

3.3. Zależności napięcia powierzchniowego od temperatury.

Rolę podobną do tej, jaką entropia odgrywa w stosunku do przemian adiabatycznych w układach odosobnionych, czyli rolę wyznaczania kierunku przebiegu zjawiska, spełnia w stosunku do przemian izochoryczno-izotermicznych tzw. energia swobodna E_s wprowadzona przez H. Helmholtza określona przez równanie:

$$E = U - T \cdot s \quad (5.3.)$$

gdzie : U - energia wewnętrzna

s - entropia

Praca zużyta na zwiększenie powierzchni cieczy zamagazynowana zostaje w postaci energii powierzchniowej cieczy. Energia ta może zostać zamieniona z powrotem na pracę, gdy powierzchnia cieczy maleje. Zarówno zwiększanie jak i zmniejszanie powierzchni cieczy odbywa się zwykle izotermicznie. Możemy więc energię powierzchniową cieczy uznać za energię swobodną E . Korzystając z wzoru (5.3.) mamy w tym wypadku :

$$E_p = U - T \cdot s \quad (6.3.)$$

natomiast wartość entropii s wywniesie:

$$s = - \left(\frac{\partial E_p}{\partial T} \right)$$

Zgodnie z (2.3.) $E_p = \zeta \cdot S$ / S - powierzchnia cieczy / i podobnie $U = u \cdot S$, gdzie u - jest energia wewnętrzna na jednostkę powierzchni. Równanie (6.3.) więc przedstawia się w postaci:

$$\zeta = u + T \cdot \frac{\partial \zeta}{\partial T} \quad (7.3.)$$

Doświadczenie zgodnie z przewidywaniami wykazuje, że w miarę wzrostu temperatury napięcie powierzchniowe maleje / rys. 3.4./. wobec tego $\frac{\partial \zeta}{\partial T} < 0$, a ze wzoru (7.3.) wynika zatem, że $u > \zeta$. W warunkach izotermicznych musi więc zachodzić praca zwiększaniu powierzchni cieczy dopływ ciepła z otoczenia.

W temperaturze krytycznej T_{kr} , kiedy różnica między cieczą a parą zanika, dla obu wartości ζ i E_p otrzymujemy wartość równą zero. Stąd przy $T_{kr} = \text{const.}$ i energia wewnętrzna $u = \text{const.}$ mamy

$$-\frac{d\zeta}{dT} = \text{const.}$$

Zależność wartości napięcia powierzchniowego od temperatury można wyrazić więc w postaci zależności liniowej:

$$\zeta_T = \zeta_0 \cdot a (T_{kr} - T - b) \quad (8.3.)$$

gdzie: a - wartość stała, charakterystyczna dla danej substancji,

ζ_0 - napięcie powierzchniowe w temperaturze odniesienia,

b - stała charakterystyczna dla danej substancji,

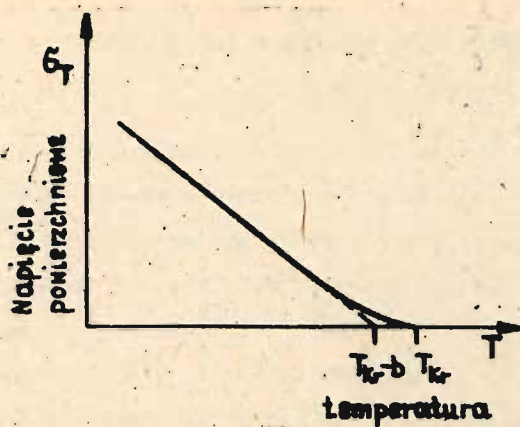
T - temperatura rozpatrywana.

Gdy zamiast napięcia powierzchniowego wyrazi się zależność (8.3.) dla molowego napięcia powierzchniowego, to $a\zeta_0$ powinno mieć dla wszystkich cieczy jednakową wartość. Dla cieczy nieasocjujących wynosi ono około $2,12 \cdot 10^{-17} \text{ J} \cdot \text{deg}^{-1}$, natomiast b wynosi około 6°K . Pochodzi to z faktu, że w bezpośrednim sąsiedztwie temperatury krytycznej T_{kr} , funkcja $\zeta = f(T)$ traci swój liniowy charakter / rys. 3.4. /.

