

## Ćwiczenie 33

# POMIAR NAPIĘCIA POWIERZCHNIOWEGO

**Cel ćwiczenia:** zapoznanie się z opisem oddziaływań międzycząsteczkowych, prostymi metodami pomiaru napięcia powierzchniowego cieczy i oceną dokładności tego pomiaru.

**Zagadnienia:** natura i charakter oddziaływań międzycząsteczkowych Van der Waalsa, napięcie powierzchniowe cieczy, ciśnienie pod zakrzywioną powierzchnią cieczy, meniski wklęsły i wypukły, metody pomiaru napięcia powierzchniowego.

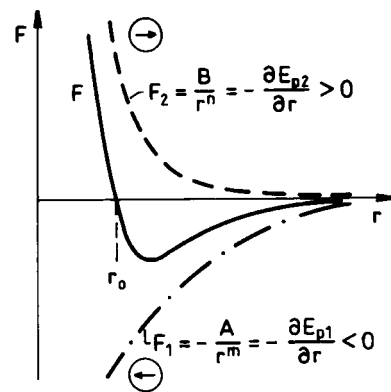
### 33.1. Wprowadzenie

Siły oddziaływań międzycząsteczkowych i wiązania chemiczne mają naturę elektromagnetyczną. Za stabilną strukturę budowy cząsteczek odpowiedzialne są wiązania chemiczne, a więc elektrony walencyjne atomów. Wiązania te są na ogół silniejsze niż wiązania międzycząsteczkowe. Siły oddziaływań międzycząsteczkowych gazów i cieczy nazywają się siłami Van der Waalsa. Działają one między elektrycznie obojętnymi atomami lub cząsteczkami. Gdy odległość między dwiema elektrycznie obojętnymi cząsteczkami jest dostatecznie mała, to rozkłady ładunków elektrycznych w tych cząsteczkach ulegają deformacji (polaryzacji) i występuje między nimi przyciąganie elektryczne. Gdy odległość między tymi cząsteczkami jest jeszcze mniejsza, zaczynają dominować siły odpychania. Istnieje więc taka odległość (pomiędzy dwiema cząsteczkami), przy której siły przyciągania i odpychania równoważą się. Wtedy energia oddziaływania obu cząsteczek osiąga minimum (rys. 33.1).

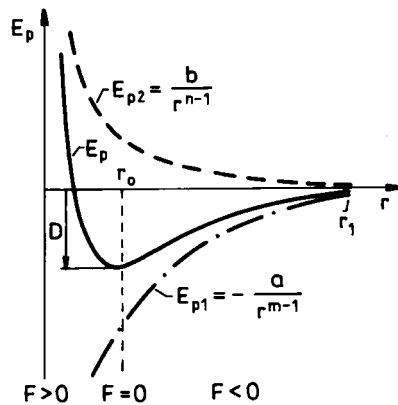
Ogólnie można powiedzieć, że między dwiema cząsteczkami występują następujące oddziaływania Van der Waalsa:

1. Elektrostatyczne (kulombowskie), działające między elektronami i jądrami atomów tych cząsteczek. W szczególności są to oddziaływania:

a) dipolowe, (jeżeli cząsteczki dzięki swojej budowie) posiadają trwałe dipole elektryczne (siła tych oddziaływań zależy od wzajemnej orientacji dipoli; może tu także występować efekt indukcyjny, polegający na wytworzeniu indukowanego momentu dipolowego przez sąsiednią cząsteczkę polarną),



Rys. 33.1.  
Oddziaływanie Van der Waalsa



b) dyspersyjne, jeżeli cząsteczki nie są jonami i nie mają trwałych dipoli (efekt ten polega na powstawaniu chwilowych momentów dipolowych wskutek fluktuacji w gęstości chmur elektronowych; fluktuacje spowodowane są ruchami elektronów i jąder w cząsteczce).

2. Magnetyczne, spowodowane konfiguracją budowy atomów i cząsteczek oraz ruchem ich ładunków elektrycznych.

Oddziaływania Van der Waalsa są wypadkową wszystkich ww. typów oddziaływań. Siłę Van der Waalsa można zapisać w postaci

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_1 + \mathbf{F}_2 = \frac{-A}{r^m} \frac{\mathbf{r}}{r} + \frac{B}{r^n} \frac{\mathbf{r}}{r}, \quad (33.1)$$

składającą się z siły przyciągającej  $F_1 = -A/r^m$  oraz siły odpychającej  $F_2 = B/r^n$ , gdzie  $r$  jest odległością między dwiema cząsteczkami. Siłom tym odpowiadają energie potencjalne  $E_{p_1} = -a/r^{m-1}$  i  $E_{p_2} = b/r^{n-1}$ .

Wypadkowa energia potencjalna

$$E_p = -\frac{a}{r^{m-1}} + \frac{b}{r^{n-1}}, \quad (33.2)$$

jest ich sumą algebraiczną (rys. 33.1).

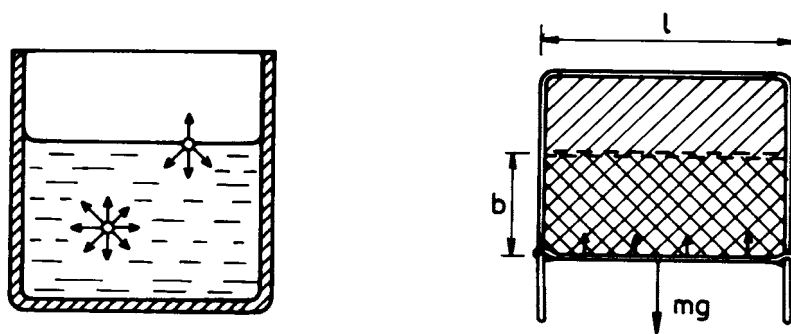
Dla odległości  $r_0$  (zwanej długością wiązania) występuje stan równowagi, w którym energia potencjalna osiąga minimum, a siła  $F(r_0) = 0$ . Na odległościach mniejszych od  $r_0$  dominują siły odpychania, zaś na odległościach większych od  $r_0$  - siły przyciągające. Siły Van der Waalsa stają się znikomo małe w odległości rzędu 1 nm, która opisuje tzw. sferę oddziaływania cząsteczkowego. W powyższych zależnościach zawsze  $m < n$  i przeważnie  $m \approx 7$ , zaś  $n \approx 13$ .  $A$ ,  $B$ ,  $a$ ,  $b$  są pewnymi stałymi, charakterystycznymi dla określonego rodzaju cieczy.

