

Powoduje to wytracenie i osadzenie się cząstek /koagulacja/. Koagulacja może nastąpić także i z innych powodów np. wskutek orzrewania roztworu.

Z punktu widzenia swej trwałości roztwory koloidalne dzielą się na dwie grupy : liofilowe i liofobowe.

Podczas koagulacji liofilowego roztworu koloidalnego przechodzi on bardzo często w substancję galaretowatą zwana żelem.

Obok substancji stanowiącej fazę zdyspergowaną, w żelu jest także znaczna ilość rozpuszczalnika - wody. Żel stanowi jakby nieregularną siatkę zbudowaną z cząstek substancji rozpuszczonej, a w siatce znajdują się cząsteczki rozpuszczalnika.

Cecha charakterystyczna przemiany zolu liofilowego w żel jest odwracalność tej przemiany. W odpowiednich warunkach żel może, wchłonawszy odpowiednią ilość rozpuszczalnika, znowu stać się zolem. Do tej grupy roztworów koloidalnych /liofilowych/ należą hydrozole białek, żelatyny, kwasów krzemowych i inne.

Roztwory koloidalne, tzw. koloidy liofobowe reprezentują metastabilny stan substancji i bardzo łatwo poddają się koagulacji.

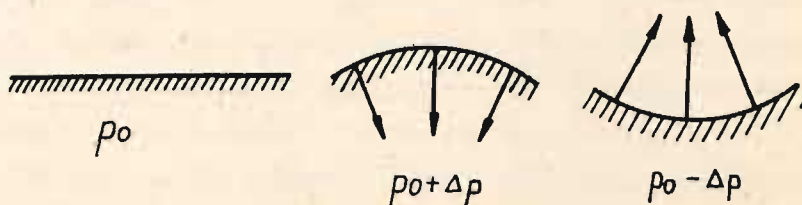
Do tej grupy należą na przykład roztwory metali w wodzie.

Koagulacji koloidów liofobowych towarzyszy zawsze stracanie się osadu, przy czym jest to proces nieodwracalny, gdyż przeprowadzenie osadu spowrotem w stan roztworu nie jest proste.

3.7. Ciężnienie pod zakrzywioną powierzchnią.

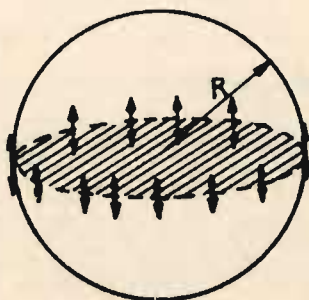
Każda powierzchnia wklęsła lub wypukła ograniczona tym samym konturem płaskim dąży do stanu, w którym energia powierzchniowa jest najmniejsza, tzn. do przyjęcia kształtu płaskiego. Odpowiada to minimalnej energii powierzchniowej.

Wynika z tego, że każda wycięta błonka powierzchniowa wywiera na ciecz dodatkowe ciśnienie w porównaniu z ciśnieniem doznawanym przez ciecz o płaskiej błonie powierzchniowej. To dodatkowe ciśnienie jest dodatnie w przypadku powierzchni wypukłej i ujemne w wypadku powierzchni wklęsłej /rys.3.15./. Jeśli przez p_0 oznaczymy ciśnienie pod powierzchnią płaską, to pod powierzchnią wypukłą ciśnienie wyniesie $p_0 + \Delta p$, natomiast pod powierzchnią wklęsłą $p_0 - \Delta p$. Wartość ciśnienia dodatkowego Δp zależy od napięcia powierzchniowego i promienia krzywizny powierzchni.



Rys.3.15. Ciśnienie pod zakrzywioną powierzchnią.

W przypadku kuli o promieniu R ciśnienie dodatkowe Δp wywierane przez powierzchnię cieczy pochodzi od sił działających na konturze rozdzielającej powierzchnię na dwie połowy / rys.3.16. /.



Rys.3.16. Siły działające na konturze rozdzielającej powierzchnię na połowy w przypadku kuli.

