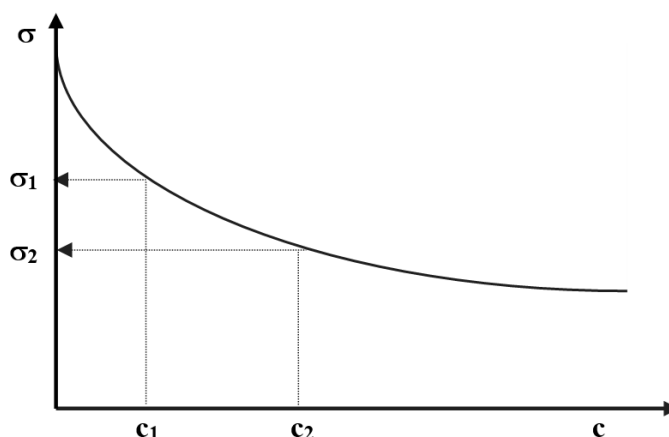


# 3. NAPIĘCIE POWIERZCHNIOWE

**Zagadnienia teoretyczne** *Przyczyny powstawania napięcia powierzchniowego cieczy. Jednostki napięcia powierzchniowego. Napięcie powierzchniowe roztworów i jego związek z adsorpcją. Substancje powierzchniowo aktywne i nieaktywne. Równanie Gibbsa; wykresy funkcji  $\sigma = f(c)$ . Reguła Traubego. Adsorpcja na granicy faz ciec-z-gaz. Metody pomiaru napięcia powierzchniowego (tensjometryczna, pęcherzykowa, stalagmometryczna i kapilarna). Parachora. Zależność napięcia powierzchniowego od temperatury (wzór Eötvösa).*

*Sprawdzono w roku 2017 przez A. Hałkę-Grysińską*

**Teoria** *Jeżeli w wodzie rozpuścimy niewielką ilość substancji powierzchniowo czynnej (np. kwas octowy lub alkohol etylowy) to napięcie powierzchniowe wodnego roztworu maleje, przy czym w miarę wzrostu stężenia substancji powierzchniowo czynnej, napięcie powierzchniowe roztworu maleje jeszcze bardziej (**Rys. 1**):*



**Rys. 1.** Zmiana napięcia powierzchniowego roztworu w zależności od stężenia kwasu octowego w wodzie

Przeanalizujemy ten wykres w powiązaniu z równaniem Gibbsa:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \left( \frac{d\sigma}{dc} \right) \quad (1)$$

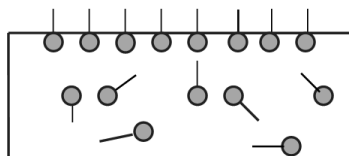
W równaniu tym wyrażenie  $\frac{d\sigma}{dc}$  oznacza bardzo małą zmianę napięcia powierzchniowego roztworu, spowodowaną bardzo małą zmianą stężenia substancji powierzchniowo czynnej.

Jeżeli rozpatrujemy większe zmiany stężenia i napięcia powierzchniowego, to można poprzednie wyrażenie zapisać  $\frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$ ; ( $\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1$  oraz  $\Delta c = c_2 - c_1$ ).

Z **Rys. 1** wynika, że  $\sigma_2 - \sigma_1$  ma wartość ujemną, natomiast  $c_2 - c_1$  wartość dodatnią. Ostatecznie, w omawianym przypadku, dla przedstawionej na **Rys. 1** przebiegu zależności  $\sigma = f(c)$  mamy:

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} < 0, \text{ co powoduje, że } \Gamma > 0$$

Oznacza to jednocześnie, że stężenie substancji powierzchniowo czynnej na powierzchni roztworu jest większe niż wewnątrz roztworu. Przypadek taki, dla wodnego roztworu kwasu octowego, przedstawiono na **Rys. 2**, gdzie łańcuch węglowodorowy przedstawiono kreską, natomiast grupę  $\text{—COOH}$  – kółkiem.



