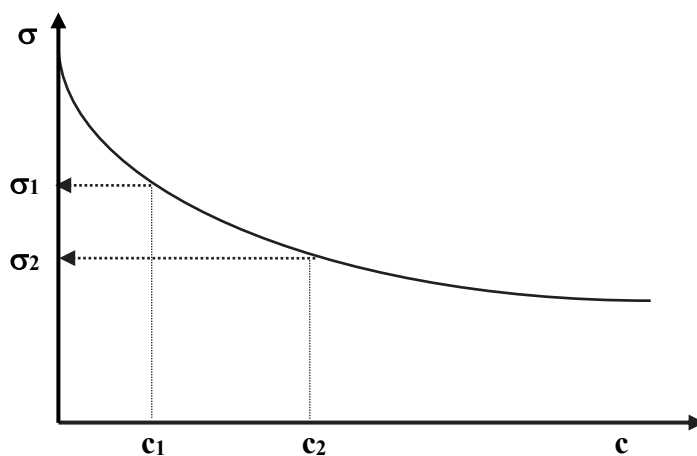


3_k. NAPIĘCIE POWIERZCHNIOWE

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 ciecz-gaz. Metody pomiaru napięcia powierzchniowego (tensjometryczna, pęcherzykowa, stalagmometryczna i kapilarna). Parachora. Zależność napięcia powierzchniowego od temperatury (wzór Eötvösa).*

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.

Przeanalizujmy ten wykres w powiązaniu z równaniem Gibbsa:

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

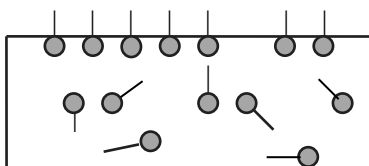
W równaniu tym wyrażenie $\frac{d\sigma}{dc}$ oznacza bardzo małą zmianę napięcia powierzchniowego roztworu, spowodowaną bardzo małą zmianą stężenia substancji powierzchniowo czynnej.

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:

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

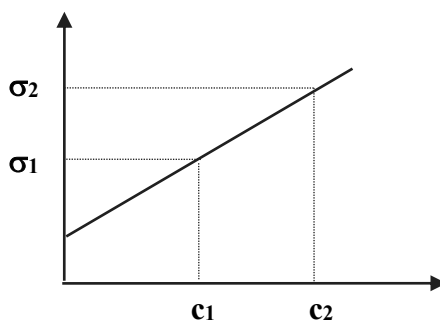
Oznacza to, że substancja powierzchniowo czynna gromadzi się na powierzchni roztworu. Istnieją również substancje powierzchniowo nieczynne, podwyższające napięcie powierzchniowe roztworów. Do takich substancji należą przede wszystkim substancje o charakterze jonowym, elektrolity mocne, np. **NaCl**, **HNO₃**, **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^+ , Cl^- lub H^+ i NO_3^- . Wymienione tu przykładowo substancje nie mają części hydrofobowych, a obydwa jony tworzące cząsteczkę mają właściwości hydrofilowe.

Zastosowanie napięcia powierzchniowego w kosmetologii

Składniki zmniejszające napięcie powierzchniowe pomiędzy dwiema fazami są dodawane do preparatów kosmetycznych. 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 detergentów np. 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. Bez dodatku surfaktantu niemożliwe byłoby usunięcie cząsteczek brudu (substancji niepolarnych o niskim napięciu powierzchniowym) z powierzchni skóry przy wykorzystaniu wody (o wysokiej wartości napięcia powierzchniowego). Dodatek surfaktantu powoduje również lepsze przyleganie składników dezodorantów czy antyperspirantów do powierzchni skóry.

Kationowe surfaktanty (Quats) są składnikami licznych odżywek do włosów.

