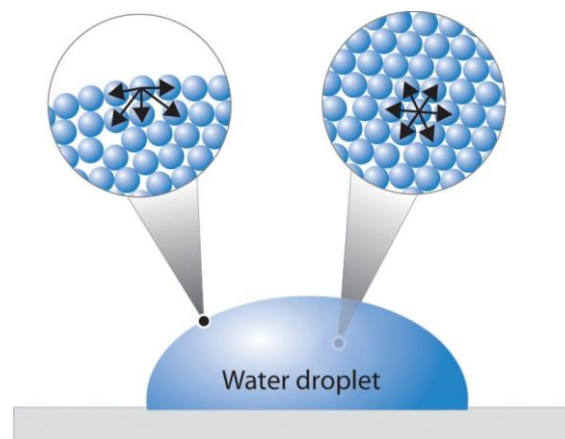


NAPIĘCIE POWIERZCHNIOWE CIECZY

opracowanie: Barbara Stypuła, Urszula Lelek-Borkowska

Wprowadzenie

Napięcie powierzchniowe jest rezultatem oddziaływań międzycząsteczkowych. Każda cząsteczka znajdująca się wewnątrz fazy ciekłej jest równomiernie otoczona przez inne cząsteczki i ma wysycone siły wzajemnego przyciągania. Siły te są we wszystkich kierunkach przeciętnie jednakowe, a ich wypadkowa jest równa zero (rysunek 1). Natomiast cząsteczki położone na powierzchni fazowej, ciecz - gaz, są poddane oddziaływaniom obu ośrodków. Siła wypadkowa, skierowana prostopadłe do powierzchni fazowej, dąży do wciągania cząsteczek w głąb cieczy i nosi nazwę ciśnienia powierzchniowego, natomiast siła styczna do powierzchni jest miarą napięcia powierzchniowego. Działanie tych sił wywołuje dążność układu do zmniejszania powierzchni fazowej. Z tego właśnie powodu kropelki cieczy przybierają kształt kulisty, wykazujący najmniejszą powierzchnię przy danej objętości.



Rys.1. Schemat rozkładu sił wzajemnego oddziaływania między cząsteczkami znajdującymi się na powierzchni i w głębi cieczy.

Siła styczna do powierzchni (dążąca do jej zmniejszenia) lub praca potrzebna do zwiększenia powierzchni fazowej o jednostkę jest miarą napięcia powierzchniowego σ . Innymi słowy, napięcie powierzchniowe określa się jako pracę potrzebną do zwiększenia powierzchni o jednostkę lub siłę styczną do powierzchni przypadającą na jednostkę długości.

$$\sigma = \frac{W}{S}$$

gdzie: W - praca
S - powierzchnia.

Napięcie powierzchniowe liczone jest w jednostkach pracy na powierzchnię (J/m^2) lub siły na jednostkę długości (N/m).

W tabeli 1 podano wartości napięcia powierzchniowego niektórych cieczy

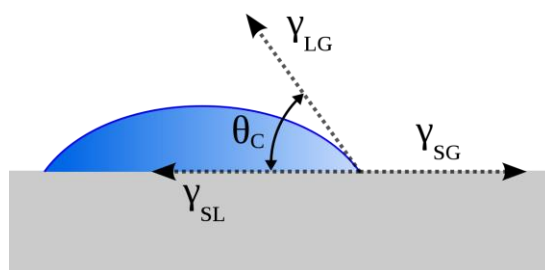
Tabela 1. Napięcie powierzchniowe niektórych cieczy w temp. 20°C.

Związek	$\sigma \left(\frac{\text{N}}{\text{m}} \right) \cdot 10^2$
Woda	7.28
Nitrobenzen	4.18
Benzen	2.89
Czterochlorek węgla	2.68
Aceton	2.37
Alkohol etylowy	2.23
Eter etylowy	1.70
Rtęć	42.8

Kąt zwilżania Θ – jest to kąt, jaki tworzy styczna do powierzchni kropli pomiarowej osadzonej na powierzchni ciała stałego, w punkcie styku trzech faz (rysunek 2).