Napięcie powierzchniowe powoduje, że obie półkule przyciągała się z siłą

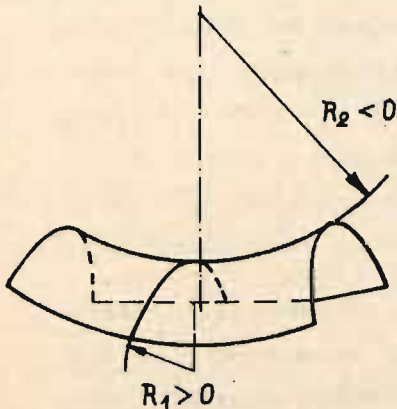
$$F = \zeta \cdot l = 2\pi R \cdot \zeta$$

Pole powierzchni zetknięcia obu półkul wynosi $S = \pi R^2$, stąd dodatkowe ciśnienie :

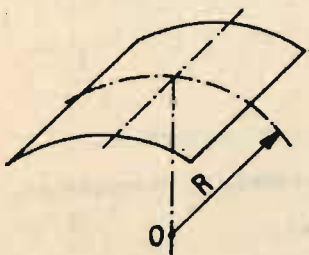
$$\Delta p = \frac{F}{S} = \frac{2\pi R \zeta}{\pi R^2} = \frac{2\zeta}{R} \quad (11.3.)$$

W przypadku ogólnym, gdy powierzchnia cieczy nie jest wycinkiem kuli / rys.3.17. / ciśnienie dodatkowe wyraża się zależnością :

$$\Delta p = \zeta \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (12.3.)$$



Rys.3.17. Promienie krzywizn dla powierzchni cieczy w przypadku ogólnym.



Rys. 3.18. Powierzchnia cylindryczna.

Jeśli środek krzywizny w prostokątnym przekroju leży wewnątrz cieczy, znak promienia krzywizny jest dodatni, jeżeli leży na zewnątrz, przypisujemy mu znak ujemny. A zatem, ciśnienie dopełniające $\Delta p > 0$, jeżeli menisk jest wypukły i $\Delta p < 0$ jeżeli menisk jest wklęsły.

W szczególnym przypadku ciśnienie dodatkowe panujące pod powierzchnią walca / rys.3.18. / wyniesie:

$$\Delta p = \frac{\zeta}{R} \quad (13.3.)$$

gdź: $R_1 = R$ a $\frac{1}{R_2} = 0$

Ciśnienie to jest dwukrotnie mniejsze niż pod powierzchnią kulista.

Bardzo charakterystyczna postać przybiera bańka, gdy ciśnienie w jej wnętrzu jest równe atmosferycznemu. Wnika stąd, że powierzchnia bańki przybiera wówczas taki kształt, aby:

$$\zeta \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = 0$$

lub

$$\frac{1}{R_1} = - \frac{1}{R_2}$$

Powierzchnię spełniająca ten warunek nazywamy powierzchnią o krzywiznie zerowej. Można ją otrzymać wydmuchując bańkę pomiędzy dwiema rurkami o tej samej średnicy, otwartymi z obu końców. Kształt takiej bańki przedstawiony jest na rys.3.19.



Rys.3.19. Bańka mydlana mająca powierzchnię o krzywiznie zerowej.

W przypadku powierzchni płaskiej mamy $R_1 = R_2 = \infty$ i wtedy brak jest dopełniającego ciśnienia.

Ciśnienie dodatkowe jest na ogół niewielkie. Na przykład, ciśnienie pod powierzchnią kropli cieczy o średnicy 1 mm wynosi około $2,7 \text{ N/m}^2$ / około 2 mm słupka rtęci /.

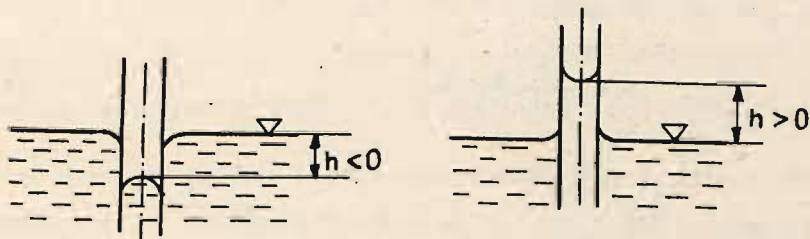
3.8. Zjawiska włoskowatości.

