

1. Zjawiska powierzchniowe

Granica faz między gazem i ciałem stałym, cieczą i gazem oraz cieczą i ciałem stałym jest miejscem, w których zachodzi wiele procesów prowadzących do wysycenia powierzchni granicznej znajdujących się w jej pobliżu cząsteczkami substancji. Poszczególne fazy wchodzące w skład danego układu różnią się parametrami termodynamicznymi, które je opisują. Entalpia swobodna (G) całej fazy jest sumą entalpii swobodnych wszystkich tworzących ją składników:

$$G_{\text{faz}} = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots + \mu_i n_i \quad (1)$$

gdzie μ (1, 2, i) to potencjał chemiczny 1 mola składnika (1, 2, i) zaś n (1, 2, i) – ilość moli składnika 1, 2, i.

Równanie to dobrze opisuje fazę, która nie wykazuje dużego rozdrobnienia, a stosunek powierzchni stanowiącej granicę fazy do masy jest mały. Rozdrobnienie ciała stałego lub cieczy wymaga pewnego nakładu pracy mechanicznej, a jego skutkiem jest wzrost granicznej powierzchni. Praca którą dostarczamy w celu wytworzenia nowej powierzchni powoduje wzrost wartości entalpii swobodnej danej fazy. Jeżeli pracę potrzebną do wytworzenia powierzchni 1m^2 oznaczymy przez γ , a całą powierzchnię stanowiącą granicę fazy (powierzchnię graniczną) przez S to entalpię swobodną opisuje teraz równanie:

$$G_{\text{faz}} = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots + \mu_i n_i + \gamma S \quad (2)$$

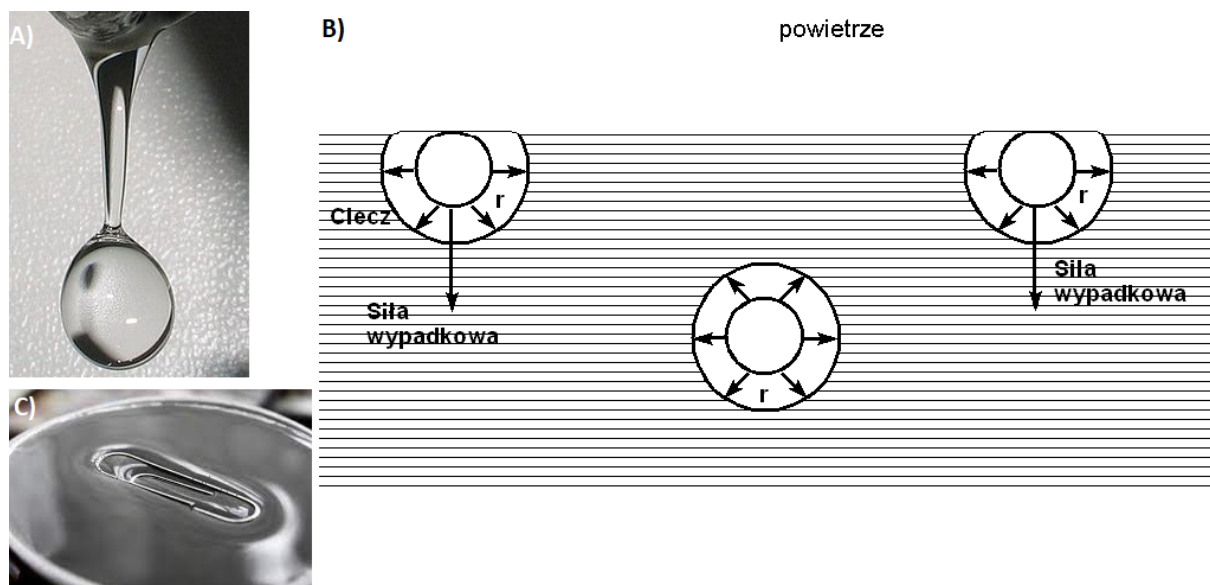
Wielkość γ (γ) wyrażamy w $\text{J}\times\text{m}^2$ i nazywamy energią powierzchniową. Ponieważ entalpia swobodna we wszystkich przemianach samorzutnych dąży do minimum należy oczekiwać, że także G_{faz} będzie dążyło do osiągnięcia jak najmniejszych wartości. W układzie o stałym składzie zmniejszenie wartości G_{faz} możliwe jest tylko poprzez spadek wartości energii powierzchniowej (γ) i/lub zmniejszenie powierzchni granicznej (S). Kropla wody przyjmuje kształt kulisty, gdyż tylko wtedy uzyskuje najmniejszą powierzchnię. Dwie krople rtęci po zetknięciu się - tworzą jedną większą kroplę, której powierzchnia jest teraz mniejsza niż łączna powierzchnia obu kropeł przed połączeniem. Dobrym przykładem obniżania entalpii swobodnej fazy poprzez obniżanie wartości S jest też proces koagulacji, w wyniku którego drobne cząstki fazy rozproszonej tworzą wielkie konglomeraty. Z uwagi na swą wielkość nie mogą się jednak utrzymać (unosić) w roztworze i opadają na dno naczynia. Drugi sposób zmniejszania wartości iloczynu γS polega na obniżaniu energii powierzchniowej. Może to nastąpić poprzez zmianę składu samej powierzchni, na której mogą się gromadzić niektóre substancje obecne w fazach z nią graniczących.

Tendencję do zmniejszania powierzchni granicznej oraz zjawisko zagęszczania różnych substancji na tejże granicy możemy wyjaśnić na gruncie teorii kinetyczno-molekularnej. Rozważmy najpierw cząstkę znajdującą się w głębi fazy ciekłej graniczącej z fazą gazową. Jest ona jednakowo silnie przyciągana przez pozostałe otaczające ją cząsteczki w wyniku czego wypadkowa sił wzajemnego oddziaływania jest równa zero. Cząsteczki z warstwy powierzchniowej są natomiast silniej przyciągane z jednej strony (do dołu)

ponieważ w fazie gazowej nad powierzchnią cieczy ich stężenie jest mniejsze. Ta asymetria sił działających na powierzchni jest przyczyną powstawania napięcia powierzchniowego.

