac{x}{\sqrt{\sigma/\rho g}} = \cosh^{-1}\frac{2\sqrt{\sigma/\rho g}}{h} - \cosh^{-1}\frac{2\sqrt{\sigma/\rho g}}{h_0} + \left(4 - \frac{h_0^2}{\sigma/\rho g}\right)^{\frac{1}{2}} - \left(4 - \frac{h^2}{\sigma/\rho g}\right)^{\frac{1}{2}}$$

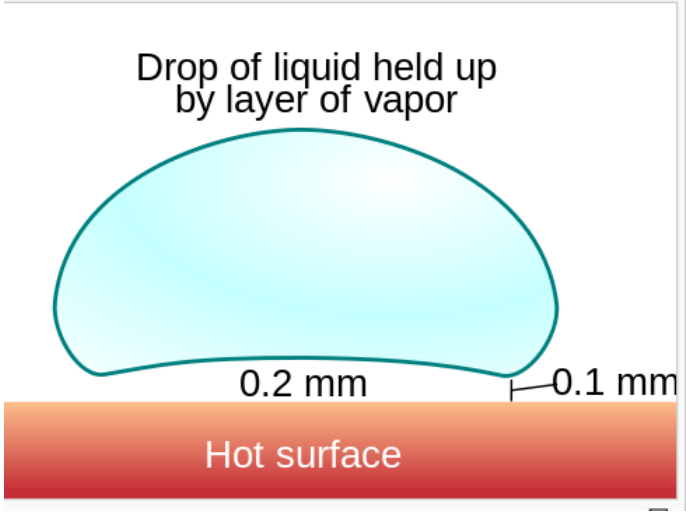
Efeito Marangoni

(from wiki) The Marangoni effect (also called the Gibbs–Marangoni effect) is the mass transfer along an interface between two fluids due to surface tension gradient. In the case of temperature dependence, this phenomenon may be called thermo-capillary convection(or Bénard–Marangoni convection).

Vídeo Marangoni effect

7 experiments with surface tension

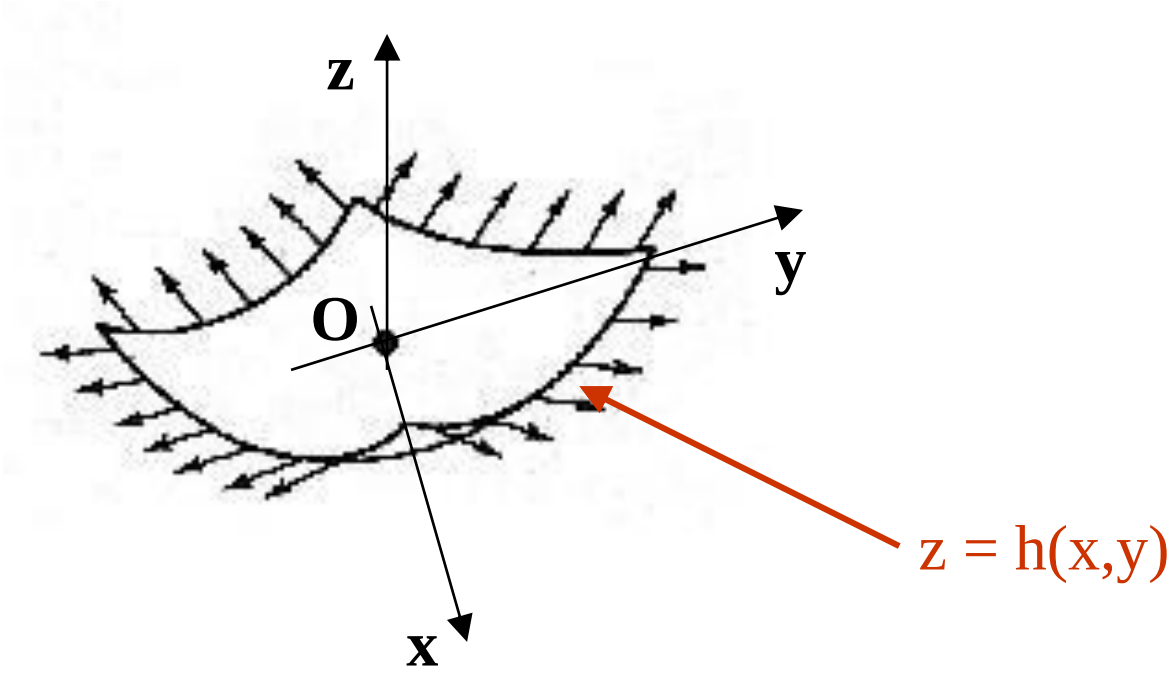
- ✓ (from wiki) The **Leidenfrost effect** is a physical phenomenon in which a liquid, in near contact with a mass significantly hotter than the liquid's boiling point, produces an insulating vapor layer keeping that liquid from boiling rapidly. NOT RELATED TO SURFACE TENSION BUT OFTEN MISTAKEN.