Napięcie powierzchniowe cieczy i przylegania cieczy do ścianek naczynia powoduje wstępowanie tzw. zjawisk włoskowatości, polegających na podniesieniu się / lub opuszczeniu / cieczy w cienkich rurkach zanurzonych w cieczy.

Poziom cieczy w wąskich naczyniach / kapilarach / różni się od poziomu cieczy w połączonym z nim szerokim naczyniu.

Gdy menisk jest wklęsły / kąt brzegowy jest ostry /, wówczas ciśnienie cieczy w rurce jest niższe od ciśnienia kontaktującego z nią powietrza. W przypadku wypukłego menisku / kąt brzegowy rozwarty / ciśnienie cieczy w rurce jest wyższe.

W naczyniu szerokim powierzchnia cieczy jest płaska i dodatkowe ciśnienie równa się zero / rys.3.20./.



Rys.3.20. Poziomy cieczy w wąskich naczyniach.

Suma algebraiczna ciśnienia Δp i hydrostatycznego ciśnienia dodatkowego słupka h cieczy w kapilarze powinna być równa zero:

$$\Delta p + \rho g h = 0 \quad (14.3.)$$

gdzie : ρ - gęstość cieczy.

Powierzchnię menisku w cienkiej rurce można często uważać za powierzchnię kuli, której promień R jest związany z promieniem rurki r wyrażeniem $r = R \cos \theta$ / rys.3.21. /.

Kąt między R a promieniem rurki r jest równy kątowi θ , gdyż oba te kąty mają ramiona do siebie prostopadłe.

Niedobór ciśnienia w tym wypadku wynosi /wzór 11.3./ :

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R} = \frac{2\sigma}{r} \cos \theta \quad (15.3.)$$

Jeśli ciecz w rurce wzniesie się na wysokość h ponad poziomem cieczy w naczyniu, to ciśnienie hydrostatyczne tego słupa jest :

$$\Delta p = \rho \cdot g \cdot h \quad (16.3.)$$

gdzie : g - przyspieszenie ziemskie

ρ - gęstość cieczy

Ciśnienie hydrostatyczne jest równoważne ciśnieniu wywołanemu przez napięcie powierzchniowe, stąd porównując (15.3.)

i (16.3.) otrzymamy :

$$h = \frac{2\sigma \cdot \cos \theta}{\rho \cdot g \cdot r} \quad (17.3.)$$

Dla cieczy niezwilżających menisk jest wypukły, a kąt θ jest większy od $\pi/2$ / rys.3.21.a /. W tym przypadku pod meniskiem cieczy mamy nadwyżkę ciśnienia równą /wzór 11.3./ :

$$p = \frac{2\sigma}{R}$$

która wciska ciecz w rurce poniżej poziomu w naczyniu na taką głębokość h , by ciśnienie hydrostatyczne cieczy otaczającej

jącej rurkę równoważyło nadwyżkę napięciową ciśnienia.

Jeśli $\theta' = \frac{\pi}{2} - \theta$ / rys.3.21.b / to:

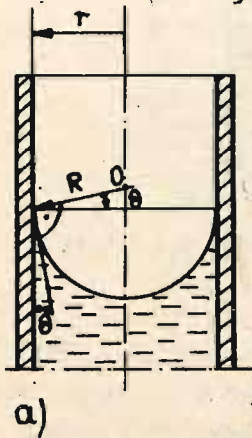
$$r = R \cos \theta'$$

Z warunku równowagi otrzymamy

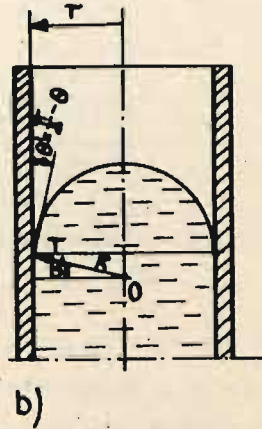
$$\rho \cdot g \cdot h = \frac{2\sigma \cos \theta'}{r}$$

skąd:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta'}{\rho \cdot g \cdot r} \quad (18.3.)$$



Rys.3.21. a/ Menisk wklęsły



b/ menisk wypukły cieczy w cienkiej rurce.

