

Ćwiczenie nr VIII

REGUŁA TRAUBEGO

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest sprawdzenie reguły Traubego dla szeregu homologicznego roztworów substancji powierzchniowo czynnych (alkoholi lub kwasów karboksylowych) na podstawie pomiarów napięcia powierzchniowego w funkcji stężenia.

II. Zagadnienia wprowadzające

1. Definicja napięcia powierzchniowego.
2. Metody pomiaru napięcia powierzchniowego:
 - a) metoda kapilarnego wzniesienia,
 - b) metoda kropłowa (stalagmometryczna),
 - c) metoda odrywania pierścienia (tensjometryczna),
 - d) metoda maksymalnego ciśnienia baniek (metoda Rebindera).
3. Zależność napięcia powierzchniowego od temperatury.
4. Napięcie powierzchniowe roztworów:
 - a) substancje kapilarnie lub powierzchniowo czynne,
 - b) równanie Szyszkowskiego,
 - c) reguła Traubego.
5. Adsorpcja na powierzchni roztworów:
 - a) równanie adsorpcji Gibbsa,
 - b) równanie izotermy adsorpcji Gibbsa.
6. Struktura adsorpcyjnych warstw powierzchniowych.
7. Wpływ temperatury na napięcie powierzchniowe roztworów.

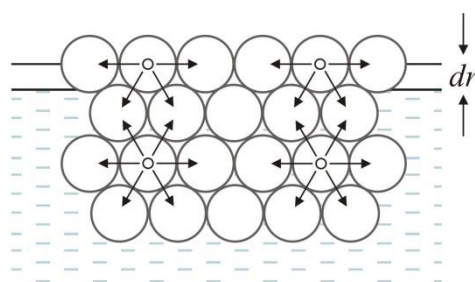
Literatura obowiązuca:

1. J. Ościk, *Adsorpcja*, PWN Warszawa, 1979, str. 15–52.
2. A.W. Adamson, *Chemia fizyczna powierzchni*, PWN Warszawa, 1963, str. 13–40.

III. Część teoretyczna

III. 1. Napięcie powierzchniowe

Pomiędzy cząsteczkami lub atomami (jeżeli faza zbudowana jest z atomów) w danej fazie działają siły ogólnie zwane siłami van der Waalsa czyli są to siły kohezji. Ich zasięg wynosi kilka nm. Jeżeli tworzymy powierzchnię cieczy lub ciała stałego to cząsteczki, atomy lub jony znajdujące się na tej powierzchni będą pod działaniem niezrównoważonych sił. Wypadkowa tych sił będzie prostopadła do płaszczyzny granicznej. Powyższą sytuację ilustruje schemat rys. 1.



Rys. 1. Warstwka powierzchniowa na granicy faz ciecz-gaz.

W przypadku czystych cieczy zasięg niezrównoważonych sił wynosi kilka wymiarów cząsteczek, a równowaga ustala się w ciągu milisekundy lub krócej. Proces tworzenia się powierzchni przebiega dwustopniowo:

- pierwszy etap polega na rozdzieleniu cieczy (rozłupaniu ciała stałego) na dwie części z utworzeniem powierzchni, przy czym atomy lub cząsteczki pozostają na swoich miejscach,
- w drugim etapie cząsteczki w obszarze powierzchniowym przegrupowują się do położenia równowagowych.

W przypadku cieczy oba te etapy przebiegają równocześnie, natomiast dla ciał stałych etap drugi zachodzi powoli i powierzchnia nie jest w stanie równowagi. Na cząstki znajdujące się na powierzchni, których część sfer oddziaływań znajduje się w fazie gazowej (o mniejszym skupieniu cząsteczek), a pozostała część w cieczy, działają dwie siły wypadkowe, przeciwnie skierowane (do góry i do dołu). Jednak przeważa silniejsze oddziaływanie ze strony cząstek znajdujących się w cieczy.

