



## Ćwiczenie 24

### A. Wyznaczanie współczynnika napięcia powierzchniowego cieczy metodą wznoszenia w kapilarze

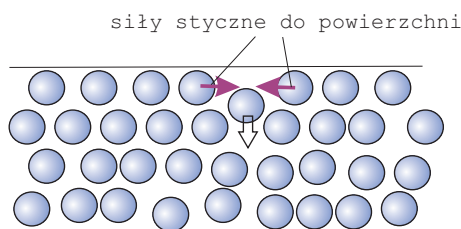
### B. Wyznaczanie współczynnika napięcia powierzchniowego cieczy metodą stalagmometryczną

Krzysztof Rębilas

#### ZJAWISKO NAPIĘCIA POWIERZCHNIOWEGO

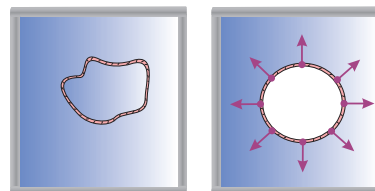
Cząsteczki cieczy oddziałują między sobą krótkozasięgowymi siłami zwanymi siłami van der Waalsa. Zasięg tych sił, zwanych też siłami spójności, jest rzędu 1 nm ( $10^{-9}$  m). Z powodu sił van der Waalsa cząsteczki cieczy dążą do osiągnięcia takiego wzajemnego położenia, w którym sąsiadowałyby z największą liczbą innych cząsteczek. Cząsteczki wewnątrz cieczy otoczone są sąsiednimi cząsteczkami z wszystkich stron, a te na powierzchni mają za sąsiadów jedynie cząsteczki od strony cieczy. Ciecz dąży zatem zawsze do tego, by cząsteczek na powierzchni było jak najmniej, czyli stara się *zminimalizować* swą powierzchnię. Dlatego porcja cieczy nie oddziaływająca z innymi ciałami lub spadająca swobodnie (krople deszczu) przyjmuje kształt kuli, tzn. bryły o minimalnej powierzchni.

Tendencja do minimalizowania powierzchni cieczy skutkuje istnieniem sił powierzchniowych działających *stycznie* do powierzchni i sprawiających, że powierzchnia cieczy zachowuje się jak sprężysta błonka (Rys.1). Siły



Rysunek 1. Kurczenie się powierzchni cieczy wiąże się z istnieniem działających stycznie do powierzchni sił ściągających ku sobie cząsteczki na powierzchni. Często utrzymanie naprężonej powierzchni wymaga siły zewnętrznej przeciwstawiającej się siłom napięcia powierzchniowego (patrz Rys. 3).

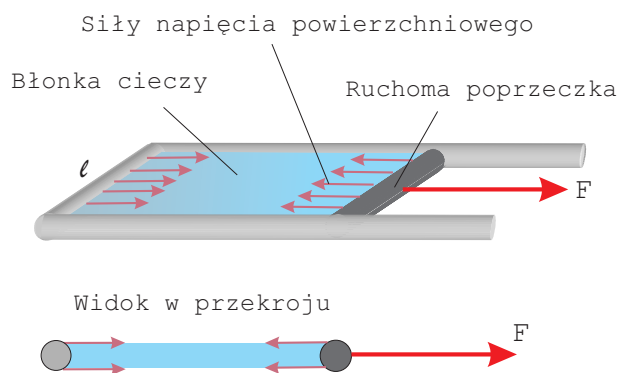
te nazywamy **siłami napięcia powierzchniowego**. O obecności takich sił można się przekonać na podstawie prostego doświadczenia z błonką wodnego roztworu mydła (mydlin) rozciągniętej na ramce (Rys. 2). Jeżeli na tę błonkę z mydlin rzucimy pętelkę z nici, którą następnie przekłujemy w środku, pętelka utworzy okrąg. Siły napię-



Rysunek 2. Po przekłuciu błonki cieczy wewnątrz pętelki nici, na pętelkę działa jedynie ciecz będąca na zewnątrz nici. Siły napięcia powierzchniowego działające na pętelkę powodują jej naprężenie.

cia powierzchniowego działające na pętelkę stycznie do powierzchni błonki i równomiernie ze wszystkich stron, spowodują jej naprężenie, tak że przyjmie ona kształt kołowy.

Innym przykładem może być ramka z ruchomą poprzeczką, na której rozpięta jest błonka cieczy (Rys. 3). Ciecz działa na ruchomą poprzeczkę siłami napięcia po-



Rysunek 3. Siła zewnętrzna  $F$  równoważy siły napięcia powierzchniowego, jakimi ciecz działa na ruchomą poprzeczkę starając się skurczyć swą powierzchnię.

wierchniowego, które dążą do zmniejszenia powierzchni cieczy (błonka cieczy ma dwie powierzchnie, stąd obecność sił napięcia powierzchniowego po obu stronach błonki). Aby utrzymać naprężoną błonkę w równowadze musimy przyłożyć do poprzeczki zewnętrzną siłę  $F$ , która zrównoważy siłę napięcia powierzchniowego. Siła ze-

wewnętrzna  $F$  jest zatem równa sile napięcia powierzchniowego działającej na krawędzi powierzchni cieczy w miejscu styku z ruchomą poprzeczką. Siła napięcia powierzchniowego działająca na cząsteczki znajdujące się na krawędzi powierzchni cieczy jest skierowana *prostopadle* do krawędzi powierzchni i *stycznie* do powierzchni.