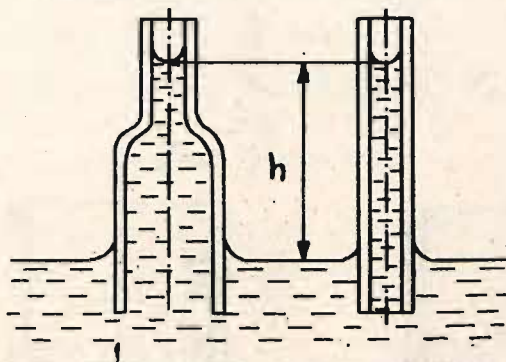
W otrzymanym wzorze współczynnik napięcia powierzchniowego cieczy występuje w kombinacji $\left(\frac{\sigma}{\rho \cdot g}\right)$ z jej gęstością.

Wielkość

$$\sqrt{\frac{2\sigma}{\rho \cdot g}}$$

ma wymiar długości i nosi nazwę stałej kapilarnej. Odgrywa ona istotną rolę w tych wszystkich zjawiskach, które zachodzą pod jednoczesnym działaniem sił napięcia powierzchniowego i sił ciężkości. Dla przykładu, stała kapilarna wody w temperaturze 20°C jest równa 0,39 cm.

Należy zaznaczyć, że niedobór ciśnienia czy też jego nadwyżka, zależy tylko od promienia rurki w miejscu tworzenia się menisku cieczy. Stąd otrzymujemy tę samą wartość wzniesienia się cieczy w rurce wąskiej i szerokiej zwężającej się ku górze / rys.3.22. /. W ostatnim przypadku należy tylko nieco wessać ciecz, by spowodować wzniesienie się jej aż do przewężenia.



Rys.3.22. Niezależność różnic poziomów cieczy w rurce od kształtu rurki.

Siły przylegania i napięcia powierzchniowego powodują, że kropla cieczy w stożkowatej rurce porusza się ku jej węższemu końcowi, jeśli ciecz zwilża ścianki rurki. Jeśli ciecz nie zwilża ścianek rurki, sytuacja jest odwrotna - kropla cieczy przesuwa się ku rozszeregającemu się końcowi rurki /rys.3.23./. Jeśli ciecz znajduje się między dwiema równoległymi płytkami odległymi od siebie o d / rys.3.24. /, to powierzchnia cieczy zwilżającej znajdujące się między płytkami przybiera kształt cylindra. Wówczas (wzór 13.3.)

$$\Delta p = \frac{\gamma}{R}$$

gdzie: R - promień cylindra.

Dla kąta granicznego θ

$$R = \frac{d}{2 \cos \theta}$$

stąd :

$$\Delta p = \frac{2\sigma \cos \theta}{d}$$

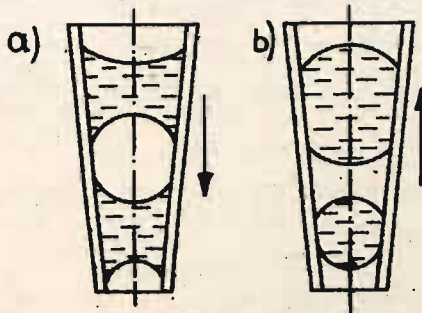
Ciśnienie to równoważy ciśnienie słupa cieczy o wysokości h

$$\frac{2\sigma \cos \theta}{d} = \rho \cdot g \cdot h$$

skąd wysokość h podniesienia się słupa cieczy

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho \cdot g \cdot d} \quad (19.3.)$$

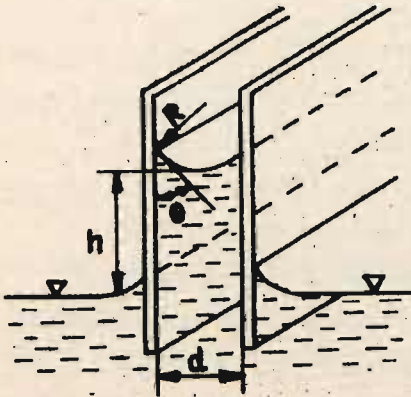
gdzie: ρ - gęstość cieczy, g - przyspieszenie ziemskie.



Rys.3.23. Ruch cieczy w rurce zwężającej się

a - cieczy zwilżającej w kierunku zwężenia

b - cieczy niezwilżającej - ku rozszężaniu



Rys.3.24. Podnoszenie się
cieczy zwilżającej
między równoległy-
mi płytkami.

