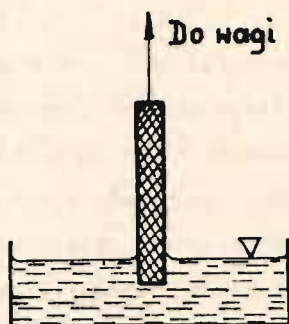


Zgodność pomiarów z wynikami teoretycznymi około 0,4 %.



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:

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

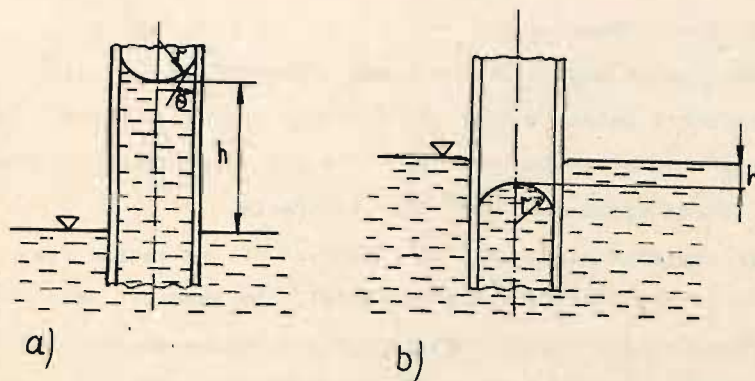
skąd:

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

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

$$\delta = \frac{1}{2} r h \rho g$$

Metoda ta uważa się za najdokładniejszą spośród wszystkich metod ze względu na dobrze opracowaną teorię i możliwość dokładnego przeprowadzenia doświadczenia.



Rys.3.32. Pomiar napięcia powierzchniowego metoda wznoszenia cieczy w kapilarze w przypadku cieczy zwilżającej / a / i niezwilżającej / b /

3.3.4. Napięcie powierzchniowe ciał stałych.

Napięcie powierzchniowe ciał stałych oznacza się zwykle pośrednio na podstawie danych o siłach wzajemnego oddziaływania w ciałach stałych. Można je wyznaczyć również z zależności termodynamicznych przeźności parw nasvcone i lub rozpuszczalności małych kryształów w zależności od ich wymiarów geometrycznych.

W metodach bezpośrednich pomiaru napięcia powierzchniowego ciał stałych wykorzystuje się występujące w dostatecznie wysokich temperaturach, zjawiska lepkiego pełzania, tzn. zdolności do powolnego ślizgnięcia pod wpływem działającej siły.

3.10. Znaczenie i wykorzystanie zjawisk napięcia powierzchniowego i włoskowatości.

Substancje powierzchniowo aktywne znalazły szerokie zastosowanie w technice cięcia metali, kruszenia minerałów górskich, procesów flotacyjnych i tp.

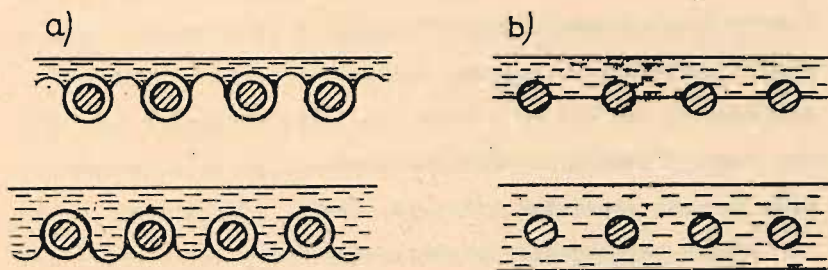
Czasteczki substancji powierzchniowo aktywnych, zgromadzone na powierzchni metalu lub minerału przenikają wgłąb mikroszczelin. Adsorbowana warstwa powoduje dalszy rozwój szczelin wgłąb ciała, dzięki czemu następuje jego kruszenie.

Napięcie powierzchniowe układów biologicznych ma często duży wpływ na wykonywane przez nie czynności. Aby zapobiec zmianom tego parametru fizykochemicznego, wiele ośrodków biologicznych / np. surowica krwi / posiada specjalny układ buforujący, który mimo dodania detergentów utrzymuje wartość napięcia powierzchniowego układu biologicznego w pewnych określonych granicach.

Zjawiska włoskowatości odgrywają ważną rolę w przyrodzie i technice. Na przykład nawilgocenie gleby odbywa się wskutek podnoszenia się wody w bardzo cienkich kapilarach.

Dlatego zaorywanie gleby, niszczące te kapilary, przyczynia się do zachowania wilgoci w glebie. Podnoszenie się cieczy w knotach, pochłanianie wilgoci przez ciała higroskopijne, wznoszenie się wilgoci w murach itp. są przykładem działania sił włoskowatych.

Odzież nieprzemakalną wyrabia się z tkanin impregnowanych, których woda nie zwilża. Jeśli pory są małe, woda nie przebiega przez nie, zatrzymywana przez wygięte powierzchnie / rys.3.33. /. Odwrotnie, przy barwieniu jest rzeczą ważną, aby barwnik dobrze zwilżał powierzchnię ciała.

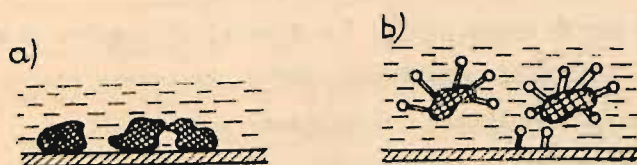


Rys.3.33. Przekroje włókna tkaniny i opadającej na nie wody

a- włókna impregnowane

b- nieimpregnowane.

Usuwanie resztek zanieczyszczeń znajdujących się na ciałach stałych przy użyciu mydła lub syntetycznych detergentów przedstawiono na rys. 3.34.



Rys.3.34. Schemat oczyszczającego działania mydła lub syntetycznego detergentu

a - zanieczyszczenia w wodzie przyłączone do podłoża

b - przyłączone cząsteczki detergentu do cząstek zanieczyszczenia.

Na zjawisku zwilżania cieczy jednych ciał stałych i niezwilżania innych opiera się metoda flotacyjna wzbogacenia rudy. Rozdrobniony surowiec, zawierający cząstki rudy i bezużytecznych domieszek miesza się z cieczą, która zwilża tylko albo cząstki domieszek, albo cząstki rudy.

Do tej mieszaniny wdmuchuje się powietrze, które osiada na niezwilżonych przez ciecz ziarenkach i powoduje ich wypływanie na powierzchnię cieczy. Zwilżone ziarenka / rudy albo domieszki / opadają na dno. W ten sposób oddziela się ziarenka rudz od wszelkich domieszek. Metodę tą stosuje się głównie przy oddzielaniu ołowiu, cynku, srebra itp.

W celu zabezpieczenia powierzchni metalowych przed korozją pokrywa się je warstewką tłuszczu, chroniącą metal przed zwilżaniem.

W nowoczesnym smarowaniu szybko obrabianych się łożysk cząsteczki oleju roślinnego przyczepiają się do metalu, który wyrzuca wodór z ich kwasowego końca. Tworzy się w ten sposób jednocząsteczkowe pokrycie, po którym ślizgają się zewnętrzne powierzchnie. Oleje mineralne dodaje się po to, aby dostarczyć neutralnych kuleczek obracających się między tymi warstwami.

Lanolina / tłuszcz wełny owczej / w kremie, stosowanym w celach leczniczych lub kosmetycznych, łatwo przyczepia się do skóry i wsiąka w nią, lecząc lub łagodząc podrażnienia.

Olej mineralny natomiast rozpływa się tylko tłusta warstwa do powierzchni. Także cząsteczki dobrej pasty do butów przyczepiają się do powierzchni skóry, a polerowanie napastowanej powierzchni dopomaga przyczepianiu się cząsteczek pasty i porządkuje ich łańcuchy.

Siły kapilarne modyfikują również właściwości równowagi między cieczą a jej parą nasyconą. Prężność pary nasyconej jest określona funkcją temperatury a także zależy od kształtu powierzchni cieczy, nad którą znajduje się para. Ponieważ ciśnienie gazu maleje ze wzrostem wysokości, więc będzie ono mniejsze nad podniesionym meniskiem cieczy w rurce / menisk wklęsły /, lub większe nad meniskiem opuszczonej cieczy w rurce / menisk wypukły /, niż nad płaską powierzchnią cieczy

w naczyniu. Stąd prężność pary nasyconej nad wklęsłą powierzchnią cieczy jest mniejsza / nad wypukłą zaś - większa / niż nad powierzchnią płaską.

Jeśli h jest wysokością podniesienia się menisku w cienkiej rurce, to zmniejszenie się ciśnienia pary nasyconej jest równe $\Delta p = \rho_p g h$, gdzie: ρ_p - gęstość pary.

Z drugiej strony, zgodnie z wzorem $h = \frac{2\sigma}{\rho r g}$, gdzie :

σ - gęstość cieczy, r - promień kuli opisującej menisk.

W ten sposób otrzymamy :

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} \frac{\rho_p}{\rho}$$

W przypadku wypukłej powierzchni cieczy wzór powyższy określa przyrost prężności par w stosunku do jej prężności nad jej powierzchnią płaską.

Miedzy cieczą i jej parą nasyconą istnieje dynamiczna równowaga. Mianowicie ilość cząsteczek, wydobywających się z cieczy w jednostce czasu i przechodzących w stan par jest równa ilości cząsteczek par, przechodzącej do cieczy w tym samym czasie. Siły wzajemnego przyciągania się cząsteczek cieczy przeciwdziałają przejściu cząsteczki z cieczy w parę. Dlatego wyparować mogą tylko najszybciej poruszające się cząsteczki, których energia kinetyczna jest wystarczająco duża dla pokonania pracy przeciw siłom przyciągania tych cząsteczek przez inne cząsteczki cieczy.

Przy wzroście temperatury wzrastają również prędkości cząsteczek i odpowiednio wzrasta intensywność parowania. Przy tym jednocześnie wzmacnia się wyrównyujący proces kondensacji par, tym bardziej intensywny, im większa jest koncentracja cząstek w parze, tzn. im większe jest jej ciśnienie i im niższa jest temperatura.

Praca wyjścia cząsteczki cieczy zależy także od kształtu powierzchni cieczy tzn., że intensywność parowania z wklęsłej powierzchni cieczy jest mniejsza, a z wypukłej większa, niż z płaskiej. Dlatego i ciśnienie pary nasyconej zależy od kształtu menisku, a mianowicie :

$$P_{\text{wklęsła}} < P_{\text{płaska}} < P_{\text{wypukła}}$$

Różnice są tym większe, im mniejszy jest promień krzywizny swobodnej powierzchni cieczy.

Jeśli w parze znajduje się duża liczba kropelek cieczy o różnych rozmiarach, to może się okazać, że w stosunku do dużych kropli para będzie już przesycona, podczas gdy w stosunku do mniejszych kropli nie będzie nawet nasycona.

Wówczas ciecz parująca z mniejszych kropli będzie dalej ulegać kondensacji na większych kroplach.

Zależnością ciśnienia pary nasyconej od promienia krzywizny powierzchni tłumaczy się wzrastanie grubych kropli deszczu kosztem parowania mniejszych kropli.

Obniżenie się prężności pary nasyconej nad wklęsłą powierzchnią cieczy prowadzi do tak zwanego zjawiska kondensacji kapilarnej. Polega ona na tym, że w ciele porowatym następuje kondensacja pary, która w normalnych warunkach nie jest parą nasyconą. Jeśli ciecz zwilża dane ciało, to w porach, stanowiących jak gdyby cienkie kapilary, tworzą się wklęsłe meniski cieczy, w obecności których para przy stosunkowo niewielkim ciśnieniu może się okazać już para przesycona.

3.11. Roztwory.

Przez roztwory rozumiemy mieszaniny dwu lub więcej substancji wymieszanych ze sobą na poziomie cząsteczkowym. Względne ilości poszczególnych substancji mogą się przy tym zmieniać w mniej lub bardziej szerokich granicach. Jeśli jedna z substancji dominuje pod względem ilościowym nad pozostałymi, to substancję nazywa się rozpuszczalnikiem, wszystkie pozostałe zaś - substancjami rozpuszczonymi.

Skład roztworu charakteryzuje jego stężenie / koncentracja /, która określa stosunki ilości substancji znajdujących się w mieszaninie. Stężenie można zdefiniować na szereg sposobów. Z fizycznego punktu widzenia najlepiej charakteryzuje roztwór stężenie molowe, tzn. stężenie określające stosunki liczb cząsteczek, czyli stosunki wyrażonych w molach ilości poszczególnych substancji. Operuje się także stężeniami wagowymi, stężeniami objętościowymi, określającymi ilości substancji rozpuszczonej w określonej objętości rozpuszczalnika i innymi.

Proces rozpuszczania jest związany z wydzielaniem lub pochłanianiem pewnej ilości ciepła, zależnej od ilości rozpuszczonej substancji a także od ilości rozpuszczalnika.

Przez ciepło rozpuszczania rozumie się zwykle ilość ciepła, które wydzieli się lub jest pochłaniane podczas rozpuszczenia jednej gramocząsteczki substancji w tak dużej ilości rozpuszczalnika, że dalsze rozcieńczenie roztworu nie dałoby już żadnego efektu cieplnego. Na przykład ciepło rozpuszczania kwasu siarkowego / H_2SO_4 / w wodzie jest równe + 75000 J / ciepło wydzieli się /, natomiast ciepło rozpuszczania chlorku amonu / NH_4Cl / jest równe - 16500 J / ciepło jest pochłaniane /.

Wzajemna rozpuszczalność dwóch substancji ma zwykle określone granice, tzn. że w danej ilości rozpuszczalnika nie można

rozpuścić drugiej substancji w ilości przekraczającej pewną określoną maksymalną ilość. Roztwór zawierający największą możliwą ilość substancji, którą można w nim rozpuścić, nosi nazwę roztworu nasyconego. Jeśli do takiego roztworu dodać jeszcze pewną ilość substancji, to ta dodatkowa ilość substancji już się nie rozpuści. Można więc powiedzieć, że roztwór nasycony jest to taki roztwór, który jest w równowadze cieplnej z substancją rozpuszczoną.

Stężenie roztworu nasyconego charakteryzuje zdolność danej substancji do rozpuszczania się w danym rozpuszczalniku. Nazywa się ją do prostu rozpuszczalnością danej substancji. Rozpuszczalność zależy w ogólnym przypadku od temperatury. Zasada Le Chateliera pozwala związać charakter tej zależności ze znakiem ciepła rozpuszczania. Mianowicie, jeśli rozpuszczanie wiąże się z pochłanianiem ciepła, to ze wzrostem temperatury rozpuszczalność rośnie. Odwrotnie, jeśli podczas rozpuszczania ciepło wydziela się, to wzrost temperatury powoduje spadek rozpuszczalności.

Rozpuszczaniu gazu w cieczy towarzyszy zwykle duże zmniejszenie objętości. Objętość roztworu jest znacznie mniejsza od sumy pierwotnych objętości rozpuszczalnika i rozpuszczonego gazu. Na przykład, rozpuszczenie jednego mola azotu w dużej ilości wody w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym powoduje wzrost objętości cieczy tylko o 40 cm^3 , podczas gdy objętość gazu przed rozpuszczeniem jest równa 24400 cm^3 .

W przytłaczającej większości przypadków z rozpuszczaniem gazu wiąże się wydzielanie ciepła.

Można to tłumaczyć tym, że cząsteczki z ośrodka / gazu /, w którym słabo ze sobą oddziałują, przy przejściu do innego ośrodka / cieczy /, poddane są silnemu przyciąganiu ze strony cząsteczek rozpuszczalnika.

Substancje rozrzedzone do tego stopnia, że oddziaływanie między ich cząsteczkami odgrywa małą rolę, mogą mieszać się swobodnie ze sobą. W tym sensie można powiedzieć, że wszystkie gazy mieszały się ze sobą w każdym stosunku.

Przy mieszaniu się cieczy możliwe są już jednak różne przypadki. Istnieją ciecze, które mieszały się ze sobą w dowolnych proporcjach / np. alkohol i woda /. Rozpuszczalność wzajemna innych cieczy jest natomiast ograniczona w różnym stopniu. I tak np. woda i nafta praktycznie zupełnie nie mieszały się ze sobą.

Jeśli rozpuszczalność wzajemna dwóch cieczy wzrasta ze wzrostem temperatury, to może się zdarzyć, że w odpowiedniej temperaturze ciecze będą się mieszały ze sobą bez żadnych już ograniczeń. Taka sytuacja realizuje się np. w przypadku fenolu i wody w temperaturze 70°C . Powyżej tej temperatury ciecze te mieszały się ze sobą w dowolnych proporcjach.

Tę graniczną temperaturę nazywa się krytyczną temperaturą mieszania.

Istnieją substancje, które mogą z innymi tworzyć kryształy mieszane, tzn. kryształy zbudowane zarówno z jednej, jak i drugiej substancji. Takie kryształy mieszane nazywa się roztworami stałymi. Zdolność tworzenia roztworów stałych jest szczególnie rozpowszechniona wśród metali / stopy /.

Mówiąc o kryształach mieszanym jako o roztworach stałych, mamy na uwadze fakt, że skład kryształów może się zmieniać w pewnych granicach.

Tym właśnie różnią się one od kryształów, które są związkami chemicznymi i których skład musi być w pełni określony.

Struktura krystaliczna roztworu stałego wiąże się bezpośrednio ze strukturą któregoś z jego składników, podczas gdy związek chemiczny ma swoją własną specyficzną strukturę.

Ogromna większość roztworów stałych należy do grup tzw. typów podstawieniowych. Roztwór taki otrzymuje się przez zastąpienie części atomów w sieci krystalicznej jednej substancji atomami innej substancji. Do roztworów typu podstawieniowego odnosi się w szczególności większość stopów metalicznych.

W układach metalicznych wpływ wymiarów atomów na rozpuszczalność w stanie stałym jest znany, przy czym, jeżeli stosunek promieni atomowych jest większy od 1,15, wówczas zakres istnienia roztworu stałego na ogół ogranicza się do około 1 % rozpuszczonego składnika.

Całkowita wzajemna rozpuszczalność w metalach mających tę samą strukturę krystaliczną występuje wówczas, gdy stosunek promieni atomowych wynosi mniej niż 1,08.

W kryształach jonowych i kowalencyjnych krytyczna wartość stosunku wymiarów atomowych jest nieco większa niż w metalach.

Roztwory stałe typu podstawieniowego mogą tworzyć nie tylko pierwiastki, ale również związki chemiczne / izomorfizm /. W kryształach mieszanek tego rodzaju atomy jednej z substancji są zastąpione przez atomy wchodzące w skład drugiego związku. Aby dwa związki mogły tworzyć roztwór stały, nie muszą być bynajmniej podobne chemicznie. Muszą mieć jednakże podobną budowę cząsteczkową.

Dlatego obok podobnych chemicznie substancji izomorficznych, jak ZnSO_4 i MgSO_4 , spotyka się również substancje izomorficzne bardzo niepodobne do siebie pod względem chemicznym np.

BaSO_4 i KMnO_4 , PbS i NaBr i inne.

Warunkiem koniecznym izomorfizmu jest - obok podobieństwa budowy cząsteczkowej - także podobieństwo sieci krystalicznych obydwa składników oraz zbliżone rozmiary komórek podstawowych sieci..

Inny typ roztworów stałych stanowią roztwory typu wtrąceniowego / międzwęzłowego /. W kryształach tego rodzaju atomy substancji rozpuszczonej zajmują miejsca w sieci, które w czystym rozpuszczalniku nie byłyby zajęte / są wciśnięte między atomy rozpuszczalnika /. Takie roztwory stałe można otrzymać w tych przypadkach, gdy atomy substancji rozpuszczonej są znacznie mniejsze od atomów rozpuszczalnika.

Roztwory stałe typu wtrąceniowego tworzą takie pierwiastki jak : wódór, azot, węgiel i t.p. w pewnych metalach.

Na przykład węgiel może rozpuszczać się / w zakresie wysokich temperatur / w tzw. żelazie gamma / modyfikacja żelaza, której kryształy mają sieć regularną najgęstszej ułożenia/. W powstającym w ten sposób roztworze / w tzw austenicie / atomy węgla zajmują położenia w środkach krawędzi komórek sześciennych, między atomami żelaza, którego znajdują się w środkach ścian tych komórek. Atomy węgla mogą przy tym zająć do 10 % takich miejsc.

Roztwory stałe mogą z różnych powodów mieć niekorzystne własności. Z drugiej strony bardzo często wytwarza się je dla uzyskania cennych z punktu widzenia techniki własności. Przykładem może być domieszkowanie krzemu, które prowadzi do uzyskania bardziej sprawnych półprzewodników.

Wprowadzenie obcych atomów do kryształów jonowych jest stosowane w celu zwiększenia ich przewodnictwa elektrycznego, zaś w przypadku metali obce atomy odgrywają najistotniejszą rolę w zwiększaniu wytrzymałości.