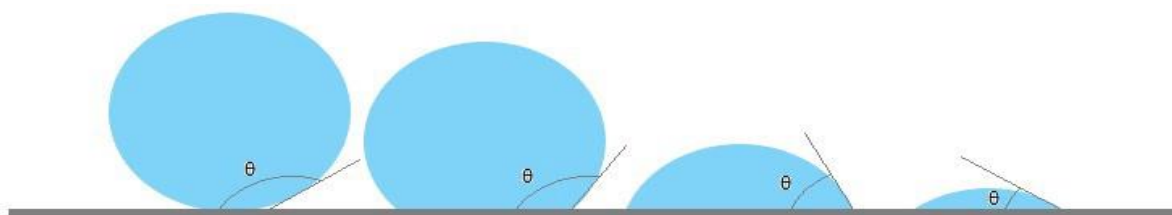
$$\cos \Theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

gdzie: γ_{SG} - energia powierzchniowa na granicy ciało stałe-gaz,
 γ_{SL} - energia powierzchniowa na granicy ciało stałe-ciecz,
 γ_{LG} - energia powierzchniowa na granicy ciało ciecz-gaz,



Rys.2. Graficzna interpretacja kąta zwilżania.

Rysunek 3 ilustruje wielkość kąta zwilżania od całkowitego braku zwilżalności do dobrej zwilżalności podłoża.



Rys.2. Kąt zwilżania dla zmieniającego się podłoża od hydrofobowego do hydrofilowego.

Zależność napięcia powierzchniowego od temperatury

Napięcie powierzchniowe, będące rezultatem oddziaływań międzycząsteczkowych w dużym stopniu zależy od temperatury. Zależność napięcia powierzchniowego cieczy od temperatury opisuje wyprowadzone przez Eötvösa (czyt. etfosa) równanie:

$$\sigma \left(\frac{M}{d} \right)^{\frac{2}{3}} = K (T_K - T - \delta)$$

gdzie: M - masa molowa

d - gęstość cieczy(stąd M/d - jest objętością jednego mola)

T_k – temperatura krytyczna,

δ - poprawka temperaturowa ok. 6 stopni (zanik napięcia powierzchniowego następuje w temperaturze nieco niższej od T_k)

Napięcie powierzchniowe czystych cieczy maleje ze wzrostem temperatury i po osiągnięciu temperatury krytycznej, w której znika różnica faz między cieczą a ciałem stałym, wartość napięcia powierzchniowego staje się równa zeru.

Napięcie powierzchniowe roztworów

Rozpuszczenie danej substancji w cieczy powoduje zmianę jej napięcia powierzchniowego. Zależność napięcia powierzchniowego od stężenia substancji rozpuszczonych posiada charakter złożony, zależny od rodzaju układu.

W przypadku roztworów wodnych większość związków chemicznych (z wyjątkiem mocnych elektrolitów) dodana do wody powoduje zmniejszenie napięcia powierzchniowego. Dla wodnych roztworów alkoholi i kwasów tłuszczowych zależność tę ujmuje empiryczne równanie Szyszkowskiego:

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} = B \ln \left(\frac{c}{A} + 1 \right)$$

gdzie: σ₀ - oznacza napięcie powierzchniowe czystego rozpuszczalnika

σ - napięcie powierzchniowe roztworu

A,B- stałe

B-stała charakterystyczna dla danego szeregu homologicznego

A - stała zmieniająca się w obrębie szeregu

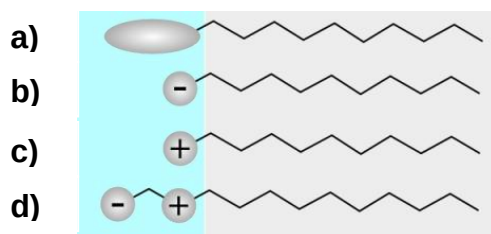
Zależność napięcia powierzchniowego od stężenia wiąże się ze zjawiskiem adsorpcji substancji rozpuszczonej na granicy faz. Wpływ substancji rozpuszczonej na napięcie powierzchniowe zależy od tego, czy stężenie tej substancji w warstwie powierzchniowej jest

większe, czy też mniejsze, niż w głębi roztworu. To z kolei zależy od oddziaływania cząsteczek wody z cząsteczkami substancji rozpuszczonej.