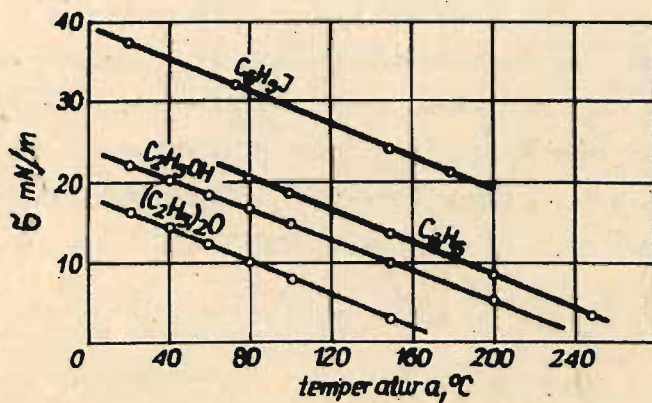
Ekstrapolowana część prostoliniowa wykresu tej funkcji przecina oś temperatur w pobliżu temperatury krytycznej w odległości b wynoszącej około 6°K .

Zależność napięcia powierzchniowego od temperatury dla niektórych cieczy przedstawiono na rys. 3.5..

Wartość napięcia powierzchniowego cieczy jest bardzo zależna od zanieczyszczenia, czego nie można pominąć przy termodynamicznych aspektach tego zagadnienia.



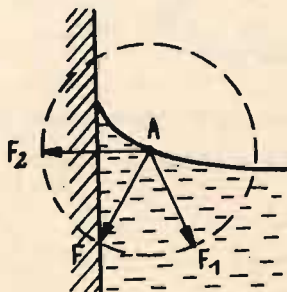
Rys.3.4. Zależność napięcia powierzchniowego od temperatury.



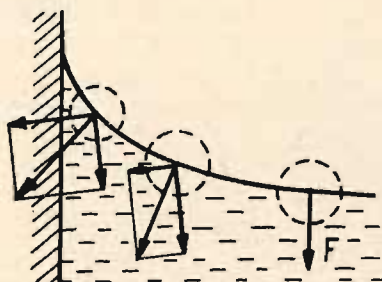
Rys.3.5. Zależność napięcia powierzchniowego od temperatury dla niektórych cieczyw.

3.4. Zwilżanie ciał stałych przez ciecz.

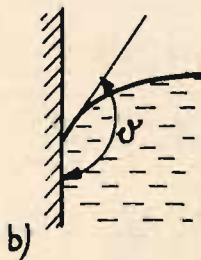
Cząsteczki cieczy, znajdujące się w pobliżu ścianki naczynia lub innego ciała stałego, współdziałają nie tylko ze sobą, ale i z cząsteczkami ciała stałego. Jeśli rozpatrzmy dowolną cząsteczkę A warstwy powierzchniowej cieczy znajdującą się w pobliżu płaskiej ścianki naczynia, to będzie ona miała pewien zakres działania cząsteczkowego / linia przerywana na rys. 3.6. /. Oznaczmy literą F_1 siłę wypadkową sił przyciągania cząsteczki A przez wszystkie pozostałe cząsteczki cieczy, a literą F_2 - siłę przyciągania jej przez wszystkie cząsteczki ścianki naczynia. Ze względu na symetrię siła F_2 jest skierowana prostopadle do ścianki naczynia. Kierunek siły F_1 zależy od kształtu menisku i położenia cząsteczki A względem ścianki naczynia, tak że kierunek i wielkość siły wypadkowej F będzie również funkcją odległości cząsteczki od ścianek naczynia / rys. 3.7. /. Ciężar cząsteczki w porównaniu z siłami F_1 i F_2 jest tak mały, że można go pominąć.



Rys.3.6. Zakres oddziaływania cząsteczki cieczy znajdującej się na jej powierzchni.



Rys.3.7. Zależność wielkości i kierunku siły wypadkowej F od odległości od ścianki naczynia.



Rys.3.8. Kąt graniczny dla cieczy
a - zwilżającej ścianki
b - niezwilżającej ścianki.

Dlatego można przyjąć, że siła wypadkowa F , działająca na cząsteczkę A , równa się wypadkowej sił F_1 i F_2 .

Cząsteczka znajduje się w równowadze tylko wtedy, gdy siła F jest skierowana prostopadle do powierzchni cieczy.

Gdyby siła F nie była prostopadła do powierzchni cieczy, to cząsteczka A przesuwałaby się wzdłuż tej powierzchni.

Kierunek siły F zależy od kierunku siły F_1 i od stosunku sił F_1 i F_2 .

W wyniku więc działania sił spójności i napięcia błony powierzchniowej cieczy pozioma powierzchnia cieczy w pobliżu ścianek naczynia ulega zakrzywieniu. Zakrzywiona swobodna powierzchnia cieczy nasywa się meniskiem. W celu scharakteryzowania menisku wprowadza się pojęcie kąta granicznego ψ między zwilżoną powierzchnią ścianki i meniskiem w punktach ich przecięcia.

