

TENSIUNEA SUPERFICIALĂ

(metoda stalagmometrică)

1. SCOPUL LUCRĂRII

Determinarea coeficientului de tensiune superficială pentru soluții de acid acetic de diferite concentrații.

2. NOȚIUNI TEORETICE

Între moleculele unui lichid se exercită forțe de interacțiune numite forțe de coeziune. Moleculele aflate în straturile interne ale lichidului sunt supuse unor forțe egale, uniform distribuite, a căror rezultantă este nulă. Moleculele din stratul superficial suferă atracții diferite din partea moleculelor mediului exterior (aer) și, ca urmare, distribuția acestor forțe nu mai este aceeași în toate direcțiile. Astfel, moleculele de la suprafață sunt supuse unei forțe rezultante perpendiculară pe suprafața liberă a lichidului și îndreptată spre interiorul lichidului. Aceste forțe sunt destul de mari ele dând naștere la o presiune numită presiune internă care acționează asupra moleculelor din stratul superficial. Presiunea internă exercitată de stratul superficial asupra lichidului este foarte mare (de ordinul a zecilor de mii de atmosfere), astfel explicându-se de ce lichidele sunt greu compresibile.

Atracția dintre moleculele de lichid ale stratului periferic are ca efect apropierea cât mai mare a acestora, încât lichidele tind să adopte forme cu suprafață minimă. Astfel se explică forma sferică a picăturilor, forma sferică asigurând raportul suprafață/volum cel mai mic. Forța care are tendința să micșoreze cât mai mult aria acestei suprafețe periferice se numește forța de tensiune superficială.

Raportul dintre forța de tensiune superficială și lungimea l a peliculei superficiale pe care acționează aceasta forță este **coeficientul de tensiune superficială** sau **tensiunea superficială** (γ). Tensiunea superficială se mai poate defini ca lucrul mecanic necesar pentru a mări în mod izoterm și reversibil suprafața liberă a unui lichid cu 1 cm^2 . Tensiunea superficială are dimensiuni de forță/lungime sau de energie/suprafață. Valorile pentru γ pot fi exprimate în N/m sau J/m^2 în S.I. sau dyne/cm sau erg/cm^2 în sistemul C.G.S:

$$1 \frac{\text{dyne}}{\text{cm}} = 1 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2} = \frac{10^{-7} \text{ J}}{10^{-4} \text{ m}^2} = 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{m}^2} = 10^{-3} \frac{\text{N}}{\text{m}} = 1 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$$

Coefficientul de tensiune superficială depinde de temperatură. Din acest motiv, când se exprimă o anumite valoare a tensiunii superficiale față de o suprafață de contact, trebuie specificată explicit și temperatura. Tensiunea superficială scade cu creșterea temperaturii, devenind nulă la temperatura critică.

Prezența substanțelor dizolvate într-un lichid poate modifica tensiunea superficială. Substanțele dizolvate pot provoca creșterea sau scăderea tensiunii superficiale.

Pe baza ecuației Gibbs, din variația tensiunii superficiale cu concentrația se pot trage concluzii asupra cantității de substanță adsorbită în pelicula superficială:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln a_2} \quad \text{sau} \quad \Gamma = -\frac{a_2}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{da_2} \quad (1)$$

unde Γ este concentrația superficială (excesul de moli adsorbiți pe unitatea de peliculă superficială) și a_2 activitatea componentului dizolvat (pentru soluții diluate a_2 poate fi înlocuită cu concentrația).