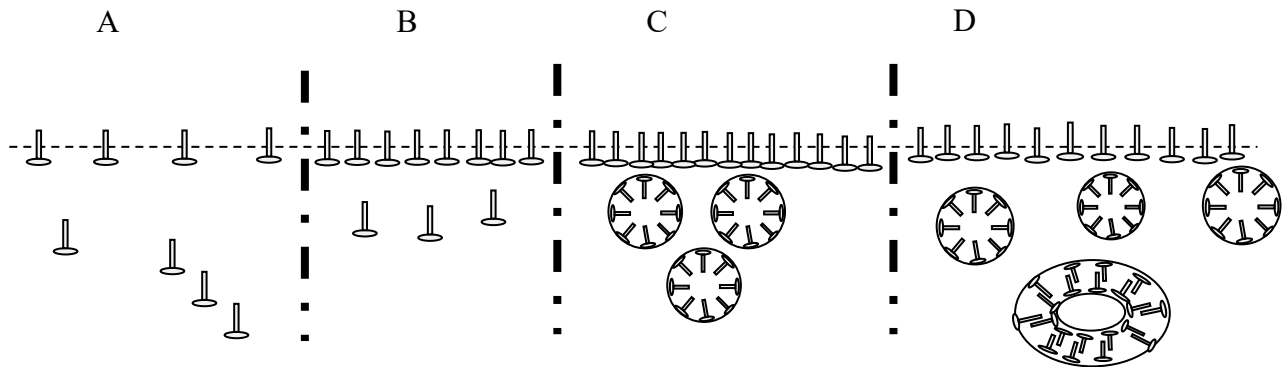
Natomiast amfoteryczne surfaktanty można znaleźć w szamponach dla dzieci czy innych łagodnych detergentach.

Środki obniżające napięcie powierzchniowe stosowane są również jako emulgatory stabilizujące emulsje takie jak np. mleczka kosmetyczne, kremy czy lotiony. (Patrz ćwiczenie EMULSJE). Są też środkami pomocniczymi w tworzeniu nośników środków aktywnych biologicznie. Natomiast solubilizatory stosowane są w preparatach kosmetycznych wykonywanych na bazie wody a zawierających związki hydrofobowe takie jak witaminy rozpuszczalne w tłuszczach, olejki eteryczne czy substancje zapachowe.

Micelle, liposomy

Tworzenie miceli

W roztworach o niskim stężeniu związki powierzchniowoczynne występują jako pojedyncze cząsteczki. Zwiększanie stężenia surfaktantu prowadzi do stopniowego wzrostu jego adsorpcji na granicy faz (Rys. 4A). Gdy powierzchnia granicy faz jest całkowicie wypełniona cząsteczkami surfaktantu, wtedy dalszy wzrost stężenia tego związku powoduje zwiększenie jego ilości w całej objętości roztworu (Rys. 4B). Konsekwentne zwiększanie ilości molekuł surfaktantu prowadzi do ich organizacji w cząstki, tzw. micelle (Rys. 4C). Taki sposób uporządkowania układu jest związany z dążeniem do utworzenia systemu o jak najmniejszej energii swobodnej. W roztworach wodnych cząsteczki związku powierzchniowoczynnego spontanicznie grupują się w taki sposób, aby z fazą rozpraszającą kontaktowały się tylko grupy hydrofilowe. W odwrotnym przypadku, gdy ośrodkiem rozpraszającym jest rozpuszczalnik organiczny, grupy hydrofobowe tworzą zewnętrzną powierzchnię miceli i wtedy to one są w bezpośrednim kontakcie z rozpuszczalnikiem, a grupy polarne są wewnątrz cząstki (miceli). Dalszy wzrost stężenia surfaktantu powoduje zmianę kształtu micel z kulistego na cylindryczny. Mogą też tworzyć się struktury płaskie (lamelle) i pęcherzykowe (liposomy, nanosomy) (Rys.4D). Zjawisko to jest spowodowane spadkiem średniej odległości pomiędzy agregatami, to zaś prowadzi do zwiększenia siły odpychania pomiędzy cząstkami. W liposomach i pęcherzykach warstwy niepolarne ułożone są równoległe do siebie tworząc podwójną warstwę (Rys. 4D).



Rys. 4. Zmiana organizacji cząsteczek surfaktantu w miarę zwiększania się jego stężenia.