Jeśli rozpatrzmy dwie równoległe płaskie płytki np. w postaci dwóch krążków, między którymi znajduje się cienka warstwa zwilżającej cieczy, to ciśnienie wewnątrz cieczy będzie mniejsze od ciśnienia zewnętrznego powietrza. Z tego względu ciśnienie atmosferyczne działające na płytki będzie powodowało ich wzajemne zbliżanie się. Warstewka cieczy wprowadzona między krążki posiada około brzegów wklęsłą powierzchnię zakrzywioną, której jeden promień krzywizny jest r , drugi zaś w przybliżeniu równa się promieniowi krążków i wskutek tego jest tak duży, że wartość $1/R$ można zaniedbać.

Wewnątrz ciekłej warstewki panuje ciśnienie o $\Delta p = \frac{b}{r} = \frac{2\sigma \cdot \cos \theta}{h}$ mniejsze od ciśnienia atmosferycznego.

Abym więc oderwać jeden krążek od drugiego należy użyć siły / rvs. 3.25. /.

$$F = \Delta p \cdot S = \frac{2\sigma \cdot \pi R^2 \cdot \cos \theta}{h}$$

Widzimy, że siła ta jest odwrotnie proporcjonalna do odległości między płytkami. W przypadku, gdy odległość h jest mała siła osiągnąć może znaczną wartość, porównywalną z wartością ciśnienia atmosferycznego.

Jeśli kat brzegowy jest rozwart, a więc gdy menisk jest wypukły, sytuacja będzie odwrotna, tzn. warstewka cieczy będzie jak gdyby odpychać płytki od siebie.

Podczas wypływu cieczy zwilżającej z rurek włoskowatych rozkład ciśnienia będzie taki jak na rvs. 3.26.

Na końcu rurki tworzy się menisk wypukły i $p_2 > p_1$.

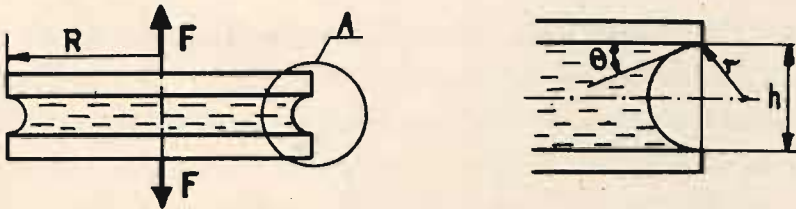
Abym ciecz wypływała z rurki, konieczne jest, abym suma ciśnienia p_1 i ciśnienia hydrostatycznego $\rho g h$ była większa od ciśnienia p_2 . Z warunku równowagi $p_1 + \rho \cdot g \cdot h = p_2$ uzyskujemy maksymalną wartość h , przy której ciecz nie będzie wypływać :

$$\rho g h = p_2 - p_1 = \left(p_n + \frac{2\sigma}{R} \right) - \left(p_n - \frac{2\sigma}{R} \right) = \frac{4\sigma}{R}$$

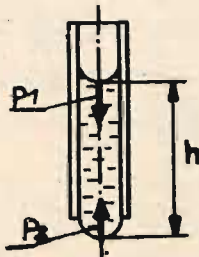
skąd

$$h = \frac{4\sigma}{\rho g R}$$

gdzie : ρ - gęstość cieczy, g - przyspieszenie ziemskie,
 p_n - ciśnienie, z jakim warstwa powierzchniowa cieczy
 /płaska/ działa na pozostałą masę cieczy.

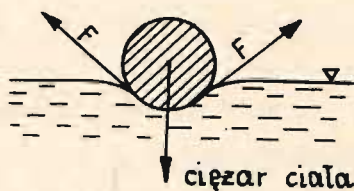


Rys. 3.25. Przyleganie dwóch krążków w przypadku znajdującej się między nimi cieczy zwilżającej.



Rys.3.26. Wypływanie kropli cieczy z rurki włoskowatej.

