

# Ćwiczenie

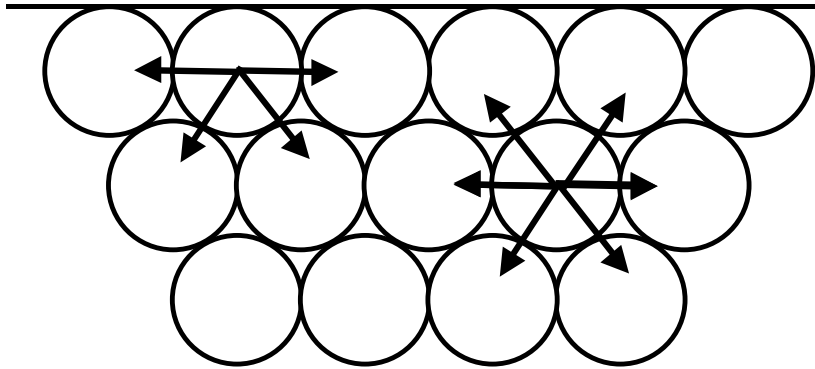
## 3

**Wypienianie środka powierzchniowo  
aktywnego (śledzenie procesu poprzez  
pomiar zmian napięcia  
powierzchniowego dodecylosiarczanu  
sodu)**

# **Wypienianie środka powierzchniowo aktywnego (śledzenie procesu poprzez pomiar zmian napięcia powierzchniowego dodecyłowego siarczanu sodu).**

## **1. NAPIĘCIE POWIERZCHNIOWE**

Pomiędzy cząsteczkami każdej substancji znajdującej się w jednym ze stanów skupienia działają siły ogólnie zwane siłami van der Waalsa (siły kohezji czyli spójności). Siły te ujawniają się dopiero wówczas gdy, cząsteczki znajdują się w odległości rzędu kilku nanometrów. Oddziaływania międzycząsteczkowe we wnętrzu fazy równoważą się, podczas gdy w pobliżu granicy faz kompensacja taka nie zachodzi. W fazach skondensowanych, gdzie dominuje przyciąganie międzycząsteczkowe, cząsteczki znajdujące się na granicy faz są niejako „wciągane” do wnętrza fazy.



rys.1. Obszar powierzchniowy na granicy faz ciecz – gaz.

W wyniku oddziaływań międzycząsteczkowych „wciągających” cząsteczki z powierzchni do wnętrza fazy ciekłej, ciecz stara się przyjąć kształt o odpowiednio najmniejszej powierzchni jaka jest możliwa dla danej objętości w określonych warunkach zewnętrznych. Siła to powodująca działa stycznie do powierzchni cieczy wzdłuż jej obwodu i nosi nazwę napięcia powierzchniowego (międzyfazowego). Inaczej napięcie powierzchniowe można zdefiniować jako pracę potrzebną do zmiany powierzchni cieczy o  $1\text{cm}^2$ .

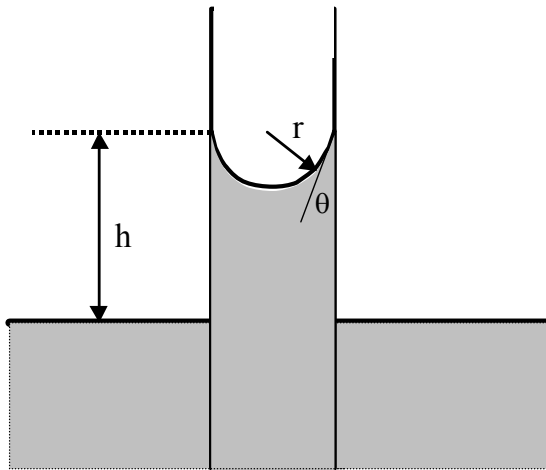
## **2. METODY POMIARU NAPIĘCIA POWIERZCHNIOWEGO**