2. Napięcie powierzchniowe

Napięcie powierzchniowe jest zjawiskiem występującym na granicy faz i jest ono spowodowane inną sytuacją energetyczną cząsteczek wewnątrz fazy i w warstwie powierzchniowej. Cząsteczki znajdujące się w głębi fazy podlega jednakowym oddziaływaniom z każdej strony, a siłą wypadkowa tych działań będzie równa zero. Natomiast siła działające na cząsteczki znajdujące w warstwie powierzchniowej nie będą zrównoważone. Jak popatrzymy na Ryc.1b, siła wypadkowa działająca na cząsteczki położone na powierzchni jest skierowana w głąb cieczy i działa prostopadle do jej powierzchni - czyli usiłuje zmniejszyć swobodną powierzchnię cieczy. Ciecz dąży zatem do zmniejszenia liczby cząsteczek na swojej powierzchni, a więc do osiągnięcia możliwie najmniejszej swobodnej powierzchni. Dlatego też formujące się krople cieczy przyjmują postać kulistą (Ryc. 1a), gdyż powierzchnia kuli jest najmniejszą powierzchnią, jaką może objąć masę kropli. Moglibyśmy stwierdzić, że w wyniku oddziaływań cząsteczek cieczy pomiędzy sobą i wciąganiu tych cząsteczek z powierzchni w głąb fazy na powierzchni wytwarza się „sprężysta błona”, która nadaje kulisty kształt kropli lub jest w stanie utrzymywać przedmioty, które delikatnie zostaną położone na powierzchni cieczy. Dotyczy to np.: owadów, szpilek czy monet, które potrafią się utrzymywać na powierzchni wody pomimo tego, że ich gęstość jest wyższa od gęstości wody (Ryc. 1c).



Ryc. 1. a). Formowanie się kulistej kropli wody. b) Rozkład sił pomiędzy cząsteczkami cieczy. Pod powierzchnią cieczy siły wzajemnego oddziaływania kompensują - każda cząsteczka posiada wokół siebie inne cząsteczki oddziaływujące na siebie nawzajem. W warstwie powierzchniowej cząsteczki przyciągane są wyłącznie ze strony cieczy – są wciągane w głąb cieczy dążąc do zmniejszenia swobodnej powierzchni cieczy. Widzimy więc, że przeniesienie cząsteczki z głębi roztworu na powierzchnie będzie wymagało wykonania pewnej pracy. c) Stalowy spinacz pływający na powierzchni wody.

Utworzenie lub powiększenie powierzchni międzyfazowej wiąże się z nakładem pracy niezbędnej do pokonania przeciwnie działających sił powierzchniowych. Praca jaką należy wykonać przeciwko siłom międzycząsteczkowym, aby cząsteczki tworzące powierzchnię o polu jednostkowym przenieść na tę powierzchnię z wnętrza ciała określa się **napięciem powierzchniowym**. Miarą napięcia powierzchniowego (σ) cieczy jest stosunek wartości tej pracy (W) do przyrostu powierzchni cieczy (S):

$$\sigma = \frac{W}{S} \quad [\text{N/m}] \quad (3)$$

Wyrażając pracę w dżulach (J), a zmianę powierzchni w m^2 otrzymujemy jako jednostkę napięcia powierzchniowego: $\text{J} / \text{m}^2 = \text{N} \cdot \text{m} / \text{m}^2 = \text{N} / \text{m}$

Napięcie powierzchniowe (σ) możemy więc zdefiniować jako pracę potrzebną do zmiany powierzchni cieczy o 1 m^2 . Zależy ono od rodzaju cieczy, od sąsiadujących ze sobą faz i od temperatury. Przykładowo σ_{wody} względem powietrza wynosi $7,28 \cdot 10^{-2} \text{ N/m}$, a na granicy woda:beznen $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ N/m}$. Jeśli do wody wprowadzimy niektóre substancje, jak np.: środki myjące, niektóre kwasy sulfonowe i ich sole, rozpuszczalniki organiczne, substancje humusowe to możemy spowodować obniżenie napięcie powierzchniowego wody. Substancje obniżające napięcie powierzchniowe noszą nazwę **powierzchniowo czynnych** (zostaną one omówione szerzej w dalszej części).

Napięcie powierzchniowe cieczy maleje w miarę wzrostu temperatury, co wynika z faktu zwiększania prężności pary nasyconej w miarę wzrostu temperatury. Dlatego też w pobliżu temperatury krytycznej całkowicie zanika (bo zanika różnica pomiędzy fazą ciekłą i gazową). Dokładne wyliczenia wykazały, że napięcie powierzchniowe (σ) osiąga wartość zerową w temperaturze około 6K niższej od temperatury krytycznej danej substancji. Zależność σ od T wyraża równanie Eotvosa:

$$\sigma \left(\frac{M}{d} \right)^{2/3} = K / T_{\text{kr}}' - T/ \quad (4)$$

gdzie: M - masa molowa substancji

d - gęstość cieczy

σ - napięcie powierzchniowe cieczy

T - temperatura

T'_{kr} - temperatura niższa o około 6 K od temperatury krytycznej danej substancji

K - współczynnik proporcjonalności /tzw. współczynnik Eotvosa/, który dla cieczy nie ulegających asocjacji wynosi $2,1 \cdot 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

Parachora

Badania zależności napięcia powierzchniowego cieczy od temperatury doprowadziły

do sformułowania następującej reguły:

$$\frac{M \sigma^{1/4}}{d_c - d_p} = \text{const.} \quad (5)$$

gdzie: d_c - gęstość cieczy; d_p - gęstość jej pary; σ - napięcie powierzchniowe

Ponieważ gęstość pary jest znacznie mniejsza od gęstości cieczy, to można ją pominąć i otrzymujemy wówczas:

$$P = \frac{M \sigma^{1/4}}{d_c} = const. \quad (6)$$

Otrzymana wartość const. jest stała - niezależna od temperatury, a zależy tylko od rodzaju cieczy i nazywana jest parachorą (P). Parachora jest wielkością addytywną i konstytutywną, co oznacza, że parachora związku chemicznego jest sumą parachor atomów i wiązań w cząsteczce. Porównując obliczoną wartość parachory z wartością uzyskaną na drodze doświadczalnej można sprawdzić, czy wzór strukturalny, przypisywany danemu związkowi jest poprawny. Wartości parachor atomów i parachor wiązań zebrane są w odpowiednich tablicach fizykochemicznych. W tabeli 1 podano wartości parachor atomów niektórych pierwiastków i rodzajów wiązań.

Tabela 1. Wartości parachor atomowych niektórych pierwiastków i rodzajów wiązań.

