

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

ARMANDO MORPURGO

## Considerazioni sulla chimica-fisica superficiale di soluzioni di tensioattivi in movimento. - III. Tensioni superficiali: statica limite e cinetica limite

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 41 (1966), n.5, p. 316–319.*  
Accademia Nazionale dei Lincei

[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1966\\_8\\_41\\_5\\_316\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_41_5_316_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.* – III. *Tensioni superficiali: statica limite e cinetica limite.* Nota (\*) di ARMANDO MORPURGO, presentata dal Socio G. NATTA.

SUMMARY. — Static and kinetic limit surface tension are defined and their meaning both from the theoretical and practical standpoints is described.

#### PREMESSA.

In Note in pari data [1, 3, 4] è stata definita, dopo giustificazione termodinamica, una « tensione superficiale cinetica », illustrando pure le modalità pratiche di effettuazione della sua misura sperimentale, utilizzando un'apparecchiatura ideata e costruita allo scopo.

È stato inoltre introdotto [2] il concetto di « concentrazione micellare critica cinetica » (che in genere differisce numericamente dalla « concentrazione micellare critica statica ») come contenuto ponderale al di sopra del quale, in condizioni di movimento della soluzione, si ha in diagramma un andamento rettilineo quasi orizzontale della « tensione superficiale cinetica » (in ordinata) in funzione della portata di deflusso dalla vaschetta di misura (in ascissa).

Già da altri Autori [5, 6] è stato posto in evidenza come la tensione superficiale misurata su soluzioni di tensioattivi in movimento tenda ad un valore costante all'aumentare dello stato di agitazione, per ciascun valore della concentrazione.

Chiameremo « tensione superficiale statica limite » la tensione superficiale statica misurata su una soluzione di un tensioattivo in quiete, avente un contenuto ponderale uguale alla « concentrazione micellare critica statica ».

Definiremo inoltre « tensione superficiale cinetica limite » la tensione superficiale cinetica misurata su una soluzione avente una concentrazione ponderale di tensioattivo pari alla « concentrazione micellare critica cinetica ».

Le due grandezze chimico-fisiche introdotte hanno un preciso significato d'ordine teorico, come vedremo più oltre, e sono proprietà caratteristiche di ciascuna coppia tensioattivo-solvente, del pari alle concentrazioni micellari critiche statica e cinetica, cui sono legate. Esse sono inoltre agevolmente determinabili sperimentalmente.

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

## CASISTICA.

Consideriamo le soluzioni di tensioattivi in base alla classificazione di Fischer e Gans [7].

Ricordiamo che i sistemi del tipo II esulano dal nostro campo di interesse, giacché trattasi per lo più di soluzioni saline non danti luogo a modifica del valore della tensione superficiale (statica) per movimento degli strati superficiali del liquido [3], e quindi non ammettenti tensioni superficiali cinetiche.

Di maggiore interesse sono invece i sistemi appartenenti ai tipi I e III, il cui comportamento è caratteristico e diverso per quanto riguarda il significato assumibile nei due casi dalle tensioni superficiali limite.

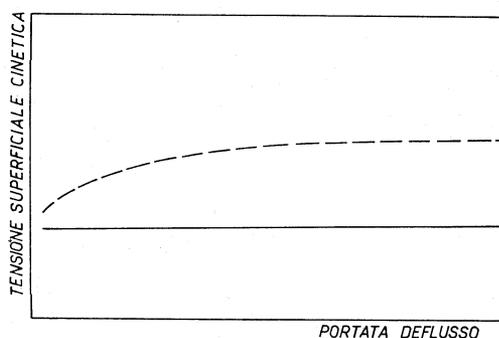


Fig. 1. — Correlazioni per un generico sistema del tipo I [7] tra tensione superficiale cinetica [1] e portata di deflusso, per concentrazioni pari alla concentrazione micellare critica cinetica [2] ——— e alla concentrazione micellare critica statica ———

In sistemi del tipo I, la tensione superficiale statica ha lo stesso valore per soluzioni a contenuto ponderale pari alla concentrazione micellare critica statica (« tensione superficiale statica limite ») e alla concentrazione micellare critica cinetica, dato l'andamento rettilineo orizzontale del diagramma correlante la tensione superficiale statica alla concentrazione di tensioattivo, per valori di questa superiori alla concentrazione micellare critica statica.

In condizioni cinetiche, data la definizione [2] di concentrazione micellare critica cinetica, il valore di tensione superficiale cinetica competente ad una soluzione a contenuto ponderale pari alla concentrazione micellare critica statica sarà superiore al valore di tensione superficiale cinetica pertinente ad una soluzione a composizione corrispondente alla concentrazione micellare critica cinetica (tensione superficiale cinetica limite), a sua volta prossimo al valore di tensione superficiale statica limite.