- a) metoda kapilarnego wzniesienia**
- b) metoda kropłowa (stalagmometryczna)**
- c) metoda odrywania pierścienia**
- d) metoda maksymalnego ciśnienia baniek**

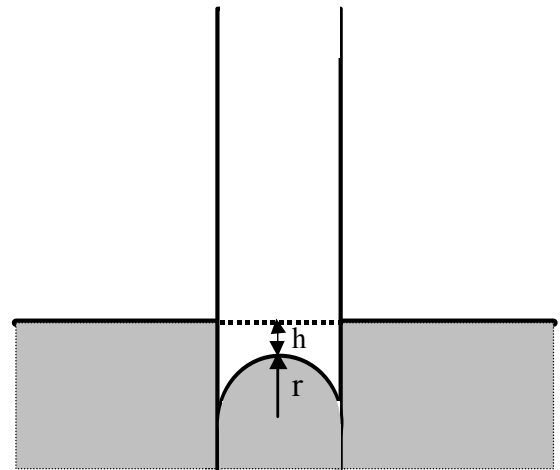
## METODA KAPILARNEGO WZNIESIENIA

Jeżeli rurkę kapilarną częściowo zanurzymy do naczynia z cieczą zwilżającą, to ciecz dzięki siłom napięcia powierzchniowego będzie wznosić się do pewnej wysokości ponad poziom cieczy w naczyniu (rys. 2).

W przypadku cieczy niezwilżających ścianek kapilary siły napięcia powierzchniowego powodują obniżenie poziomu cieczy w kapilarze w stosunku do poziomu cieczy w naczyniu (rys. 3).



rys.2. Ciecz zwilżająca w rurce kapilarnej.



rys.3. Ciecz niezwilżająca w rurce kapilarnej.

Siła napięcia powierzchniowego  $f_1$  (dla kapilary o przekroju koła siła ta działa wzdłuż obwodu koła) będzie wyrażać się wzorem:

$$f_1 = 2\pi r \gamma \cos \theta$$

$\theta$  - kąt zwilżania

W stanie równowagi siła ta jest równa ciężarowi słupa cieczy w kapilarze:

$$f_2 = \pi r^2 h \rho g$$

$r$  – promień kapilary

$\rho$  - gęstość cieczy

$g$  – przyspieszenie ziemskie

$$2\pi r \gamma \cos \theta = \pi r^2 h \rho g$$

$$\gamma = \frac{r h \rho g}{4 \cos \theta}$$

Ponieważ bardzo często dla cieczy zwilżających ścianki kapilary, kąt zwilżania praktycznie równy jest zeru, czyli  $\cos \theta = 1$ , więc:

$$\gamma = \frac{1}{2} r h \rho g$$

## METODA KROPOWA (STALAGMOMETRYCZNA)

Metoda ta opiera się na wyznaczeniu wielkości kropli (jej masy lub objętości) wypływającej z rurki kapilarnej z oszlifowanym płasko końcem. Ciężar odrywającej się kropli można przyjąć z wystarczającym przybliżeniem za proporcjonalny do napięcia powierzchniowego.

Zależność tę podaje tzw. prawo Tate'a:

$$w = 2\pi r\gamma$$

W praktyce otrzymuje się ciężar  $w'$  mniejszy od ciężaru  $w$ , a mianowicie:

$$w' = 2\pi r\gamma f$$

$f$  – funkcja promienia kapilary, objętości odrywającej się kropli i konstrukcji przyrządu  
Ponieważ  $w' = mg$ , więc:

$$\gamma = \frac{mg}{2\pi r f}$$

$m$  – masa kropli

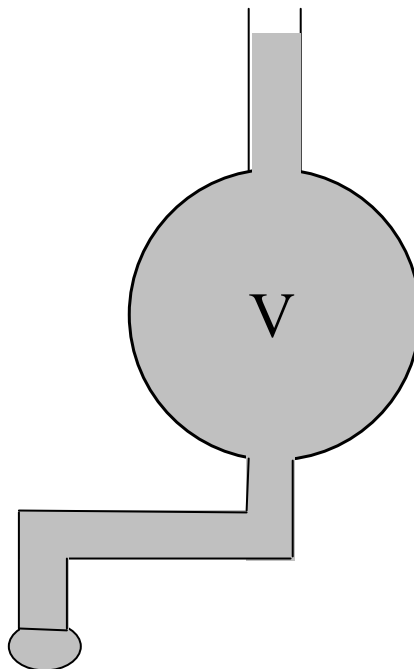
Zatem:

$$\gamma = \frac{V\rho g}{k}$$

$V$  – objętość kropli

$\rho$  - gęstość cieczy

$k=2\pi r f$  – stała stalagmometru



rys.4. Stalagmometr.

Jeśli ze stalagmometru wyciekło  $V$  ml cieczy, co daje  $n$  kropeł, to masa kropli  $m = Vg/n$  czyli:

$$\gamma = \frac{V\rho g}{nk}$$

Zwykle pomiary napięcia powierzchniowego prowadzi się jako pomiary względne przyjmując jako ciecz odniesienia wodę, której napięcie powierzchniowe zostało dokładnie zmierzone w dużym zakresie temperatur.

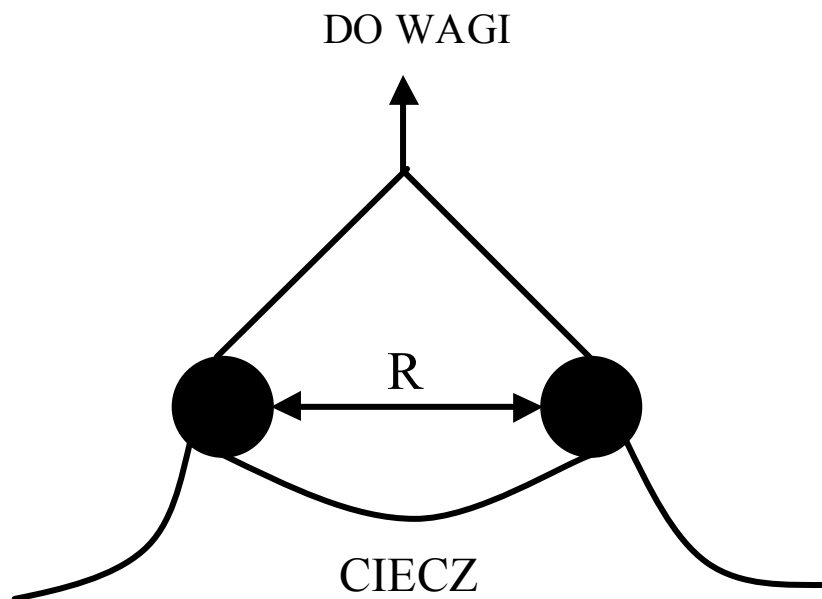
### **METODA ODRYWANIA PIERŚCIENIA**

Metoda ta polega na tym, że zawieszony na odpowiednio czulej i wyskalowanej wadze pierścień platynowy zanurzamy w cieczy, a następnie podnosimy do góry. Dzięki napięciu powierzchniowemu ciecz wznosi się początkowo wraz z podnoszonym pierścieniem. Siła  $f$ , którą należy przyłożyć aby oderwać pierścień od powierzchni cieczy wynosi:

$$f = 2l\gamma$$

$l$  – obwód pierścienia

Fabrycznie budowane aparaty to tensjometry.



rys.5. Odrywanie pierścienia od powierzchni cieczy;  $R$  – średnica pierścienia.

### **METODA MAKSYMALNEGO CIŚNIENIA BANIEK**

Metoda ta opiera się na proporcjonalnej zależności między wielkością napięcia powierzchniowego i wielkością najmniejszego ciśnienia koniecznego do wyciśnięcia pęcherzyka powietrza z kapilary zanurzonej w badanej cieczy.

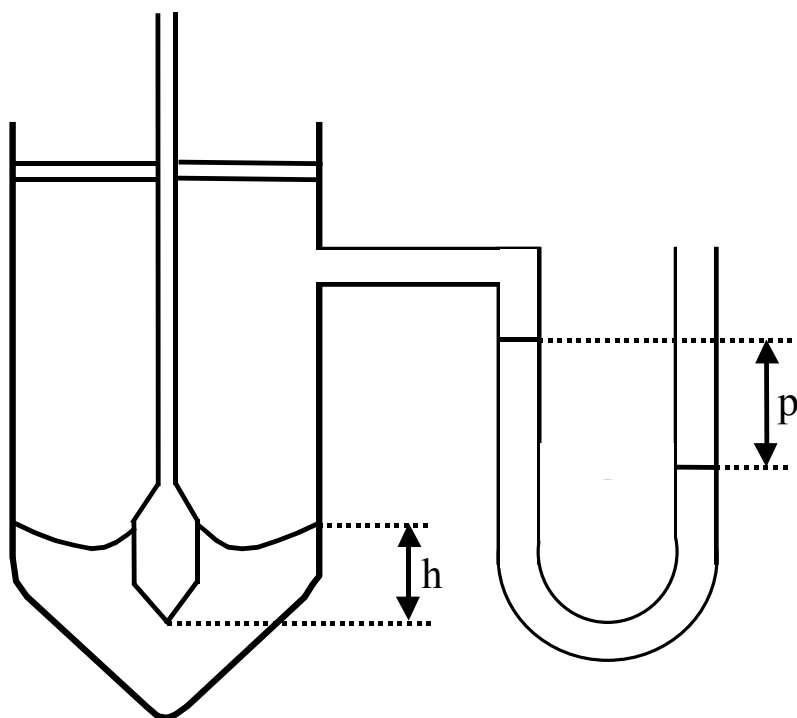
Zgodnie z równaniem Cantora:

$$\gamma = \frac{1}{2}rp$$

$r$  – promień kapilary

$p$  – minimalne ciśnienie ( $\text{mN/m}^2$ )

Przy pomiarach  $p$  należy uwzględnić głębokość zanurzenia kapilary  $h$  i wynikające stąd ciśnienie hydrostatyczne.



Rys.6. Zestaw pomiarowy do metody maksymalnego ciśnienia baniek.

### 3. CZYNNIKI WPLYWAJĄCE NA NAPIĘCIE POWIERZCHNIOWE

#### TEMPERATURA

W miarę wzrostu temperatury napięcie powierzchniowe maleje niemal prostoliniowo. Równanie podające tę zależność podał Eötvös:

$$\gamma V_m^{2/3} = k(T_c - T)$$

$V_m$  – objętość molowa ciecży

$T_c$  – temperatura krytyczna (przy której zanika menisk ciecży)

$k$  – stała ( $2.1 \text{ mJ/K}$ )

#### GĘSTOŚĆ CIECZY

Pomiędzy napięciem powierzchniowym ciecży a jej gęstością istnieje empiryczna zależność:

$$\gamma = c(\rho_c - \rho_p)^4$$

$\rho_c$  – gęstość ciecży

$\rho_p$  – gęstość pary

$c$  – stała

Opierając się na tej zależności Sugden zdefiniował wielkość zwaną parachorą ( $p$ ):

$$p = \frac{M\gamma^{1/4}}{\rho_c - \rho_p}$$

Ponieważ  $\rho_p \ll \rho_c$  to:

$$p = \gamma^{1/4} \frac{M}{\rho_c} = \gamma^{1/4} V_m$$

$V_m$  – objętość molowa cieczy

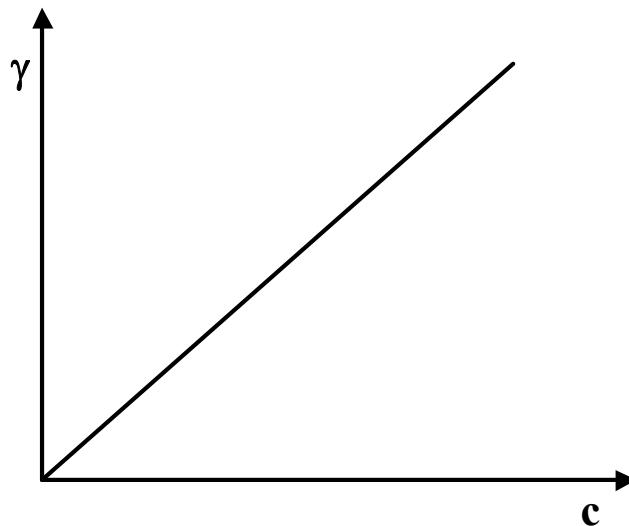
Parachorę można traktować jako objętość molową cieczy poprawioną o efekty działania sił powierzchniowych.

### **RODZAJ ROZPUSZCZALNIKA, RODZAJ SUBSTANCJI ROZPUSZCZONEJ I JEJ STEŻENIE**

Istnieją substancje, które już w niewielkich stężeniach powodują obniżenie napięcia powierzchniowego roztworu. Są to tzw. substancje kapilarnie lub powierzchniowo czynne. Względem wody, która ma duże napięcie powierzchniowe, liczne ciała są powierzchniowo czynne, gdyż ich napięcie powierzchniowe jest mniejsze od wody, np.: alkohole, kwasy tłuszczowe, estry, etery itp.

Jeżeli rozpuszczalnikiem jest ciecz o małym napięciu powierzchniowym, mogą je w tym przypadku podwyższać, to znaczy będą powierzchniowo nieczynne. Powierzchniowa aktywność danej substancji jest więc funkcją nie tylko jej właściwości, ale także rodzaju rozpuszczalnika.

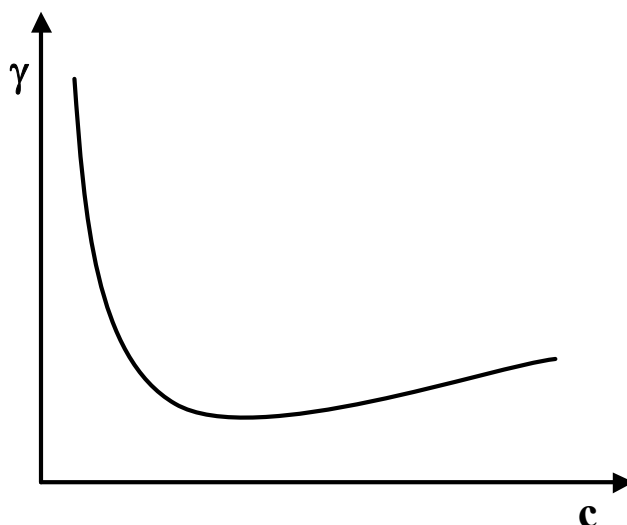
Wodne roztwory elektrolitów mają napięcie powierzchniowe nieco wyższe niż czysta woda i wzrastające w miarę zwiększania się stężenia.



rys.7. Zależność napięcia powierzchniowego wodnych roztworów elektrolitów od ich stężenia.

Oddzielną grupę wodnych roztworów stanowią tzw. elektrolity koloidalne. W tym przypadku napięcie powierzchniowe gwałtownie maleje już przy bardzo małych stężeniach tego typu substancji w roztworze. Dalszy wzrost stężenia elektrolitu koloidalnego powoduje nieznaczne zmiany napięcia powierzchniowego. Wynika to z tego, że substancje koloidalne mają zdolność tworzenia tzw. miceli w bardziej

stężonych roztworach. Wskutek tego stężenie substancji powierzchniowo aktywnej przestaje się zwiększać, pomimo wzrostu ilości tego typu substancji w fazie objętościowej. Osiąga się więc stałość i niezależność napięcia powierzchniowego od stężenia.



rys.8. Zależność napięcia powierzchniowego elektrolitu koloidalnego od jego stężenia w roztworze.

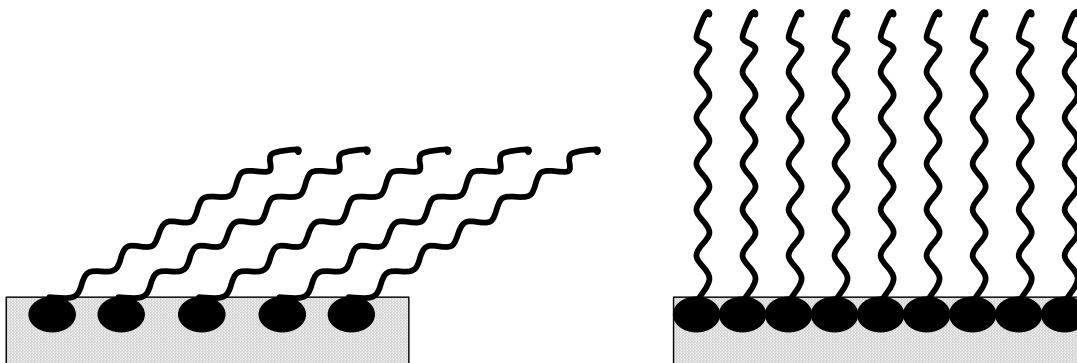
#### 4. MECHANIZM DZIAŁANIA SUBSTANCJI POWIERZCHNIOWO CZYNNYCH

Substancje powierzchniowo czynne są to związki wykazujące dużą skłonność do gromadzenia się na granicy faz. Są to związki dwubiegunowe, zbudowane z części hydrofilowej, tj. jednej lub kilku grup polarnych np.:  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{SO}_4\text{H}^-$ ,  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  i z hydrofobowej reszty, np. łańcucha węglowodorowego zawierającego więcej niż 10 atomów węgla. Cechą charakterystyczną tych substancji jest to, że zagęszczenie ich cząsteczek na granicy faz zachodzi już przy bardzo niewielkich stężeniach. Przyczyną tego jest niezwykle słabe oddziaływanie cząsteczek wody z grupami  $\text{CH}_2$  w porównaniu z oddziaływaniem między cząsteczkami wody, w wyniku czego niepolarne łańcuchy węglowodorowe są wypierane z wnętrza fazy. Ze zjawiskiem tym spotykamy się także przy powstawaniu miceli.

Przy małych stężeniach, gdy cząsteczki substancji powierzchniowo czynnej mają dostatecznie dużo miejsca na powierzchni, łańcuchy węglowodorowe na powierzchni wody są mniej lub bardziej pochylone.

Im silniejsze jest oddziaływanie między cząsteczkami wody a cząsteczkami substancji powierzchniowo czynnej oraz im gęstsze jest upakowanie zaadsorbowanych cząsteczek, tym znacznie większe jest obniżenie napięcia powierzchniowego. Ponieważ cząsteczki wody oddziałują znacznie silniej z polarnymi grupami niż niepolarnymi łańcuchami, grupy polarne wywierają dominujący wpływ na obniżenie napięcia powierzchniowego, zwłaszcza gdy cząsteczki są zorientowane prostopadle do granicy faz. Jeśli chodzi o łańcuch niepolarny, to im jest on dłuższy tym większe jest zagęszczenie cząsteczek.





rys. 9. Schematyczne przedstawienie zachowania się substancji powierzchniowo czynnej na granicy faz.