Opis Van der Waalsa jest poprawny dla oddziaływań międzycząsteczkowych i częściowo do opisu oddziaływań w cząsteczce. Energia potencjalna dla  $r_0$  nazywa się energią dysocjacji (cząsteczki lub grupy cząsteczek)  $D$  i jest to, ze znakiem przeciwnym, energia która wydziela się

przy powstawaniu cząsteczki lub grupy cząsteczek podczas łączenia się ich składników.

Energia potencjalna oddziaływań międzycząsteczkowych Van der Waalsa jest rzędu  $0,4 \div 4 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$ . Przy odległościach mniejszych od sfery oddziaływania cząsteczkowego, oprócz oddziaływania elektromagnetycznego pojawiają się oddziaływania kwantowe, które objawiają się jako siły odpychania cząsteczkowego albo jako silne przyciąganie sąsiednich atomów, które mogą doprowadzić do wiązań chemicznych jonowych lub walencyjnych. Energia wiązań chemicznych wynosi  $0,4 \div 4 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$  (czyli jest o rząd większa od energii wiązań Van der Waalsa).

Między cząsteczkami cieczy występują siły wzajemnego oddziaływania. Siły te odgrywają istotną rolę w pewnym obszarze, wokół każdej cząsteczki, zwanym sferą działania. Średnie odległości cząsteczek w cieczech są znacznie mniejsze niż w gazach. Dlatego siły oddziaływania między cząsteczkami cieczy są o wiele większe niż siły oddziaływania między cząsteczkami gazu. Na cząsteczkę znajdującą się **wewnątrz cieczy** działają siły przyciągania pochodzące od otaczających ją cząsteczek. Ze względu na symetrię sferyczną siły te kompensują się tak, że ich wypadkowa równa się zeru (rys. 33.2).



Rys. 33.2.

Siły działające na cząsteczki znajdujące się na powierzchni i wewnątrz cieczy

Rys. 33.3.

Błonka mydlana naciągana na ramce

Rozkład sił działających na cząsteczkę znajdującą się **na powierzchni** cieczy jest inny. Siły przyciągania, pochodzące od cząsteczek cieczy, tworzą wypadkową, która jest skierowana do wnętrza cieczy wzdłuż normalnej do powierzchni cieczy. Wypadkowa sił pochodzących od cząsteczek gazu lub pary działa na rozpatrywaną cząsteczkę także wzdłuż normalnej do granicy ciecz-gaz (para), ale jest skierowana ku górze (w warunkach ziemskich). Wartość tej siły jest jednakże wielokrotnie mniejsza niż siły przyciągania między cząsteczkami cieczy. Wypadkowa siła działająca na cząsteczki znajdujące się na powierzchni cieczy jest więc skierowana w głąb cieczy (i wywiera ciśnienie rzędu dziesiątek tysięcy atmosfer). Na skutek tego powierzchnia cieczy zmniejsza się. Gdy na ciecz nie działają siły zewnętrzne, np. grawitacji, przyjmuje ona kształt kuli, tzn. kształt, dla którego stosunek powierzchni do objętości jest najmniejszy (obserwuje się to na pokładzie sztucznych satelitów Ziemi). Przeniesienie cząsteczek z wnętrza na powierzchnię cieczy jest związane z wykonaniem pracy przeciw wypadkowej sił międzycząsteczkowych. Cząsteczki na powierzchni cieczy mają większą energię potencjalną niż cząsteczki wewnątrz cieczy.

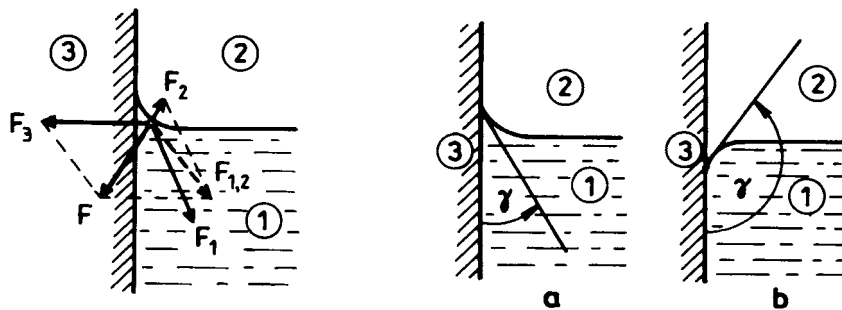
Napięciem powierzchniowym  $\sigma$  danej cieczy, na granicy z inną fazą, nazywamy pracę potrzebną do izotermicznego zwiększenia powierzchni o jednostkę.

Definicję tę zrozumiemy lepiej na przykładzie. Jeżeli na ramce z drutu (rys. 33.3), której część o długości  $l$  jest ruchoma, utworzymy błonkę mydlaną przez zanurzenie jej w roztworze mydła, to zauważymy, że napięcie powierzchniowe powoduje zmniejszenie powierzchni błonki. Pod działaniem ciężaru części ruchomej ramki z jednej strony i sił napięcia powierzchniowego błonki z drugiej strony, część ruchoma ramki zajmie

położenie równowagi oznaczone na rys. 33.3 linią przerywaną. Powierzchnia błonki jako granica dwóch faz (cieczy i gazu) stanowi podwojoną wartość powierzchni zakreślonej liniami ukośnymi. Gdy do części ruchomej ramki podwiesimy ciężarek, jego ciężar  $mg$  spowoduje przesunięcie części ruchomej o  $b$ . W ten sposób zostanie wykonana praca  $W = mgb$ , pod wpływem której powierzchnia błonki powiększy się o  $2s = 2lb$  (bo błonka ma dwie powierzchnie). Doświadczenie wykazuje, że stosunek pracy  $W$  do powierzchni  $2s$  jest cechą charakterystyczną dla danej granicy faz, a więc

$$\sigma = \frac{W}{2s} = \frac{mgb}{2lb} = \frac{mg}{2l} \quad (33.3)$$

Widać z tego, że część ruchoma ramki, a więc i swobodny brzeg ramki, przesuwa się pod działaniem siły stycznej do powierzchni błonki i normalnej do jej krawędzi swobodnej. Siłę tę można zrównoważyć za pomocą ciężarka. Napięciem powierzchniowym  $\sigma$  nazywamy wobec tego także siłę styczną do powierzchni cieczy, działającą na jednostkę długości obrzeża powierzchni cieczy. W układzie *SI* wymiarem napięcia powierzchniowego  $\sigma$  jest  $\text{J}/\text{m}^2$  lub  $\text{N}/\text{m}$ .



