Napięcie powierzchniowe

Wstęp

Cząsteczki znajdujące się na powierzchni faz skondensowanych, a zatem także fazy ciekłej, posiadają pewien nadmiar energii swobodnej w stosunku do cząsteczek znajdujących się we wnętrzu tych faz. Miarą tej energii jest powierzchniowa energia swobodna przypadająca na jednostkową powierzchnię, zwana właściwą powierzchniową energią swobodną lub inaczej napięciem powierzchniowym fazy σ :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial s}\right)_{T,V} \equiv \sigma$$

Działanie energii powierzchniowej możemy zaobserwować jako siłę dążącą do zmniejszenia powierzchni rozdzielającej fazy. Metody wyznaczania napięcia powierzchniowego są oparte na pomiarze tej siły.

W ćwiczeniu stosowane będą dwie metody: *stalagmometryczna*, polegająca na pomiarze wielkości kropli badanej substancji odrywającej się od powierzchni przyrządu oraz *pęcherzykowa* polegająca na pomiarze maksymalnego ciśnienia potrzebnego do wytworzenia pęcherzyka powietrza na końcu kapilary zanurzonej w badanej cieczy, w momencie jego uwolnienia. W obu przypadkach celem będzie zmierzenie statycznego napięcia powierzchniowego, zatem zarówno krople w metodzie stalagmonetrycznej jak i pęcherzyki powinno się wytwarzać powoli, tak by na powierzchni doszło do ustalenia się stanu równowagi.

Napięcie powierzchniowe czystych cieczy zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury, w temperaturze krytycznej osiągając wartość zerową, co opisuje równanie Eötvösa:

$$V^{2/3}\sigma = k(T_{kr} - T)$$

lub z wprowadzoną małą poprawką równanie Ramsaya-Shieldsa:

$$V^{2/3}\sigma = k(T_{kr} - T - 6)$$

gdzie V oznacza objętość molową, T_{kr} temperaturę krytyczną a k jest stałą dla wielu substancji przyjmującą wartość około 2.1 erg×mol$^{-3/2}$×K^{-1}.

Zależność napięcia powierzchniowego roztworów od temperatury może mieć bardziej złożoną postać i jest celem badań. Z jej postaci można wyciągać wnioski dotyczące struktury warstwy powierzchniowej i jej zmiany z temperaturą.

Skład warstwy powierzchniowej roztworów jest odmienny od składu jego wnętrza. W częściej spotykanym przypadku, gdy cząsteczki rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej przyciągają się słabiej od cząsteczek rozpuszczalnika między sobą, cząsteczki substancji rozpuszczonej są wypychane na zewnątrz fazy i warstwa powierzchniowa zawiera ich więcej. Różnica między ilością moli cząsteczek substancji rozpuszczonej zgromadzonej w fazie powierzchniowej (n_2) i w równoważnej ilości fazy objętościowej (n_2') nazywa się nadmiarem powierzchniowym Gibbsa (Γ_2):

$$\frac{n_2 - n_2'}{s} \equiv \Gamma_2^{(1)}$$

Równoważna ilość obu faz (powierzchniowej i objętościowej) może być rozumiana jako równa objętość faz, równa masa faz, taka ilość obu faz aby równa była ilość cząsteczek substancji w nich zawarta lub równa była ilość moli cząsteczek rozpuszczalnika w nich zawarta.

Jest on funkcją aktywności substancji rozpuszczonej a_2 oraz napięcia powierzchniowego, co ujmuje równanie adsorpcji Gibbsa:

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{a_2}{\mathrm{R}T}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial a_2}\right)_{T,p} = -\frac{1}{\mathrm{R}T}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial \ln a_2}\right)_{T,p}$$

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia będzie wyznaczenie napięcia powierzchniowego dla roztworów alkoholi w wodzie oraz zbadanie zależności napięcia powierzchniowego od stężenia substancji rozpuszczonej. W sprawozdaniu końcowym należy zanalizować zależność napięcia powierzchniowego od temperatury oraz wyciągnąć wnioski z analizy krzywych adsorpcji Gibbsa dla alkoholi o różnej budowie.

