

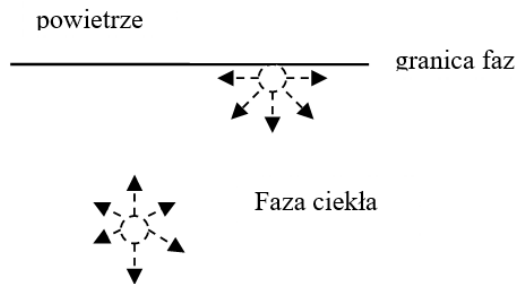
## Napięcie powierzchniowe

Napięcie powierzchniowe jest wynikiem asymetrycznego działania sił międzycząsteczkowych na powierzchni cieczy. Cząsteczka wewnątrz fazy ciekłej jest w polu:

$$V = \frac{B}{r^n} - \frac{A}{r^6}$$

potencjalnym o symetrii kulistej, opisanym potencjałem Lennarda-Jonesa, w którym pierwszy wyraz sumy przedstawia energię odpychania, wnoszącą istotny wkład do energii oddziaływań przy małych odległościach (zblizonych do rozmiarów cząsteczek). Najczęściej przyjmuje się, że energia odpychania jest odwrotnie proporcjonalna do  $r^{-12}$ . Drugi wyraz sumy określa energię przyciągania, proporcjonalną do  $r^{-6}$ .

Na cząsteczki w głębi fazy działają siły przyciągania we wszystkich kierunkach. Odmienna sytuacja występuje na granicy rozdziału między fazami, na przykład ciekłą i gazową. Przyciąganie ze strony fazy gazowej jest znacznie słabsze niż od strony cieczy. Wypadkowa tych sił skierowana jest prostopadle w kierunku fazy skondensowanej.



Rysunek 1. Oddziaływanie międzycząsteczkowe w głębi fazy ciekłej i na granicy faz

Wynikiem asymetrycznego działania sił na powierzchni jest powstanie tak zwanego napięcia powierzchniowego, oznaczanego symbolem  $\sigma$ .

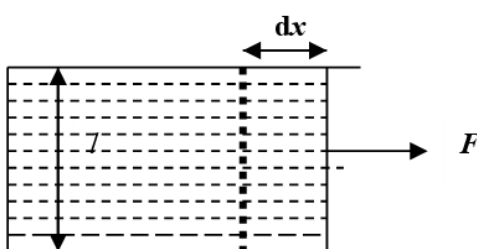
Aby wyjaśnić pojęcie napięcia powierzchniowego rozważmy film cieczy utworzony na ramce, której jeden bok o długości  $l$  jest ruchomy (Rys. 2). Jego przesuwanie może spowodować

zmniejszanie lub zwiększanie powierzchni filmu w zależności od siły  $F$ . Napięcie powierzchniowe wyrażamy wzorem

$$\sigma = \frac{F}{2l}$$

Wartość siły dzielimy przez  $2l$ , ponieważ ciecz rozpięta na ramce ma dwie powierzchnie. Praca elementarna wykonana podczas przesunięcia ruchomego boku o wartość  $dx$  (prowadząca do zwiększenia powierzchni o wartość  $ds = l \cdot dx$ ) nosi nazwę elementarnej pracy powierzchniowej.

$$W_{el} = \sigma \cdot ds$$



Rysunek 2. Obliczanie pracy powierzchniowej.

Tak więc napięcie powierzchniowe określa się jako siłę styczną do powierzchni przypadającą na jednostkę długości lub pracę potrzebną do zwiększenia powierzchni o jednostkę. Jednostką napięcia powierzchniowego w układzie SI jest N/m lub J/m<sup>2</sup> (w dawniej stosowanym układzie CGS dyna/cm lub erg/cm<sup>2</sup>). Wartości napięcia powierzchniowego różnych cieczy zebrano w Tabeli 1.