W przypadku mocnych elektrolitów (całkowicie zdysocjowanych) istnieje bardzo silne powinowactwo jonów do polarnych cząsteczek wody. Jony są silnie hydrofilowe (przyciągane przez cząsteczki wody) i są wciągane w głąb roztworu, stąd napięcie powierzchniowe roztworów elektrolitów mocnych jest wyższe niż wody.

Inaczej jest w przypadku związków organicznych. Węglowodory i inne związki organiczne zawierające grupy alkilowe, są hydrofobowe (odpychane przez cząsteczki wody). Związki te gromadzą się na powierzchni i obniżają napięcie powierzchniowe roztworu.

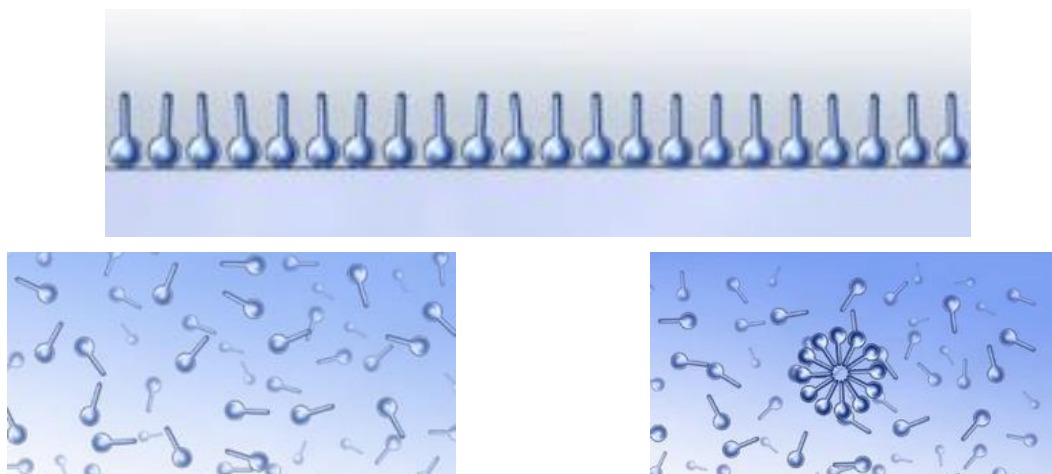
Szczególnie aktywne powierzchniowo są związki zbudowane z długich łańcuchów węglowodorowych, zawierających na końcu grupy hydrofilowe (rysunek 3) przyciągające cząsteczki wody (np. hydroksylowe, karboksylowe, aminowe lub grupy jonogenne - dysocjujące na jony). Związki takie chętnie gromadzą się na powierzchni. Do wnętrza wody wciągane są grupy hydrofilowe z jednoczesnym silnym wypychaniem na zewnątrz łańcuchów węglowodorowych. Budowę taką mają powszechnie stosowane mydła, które są solami sodowymi lub potasowymi wyższych kwasów tłuszczowych oraz detergenty. Substancje zmniejszające wartość napięcia powierzchniowego nazywamy związkami powierzchniowo czynnymi lub surfaktantami (surface acting substances). W zależności od charakteru hydrofilowej części związku powierzchniowo czynnego możemy wyróżnić związki: niejonowe (neutralne), anionowe, kationowe oraz amfoteryczne (w zależności od środowiska anionowe, bądź kationowe).



Rys.3. Przykłady związków powierzchniowo czynnych: a) surfaktant niejonowy, b) anionowy, c) kationowy, d) amfoteryczny.

Związek powierzchniowo czynny ulega na powierzchni wody adsorpcji w taki sposób, że grupy hydrofilowe skierowane są do powierzchni cieczy, a długie hydrofobowe łańcuchy ustawione są prostopadle do powierzchni (rysunek 4a). Kiedy stężenie surfaktantu się zwiększa - substancja przechodzi w głąb roztworu. Jeżeli stężenie będzie wystarczająco duże - pojedyncze cząsteczki zaczną tworzyć micelle - większe skupiska cząstek (rysunki 4b i 4c). Γ - stężenie powierzchniowe, wyrażonym w molach/cm², nosi nazwę nadmiaru powierzchniowego, lub nadwyżki powierzchniowej i wyraża różnicę między ilością moli

substancji rozpuszczonej w fazie powierzchniowej o jednostkowej powierzchni, a ilością tejże substancji w równoważnej ilości fazy objętościowej. Nadmiar może być dodatni jak i ujemny.



Rys.4. Oddziaływanie surfaktantu z wodą a) adsorpcja na powierzchni, b) przechodzenie w głąb roztworu, c) tworzenie miceli.

Związek między zmianą napięcia powierzchniowego $\frac{d\sigma}{dc}$ (inaczej aktywnością powierzchniową), a stężeniem powierzchniowym substancji powierzchniowo aktywnej Γ podaje równanie adsorpcji Gibbsa:

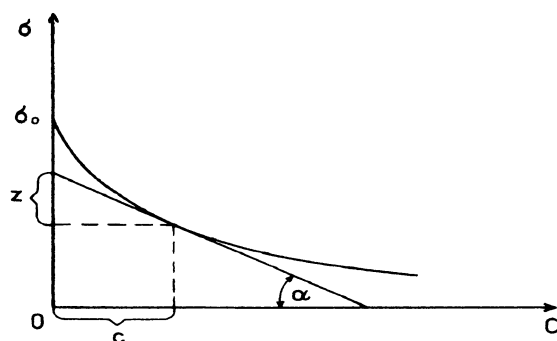
$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

gdzie: Γ - stężenie powierzchniowe, wyrażonym w molach/cm², nosi nazwę nadmiaru powierzchniowego, lub nadwyżki powierzchniowej i wyraża różnicę między ilością moli substancji rozpuszczonej w fazie powierzchniowej o jednostkowej powierzchni, a ilością tejże substancji w równoważnej ilości fazy objętościowej. Nadmiar może być dodatni jak i ujemny.

Z równania tego wynika, że gdy substancja rozpuszczona obniża napięcie powierzchniowe rozpuszczalnika, tj., gdy $\frac{d\sigma}{dc} < 0$, cząsteczki jej gromadzą się na powierzchni roztworu ($\Gamma > 0$), natomiast dla cząsteczek substancji podwyższających napięcie powierzchniowe

$\frac{d\sigma}{dc} > 0$, cząsteczki „uciekają” z powierzchni ($\Gamma < 0$).

Zastosowanie równania adsorpcji Gibbsa do obliczenia wartości Γ wymaga znajomości pochodnej $\frac{d\sigma}{dc}$. pochodną tę można wyliczyć rachunkowo, znając analityczną postać funkcji $\sigma = f(c)$, albo też wyznaczyć graficznie na podstawie wykresu tej zależności (rysunek 5).



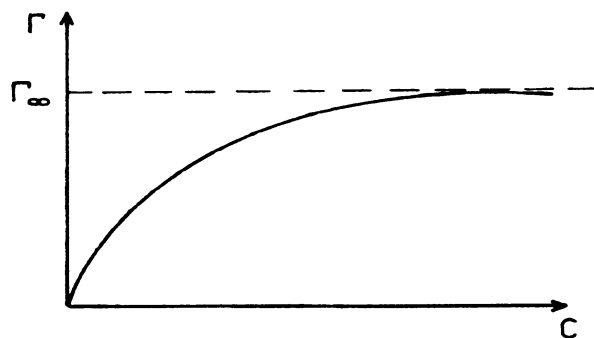
Rys. 5. Graficzne wyznaczanie $\frac{d\sigma}{dc}$ oraz Γ na podstawie wykresu zależności napięcia powierzchniowego od stężenia.

$$z = -c \frac{d\sigma}{dc} \quad \text{czyli} \quad \Gamma = \frac{z}{RT}$$

Dla niektórych roztworów (alkoholi, estrów) do obliczenia nadmiaru powierzchniowego Γ , można posłużyć się równaniem Szyszkowskiego. Obliczając na podstawie równania Szyszkowskiego wartość pochodnej i podstawiając ją do równania adsorpcji Gibbsa otrzymuje się izotermę adsorpcji w postaci:

$$\Gamma = \frac{B\sigma_0}{RT} \cdot \frac{c}{A + c}$$

Jest to izoterma typu Langmuira, której wykres przedstawia rysunek 6.



Rys.6. Wykres izotermę adsorpcji typu Langmuira

Charakterystyczną cechą tej izotermę jest to, że przy wzroście stężenia nadwyżka powierzchniowa zdąża do stałej wartości:

$$\Gamma_{\infty} = \lim_{c \rightarrow \infty} \Gamma = \frac{B\sigma_0}{RT}$$

Jest to nadwyżka powierzchniowa odpowiadająca ściśle upakowanej warstwie adsorpcyjnej, w której zaadsorbowane cząsteczki mają orientację prostopadłą w stosunku do granicy faz. Izoterma Langmuira opisuje adsorpcję monowarstwową na powierzchni jednorodnej.

Izotermę adsorpcji Langmuira można napisać w postaci liniowej $\frac{c}{\Gamma} = \frac{A}{\Gamma_{\infty}} + \frac{c}{\Gamma_{\infty}}$, która umożliwia sprawdzenie, czy wyniki doświadczalne zgadzają się z tą izotermą. W tym celu należy narysować wykres zależności $\frac{c}{\Gamma} = f(c)$ i sprawdzić, czy ma on przebieg liniowy.

Metody wyznaczania napięcia powierzchniowego

Jest wiele sposobów wyznaczania napięcia powierzchniowego. Do najczęściej stosowanych należy: metoda rurek kapilarnych, metoda stalagmometryczna, metoda pęcherzykowa i metoda tensometryczna.

Metoda rurek kapilarnych

Jeżeli w cieczy umieścimy pionowo rurkę kapilarną otwartą z obu stron, tak, aby wystawała ona nad powierzchnię cieczy to zależnie od tego czy, czy ciecz zwilża materiał kapilary czy też nie zwilża go, utworzy się w rurce menisk wklęsły lub wypukły. Który z tych przypadków będzie miał miejsce, zależy będzie od energii adhezji – przylegania cieczy do ścian kapilary i energii kohezji – spójności cieczy.

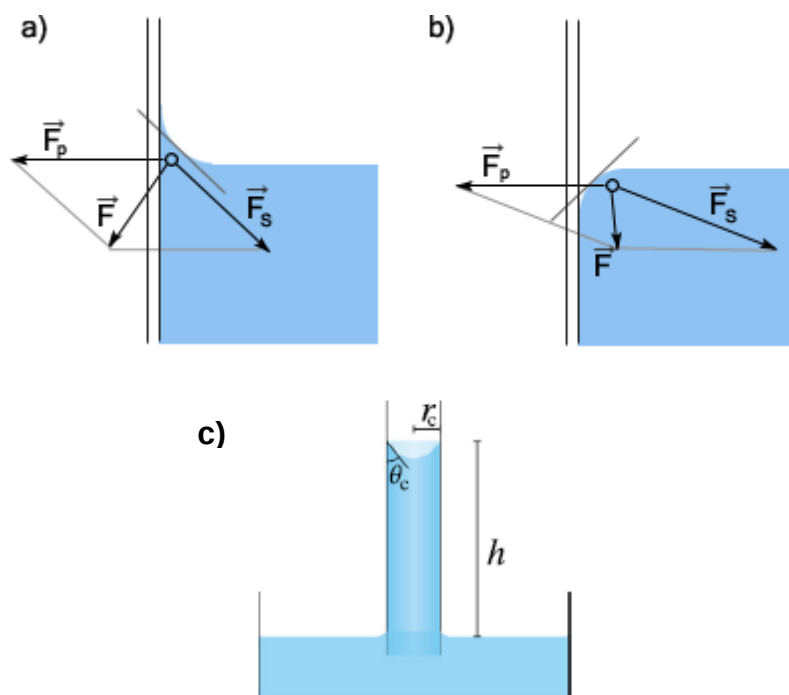
Jeżeli energia adhezji jest wyższa od kohezji, ciecz w kapilarze tworzy menisk wklęsły i słup cieczy zostaje przesunięty na taką wysokość, przy której zostanie osiągnięta równowaga mechaniczna układu. Warunkiem mechanicznej równowagi jest, by ciśnienie panujące na tym samym poziomie w rurce kapilarnej i w cieczy na zewnątrz jej, były sobie równe.

W przypadku cieczy zwilżającej kapilarę ciśnienie w kapilarze (panujące na poziomie cieczy w naczyniu) jest mniejsze niż na zewnątrz kapilary ($p_2 < p_1$), rysunek 6. Menisk wklęsły powstaje wtedy, gdy siły adhezji mają większą wartość od sił kohezji. Wówczas ciecz zwilża ścianki naczynia. Wypadkowa siła (F_w), działająca na cząsteczkę cieczy, znajdującą się w pobliżu ścianek naczynia skierowana jest w stronę od cieczy. W przypadku, gdy siły kohezji, mają większą wartość od sił adhezji powstaje menisk wypukły. Wypadkowa siła działająca na cząsteczkę cieczy skierowana jest do środka tej cieczy, a więc ciecz nie zwilża w tym przypadku ścianek naczynia. Menisk zostaje więc przesunięty w górę na taką wysokość h , aż różnica ciśnień zostanie zrównoważona ciśnieniem hydrostatycznym słupa cieczy w kapilarze:

$$p_1 - p_2 = h \cdot d \cdot g$$

gdzie g - przyspieszenie ziemskie,

d - gęstość cieczy.



Rys.6 . Menisk cieczy w kapilarze zwilżanej i niezwilżanej przez ciecz: a) Rozkład sił przy menisku wklęsłym, b) rozkład sił przy menisku wypukłym, c) ilustracja związku pomiędzy kątem zwilżania, promieniem kapilary i wysokością słupa cieczy.

Analogicznie w przypadku cieczy niezwilżającej kapilary menisk opada w dół na taką głębokość, na której na zewnątrz kapilary panuje ciśnienie p_1 (równe $p_2 + h\sigma g$). Warunek równowagi menisku w obu przypadkach opisuje to samo równanie:

$$p_1 - p_2 = h\sigma g$$

Z powyższego warunku została wyprowadzona zależność określająca wartość napięcia powierzchniowego.

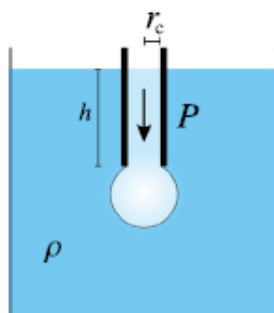
$$\sigma = \frac{1}{2} \cdot \frac{r h g d}{\cos \theta}$$

Zależność ta stanowi podstawę metody „kapilarnej” pomiaru napięcia powierzchniowego.

Metoda pęcherzykowa

Metoda pęcherzykowa (podobnie jak kapilarna) oparta jest na zjawisku występowania różnicy ciśnień po obu stronach zakrzywionej powierzchni. W metodzie tej mierzy się ciśnienie potrzebne do utworzenia u wylotu kapilary, zanurzonej w badanej cieczy, pęcherzyka powietrza na tyle dużego, by oderwał się od niej samorzutnie.

Zasadę metody ilustruje rysunek 7, na którym przedstawiono kolejne stadia tworzenia się pęcherzyka. Początkowo promień krzywizny pęcherzyka jest duży i wystarcza niewielka różnica ciśnień po obu stronach zakrzywionej powierzchni do jej podtrzymania.



Rys.7. Ilustracja pęcherzykowej metody pomiaru - kolejne stadia tworzenia się pęcherzyka.

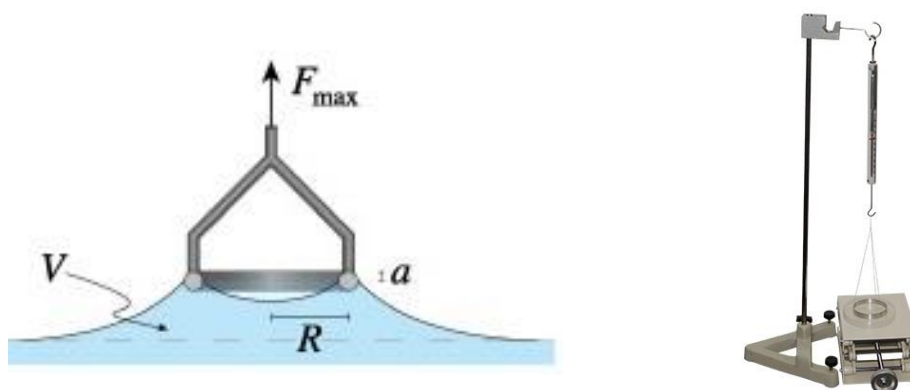
W miarę wzrostu ciśnienia promień krzywizny maleje. Minimalny promień krzywizny i maksymalną różnicę ciśnień osiąga się, gdy pęcherzyk przyjmuje kształt półkuli o promieniu równym promieniowi kapilary, wówczas spełniona jest zależność:

$$p_1 - p_2 = \frac{2\sigma}{r_{\text{kapilary}}}$$

Pomiar różnicy ciśnień, przy jakiej pojawia się samorzutny wzrost i oderwanie się pęcherzyka oraz znajomość promienia kapilary, pozwala wyznaczyć wartość napięcia powierzchniowego.

Metoda tensometryczna

Metoda tensometryczna oparta jest na pomiarze dynamometrycznym siły, jakiej należy użyć by oderwać od powierzchni cieczy pierścień zrobiony z cienkiego drutu platynowego. Pierścień ten przytrzymywany jest siłą napięcia powierzchniowego, działającego na jego zewnętrznym obwodzie (rysunek 7).



Rys.7. Tensometryczny pomiar napięcia powierzchniowego.

Przy pewnych uproszczeniach, siła F potrzebna do oderwania pierścienia równa jest:

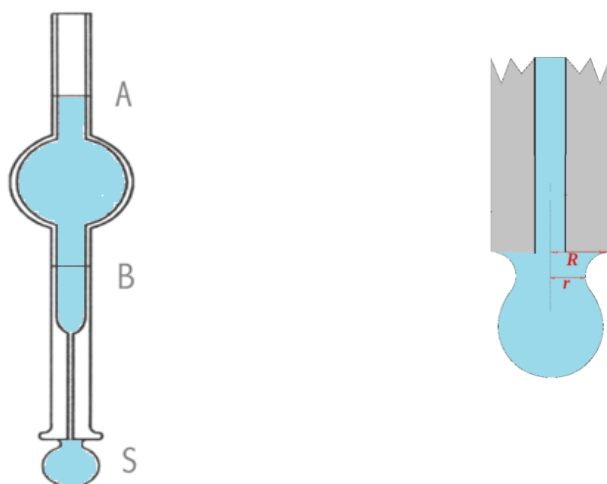
$$F = 2 \cdot 2\pi R\sigma$$

gdzie: R jest promieniem pierścienia.

Wartości liczbowe napięcia powierzchniowego cieczy w temperaturze pokojowej wynoszą kilka setnych $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ lub ($\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$).

Metoda stalagmometryczna

Do pomiarów używane są specjalne przyrządy zwane stalagmometrami (rysunek 8). Metoda stalagmometryczna polega na wyznaczaniu masy kropli odrywającej się od specjalnie ukształtowanego końca grubościennej kapilary (stopki stalagmometru) lub, co na jedno wychodzi, wyznaczeniu liczby kropli, tworzących się przy wypływie z tej rurki określonej objętości cieczy o znanej gęstości



Rys.8. Graficzna prezentacja kropli wypływającej ze stalagmometru.

Przy uproszczonym opisie zjawiska można przyjąć, że kropla odrywa się od końca rurki kapilarnej, gdy jej ciężar stanie się równy co do wielkości iloczynowi napięcia powierzchniowego (działającego na obwodzie kapilary) i długości okręgu:

$$mg = 2\pi \cdot r \cdot \sigma$$

gdzie: m - masa kropli

g - przyspieszenie ziemskie

r - promień koła wzdłuż obwodu którego odrywa się kropla

Krople są tym większe (a więc tym mniej ich powstaje z określonej objętości V), im większe jest napięcie powierzchniowe. Jeżeli objętość cieczy w stalagmometrze między kreskami wynosi V , liczba kropli wypływających w czasie jego opróżniania - n , gęstość cieczy badanej d , to masa jednej kropli wynosi:

$$m = \frac{Vd}{n}$$

stąd

$$\frac{Vdg}{n} = 2\pi \cdot r \cdot \sigma$$

$$\sigma = \frac{V \cdot d \cdot g}{2\pi \cdot r \cdot n}$$

Zastosowanie metody porównawczej, czyli wykonanie pomiaru (na tym samym stalagmometrze) liczby wypływających kropeł cieczy badanej i cieczy wzorcowej o znanym napięciu powierzchniowym np. wody, zmniejsza niedokładność pomiarów i prowadzi do wyznaczenia względnej wartości napięcia powierzchniowego:

$$\frac{\sigma_x}{\sigma_w} = \frac{n_w d_x}{n_x d_w}$$

gdzie:

σ_x - napięcie powierzchniowe cieczy badanej

σ_w - znane napięcie powierzchniowe cieczy wzorcowej (wody)

d_x - gęstość cieczy badanej

d_w - gęstość cieczy wzorcowej

n_x – liczba kropeł cieczy badanej

n_w - liczba kropeł cieczy wzorcowej

Wykonanie ćwiczenia:

1. Wyznaczyć gęstość roztworów metodą piknometryczną.
2. Stalagmometr napełnić kolejno wodą destylowaną, a następnie badanymi roztworami i liczyć krople powstające podczas wypływu objętości kolejnych cieczy, mieszczących się pomiędzy zaznaczonymi na stalagmometrze kreskami.
3. Wyniki umieścić w tabeli 2 na arkuszu sprawozdania.

Opracowanie wyników

1. Obliczyć gęstość roztworów alkoholu etylowego.
2. Obliczyć napięcie powierzchniowe badanych roztworów, przyjmując dla wody wartość napięcia powierzchniowego odczytaną z tabeli 1.
3. Wykreślić dla badanych roztworów wykresy zależności napięcia powierzchniowego od stężenia.
4. Posługując się wykresami $\sigma = f(c)$, wyznaczyć, z nachylenia prostej wartość $\frac{d\sigma}{dc}$.
5. Wyznaczyć nadwyżki powierzchniowe Γ dla roztworów. Narysować wykres zależności Γ od stężenia (izotermę adsorpcji)
6. Sprawdzić czy otrzymana izoterma spełnia liniową zależność $\frac{c}{\Gamma} = f(c)$
7. Wyniki obliczeń zestawić w tabeli wg tabeli 3 na arkuszu sprawozdania.

Najważniejsze zagadnienia:

1. Definicja napięcia powierzchniowego, jednostki
2. Wpływ temperatury na wielkość napięcia powierzchniowego.
3. Wpływ stężenia substancji rozpuszczonej na wielkość napięcia powierzchniowego.
4. Równanie adsorpcji Gibbsa,
5. Związek między adsorpcją i napięciem powierzchniowym
6. Napięcie międzyfazowe, praca adhezji, praca kohezji, zwilżalność - kąt zwilżania
7. Metody wyznaczania napięcia powierzchniowego.
8. Metody wpływania na wartość napięcia powierzchniowego.

Literatura

1. P.W. Atkins, Chemia Fizyczna PWN , Warszawa 2000
2. K.Pigoń, Z.Róziewicz, Chemia fizyczna, Warszawa 1980

NAPIĘCIE POWIERZCHNIOWE CIECZY

Nazwisko:	Wydział:	Data:
Imię:	Grupa: Zespół:	Podpis prowadzącego:

Tabela 2. Wyniki pomiarów napięcia powierzchniowego

rodzaj cieczy,	stężenie [%]	m_{p+r-r}	Gęstość d_{298K} [g/cm ³]	ilość kropeł	σ_x / σ_{H_2O}	σ_x
woda	100		0,997			
etanol	100	-	0,780			
	80					
	50					
	10					

Tab.3. Wyniki obliczeń

stężenie [%]	stężenie [mol/dm ³]	$d\sigma / dc$	Γ [mol/cm ²]	$\frac{c}{\Gamma}$
10				
50				
80				
100				