W wyniku działania tych dwóch sił, powstaje nowa siła wypadkowa, prostopadła do powierzchni i skierowana w głąb fazy ciekłej, powodująca wciąganie cząsteczek z warstwy górnej w głąb cieczy. Cząsteczki znajdujące się na powierzchni będą wciągane do wnętrza fazy i powierzchnia swobodna cieczy będzie wykazywać tendencję do zmniejszania się, a warstwka powierzchniowa będzie

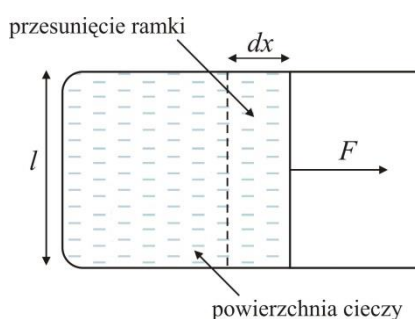
wywierać pewne ciśnienie na pozostałą ciecz. Jest to tzw. **ciśnienie powierzchniowe**.

Ponieważ pomiędzy cząsteczkami istnieją siły kohezji, to obok tych sił prostopadłych do powierzchni działa siła styczna do powierzchni, przeciwdziałająca jej powiększaniu. Jeżeli wyrazimy ją na jednostkę długości przekroju powierzchni to nosi ona nazwę **napięcia powierzchniowego**.

Miarą napięcia powierzchniowego może być zarówno siła przypadająca na jednostkę długości, jak również swobodna energia powierzchniowa odniesiona do jednostki powierzchni. Można to zilustrować na następujących przykładach.

1. Bańka mydlana rozpięta na drucianej ramce

Wyobraźmy sobie bańkę mydlaną rozpiętą na drucianej ramce, której jedna krawędź jest przesuwalna.



Rys. 2. Schemat drucianej ramki z mydlaną bańką.

Jeżeli chcemy powiększyć powierzchnię bańki (błonki) mydlanej to należy przyłożyć pewną siłę, ponieważ błonka samoczynnie dąży do samokurczenia się. Jeżeli siłę przypadającą na jednostkę długości symbolem $\gamma = F/l$ (lub σ), wtedy praca, którą należy wykonać, aby odciągnąć ruchomą krawędź na odległość dx wyniesie:

$$W = \gamma \cdot l \cdot dx \quad (1a)$$

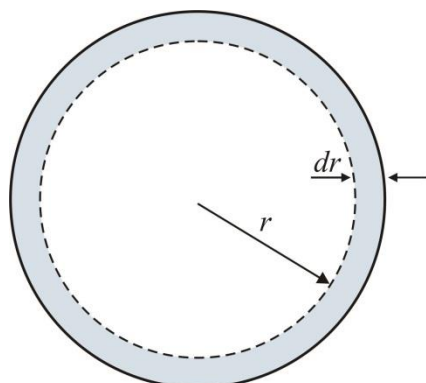
lub

$$W = \gamma \cdot dA \quad (1b)$$

gdzie: $dA = l dx$ wyraża zmianę wielkości powierzchni.

2. Bańka mydlana

Bańka mydlana przybiera kształt kulisty, ponieważ jest to kształt odpowiadający najmniejszej powierzchni dla danej objętości.



Rys. 3. Bańka mydlana o promieniu r i po zmniejszeniu promienia o dr .

Dla bańki o promieniu r całkowita wartość energii powierzchniowej wynosi $4\pi r^2\gamma$, natomiast gdy promień ulegnie zmniejszeniu o dr , wówczas zmiana energii powierzchniowej wyniesie $8\pi r\gamma dr$. Ponieważ kurczenie się bańki powoduje zmniejszenie się energii powierzchniowej, dlatego dążenie do kurczenia się musi być zrównoważone różnicą ciśnień ΔP panującą po obu stronach błonki. Praca wykonana w celu przeciwdziałania tej różnicy ciśnień:

$$W = \Delta P 4\pi r^2 dr \quad (2)$$

musi być dokładnie równa spadkowi potencjału termodynamicznego powierzchni, czyli:

$$\Delta P 4\pi r^2 dr = 8\pi r\gamma dr \quad (3)$$

lub

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (4)$$

Z równania (4) wynika, że **im mniejsza bańka tym większe ciśnienie zawartego w niej powietrza w porównaniu z ciśnieniem zewnętrznym**.

Utworzenie nowej powierzchni swobodnej wiąże się z wykonaniem pracy nieobjętościowej przeciwko napięciu powierzchniowemu, które działa w kierunku zmniejszenia powierzchni swobodnej. Praca ta jest ściśle związana z rozerwaniem wiązań międzycząsteczkowych w głębi fazy, gdyż utworzenie nowej powierzchni swobodnej polega na wyniesieniu na powierzchnię cząsteczek z fazy objętościowej.