Tabela 1. Napięcie powierzchniowe cieczy w temperaturze 293 K

Ciecz	$\sigma$ , mN/m
Heksan	18,42
Metanol	22,6
Etanol	22,8
Tetrachlorek węgla	27,0
Woda	72,0
Rtęć	472,0

Termodynamiczny opis powierzchni prowadzi do wniosku, że w warunkach izotermiczno-izochorycznych ( $T = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$ ) różniczka zupełna energii swobodnej ( $dF$ ) jest równa pracy powierzchniowej:

$$dF = W_{el,pow} = \sigma ds$$

Powiększenie swobodnej powierzchni fazy skondensowanej (przeniesienie na nią pewnej liczby cząsteczek) wymaga wykonania pracy, a zatem granica faz wykazuje pewien nadmiar energii w stosunku do takiej samej masy układu z wnętrza fazy. Nadmiar ten nie zależy od masy rozpatrywanej części układu, lecz jedynie od wielkości powierzchni,  $s$ .

Fazą powierzchniową nazywamy przylegającą do granicy faz część fazy ciekłej, której cząsteczki znajdują się w polu sił wyraźnie różnym od pola działającego na cząsteczki wewnątrz fazy. Grubość tej warstwy wynosi od kilkunastu do kilkudziesięciu Å (1 angstrom =  $10^{-10}$  m =  $10^{-8}$  cm). Konsekwencją napięcia powierzchniowego jest to, że ciecz dąży do osiągnięcia minimum powierzchni; krople cieczy dążą zatem do przyjęcia kształtu kulistego, ponieważ kula jest bryłą o najmniejszym stosunku powierzchni do objętości. Obserwowane zaburzenia kulistego kształtu mogą być wywołane przez dodatkowe inne siły, na przykład przez siłę grawitacji.

Na skutek istnienia międzycząsteczkowych sił wciągających cząsteczki z powierzchni do wnętrza fazy powstaje różnica ciśnień po obu stronach zakrzywionej powierzchni cieczy. Rozważmy układ modelowy, którym jest kulista kropla cieczy o promieniu  $r$  w równowadze z parą nasyconą tej cieczy. Oznaczmy jako  $V_1$  objętość kropli, jako  $V_2$  - objętość fazy otaczającej. Jeśli zwiększamy kwazistatycznie promień kropli o wartość  $dr$  w temperaturze  $T = \text{const}$ , zwiększeniu objętości kropli o wartość  $dV_1$  towarzyszy zmniejszenie objętości fazy otaczającej,  $dV_2$  (czyli  $dV_1 = -dV_2$ ). W procesie kwazistatycznym zmiana energii swobodnej całego układu, złożonego z kropli i fazy ją otaczającej, przy zachowaniu stałej temperatury i całkowitej objętości jest równa zero. Możemy więc zapisać równanie:

$$dF = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2 + \sigma ds = 0$$

gdzie:  $p_1$  - ciśnienie panujące w fazie (1),  $p_2$  - ciśnienie panujące w fazie (2).

Ponieważ objętość i powierzchnia kulistej kropli wynoszą odpowiednio  $V = \frac{4}{3}\pi r^3$  oraz  $s = 4\pi r^2$ , możemy obliczyć, że

$$dV_1 = 4\pi r^2 dr, \quad dV_2 = -4\pi r^2 dr \quad ds = 8\pi r dr$$

Podstawiając powyższy wzór do wcześniejszego równania otrzymamy:

$$8\pi r \sigma dr = (p_1 - p_2) 4\pi r^2 dr$$

a stąd otrzymane poniżej równanie, słuszne dla kropli kulistej:

$$p_1 - p_2 = \frac{2\sigma}{r}$$

Dla elipsoidy obrotowej uwzględniamy jej dwa promienie,  $r_1$  i  $r_2$ :

$$p_1 - p_2 = \sigma \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

Różnica ciśnień ( $p_1 - p_2$ ) nosi nazwę ciśnienia pęcherzykowego - jest to różnica ciśnień panujących po obu stronach zakrzywionych powierzchni cieczy (albo inaczej - jest to nadciśnienie wewnątrz kropli względem otoczenia). Z wzoru  $p_1 - p_2 = \frac{2\sigma}{r}$  wynika, że ciśnienie pęcherzykowe rośnie, gdy promień kropli maleje.