**Rys. 2** Orientacja cząsteczek kwasu octowego w głębi i na powierzchni wody

Substancje powierzchniowo czynne, gromadzące się na powierzchni roztworu, zwracają się częścią hydrofilową (np. grupy  $\text{—COOH}$ ,  $\text{—OH}$ ,  $\text{—NH}_2$ ) do wody, natomiast częścią hydrofobową (łańcuchy węglowodorowe) w kierunku fazy gazowej. Przypadek ten można uogólnić. Jeżeli w wodzie rozpuścimy substancję powierzchniowo czynną (tzn. substancję zawierającą w cząsteczce część hydrofilową, np.  $\text{—COOH}$ ,  $\text{—OH}$ ) i hydrofobową, np.  $\text{—CH}_3$ ,  $\text{—C}_2\text{H}_5$ ), to taki roztwór wykazuje napięcie powierzchniowe mniejsze niż czysta woda, a wówczas:

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} < 0 \text{ i wtedy } \Gamma > 0$$

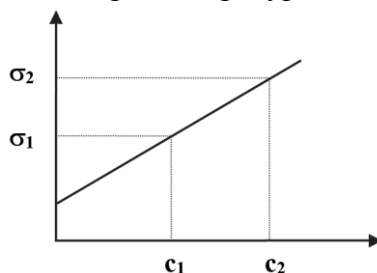
Oznacza to, że substancja powierzchniowo czynna gromadzi się na powierzchni roztworu. Istnieją również substancje powierzchniowo nieczynne, podwyższające napięcie powierzchniowe roztworów. Do takich substancji należą przede wszystkim substancje o charakterze jonowym, elektrolity mocne, np. **NaCl**, **HNO<sub>3</sub>**, **NaOH**.

W takim przypadku  $\sigma_2 - \sigma_1$ , jak i  $c_2 - c_1$  mają wartość dodatnią i dlatego:

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} > 0, \text{ oraz } \Gamma < 0$$

Oznacza to, że substancja nieczynna powierzchniowo unika warstwy powierzchniowej i gromadzi się wewnątrz roztworu. Mamy w tym przypadku tzw. **adsorpcję ujemną**.

Zależność napięcia powierzchniowego dla tego typu substancji przedstawiono na **Rys. 3**:



**Rys. 3.** Zależność napięcia powierzchniowego od stężenia wodnego roztworu substancji powierzchniowo nieczynnej

Gromadzenie się substancji powierzchniowo nieczynnej wewnątrz roztworu wynika z silnego oddziaływania (hydratacji) między cząsteczkami wody i jonami, np. **Na<sup>+</sup>**, **Cl<sup>-</sup>** lub **H<sup>+</sup>** i **NO<sub>3</sub><sup>-</sup>**. Wymienione tu przykładowo substancje nie mają części hydrofobowych, a obydwa jony tworzące cząsteczkę mają właściwości hydrofilowe.

### Sposób wyliczenia wartości nadmiaru powierzchniowego ( $\Gamma$ )

Ponieważ znane są wartości liczbowe stałych **R** i **T** w równaniu Gibbsa, należy dodatkowo wyznaczyć wartość wyrażenia  $\frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$

Wartość tę wyznaczamy posługując się wykresem zależności napięcia powierzchniowego od stężenia, sporządzonym na podstawie własnych danych doświadczalnych. W różnych punktach krzywej  $\sigma = f(c)$ , wykreślamy styczne do niej, przedłużając je do przecięcia się