Reprezentarea grafică a tensiunii superficiale γ în funcție de concentrația substanței dizolvate (C_2) conduce la 3 tipuri de curbe (Fig. 1). Curbele 1 și 2 ilustrează o scădere a tensiunii superficiale cu concentrația substanței dizolvate. Conform ecuației Gibbs atunci când creșterea concentrației substanței dizolvate determină scăderea tensiunii superficiale a soluției ($d\gamma < 0$) se produce o adsorbție pozitivă ($\Gamma > 0$), respectiv o creștere a numărului de molecule de solut din stratul superficial. Astfel de substanțe se numesc **substanțe tensioactive sau agenți activi de suprafață**. În cazul substanței 1 se observă însă o scădere continuă, monotonă, a tensiunii superficiale cu concentrația, în timp ce pentru specia 2 apare o schimbare de pantă, cu menținerea constantă a tensiunii superficiale după o anumită concentrație. Substanțele care se comportă după curba 1 se numesc **substanțe tensioactive generale** și cuprind compuși organici de tipul alcoolilor sau acizilor organici.

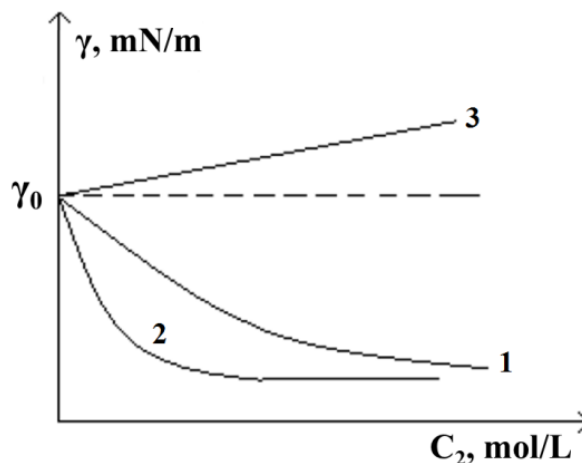


Fig. 1. Variația tensiunii superficiale cu concentrația soluției: 1- substanțe tensioactive generale; 2- surfactanți; 3- substanțe tensioinactive ($\gamma_0 =$ tensiunea superficială a solventului)

Substanțele de tipul 2 se numesc *surfactanți* și au proprietatea de a forma *coloizi de asociație*. Concentrația corespunzătoare schimbării pantei curbei se numește *concentrație critică micelară (CCM)*.

Curba 3 ilustrează o creștere a tensiunii superficiale a soluției cu creșterea concentrației solutului. Substanțele de acest tip se numesc *substanțe tensioinactive* și sunt, în general, electroliți anorganici. Aceste proprietăți se datorează interacțiunilor puternice dintre ionii anorganici și apă, ceea ce face ca transferul ionilor din soluție la interfața aer/apă să necesite un consum suplimentar de energie necesar deshidratării lor parțiale. Conform ecuației Gibbs, odată cu creșterea concentrației substanței 3 are loc o creșterea a tensiunii superficiale ($d\gamma > 0$) se produce o adsorbție negativă ($\Gamma < 0$), respectiv o micșorare a numărului de molecule de solut adsorbit în stratul superficial.

Un caz particular al figurii 1 este ilustrat mai jos:

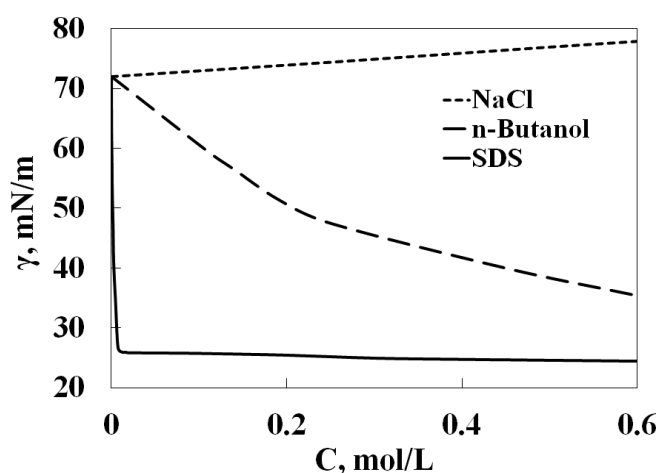


Fig. 2. Efectul concentrației diferiților soluți pentru asupra tensiunii superficiale a apei

3. PARTE EXPERIMENTALĂ

3.1. APARATURĂ ȘI SUBSTANȚE

- stalagmometru, pară de cauciuc, pipetă, lichid de referință, lichide de studiat.