----------DEDUÇÃO----------

Equação Young-Laplace (1805) -

Considere uma superfície z - h(x,y) = 0, onde h e suas derivadas são nulas na origem O.

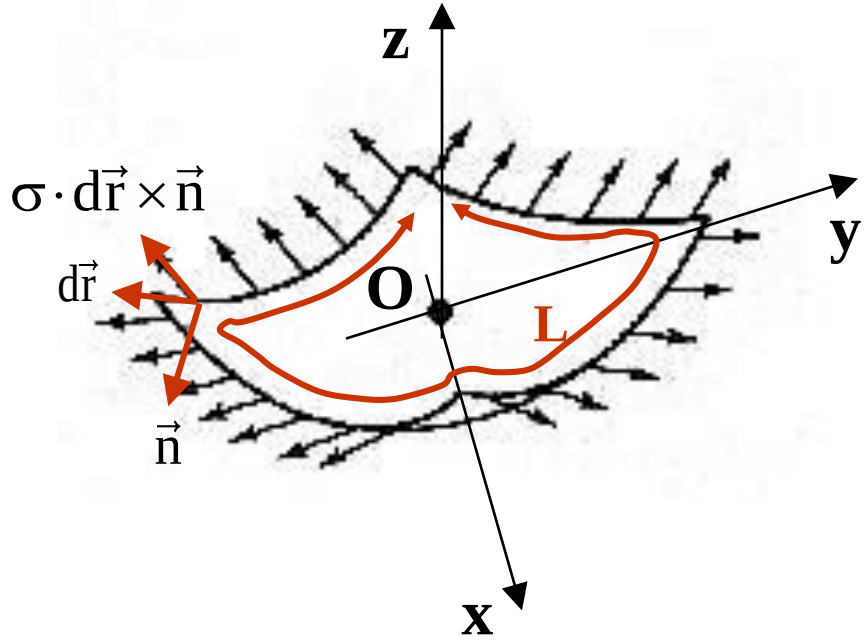


✓ A normal $\vec{n}$ à superfície z tem as componentes: $-\dfrac{\partial h}{\partial x},\ -\dfrac{\partial h}{\partial y},\ 1$

Equação Young-Laplace (1805)

Considere uma curva fechada L que circunda a superfície e o seu vetor tangente $d\vec{r}$.

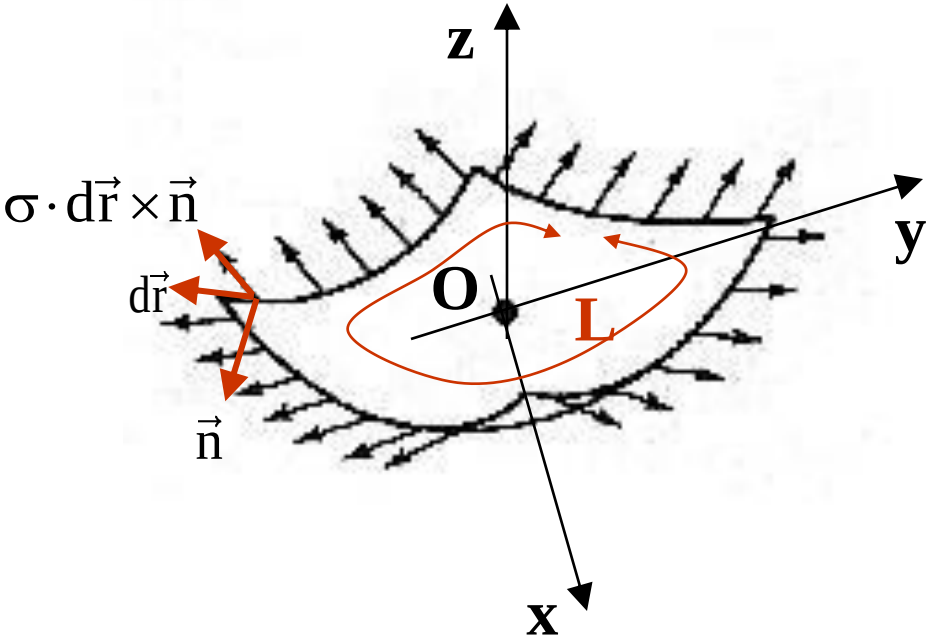
- ✓ **Considere o vetor $\vec{n}$, normal à superfície**