Rys. 33.4.

Rozkład sił działających na cząsteczkę cieczy znajdującą się na powierzchni cieczy w pobliżu ścianki naczynia

Rys. 33.5.

Meniski cieczy: a - zwilżającej, b - nie-zwilżającej ścianki naczynia

Na granicy cieczy oraz gazu i ciała stałego obserwuje się zakrzywienie powierzchni cieczy, zwane meniskiem. Menisk jest wynikiem rozkładu sił, które działają na cząsteczki cieczy znajdujące się w pobliżu granic trzech faz: cieczy, gazu i ciała stałego. Siłami kohezji nazywamy siły działające między cząsteczkami tego samego ciała. Siłami adhezji nazywamy siły działające między cząsteczkami różnych ciał. Na przykład na cząsteczkę znajdującą się na powierzchni i w pobliżu ścianki naczynia (ciała stałego) będą działały siły pochodzące od innych cząsteczek cieczy, cząsteczek ciała stałego i cząsteczek gazu. Siła  $F_3$  działająca na rozpatrywaną cząsteczkę, a pochodząca od ścianki naczynia, będzie skierowana wzdłuż normalnej do ścianki i w kierunku ścianki (rys. 33.4). Siła  $F_1$  pochodząca od cząsteczek cieczy będzie skierowana w głąb cieczy, siła  $F_2$  w głąb gazu (lub pary). Siła  $F_{1,2}$  jest wypadkową sił  $F_1$  i  $F_2$ . Wartość siły  $F_2$  jest znacznie mniejsza niż dwóch pozostałych. Jeżeli wypadkowa sił  $F$  będzie skierowana w dół i w kierunku ciała stałego (jak na rys. 33.4), to menisk cieczy będzie wklęsły, ponieważ swobodna powierzchnia cieczy musi mieć kierunek prostopadły do wypadkowej sił działających na cząsteczki cieczy znajdujące się na jej powierzchni. Wtedy kąt  $\gamma$  między ścianką naczynia a styczną do powierzchni cieczy, w miejscu jej zetknięcia się ze ścianką naczynia, będzie mniejszy niż  $\pi/2$  (rys. 33.5a). Jeżeli wypadkowa siła  $F$  będzie skierowana w dół i w kierunku cieczy, to obserwuje się menisk wypukły; kąt  $\gamma > \pi/2$  (rys. 33.5b). Oznaczmy napięcie powierzchniowe na powierzchni granicznej ciecz - gaz  $\sigma_{1,2}$ , na powierzchni granicznej ciecz - ciało stałe  $\sigma_{1,3}$  oraz na powierzchni granicznej gaz - ciało stałe  $\sigma_{2,3}$ . Można wykazać [1], że

$$\cos \gamma = \frac{\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3}}{\sigma_{1,2}} . \quad (33.4)$$

Jeżeli napięcie  $\sigma_{2,3} > \sigma_{1,3}$  to  $\gamma < \pi/2$ , menisk jest wklęsły i następuje zwilżanie ścianek naczynia (rys. 33.5a). Jeżeli natomiast napięcie  $\sigma_{2,3} < \sigma_{1,3}$  to  $\gamma > \pi/2$ , menisk jest wypukły i nie ma zwilżania (rys. 33.5b).

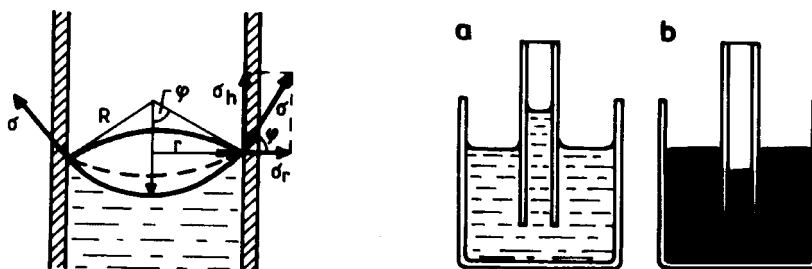
Dzięki istnieniu napięcia powierzchniowego pod zakrzywioną powierzchnią cieczy działa dodatkowe ciśnienie. Według Laplace'a to dodatkowe ciśnienie wynosi

$$\Delta p = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (33.5)$$

przy czym  $R_1$  i  $R_2$  są promieniami krzywizn prostopadłych względem siebie przekrojów normalnych, dla których promienie krzywizny przyjmują wartości ekstremalne. Promienie te uważamy za dodatnie, gdy środki krzywizn przekrojów normalnych znajdują się po stronie cieczy, natomiast za ujemne, jeżeli środki znajdują się po stronie przeciwnej. W związku z tym dla menisku wklęsłego  $\Delta p < 0$ , a dla menisku wypukłego  $\Delta p > 0$ . Dodatkowe ciśnienie  $\Delta p$  jest zawsze wywierane w kierunku środka krzywizny menisku. Gdy  $R_1 = R_2 = R$  (wycinek powierzchni kuli), wtedy

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R} \quad (33.6)$$

Takie jest też dodatkowe ciśnienie we wnętrzu pęcherzyka gazu o promieniu  $R$ , gdy znajduje się on tuż pod powierzchnią cieczy. Ciśnienie wewnątrz bańki mydlanej będzie dwa razy większe, ponieważ ma ona dwie powierzchnie: zewnętrzną i wewnętrzną.





Rys. 33.6.

Wznoszenie się w kapilarze cieczy zwilżającej ścianki kapilary (a), opadanie w kapilarze cieczy nie zwilżającej ścianek kapilary

Rys. 33.7.