Atom lub grupa	$P \times 10^7$ [m ³ ×kg ^{1/4} /mol×s ^{1/2}]	Wiązanie	$P \times 10^7$ [m ³ ×kg ^{1/4} /mol×s ^{1/2}]
C	8.539		
H	30.421	podwójne	41.27
O	35.58	potrójne	82.90
H w OH	20.1	Pierścień 3-członowy	29.70
N	22.24	Pierścień 4-członowy	20.64
S	85.75	Pierścień 5-członowy	15.12
O ₂ w estrach i kwasach	106.74	Pierścień 6-członowy	10.85

Z wielkością parachory związana jest **refrachora** /F/, która jest wielkością addytywną i konstytutywną, wyrażona wzorem:

$$F = -P \log (n_D - 1) \quad (7)$$

w którym: P – parachora; n_D - współczynnik załamania światła

Tabela 2. Wartości refrachor niektórych atomów, grup i wiązań

Atom lub grupa	Refrachora×10 ⁷ [m ³ ×kg ^{1/4} /mol×s ^{1/2}]	Wiązanie	Refrachora · 10 ⁷ [m ³ ×kg ^{1/4} /mol×s ^{1/2}]
-CH ₂ -	22,93		
H przy -CH ₂ -	33,93	podwójne	51,06
-OH w alkoholach	19,73	potrójne	107,06
=CO w ketonach	14,02	pierścień 5-węglowy	30,51
-CO w estrach	31,38	pierścień 6-węglowy	23,21
-COOH	45,54	-	-

Aby wyznaczyć doświadczalnie refrachorę jakiegoś związku, należy zmierzyć jego gęstość, napięcie powierzchniowe i współczynnik załamania światła. Refrachora oddaje większe korzyści w badaniach strukturalnych niż parachora. Na przykład w tatuometrii ketonowej różnica parachory między formą ketonową i enolową wynosi 1,4, a różnica refrachory 12,44. Wykorzystując refrachorę można więc oznaczyć skład procentowy formy ketonowej i enolowej w stanie równowagi.

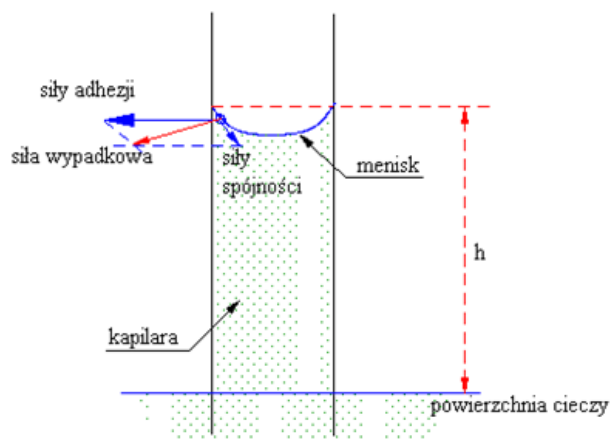
Metody wyznaczania napięcia powierzchniowego

Napięcie powierzchniowe można mierzyć kilkoma sposobami np. metodą kapilarną (wzniesienia kapilarnego), stalagmometryczną, pęcherzykową czy tensjometryczną.

Metoda kapilarna polega na zanurzeniu w badanej cieczy szklanej kapilary otwartej z obu stron. W kapilarze poziom cieczy będzie podnosił się do góry do chwili, gdy ciężar słupa cieczy o wysokości (h) zostanie zrównoważony siłą napięcia powierzchniowego (σ) o obwodzie ($2 \Pi r$). Aby określić napięcie powierzchniowe (cieczy o danej gęstości d) należy dokonać pomiaru różnicy wysokości poziomu cieczy w rurce kapilarnej (o promieniu r)

i w naczyniu.
$$\sigma = \frac{h r d g}{2} \quad (8)$$

W przypadku cieczy zwilżającej ścianki naczynia (ryc. 2) napięcie powierzchniowe będzie powodowało, że ciśnienie wewnątrz kapilary będzie niższe niż na zewnątrz i menisk cieczy zostaje przesunięty na taką wysokość (h), aż różnica ciśnień zostanie zrównoważona ciśnieniem hydrostatycznym słupa cieczy w kapilarze. Natomiast w przypadku cieczy, które nie zwilżają ścianek naczynia (np. rtęć) będziemy



obserwować obniżenie poziomu cieczy w kapilarze w stosunku do poziomu cieczy w naczyniu. W obu przypadkach dokonując pomiaru różnicy wysokości pomiędzy powierzchnią cieczy, a powierzchnią menisku możemy wyznaczyć w przybliżeniu wartość napięcia powierzchniowego.

Metoda pęcherzykowa (metoda *maksymalnego ciśnienia baniek*) polega na wytwarzaniu pęcherzyków u wylotu rurki kapilarnej, zanurzonej w badanej cieczy. W metodzie tej mierzy się nadwyżkę ciśnienia (p) w kapilarze w stosunku do ciśnienia otoczenia, w chwili odrywania się pęcherzyka. Ta nadwyżka ciśnienia zwana ciśnieniem kapilarnym lub powierzchniowym potrzebna jest do zrównoważenia sił powierzchniowych cieczy. W chwili odrywania się pęcherzyka następuje równowaga sił:

$$\sigma = \frac{r p}{2} \quad (9)$$

Z obu omówionych metod nie korzysta się zbyt często w pomiarach z względu na trudności pomiaru promienia kapilary.

Metoda *stalagmometryczna* polega na wykorzystaniu zależności pomiędzy ciężarem kropli, która tworzy się w czasie powolnego wyciekania cieczy z rurki kapilarnej, a napięciem powierzchniowym tej cieczy. Przyrząd służący do pomiaru napięcia powierzchniowego tą metodą nosi nazwę stalagmometru (ryc. 3). Jest to szklana rurka wydęta w swej środkowej części w bańkę o pojemności kilku centymetrów sześciennych i zeszlifowana płasko na końcu kapilarnego przewężenia.