- ✓ **A força devido à tensão superficial, ortogonal a $d\vec{r}$ e $d\vec{n}$ é expressa por:**

$$d\vec{F} = \sigma \cdot d\vec{r} \times \vec{n}$$

Equação Young-Laplace (1805)



A força resultante no circuito L é:

$$\vec{F} = \sigma \cdot \oint_L d\vec{r} \times \vec{n}$$

Equação Young-Laplace (1805)

Utilizando o teorema de Stokes pode-se converter uma integral de linha em superfície:

$$\vec{F} = \sigma \cdot \oint_L d\vec{r} \times \vec{n} \equiv \sigma \cdot \oiint_h d\vec{S} \times \nabla \times \vec{n}$$

✓ **Ou para um elemento infinitesimal de superfície:**

$$\delta\vec{F} = \sigma \cdot d\vec{S} \times \nabla \times \vec{n}$$

Equação Young-Laplace (1805)

Considerando que:

$$\begin{cases} d\vec{S} = \delta A_x;\ \delta A_y;\ \delta A_z; \\ \nabla = \dfrac{\partial}{\partial x}; \dfrac{\partial}{\partial y}; \dfrac{\partial}{\partial z} \end{cases}$$

- ✓ **e sendo a força devido *<u>a curvatura</u>* da superfície num elemento de área dS:**

$$\delta\vec{F} = \sigma \cdot d\vec{S} \times \nabla \times \vec{n}$$

- ✓ **A componente na direção z é obtida substituindo as definições de dS, nabla e n [z-h(x,y)=0] na expressão acima**

$$\delta F_z = \sigma \cdot dA_z \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right)$$

Equação Young-Laplace (1805)

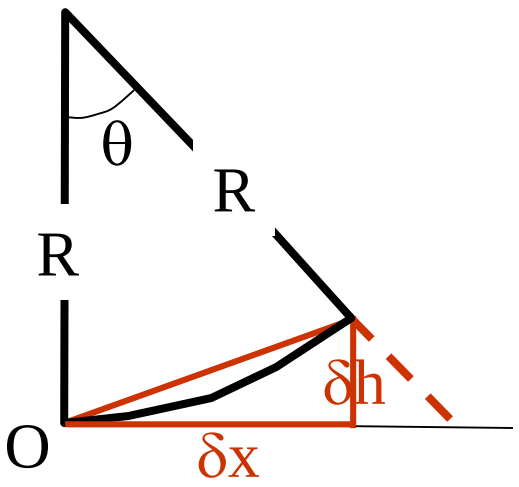
A razão entre a força e a área na direção z é uma tensão normal equivalente a diferença de pressão entre o meio interno e externo:

$$\Delta P = \frac{\delta F_z}{\delta A_z} = \sigma \cdot \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right)$$

- ✓ **Ela ocorre devido a curvatura da superfície.**
- ✓ **Note que para superfícies planas, d^2h/dx^2 e d^2h/dy^2 são nulos, consequentemente $\Delta P = 0$**

Equação Young-Laplace (1805)

- Para superfície com origem O e cuja primeira derivada em O também é nula, pode-se mostrar que:



$$\frac{1}{R_x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)$$

- De modo similar:

$$\frac{1}{R_y} = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial h}{\partial y}\right)$$

- Onde R_x e R_y representam os raios de curvatura da superfície nas direções ortogonais (x,y) em relação ao ponto O.