Schemat do obliczenia ciśnienia pod zakrzywioną powierzchnią

W cienkich kapilarach dodatkowe ciśnienie pod zakrzywioną powierzchnią powoduje wznoszenie się cieczy, gdy menisk jest wklęsły (zwilżanie) (rys. 33.6a) i opadanie cieczy, gdy menisk jest wypukły (brak zwilżania) (rys. 33.6b). Powyższe zjawisko, zwane zjawiskiem włoskowatości, odgrywa dużą rolę w przyrodzie. Umożliwia ono wznoszenie się soków w roślinach. Wzór (33.6) można wyprowadzić w sposób następujący: na jednostkę krawędzi powierzchni swobodnej cieczy (rys. 33.7) działa siła napięcia powierzchniowego  $\sigma$ , styczna do powierzchni cieczy. Jej składowa pozioma  $\sigma r$  jest zrównoważona sprężystym oddziaływaniem ścianki kapilary, natomiast składowa pionowa  $\sigma h$  powoduje podnoszenie się poziomu cieczy

$$\sigma_h = \sigma \sin \varphi, \quad \sin \varphi = \frac{r}{R}, \quad \sigma_h = \frac{\sigma r}{R} \quad (33.7)$$

przy czym  $r$  jest promieniem kapilary,  $R$  zaś promieniem krzywizny menisku. Siła działająca na cały obwód krawędzi powierzchni cieczy o promieniu  $r$  wynosi

$$F = 2\pi r \sigma_h = \frac{2\pi r^2 \sigma}{R}. \quad (33.8)$$

Dodatkowe ciśnienie  $\Delta p$  równa się stosunkowi tej siły do powierzchni przekroju przechodzącego przez obwód krawędzi cieczy, zatem

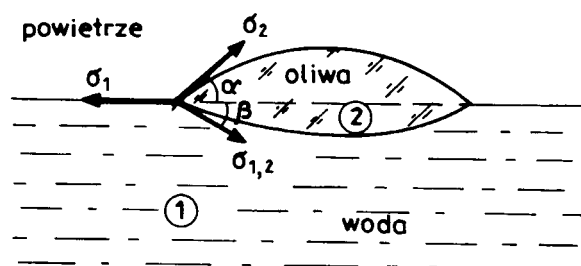
$$\Delta p = \frac{F}{\pi r^2} = \frac{2\pi r^2 \sigma}{\pi R r^2} = \frac{2\sigma}{R}. \quad (33.9)$$

Napięcie powierzchniowe w znacznym stopniu zależy od temperatury oraz od fazy, z którą styka się ciecz, dlatego podczas podawania konkretnych wartości napięcia powierzchniowego należy podać fazę, z którą dana ciecz się styka oraz temperaturę cieczy. Na ogół napięcie powierzchniowe maleje liniowo wraz ze wzrostem temperatury.

Wszystko co wyżej opisano dotyczy przypadku, gdy ciecz stanowi tzw. czystą fazę tzn. ciecz jednoskładnikową. Gdy mamy do czynienia z cieczą dwu lub wieloskładnikową występujące zjawiska są bardziej złożone. Ograniczymy się tu do dwóch przypadków. Mogą wystąpić przypadki gdy ciecze się nie mieszają i gdy dwie substancje mieszają się ze sobą. Ten drugi przypadek dzieli się z kolei na dwa zależne od sił występujących między rozpuszczalnikiem i substancją rozpuszczaną.

**1. Ciecze nie mieszają się ze sobą.** Rozpatrzmy zjawisko napięcia powierzchniowego na granicy dwóch cieczy (rys. 33.8). Na linii granicznej trzech faz nakładają się trzy napięcia powierzchniowe:  $\sigma_1$  jest napięciem powierzchniowym ciężkiej cieczy (wody) względem graniczącej z nią fazy gazowej (powietrza),  $\sigma_2$  jest napięciem powierzchniowym cieczy pływającej (oliwy) względem gazu (powietrza),  $\sigma_{1,2}$  to graniczne napięcie powierzchniowe obu cieczy względem siebie. Dla stabilnego położenia kropli na powierzchni cieczy spełniony jest warunek

$$\sigma_1 = \sigma_2 \cos \alpha + \sigma_{1,2} \cos \beta . \quad (33.10)$$



Im większa jest różnica między  $\sigma_1$  i sumą  $\sigma_2$  i  $\sigma_{1,2}$ , tym mniejsze są kąty  $\alpha$  i  $\beta$  i tym szerzej rozplywa się kropla. Gdy  $\sigma_1 > \sigma_2 + \sigma_{1,2}$ , wtedy ciecz 2 rozplywa się po całej powierzchni cieczy 1. Tak bywa np. dla wody i rtęci. Woda bardzo cienką błonką pokrywa rtęć i dzieje się to bardzo szybko. Na wodzie zaś najlepiej rozplywają się węglowodory zawierające na końcu łańcucha grupy polarne. Na rtęci zaś prawie wszystkie ciecze. Monomolekularne błonki mogą utworzyć się tylko wówczas, gdy istnieje duża powierzchnia umożliwiająca ich rozplynięcie się. Gdy ilość cieczy rozplywającej się po powierzchni jest większa, to część rozpościera się jako błonka monomolekularna, reszta zaś pozostaje w postaci kropelek leżących na powierzchni. Czasteczki na powierzchni granicznej dwóch faz mają inną energię i inny stan wiązań niż czasteczki we wnętrzu fazy, a zatem także inne właściwości fizyczne i chemiczne. Uwidacznia się to w zjawiskach powierzchniowych, szczególnie zaś spotęgowane są te efekty w błonkach powierzchniowych. Zmiana napięcia powierzchniowego jest tego przykładem.

**2. Substancje mieszają się ze sobą.** W przyrodzie rzadko występują jednoskładnikowe tzw. czyste fazy. Na ogół są one (ośrodkami dyspersyjnymi) “zanieczyszczonymi” w większym lub mniejszym stopniu składnikiem zdyspergowanym, składającym się z jednego lub więcej składników (w takiej samej co ośrodek, lub innej fazie). Na przykład woda + kurz + plankton lub też rozpuszczalnik + substancja rozpuszczona. Wszystkie takie układy wykazują odmienne właściwości niż fazy czyste i to tym bardziej, im bardziej są zdyspergowane. Objawia się to także w napięciu powierzchniowym, szczególnie wtedy, gdy siły oddziaływania wzajemnego między czasteczkami substancji, np. rozpuszczanej i rozpuszczalnika, różnią się znacznie od sił występujących między czasteczkami samego rozpuszczalnika.