Jeżeli ciecz wpływa przez otwór S, to tworzy kroplę, która urywa się wówczas, gdy ciężar jej przewyżczy napięcie powierzchniowe. W praktyce określa się ile kropli (n) danej cieczy wyciekło z ściśle określonej objętości i na tej podstawie określa się masę jednej kropli i wylicza napięcie powierzchniowe. Bardzo często korzysta się także z pomiarów względnych, przyjmując jako punkt odniesienia wodę, której napięcie powierzchniowe zostało dokładnie zmierzone w dość szerokim zakresie temperatur. Przyjmując wprost proporcjonalną zależność pomiędzy napięciem powierzchniowym (σ), a ciężarem kropli (Q) będziemy mieli dla dwóch różnych cieczy następującą zależność:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{Q_1}{Q_2} \quad (10).$$

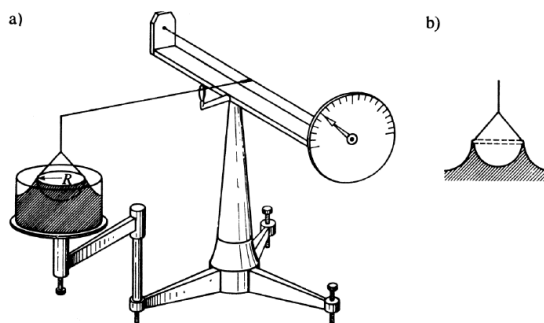
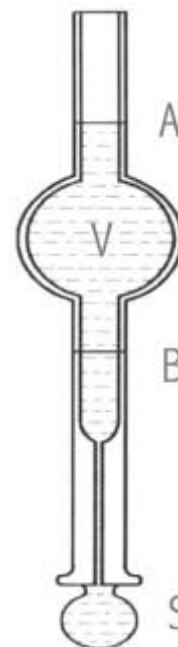
Wynika z niej, że stosunek napięć powierzchniowych wody i porównywanej z nią cieczy jest równy stosunkowi ciężarów ich kropeł. Jeżeli objętość między poziomami A i B zbiorniczka oznaczamy przez V , gęstość jednej cieczy przez d_1 , a drugiej przez d_2 , ilości kropeł tych cieczy wyciekających w czasie wypływu objętości V przez n_1 i n_2 , a przyspieszenie ziemskie przez g , to z równania:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{V d_1 g}{n_1} / \frac{V d_2 g}{n_2} \quad (11)$$

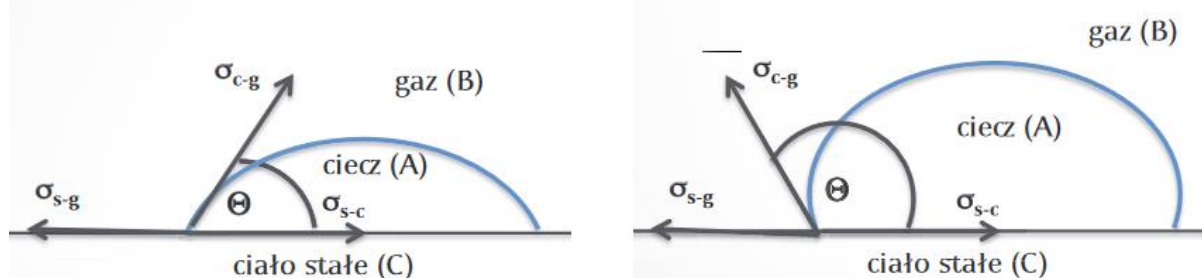
otrzymamy po uproszczeniu wyrażenie: $\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{d_1 n_2}{d_2 n_1}$ (12),

z którego obliczymy napięcie powierzchniowe jednej cieczy, jeżeli znamy napięcie powierzchniowe drugiej oraz pozostałe parametry.

Metoda *tensjometryczna* polega na pomiarze siły potrzebnej do oderwania pierścienia lub ramki od powierzchni cieczy lub też jej zanurzenia. Wymagają one użycia precyzyjnych układów pomiarowych, które dokują pomiaru użytej siły potrzebnej do oderwania pierścienia od powierzchni cieczy (ryc. 4) bądź wykorzystując czułe układy optyczne rejestrują deformację kropeł pod wpływem sił grawitacyjnych, czy zwilżania powierzchni do której przylegają. Analiza kształtu kropli i kąta



zwilżania (kąt Θ , jaki tworzy styczna do powierzchni kropli pomiarowej osadzonej na powierzchni ciała stałego, ryc. 5) dzięki skomputeryzowanemu systemowi obróbki obrazu pozwala na wyznaczenie napięcia powierzchniowego.



3. Adsorpcja na granicy faz ciecz-gaz (tenzydy)

Roztwory mają z reguły niższe napięcie powierzchniowe od czystego rozpuszczalnika (wody). Wiele związków rozpuszczających się w wodzie (np. mydła, wyższe kwasy tłuszczowe, alkohole, estry, sole kwasów sulfonowych, sole amin) gromadząc się przy powierzchni powoduje obniżenie wartości napięcia powierzchniowego. Substancje zdolne do takiego działania określa się jako *powierzchniowo czynne (tenzydy, surfaktanty)*. Związki te mają amfifilową (biegunową) budowę - zawierają w swojej cząsteczce zarówno polarne grupy hydrofilowe, jak i niepolarne - lipofilowe (hydrofobowe). Grupy hydrofilowe (np.: $-\text{COONa}$, $-\text{OSO}_3\text{K}$, $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$) posiadają powinowactwo do wody, natomiast grupy hydrofobowe (np. reszty węglowodorów alifatycznych) "unikają" wody. Dodane do wody cząsteczki tenzydu absorbują się na powierzchni granicznej (woda- powietrze lub woda-druga ciecz) w ten sposób, że hydrofilowa grupa zwraca się do wody, podczas gdy część hydrofobowa w kierunku od wody.

Wzrost stężenia tenzydu zaadsorbowanego w warstwie powierzchniowej w stosunku do stężenia tenzydu w głębi roztworu opisuje **równanie Gibbsa**, które dla roztworów rozcieńczonych (aktywność w przybliżeniu równa stężeniu) przyjmuje postać:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T \quad (13)$$

gdzie: Γ - stężenie powierzchniowe substancji rozpuszczonej (zwane także nadmiarem powierzchniowym) zdefiniowane jest jako stosunek różnicy między liczbą moli tenzydu w warstwie granicznej (n_B), a liczbą moli tenzydu w warstwie o tej samej grubości we wnętrzu roztworu (n_B), do wielkości powierzchni granicznej (S):

$$\Gamma = \frac{n_B - n_B}{S} \quad (14)$$

R - stała gazowa; T - temperatura bezwzględna ; $(\partial\sigma/\partial c)_T$ - pochodna cząstkowa napięcia powierzchniowego względem stężenia przy stałej temperaturze, określająca zmianę napięcia powierzchniowego roztworu przy różniczkowej zmianie stężenia tego roztworu.