Zadania do wykonania

Zespół wykonuje jedno z poniższych zadań.

a) Wyznaczanie nadmiaru powierzchniowego Gibbsa na podstawie pomiarów napięcia powierzchniowego roztworów metodą stalagmometryczną. Pomiar metodą stalagmometryczną (w temperaturze pokojowej) napięcia powierzchniowego nasyconych roztworów alkoholi w wodzie oraz nasyconych roztworów wody w alkoholu, zgodnie z podanymi niżej tabelami (w przypadku n-propanolu i izo-propanolu należy posłużyć się roztworami 20% wag.).

Alkohol I	Alkohol II
n-propanol	izo-propanol
n-butanol	izo-butanol
n-pentanol	tert-amylowy
n-pentanol	tert-amylowy

b) Wyznaczenie zależności napięcia powierzchniowego roztworów alkoholu w wodzie od stężenia metodą stalagmometryczną w temperaturze otoczenia.

c) Wyznaczanie napięcia powierzchniowego metodą pęcherzykową. Badanie wpływu temperatury na napięcie powierzchniowe. Metodą pęcherzykową wykonać pomiar napięcia powierzchniowego wybranego roztworu alkoholu w wodzie (nasyconych i uzyskanych przez rozcieńczenie wyjściowych nasyconych roztworów alkoholi w wodzie (dla propanoli roztworu 20%) zgodnie z tabelą) w temperaturach 25 ^{o}C, 28 ^{o}C, 31 ^{o}C, 34 ^{o}C, 37 ^{o}C, 40 ^{o}C,:

Zespół	1	2	3	4	5	6
Wszystkie grupy	mierzą napięcie powierzchniowe dla roztworów nasyconych i rozcieńczonych					
Roztwór o stężeniu	wyjściowym	Rozcieńczonym 2x	Rozcieńczonym 4x	Rozcieńczonym 8x	Rozcieńczonym 16x	Rozcieńczonym 32x

d) Wyznaczenie zależności napięcia powierzchniowego od stężenia w stałej temperaturze metodą pęcherzykową. Metodą pęcherzykową wykonać pomiar napięcia powierzchniowego roztworów alkoholu w wodzie, nasyconych i uzyskanych przez rozcieńczenie wyjściowych nasyconych roztworów alkoholi w wodzie (dla propanoli roztworu 20%): a) 2x; b) 4x; c) 8x, zgodnie z tabelą:

Zespół	1	2	3	4	5	6
Wszystkie grupy	mierzą napięcie powierzchniowe dla roztworów nasyconych i rozcieńczonych					
Temp. ^{o}C	25	28	31	34	37	40

Wykonanie ćwiczenia

1. Przygotowanie roztworów

n-Propanol i izo-propanol

Roztworami wyjściowymi są około 20% wag. roztwory alkoholi w wodzie i wody w alkoholach. Sporządzamy około 40 cm^3 każdego roztworu. Do zważonej uprzednio zamkniętej kolbki wlewamy około 32 g wody destylowanej, ważymy dokładnie, a następnie dopełniamy do 40 g alkoholem i ponownie dokładnie ważymy. Identycznie sporządzamy roztwór następny, tym razem wlewając najpierw 8 g wody destylowanej i dopełniając alkoholem do 40 g. Z dokładnych wyników ważenia obliczamy dokładne stężenia. Powinny się one mieścić w granicach 19.8% - 20.2% wag. Jeżeli wykraczają poza te granice, to należy dodać do nich uprzednio wyliczoną ilość alkoholu lub wody.

Roztwory rozcieńczone sporządzamy następująco: do kolbki 50 cm^3 wlewamy pipetą 20 cm^3 20% roztworu propanolu w wodzie i dodajemy pipetą 20 cm^3 wody destylowanej. Do następnego pomiaru bierzemy 20 cm^3 sporządzonego uprzednio roztworu i rozcieńczamy go 20 cm^3 wody destylowanej.

Butanol i pentanol

Roztworami wyjściowymi są nasycone w temperaturze pokojowej roztwory alkoholi w wodzie. Do rozdzielacza wprowadzamy około 4 cm^3 alkoholu i 40 cm^3 wody i dokładnie wytrząsamy. Pozostawiamy na kilka minut do odstania. Jeżeli wytworzyła się emulsja, to do jej rozdzielenia używamy wirówki. Do jednej kolbki zamkniętej korkiem wlewamy górną warstwę alkoholu, a do drugiej dolną warstwę wodną. Roztwory te używamy do pomiarów. Rozpuszczalność alkoholi maleje wraz ze wzrostem temperatury. Po podgrzaniu może się wytworzyć emulsja. Zanim przystąpimy do pomiaru trzeba odczekać, aż się rozdzieli.

Roztwory rozcieńczone przyrządzamy następująco: do kolbki 50 cm^3 wlewamy 20 cm^3 nasyconego w temperaturze pokojowej roztworu alkoholu w wodzie (warstwa wodna) i dodajemy pipetą 20 cm^3 wody destylowanej. Do następnego pomiaru bierzemy 20 cm^3 sporządzonego tak roztworu i rozcieńczamy go dodając 20 cm^3 wody destylowanej.

2. Pomiar napięcia powierzchniowego metodą stalagmometryczną

Do pomiaru używamy bardzo czystych stalagmometrów, wstawionych do stężonego roztworu KOH w etanolu. Nie wolno dotykać palcami stopki stalagmometru, by jej nie zatłuścić. Stalagmometr przemywamy wodą z wodociągu i wodą destylowaną. Przygotowujemy statyw, do którego umocujemy stalagmometr i podstawiamy pod niego cylinder lub inne wąskie szklane naczynie, do którego swobodnie możemy włożyć dolną część stalagmometru. Napełniamy stalagmometr powyżej górnej kreski wodą destylowaną. W przypadku paska, jako kreskę traktujemy górne krańce paska. Po napełnieniu zaciskamy ściskacz na rurce gumowej na stalagmometrze. Powoli rozluźniamy zacisk, tak by spadające krople tworzyły się w czasie 2 - 5 sekund. Liczymy ilość spadających kropel od momentu osiągnięcia przez badaną ciecz poziomu górnej kreski do dolnej kreski. Jednocześnie przy pomocy cylindra mierzymy objętość cieczy zawartej między kreskami.

W identyczny sposób wykonujemy pomiar dla roztworu. Do pomiaru używamy tego samego stalagmometru, uprzednio przemytego etanolem lub acetonem i dokładnie wysuszonego przy pomocy pompki wodnej.

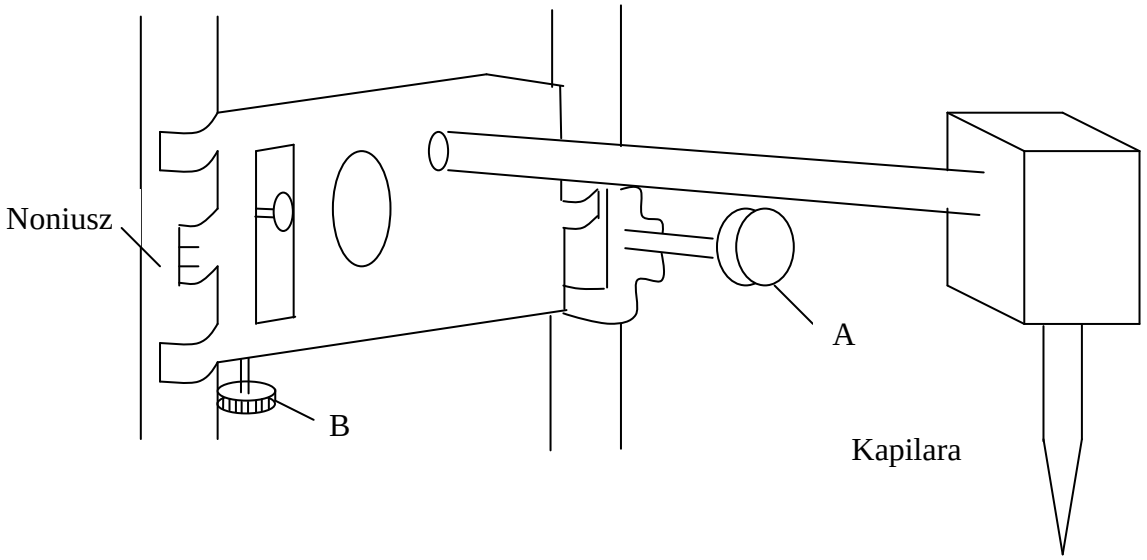
Dokładnie notujemy temperaturę wody i roztworu (otoczenia). Z Poradnika Fizykochemi-cznego odczytujemy napięcie powierzchniowe wody w danej temperaturze, w czasie ćwiczeń jeszcze wyliczamy objętość jednej kropli wody i badanego roztworu V (dzieląc objętość wody przez ilość kropel) i mierzymy suwmiarką promień stopki stalagmometru r. Wyliczamy stosunek V do r^3 i z wykresu odczytujemy poprawki F dla wody i dla badanego roztworu. Napięcie powierzchniowe σ badanego roztworu wyliczamy z równania:

$$\sigma = \sigma_{wody} \frac{n_{wody}}{n} \frac{\rho}{\rho_{wody}} \frac{F}{F_{wody}}$$

gdzie: n - ilość kropel; ρ - gęstość; F - poprawka; wielkości bez indeksów dotyczą badanego roztworu.

3. Pomiar napięcia powierzchniowego metodą pęcherzykową

Małą zlewkę, lub lepiej kolbkę, napełnioną badanym roztworem umieszczamy w termostacie nastawionym na żądaną temperaturę. Odczekujemy około 10 minut do ustalenia się temperatury. W przypadku roztworów nasyconych sprawdzamy, czy nie wytworzyła się emulsja. Gdyby tak się stało, to lepiej rozdzielić ją przed pomiarem przy pomocy wirówki. Po przesunięciu katetometru do termostatu i poluzowaniu śruby A (patrz rysunek) umieszczamy koniec kapilary tuż nad powierzchnią cieczy. Dokręcamy śrubę A i powoli kręcąc śrubą B doprowadzamy do zetknięcia się końca kapilary z powierzchnią cieczy. Odczytujemy wskazanie noniusza na katetometrze i ponownie kręcąc śrubą B zanurzamy kapilarę dokładnie 5 mm w cieczy, co odczytujemy na noniuszu.



Sprawdzamy, czy kran trójdrożny jest ustawiony w takim położeniu, by połączone ze sobą były kapilara, manometr i strzykawka. Powoli naciskamy strzykawkę do momentu pojawienia się pęcherzyków powietrza na końcu kapilary, bacząc przy tym by nie wyrzucić cieczy z manometru. Zwykle wypływa cała seria pęcherzyków, odczekujemy zatem do ich zaniknięcia, a następnie bardzo ostrożnie naciskamy na strzykawkę, by tworzyły się pojedyncze pęcherzyki. Notujemy maksymalne ciśnienie (różnicę poziomów cieczy w manometrze). Maksimum to powinno się pojawić w momencie oderwania się pęcherzyka powietrza. Pomiar powtarzamy kilkakrotnie dla tej samej próbki.
Najpierw wykonujemy pomiar dla wody destylowanej, a następnie dla badanych roztworów. Używamy dokładnie tej samej kapilary. W razie ułamania końcówki powtarzamy pomiar dla wody!
Napięcie powierzchniowe obliczamy ze wzoru:

$$\sigma = \sigma_{wody} \frac{\Delta p - \rho g h}{\Delta p_{wody} - \rho_{wody} g h_{wody}}$$

gdzie: Δp - różnica ciśnień zmierzona manometrem (w przypadku użycia wody jako cieczy manometrycznej jest ona równa $\rho_{wody} \times g \times \Delta h$, gdzie Δh jest różnicą poziomów cieczy w manometrze); g - przyspieszenie ziemskie; h - zanurzenie kapilary w badanej cieczy (równe 5 mm). Proszę zwrócić uwagę na jednostki!