Jeżeli $\psi < \frac{\pi}{2}$, to ciecz zwilża ściankę, natomiast gdy $\psi > \frac{\pi}{2}$ - ciecz nie zwilża ścianki / rys.3.8. /.

Można odróżnić trzy przypadki wypadkowej siły F , mianowicie:

a/ siła F jest równoległa do powierzchni ścianki, powierzchnia cieczy jest płaska i $\psi = \frac{\pi}{2}$ / rys.3.9.a /

b/ siła F jest skierowana w stronę ścianki, tzn. że siły przyciągania cząsteczki A przez cząsteczki ścianki przeważają nad siłami przyciągania jej przez cząsteczki cieczy.

Ciecz ma menisk wklęsły i $\psi < \frac{\pi}{2}$, tzn. że ciecz zwilża ścianki boczne / rys.3.9.b /

c/ siła F jest skierowana w stronę cieczy, tzn. że siły przyciągania cząsteczki A przez cząsteczki cieczy przeważają nad siłami przyciągania jej przez cząsteczki ścianki.

Menisk jest wypukły i $\psi > \frac{\pi}{2}$, a ciecz nie zwilża bocznej ścianki.

Zwilżalność ciał stałych przez ciecz można także rozpatrzyć biorąc pod uwagę napięcia powierzchniowe, jakie występują na granicy rozdziału faz: ciało stałe - gaz, ciecz - gaz, i ciało stałe - ciecz.

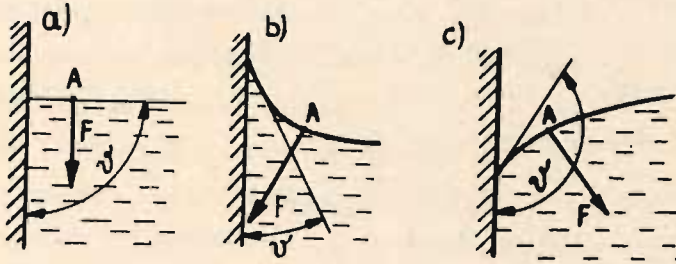
Miedzy tymi fazami występują napięcia powierzchniowe :

σ_{sg} - między ciałem stałym a gazem

σ_{cg} - między cieczą a gazem

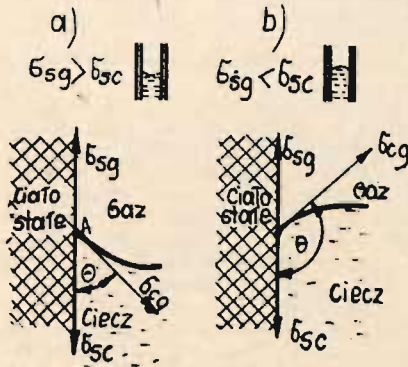
σ_{sc} - między ciałem stałym a cieczą.

Do linii kontaktu wszystkich trzech ośrodków ze sobą / punkt A / przyłożone są wszystkie trzy siły napięcia powierzchniowego, z których każda jest skierowana wzdłuż stycznej do wnętrza powierzchni styku odpowiednich dwóch ośrodków, jak to przy pomocy strzałek zaznaczono na rys.3.10.a.b.



Rys.3.9.a,b,c, Różne przypadki działania siły wypadkowej

$$a/\gamma = \frac{\pi}{2} \quad b/\gamma < \frac{\pi}{2} \quad c/\gamma > \frac{\pi}{2} .$$



Rys.3.10.a,b. Napięcia powierzchniowe faz gazu, cieczy i ciała stałego

a/- ciecz zwilżająca /menisk wklęsły/

b/- ciecz niezwilżająca /menisk wypukły/.

Siły te, odniesione do jednostki długości linii stykania się ośrodków, są co do wartości równe napięciom powierzchniowym

$$\sigma_{sg} , \sigma_{cg} , \sigma_{sc} .$$

Powierzchnia cieczy przybiera taki kształt, aby wypadkowa trzech sił ζ_{sg} , ζ_{cg} i ζ_{sc} nie miała składowej wzdłuż ścianki naczynia. Składową prostopadłą równoważy siła reakcji ze strony ścianki / ciała stałego /. Tak więc warunek równowagi cieczy przy ścianie ma postać :

$$\zeta_{sg} = \zeta_{sc} + \zeta_{cg} \cos \psi \quad (9.3.)$$

Równanie to określa się czasem równaniem zwilżania.

Z równania (9.3.) otrzymuje się :

$$\cos \psi = \frac{\zeta_{sg} - \zeta_{sc}}{\zeta_{cg}} \quad (10.3.)$$

Widać więc, że kąt graniczny zależy tylko od natury, trzech kontaktujących ze sobą ośrodków, ściśle od napięć powierzchniowych na brzegach ich powierzchni, a w szczególności od:

- a/ - kohezyjnych sił przyciągania między cząsteczkami cieczy
- b/ - sił przyciągania cząsteczek cieczy przez elementy budowy powierzchni ciała stałego w miejscach zetknięcia cieczy z ciałem stałym np. jonów, cząsteczek itp.
- c/ - sił przyciągania cząsteczek cieczy, nie będących w kontakcie z ciałem stałym, ale znajdujących się w zasięgu oddziaływań międzycząsteczkowych
- d/ - sił grawitacyjnych / ciężkości /.

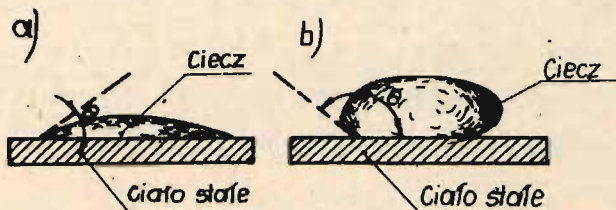
Należy ponadto mieć na uwadze fakt, że napięcie powierzchniowe, a więc i kąt zwilżania w bardzo silnym stopniu zależą od stanu powierzchni rozdziału, a przede wszystkim od ich czystości. Siły kohezyjne powodują zwiększenie kąta zwilżania, a wszystkie inne zmniejszają ten kąt.

Jeśli $\sigma_{sg} > \sigma_{sc}$, tzn. jeśli napięcie powierzchniowe na granicy ścianki i gazu jest większe niż na granicy ścianki ciała stałego z cieczą, to $\cos \psi > 0$, tak że kąt ψ jest ostry.

Wówczas ciecz przy styku z ciałem stałym jest podniesiona i jej menisk jest wklęsły / rys.3.10.a /.

W tym wypadku ciecz zwilża powierzchnię ciała stałego.

Kropla takiej cieczy opuszczona na powierzchnię ciała stałego rozplywa się w pewnym stopniu na tej powierzchni / rys.3.11.a /.



Rys.3.11.a,b. Kropla cieczy na powierzchni ciała stałego w przypadku :

a - zwilżania tej powierzchni

b - niezwilżania tej powierzchni.

Jeśli natomiast $\sigma_{sg} < \sigma_{sc}$, to $\cos \psi < 0$ i kąt ψ jest rozwarty.

Ciecz przy zetknięciu się z ciałem stałym jest wówczas na niższym poziomie i jej menisk jest wypukły / rys.3.11.b. /.

W tym wypadku ciecz nie zwilża ciała stałego.

Na przykład kąt zwilżania rtęci na szkle wynosi około 150° , wody na parafinie około 105° . Krople takich cieczy na powierzchni ciała stałego starają się zmniejszyć powierzchnię swego kontaktu z powierzchnią ciała stałego / rys.3.11.b /.

Ponieważ kosinus kąta nie może przewyższać co do bezwzględnej wartości jedności, więc z otrzymanego wzoru na $\cos \psi$ widać, że w każdym realnym przypadku równowagi cieczy przy ścianie

/ ciało stałe / winien być spełniony warunek :

$$|\zeta_{sg} - \zeta_{sc}| \leq \zeta_{gc}$$

Z drugiej strony, jeśli przez ζ_{sg} , ζ_{sc} , ζ_{gc} rozumieć współczynniki napięcia powierzchniowego dla każdej parv ośrodków z osobna, to znaczy przy nieobecności trzeciego ośrodka, wówczas może się okazać, że nierówność taka w ogóle nie będzie spełniona.

W rzeczywistości należy mieć na uwadze fakt, że trzecia substancja może ulegać adsorbcji na powierzchni rozdziálu dwu innych, obniżając przez to napięcie powierzchniowe na tej powierzchni. W rezultacie współczynniki ζ przyjmują takie wartości, dla których napisana wyżej nierówność jest spełniona.

Od pojęć zwilżania i niezwilżania należy odróżnić pojęcie całkowitego zwilżania, które odnosi się do zjawisk kondensacji pary na powierzchni ciała stałego. Jak wiadomo, kondensacja pary w ciecz zachodzi pod wpływem sił przyciągania Van der Waalsa działających między cząsteczkami. Ale siły takie mogą działać na cząsteczki pary nie tylko ze strony innych cząsteczek pary, lecz również ze strony cząsteczek ciała stałego. Jeśli siły przyciągania ze strony cząsteczek ciała stałego są większe od sił wzajemnego przyciągania się cząsteczki cieczy, to w takim przypadku obecność powierzchni ciała stałego będzie sprzyjać częściowej kondensacji pary nawet w tych warunkach / kiedy para jest nienasycona /, w których sama para jest jeszcze w stanie trwałym.

Na powierzchni ciała stałego wytworzy się cienka warstwa cieczy, przy czym grubość tej warstwy jest określona przez promień działania sił Van der Waalsa tzn. rzędu 10^{-7} - 10^{-5} cm.

W miarę jak stan pary zwilża się do stanu nasycenia, grubość warstwy wzrasta. Zjawisko to nazywa się właśnie całkowitym zwilżaniem powierzchni danego ciała stałego przez ciecz. Na przykład, czterochlorek węgla / CCl_4 / zwilża całkowicie wiele powierzchni, w tym także powierzchnię szkła.

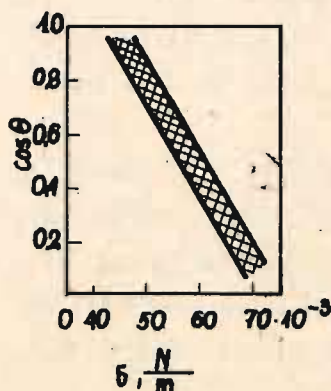
Ciecz zwilżająca całkowicie ścianki naczynia przechodzi na brzeg swej powierzchni w sposób ciągły w błonkę cieczy na ścianie. W tym przypadku kąt zwilżania nie ma żadnej skończonej wartości.

Można powiedzieć, że przypadkowi całkowitego zwilżania odpowiada kąt zwilżania równy zeru. Kropla takiej cieczy opuszczonej na powierzchnię ciała stałego rozplywa się po niej całkowicie. W zależności od charakteru sił przyciągania Van der Waalsa ze strony ciała stałego możliwe są w zasadzie również bardziej złożone przypadki zwilżania.

Na przykład, gdy na powierzchni ciała stałego następuje kondensacja pary w ciecz, ale grubość tworzącej się przy tym błonki nie może przewyższać określonej wartości granicznej, to upuszczona na nią jeszcze jedna kropla cieczy nie rozplynie się całkowicie, lecz pozostanie w stanie izolowanym.

Chociaż będzie ona bardzo rozmyta, to w tym przypadku kąt zwilżania będzie miał bardzo małą, ale w każdym razie skończoną wartość. Z sytuacją taką mamy do czynienia w przypadku kropli wody na czystym szkłe. Maksymalna grubość błonki wodnej wynosi około 10^{-6} cm, wartość zaś kąta zwilżania nie przewyższa jednego stopnia.

Jak wykazały badania doświadczalne, między kątem zwilżania a napięciem powierzchniowym istnieje prostoliniowa zależność. W przypadku różnych cieczy i różnych powierzchni poszczególne wartości układają się w pasie o określonej szerokości
/ rys.3.12. /.



Rys.3.12. Zależność między kątem zwilżania a napięciem powierzchniowym dla różnych powierzchni i różnych cieczy.

3.5. Adsorpcja i substancje powierzchniowo aktywne.

Do szerokiej klasy zjawisk powierzchniowych należą zjawiska adsorpcji, które polegają na osadzaniu się pewnych substancji na powierzchniach ciał ciekłych i stałych.

Adsorpcja może zachodzić z gazów i cieczy, a także mogą na niej ulegać substancje rozpuszczone w roztworze. I tak np. wiele gazów ulega adsorpcji na powierzchni węgla, żelu krzemowego, większości metali. Węgiel adsorbuje z roztworu różne związki organiczne. Stopień adsorpcji charakteryzuje stężenie powierzchniowe, tzn. ilości substancji, jaka się osadziła na jednostce powierzchni adsorbenta.

Aby dany adsorbent mógł zaadsorbować dużą ilość jakiejś substancji, musi on mieć możliwie dużą powierzchnię przy zadanej masie. Dla scharakteryzowania ilościowo tej ich właściwości posługujemy się pojęciem powierzchni właściwej adsorbenta, którą określamy jako powierzchnię ciała odniesioną do

jednego grama jego masv.

W przypadku dobrych adsorbentów, na przykład specjalnych porowatych gatunków węgla, wielkość ta osiąga setki metrów kwadratowych. Powierzchnia adsorbenta silnie wzrasta z jego rozdrobnieniem. I tak np. substancja o objętości 1 cm^3 rozdrobniona na kuleczki o promieniu r ma sumaryczną powierzchnię wynoszącą $3/r$. Jeśli $r \approx 10^{-6} \text{ cm}$, to sumaryczna powierzchnia ciała jest rzędu setek metrów kwadratowych.

Bardzo ważną cechą adsorpcji jest wywołwana przez nią zmiana napięcia powierzchniowego na granicy stykających się ośrodków, a zwykle dotyczy to powierzchni cieczy. Adsorpcja zawsze zmniejsza współczynnik napięcia powierzchniowego cieczy. W tej prawidłowości przejawia się dążność do osiągnięcia stanu o najmniejszej energii powierzchniowej, gdyż obok zmniejszania pola powierzchni spadek energii powierzchniowej może także nastąpić wskutek zmian właściwości fizycznych powierzchni.

Substancje zbierające się w warstwie powierzchniowej przy rozpuszczaniu ich w cieczy nazywamy substancjami powierzchniowo aktywnymi, a zjawisko powiększonej koncentracji cząsteczek tych substancji w warstwie powierzchniowej rozpuszczalnika nazywamy adsorpcją.

Ma to miejsce, gdy siły oddziaływania wzajemnego cząsteczek substancji rozpuszczalnika są większe od sił oddziaływania wzajemnego substancji rozpuszczonej. Koncentracja cząsteczek substancji rozpuszczonej w warstwie powierzchniowej będzie większa niż ich koncentracja wewnątrz cieczy.

Substancje powierzchniowo aktywne powodują zmniejszenie napięcia powierzchniowego. Takimi substancjami w stosunku do wody są różne substancje organiczne: kwasy tłuszczowe, ich sole, alkohole, eter i w ogóle związki o długim łańcuchu węglowym.

Jeżeli siły oddziaływania wzajemnego między cząsteczkami substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika są większe niż siły oddziaływania wzajemnego cząsteczek rozpuszczalnika, to obserwujemy zjawisko odwrotne - koncentracja cząsteczek substancji rozpuszczonej w warstwie powierzchniowej jest mniejsza niż w pozostałej objętości roztworu.

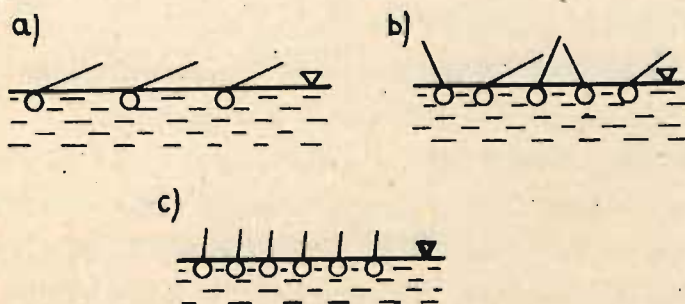
Takie zjawisko nazywa się adsorpcją ujemną. Wprowadzenie do cieczy substancji, / cukry, wszystkie elektrolity, białka, gliceryna, mocznik / powodujących adsorpcję ujemną, towarzyszy powiększenie współczynnika napięcia powierzchniowego. Fakt zmniejszenia się napięcia powierzchniowego na granicy faz świadczy również o wzroście zwilżalności danego ciała przez ciecz.

Adsorbenty, jeśli rozpuszczalnikiem jest woda, w związku z tym dzielą się na :

- 1/ Hydrofobowe - źle zwilżane przez wodę, np. węgiel aktywowany. Na granicy niepolarnego adsorbenta z polarną cieczą wytwarza się znaczne napięcie międzyfazowe i wobec tego woda źle zwilża węgiel aktywowany. Rozpuszczone w niej substancje będą natomiast adsorbowały się dobrze.
- 2/ Hydrofilowe - dobrze zwilżane przez wodę. Na granicy polarnego adsorbenta i polarnej cieczy obserwuje się bardzo dobrą adsorpcję wody, podczas gdy substancje w niej rozpuszczone adsorbują się bardzo trudno.

Jeśli koncentracja kwasu tłuszczowego w wodzie jest tak mała, że pole swobodnej powierzchni, odpowiadające jednej cząsteczce tego kwasu, jest znacznie mniejsze niż przekrój poprzeczny tej cząsteczki, równy w przybliżeniu $(2 + 2,4) \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$, wtedy napięcie powierzchniowe jest praktycznie równe powierzchniowemu napięciu wody czystej.

W miarę wzrostu zawartości kwasu tłuszczowego w wodzie koncentracja cząsteczek kwasu w warstwie powierzchniowej wzrasta dopóty, dopóki te cząsteczki nie utworzą jednolitej monomolekularnej warstwy. Napięcie powierzchniowe przy tym maleje. Dalsze powiększanie ilości kwasu tłuszczowego prowadzi do powstania dwóch lub większej liczby warstw monomolekularnych, a współczynnik napięcia powierzchniowego zbliża się do jego wartości dla tego kwasu / rys.3.12a,b,c, /.



Rys.3.12. Struktury adsorpcyjne warstw powierzchniowych na granicy warstw roztwór-para.

- a/ dla bardzo rozcieńczonych roztworów
- b/ przy większych stężeniach roztworów
- c/ przy dużych stężeniach roztworów
/całkowite wypełnienie warstwy powierzchniowej /.