Z bardzo wielu metod pomiaru napięcia powierzchniowego najczęściej stosowane są cztery:

- metoda kapilarnego wzniesienia,
- metoda stalagmometryczna,
- metoda odrywania pierścienia (tensjometryczna),
- metoda pomiaru maksymalnego ciśnienia w pęcherzyku powietrza.

W **metodzie stalagmometrycznej** posługujemy się przyrządem umożliwiającym wypływ cieczy z małego zbiornika o określonej objętości ( $V$ ) przez kapilarę do otaczającej stalagmometr fazy, którą może być powietrze (lub inna ciecz, względem której chcemy zmierzyć napięcie międzyfazowe). Metoda polega na wyznaczeniu liczby kropli odrywających się od specjalnie ukształtowanego końca rurki kapilarnej, tzw. „stopki” stalagmometru o promieniu  $r$ . W dużym

uproszczeniu można przyjąć, że na kroplę działają dwie siły: siła grawitacji  $mg$  oraz siła napięcia powierzchniowego  $2\pi r\sigma$ . Zakładając równość siły napięcia powierzchniowego i siły ciężkości działającej na maksymalnie dużą, lecz jeszcze utrzymującą się w stalagmometrze kroplę o objętości  $v$  możemy napisać:

$$2\pi r\sigma = mg = vdg = \frac{V}{n}dg$$

gdzie  $n$  - liczba kropli,  $v$  - objętość kropli,  $d$  - gęstość cieczy,  $g$  – przyspieszenie ziemskie, czyli:

$$\sigma = \frac{Vdg}{2\pi nr}$$

Wzór ten nie jest jednak dokładny i aby otrzymać wiarygodne wyniki należy wprowadzić poprawkę, której wielkość zależy od objętości wypływającej cieczy i promienia kapilary. Trudność tę omija się przeprowadzając pomiar porównawczy: wyznaczamy ilość kropli  $n_{wz}$  wypływających z objętości dla cieczy wzorcowej o znanym napięciu powierzchniowym  $\sigma_{wz}$  i gęstości  $d_{wz}$ , a następnie wyznaczamy ilość kropli  $n_x$  i gęstość  $d_x$  cieczy badanej. Napięcie powierzchniowe badanej cieczy obliczamy na podstawie wzoru:

$$\sigma_x = \sigma_{wz} \cdot \frac{n_{wz}d_x}{n_x d_{wz}}$$

**Metoda odrywania pierścienia** polega na dynamometrycznym pomiarze siły potrzebnej do oderwania pierścienia, sporządzonego z cienkiego drutu platynowego, od powierzchni cieczy badanej. Siła ta jest w przybliżeniu równa sumie ciężaru pierścienia i siły powierzchniowej działającej na obwodzie pierścienia:

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

gdzie:  $G_p$  jest ciężarem pierścienia,  $R$  - jego promieniem.

Siły działające na pierścień nie są dokładnie równe sile napięcia powierzchniowego i dlatego wprowadza się współczynnik korekcyjny  $f$ , który jest funkcją promienia pierścienia, promienia

przekroju drutu i objętości cieczy podniesionej nad powierzchnię zanim nastąpi oderwanie pierścienia. Wzór uwzględniający współczynnik korekcyjny,  $f$ , ma postać:

$$\sigma = \frac{F - G_p}{4\pi R} \cdot f$$

**Metoda Wilhelmy'ego** polega na pomiarze siły, jakiej należy użyć, aby oderwać od powierzchni cieką płytkę o podstawie  $a \cdot b$ , przy czym  $a \ll b$ . Siła ta jest w przybliżeniu równa sumie ciężaru płytki ( $G_p$ ) i siły powierzchniowej działającej na obwodzie ( $2a+2b \approx 2b$ ):

$$F = G_p + 2 \cdot 2b\sigma$$

Napięcie powierzchniowe maleje wraz ze wzrostem temperatury i staje się równe zero w pobliżu temperatury krytycznej, w której jak wiadomo zanika powierzchnia graniczna ciecz/gaz. Zależność tę opisuje empiryczne równanie Eötvösá:

$$\sigma \left( \frac{M}{d} \right)^{2/3} = k(T_k - T)$$

gdzie:  $\frac{M}{d}$  - objętość molowa cieczy,  $T_k$  - temperatura krytyczna,  $k$  - współczynnik proporcjonalności, który dla wielu cieczy ma wartość zbliżoną do 2,1, jeśli objętość wyrażona jest w  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , a napięcie powierzchniowe w  $\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Z doświadczenia wynika, że zanik menisku cieczy w kapilarze występuje przed osiągnięciem  $T_k$  i lepszy opis wyników doświadczalnych uzyskuje się na podstawie wzoru

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

Wartości napięcia powierzchniowego wody w różnych temperaturach podano w Tabeli 2.

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{mN/m}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{mN/m}$
15	73,49	21	72,59
16	73,34	22	72,44
17	73,19	23	72,28
18	73,05	24	72,13
19	72,90	25	71,97
<b>20</b>	<b>72,75</b>	26	71,82

## Napięcie powierzchniowe roztworów

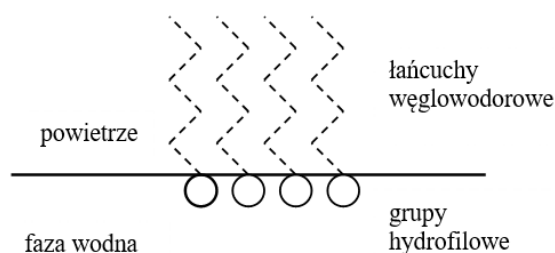
Napięcie powierzchniowe czystych cieczy zależy od temperatury i rodzaju cieczy, a napięcie powierzchniowe roztworów zależy ponadto od rodzaju substancji rozpuszczonej i jej stężenia w roztworze. Z doświadczenia wiadomo, że obecność pewnych substancji w roztworze zmienia napięcie powierzchniowe roztworu w porównaniu do napięcia powierzchniowego czystego rozpuszczalnika. Miarą gromadzenia się substancji  $j$  na granicy dwóch faz  $\alpha$  i  $\beta$ , które rozdzielone są powierzchnią graniczną o polu równym  $s$  jest tak zwany nadmiar powierzchniowy substancji (nadwyżka powierzchniowa):

$$\Gamma_j = \frac{n_j - (n_j^\alpha + n_j^\beta)}{s}$$

gdzie:  $n_j$  jest całkowitą ilością substancji w obu fazach,  $(n_j^\alpha + n_j^\beta)$  - jest ilością składnika jaka byłaby zawarta w obu fazach, gdyby ich skład pozostawał jednakowy do samej powierzchni granicznej. Nadwyżka powierzchniowa może być dodatnia (gromadzenie substancji  $j$  na granicy faz) lub ujemna (niedobór substancji  $j$  na granicy faz).