## 5. ZASTOSOWANIE SUBSTANCJI POWIERZCHNIOWO CZYNNYCH

Substancje tworzące warstwy powierzchniowe i obniżające napięcie powierzchniowe wody mają ogromne znaczenie w życiu codziennym i w wielu gałęziach przemysłu. Jako tzw. środki powierzchniowo czynne (detergenty, surfaktanty, tensydy) stanowią ważny produkt współczesnego przemysłu chemicznego. Stosuje się je najczęściej wówczas gdy chodzi o zapewnienie całkowitej zwilżalności formy stałej (powierzchnie oczyszczane, tkaniny barwione lub poddawane procesom wykończeniowym) czyli o zmniejszanie kąta zwilżania do zera. Wspólną cechą detergentów jest obecność w cząsteczce grupy hydrofilowej i długiego łańcucha alkilowego lub alkiłowo-arylowego. Rozróżnia się detergenty anionowe, w których grupą hydrofilową jest reszta kwasowa (sole kwasów karboksylowych, estry kwasu siarkowego, sulfoniany), detergenty kationowe zawierające zwykle grupę aminową lub amoniową oraz detergenty niejonowe – najczęściej pochodne tlenku etylenu. Łańcuch węglowodorowy powinien być możliwie długi, jednak ograniczenie w tym względzie stanowi zmniejszająca się z długością łańcucha rozpuszczalność związku. W miarę wydłużania się łańcucha zwiększa się również tendencja do tworzenia się w bardziej stężonym roztworze agregatów wielocząsteczkowych tzw. miceli.

Ważną rolę spełniają substancje powierzchniowo czynne w tworzeniu i utrwalaniu pian. Piany są zawiesinami pęcherzyków powietrza (gazu) w cieczy o tak „dużym” stężeniu, że faza ciekła występuje w postaci cienkich warstewek oddzielających pęcherzyki. Substancje powierzchniowo czynne obniżające napięcie powierzchniowe ułatwiają tworzenie piany, natomiast wpływ na trwałość piany wywierają poprzez adsorpcję na powierzchni pęcherzyków. Wokół pęcherzyków powstaje wówczas rodzaj „kolczugi” molekularnej, w której grupy hydrofilowe detergentu skierowane ku fazie ciekłej przeciwdziałają siłami elektrostatycznymi koalescencji (zbieganiu się) pęcherzyków. Tworzenie piany stanowi jeden z elementów przemysłowego procesu flotacji rud.

## WYKONANIE ĆWICZENIA

Pomiar napięcia powierzchniowego zostanie przeprowadzony przy użyciu stalagmometru o promieniu „stopki” równym 0.3705cm. Stalagmometr jest umieszczony w termostатовanej komorze. Roztwór wciąga się do stalagmometru przy użyciu strzykawki połączonej ze śrubą mikrometryczną. Wyciekające ze stalagmometru krople cieczy zbiera się w małych naczynkach wagowych, zważonych uprzednio na wadze analitycznej. Waży się po 5 kropli z dokładnością do 0.0001g (czas wypływu jednej kropli wynosi 3 min., temperatura pomiaru 25°C). Następnie oblicza się masę jednej kropli.

Napięcie powierzchniowe wylicza się ze wzoru:

$$\gamma = \frac{mg}{r} F$$

m – masa kropli

g – przyspieszenie ziemskie

r – promień stalagmometru

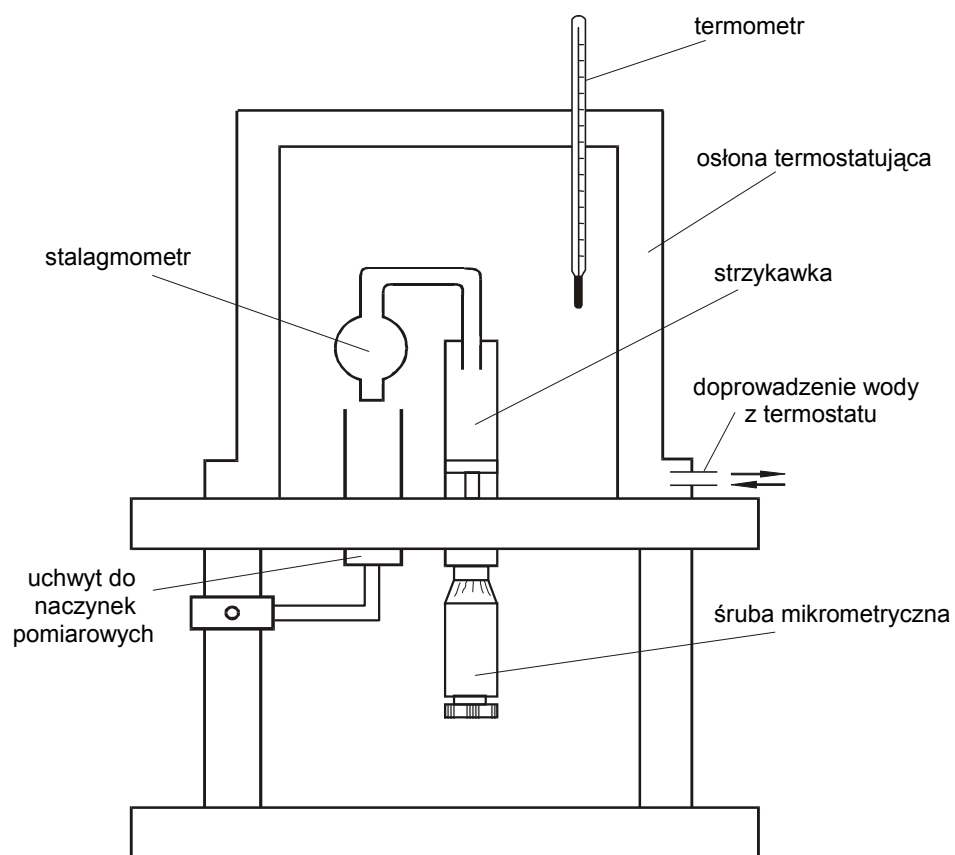
F – poprawka empiryczna, której wartość zależy od  $r/V^{1/3}$

V – objętość kropli,  $V=m/d$ , d – gęstość cieczy

Sporządzamy roztwór dodecylosulfonianu sodu o stężeniu mniejszym niż  $CMC=7 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ . Następnie mierzymy jego napięcie powierzchniowe przy użyciu stalagmometru. W tym celu małe naczynko wagowe wypełnione badanym roztworem umieszczamy w komorze stalagmometru w taki sposób aby stopka stalagmometru była zanurzona w roztworze (w razie potrzeby przytrzymujemy naczynko ręką). Wykręcając śrubę strzykawki stalagmometru (kręcąc w lewą stronę) wciągamy roztwór do wysokości około 1/3 bańki przyrządu. Następnie osuszamy delikatnie stopkę i podstawiamy pod nią dokładnie wysuszone i zważone małe naczynko wagowe. Wyciskamy do niego powoli 5 kropli (kręcąc śrubą w prawą stronę). Ważymy naczynko ponownie, obliczamy masę jednej kropli i napięcie powierzchniowe roztworu dodecylosulfonianu sodu. Aby wykonać następny pomiar usuwamy resztki badanego roztworu z banieczki. UMAGA!!! Nie wyciskać nadmiarowej zawartości banieczki do naczynka, które służy do ważenia kropli. Następnie roztwór podstawowy mieszamy energicznie w krystalizatorze do uzyskania piany, którą zgarniamy. Pobieramy do stalagmometru roztwór po pierwszym wypienieniu i wykonujemy kolejny pomiar napięcia powierzchniowego. Procedurę powtarzamy kilkakrotnie za każdym razem mierząc napięcie powierzchniowe roztworów po kolejnych wypienieniach.

## LITERATURA

1. H. Sonntag – „Koloidy”.
2. J. Ościk – „Adsorpcja”.
3. Z. Ruziewicz, K. Pigoń – „Chemia fizyczna”.
4. Praca zbiorowa – „Chemia fizyczna”.



rys. 10. Zestaw do pomiaru napięcia powierzchniowego.