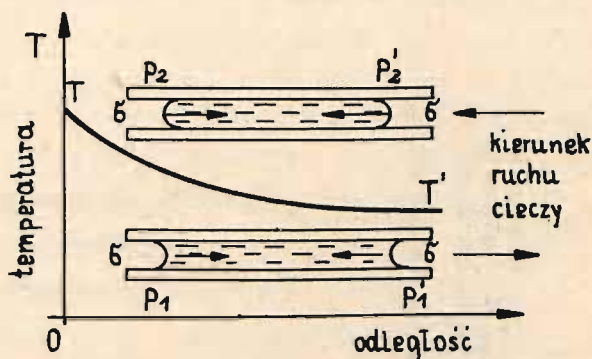
Utrzymywanie się drobnych ciał na powierzchni cieczy tłumaczy się również działaniem skierowanych do góry sił związanych z ciśnieniem włoskowatym / rys.3.27. /.



Rys.3.27. Utrzymywanie się drobnych ciał na powierzchni cieczy.

Jeśli w poziomo usytuowanej rurce włoskowatej jest ciecz, której temperatura na końcach rurki jest różna / $T > T'$ /, to zgodnie z faktem, że napięcie powierzchniowe maleje ze wzrostem temperatury. Różnica ciśnień na molekularnych, wklęsłych powierzchniach cieczy wyniesie / rys.3.28. / :

$$p_1 - p_1' = (p_n - \Delta p) - (p_n - \Delta p') = \Delta p' - \Delta p = \frac{2\sigma'}{R'} - \frac{2\sigma}{R}$$



Rys.3.28. Kierunek ruchu cieczy w rurkach włoskowatych spowodowanych różnicą temperatury.

Zaniedbując zmiany promienia rurki r w zależności od temperatury i kładąc $R' \approx R = r$ otrzymamy :

$$p_1 - p_1' = \frac{2}{r} (\sigma' - \sigma)$$

Ze względu na to, że $\sigma' > \sigma$ mamy $p_1 > p_1'$.

Jeżeli ta różnica ciśnień jest wystarczająca dla pokonania sił lepkości, wówczas ciecz przemieszcza się w stronę chłodniejszego końca rurki. Ciecz niezwilżająca, charakteryzująca się wypukłym meniskiem przemieszcza się w stronę końca o wyższej temperaturze.

3.9. Metody pomiaru napięcia powierzchniowego.

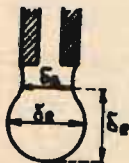
Istnieje szereg metod doświadczalnych wyznaczania współczynnika napięcia powierzchniowego cieczy. Jedna z tych metod opiera się na wypływie cieczy z rurki cylindrycznej. Inne metody wyznaczania napięcia powierzchniowego opierają się na pomiarach siły potrzebnej do oderwania pierścienia lub płytki od powierzchni zwilżającej, na pomiarach wysokości wznoszenia się cieczy w kapilarach, na pomiarze ciśnienia wewnątrz pęcherzyka gazowego.

3.9.1. Metoda kropłowa.

Opiera się ona na tym, że przy powolnym wypływie cieczy z rurki cylindrycznej ciężar kropli P w momencie oderwania się jej jest równy sile napięcia powierzchniowego, działającej wzdłuż obwodu szypki kropli / rys.3.29. /:

$$P = \sigma \cdot \pi \cdot d_s$$

gdzie : d_s - średnica szypki kropli.



Rys.3.29. Odrrywająca się kropla cieczy.

Przy wyznaczaniu napięcia powierzchniowego mierzymy liczbę n kropeł, tworzących się przy wpływie z rurki o określonej objętości V cieczy. Mnożąc obie strony powyższego równania przez n , otrzymamy :

$$n P = n \tilde{\sigma} \cdot \pi \cdot \tilde{\sigma}_s$$

ale $n P$ oznacza ogólny ciężar kropeł równy

$$n P = V \cdot \rho \cdot g$$

gdzie : ρ - gęstość cieczy.

Z porównania dwóch ostatnich wzorów wynika

$$\tilde{\sigma} = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{\pi \cdot n \cdot \tilde{\sigma}_s}$$

Średnicę $\tilde{\sigma}_s$ szczytów kropli wyznaczamy fotografując lub obserwując przebieg odrywania się kropli.