W przypadku quazi-statycznego procesu izotermiczno-izobarycznego, praca ta będzie równa zmianie entalpii swobodnej ($G = f(T, p)$):

$$dG = \gamma dA \quad (5)$$

czyli

$$G^S = \gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,n} \quad (6)$$

a dla procesu izotermiczno-izochorycznego przyrostowi energii swobodnej ($F = f(T, V)$):

$$dF = \gamma dA \quad (7)$$

czyli

$$F = \gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,n} \quad (8)$$

Zatem **napięcie powierzchniowe odpowiada pracy potrzebnej do utworzenia nowej powierzchni swobodnej lub inaczej przyrostowi entalpii swobodnej związanej z utworzeniem nowej powierzchni.**

Wszystkie podane wyżej definicje są równoważne. Jednostkami napięcia powierzchniowego są: **N/m** (definicja za pomocą siły) lub **J/m²** (definicja za pomocą pracy). Pojęcie napięcia powierzchniowego można oczywiście rozszerzyć na wszystkie powierzchnie graniczne, nadając mu ogólną nazwę **napięcia międzyfazowego**. Termin napięcie powierzchniowe jest używany jedynie w odniesieniu do granicy faz ciecz-gaz.

III. 2. Metody pomiaru napięcia powierzchniowego

Najczęściej stosowanymi metodami wyznaczania napięcia powierzchniowego są:

- metoda kapilarnego wzniesienia,
- metoda kropłowa (stalagmometryczna),
- metoda odrywania pierścienia
- metoda maksymalnego ciśnienia baniek (metoda Rebindera),

Wymagana jest znajomość wszystkich czterech metod pomiaru napięcia powierzchniowego, lecz w tym miejscu omówiona będzie tylko metoda maksymalnego ciśnienia baniek – pozostałe opisane są w literaturze uzupełniającej.

III. 3. Metoda maksymalnego ciśnienia baniek

Metoda ta polega na pomiarze najmniejszego ciśnienia, koniecznego do wypchnięcia pęcherzyka powietrza z kapilary, zanurzonej w badanej cieczy i powiązania go z wielkością napięcia powierzchniowego. W przypadku, gdy kapilara dotyka powierzchni cieczy, nie trzeba uwzględniać dodatkowego ciśnienia hydrostatycznego i związek między napięciem powierzchniowym a ciśnieniem ΔP wywieranym na ciecz w kapilarze, przy którym pęcherzyk odrywa się od końcówki kapilary, można wyrazić prostym równaniem Younga i Laplace'a:

$$\gamma = \frac{r\Delta P}{2} \quad (9)$$

gdzie: r – promień pęcherzyka związany z promieniem kapilary.

Nadwyżka ciśnienia w kapilarze jest zazwyczaj mierzona manometrem wypełnionym cieczą (np. wodą destylowaną) o gęstości d . Wtedy:

$$\Delta P = \Delta h \cdot d \cdot g \quad (10)$$

gdzie: Δh jest różnicą wysokości słupka cieczy w ramionach manometru w momencie wypychania pęcherzyka powietrza. Stąd:

$$\gamma = \frac{\Delta h r g d}{2} \quad (11)$$

W celu uniknięcia trudnego do zrealizowania pomiaru promienia pęcherzyka r , stosuje się najczęściej pomiary względne (np. względem wody jako cieczy wzorcowej). Obliczając napięcie powierzchniowe wody, γ_w , z równania (11), a następnie porównując go z napięciem powierzchniowym badanej cieczy γ_x otrzymujemy:

$$\frac{\gamma_x}{\gamma_w} = \frac{\Delta h_x}{\Delta h_w} \quad (12)$$

gdzie: Δh_w i Δh_x różnica wysokości słupa cieczy w manometrze, gdy pęcherzyki powietrza wypychane są do wody i badanej cieczy. Stąd:

$$\gamma_x = \frac{\gamma_w \Delta h_x}{\Delta h_w} \quad (13)$$

Wielkość $\gamma_w/\Delta h_w$ jest stała i możemy ją oznaczyć symbolem k . Zatem wzór na obliczanie napięcia powierzchniowego badanej cieczy przybierze ostatecznie postać:

$$\gamma_x = k\Delta h_x \quad (14)$$

III. 4. Napięcie powierzchniowe roztworów

Napięcie powierzchniowe roztworów dla mieszaniny dwu cieczy o podobnych napięciach powierzchniowych ma zazwyczaj prawie liniową zależność od stężenia. W roztworach regularnych napięcia powierzchniowe spełniają zależność wprowadzoną przez Prigogine'a i Defaya

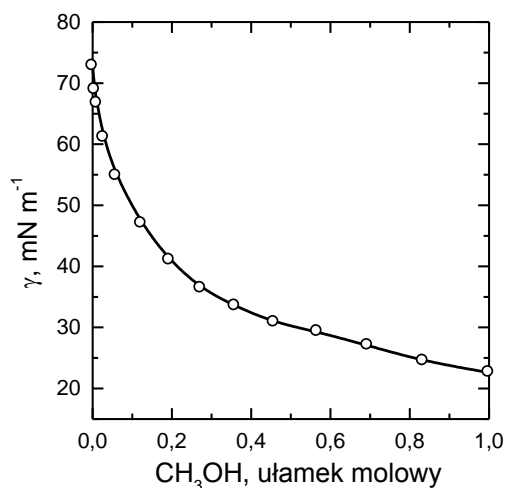
$$\gamma = \gamma_1 x_1 + \gamma_2 x_2 - \beta_p x_1 x_2 \quad (15)$$

gdzie: γ_1 i γ_2 oznaczają napięcia powierzchniowe czystych cieczy, x_1 i x_2 są ich uławkami molowymi, β_p jest stałą o charakterze półempirycznym.

W przypadku roztworów doskonałych w całym zakresie stężeń wyraz $\beta_p x_1 x_2$ powinien być równy zeru. Jeżeli napięcia powierzchniowe dwóch cieczy są zbliżone to dla ich mieszaniny uzyskuje się liniową zależność od stężenia.

Natomiast jeśli napięcia powierzchniowe obu cieczy różnią się znacznie, to dodanie nawet niewielkiej ilości cieczy o niższym napięciu powierzchniowym zmniejsza na ogół znacznie napięcie powierzchniowe roztworu w porównaniu z napięciem powierzchniowym rozpuszczalnika.

Tego typu substancje, które w małych stężeniach powodują znaczne obniżenie napięcia powierzchniowego nazywamy **substancjami kapilarnie** lub **powierzchniowo-czynnymi**. Są to przede wszystkim związki organiczne takie, jak alkohole, kwasy (szczególnie tłuszczowe), estry, eter, itp.



Rys. 4. Izoterma napięcia powierzchniowego dla mieszanin woda-metanol w temperaturze 25°C.

Oczywiście te same substancje w przypadku rozpuszczalnika o małym napięciu powierzchniowym mogą podwyższać napięcie powierzchniowe roztworu, tzn. są powierzchniowo nieczynne. Aktywność powierzchniowa danej substancji jest więc nie tylko funkcją jej właściwości, lecz zależy również od rodzaju rozpuszczalnika. Do opisu rozcieńczonych roztworów wodnych substancji powierzchniowo-czynnych stosuje się empiryczne **równanie Szyszkowskiego**, wiążące napięcie powierzchniowe rozpuszczalnika γ_o , napięcie powierzchniowe roztworu γ i stężenie substancji powierzchniowo czynnej c :

$$\frac{\gamma_o - \gamma}{\gamma_o} = B \ln \left(1 + \frac{c}{A} \right) \quad (16a)$$

lub

$$\gamma_o - \gamma = b \ln(1 + ac) \quad (16b)$$

gdzie: B i b są stałymi charakterystycznymi dla danego szeregu homologicznego, natomiast $a = 1/A$ zwana jest **aktywnością kapilarną właściwą** i jest charakterystyczna dla danego związku.

Traube w 1884 r. stwierdził, że aktywność kapilarna członów szeregu homologicznego wzrasta ze wzrostem długości łańcucha w sposób prawidłowy - każda następną grupą $-CH_2$ zwiększa 3,2 razy aktywność kapilarną. Oznacza to, że:

w celu jednakowego obniżenia napięcia powierzchniowego, np. o $\Delta\gamma$, wystarczy 3,2 razy mniejsze stężenie związku z szeregu homologicznego zawierającego jedną grupę $-CH_2$ więcej.

Zależność ta, zwana **regułą Traubego**, jest spełniana dla roztworów rozcieńczonych. Zgodnie z równaniem Szyszkowskiego, w przypadku jednakowego obniżenia napięcia powierzchniowego o $\Delta\gamma$ dla dwóch członów szeregu homologicznego mamy zależność:

$$b_n \ln \left(1 + \frac{c_n}{A_n} \right) = b_{n+1} \ln \left(1 + \frac{c_{n+1}}{A_{n+1}} \right) \quad (17)$$

gdzie: n oznacza numer homologu.

Ponieważ $b_n = b_{n+1}$, więc zgodnie z regułą Traubego:

$$\frac{A_n}{A_{n+1}} = \frac{c_n}{c_{n+1}} = 3,2 \quad (18)$$

IV. Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura: Zestaw do pomiaru napięcia powierzchniowego metodą pęcherzykową.
2. Sprzęt szklany:
 - kolbki miarowe o pojemności 25 cm³ – 4 szt.,
 - naczynka plastikowe o pojemności 100 cm³ – 21 szt.,
 - pipety miarowe o pojemności: 10 i 25 cm³,
 - zlewka o pojemności 400 cm³,
 - tryskawka,
 - termometr,
 - bibuła.
3. Odczynniki: roztwory wodne:
 - alkoholi: metylowego, etylowego i propylowego (odpowiednio 2,5; 1,0; 1,0 M),
 - kwasów: mrówkowego, octowego i propionowego (odpowiednio 2,5; 1,0; 1,0 M),
 - NaCl lub KCl (2,0 M).

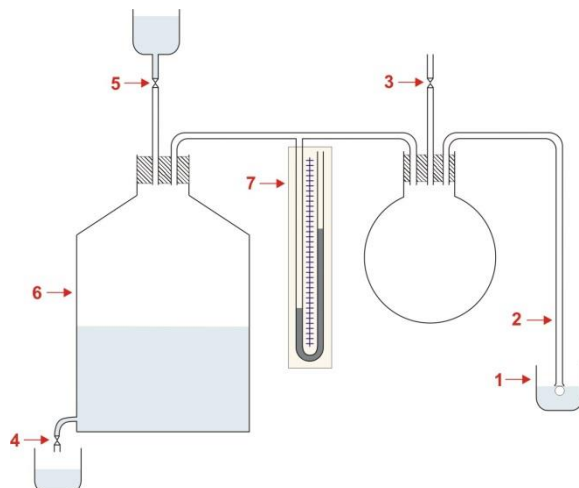
B. Program ćwiczenia

1. Wyznaczenie wartości napięcia powierzchniowego wodnych roztworów członów szeregu homologicznego alkoholi lub kwasów oraz elektrolitu nieorganicznego metodą maksymalnego ciśnienia baniek.
2. Sprawdzenie słuszności reguły Traubego.

C. Obsługa przyrządów

Zestaw Rebindera

Schemat zestawu do pomiaru napięcia powierzchniowego metodą pęcherzykową przedstawiono rys 5.



Rys. 5. Zestaw Rebintera do pomiaru napięcia powierzchniowego metodą pęcherzykową.

Przed przystąpieniem do pomiarów należy sprawdzić czy woda z **dolnego zbiornika** [6] została przelana do **zbiornika górnego** i czy kran [4] jest zamknięty. Następnie do naczynka pomiarowego [1] (po dokładnym umyciu) nalać wodę i ustawić kapilarę [2] (po dokładnym umyciu, opłukaniu i osuszeniu) tak, by dotykała powierzchni cieczy. Zamknąć kran [3] i otworzyć kran [5], tak aby woda wydobywała się do zbiornika [6] po jednej kropli.

Po ustaleniu przepływu wody ze zbiornika górnego do dolnego pozostawiamy go do końca wykonania wszystkich pomiarów.

Przy wykonywaniu pomiaru należy doprowadzić do takiego wzrostu ciśnienia, przy którym u wylotu kapilary pojawiają się pęcherzyki gazu. W celu zachowania jednakowych warunków dla wszystkich pomiarów odczyt wysokości słupka cieczy w manometrze należy wykonywać, gdy poziom menisku cieczy w rurce manometru będzie maksymalny.

Przy następnym pomiarze otworzyć kran [3], by doprowadzić do wyrównania ciśnienia w aparaturze z ciśnieniem zewnętrznym (jednakowy poziom cieczy w obu manometrach). Ponownie zamknąć kran [3], po czym doprowadzić do takiego wzrostu ciśnienia, przy którym u wylotu kapilary pojawiają się pęcherzyki gazu. Odczytać różnicę poziomów cieczy w manometrze przy ich maksymalnym wychyleniu. Δh_w i Δh_x (dla wody i badanych roztworów) równa się sumie wysokości słupów cieczy w lewym i prawym ramieniu manometru (poczawszy od zera manometru). Po zakończeniu pomiarów przelać wodę z dolnego do górnego zbiornika.

D. Sposób wykonania ćwiczenia

1. Sporządzić 25 cm³ roztworów wodnych alkoholi lub kwasów (zależnie od wskazań asystenta). W tym celu należy pobrać z roztworów wyjściowych o stężeniach:
 - 2,5 M CH₃OH (lub HCCOH)
 - 1 M C₂H₅OH (lub (CH₃COOH)
 - 1 M C₃H₇OH (lub (C₂H₅COOH)
 - 2 M NaCl (lub KCl)

2,5 cm³ roztworu i przenieść do kolbki miarowej o pojemności 25 cm³, a następnie uzupełnić wodą do kreski. Przygotowany roztwór przelać do naczynka pomiarowego oznaczonego numerem 1. Pozostałe roztwory przygotować w analogiczny sposób pobierając kolejno 5, 10, 17,5, 25 cm³ roztworu. Obliczyć stężenie przygotowanych roztworów.
2. Zmierzyć temperaturę wody używanej do przygotowania roztworów w celu odczytania z tablic napięcia powierzchniowego wody.
3. Posługując się zestawem Rebindera do pomiaru napięcia powierzchniowego wyznaczyć różnicę poziomów cieczy w manometrze, odpowiadającą ciśnieniu niezbędnemu do wypchnięcia banieczki powietrza z kapilary, w sposób opisany w punkcie dotyczącym obsługi przyrządu, dla wody destylowanej i sporządzonych roztworów.

E. Opracowanie wyników

1. Odczytać napięcie powierzchniowe wody γ_w z tabeli 1, uwzględniając temperaturę, w której odbywały się pomiary.

Tabela 1.

T [°C]	γ_w [mN/m]	T [°C]	γ_w [mN/m]
11	74,07	21	72,59
12	73,93	21	72,44
13	73,78	23	72,28
14	73,64	24	72,13
15	73,49	25	71,97
16	73,34	26	71,82
17	72,19	27	71,66
18	73,05	28	71,50
19	72,09	29	71,35
20	72,75	30	71,18

2. Obliczyć stałą k dla kapilary według wzoru:

$$k = \frac{\gamma_w}{\Delta h_w}$$

3. Obliczyć wartości napięcia powierzchniowego roztworów o podanych stężeniach według równania:

$$\gamma_x = k\Delta h_x$$

4. Sporządzić zbiorczy wykres przedstawiający zależność napięć powierzchniowych badanych roztworów od ich stężeń, $\gamma = f(c)$ (krzywe zaczynają się od napięcia powierzchniowego wody, gdy $c = 0$). Na tym samym wykresie przedstawić również zależność $\gamma = f(c)$ dla NaCl.
5. Posługując się otrzymanym wykresem sprawdzić słuszność reguły Traubego. Obliczyć stosunki stężeń substancji sąsiadujących ze sobą w szeregu homologicznym, przy tej samej wartości napięcia powierzchniowego:

$$\frac{c_{C_2H_5OH}}{c_{C_3H_7OH}} \quad \text{i} \quad \frac{c_{CH_3OH}}{c_{C_2H_5OH}}$$

6. Otrzymane wyniki zamieścić w tabeli 2.

Tabela 2.

Substancja	Stężenie [mol/dm ³]	Δh_x [cm]	γ_x [mN/m]
CH ₃ OH			
C ₂ H ₅ OH			
C ₃ H ₇ OH			
NaCl			

7. Do opracowania dołączyć zbiorczy wykres $\gamma = f(c)$ oraz sprawdzenie reguły Traubego.