4. Wyznaczenie gęstości cieczy metodą piknometryczną

Gęstość badanych roztworów odczytujemy z tabel podanych poniżej. W razie braku danych wyznaczamy ją przy pomocy piknometru. Do pomiarów w temperaturach wyższych od otoczenia używamy piknometru zaopatrzonego w termometr.
Na wadze analitycznej ważymy suchy kompletny piknometr. Po ściągnięciu końcówki piknometr napełniamy wodą destylowaną i ostrożnie nakładamy końcówkę, po czym bibułą usuwamy nadmiar

wody. Sprawdzamy temperaturę badanej cieczy. Ważymy na wadze analitycznej. Po wylaniu wody i wysuszeniu piknometru napełniamy go badaną cieczą i powtarzamy pomiar. Gęstość badanej ciezy obliczamy ze wzoru:

$$\rho_{ciczy} = \rho_{wody} \frac{m_{\text{piknometru z badan¹ ciecz¹}} - m_{\text{suchego piknometru}}}{m_{\text{piknometru z wod¹}} - m_{\text{suchego piknometru}}}$$

Opracowanie wyników

Sprawozdanie cząstkowe

- obliczyć napięcie powierzchniowe badanych cieczy
- porównać wyniki uzyskane metodą stalogmometryczną i pęcherzykową
- w przypadku badania roztworów nasyconych wyliczyć napięcie międzyfazowe (równe różnicy zmierzonych względem powietrza napięć powierzchniowych fazy organicznej i wodnej) (dla propanoli ten punkt pomijamy).
- w przypadku badania roztworów rozcieńczanych nanosimy otrzymane wyniki na wykres zależności napięcia powierzchniowego σ od ln c (c - stężenie molowe alkoholu). Do wykresu dodajemy wynik dla roztworu nasyconego (uzyskany przez kolegów). Przy pomocy wykresu obliczamy nadmiar powierzchniowy Γ dla roztworu nasyconego.

Sprawozdanie końcowe

- zestawiamy wszystkie wyniki cząstkowe
- porównujemy otrzymane wartości Γ dla obydwu alkoholi, wyliczamy powierzchnię zajmowaną przez jedną cząsteczkę i komentujemy wyniki biorąc pod uwagę różnice w budowie cząsteczek
- na wykres nanosimy zależność napięcia powierzchniowego oraz międzyfazowego dla roztworów nasyconych od temperatury

Zależności te zostały opisane w roku 1973 w dwóch artykułach:

Heat of reversible adsorption at the air-solution interface. I. Thermodynamical calculation of the heat of reversible adsorption of nonionic surfactants
R. Vochten, G. Pétré, R. Defay
Journal of Colloid and Interface Science 1973, **42**(2), 310-19

Heat of reversible adsorption at the air-solution interface. II. Experimental determination of the heat of reversible adsorption of some alcohols
R. Vochten, G. Pétré
Journal of Colloid and Interface Science 1973, **42**(2), 320-7

Ten rocznik czasopisma jest znajduje się w Krakowie w bibliotece Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN przy ul. Niezapominajek (Chełm). Pilniejszym studentom opiekującym się ćwiczeniem zaleca się przeczytanie powyższych artykułów i wyliczenie ciepła adsorpcji badanych alkoholi z danych uzyskanych przez siebie i kolegów.

Analiza współczesnej literatury wskazuje na duże zainteresowanie metodami wyznaczania dynamicznego napięcia powierzchniowego, czyli w momencie szybkiej zmiany powierzchni cieczy. Ma ono zasadnicze znaczenie w praktyce przemysłowej, gdzie zastosowanie tradycyjnie mierzonego napięcia powierzchniowego jest nieadekwatne. W prawie każdym nowym numerze Journal of Colloid and Interface

Science ukazują się artykuły na ten temat. Nowe roczniki tego czasopisma są dostępne w Bibliotece Głównej AGH. Pilniejszym studentom wykonującym sprawozdanie końcowe zaleca się przeglądnięcie kilku bieżących numerów i ujęcie znalezionych informacji we wstępie do sprawozdania.

