

Ćwiczenie nr 11

Napięcie powierzchniowe

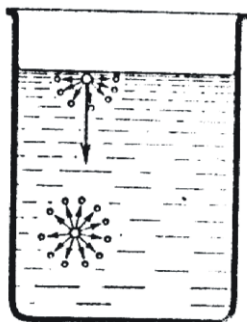
Celem ćwiczenia jest eksperymentalne wyznaczenie napięcia powierzchniowego wody oraz wybranych wodnych roztworów soli nieorganicznych w funkcji temperatury.

1. Wprowadzenie.

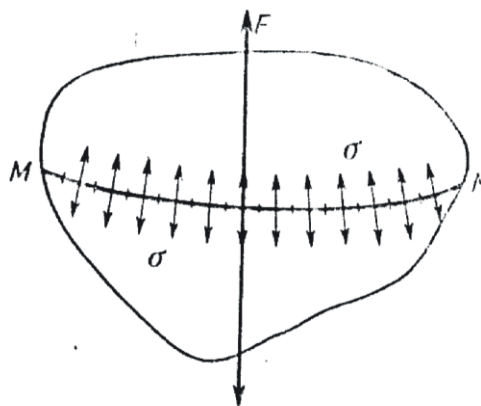
1.1. Napięcie powierzchniowe.

Właściwość ta charakterystyczna jest dla cieczy i pozwala odróżnić ją od gazu. Między cząsteczkami występują wewnętrzne siły przyciągania zwane siłami spójności (siły kohezji) – gdy dotyczą cząstek tej samej cieczy, a także siły przylegania (siły adhezji) – gdy występują na granicy dwóch ośrodków. Siły spójności powodują, że ciecze stawiają pewien opór przy rozciąganiu. W większości cieczy z którymi mamy do czynienia występuje bardzo mały opór na rozciąganie i opierając się na obserwacjach z życia codziennego łatwo możemy tę własność przeoczyć. Jeśli jednak zwrócimy uwagę choćby na kroplę wody wiszącą na suficie, to uświadomimy sobie, że jednak woda stawia opór na rozciąganie. Siły spójności najwyraźniej uwidaczniają się na powierzchniach rozdziału dwóch ciał. Zasięg działania sił międzycząsteczkowych (sił molekularnych) jest bardzo mały – rzędu $5 \cdot 10^{-8}$ [m], czyli około 50 średnic cząsteczki.

Molekularną istotę napięcia powierzchniowego przedstawia rysunek 1.



Rys.1. Siły oddziaływań międzycząsteczkowych w cieczy



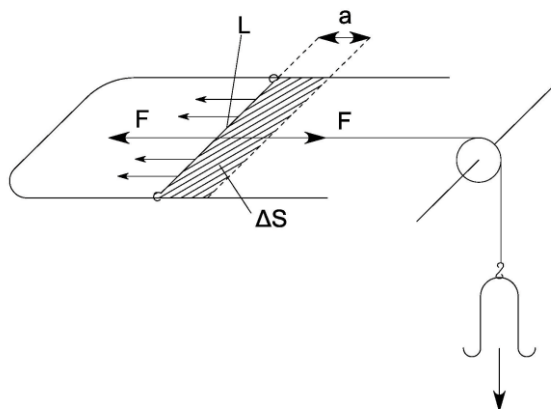
Rys.2. Równoważące się siły napięcia powierzchniowego

Siły oddziaływań między cząsteczkami wewnątrz cieczy znoszą się wzajemnie, nie mogą zatem wykazać swego istnienia. Inaczej jest na powierzchni cieczy i tuż pod nią – w warstwie o grubości równej zasięgowi działania sił molekularnych. Tu cząsteczki poddawane są działaniu sił nie zrównoważonych, sił molekularnych skierowanych w głąb cieczy. Wypadkowa tych sił jest prostopadła do powierzchni i sprawia to, że warstwa powierzchniowa wywiera na resztę cieczy ciśnienie molekularne p_m (np. dla wody $p_m \approx 16460$ atm). Tłumaczy to samorzutne tworzenie przez niewielką ilość swobodnej cieczy mniej lub bardziej sferycznej kropli.