3.2. MOD DE LUCRU

Tensiunea superficială a lichidelor poate fi măsurată prin diferite metode. Una dintre cele mai simple metode este metoda stalagmometrică. Ea are la bază faptul că la curgerea lichidelor printr-un tub capilar terminat cu un disc șlefuit (stalagmometru) se formează picături a căror mărime depinde de tensiunea superficială și de densitatea lor. Astfel, metoda constă în determinarea numărului de picături de solvent și de soluții de diferite concentrații cuprinse în același volum de lichid conținut între două repere marcate pe stalagmometru.

Lichidul se introduce în stalagmometru prin aspirație cu o pară de cauciuc până trece de reperul superior (a). Din deschiderea clemei se reglează viteza de curgere a picăturilor de apă, astfel încât să poată fi numărate. Când nivelul lichidului ajunge la nivelul superior (a) se începe numărarea picăturilor care se continuă până când nivelul lichidului ajunge la reperul inferior (b).

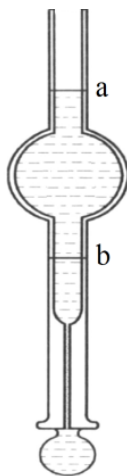


Fig. 3. Ilustrarea schematică a instalației experimentale

Fiecare picătură se desprinde de capătul tubului în momentul când greutatea picăturii (mg) devine egală cu forța de tensiune superficială exercitată pe conturul circular (de rază r), care formează linia de contact dintre marginea tubului și baza picăturii ($2\pi r\gamma$)

$$mg = 2\pi r\gamma \quad (2)$$

Metoda stalagmometrică este o *metodă relativă*. Folosirea unei metode relative permite eliminarea măsurătorilor de volum și rază. Astfel tensiunea superficială a unei soluții se poate determina în raport cu tensiunea superficială a solventului (apa) pentru care, la 20°C , $\gamma_0 = 72,9$

mN/m (pentru fiecare grad de temperatură tensiunea scade cu 0,3 mN/m).

$$\text{Pentru solvent, relația (2) se poate scrie ca: } m_0 g = 2\pi r \gamma_0 \quad (3)$$

Înlocuind masa unei picături de solvent sau soluție cu raportul dintre masa de lichid și numărul de picături: $\frac{Vd_0}{n_0}$ și, respectiv $\frac{Vd}{n}$, (unde n_0 și n reprezintă numărul de picături de solvent și soluție cuprinse în volumul V , iar d_0 și d densitățile solventului și ale soluției) și făcând raportul relațiilor (3) și (2) se obține

$$\frac{\frac{d_0 V}{n_0}}{\frac{d V}{n}} = \frac{\gamma_0}{\gamma}, \text{ de unde } \gamma = \gamma_0 \frac{n_0}{n} \frac{d}{d_0} \quad (4)$$

Se fac determinări cu soluții de acid acetic în apă de diferite concentrații.

4. PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE

4.1. Pentru fiecare soluție se vor face 3 determinări. Datele se vor trece într-un tabel de forma:

Proba	Concentrația, % masice	Densitatea, g/cm ³ (20 °C)	Numărul de picături				γ , mN/m
			n_1	n_2	n_3	Media (n)	
Apa	0	0,9982					72,9
Soluție acid acetic	2,5	1,0019					
	5,0	1,0055					
	7,5	1,0091					
	10	1,0126					

4.2. Se trasează curba $\gamma = f(c)$.

5. ÎNTREBĂRI

5.1. Folosind ecuația Gibbs, să se calculeze concentrația superficială a acidului acetic pentru soluții de concentrație 3% și 8% (procente masice). Ce indică semnul acestei mărimi?