Do określenia stężenia roztworów alkoholi trudno rozpuszczalnych w wodzie należy się posłużyć tablicowymi wartościami rozpuszczalności alkoholi (w tabelach poniżej zastosowano oryginalne nazwy):

Butanol-1 (Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie, Springer Verlag Berlin 1977, Gruppe IV, Bd. 1/b.)

t/^{o}C	warstwa organiczna % wag. alkoholu	gęstość	warstwa wodna % wag.alkoholu	gęstość
5	80.38	0.8598	9.55	0.9883
10	80.33	0.8567	8.91	0.9877
15	80.14	0.8533	8.21	0.9881
20	79.93	0.8484	7.81	0.9873
25	79.73	0.8450	7.35	0.9865
30	79.38	0.8424	7.08	0.9851
35	78.94	0.8397	6.83	0.9835
40	78.59	0.8345	6.60	0.9841
50	77.58	0.8307	6.46	0.9799
60	76.38	0.8253	6.52	0.9766
70	74.79	0.8200	6.73	0.9721
80	73.53	0.8159	6.89	0.9675

Butanol-2 (International Critical Tables, McGraw-Hill Book Co., New York, London, 1928, Vol.III)

t/^{o}C	0	10	20	30	40	50
warstwa wodna % wag.alk.	25.0	23.4	20.1	17.2	15.0	14.0
warstwa organiczna % wag.alk.	61.8	61.7	63.7	65.0	65.5	65.7

n-Butylokarbinol (Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie, Springer Verlag Berlin 1977, Gruppe IV, Bd. 1/b.)

t/^{o}C	warstwa organiczna % wag. alkoholu	gęstość	warstwa wodna % wag.alkoholu	gęstość
20	92.52	0.8317	2.36	0.9939
25	92.54	0.8287	2.19	0.9930
30	92.35	0.8253	2.03	0.9919

Metylopropylokarbinol (Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie, Springer Verlag Berlin 1977, Gruppe IV, Bd. 1/b)

t/^{o}C	warstwa organiczna % wag. alkoholu	gęstość	warstwa wodna % wag.alkoholu	gęstość
20	88.30	0.8317	4.86	0.9914
25	88.21	0.8280	4.46	0.9909
30	88.10	0.8243	4.13	0.9898

Metyloizopropylokarbinol (Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie, Springer Verlag Berlin 1977, Gruppe IV, Bd. 1/b.)

t/^{o}C	warstwa organiczna % wag. alkoholu	gęstość	warstwa wodna % wag.alkoholu	gęstość
20	88.12	0.8390	6.07	0.9909
25	88.07	0.8352	5.55	0.9902
30	87.95	0.8348	5.10	0.9879

Dietylokarbinol (Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie, Springer Verlag Berlin 1977, Gruppe IV, Bd. 1/b.)

t/^{o}C	warstwa organiczna % wag. alkoholu	gęstość	warstwa wodna % wag.alkoholu	gęstość
20	91.81	0.8368	5.61	0.9920
25	91.68	0.8330	5.15	0.9914
30	91.42	0.8294	4.75	0.9903

Dimetyloetylokarbinol (Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie, Springer Verlag Berlin 1977, Gruppe IV, Bd. 1/b.)

t/^{o}C	warstwa organiczna % wag. alkoholu	gęstość	warstwa wodna % wag.alkoholu	gęstość
20	75.74	0.8662	12.15	0.9837
25	76.53	0.8552	11.00	0.9829
30	77.31	0.8498	10.10	0.9828

izo-Butylokarbinol (Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie, Springer Verlag Berlin 1977, Gruppe IV, Bd. 1/b.)

t/^{o}C	warstwa organiczna % wag. alkoholu	gęstość	warstwa wodna % wag.alkoholu	gęstość
20	90.53	0.8286	2.85	0.9941
25	90.39	0.8257	2.67	0.9932
30	90.24	0.8188	2.53	0.9921

2-Butylokarbinol (Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie, Springer Verlag Berlin 1977, Gruppe IV, Bd. 1/b.)

t/^{o}C	warstwa organiczna % wag. alkoholu	gęstość	warstwa wodna % wag.alkoholu	gęstość
20	91.05	0.8311	3.18	0.9943
25	90.81	0.8288	2.97	0.9930
30	90.74	0.8239	2.83	0.9928

t-Butylocarbinol (Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie, Springer Verlag Berlin 1977, Gruppe IV, Bd. 1/b.)

t/^{o}C	warstwa organiczna % wag. alkoholu	gęstość	warstwa wodna % wag.alkoholu	gęstość
20	91.77	0.8243	3.74	0.9936
25	91.64	0.8216	3.50	0.9930
30	91.46	0.8178	3.28	0.9925