Problem adsorpcji na powierzchniach metalu jest bardzo złożony, podobnie jak i adsorpcja na powierzchniach półprzewodników, gdyż za każdym razem ma się do czynienia z inną sytuacją i inną reakcją powierzchniową.

Wynika to z różnego stanu i sposobu przygotowywania powierzchni adsorbentu. Należy się także liczyć z faktem, że powierzchnie te pokryte są gazami, z którymi metal lub półprzewodnik się kontaktował, a więc w przypadku powietrza z tlenem i azotem.

Czystą powierzchnię / w skali atomowej / można utrzymywać przez dłuższy czas tylko w warunkach bardzo wysokiej próżni / rzędu 10^{-10} mm Hg /.

Adsorpcja w warstwie powierzchniowej cieczy wiąże się ze wzrostem lepkości tej warstwy, gdyż zanurzone w rozpuszczalniku aktywne końce cząsteczek substancji adsorbowanej przyciągają do siebie cząsteczki rozpuszczalnika, koncentrując wokół siebie cząsteczki cieczy. Powiększenie lepkości błonki powierzchniowej prowadzi do zwiększenia jej trwałości.

Na przykład lepkość cienkich błonek wody mydlanej jest znacznie większa niż lepkość wody czystej. Dlatego takie błonki odznaczają się większą trwałością. Pęcherze mydlane mogą ślizgać się wzajemnie po sobie, nie łącząc się. Wyjaśnia to również trwałość piany.

Istnieją dwa zasadnicze rodzaje adsorpcji: fizyczna i chemiczna / chemisorpcja / , a także różne przypadki pośrednie.

Adsorpcja fizyczna spowodowana jest siłami oddziaływań międzycząsteczkowych / siły Van der Waalsa, wiązania mostka wodorowego itp. /.

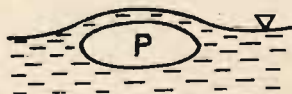
Adsorpcja chemiczna, zwana także chemisorpcją, związana jest z przejściem elektronów pomiędzy ciałem stałym /adsorbentem/ a substancją adsorbującą się - adsorbatem. Proces ten jest związany z powstaniem związku chemicznego pomiędzy adsorbentem i pierwszą warstwą zaadsorbowanej substancji.

Najważniejszymi różnicami między obu rodzajami adsorpcji będą:

- a/ ciepło adsorpcji - niewielkie w przypadku adsorpcji fizycznej, natomiast duże, tego samego rzędu co ciepło odpowiedzialnej reakcji chemicznej, w przypadku chemisorpcji,
- b/ odwracalność procesu - substancję zaadsorbowaną można, w przypadku adsorpcji fizycznej, dość łatwo usunąć z powierzchni. Usunięcie warstwy chemisorbowanej jest na ogół trudne,
- c/ grubość warstw adsorpcyjnych - w przypadku adsorpcji fizycznej, w odpowiednich warunkach ciśnienia i temperatury, tworzą się warstwy adsorpcyjne o grubości odpowiadającej kilku średnicom cząstek adsorbentu. W przypadku chemisorpcji powstają warstwy jednocząsteczkowe.

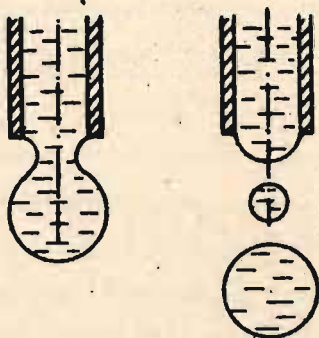
Napięcie powierzchniowe wyjaśnia wiele charakterystycznych zjawisk stanu ciekłego substancji np. powstawanie piany, powstawanie kropli podczas wypływu cieczy przez mały otwór.

Pęcherz powietrzny P wpływający na powierzchnię cieczy, jeśli jest dostatecznie mały, nie będzie mógł przerwać warstwy powierzchniowej i pozostanie pod powierzchnią cieczy / rys.3.13. / Skupisko dużej ilości takich pęcherzyków tworzy pianę.



Rys.3.13. Tworzenie się piany na powierzchni cieczy.

Podczas powolnego wyciekania cieczy z pionowej rurki napięcie powierzchniowe nie pozwoli na natychmiastowe jej wylanie się z rurki. W miarę wypływu cieczy błonka powierzchniowa kropli przewęża się, a następnie w miejscu przewężenia ulega rozerwaniu / rys.3.14. /. Z dolnej części cieczy formuje się główna kropla spadająca pod wpływem sił ciężkości, a przewężenie przekształca się najczęściej w małą dodatkową kroplę cieczy. Jeżeli otwór jest bardzo mały, a ciśnienie wywierane przez pozostałą w rurce część cieczy małe, to kropla może wogóle się nie oderwać.