Liposomy i inne formy pęcherzykowe są idealnymi układami do aplikacji kosmetyków. Wewnątrz niepolarnej podwójnej warstwy rozpuszczają się aktywne, niepolarne substancje. Natomiast polarne, czynne składniki są włączane do wodnej warstwy pomiędzy częściami niepolarnymi liposomu. Taki układ nie sprzyja transdermalnemu transportowi, co eliminuje podrażnienia skóry. Głównym problemem związanym z układami zawierającymi liposomy jest ich trwałość podczas przechowywania. Zwiększenie stabilności uzyskuje się poprzez dodatek specjalnych surfaktantów.

Liposomy są popularnymi składnikami kremów anti-aging, ponieważ dostarczają aktywne składniki zapobiegające procesowi starzenia przez błony komórkowe skóry do jej wnętrza. Proces ten prowadzi do poprawy uwodnienia skóry, redukcji drobnych zmarszczeń i zmniejszenia większych zmarszczeń i ogólnie poprawia strukturę skóry.

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

Wzory pomocnicze:

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

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 ⁻³]			
HCOOH	3.0	1.0	0.3	-
CH ₃ COOH	3.0	1.0	0.5	0.25
CH ₃ CH ₂ COOH	1.0	0.3	0.1	-

lub alkoholi:

Alkohol	Stężenie alkoholu [mol·dm ⁻³]			
CH ₃ OH	3.0	1.0	0.3	-
CH ₃ CH ₂ OH	3.0	1.0	0.5	0.25
CH ₃ CH ₂ CH ₂ 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 zestawić w Tabeli 1:

Substancja	Stężenie [Mol · dm ⁻³]	n _w	σ _w [mN · m ⁻¹]	n _x	σ _x [mN · m ⁻¹]
Woda	-				
HCOOH (CH ₃ OH)	3.0				
	1.0				
	0.3				
CH ₃ COOH (CH ₃ CH ₂ OH)	3.0				
	1.0				
	0.5				
	0.25				
CH ₃ CH ₂ COOH (CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH)	1.0				
	0.3				
	0.1				

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

gdzie: σ_x - napięcie powierzchniowe roztworu [mN · m⁻¹],

σ_w - napięcie powierzchniowe wody (zależne od temperatury !),

d_w - gęstość wody (1 g · cm⁻³),

d_x - gęstość badanej cieczy (w przypadku rozcieńczonych roztworów d ~ 1 g · cm⁻³),

n_w - liczba kropeł wody wypływającej z określonej objętości stalagmometru,

n_x - liczba kropeł badanej cieczy wypływającej z tej samej objętości stalagmometru.

- Pomiar napięcia powierzchniowego acetonu i oleinianu 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).

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

- Dane zamieścić w Tabeli 2.

Substancja	n _w	σ _w [mN · m ⁻¹]	n _s	σ _s [mN · m ⁻¹]
Woda				
Aceton				
1% oleinian potasu				

UWAGA: Roztwory kwasów lub alkoholi o mniejszych stężeniach sporządzamy we własnym zakresie, w ilości ok. 25 cm³, przez rozcieńczenie roztworów wyjściowych wodą destylowaną

UWAGA: Gęstość 1% roztworu oleinianu potasowego można przyjąć za równą gęstości wody (1 g/cm³), gęstość acetonu $d_A = 0.79 \text{ g / cm}^3$.

3. NAPIĘCIE POWIERZCHNIOWE

(schemat formularza do opracowania wyników ćwiczenia)

Data wykonania ćwiczenia:

Imię i nazwisko studenta:

GS:

Imię i nazwisko asystenta:

Zadania do wykonania:

Stosowane wzory.

Tabela 1.

Wykres 1. Zależność napięcia powierzchniowego od stężenia $\sigma = f(c)$ dla

Wykres 2. Zależność napięcia powierzchniowego dla alkoholu etylowego lub kwasu octowego od stężenia $\sigma = f(c)$ i sposób graficznego wyliczenia wartości liczbowych do wzoru Gibbsa.

Tabela 2.

Obliczenia (przykłady stosowanych obliczeń).

Omówienie wyników i wnioski.

Podpis studenta:

Podpis opiekuna:

Data