Wartość i znak pochodnej są miarą aktywności powierzchniowej tenzydu. W przypadku, gdy napięcie powierzchniowe maleje w miarę wzrostu stężenia, pochodna jest ujemna, zatem wartość ($\Gamma > 0$) - stężenie tenzydu w warstwie powierzchniowej jest większe niż we wnętrzu roztworu. Zjawisko to nazywamy **adsorpcją dodatnią**. *Adsorpcja** to zjawisko polegające na gromadzeniu się substancji rozpuszczonych w cieczy lub obecnych w fazie gazowej na powierzchni ciała stałego lub cieczy. Jeżeli oddziaływania między cząsteczkami rozpuszczalnika są słabsze niż siły działające pomiędzy cząsteczkami substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika, to substancja gromadzi się w głębi roztworu i jej stężenie na powierzchni jest mniejsze niż we wnętrzu roztworu ($\Gamma < 0$). Wzrasta przy tym napięcie powierzchniowe - pochodna w równaniu Gibbsa ma znak dodatni, choć wzrost ten jest nieznaczny w porównaniu z efektem obniżenia σ przez tenzydy. W przypadku $\Gamma < 0$ mówimy o **adsorpcji ujemnej**, a substancję rozpuszczoną nazywamy powierzchniowo nieczynną. Takimi substancjami są np.: sole i kwasy nieorganiczne oraz niektóre związki organiczne, jak sacharoza i mocznik.

Substancje powierzchniowe czynne możemy podzielić na jonowe (w tym anioniowe, kationowe i amfoteryczne) oraz niejonowe (niedysocjujące). Do tenzydów anionowych zaliczamy np. wyższe kwasy tłuszczowe i ich sole sodowe (mydła), siarczany i sulfoniany alkilowe. W tych związkach część powierzchniowo czynna stanowi ujemnie naładowana grupa hydrofilowa (aniony: $-\text{COO}^-$, $>\text{SO}_4^-$, $-\text{SO}_3^-$). Do tej grupy związków należą: mydła, siarczany alkilowe, niektóre sulfoniany alkilowe i alkilo- arylosulfonowe oraz saponiny, jak np.: oleinian sodowy ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$), 1-dodecylosiarczan sodowy ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaSO}_4$), 1-oktanosulfonian sodowy ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3\text{Na}$).

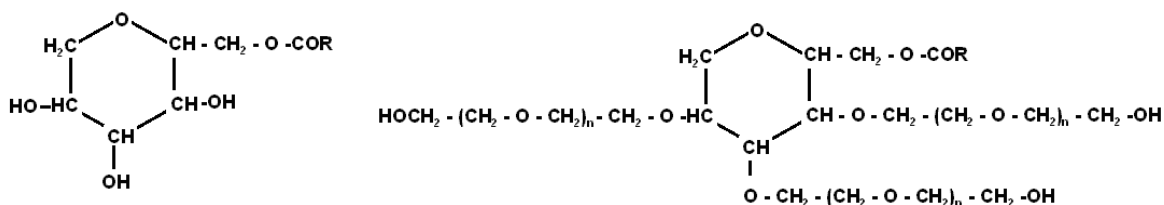
W tenzydach kationowych część aktywna powierzchniowo jest kationem. Typowymi ich przedstawicielami są czwarto-rzędowe zasady amoniowe zwane również mydłami inwertowanymi (grupa $-\text{NR}_3^+$ w bromku dodecylotrimetyloamoniowym, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$).

Do tenzydów amfoterycznych należą anionowo i kationowo czynne lecytyny i białka, natomiast do niejonowych: alkohole, estry, związki addycyjne węglowodorów z tlenkiem etylenu (np. dodecyl+tlenek etylenu (w stosunku 1:23)), pluroniki (polimery kondensacyjne glikoli polipropylenowych z glikolami polioksyetylenowymi) oraz produkty estryfikacji alkoholi wielowodorotlenowych z kwasami tłuszczowymi (Spany, Tweeny) (ryc. 6). Emulgatory niejonowe, w przeciwieństwie do jonowych, nie wykazują wrażliwości na dodatki w postaci elektrolitów i na zmiany pH w dość szerokim zakresie, a z względu na niską toksyczność mamy z nimi często do czynienia w farmacji i kosmetologii.

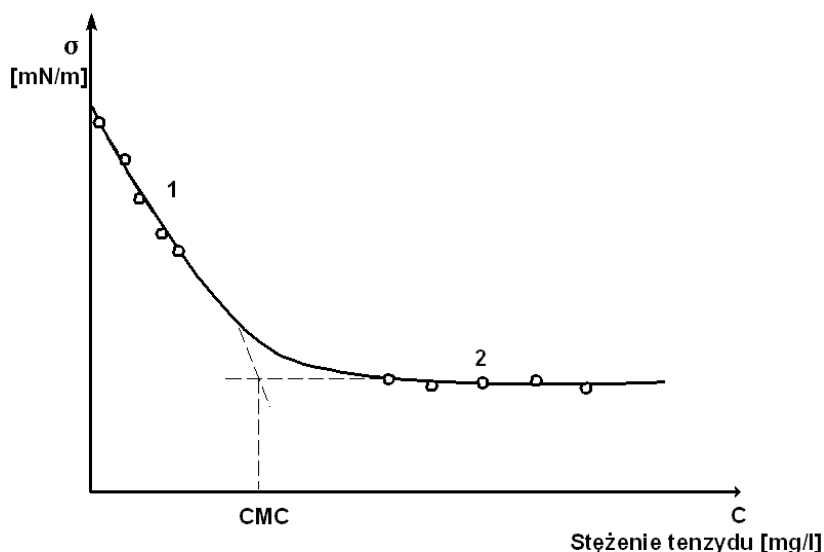
W przemyśle kosmetycznym i farmaceutycznym często wykorzystuje się układy składające się z dwóch nie mieszających się ze sobą faz. Po rozproszeniu jednej substancji w drugiej powstaje olbrzymia powierzchnia styku takich niemieszających się faz, przez co

* Od adsorpcji zachodzącej na powierzchni, odróżnić należy zjawisko absorpcji, polegające na wchłanianiu jakiejś substancji przez całą objętość cieczy lub ciała stałego.

układy takie wykazują tendencję do rozdzielania się. Użycie tenzydów powoduje, że oddziaływania pomiędzy tymi fazami stają się mniejsze, a zdyspergowane układy stają się bardziej trwałe. Przykładem są już wspomniane spany i tweedy. Spany są estrami sorbitanu (alkoholu powstałego z sorbitolu przez odczepienie jednej cząsteczki wody) z kwasami tłuszczowymi. Tweeny powstają z tych estrów przez podstawienie do ich cząsteczki łańcuchów polioksyetylenoglikolowych. Zależnie od wielkości rodnika R i liczby n fragmentów $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ używane są określenia dodatkowe, jak np. Tween 20, Span 80 itp. Spany są bardzo mało toksyczne, bardzo dobrze znoszone przez organizm. W przewodzie pokarmowym ulegają hydrolizie, a uwolnione kwasy tłuszczowe są bez trudu metabolizowane. Tweeny są fizjologicznie obojętne, są praktycznie nie drażniące, bardzo mało toksyczne i dzięki temu mogą być używane do stosowania wewnętrznego.