W praktyce wykorzystuje się równanie

$$\tilde{\sigma} = \frac{2 \cdot K \cdot m g}{\tilde{\sigma}_e}$$

gdzie : m - masa kropli odrywającej się od pionowej rurki o promieniu,

$\tilde{\sigma}_e$ - średnica kropli,

K - funkcja poprawkowa $K = f\left(\frac{8 V}{\tilde{\sigma}_e^3}\right)$

V - objętość kropli.

W zakresie wartości $4 \geq \frac{4V}{\tilde{\sigma}_e^3} \geq 0,8$ wartość współczynnika K zmienia się nieznacznie i wynosi średnio 0,26.

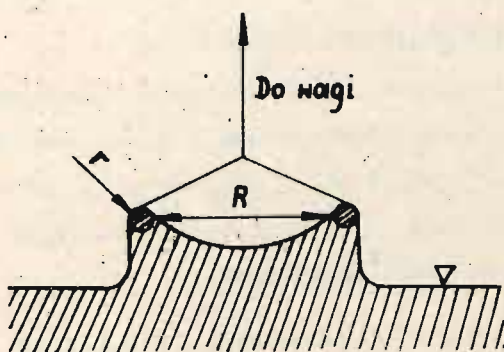
Pozwala to oznaczać wartości względne $\tilde{\sigma}$ na podstawie objętości lub mas kropeł i obliczać wartości bezwzględne $\tilde{\sigma}$, jeśli znane jest $\tilde{\sigma}_0$ cieczy standardowej / najczęściej wody lub benzenu w temperaturze 20°C /.

3.9.2. Metoda odrywania pierścienia / tensometryczna /.

Polega ona na pomiarze siły potrzebnej do oderwania od powierzchni cieczy pierścienia z cienkiego drutu platynowego. Zawieszony na odpowiednio czułej i wyskalowanej wadze pierścień platynowy zostaje zanurzony w cieczy, a następnie podniesiony do góry. Siła F , którą należy przyłożyć, aby oderwać pierścień od powierzchni cieczy, wynosi /rys.3.30./

$$F = 2\sigma \cdot l$$

gdzie: l - obwód pierścienia.



Rys.3.30. Odrywanie pierścienia od powierzchni cieczy.

Zamiast pierścienia można użyć płytkę platynową lub szklaną / rys.3.31. /. Napięcie powierzchniowe można obliczyć z wzoru / metoda Wilhelmy'ego /

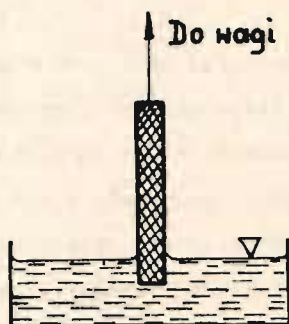
$$P_c = P_p + 2 \sigma b$$

gdzie: b - grubość płytki,

P_c - siła potrzebna do wyciągnięcia płytki z cieczy,

P_p - ciężar płytki.

Zgodność pomiarów z wynikami teoretycznymi około 0,4 %.



Rys. 3.31. Odrywanie płytki od powierzchni cieczy.

3.9.3. Metoda kapilarnego wzniesienia.

Pomiar napięcia powierzchniowego polega na zmierzeniu wysokości h , do której wznosi się ciecz w rurce kapilarnej o promieniu r / rys.3.32. /. Zakładając, że przekrój kapilaru ma kształt koła, to siła napięcia powierzchniowego działa wzdłuż obwodu koła. Wynosi ona :

$$F = 2\pi r \cdot \sigma \cdot \cos \theta$$

gdzie: θ - kąt zwilżania.

W stanie równowagi siła ta jest równa ciężarowi P słupa cieczy w kapilarze podniesionego lub obniżonego do wysokości h :

$$P = \pi r^2 \cdot h \cdot \rho \cdot g$$

gdzie: r - promień kapilaru, ρ - gęstość cieczy,

g - przyspieszenie ziemskie.

Mamy więc: $F = P$ czyli:

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

skąd:

$$\sigma = \frac{1}{2} \frac{r h \rho g}{\cos \theta}$$

Dla ciał zwilżających ścianki kapilaru kąt zwilżania praktycznie jest równy zero, czyli $\cos \theta \approx 1$, stąd: