NAPIĘCIE POWIERZCHNIOWE ROZTWORU

WSTĘP

Napięcie powierzchniowe jest zjawiskiem występującym na granicy faz. Cząstka znajdująca się wewnątrz fazy podlega jednakowym oddziaływaniom ze wszystkich stron, a wypadkowa tych działań równa się zero. Natomiast siły działające na cząstkę znajdującą się w warstwie powierzchniowej nie są zrównoważone.
Na granicy fazy ciekłej i gazowej wypadkowa sił działających na cząstkę jest prostopadła do powierzchni fazy i skierowana do wnętrza cieczy. W wyniku tego działania cząstki znajdujące się na powierzchni fazy są wciągane w głąb cieczy. Z tego powodu ciecze mają tendencję do przyjmowania takiego kształtu, dla którego powierzchnia jest najmniejsza (kula). Utworzenie lub zwiększenie powierzchni międzyfazowej wiąże się z nakładem pracy niezbędnej do pokonania przeciwnie działających sił powierzchniowych. Praca ta jest potrzebna do przeniesienia odpowiedniej liczby cząsteczek z głębi fazy na jej powierzchnię. Napięcie powierzchniowe można zdefiniować więc jako pracę L potrzebną do utworzenia jednostkowej powierzchni międzyfazowej A:

$$\gamma = \frac{L}{A} \tag{1}$$

Wartość γ wyraża się w $J \cdot m^{-2}$. Iloraz pracy L i powierzchni A równa się stosunkowi siła / długość, stąd równoważnym wymiarem napięcia powierzchniowego jest $N \cdot m^{-1}$, a wzór definiujący napięcie powierzchniowe może mieć równoważną postać:

$$\gamma = \frac{F}{l} \tag{2}$$

Fizyczny sens tej definicji jest taki, że napięcie powierzchniowe równa się liczbowo sile F działającej stycznie do powierzchni granicznej i przypadającej na jednostkową długość l przekroju liniowego tej powierzchni. Napięcie powierzchniowe cieczy zależy od rodzaju sąsiadującej z nią drugiej fazy. Za wielkość charakterystyczną przyjmuje się napięcie powierzchniowe na granicy faz ciecz - para nasycona. Wartość ta praktycznie równa się napięciu powierzchniowemu tej samej cieczy w stosunku do powietrza nasyconego parami tej samej substancji.
Napięcie powierzchniowe cieczy maleje w miarę wzrostu temperatury, osiągając wartość zerową w temperaturze ok. 6 K niższej od temperatury krytycznej danej substancji chemicznej.

Zależność γ od temperatury wyraża **równanie Eötvösa**:

$$\gamma \left(\frac{M}{d}\right)^{\frac{2}{3}} = K\,(T'_{kr} - T) \tag{3}$$

Gdzie M jest masą molową substancji, d gęstością cieczy, T'_{kr} temperaturą niższą ok. 6 K od temperatury krytycznej danej substancji, zaś K współczynnikiem proporcjonalności (tzn. współczynnik Eötvösa), który dla cieczy nieulegających asocjacji wynosi $2{,}1 \cdot 10^{-7}\ J \cdot K^{-1}$

Napięcie powierzchniowe roztworu różni się na ogół od napięcia powierzchniowego czystego rozpuszczalnika i zależy od rodzaju dodanej substancji i jej stężenia. W warstwie powierzchniowej stężenie substancji rozpuszczonej jest zwykle inne niż w głębi roztworu. Jeśli siły działające między jednakowymi cząsteczkami rozpuszczalnika są większe od oddziaływań występujących między cząsteczką substancji i cząsteczką rozpuszczalnika, to substancja gromadzi się głównie na powierzchni roztworu, gdzie tworzy warstwę adsorpcyjną. Gdy stężenie substancji w warstwie powierzchniowej jest większe od jej stężenia w głębi

roztworu, zjawisko nazywa się **adsorpcją dodatnią**. W takim przypadku napięcie powierzchniowe roztworu jest mniejsze od napięcia powierzchniowego czystego rozpuszczalnika, a dodaną substancję nazywa się powierzchniowo czynną. Gdy cząsteczki rozpuszczalnika przyciągają się słabiej niż cząsteczki substancji rozpuszczonej z cząsteczkami rozpuszczalnika, to substancja gromadzi się w głębi roztworu i jej stężenie na powierzchni jest bardzo małe. Zjawisko nazywa się **adsorpcją ujemną**, a o substancji rozpuszczonej mówimy, że jest powierzchniowo nieczynna.

Substancjami powierzchniowo-czynnymi w roztworach wodnych jest wiele związków organicznych np. mydła, wyższe kwasy tłuszczowe, alkohole, estry, sole kwasów sulfonowych, sole amin. Związki powierzchniowo czynne mają na ogół asymetryczną budowę. Cząsteczka związku zawiera co najmniej jedną grupę **hydrofilową** (np. karboksylową, aminową, estrową, hydroksylową, sulfonową) oraz **hydrofobowy** łańcuch węglowy. Obecność grup hydrofilowych i hydrofobowych w cząsteczce powoduje, że ustawia się ona prostopadle do granicznej powierzchni międzyfazowej. Grupy hydrofilowe ustawiają się w kierunku roztworu wodnego i wciągają cząsteczkę w głąb roztworu, a grupy hydrofobowe orientują się w kierunku drugiej fazy i przeciwdziałają temu. Zdolność zmniejszania napięcia powierzchniowego nazywamy **aktywnością powierzchniową**.