**2a. Jeżeli siły oddziaływania między cząsteczkami substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika są mniejsze od sił, które działają tylko między cząsteczkami rozpuszczalnika, to cząsteczki substancji rozpuszczonej zostają wypchnięte do warstwy powierzchniowej, w której występuje ich zwiększona koncentracja. Zjawisko takie nazywa się adsorpcją, a substancje zbierające się w warstwie powierzchniowej to substancje powierzchniowo czynne lub inaczej adsorbat. Rozpuszczalnik zaś lub materiał, który na swojej powierzchni gromadzi inny materiał, nazywa się adsorbentem. Adsorbowany materiał może pochodzić nie tylko z wnętrza adsorbenta (tj. rozpuszczalnika), lecz także z fazy gazowej lub innej fazy ciekłej.**

Dla wody jako rozpuszczalnika substancjami powierzchniowo czynnymi są kwasy tłuszczowe, ich sole, alkohole, eter, detergenty itp. substancje organiczne z dłuższymi łańcuchami węglowymi i polarnymi grupami końcowymi ( $OH$ ,  $COOH$ ,  $SO_3H$ ). Koniec polarny (tzw. hydrofilowy) cząsteczki kwasu tłuszczowego, zawierający grupę  $COOH$ , silnie oddziałuje z cząsteczkami wody i dlatego jest on skierowany w kierunku wody, a koniec hydrofobowy, zawierający grupę  $CH_3$ , słabiej oddziałujący z wodą, skierowany jest na zewnątrz.

*Jeżeli koncentracja, np. kwasu tłuszczowego w wodzie jest bardzo mała, to napięcie powierzchniowe jest praktycznie równe napięciu powierzchniowemu wody i powierzchnia wody w niewielkim stopniu pokryta jest adsorbentem. Wraz ze wzrostem koncentracji wzrasta ilość cząsteczek kwasu tłuszczowego w warstwie powierzchniowej, dopóki cząsteczki te nie utworzą monomolekularnej warstwy. Jest to więc inny, niż dla tzw. faz czystych, mechanizm tworzenia błonki powierzchniowej. Podczas tego procesu napięcie powierzchniowe maleje. Dla dwóch lub większej liczby warstw monomolekularnych napięcie powierzchniowe zbliża się do napięcia powierzchniowego kwasu tłuszczowego. Tak utworzone błonki powierzchniowe wykazują wysoki stopień uporządkowania. Skierowane ku wodzie końce kwasu, silnie przyciągają cząsteczki wody, przez co wzrasta*

lepkość błonek i ich trwałość. Większa trwałość błonek powoduje, że mogą one ślizgać się wzajemnie po sobie nie łącząc się. Wyjaśnia to również trwałość piany. Środkami pianotwórczymi są mydła, kwasy oleinowe i olejki eteryczne. W pianie błonki powierzchniowe tworzą się na cienkich warstewkach cieczy, zamykając swoją powierzchnią gaz (powietrze). Ponieważ błonki powierzchniowe zmniejszają napięcie powierzchniowe, więc piany są na ogół dość trwałe. Działanie czyszczące piany polega na tym, że przez zwilżanie i działanie mechaniczne na cząsteczki tłuszczu i brudu, wiążą je ze sobą, odrywając od podłoża, przez co zatrzymują te cząsteczki w fazie ciekłej. Podobnie działają piany podczas wzbogacania rud, zwanego flotacją.

**2b. Jeżeli siły wzajemnego oddziaływania między cząsteczkami substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika są większe niż siły oddziaływania wzajemnego między samymi cząsteczkami rozpuszczalnika, to obserwuje się zjawisko zwane adsorpcją ujemną, podczas której koncentracja cząsteczek substancji rozpuszczonej w warstwie powierzchniowej jest mniejsza niż w pozostałej części roztworu.** Substancje takie, jak elektrolity lub wodny roztwór cukru, mają większe napięcie powierzchniowe niż czysta woda.

## 33.2.(A) Pomiar napięcia powierzchniowego metodą odrywania

### 33.2.1.(A) Zasada pomiaru

Do pomiaru napięcia powierzchniowego metodą odrywania przeważnie używa się płytek metalowych, które są dobrze zwilżane przez badaną ciecz. Pomiar polega na wyznaczeniu siły potrzebnej do oderwania płytki, o znanym obwodzie, od powierzchni cieczy (rys. 33.9).

Ciężar płytki  $Q$  i siłę  $F$  potrzebną do oderwania płytki od cieczy można zmierzyć za pomocą odpowiednio skonstruowanej wagi. Siła  $F$  potrzebna do oderwania płytki od powierzchni cieczy jest równa sumie ciężaru płytki  $Q$  oraz siły pochodzącej od napięcia powierzchniowego  $F_n$

$$F = F_n + Q, \quad (33.11)$$

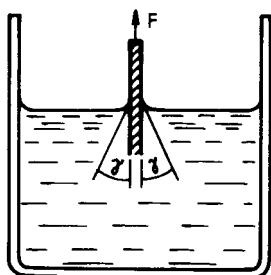
gdzie

$$F_n = 2\sigma(l+d)\cos\gamma. \quad (33.12)$$

W równaniu (33.12):  $\sigma$  oznacza napięcie powierzchniowe,  $l$  - długość zanurzonej części płytki w momencie odrywania,  $d$  - grubość płytki,  $\gamma$  - kąt między powierzchnią płytki i płaszczyznę styczną do powierzchni cieczy (rys. 33.9).

W przypadku cieczy zwilżającej płytkę,

Rys. 33.9. Zwilżanie blaszki metalowej przez ciecz



na skutek działania sił adhezji, cząsteczki cieczy przylegają do metalu i kąt  $\gamma$  jest w przybliżeniu równy zeru, a  $\cos\gamma \approx 1$ . Mamy zatem

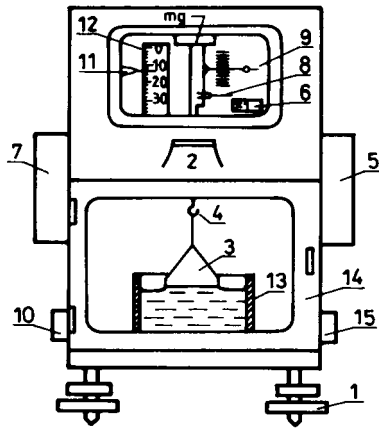
$$\sigma = \frac{F - Q}{2(l + d)}. \quad (33.13)$$

Jeżeli grubość płytki  $d$  jest mała w porównaniu z długością krawędzi  $l$ , to grubość płytki można pominąć. Stąd

$$\sigma = \frac{F - Q}{2l}. \quad (33.14)$$

### 33.2.2.(A) Układ pomiarowy i zasada jego działania

Do zmierzenia siły  $F$  i  $Q$  używamy wagi torsyjnej (rys. 33.10).



Rys. 33.10. Schemat układu pomiarowego dla metody odrywania

Waga torsyjna działa na następującej zasadzie. Siła ciężkości ważonego ciała wytwarza pierwotny moment skręcający, który działa na jeden koniec pręta. Pokrętką 7 należy obracać w kierunku przeciwnym do ruchu wskazówek zegara do momentu, gdy ruchoma wskazówka 8 ustawi się dokładnie na czerwonej kresce 9 oznaczającej równowagę. Wytwarza się wtedy moment kompensacyjny (przeciw-nie skierowany niż moment pierwotny), który działa na drugi koniec pręta. Jeżeli moment kompensacyjny będzie równy co do wielkości pierwotnemu momentowi siły, to środkowa część pręta, do której jest przymocowana wskazówka ruchoma, nie ulegnie skręceniu (wskazuje zero). Wtedy siła kompensacyjna, pochodząca od momentu sprężystości pręta (która jest różna dla różnych kątów skręcenia i wypisana na bębnie), będzie równała się sile ciężkości wytwarzającej pierwotny moment siły.

Siłę odrywania  $F$  lub ciężkości  $Q$  odczytuje się na ruchomej skali 12 w miejscu wskazywanym przez wskazówkę 11.

### 33.2.3.(A) Zadania do wykonania

#### A) Pomiary

1. Pomiar napięcia powierzchniowego należy przeprowadzić dla cieczy

wskazanych przez prowadzącego zajęcia, np. wyznaczyć napięcia powierzchniowe dla kilku czystych cieczy lub zależność napięcia powierzchniowego w funkcji stężenia roztworu. Pomiary przeprowadza się w temperaturze pokojowej.

2. Wyznaczyć ciężar płytki oraz siłę potrzebną do oderwania płytki od badanej cieczy. Pomiary powtarza się kilkakrotnie dla każdej badanej cieczy.

### **B. Opracowanie wyników**

1. Obliczyć wartości napięcia powierzchniowego badanych cieczy lub roztworów wg wzoru (33.13).

2. W ocenie błędu pojedynczego pomiaru posługujemy się wzorem na różniczkę zupełną.

3. Dla pomiaru napięcia powierzchniowego tej samej cieczy lub roztworu wielkościami bezpośrednio mierzonymi są  $F$ ,  $Q$ ,  $l$ ,  $d$ . Dalszy sposób postępowania zależy od tego czy wielkości te mierzone są raz czy też wiele razy:

a. Jeżeli wielkości  $F$ ,  $Q$ ,  $l$ ,  $d$ , mierzone są raz to należy przyjąć że, błąd bezwzględny  $\Delta l$ ,  $\Delta d$  wynosi 0,1 mm lub 0,05 mm w zależności od użytej suwmiarki. Błąd  $\Delta F$ ,  $\Delta Q$  wynosi 1 działkę na bębnie, tj. 1 mG. Uwaga: Wielkości  $F$  i  $Q$  są mierzone w jednostkach mG i należy przeliczyć je na jednostki układu SI. W tym celu należy przyjąć, że  $g = 9,811 \text{ m/s}^2$  i nie jest obarczone błędem.

b. Jeżeli wielkości  $F$ ,  $Q$ ,  $l$ ,  $d$ , mierzy się wiele razy to do wyliczenia napięcia powierzchniowego przyjmuje się średnie arytmetyczne wartości  $F$ ,  $Q$ ,  $l$ ,  $d$ , zaś do wyliczenia błędów pomiarowych napięcia powierzchniowego za błędy bezwzględne  $\Delta F$ ,  $\Delta Q$ ,  $\Delta l$ ,  $\Delta d$ , przyjąć należy błędy średnie kwadratowe średnich arytmetycznych odpowiednich wielkości.

4. Jeżeli napięcie powierzchniowe mierzone jest jako funkcja stężenia roztworu to należy wykonać wykres tej zależności.



5. Jeżeli mierzy się napięcie powierzchniowe czystych cieczy otrzymane wyniki należy porównać z danymi tablicowymi. Gdy pomiary tej samej cieczy lub roztworu przeprowadza się różnymi metodami należy porównać otrzymane wyniki.

### **33.3.(B) Pomiar napięcia powierzchniowego metodą kapilary**

#### **33.3.1.(B) Zasada pomiaru**

Jeżeli do cieczy zwilżającej szkło włożymy szklaną kapilarę, to poziom cieczy wewnątrz kapilary będzie wyższy niż na zewnątrz. Menisk cieczy w kapilarze jest wklęsły. Ponieważ promień kapilary jest mały, można przyjąć, że kształt menisku cieczy jest kulisty. Na skutek zakrzywienia menisku cieczy w kapilarze występuje dodatkowe ciśnienie  $\Delta p$ . Dla menisku wklęsłego ciśnienie to powoduje podnoszenie się poziomu cieczy w kapilarze, a dla wypukłego - opadanie poziomu (rys. 33.6). Wielkość tego dodatkowego ciśnienia dla powierzchni kulistej o promieniu  $R$  wyraża się wzorem (33.6).

Dla cieczy zwilżającej kat  $\gamma$  między powierzchnią cieczy w kapilarze a powierzchnią kapilary jest w przybliżeniu równy zero. Odpowiada to meniskowi o kształcie półkuli, wtedy  $R = r$ , gdzie  $r$  jest promieniem kapilary a

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} . \quad (33.15)$$

Dla cieczy zwilżającej ścianki kapilary, poziom cieczy w kapilarze podnosi się tak długo, aż ciśnienie dodatkowe  $\Delta p$  zostanie zrównoważone przez ciśnienie hydrostatyczne słupa cieczy wewnątrz kapilary  $p_h$

$$p_h = \rho g h , \quad (33.16)$$

przy czym:  $\rho$  - gęstość cieczy,  $g$  - przyspieszenie ziemskie,  $h$  - wysokość słupa cieczy w kapilarze, mierzona od poziomu cieczy w naczyniu.

