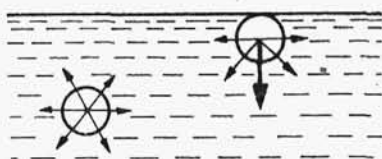


Mianowicie, hydrofilowa grupa - COONa jest zwrócona w kierunku wody, a hydrofobowy łańcuch alifatyczny w kierunku oleju.

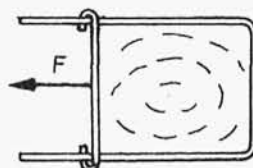
### 1.7. Napięcie powierzchniowe

Napięcie powierzchniowe jest zjawiskiem występującym na powierzchni granicznej pomiędzy dwiema fazami. Chcąc zanalizować to zjawisko, trzeba rozpatrzeć oddziaływania międzycząsteczkowe na granicy faz. Rozważamy przykładowo granicę faz dla układu ciecz-gaz.

Cząsteczka we wnętrzu fazy ciekłej znajduje się w polu potencjalnym, którego energia ma symetrię kulistą. Cząsteczka leżąca na granicy faz podlega oddziaływaniu niesymetrycznemu. Jeśli drugą fazą jest gaz, to siły wzajemnego oddziaływania cząsteczek w cieczy są dużo większe od sił na powierzchni. Na skutek tego, cząsteczki znajdujące się na granicy oddzielającej fazę ciekłą i gaz są niejako "wciągane" do wnętrza fazy skondensowanej (rys.1.27). Z tego wynika, że powiększenie swobodnej powierzchni cieczy, to znaczy przeniesienie na nią pewnej liczby cząsteczek z głębi fazy, wymaga wykonania pracy. Jeśli operacji tej dokonamy w stałej temperaturze i pod



Rys.1.27



Rys.1.28

stałym ciśnieniem, to praca ta będzie równa zmianie potencjału termodynamicznego układu. Jego pochodna po powierzchni, równa pracy potrzebnej do zwiększenia powierzchni cieczy o jednostkę, jest miarą właściwej energii powierzchniowej, zwanej zwyczajowo napięciem powierzchniowym

$$\sigma = \left( \frac{\partial G}{\partial S} \right)_{p,T} \quad [\text{J} \cdot \text{m}^{-2}]. \quad (1.55)$$

Inną definicją napięcia powierzchniowego jest definicja oparta na myślowo przeprowadzonym doświadczeniu, w którym cienka błonka płynu rozpięta jest na ramce. Błonekę tę w równowadze utrzymuje ruchoma poprzeczka ciągnięta z siłą  $F$ . Długość poprzeczki wynosi  $L$  (rys.1.28). Napięcie powierzchniowe jest wtedy równe

$$\sigma = \frac{F}{2L} \quad [N \cdot m^{-1}]. \quad (1.56)$$

Współczynnik 2 wskazuje, że uwzględnione zostało istnienie dwóch powierzchni błonki cieczy.

Napięcie powierzchniowe jest charakterystyczne dla każdej powierzchni międzyfazowej. W przypadku układu ciecz-ciecz jest ono wtedy mniejsze (ze względu na zbliżoną siłę oddziaływań międzycząsteczkowych). Przykłady podaje tabela (dla  $t = 20^{\circ}C$ ).

Granica faz	Napięcie powierzchniowe [N/m · 10 <sup>-3</sup> ]
woda-powietrze	72,75
woda-benzen	35,00
woda-nitrobenzen	25,66
woda-chlorek izoamylu	15,44
woda-eter etylowy	10,7
woda-rtęć	375
rtęć-benzen	357
rtęć-powietrze	476

Napięcie powierzchniowe zależy, jak widać, od charakteru dwóch sąsiadujących faz oraz temperatury i nieznacznie od ciśnienia. Ze wzrostem temperatury maleje i osiąga wartość zero w temperaturze zaniku menisku, która jest kilka stopni niższa od temperatury krytycznej. W przypadku gdy faza ciekła jest roztworem - napięcie powierzchniowe zależy od stężenia substancji rozpuszczonej.

Rozważmy zachowanie się płynu na granicy ciała stałe-ciecz-gaz. Charakterystyczny dla tej granicy jest tzw. kąt zwilżania  $\theta$ , który zależy od natury wszystkich trzech faz (rys.1.29).

Niektóre płyny (np. woda) bardzo dobrze zwilżają ścianki kapilary szklanej, kąt zwilżania wynosi wtedy  $\theta = 0^{\circ}$ . Ciecz

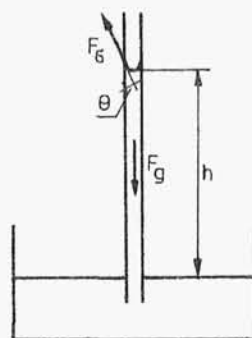
jest wciągana do kapilary - obserwuje się zjawisko wzniesienia kapilarnego. Gdy ciecz nie zwilża kapilary (np. rtęć),



Rys.1.29

opada ona w kapilarze i zachodzi zjawisko obniżenia kapilarnego.

Jeśli w zbiorniku napełnionym cieczą o gęstości  $\rho$  umieścimy kapilarę o promieniu  $r$ , której ścianki są zwilżane, to obserwować będziemy wtedy wciąganie cieczy do kapilary aż do momentu, gdy siły napięcia powierzchniowego zostaną całkowicie zrównoważone przez ciężar słupa cieczy (rys.1.30). Wysokość słupa cieczy wynosi  $h$ , a więc skierowana w dół siła



Rys.1.30

$$F_g = \pi r^2 h \rho g, \quad (1.57)$$

gdzie  $g$  - przyspieszenie ziemskie.

Powierzchnia menisku tworzy kąt  $\theta$  ze ścianką, więc styczne do menisku i działające wzdłuż obwodu wewnętrznego kapilary siły napięcia powierzchniowego obrazuje siła

$$F_\sigma = 2\pi r \sigma. \quad (1.58)$$

Ciężar słupa cieczy równoważy składowa pionowa tej siły, równa  $F_\sigma \cos \theta$ .

Po przekształceniu równania (1.58), dla stanu równowagi, otrzymujemy

$$\sigma = \frac{h \rho g r}{2 \cos \theta}. \quad (1.59)$$

Dla wielu układów (np. woda w kapilarze szklanej) kąt zwilżania jest bardzo mały,  $\theta = 0$ ,  $\cos \theta = 1$ . Wtedy

$$\sigma = \frac{1}{2} h \rho g r. \quad (1.60)$$

Analizując zjawisko wzniesienia kapilarnego można również określić zależność prężności pary nasyconej nad powierzchnią zakrzywioną od promienia krzywizny. Ciecz w kapilarze podnosi się do wysokości wynikającej z równowagi sił.

Jeśli ciśnienie pary nad płaską powierzchnią ( $h = 0$ ) jest równe  $p_0$ , to łatwo udowodnić, że ciśnienie pary na wysokości  $h$  wynosi

$$p = p_0 e^{-ghM/RT}, \quad (1.61)$$

gdzie:  $M$  - masa molowa pary,

$R$  - stała gazowa,

$T$  - temperatura.

Logarytmując wzór (1.61) i wstawiając do niego wysokość wyznaczoną ze wzoru (1.60) otrzymamy wzór uzależniający ciśnienie pary od promienia krzywizny menisku

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{2M\sigma}{RT \rho r}. \quad (1.62)$$

Gdy kapilara jest cienka, promień krzywizny powierzchni cieczy jest równy promieniowi kapilary. Podobną analizę można przeprowadzić dla powierzchni wypukłych, nad którymi prężność pary jest większa niż nad płaszczyzną. Należy pamiętać, że efekty te są znaczące dopiero przy bardzo małych promieniach: np. dla kropelek wody o promieniu  $r = 10^{-5}$  cm, ciśnienie pary jest większe o 1%.

Zjawiska powierzchniowe są opisane również w punkcie 1.6.

Na podstawie prac Baczyńskiego i MacLeoda, Sugden zaproponował wprowadzenie addytywnej wielkości  $P$ , nazwanej parachorą i zdefiniowanej następująco

$$P = \frac{M}{\rho_c - \rho_p} \sigma^{1/4}, \quad (1.63)$$

gdzie:  $\rho_c$ ,  $\rho_p$  - odpowiednio gęstości cieczy i pary nasyconej,

$M$  - masa molowa substancji,

$\sigma$  - napięcie powierzchniowe substancji.

Z uwagi na to, że gęstość cieczy jest znacznie większa od gęstości pary, nie popełniając dużego błędu, można uprościć zależność (1.63). Otrzymamy wówczas

$$P = \frac{M \zeta^{1/4}}{\rho_c} = V_c^0 \zeta^{1/4}. \quad (1.64)$$

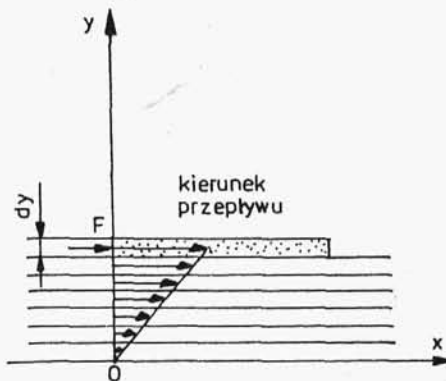
gdzie  $V_c^0$  - objętość molowa cieczy.

Okazało się, że parachora nie zależy od temperatury. Wartość liczbową parachory można obliczyć z udziałów atomów i wiązań. Parachora jest wielkością łatwą do wyznaczenia doświadczalnego. Porównując doświadczalne i obliczone wartości  $P$ , można często stwierdzić, jaki izomer związku organicznego występuje w badanym przypadku.

### 1.8. Lepkość

Wyobraźmy sobie przepływający w kierunku osi  $x$  płyn, składający się z bardzo wielu cienkich równoległych warstw. Przepływ odbywa się w ten sposób, że każda następna górna warstwa porusza się nieco prędzej niż warstwa leżąca bezpośrednio pod nią (rys.1.31), gdyż przyłożona do płytki siła  $F$  powoduje przyspieszenie ruchu warstw położonych niżej.

Niech grubość każdej warstwy będzie  $dy$ , a prędkość każdej warstwy w stosunku do leżącej pod nią większa o  $dv$ . Wówczas gradient prędkości jest równy  $dv/dy$ . Przyłożenie siły  $F$ , działającej w kierunku osi  $x$  i zwiększającej prędkość ruchu górnej warstwy, spowoduje przyspieszenie ruchu położonych niżej warstw, które warstwa górna pociągnie za



Rys.1.31