Substancje obniżające napięcie powierzchniowe rozpuszczalnika noszą nazwę substancji powierzchniowo czynnych (surfaktantów). Jeżeli rozpuszczalnikiem jest woda, zachowanie takie wykazują substancje organiczne, takie jak alkohole, kwasy tłuszczowe i ich sole, o asymetrycznej budowie cząsteczek, które oprócz łańcucha węglowodorowego stanowiącego grupę hydrofobową zawierają polarne lub jonowe grupy hydrofilowe. Surfaktanty gromadzą się na granicy faz i modyfikują jej napięcie powierzchniowe. Cząsteczki tych substancji rozpuszczone w wodzie ulegają adsorpcji na powierzchni roztworu

z zachowaniem ściśle określonej orientacji. Ich grupy hydrofobowe zwracają się w kierunku powietrza jako fazy o mniejszej niż woda przenikalności elektrycznej, natomiast grupy hydrofilowe pozostają zanurzone w wodzie. W wyniku tego na powierzchni roztworu powstaje warstwa adsorpcyjna mniej lub bardziej upakowana w zależności od wielkości adsorpcji, a napięcie powierzchniowe roztworu ulega obniżeniu.



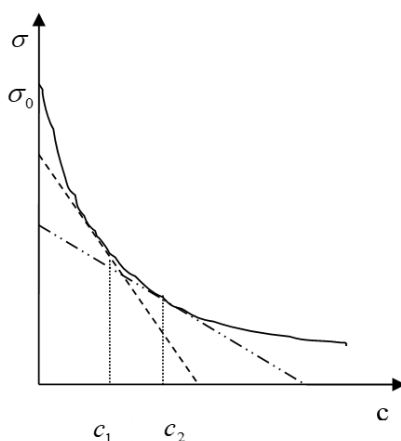
Rysunek 3. Orientacja cząsteczek związków powierzchniowo aktywnych na granicy faz roztwór wodny - powietrze.

Jeśli założymy, że na granicy faz gromadzi się wyłącznie jeden surfaktant, to związek pomiędzy wielkością obniżenia napięcia powierzchniowego a nadwyżką powierzchniową (wielkością adsorpcji surfaktanta na powierzchni) podaje równanie adsorpcji Gibbsa, które dla roztworów rozcieńczonych przyjmuje postać:

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

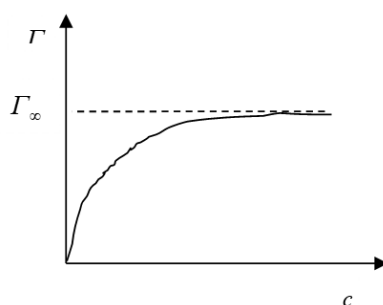
gdzie:  $\sigma$  - napięcie powierzchniowe roztworu,  $c$  - stężenie roztworu.

Z równania adsorpcji Gibbsa wynika, że jeśli surfaktant gromadzi się na granicy faz, to ze wzrostem stężenia surfaktanta napięcie powierzchniowe maleje (od wartości charakterystycznej dla czystego rozpuszczalnika). Typową zależność napięcia powierzchniowego od stężenia surfaktanta przedstawiono na rysunku 3 linią ciągłą.



Rysunek 4. Zależność napięcia powierzchniowego roztworu od stężenia surfaktanta.

Zastosowanie równania adsorpcji Gibbsa do obliczania wartości  $\Gamma$  wymaga znajomości pochodnej  $\frac{d\sigma}{dc}$ . Pochodną tę można obliczać rachunkowo, znając analityczną postać funkcji  $\sigma = f(c)$  albo też wyznaczyć graficznie na podstawie wykresu tej zależności. Na Rys. 4 pokazane są dwie styczne do wykresu, wyznaczone dla przykładowo wybranych stężeń  $c_1$  (linia - - -) oraz  $c_2$  (linia .. - .. - ..). Współczynniki kierunkowe tych prostych odpowiadają wartościom pochodnych dla danych stężeń. Dla dowolnie wybranego stężenia surfaktanta możemy więc obliczyć wartość nadwyżki powierzchniowej mnożąc wartość współczynnika kierunkowego stycznej przez  $\left(-\frac{c}{RT}\right)$ . Rysunek 5 przedstawia zależność nadmiaru powierzchniowego od stężenia surfaktanta.



Rysunek 5. Zależność nadwyżki powierzchniowej od stężenia surfaktanta w roztworze.

Nadmiar stężenia ma wymiar  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ . Odwrotność tej wielkości ma sens fizyczny powierzchni przypadającej na 1 mol substancji w fazie powierzchniowej. Powierzchnię zajmowaną przez 1 mol substancji,  $\Gamma_\infty$ , wyznacza się jako graniczną wartość, o której dąży  $\Gamma$ , gdy stężenie  $c \gg 1$ . Graficzny sposób wyznaczania  $\Gamma_\infty$  przedstawiono na Rysunku 5.

Napięcie powierzchniowe wodnych roztworów niejonowych substancji powierzchniowo czynnych opisuje empiryczne równanie Szyszkowskiego,

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

przedstawiane również w postaci

$$\sigma_0 - \sigma = b(\ln(1 + ac))$$

gdzie:  $\sigma_0$  jest napięciem powierzchniowym czystego rozpuszczalnika,  $B$ ,  $b$  - są stałymi charakterystycznymi dla danego szeregu homologicznego,  $A$ ,  $a$  - stałymi zmieniającymi się w obrębie szeregu homologicznego w taki sposób, że stosunek wartości  $A$  oraz  $a$  dla dwóch

kolejnych członów szeregu, zawierających  $n$  oraz  $n+1$  atomów węgla, jest wielkością stałą:  
 $A_n/A_{n+1} \approx 3,1$  oraz  $a_n/a_{n+1} \approx 3,2$ .

Różniczkując równanie Szyszkowskiego otrzymamy

$$-\frac{d\sigma}{dc} = \frac{ab}{1+ac}$$

Podstawiając równanie powyższe do równania izotermy adsorpcji Gibbsa otrzymujemy

$$\Gamma = \frac{c}{RT} \cdot \frac{ab}{1+ac}$$

Wynika stąd, że dla małych stężeń ( $ac \ll 1$ ) nadwyżka powierzchniowa rośnie liniowo ze stężeniem. Gdy natomiast stężenia surfaktanta są wysokie ( $ac \gg 1$ ), nadmiar powierzchniowy zbliża się do wartości stałej (granicznej),  $\Gamma \rightarrow \Gamma_\infty$ , a graniczną wartość nadwyżki powierzchniowej można wyrazić jako:

$$\Gamma_\infty = \frac{b}{RT}$$

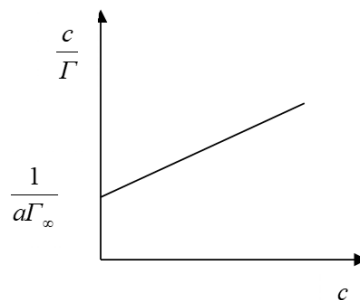
Na podstawie otrzymanych równań możemy ostatecznie napisać, że:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \cdot \frac{ac}{1+ac}$$

lub

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{a\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty} \cdot c$$

Ostatnie równanie przewiduje liniową zależność  $c/\Gamma$  od stężenia surfaktanta.



Rysunek 6. Wykres zależności  $c/\Gamma$  od stężenia substancji powierzchniowo czynnej

Na podstawie wykresu przedstawionego na Rys. 6 można wyznaczyć  $\Gamma_\infty$  jako odwrotność współczynnika kierunkowego prostej, a znając wartość odpowiadającą punktowi przecięcia prostej z osią rzędnych ( $c/\Gamma$ ) i  $\Gamma_\infty$ , obliczamy wartość parametru  $a$ .

Stałość stosunku  $A_n/A_{n+1}$  jest konsekwencją tzw. reguły Traubego. Reguła ta, znaleziona na drodze empirycznej, mówi, że każda nowa grupa  $\text{CH}_2$  wprowadzona do łańcucha węglowodorowego zwiększa około 3,2 razy zdolność substancji do obniżania napięcia powierzchniowego.