Rys.3.14. Powstawanie kropli cieczy.

Przy łączeniu się drobnych kropli wody w jedną dużą kroplę wzwala się pewna ilość energii. Jeśli przez n oznaczy się liczbę drobnych kropeł o promieniu r , z których formuje się duża kropla o promieniu R , to całkowita powierzchnia S wszystkich małych kropeł równa się $S = 4\pi nr^2$, a powierzchnia dużej kropli $S_0 = 4\pi R_0^2$. Ilość energii wywiązanej wskutek zmniejszenia się powierzchni podczas łączenia się kropeł wyniesie :

$$\Delta E = (S - S_0) \cdot \sigma = 4\pi (r^2 \cdot n - R_0^2) \cdot \sigma$$

gdzie: σ - napięcie powierzchniowe cieczy.

Liczbę małych kropli n można określić z warunku, że suma objętości małych kropli równa się objętości dużej kropli

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot n = \frac{4}{3}\pi R_0^3 \quad \text{skąd} \quad n = \frac{R_0^3}{r^3}$$

Podstawiając to wyrażenie do wzoru na energię otrzymuje się

$$\Delta E = 4\pi R_0^2 \left(\frac{R_0}{r} - 1 \right) \sigma$$

Wskutek zmniejszania się powierzchni wody podczas łączenia się drobnych kropli w jedną dużą kroplę wody wydzielą się energia, która powoduje podniesienie się temperatury wody. Odwrotnie podczas rozdrabniania dużej kropli na małe następuje zwiększenie powierzchniowej błonki, które powoduje pewne ochłodzenie kropli. Podczas łączenia się np. kropelek wody o promieniu $r = 2 \cdot 10^{-3}$ mm w jedną kroplę o promieniu $R_0 = 2$ mm wydzielą się energia około $3,5 \cdot 10^{-3}$ dżula.

3.6. Roztwory koloidalne.

W pewnych przypadkach substancja nierozpuszczająca się w danej cieczy może się w niej znajdować w postaci drobniutkich cząstek, które dodatkowo mogą się składać jeszcze z bardzo wielu cząsteczek. Rozdrobniona / zdyspergowana / substancję nazywa się fazą zdyspergowaną, a ośrodek w którym ta faza się znajduje - ośrodkiem dyspersyjnym. Jeśli rozmiar cząstek są rzędu $10^{-4} \div 10^{-2}$ cm to taka mieszaninę nazywa się zawieszina lub emulsją. Na przykład mleko jest emulsją tłuszczu w wodzie.

Jeśli rozmiary cząstek są jeszcze mniejsze, rzędu $10^{-7} + 10^{-6}$ cm, to mieszanina nosi nazwę roztworu koloidalnego / koloidu/ lub zolu. Ośrodkiem dyspersyjnym może być zarówno ciecz, jak i gaz. Na przykład roztworami koloidalnymi w powietrzu /aerozolami/ mogą być dymy, mgły. Najważniejsze są jednak roztwory koloidalne w cieczach, szczególnie w wodzie / hydrozole /. I tak, znaczna część substancji, które wchodzą w skład organizmów roślinnych i zwierzęcych znajduje się w nich w postaci ciekłych roztworów koloidalnych.

Zole mogą tworzyć substancje takie jak: różne makrocząsteczkowe cząstki organiczne / białko, krochmal, żelatyna i inne /, kwasy krzemowe, uwodniony tlenek glinu itp.

Ze względu na wielki stopień rozdrobnienia fazy zdyspergowanej sumaryczna powierzchnia jej cząstek jest nadzwyczaj duża. Wskutek tego właściwości roztworów koloidalnych są w istotny sposób uwarunkowane przez zjawiska powierzchniowe.

Napięcie powierzchniowe działa jako czynnik, co objawia się w tendencji do łączenia się ze sobą i wytrącania się z roztworu cząstek fazy zdyspergowanej w postaci większych kawałków substancji. Tendencji tej przeciwdziałają siły odpychania elektrycznego, gdyż cząsteczki fazy zdyspergowanej w roztworze koloidalnym zawsze posiadają ładunki elektryczne tego samego znaku / dodatnie albo ujemne/.

Cząstki koloidalne ładują się w roztworze bądź na skutek dysocjacji elektrolitycznej ich cząsteczek, bądź w wyniku adsorpcji jonów z otaczającej je cieczy. Jeśli do roztworu zostanie dodany jakikolwiek elektrolit, to jony tego elektrolitu mogą skompresować ładunki cząstek koloidalnych, czyniąc je przez to obojętnymi elektrycznie.

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