Oprócz ciśnienia molekularnego skierowanego w głąb cieczy, warstwę powierzchniową cieczy cechują siły molekularne leżące w płaszczyźnie tej warstewki; siły te działają na cząsteczkę ze wszystkich stron – są to siły napięcia powierzchniowego. Jeżeli na powierzchni cieczy (rysunek 2.) poprowadzimy jakąkolwiek linię MN , to po obu jej stronach w płaszczyźnie powierzchniowej warstewki cieczy działają równoważące się siły napięcia powierzchniowego. Siłę działającą na jednostkę długości (1 m) po obu stronach linii MN oznaczmy przez σ . Całkowaną siłę napięcia powierzchniowego \mathbf{F} (N) działającą po jednej stronie linii wyraża zależność:

$$\mathbf{F} = \sigma \times \mathbf{L} \quad [11.1]$$

Współczynnik $\sigma = \mathbf{F}/\mathbf{L}$ (N/m) nazywamy napięciem powierzchniowym cieczy. Ma ono różną wartość dla różnych cieczy. Warstwka, czyli błona powierzchniowa cieczy pod wpływem sił napięcia powierzchniowego zachowuje się jak napięta błona gumowa, tzn. wykazuje tendencję do kurczenia się. Można to wykazać przeprowadzając następujące doświadczenie. Na poziomej prostokątnej ramce z drutu (rysunek 3.), której jeden bok o długości \mathbf{L} jest przesuwany, rozpięta jest warstwka cieczy (np. przez zanurzenie ramki w roztworze mydła w wodzie). Od dołu i od góry na warstewce tej znajduje się błona powierzchniowa, której siły napięcia powierzchniowego przyłożone są do ruchomego bloku \mathbf{L} i rozmieszczone są tylko po jednej jego stronie. Pod ich wpływem ruchomy drucik przesuwa się, gdyż jest poddany działaniu niezrównoważonej siły napięcia powierzchniowego \mathbf{F} . To przesuwanie się drucika jest wyrazem tendencji błony do kurczenia się. Zrównoważenie siły \mathbf{F} osiągnąć można przez przyłączenie do środka drucika cienkiej nici przetrzonej przez bloczek i obciążonej odpowiednio dobranym ciężarkiem. Ciągnąc nić w dół uzyskujemy rozciągnięcie błony; drucik \mathbf{L} został przesunięty na drodze \mathbf{a} .



Rys. 3. Rozciąganie błony powierzchniowej cieczy

Jest rzeczą oczywistą, że została wówczas wykonana praca \mathbf{W} rozciągania błonki:

$$\mathbf{W} = 2 \times \mathbf{L} \times \sigma \times \mathbf{a} \quad [11.2]$$

W równaniu występuje współczynnik 2, gdyż rozciągane są dwie błonki powierzchniowe – górna i dolna. Wykonana praca nie ginie, lecz gromadzi się w błonce powierzchniowej w postaci energii potencjalnej \mathbf{E}_p napięcia powierzchniowego. Jeśli zwrócimy uwagę na to, że iloczyn $\mathbf{L} \times \mathbf{a}$ oznacza powierzchnię $\Delta\mathbf{S}$ (zakreskowaną na rysunku 3.), o jaką powiększyła się błonka powierzchniowa wskutek jej rozciągania, wówczas zależność [11.2.] można zapisać następująco:

$$E_p = 2 \times \sigma \times \Delta S \quad [11.3]$$

Wynika stąd, że:

$$\sigma = \frac{E_p}{2 \cdot \Delta S} \left(\frac{J}{m^2} \right) \quad [11.4]$$

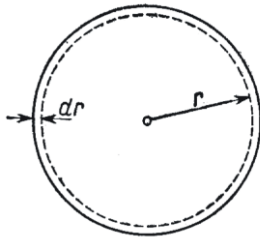
Zależność [11.4.] wyraża energetyczny sens napięcia powierzchniowego σ . Liczbowo napięcie to jest równe energii potencjalnej zmagazynowanej w 1 (m²) błony powierzchniowej.