Ilościowy związek między adsorpcją, aktywnością powierzchniową substancji i stężeniem podaje **równanie Gibbsa**:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\left(\frac{\delta\gamma}{\delta c}\right)_{T,p} \tag{4}$$

Gdzie: Γ (gamma) jest tzw. nadmiarem powierzchniowym i oznacza ilość substancji zaadsorbowanej z roztworu, przypadającą na jednostkę powierzchni.

Z równania Gibbsa wynika, że adsorpcja zależy od aktywności powierzchniowej substancji. W przypadku adsorpcji dodatniej substancja gromadzi się w warstwie powierzchniowej i wartość Γ jest dodatnia, a pochodna jest ujemna, czyli w miarę wzrostu stężenia substancji w roztworze napięcie powierzchniowe tego roztworu maleje. Gdy adsorpcja jest ujemna, wówczas Γ jest ujemne i pochodna ma wartość dodatnią czyli napięcie powierzchniowe w miarę wzrostu stężenia substancji w roztworze rośnie. W przypadku silnej adsorpcji dodatniej przy określonym stężeniu roztworu powierzchnia graniczna faz pokrywa się całkowicie cząsteczkami substancji powierzchniowo czynnej. Występuje wtedy stan nasycenia powierzchni i dalsze zwiększanie stężenia substancji w roztworze nie zmienia już napięcia powierzchniowego.

Izotermę adsorpcji Gibbsa można wyznaczyć doświadczalnie mierząc w stałej temperaturze napięcie powierzchniowe kilku roztworów różniących się stężeniami substancji powierzchniowo czynnej.

Jedną z metod pomiaru napięcia powierzchniowego cieczy jest **metoda stalagmometryczna**. Stalagmometr jest to pionowa rurka szklana, która w części środkowej ma zbiornik o pojemności kilku centymetrów sześciennych, a na dole jest zakończona kapilarą. Kapilara ma zwykle długość kilku centymetrów, średnicę ok. 0.05 cm i na końcu jest płasko zeszlifowana. Dolną część kapilary zanurza się w badanej cieczy i zasysa się ciecz napełniając zbiornik. Następnie pozwala się cieczy swobodnie wypływać ze stalagmometru. Ciecz tworzy u wylotu kapilary stopniowo powiększającą się kroplę, która odrywa się w chwili, gdy ciężar kropli (mg) zrównoważy siłę napięcia powierzchniowego ($2\pi r\gamma$) działającą wzdłuż obwodu kapilary. Równowagę tych sił wyraża równanie:

$$2\pi r\gamma = mg \tag{5}$$

Czyli

$$\gamma = \frac{mg}{2\pi r} \tag{6}$$

Napięcie powierzchniowe jest zatem proporcjonalne do ciężaru kropli, a metoda pomiaru polega na oznaczaniu ciężaru pojedynczej kropli. Wygodniej jednak oznacza się ciężar średni kropli. W tym celu należy policzyć ile kropli utworzy się z cieczy wypływającej ze stałej objętości V zawartej między dwoma poziomami zbiornika. Można też zważyć ciecz, która wypłynęła z objętości stalagmometru i jej ciężar podzielić przez liczbę kropli.

Jeżeli wszystkie stałe w równaniu (6) oznaczymy przez:

$$k = \frac{g}{2\pi r} \tag{7}$$

To równanie (6) uprości się do postaci:

$$\gamma = m \cdot k \tag{8}$$

Stałą k, zwaną stałą kapilary, wyznaczyć można na podstawie pomiaru masy kropli cieczy o znanym napięciu powierzchniowym. Często za wzorzec przyjmuje się wodę, zwłaszcza przy oznaczaniu napięcia powierzchniowego roztworów wodnych.

Metoda wzniesienia kapilarnego wykorzystuje zjawisko wznoszenia się cieczy w rurkach kapilarnych. Ciecz wznosi się dotąd, dopóki nie nastąpi zrównanie siły napięcia powierzchniowego $2\pi r\gamma$ z siłą ciężkości słupa w kapilarze $\pi r^2 hdg$:

$$2\pi r\gamma = \pi r^2 hdg \tag{9}$$

Pomiar wzniesienia cieczy w kapilarze przy znajomości promienia kapilary r i gęstości cieczy d umożliwia obliczenie napięcia powierzchniowego ze wzoru:

$$\gamma = \frac{rhdg}{2} \tag{10}$$

Metoda pęcherzykowa polega na wykorzystaniu proporcjonalności między wielkością napięcia powierzchniowego γ (na granicy faz ciecz$_1$-ciecz$_2$) , a ciśnieniem potrzebnym do wyciśnięcia z kapilary zanurzonej w cieczy pęcherzyków powietrza lub kropli jednej cieczy do drugiej:

$$p = \frac{2\gamma}{r} \tag{11}$$

Wykonując pomiar przy zastosowaniu cieczy o znanym napięciu powierzchniowym (np. wody) można wyznaczyć ciśnienie p_o potrzebne do oderwania pęcherzyka powietrza na podstawie wzoru:

$$p_o = \frac{2\gamma_o}{r} \tag{12}$$

Co prowadzi do zależności:

$$\frac{p}{p_o} = \frac{\gamma}{\gamma_o} \qquad \text{lub} \qquad \gamma = \gamma_o \frac{p}{p_o} \tag{13}$$

CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest wyznaczanie zależności napięcia powierzchniowego na granicy faz: wodny roztwór kwasu propionowego - powietrze od stężenia kwasu oraz wyznaczenie w oparciu o uzyskane dane izotermy adsorpcji Gibbsa.

APARATURA

Waga analityczna.
Stalagmometr.

SZKŁO LABORATORYJNE

Statyw z łapą.
Kolbki miarowe 25 cm^3 - 4 szt.
Pipeta miarowa 10 cm^3.
Lejek.
Zlewka 25 cm^3.
Zlewka 100 cm^3.
Naczyńko wagowe.

ODCZYNNIKI

Kwas propionowy 1M

WYKONANIE ĆWICZENIA

1. Przygotować w kolbkach miarowych (25 cm^3) roztwory kwasu propionowego o stężeniach 0,5 $mol \cdot dm^{-3}$, 0,25 $mol \cdot dm^{-3}$, 0,125 $mol \cdot dm^{-3}$ i 0,0625 $mol \cdot dm^{-3}$.

2. Wyznaczyć stałą kapilary w następujący sposób:
   a. zważyć puste naczyńko wagowe (z przykrywką),
   b. napełnić stalagmometr wodą destylowaną przez zaciągnięcie tłoczkiem wody ze zlewki (aż do wyciągnięcia tłoczka ze zbiorniczka strzykawki),
   c. gdy poziom wody w zbiorniczku strzykawki opadnie do górnej kreski podłożyć pod wylot kapilary naczyńko wagowe i zebrać 20 (a następnie 40 i 60) kropel wypływającej wody,
   d. zważyć naczyńko z 20 (następnie 40 i 60) kroplami wody.
   3. Wyznaczyć średnią masę kropli

Wykonać analogicznie jak dla wody pomiary masy 20 (a następnie 40) kropli wypływających z kapilary dla roztworów kwasu propionowego o podanych stężeniach: 0,0625 $mol \cdot dm^{-3}$, 0,125 $mol \cdot dm^{-3}$, 0,25 $mol \cdot dm^{-3}$, 0,5 $mol \cdot dm^{-3}$, 1 $mol \cdot dm^{-3}$ **w tejże kolejności**.

OPRACOWANIE WYNIKÓW

1. Na podstawie wyników pomiarów dla wody, obliczyć stałą kapilary k (dla jednej kropli) przyjmując, że napięcie powierzchniowe wody 71.98 J/m^2.
2. Wyznaczyć średnią masę kropli wypływającej z kapilary dla poszczególnych cieczy i obliczyć napięcie powierzchniowe kwasu propionowego o różnych stężeniach.
3. Wykona wykres funkcji $\gamma = f(c)$.
4. Wyznaczyć pochodną $\left(\frac{\delta\gamma}{\delta c}\right)_{T,p}$ (np. metodą graficznego różniczkowania).
5. Obliczyć nadmiar powierzchniowy kwasu propionowego Γ, korzystając z równania Gibbsa.

<u>Opcjonalnie</u>: wykonać i zanalizować wykres zależności nadmiaru powierzchniowego od stężenia roztworu Γ = f(c).

5. Uzyskane wyniki przedstawić w tabeli:

1	2	3	4	5	6
c	c	γ	γ	$\frac{\delta\gamma}{\delta c}$	Γ
$mol \cdot dm^{-3}$	$mol \cdot m^{-3}$	$N \cdot m^{-1}$	$J \cdot m^{-2}$	$J \cdot m \cdot mol^{-1}$	$mol \cdot m^{-2}$
0,0625					
0,125					
0,250					
0,50					
1,0					

Wzór tabeli i schematu opracowania

…….. *Wydział* ……. *Kierunek* *Studia stacjonarne/niestacjonarne*	…… *Imię i Nazwisko studenta*	……... *Data wykonywania ćwiczenia:*
Nr grupy: …….. *Nr zespołu:* …….	……..…… *Nr ćwiczenia:*	……. *Nazwisko Prowadzącego:*

1. Temat ćwiczenia:
2. Cel ćwiczenia:
3. Wstęp teoretyczny:
4. Pomiary:
5. Obliczenia:
6. Wykresy:
7. Wnioski:

template

…….. *Wydział* ……. *Kierunek* *Studia stacjonarne/niestacjonarne*	…… *Imię i Nazwisko studenta*	……... *Data wykonywania ćwiczenia:*
Nr grupy: …….. *Nr zespołu:* …….	……..…… *Nr ćwiczenia:*	……. *Nazwisko Prowadzącego:*