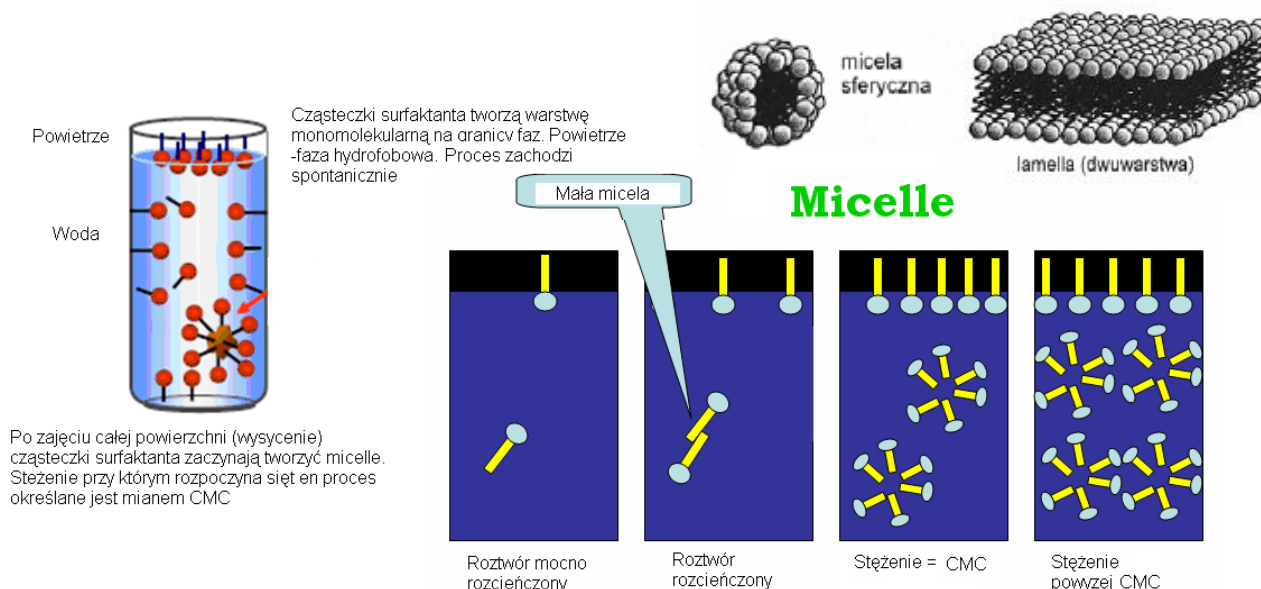
Ryc. 6. Ogólny wzór Spanu (z lewej) i Tweenu (z prawej).



Ryc. 7. Zależność napięcia powierzchniowego od stężenia tenzydu – wyznaczenie krytycznego stężenia micelnego (CMC)

Dodawane do roztworu substancje powierzchniowo czynne doprowadzają do obniżania napięcia powierzchniowego. Początkowo, w rozcieńczonych roztworach związki powierzchniowo czynne występują w postaci pojedynczych cząsteczek i lokalizują się na granicy faz. Przy zwiększaniu ich stężenia obserwujemy coraz silniejsze obniżanie napięcia powierzchniowego (Ryc. 7), jednak tylko do pewnej granicy stężeń, powyżej której ustala się

powien stały poziom równowagi - napięcie powierzchniowe nie ulega dalszym zmianom. Stężenie tenzydu, powyżej którego mimo dalszego jego dodawania nie obserwujemy zmian w napięciu powierzchniowym cieczy, nosi nazwę **krytycznego stężenia micelnego** (CMC - *critical micelle concentration*). Wynika to z faktu, że po całkowitym pokryciu powierzchni cieczy cząstkami tenzydu, nie mogą się już gromadzić na powierzchni cieczy (i obniżać napięcia). Dalszy dodatek tenzydu powoduje tworzenie się skupisk (miceli – ryc. 8) tego związku wewnątrz cieczy. Części hydrofobowe grupują się tworząc wewnętrzny rdzeń agregatu, natomiast części hydrofilowe zwrócone są w kierunku fazy wodnej. Kształt miceli zależy od stężenia i rodzaju tenzydu oraz od obecności w roztworze innych substancji. Rozróżnia się dwa typy miceli: sferyczne („kuliste”) oraz lamelle (lub lamele) („dwuwarstwowe”- laminarne), choć niektórzy autorzy sugerują istnienie także miceli elipsoidalnych, czy cylindrycznych. Micele sferyczne składają się przeciętnie z 30–100 molekuł i mają średnicę kilku nanometrów. Średnia liczba cząsteczek tworzących micelę nazywana jest liczbą agregacji miceli.



Ryc. 8. Powstawanie warstwy monomolekularnej i miceli. Przykładowe micelle tworzone przez substancje powierzchniowo czynne.

Tworzenie miceli odgrywa też ważną rolę w procesie usuwania brudu, który zawiera tłuszcz (smar). Związki powierzchniowo czynne wytwarzają otoczkę wokół kropelki oleju (smaru) w wyniku oddziaływania części hydrofobowej (węglowodorowej) z niepolarnym łańcuchem anionu kwasu tłuszczowego. Drugi koniec tenzydu zawierający część hydrofilową (polarną) orientuje się w kierunku do wody, powodując tym samym rozdzielanie cząsteczek tłuszczu. Powoduje to rozdzielanie cząsteczek tłuszczu, które tworzą micelle. Pocieranie lub mieszanie powoduje że micelle takie zaczynają odrywać się od powierzchni materiału i przechodzą do fazy ciekłej. Ponieważ na miceli powierzchni gromadzony jest ładunek

jednoimienny, zapobiega on zlepianiu/ zlewaniu się kropelek oleju (powstaje mocno rozdrobniona zawiesina). Powstaje emulsja oleju w wodzie, w której utworzone micelle tenzydu zamykają w środku cząsteczki usuwanego brudu (hydrofobowe).