Reasumując możemy powiedzieć, że napięcie powierzchniowe ma podwójne znaczenie:

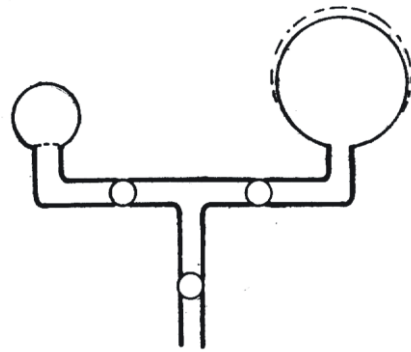
A – siłowe – gdyż wyraża siłę przyłożoną do 1 (m) błonki: $\sigma = F/L$

B – energetyczne – gdyż oznacza energię potencjalną zmagazynowaną w 1 (m²) błonki powierzchniowej: $\sigma = E_p/\Delta S$.

Drugim ciekawym przykładem wartym rozważenia jest bańka mydlana. W tym przypadku łatwiej jest uzmysłowić sobie, że wartość σ można wyrazić za pomocą energii przypadającej na jednostkę powierzchni. Przy braku pól zewnętrznych (np. pole grawitacyjne), bańka mydlana przybiera kształt kulisty, ponieważ jest to kształt odpowiadający najmniejszej powierzchni dla danej objętości. Wyobraźmy sobie bańkę mydlaną o promieniu r – jak na rysunku 4.



Rys. 4. Bańka mydlana (przekrój)



Rys. 5. Układ 2 baniek mydlanych połączonych rurką z zaworami odcinającym.

Całkowita wartość energii powierzchniowej wynosi (uwzględniając 2 powierzchnie, oraz wzór na pole kuli $S = 4\pi r^2$):

$$E_p = 8 \times \pi \times r^2 \times \sigma \quad [11.5]$$

W przypadku gdy promień ulegnie zmniejszeniu o dr wówczas zmiana energii powierzchniowej wyniesie:

$$dE_p = (E') = 16 \times \pi \times r \times \sigma \times dr \quad [11.6]$$

Ponieważ kurczenie się powoduje zmniejszenie się energii powierzchniowej, dążenie do kurczenia się musi być tak zrównoważone różnicą ciśnień ΔP panującą po obu stronach błonki, aby praca wykonana w celu przeciwdziałania tej różnicy ciśnień

$$W = F \times dr = \Delta P \times S \times dr = \Delta P \times 4 \times \pi \times r^2 \times dr \quad [11.7]$$

była dokładnie równa spadkowi potencjału termodynamicznego powierzchni (zmniejszeniu się energii powierzchniowej).

Zatem:

$$\Delta P \times 4 \times \pi \times r^2 \times dr = 16 \times \pi \times r \times \sigma \times dr \quad [11.8]$$

a stąd:

$$\Delta P = \frac{4\sigma}{r} \quad [11.9]$$

W ten sposób dochodzi się do interesującego wniosku, że im mniejsza jest bańka, tym większe jest ciśnienie zawartego w niej powietrza w porównaniu z ciśnieniem zewnętrznym. Słuszność tego wniosku można łatwo sprawdzić doświadczalnie, stosując układ, w którym dwie bańki są z sobą połączone przewodem rurowym – jak na rysunku 5. Układ taki jest nietrwały, przy czym mniejsza bańka kurczy się, podczas gdy większa rośnie. Należy jednakże zaznaczyć, że kurczenie się mniejszej bańki nie trwa aż do całkowitego jej zaniku; z chwilą gdy jej promień stanie się równy promieniowi rury, wówczas dalsze kurczenie się powoduje już powiększanie się promienia. Promień ten rośnie (przy dalszym kurczeniu się bańki), aż zostanie osiągnięty taki stan, w którym promienie obu baniek są sobie równe (patrz uważnie na linie przerywane na rysunku). Ten końcowy stan jest stanem równowagi mechanicznej.

1.2. Zależności.

Napięcie powierzchniowe zależy od kilku niżej przedstawionych czynników.

1.2.1. Rodzaj cieczy. Dla każdej cieczy jest ono inne, gdyż różne cząsteczki oddziałują na siebie z różnymi siłami – co wynika m.in. z budowy cząstek, wartości ich momentów dipolowych, polaryzowalności.

1.2.2. Temperatura – i to w wysokim stopniu. Przy wzroście ruchów termicznych cząsteczek – siły międzycząsteczkowe maleją i w związku z tym napięcie powierzchniowe maleje ze wzrostem temperatury.

Eötvös znalazł zależność:

$$\sigma \times V^{2/3} = K(T_{kr} - T) \quad [11.10]$$

gdzie:

V - objętość molowa cieczy (objętość 1 mola cieczy) w [m³/mol],

T_{kr} - temperatura krytyczna związku w stopniach Kelvina [K],

T - dana lub poszukiwana temperatura w [K],

K - stała charakterystyczna dla danej cieczy w [J/mol^{2/3}·K]

Objętość molową oblicza się z zależności:

$$V = \frac{M}{\rho_c} \quad [11.11]$$

gdzie:

M - masa molowa w [kg/mol],

ρ_c - gęstość cieczy w [kg/m³],

Przykładowe wartości objętości molowej dla wody ujęto w poniższej tabelce:

Temperatura w [°C]	ρ _c w [kg/m ³]	V w [m ³ /mol]
10	999,73	18,02×10 ⁻⁶
20	998,23	18,05×10 ⁻⁶
30	995,67	18,10×10 ⁻⁶
40	992,24	18,16×10 ⁻⁶
100	958,38	18,80×10 ⁻⁶

Z kolei Ramsay i Shields podają, że lepszą zgodność z doświadczeniem można osiągnąć jeśli we wzorze [11.10.] zamiast T_{kr} stosuje się wielkość $(T_{kr} - 6)$:

$$\sigma \times V^{2/3} = K(T_{kr} - 6 - T) \quad [11.12]$$

Oto kilka przykładów wartości stałej K :

- dla cieczy niezasocjowanych ma ona wartość bliską $2,12 \times 10^{-7}$ [J/mol^{2/3}·K] np.

- skroplony azot [N₂] $K = 2 \times 10^{-7}$,
- n-heksan [C₆H₁₄] $K = 2,11 \times 10^{-7}$
- czterochlorek węgla [CCl₄] $K = 2,21 \times 10^{-7}$
- benzen [C₆H₆] $K = 2,10 \times 10^{-7}$

- dla cieczy zasocjowanych wartości stałej K są znacznie niższe i zmieniają się w zależności od temperatury np.

- metanol [CH₃OH] $K = 0,93 \times 10^{-7}$
- kwas mrówkowy [HCOOH] $K = 0,90 \times 10^{-7}$
- aceton [(CH₃)₂CO] $K = 1,82 \times 10^{-7}$
- woda [H₂O] $K = 1,03 \times 10^{-7}$ w $t = 25[^\circ\text{C}]$
 $= 1,07 \times 10^{-7}$ w $t = 70[^\circ\text{C}]$
 $= 1,18 \times 10^{-7}$ w $t = 100[^\circ\text{C}]$

- dla związków zbudowanych z dużych cząsteczek, wartości stałej K są zwykle dużo większe od wartości przeciętnej – np.

- benzofenon [(C₆H₅)CO] $K = 2,63 \times 10^{-7}$
- difenyloamina [(C₆H₅)₂NH] $K = 2,57 \times 10^{-7}$

1.2.3. Skład fazy gazowej nad powierzchnią cieczy.

Wielkość napięcia powierzchniowego zależy nie tylko od budowy powierzchni cieczy lecz również od rodzaju i stężenia cząsteczek w fazie gazowej nad powierzchnią cieczy. Szczególna sytuacja energetyczna cząsteczek powierzchni cieczy, wynikająca z tego, że na cząsteczki te oddziałują tylko z jednej strony cząsteczki fazy ciekłej, jest w pewnym stopniu kompensowana przez oddziaływanie na cząsteczki powierzchni cieczy cząsteczek zawartych w fazie gazowej. Im stężenie tych ostatnich jest większe, tym mniej energia potencjalna cząsteczek powierzchni cieczy różni się od energii cząsteczek znajdujących się w głębi cieczy. Tym samym mniejsze powinno być napięcie powierzchniowe. Potwierdza to empiryczny wzór MacLeoda.

$$\sigma = C(\rho_c - \rho_{pn})^4 \quad [11.13]$$

gdzie:

C - wielkość stała w [s²m³],

ρ_c - gęstość cieczy w [kg/m³],

ρ_{pn} - gęstość pary nasyconej tej cieczy w [kg/m³].

Według Katayamy dokładniejsze wyniki uzyskuje się stosując poprawiony wzór Eötvosa [11.10], w którym jest uwzględniony wpływ stężenia substancji znajdującej się w parze na napięcie powierzchniowe. Zaleca on równanie:

$$\sigma = K(T_{kr} - T) \times \left(\frac{\rho_c - \rho_{pn}}{M} \right)^{2/3} \quad [11.14]$$

Z kolei po podstawieniu wzoru MacLeoda [11.13.] Sudgen wprowadził nową stałą fizyczną, którą nazwał **parachorą** (P_{ch}).

$$P_{ch} = \frac{M \cdot \sigma^{1/4}}{(\rho_c - \rho_{pn})} \quad [11.15]$$

Parachora jest wielkością addytywną i może być obliczona dla poszczególnych substancji przez dodanie parachor atomowych i inkrementów parachor dla wiązań wielokrotnych. Jest to wielkość stała w szerokim zakresie temperatur. Jednostką parachory jest:

- w układzie CGS: $[g^{1/4} \cdot cm^3/s^{1/2} \cdot mol]$

- w układzie SI: $[1,778 \cdot 10^{-7} kg^{1/4} \cdot m^3/s^{1/2} \cdot mol]$ lub $[1,778 \cdot 10^{-4} kg^{1/4} \cdot m^3/s^{1/2} \cdot kmol]$

W temperaturach odległych od temperatury krytycznej gęstość pary jest wielkością bardzo małą w porównaniu z gęstością cieczy ($\sigma_{pn} < \sigma_c$) i wielkość σ_{pn} można pominąć. Uwzględniając równanie [11.11.] czyli $\rho_c = V/M$ i przekształcając równanie [11.15.] otrzymujemy:

$$\sigma = (P_{ch}/V)^4 \quad [11.16]$$

W ten sposób można znaleźć napięcie powierzchniowe substancji znając jedynie jej wzór strukturalny. Obliczenie to może być niezbyt dokładne, gdyż wskutek konieczności podnoszenia do czwartej potęgi ułamka w nawiasie nawet mały błąd obliczenia zwiększa się wielokrotnie.

Wprowadzając jeszcze jedną zależność – refrakcję molową R zdefiniowaną zgodnie ze wzorem Lorenza i Lorentza:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \times \frac{M}{\rho_c} \quad [11.17]$$

gdzie:

n - współczynnik załamania światła [-].

i łącząc tę zależność ze wzorem [11.16.] otrzymamy interesujący sposób na obliczanie napięcia powierzchniowego cieczy:

$$\sigma = \left[\frac{P_{ch}(n^2 - 1)}{R_D(n^2 + 2)} \right]^4 \quad [11.18]$$

przy czym R_D oznacza refrakcję molową dla długości fali światła odpowiadającej linii D światła sodowego. Refrakcja nie zależy od temperatury i ciśnienia i jest wielkością addytywną.

1.3. Metody pomiaru napięcia powierzchniowego cieczy.

Jest ich kilka – oto one:

- metoda wzniesienia kapilarnego. Jest to metoda najstarsza i najdokładniejsza ze względu na dobrze opanowaną teorię. Od strony eksperymentalnej udoskonalona w latach 70-tych przez Lanego.
- metoda odrywania pierścienia (tensometryczna).
- metoda określania maksymalnego ciśnienia pęcherzyków.
- metoda wagi powierzchniowej (dla polimerów).
- metody oparte na obserwacji kropli (stalagmometryczna, wiszącej kropli, osiadłej kropli oraz wirującej kropli).

Tu bliżej omówiona zostanie jedynie **metoda odrywania pierścienia (tensometryczna)**.

Pomiar odrywania pierścienia polega na tym, że pierścień platynowy (ewentualnie płytka lub strzemiączko) są zanurzane w cieczy a następnie podnoszone do góry. Dzięki

napięciu powierzchniowemu ciecz początkowo podnosi się wraz ze wznoszącym się pierścieniem. Siła F , którą należy przyłożyć aby oderwać pierścień od powierzchni wynosi:

$$F = \sigma \times 4\pi R \quad [11.19]$$

gdzie:

R - promień pierścienia w [m].

W praktyce pomiarowej stosuje się powyższy wzór zawierający jeszcze współczynnik korygujący K .

Wzór roboczy do obliczania napięcia powierzchniowego metodą z odrywaniem pierścienia jest zatem następujący:

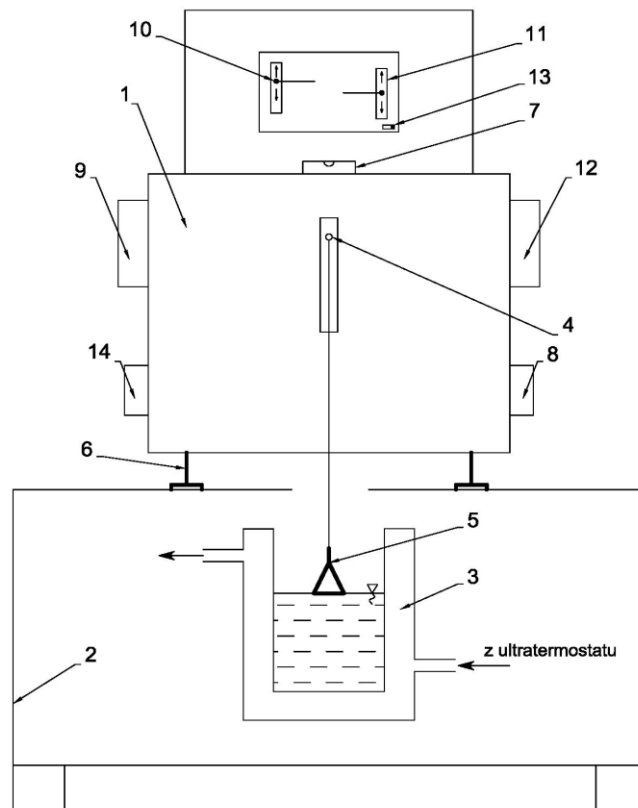
$$\sigma = \frac{F \cdot K}{4\pi R} \quad [11.20]$$

Dokładny opis wyznaczania wartości K i odpowiednie tablice można znaleźć w normach amerykańskich ASTM [1] oraz [2].

Drugi sposób kalibracji polega na użyciu czystych cieczy o znanym napięciu powierzchniowym. Dokładność metody z odrywaniem pierścienia wynosi 0,1 [mN/m]. Metoda ta stosowana jest również do pomiaru napięcia międzyfazowego w układach „ciecz-ciecz”.

2. Wykonanie ćwiczenia.

Poniżej przedstawiono schematyczny rysunek zestawu w skład którego wchodzi waga torsyjna, statyw oraz naczynie Dewara, które połączone jest z niezaznaczonym na rysunku ultratermostatem.



Rys. 6. Waga torsyjna (1) wraz ze statywem (2) oraz naczyniem Dewara (3) – połączonym z ultratermostatem.

Czynności do wykonania:

1. Do ramienia wagi torsyjnej (4) podwiązać na cienkiej nitce podany przez prowadzącego ćwiczenia pierścień (5).
2. Za pomocą pokręteł regulacyjnych (6) ustawić poziom na libelli (7).
3. Przełącznikiem (8) zwolnić blokadę wagi (czerwoną kropkę z pozycji „Z” obrócić na pozycję „O” – otwarte).
4. Pokrętelem (14) ustawiamy wskazówkę (10) na równi z „0” balansu (11).
5. Zważyć „na sucho” pierścień.

W tym celu pokrętelem (9) obracamy bęben ze skalą (10) (w mg) i patrzymy na balans (11), starając się uchwycić moment, w którym wskazówka balansu ustawi się w pozycji zerowej „0”. Pierwszy pomiar wykonujemy w miarę szybko, aby wstępnie ustalić przybliżoną masę pierścienia. Następnie minimum 3-krotnie szukamy masę pierścienia wolno obracając pokrętelem (9) bęben ze skalą (10) w zakresie bliskim pierwszemu wynikowi. Notujemy wyniki i wyliczamy z nich masę średnią – m_p (w mg).

UWAGA ! Przy masie pierścienia powyżej 1000 mg pokrętelem (12) ustawiamy większy zakres pomiarowy, który odczytujemy w okienku (13). Warto tu wspomnieć również o tym, że pełny zakres pomiarowy wagi torsyjnej zawiera się w granicach 0-4000 mg, zatem maksymalna liczba jaka może się pojawić w okienku (13) to 3000 (mg). Do tego dochodzi rzecz jasna skala na bębnie 0-1000 mg. Ponadto zwraca się uwagę na zalecenie producenta, aby pokrętło (12) przekręcać tylko w jednym, wyraźnie zaznaczonym kierunku.

6. Po wyznaczeniu masy pierścienia pokrętelem (9) powracamy do pozycji wyjściowej, czyli ustawiamy zero ze skali bębna (10) na równi ze wskazówką tego bębna. W tej sytuacji ramię wagi (4) wraz z podwieszonym pierścieniem (5) opada w dół.
7. Do naczynia Dewara (3) nalewamy badaną ciecz do wysokości ok. $\frac{3}{4}$ tegoż naczynia. Umieszczamy go w łapie mocującej (nie zaznaczonej na rysunku) i łączymy z ultratermostatem. Mając możliwość przesuwania łapy mocującej do góry lub w dół, a także niewielką możliwość przesunięcia samego naczynia Dewara w tych samych kierunkach (przy poluzowaniu uścisku łapy) – ustawiamy naczynie Dewara tak, aby pierścień (5) znajdował się na równi ze zwierciadłem cieczy (na powierzchni cieczy).
8. Pokrętelem (9) obracamy bębniem (10), aż do momentu w którym pierścień oderwie się od cieczy. Zapamiętujemy szacunkowy wynik, bęben obracamy do pozycji wyjściowej. W tej sytuacji ramię z pierścieniem opada z powrotem na zwierciadło cieczy - co dzieje się wtedy gdy w okienku (13) mamy wartość „0” – czyli operowaliśmy w zakresie od 0 do 1000 mg. W przypadku pracy przy wyższych zakresach pomiarowych delikatnie „ręcznie” przesuwamy pierścień w dół, aż ponownie na trwale zetknie się z powierzchnią cieczy – można też zmniejszyć zakres do najmniejszego, a wtedy pierścień sam opadnie.
9. Co najmniej pięciokrotnie powtarzamy czynności opisane w punkcie 8, przy czym w pobliżu wartości w której następuje oderwanie pierścienia bardzo wolno obracamy bęben (10). Z otrzymanych wyników wyliczamy i notujemy średnią masę m (w mg).
10. Wartość napięcia powierzchniowego wyliczamy z poniższego wzoru:

$$\sigma = K (m - m_p) \quad [11.21]$$

gdzie:

K - stała pierścienia wyznaczona w oparciu o ciecz o znanym napięciu powierzchniowym.

11. W analogiczny sposób wyznaczamy napięcie powierzchniowe dla innych temperatur oraz wybranych roztworów wodnych soli nieorganicznych.

Opracowano na podstawie pozycji [3], [4], [5], [6].

Literatura:

1. Norma ASTM D 1590: Standard Test Method for surface tension of water.
2. Norma ASTM D 1331: Standard Test Methods for surface and interfacial tension of solutions of surface active agents.
3. Tadeusz DRYŃSKI "Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki", PWN W-wa 1967, str. 145-152.
4. Artur W. ADAMSON „Chemia fizyczna powierzchni”, PWN W-wa 1963, str. 13-16.
5. Stanisław BRETZNAJDER „Własności gazów i cieczy”, WNT W-wa 1962, str. 68-78 oraz 463-478.
6. Zdzisław KABZA, Krystyna KOSTYRKO „Metrologia mikroklimatu pomieszczenia i środowiskowych wielkości fizycznych” – tom 2, Oficyna Wydawnicza Politechniki Opolskiej Opole 2004, str. 423-433.