Ponieważ w stanie równowagi

$$\Delta p = p_h , \quad (33.17)$$

więc

$$\frac{2\sigma}{r} = \rho gh . \quad (33.18)$$

Stąd zaś można wyliczyć

$$\sigma = \frac{\rho ghr}{2} . \quad (33.19)$$

### 33.3.2.(B) Zadania do wykonania

#### A) Pomiary

- Wykonać pomiary napięcia powierzchniowego dla czystych cieczy lub roztworów wskazanych przez prowadzącego zajęcia.
- Dla każdej badanej cieczy zmierzyć kilkakrotnie wysokość słupa cieczy w kapilarze. Wysokość tą odczytuje się bezpośrednio na skali kapilary, gdy kapilara nie ma skali mierzy się ją za pomocą suwmiarki.

#### B) Opracowanie wyników

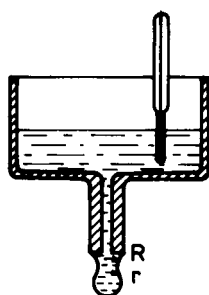
1. Obliczyć wartości napięcia powierzchniowego badanych cieczy lub roztworów wg wzoru (33.19). Za  $h$  wstawić należy średnią arytmetyczną zmierzonych wysokości dla każdej cieczy.
2. W ocenie błędów pomiaru posłużyć się należy metodą pochodnej logarytmicznej.
3. Promień kapilary i jego błąd znaleźć można w instrukcji roboczej lub podaje je prowadzący zajęcia. Wartość  $\rho$  i  $\Delta\rho$  przyjąć z tablic lub z instrukcji roboczej. Wielkość  $g = 9,811 \text{ m/s}^2$  przyjąć jako dokładną.
4. Jeżeli napięcie powierzchniowe mierzone było jako funkcja stężenia roztworu to należy wykonać wykres tej zależności.
5. Jeżeli mierzono napięcie powierzchniowe czystych cieczy należy otrzymane wyniki porównać z danymi tablicowymi. Gdy pomiary tej

samej cieczy lub roztworu przeprowadzono różnymi metodami należy porównać otrzymane wyniki.

### 33.4.(C) Pomiar napięcia powierzchniowego metodą stalagmometru

#### 33.4.1.(C) Zasada pomiaru

Stalagmometr (rys. 33.11) jest to naczynie zakończone kapilarą. Ciecz przepływa powoli przez kapilarę pod wpływem siły ciężkości, tworząc na jej końcu kroplę. Ciecz zwilża dolną podstawę kapilary i dobrze przylega do niej. Kropla powiększając się, ulega przewężeniu, po czym się odrywa. Zewnętrzny promień kapilary wynosi  $R$ , a promień przewężenia kropli w momencie odrywania  $r$ . Na cały obwód przewężenia kropli działa ciężar kropli  $mg$ , równoważący siłę napięcia powierzchniowego.



Rys. 33.11. Stalagmometr

Można więc napisać

$$\sigma = \frac{mg}{2\pi r} . \quad (33.20)$$

Pomiar polega na wyznaczeniu promienia przewężenia  $r$  oraz masy kropli. Promień przewężenia należy zmierzyć bezpośrednio, albo wyznaczyć go pośrednio.

#### a. Pomiar bezpośredni promienia przewężenia

Pomiar bezpośredni promienia przewężenia kropli odbywa się za pomocą mikroskopu ustawionego poziomo tak, by proces odrywania był możliwy do obserwacji. Jeżeli w instrukcji roboczej nie ma podanej wartości działki skali okularu mikroskopu to należy ją wyznaczyć. W tym celu okular należy nastawić na ostre widzenie skali. Następnie cały mikroskop należy tak ustawić, aby jednocześnie widoczne były dwie skale: wzorcowa i okularu mikroskopu. Skalę wzorcową ustawia się przedtem przed obiektywem mikroskopu. Przez przyporządkowanie sobie odpowiednich kresek obu skal, na pewnej wybranej odległości, można określić liczby działek obu skal, a stąd wyliczyć wartość elementarnej działki mikroskopu. Obserwując przez mikroskop obraz przewężenia kropli, można zmierzyć rzeczywistą średnicę tego przewężenia. Główna trudność tego pomiaru polega na tym że jednocześnie należy obserwować dwie krawędzie przewężenia (lewą i prawą). Trudno także ustalić chwilę pomiaru. Po pewnych wstępnych pomiarach można jednak podołać temu zadaniu. Ponieważ proces odrywania kropli przebiega bardzo szybko, należy uchwycić moment, kiedy się on rozpoczyna i wtedy dokonać pomiaru przewężenia. Należy przy tym uwzględnić fakt, że kropla stale się powiększa. Aby więc ułatwić uchwycenie właściwego momentu, należy przedłużyć proces tworzenia się kropli przez odpowiednie ustawienie igły regulującej dopływ cieczy do kropli.

### **b. Pomiar pośredni promienia przewężenia**

Pomiar pośredni promienia przewężenia kropli polega na zastąpieniu promienia przewężenia  $r$  promieniem zewnętrznym kapilary  $R$  oraz na wprowadzeniu jednocześnie współczynnika  $k = R/r$ . Wtedy

$$\sigma = \frac{mgk}{2\pi R} . \quad (33.21)$$

Po podstawieniu  $k/(2\pi) = K$ , otrzymamy ostatecznie

$$\sigma = \frac{mg}{R} K . \quad (33.22)$$

Czynnik liczbowy  $K$  jest funkcją zależną od wyrażenia

$$U = \frac{m}{\rho_T R^3} , \quad (33.23)$$

w którym  $m$  jest masą jednej kropli, a  $\rho_T$  jest gęstością badanej cieczy w temperaturze jaką miała w momencie pomiaru. Zależność  $K$  od  $U$  jest podana w tablicy, w instrukcji roboczej, lub w tabeli 4 w dodatku do I części skryptu.

### 33.4.2.(C) Zadania do wykonania

#### A) Pomiary

- Wyznaczyć napięcie powierzchniowe dla cieczy lub roztworów wskazanych przez prowadzącego zajęcia. W tym celu zmierzyć kilkakrotnie promień przewężenia  $r$  oraz masę kropli  $m$ . W celu wyznaczenia masy jednej kropli wyznaczyć masę kilkudziesięciu kropel i podzielić tę masę przez ich liczbę.

#### B) Opracowanie wyników

1. Przy pomiarze bezpośrednim promień przewężenia mierzy się wiele razy. Obliczyć średnią wartość promienia przewężenia i jego błąd średni kwadratowy. Z zależności (33.20) wyliczyć wartości napięcia powierzchniowego dla każdej mierzonej cieczy lub roztworu.
2. W przypadku pomiaru pośredniego z zależności (33.23) obliczyć wartość  $U$  dla każdej mierzonej cieczy, a następnie z tablicy odczytać wartość współczynnika  $K$  oraz obliczyć napięcie powierzchniowe (wzór 33.22). Dokładną wartość  $K$  wyznacza się stosując interpolację liniową. W tym celu z tablicy odczytuje się z nadmiarem i niedomiarem wartości  $U$  i odpowiadające im wartości  $K$ . Przyjąć  $\Delta R = 10^{-5}$  m. Błąd  $\Delta U$ , na podstawie wzoru (33.23), wyznaczyć metodą pochodnej logarytmicznej.

Błąd  $\Delta K$  należy określić na podstawie wartości błędu  $\Delta U$  oraz tablicy ze współczynnikami  $K$ .

3. Dla każdego pomiaru napięcia powierzchniowego błąd względny pomiaru należy obliczyć metodą pochodnej logarytmicznej.  
Przyjąć  $g = 9,811 \pm 10^{-3} \text{ m/s}^2$  oraz  $\Delta \rho_T = 1 \text{ kg/m}^3$ .
4. Jeżeli napięcie powierzchniowe mierzone jest jako funkcja stężenia roztworu to należy wykonać wykres tej zależności.
5. Jeżeli mierzy się napięcie powierzchniowe czystych cieczy należy otrzymane wyniki porównać z danymi tablicowymi dla badanych cieczy. Gdy pomiary tej samej cieczy lub roztworu przeprowadza się różnymi metodami należy porównać otrzymane wyniki.

### **33.5.(D) Pomiar napięcia powierzchniowego metodą pęcherzykową**

#### **33.5.1.(D) Zasada pomiaru**

Urządzenie do pomiaru napięcia powierzchniowego metodą pęcherzykową przedstawiono na rys. 33.12. Jeżeli z naczynia 1 przez zawór 2 będzie wypływać woda, to ciśnienie w zbiornikach 1 i 3 będzie się zmniejszać. W pewnej chwili u wylotu kapilary 4, który znajduje się tuż pod powierzchnią badanej cieczy, zaczną się tworzyć pęcherzyki powietrza. Dolny koniec kapilary 4 jest zakończony stożkowo, tak że otwór kapilary i tworzące stożka stanowią ostrą krawędź. Promień pęcherzyka  $R$  jest równy promieniowi kapilary  $r$ . Ciśnienie wewnątrz pęcherzyka jest równe ciśnieniu atmosferycznemu  $p_a$ . Ciśnienie to jest równoważone przez ciśnienie pochodzące od napięcia powierzchniowego cieczy  $2\sigma/r$  oraz ciśnienia  $p_w$ , panującego wewnątrz naczynia 3, zatem

$$p_a = \frac{2\sigma}{r} + p_w, \quad (33.24)$$

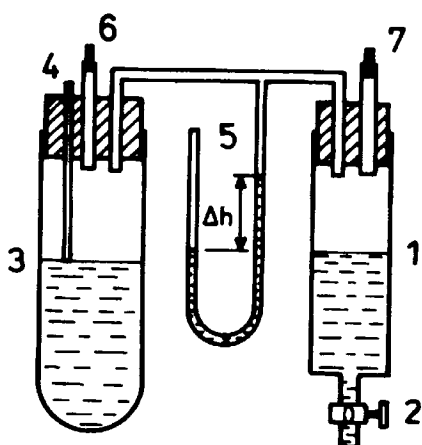
$$\Delta p = p_a - p_w = \frac{2\sigma}{r} . \quad (33.25)$$

Wartość  $p_a - p_w$  można obliczyć na podstawie różnicy poziomów cieczy w manometrze 5

$$p_a - p_w = \rho_T g \Delta h , \quad (33.26)$$

gdzie  $\rho_T$  jest gęstością cieczy w manometrze. Zatem

$$\frac{2\sigma}{r} = \rho_T g \Delta h , \quad (33.27)$$



Rys. 33.12. Urządzenie do pomiaru napięcia powierzchniowego metodą pęcherzykową

stąd

$$\sigma = \frac{1}{2} \rho_T g \Delta h r . \quad (33.28)$$

Aby był spełniony warunek zrównoważenia ciśnień, pęcherzyki powietrza wychodzące z kapilary 4 powinny się tworzyć wolno. Opisana metoda może być stosowana do pomiaru napięcia powierzchniowego różnych cieczy. W ćwiczeniu mierzymy napięcie powierzchniowe wody.

### 33.5.2.(D) Zadania do wykonania

#### A) Pomiary

Zmierzyć napięcie powierzchniowe cieczy (wody) znajdującej się w naczyniu 3. W celu wytworzenia podciśnienia otworzyć zawór 2 tak, aby u wylotu kapilary powoli tworzyły się pęcherzyki powietrza. Wyznaczyć kilkakrotnie różnicę poziomów wody w manometrze 5. Pomiar przeprowadza się w temperaturze pokojowej.

## **B) Opracowanie wyników**

1. Obliczyć średnią arytmetyczną  $\Delta h$  oraz średni błąd kwadratowy wartości średniej  $\Delta(\Delta h)$ .
2. Korzystając z równania (33.28) obliczyć napięcie powierzchniowe badanej cieczy.
3. Błąd pomiaru napięcia powierzchniowego obliczyć korzystając z metody pochodnej logarytmicznej. Wartości  $r$  i  $\Delta r$  znajdują się w instrukcji roboczej lub podaje je prowadzący zajęcia. Przyjąć  $\Delta\rho_T = 1 \text{ kg/m}^3$ ,  $g = 9,81 \text{ m/s}^2$  oraz  $\Delta g = 10^{-2} \text{ m/s}^2$ .
4. Uzyskany wynik porównać z wartością podaną w tablicach (np. tablica 5, w dodatku do I cz. skryptu) oraz z wynikami uzyskanymi za pomocą innych metod.

## **Literatura**

1. B. Jaworski, A. Dietłaf, L. Miłkowska, G. Siergiejew, Kurs fizyki, t.1, (Mechanika, podstawy fizyki cząsteczkowej i termodynamiki), PWN, Warszawa.