Powyżej CMC zespół cząsteczek miceli jest formą termodynamicznie trwałą, powstającą w stanie równowagi z pojedynczymi cząsteczkami. Przy rozcieńczaniu micelle ulegają ponownemu rozpadowi. Tworzenie się miceli w roztworze tenzydu jest związane z obniżeniem entalpii swobodnej ($G < 0$) i wydzielaniem ciepła micelizacji. Zmiana właściwości fizycznych roztworu powyżej CMC umożliwia pomiar tej wielkości przy pomocy szeregu różnych metod, jak np. pomiar napięcia powierzchniowego, lepkości, przewodnictwa elektrycznego, współczynnika załamania światła, natężenia światła rozproszonego lub absorbancji. Przykładowy zestaw otrzymanych wartości CMC dla jednego z tenzydów przedstawia tabela 3.

Tabela 3. Krytyczne stężenie powstawania miceli dla 1-dodekanosulfonianu sodowego zmierzone różnymi metodami

Zjawisko stanowiące podstawę metody	CMC (mmol/dm ³)
Przewodnictwo właściwe	8,15..... 8,6
Przewodnictwo równoważnikowe	7,8 8,3
Rozpraszanie światła	8,0 8,2
Solubilizacja oranżu OT	8,1 8,3
Napięcie powierzchniowe	7,0 8,1

Wartości CMC uzyskane przez pomiar napięcia powierzchniowego są nieco mniejsze od wartości CMC uzyskanych innymi metodami. Jest to związane z faktem, że stężenie tenzydu w pobliżu powierzchni granicznej jest większe niż we wnętrzu cieczy; powstawanie miceli rozpoczyna się więc w warstwie powierzchniowej wcześniej niż w warstwach głębszych.

Wartości poszczególnych CMC zależne są od budowy związku, zwłaszcza jego HLB (ang. *hydrophilic-lipophilic balance* - równowaga hydrofilowo-lipofilowa), co jest parametrem określającym w jakim stopniu związek jest hydrofilowy/lipofilowy. Można to wyrazić jako wypadkową powierzchni hydrofilowej "głowy" do długości hydrofobowego "ogona". Wartość HLB wyznacza się wyliczając wartości cech hydrofilowych/lipofilowych dla różnych regionów cząsteczki. W skali Griffina (0-20) wartość HLB równa 0 odpowiada cząsteczce całkowicie hydrofobowej, a 20 cząsteczce zbudowanej w całości z części hydrofilowych.

Krytyczne stężenie micelarne większości związków powierzchniowo czynnych w nieznacznym stopniu zależy od temperatury. Na ogół ze wzrostem temperatury, CMC związków niejonowych maleje, natomiast CMC związków jonowych wzrasta (tabela 4).

Tabela 4. Zależność krytycznego stężenia micelnego jonowych związków powierzchniowo czynnych od temperatury

Związek	Temp. (°C)	CMC × 10 ⁻³ (mol/dm ³)
1-Dodecylosiarczan sodowy	20	9,5
	30	10,0
	60	10,2
	90	11,3
Pelargonian sodowy	20	160
	40	159
	60	173
	90	190
Oleinian sodowy	25	1,09
	40	1,64
	60	1,98
	90	3,46

Ćwiczenie 16

Pomiar krytycznego stężenia micelnego.

Wykonanie:

- Do 1 litra wody destylowanej dodać 0,5 cm³ 1M NaOH. Następnie przygotować roztwory dezoksyholanu sodu (DOC) lub laurylosiarczanu sodu (SLS – dodecylosiarczan sodu) używając uprzednio zalkalizowanej wody. Z 2% podstawowego roztworu przygotować roztwory o stężeniach podanych w tabeli poniżej:

Stężenie DOC %	liczba kropeł w pomiarze 1	liczba kropeł w pomiarze 2	średnia liczba kropeł	Wyliczone napięcie powierzchniowe
0 (woda)				
0,02				
0,05				
0,08				
0,12				
0,16				
0,2				
0,3				
0,5				
1,0				
2,0				

Przykładowo, aby uzyskać roztwór o stężeniu 0,05 % należy do kolby miarowej o pojemności 100 ml wprowadzić 2,5 ml roztworu wyjściowego/podstawowego (2%) i uzupełnić zawartość zalkalizowaną wodą do kreski. W obliczeniach korzystamy z zależności: $C_1V_1 = C_2V_2$, czyli w omawianym przypadku: $0,05\% \times 100\text{ ml} = 2\% \times V$

2. Wyznaczyć metodą stalagmometryczną napięcie powierzchniowe przygotowanych roztworów. Wyniki pomiarów wpisać do tabeli.

Stalagmetry należy napełniać od dołu, tak aby nie zapowietrzyć kapilary. W tym celu należy podstawić zlewkę z badanym roztworem pod wylot kapilary stalagmometru i za pomocą gruszki/strzykawki zasysać roztwory do „banieczki” stalagmometru. W razie konieczności zdjąć gruszkę/strzykawkę i zatkać górną część stalagmometru palcem (zatrzyma to wypływ cieczy). Po ponownym przygotowaniu gruszki/strzykawki założyć na górną część stalagmometru, podstawić zlewkę z roztworem pod wylot kapilary i ponownie zaciągać ciecz, aż osiągnie ona poziom powyżej zbiorniczka/znacznika.

3. Po napełnieniu stalagmometru do górnej kreski (powyżej zbiorniczka) zliczamy ilość kropeł przypadającą na objętość stalagmometru. W tym celu można wykorzystać automatyczny licznik kropeł. Końcówkę stalagmometru należy tak ustawić, aby krople spadały w obszarze detekcji czujnika (każda rejestrowana kropla jest sygnalizowana zapalaniem się diody na obudowie czujnika - a podłączony interfejs/analizator pozwala na rejestrację liczby kropełek przypadających na mierzoną objętość - klawisz START/STOP znajduje się na interfejsie).

Kalibracja i użycie licznika kropeł:

- Po uruchomieniu interfejsu LABQuest2 należy odczekać aż wczyta się oprogramowanie sterujące

System is starting. Please wait.

(Nie dotykać ekranu, aż system zakończy procedurę startową; wcześniejsze wciśnięcie klawisza HOME będzie wymagało przeprowadzenia kalibracji ekranu dotykowego, a w przypadku jej nie wykonania trudności w obsłudze urządzenia i czułości ekranu na dotyk. W celu precyzyjnej obsługi można użyć dołączonego rysika)

- Po wczytaniu się aplikacji dotknąć w czerwone pole **DIG 1: Volume (0.000 mL)** – pojawią się do wyboru 2 pola, wybrać **Calibrate** i przejść do zakładki **Equation**.
- W polu **Drops/mL** wpisać wartość **1** (po kliknięciu w pole numeryczne na ekranie pojawi się klawiatura – **DONE** zatwierdza) i zatwierdzić klikając **OK**
- Wracamy do ekranu pomiarowego, gdzie kliknięcie na zieloną strzałkę w dolnym lewym rogu ekranu lub ► wśród klawiszy funkcyjnych (po prawej stronie urządzenia) uruchamia pomiar. Od tej chwili każdy obiekt (w naszym przypadku kropla), który przejdzie przez pole czujnika będzie zliczany przez urządzenie LABQuest 2. Pomiar należy uruchomić, gdy poziom cieczy będzie na poziomie górnej kreski stalagmometru (A – na ryc. 3, str. 5), a zakończyć (czerwony prostokąt) gdy osiągnie dolny poziom (B- na ryc. 3).

Opracowanie wyników:

1. Obliczyć napięcie powierzchniowe badanych roztworów, przyjmując gęstość wody równą gęstości przygotowanych roztworów. Wyniki wpisać do tabeli

Stęż. DOC	0,02 %	0,05 %	0,08 %	0,12 %	0,16 %	0,2 %	0,3 %	0,5 %	1,0 %	2,0 %
σ (mN/m)										

Korzystając z wzoru: $\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{d_1 n_2}{d_2 n_1}$, i przyjmując że gęstość roztworów jest identyczna

($d_1 = d_2$) uzyskujemy: $\sigma_1 = \frac{\sigma_2 n_2}{n_1}$. Do obliczenia napięcia powierzchniowego DOC lub SLS

musimy znać ilość kropeł wody i badanego roztworu. Za napięcie powierzchniowe wody podstawić 73 mN/m.

2. Sporządzić wykres zależności napięcia powierzchniowego od stężenia DOC/SLS: $\sigma = f(C)$

3. Obliczyć (metodą najmniejszych kwadratów lub wyznaczając linię trendu równania liniowego za pomocą arkusza kalkulacyjnego) współczynniki a i b równań prostych opisujących zależność napięcia powierzchniowego od stężenia DOC/SLS w zakresie małych stężeń (równanie prostej 1) i większych stężeń DOC/SLS (równanie prostej 2). Przy obliczeniu współczynników można posłużyć się wzorem:

$$a = \frac{\Sigma x \Sigma y - n \Sigma x \Sigma y}{(\Sigma x)^2 - n \Sigma x^2} \quad (16)$$

$$b = \frac{1}{n} (\Sigma y - a \Sigma x) \quad (17)$$

gdzie n liczba pomiarów.

Dla ułatwienia obliczeń można posłużyć się tabelami pomocniczymi

Tabela pomocnicza dla mniejszych stężeń DOC/SLS (poniżej 0,2 %)

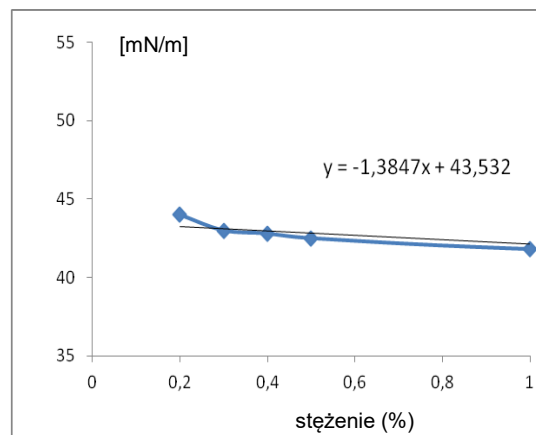
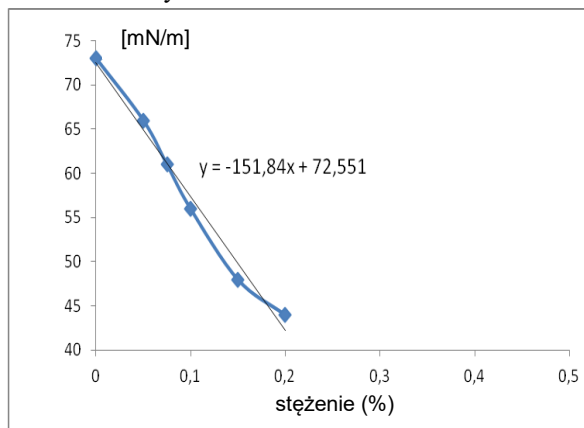
n=5	x (% DOC/SLS)	y (σ)	x^2	x·y
	0,02		0,0004	
	0,05		0,0025	
	0,08		0,0064	
	0,12		0,0144	
	0,16		0,0256	
Σ	0,43		0,0493	

Tabela pomocnicza dla większych stężeń DOC ($\geq 0,2$ %)

n=5	x (% DOC/SLS)	y (σ)	x^2	x·y
	0,2		0,04	
	0,3		0,09	
	0,5		0,25	
	1,0		1	
	2,0		4	
Σ	4,0		5,38	

Przykładowe wykresy z wyznaczonymi liniami trendu pokazano poniżej (rysunek poglądowy)

W celu uzyskania takich wykresów należy wpisać wartości w arkuszu Excel w dwóch kolumnach (stężenie i napięcie powierzchniowe) i podzielić je na 2 części (dla niższych i wyższych stężeń). Zaznaczyć dane dla jednej serii i wybrać wykres punktowy (x,y). Następnie zaznaczyć wyznaczoną linię i klikając „drugim” klawiszem myszy wybrać opcję „Dodaj linię trendu”. Wybrać opcję liniową i zaznaczyć pole „wyświetl równanie na wykresie”.



4. Po obliczeniu/wyznaczeniu współczynników a i b podać równania prostych.
5. Znaleźć punkt przecięcia obu prostych odpowiadający takiemu stężeniu tenzydu przy którym napięcie powierzchniowe dla obu zakresów stężeń DOC/SLS są sobie równe. Jeżeli równanie prostej 1 ma postać: $y = a_1x + b_1$, a równanie prostej 2 postać: $y = a_2x + b_2$ to obie proste przecinają się w punkcie odpowiadającym krytycznemu stężeniu micelarnemu (CMC), który obliczymy z równania:

$$CMC = \frac{b_2 - b_1}{a_1 - a_2} \quad (18)$$