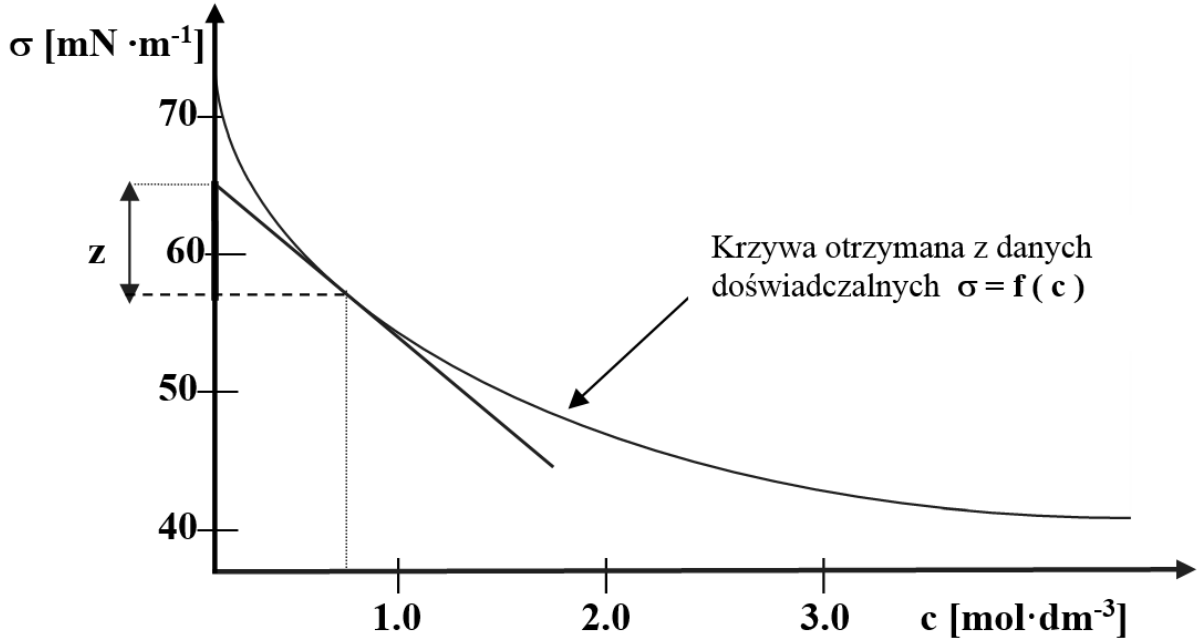
z osią rzędnych ( **Rys. 4** ). Przez punkty, w których narysowano styczne, prowadzimy proste równoległe do osi odciętych, doprowadzamy je do przecięcia się z osią rzędnych. Styczne i odpowiednie proste równoległe do osi odciętych wyznaczają na osi rzędnych odcinki „  $z$  ”.

Z zależności geometrycznej wynika, że:

$$-\frac{z}{c} = \frac{d\sigma}{dc} \quad \text{stąd} \quad z = -c \frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$$

Podstawiając następnie wielkość „  $z$  ” do równania Gibbsa, otrzymujemy

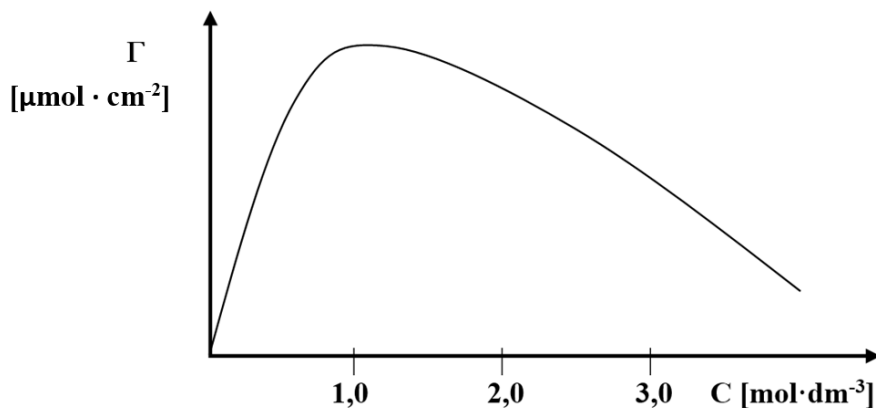
$$\Gamma = \frac{z}{RT} \quad (2)$$



Rys. 4. Sposób wykreślenia stycznej do wyliczenia wartości „  $z$  ”

Wartość „  $z$  ” należy wyznaczyć dla następujących stężeń substancji powierzchniowo czynnych (alkoholu etylowego lub kwasu octowego): 0,25, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0 mol·dm<sup>-3</sup>.

Otrzymany wykres powinien mieć kształt przedstawiony na Rys. 5:



Rys. 5. Zależność nadmiaru powierzchniowego (  $\Gamma$  ) od stężenia

Z otrzymanego wykresu wynika, że przy małych stężeniach substancji powierzchniowo czynnej (np. 0,1 mol·dm<sup>-3</sup>) tylko część powierzchni czynnej jest zajęta przez cząsteczki substancji powierzchniowo czynnej tak, jak to przedstawiono na **Rys. 2**. Jeżeli stężenie osiągnie 1 mol·dm<sup>-3</sup> (maksimum na krzywej) to cała powierzchnia jest zajęta i dalsze zwiększanie stężenia nie spowoduje wzrostu wartości nadmiaru powierzchniowego  $\Gamma$ .

### **Zastosowanie napięcia powierzchniowego w farmacji**

Związki powierzchniowo czynne są szeroko stosowane w farmacji. Składniki ułatwiające zwilżanie są dodawane do zawiesin i suspensji, wykorzystywanych zarówno do zastosowania dojelitowego jak i pozajelitowego, w celu zapobiegania sklejaniam się cząstek podczas przechowywania leków. Składniki suspensji zawierają środki powierzchniowo czynne, które zmniejszają kąt zwilżania na granicy ciało stałe-roztwór, przyczyniając się do łatwiejszego wytworzenia roztworu suspensji (np. po dodaniu wody). Dodatek środka powierzchniowo czynnego przyczynia się do zwiększenia szybkości penetrowania tabletek przez roztwór (np. jelitowy i/lub w żołądku) doprowadzając do ich łatwiejszego rozpadu na cząstki. Hydrofobowość/hydrofilowość przyjmowanych doustnie lub przez skórę produktów leczniczych jest bardzo ważnym parametrem wpływającym na szybkość i efektywność wchłaniania leków – parametr ten jest regulowany poprzez zastosowanie odpowiedniego środka powierzchniowo czynnego.

W niektórych przypadkach wykorzystywane są środki do podwyższania napięcia powierzchniowego, np. symetykony. Te wielkocząsteczkowe związki krzemoorganiczne usuwają piany gazów i powietrza z przewodu pokarmowego przed badaniami diagnostycznymi jamy brzusznej, żołądka, jelit, pęcherzyka żółciowego nerek metodą ultrasonografii, endoskopii i radiologii.

Środki powierzchniowo czynne są szeroko stosowane w kosmetyce i medycynie. Szampony i inne środki do pielęgnacji i leczenia włosów wykazują efektywne działanie, gdy powierzchnia włosów jest podatna na ich zwilżanie. Dzieje się tak po użyciu związków z grupy saponin. Te naturalne detergenty obniżają napięcie powierzchniowe na granicy faz woda – powietrze, dzięki czemu powstaje obfita i długo utrzymująca się na powierzchni piana. Wiele materiałów medycznych (np. soczewki kontaktowe, cewniki, implanty) musi posiadać powierzchnię, która jest łatwo zwilżalna przez płyny ustrojowe. Pożądany efekt uzyskuje się dzięki zastosowaniu roztworów z odpowiednim surfaktantem. Takim powszechnie stosowanym w farmacji surfaktantem jest 2 – hydroksyetyloamina.

## Wykonanie ćwiczenia

### 3. NAPIĘCIE POWIERZCHNIOWE

#### POMIAR NAPIĘCIA POWIERZCHNIOWEGO CIECZY METODĄ STALAGMOMETRYCZNĄ

- Zadania:**
1. Zmierzyć napięcie powierzchniowe wodnych roztworów  **kwasów organicznych lub alkoholi (do wyboru)**.
  2. Przedstawić na wykresie zależność napięcia powierzchniowego od stężenia dla wodnych roztworów kwasów lub alkoholi  $\sigma = f(c)$ .
  3. W oparciu o wykres  $\sigma = f(c)$  dla kwasu octowego lub alkoholu etylowego wyznaczyć aktywność powierzchniową  $\Gamma$ , a następnie izotermę adsorpcji Gibbsa  $\Gamma = f(c)$ .
  4. Wyznaczyć napięcie powierzchniowe **acetonu i 1% roztworu wodnego oleinianu potasu**. Po wykonaniu pomiaru stalagmometr przemyć dokładnie wodą destylowaną i acetonem.

**Wzory pomocnicze:**

$$\frac{\sigma_x}{\sigma_w} = \frac{d_x n_w}{d_w n_x} \quad (1) \quad \Gamma = -\frac{c}{RT} \left( \frac{d\sigma}{dc} \right) \quad (2)$$

**Wykonanie ćwiczenia:**

1. Zmierzyć liczbę kropeł wody, wypływającej z określonej objętości stalagmometru (od kreski górnej do dolnej; stalagmometr uprzednio starannie przemyty wodą destylowaną!).
2. Zmierzyć liczbę kropeł dla kwasów i ich różnych stężeń (przed pomiarem nowego stężenia przepłukać stalagmometr badanym roztworem);

Kwas	Stężenie kwasu [mol·dm <sup>-3</sup> ]			
HCOOH	3,0	1,0	0,3	-
CH <sub>3</sub> COOH	3,0	1,0	0,5	0,25
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	1,0	0,3	0,1	-

lub alkoholi:

Alkohol	Stężenie alkoholu [mol·dm <sup>-3</sup> ]			
CH <sub>3</sub> OH	3,0	1,0	0,3	-
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	3,0	1,0	0,5	0,25
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	1,0	0,3	0,1	-

**UWAGA:** Należy dbać, aby krople równomiernie wypływały ze stalagmometru z szybkością 1 kropla na 2 - 3 sek. Zbyt szybkie wypływanie kropeł powoduje uzyskanie bardzo rozbieżnych wyników!

**Sposób podania wyników:**

- Otrzymane z pomiaru wyniki zestawień w Tabeli 1:

Tabela 1. Napięcie powierzchniowe wodnych roztworów kwasów/alkoholi

Substancja	Stężenie [mol · dm <sup>-3</sup> ]	n <sub>w</sub>	σ <sub>w</sub> [mN · m <sup>-1</sup> ]	n <sub>x</sub>	σ <sub>x</sub> [mN · m <sup>-1</sup> ]
Woda	-				
HCOOH (CH <sub>3</sub> OH)	3,0				
	1,0				
	0,3				
CH <sub>3</sub> COOH (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	3,0				
	1,0				
	0,5				
	0,25				
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH)	1,0				
	0,3				
	0,1				

Końcowy wzór na napięcie powierzchniowe mierzone metodą stalagmometryczną ma postać zgodnie z równaniem (1)

gdzie: σ<sub>x</sub> - napięcie powierzchniowe roztworu [mN · m<sup>-1</sup>],

σ<sub>w</sub> - napięcie powierzchniowe wody (zależne od temperatury !),

d<sub>w</sub> - gęstość wody (1 g · cm<sup>-3</sup>),

d<sub>x</sub> - gęstość badanej cieczy ( w przypadku rozcieńczonych roztworów d ~ 1 g · cm<sup>-3</sup>),

n<sub>w</sub> - liczba kropeł wody wypływającej z określonej objętości stalagmometru,

n<sub>x</sub> - liczba kropeł badanej cieczy wypływającej z tej samej objętości stalagmometru.

- Na podstawie uzyskanych wyników i obliczeń sporządzić wykres 1 dla trzech substancji: σ = f (c) i wykres 2 σ = f (c) dla kwasu octowego lub etanolu (dla wyznaczenia wartości „z”).

- Wykreślić izotermę adsorpcji Γ = f (c) dla kwasu octowego lub alkoholu etylowego w oparciu o równanie Gibbsa (2)

gdzie: Γ- nadmiar stężenia substancji rozpuszczonej w warstwie powierzchniowej w porównaniu z jej stężeniem w fazie objętościowej w roztworze w μmol · cm<sup>-2</sup>,

c - stężenie substancji w stanie równowagi w mol · dm<sup>-3</sup>,

σ - napięcie powierzchniowe w mN m<sup>-1</sup> (miliniuton/metr),

R - stała gazowa: 8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>,

T - temperatura w stopniach Kelvina (K).

Sposób wyliczenia wartości Γ podano w części teoretycznej (Rys. 4). Wartości „z” należy wyznaczyć dla kilku, np. pięciu stężeń z krzywej σ = f (c) dla których wykreślamy pięć stycznych i otrzymujemy pięć różnych wartości liczbowych „z”. Wykreślamy następnie wykres 3 zależności Γ = f (c).

- Pomiar napięcia powierzchniowego acetonu i oleianu potasowego wykonuje się przy wykorzystaniu stalagmometru, uprzednio starannie przemytego wodą destylowaną, potem

badaną cieczą (acetonem lub roztworem oleinianu potasu - w zależności od tego, którego roztworu napięcie powierzchniowe będzie badane w pierwszej kolejności).

5. Należy podać wartości liczbowe napięcia powierzchniowego acetonu i 1 % roztworu oleinianu potasowego.

6. Dane zamieścić w Tabeli 2.

Tabela 2. Napięcie powierzchniowe acetonu i 1% oleinianu potasu

Substancja	$n_w$	$\sigma_w$ [mN · m <sup>-1</sup> ]	$n_x$	$\sigma_x$ [mN · m <sup>-1</sup> ]
Woda				
Aceton				
1% oleinian potasu				

**UWAGA: Roztwory kwasów lub alkoholi o mniejszych stężeniach sporządzamy we własnym zakresie, w ilości ok. 25 cm<sup>3</sup>, przez rozcieńczenie roztworów wyjściowych wodą destylowaną**

**UWAGA: Gęstość 1% roztworu oleinianu potasowego można przyjąć za równą gęstości wody (1 g/cm<sup>3</sup>), gęstość acetonu  $d_A = 0,79$  g / cm<sup>3</sup>.**

### 3. NAPIĘCIE POWIERZCHNIOWE

(schemat formularza do opracowania wyników ćwiczenia)

Data wykonania ćwiczenia:

Imię i nazwisko studenta:

GS:

Imię i nazwisko asystenta:

#### 1. Zadania do wykonania

**1.1** Zmierzyć napięcie powierzchniowe wodnych roztworów kwasów organicznych lub alkoholi (*do wyboru*)

**1.2.** Przedstawić na wykresie zależność napięcia powierzchniowego od stężenia dla wodnych roztworów kwasów lub alkoholi  $\sigma = f(c)$

**1.3.** W oparciu o wykres  $\sigma = f(c)$  dla kwasu octowego lub alkoholu etylowego wyznaczyć aktywność powierzchniową  $\Gamma$ , a następnie izotermę adsorpcji Gibbsa  $\Gamma = f(c)$

**1.4.** Wyznaczyć napięcie powierzchniowe acetonu i 1% roztworu wodnego oleinianu potasu. Po wykonaniu pomiaru stalagmometr przemyć dokładnie wodą destylowaną i acetonem.

#### 2. Wielkości stosowane

- napięcie powierzchniowe wody,  $\sigma_w$ , [ $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ]
- napięcie powierzchniowe badanego roztworu,  $\sigma_x$ , [ $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ]
- ilość kropeł wody,  $n_w$
- ilość kropeł badanego roztworu,  $n_x$
- gęstość wody,  $d_w$ , [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]
- gęstość badanego roztworu,  $d_x$ , [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]
- nadmiar powierzchniowy,  $\Gamma$ , [ $\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ ]
- stężenie,  $c$ , [ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]
- stała gazowa,  $R$ , [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ]
- temperatura,  $T$ , [ $\text{K}$ ]
- wyznaczone graficznie odcinki „z”, [ $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ]

#### 3. Równania stosowane do obliczeń

$$\frac{\sigma_x}{\sigma_w} = \frac{d_x n_w}{d_w n_x} \quad (1)$$

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left( \frac{d\sigma}{dc} \right) \quad (2)$$

$$\Gamma = \frac{z}{RT} \quad (3)$$



**4. Wyniki**

**4.1. Napięcie powierzchniowe wodnych roztworów kwasów organicznych/alkoholi**

Tabela 1. Napięcie powierzchniowe wodnych roztworów kwasów/alkoholi

Substancja	Stężenie [mol · dm <sup>-3</sup> ]	n <sub>w</sub>	σ <sub>w</sub> [mN · m <sup>-1</sup> ]	n <sub>x</sub>	σ <sub>x</sub> [mN · m <sup>-1</sup> ]
Woda	-				
HCOOH (CH <sub>3</sub> OH)	3,0				
	1,0				
	0,3				
CH <sub>3</sub> COOH (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	3,0				
	1,0				
	0,5				
	0,25				
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH)	1,0				
	0,3				
	0,1				

**4.2. Napięcie powierzchniowe acetonu i 1% roztworu wodnego oleinianu potasu**

Tabela 2. Napięcie powierzchniowe acetonu i 1% oleinianu potasu

Substancja	n <sub>w</sub>	σ <sub>w</sub> [mN · m <sup>-1</sup> ]	n <sub>s</sub>	σ <sub>s</sub> [mN · m <sup>-1</sup> ]
Woda				
Aceton				
1% oleinian potasu				

**5. Załączniki**

5.1. Przykładowe obliczenia (powinny zawierać jednostki)

5.2. Omówienie wyników i wnioski

5.3. Wykres 1: Zależność napięcia powierzchniowego od stężenia dla alkoholi/kwasów,  $\sigma = f(c)$

5.4. Wykres 2: Zależność napięcia powierzchniowego dla alkoholu etylowego/kwasu octowego od stężenia i graficzne wyznaczenie wartości liczbowych odcinków „z” do wzoru Gibbsa,  $\sigma = f(c)$

5.5. Wykres 3: Zależność nadmiaru powierzchniowego od stężenia dla alkoholu etylowego/kwasu octowego,  $\Gamma = f(c)$

Podpis studenta:

Podpis opiekuna:

Data