Tale situazione è raffigurata in fig. 1, dedotta (come la fig. 2) dai risultati sperimentali riportati in [2].

È evidente come per sistemi del tipo I la « tensione superficiale cinetica limite » assuma il significato di tensione superficiale minima in condizioni cine-

tiche per soluzioni di un dato tensioattivo, in un dato solvente, e come essa stessa si identifichi in pratica numericamente con la « tensione superficiale statica limite », che ha analogo significato di tensione superficiale minima in condizioni statiche.

In sistemi del tipo III la tensione superficiale statica ha valori più elevati della « tensione superficiale statica limite » per concentrazioni della soluzione di un dato tensioattivo sia superiori che inferiori alla concentrazione micellare critica statica, per cui la « tensione superficiale statica limite » ha ancora il significato di tensione superficiale minima in condizioni di quiete del liquido.

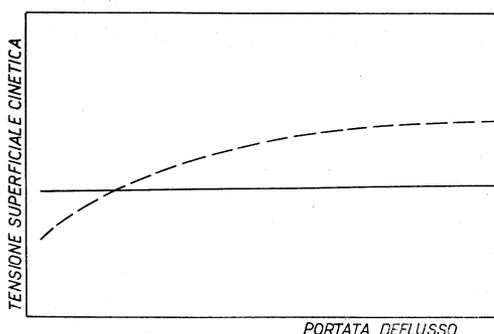


Fig. 2. - Correlazioni, per un generico sistema del tipo III [7] tra tensione superficiale cinetica (1) e portata di deflusso, per concentrazioni pari alla concentrazione micellare critica cinetica (2) ——— e alla concentrazione micellare critica statica ———

Alla concentrazione micellare critica cinetica compete però un valore di tensione superficiale statica superiore a quello della « tensione superficiale statica limite ». Se esiste un andamento asintotico orizzontale nel diagramma tensione superficiale statica-concentrazione, esso quindi si rivela per valori del contenuto ponderale più elevati della concentrazione micellare critica statica.

In condizioni di moto degli strati superficiali della soluzione, la « tensione superficiale cinetica limite » si mantiene, per la definizione di concentrazione micellare critica cinetica, ad un valore molto prossimo a quello della tensione superficiale statica misurato alla stessa concentrazione e quindi certamente superiore al valore numerico della « tensione superficiale statica limite ».

Se inoltre si considera l'incrocio delle curve di tensione superficiale cinetica, in funzione della portata di deflusso, che ne deriva (come visibile in fig. 2 per le curve a composizione pari alle concentrazioni micellari critiche), se ne deduce che il valore di « tensione superficiale cinetica limite » può anche essere superiore ai valori di tensione superficiale cinetica, per non elevate velocità di deflusso, pertinenti a soluzioni aventi un campo di composizione compreso tra un valore inferiore alla concentrazione micellare critica statica e la concentrazione micellare critica cinetica.

Per sistemi del tipo III quindi, la « tensione superficiale cinetica limite » non solo non coincide numericamente con la « tensione superficiale statica limite », ma non rappresenta neppure il valore minimo della tensione superficiale in condizioni cinetiche.

Se si ricordano i determinanti lavori di Miles e Schedlowsky [8, 9, 10] e di Mc Bain e Perry [11] sull'influenza dell'aggiunta di impurezze e dell'effetto di talune miscele sulla modifica di sistemi del tipo I e loro conseguente trasformazione in tipo III, tendenti a dimostrare che i sistemi del tipo III sono anomali rispetto a quelli del tipo I, si deduce dalla presente Nota che, per soluzioni di tensioattivi in acqua a comportamento normale, i valori numerici della « tensione superficiale statica limite » e della « tensione superficiale cinetica limite » praticamente coincidono, costituendo il valore di tensione superficiale minima raggiungibile con una soluzione di un dato tensioattivo sia in condizioni di quiete, che di moto.

Eventuali scostamenti da questo comportamento sono da ritenersi indici di anomalia dovuta a impurezze o miscele e pertanto di trasformazione del sistema in esame dal tipo I al tipo III della classificazione di Fischer e Gans.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1, 2] MORPURGO, Questi « Rendiconti », Note I-II.
- [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] HERQUET, « Industries Agricoles et Alimentaires », 67, 117 (1950).
- [6] PICCARDI e FERRONI, « Annali di Chimica », 41, 3 (1951).
- [7] FISCHER e GANS, « Ann. N. Y. Acad. Sci. », 46, art. 6, 371 (1946).
- [8] MILES e SHEDLOWSKY, « Journal Phys. Chem. », 48, 57 (1944).
- [9] MILES, « Journal Phys. Chem. », 49, 71 (1945).
- [10] SHEDLOWSKY, « Ann. N. Y. Acad. Sci. », 46, 427 (1946).
- [11] MCBAIN e PERRY, « Journal Am. Chem. Soc. », 62, 989 (1940).