### WSPÓŁCZYNNIK NAPIĘCIA POWIERZCHNIOWEGO

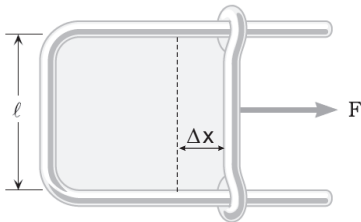
Okazuje się, że siła napięcia powierzchniowego  $F$  nie zależy od wielkości powierzchni. Jest ona natomiast wprost proporcjonalna do długości krawędzi powierzchni  $L$ , na której działa. Oznacza to, że stosunek  $F/L$  jest wielkością stałą i nazywany jest **współczynnikiem napięcia powierzchniowego**  $\sigma$ :

$$\sigma = \frac{F}{L} \left[ \frac{N}{m} \right]. \quad (1)$$

Z równania powyższego wynika sens fizyczny tej wielkości: **współczynnik napięcia powierzchniowego**  $\sigma$  jest to siła napięcia powierzchniowego działająca na jednostkę długości krawędzi powierzchni cieczy.

W sytuacji przedstawionej na Rys. 3 długość krawędzi, na którą działa siła napięcia powierzchniowego  $F$  wynosi  $L = 2l$ , gdzie  $l$  jest długością boku ramki, bowiem warstwa cieczy ma dwie powierzchnie (po obu stronach ramki). W przypadku pokazanym na Rys. 2 siła napięcia powierzchniowego działa na krawędzi o długości  $L = 2 \cdot 2\pi R$  (tu również mamy dwie powierzchnie), gdzie  $R$  jest promieniem okręgu utworzonego przez pętlę.

Rozważmy warstwę cieczy rozpiętą na ramce z ruchomą poprzeczką (Rys. 4). Jeśli siła zewnętrzna równa co



Rysunek 4. Przesuwając poprzeczkę o  $\Delta x$  powierzchnia zwiększa się o  $\Delta x \cdot l$  a siła  $F$  wykonuje pracę równą  $W = F\Delta x$ .

do wartości sile napięcia powierzchniowego  $F$ , spowoduje przesunięcie poprzeczki o  $\Delta x$ , to powierzchnia cieczy wzrośnie o  $S = \Delta x L$ . Przesunięcie poprzeczki wiąże się jednak z wykonaniem pracy  $W = F\Delta x$ . Praca potrzebna do utworzenia nowej powierzchni cieczy zostaje zgromadzona w cieczy w formie energii potencjalnej międzycząsteczkowych oddziaływań, jaką uzyskują cząsteczki usytuowane na nowopowstałej powierzchni:  $E_{pow} = W$ . Energia to pochodzi stąd, że cząsteczki będące na powierzchni cieczy posiadają mniej bezpośrednich sąsiadów

niż te wewnątrz cieczy. Cząsteczki, które zostały wydobyte na powierzchnię, zostały oddalone od cząsteczek nie będących ich bezpośrednimi sąsiadami. Są więc teraz względem nich w wyższym stanie energetycznym niż wtedy, gdy znajdowały się w głębi cieczy. Ta dodatkowa energia, jaką posiadają cząsteczki znajdujące się na powierzchni cieczy, zwie się **energiami powierzchniową** albo **energiami potencjalną powierzchni**.

Zauważmy, że współczynnik napięcia powierzchniowego można przedstawić również w formie:

$$\sigma = \frac{W}{S} \left[ \frac{J}{m^2} \right]. \quad (2)$$

Rzeczywiście, stosunek  $W/S = (F\Delta x)/(L\Delta x) = F/L$ , czyli zgadza się z definicją (1). Można zatem na podstawie równoważnej definicji (2) stwierdzić, że **współczynnik napięcia powierzchniowego** to *praca potrzebna do utworzenia jednostkowej powierzchni cieczy lub inaczej energia zgromadzona na jednostkowej powierzchni cieczy*.

Współczynnik napięcia powierzchniowego jest zależny zasadniczo od dwóch czynników, rodzaju cieczy i temperatury:

-) Wpływ rodzaju cieczy, tłumaczymy różnicą sił wzajemnego oddziaływania cząsteczek cieczy na siebie.

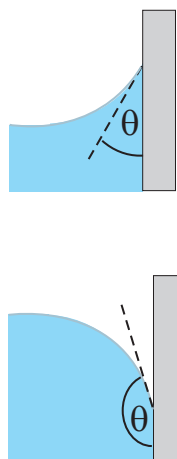
-) Wpływ temperatury jest związany ze wzmożeniem ruchów termicznych cząsteczek. Siły międzycząsteczkowe maleją ze wzrostem temperatury i dlatego również napięcie powierzchniowe maleje. Okazuje się, że współczynnik napięcia powierzchniowego maleje liniowo ze wzrostem temperatury (równanie Etvosa).

### KĄT ZWILŻANIA, MENISK, WŁOSKOWATOŚĆ

Jeśli ciecz styka się z ciałem stałym, wówczas cząsteczki cieczy i cząsteczki ciała stałego oddziałują ze sobą siłami przylegania (adhezji). W wyniku działania sił przylegania powierzchnia cieczy tworzy z powierzchnią ciała stałego pewien kąt, zwany **kątem zwilżania** (patrz Rys. 5). Kąt ten jest mały ( $\theta < 90^\circ$ ), gdy siły przylegania cieczy do ciała stałego są duże w porównaniu z siłami spójności cieczy i mówimy wówczas, że ciecz zwilża powierzchnię ciała stałego. Jeśli siły przylegania są małe w porównaniu z siłami spójności, wówczas kąt zwilżania jest duży ( $\theta > 90^\circ$ ) i ciecz określana jest jako niezwilżająca danej powierzchni. Poniżej podano przykładowe wartości kąta zwilżania:

woda - szkło	$\theta = 0^\circ$ ,
woda - parafina	$\theta = 107^\circ$ ,
woda - srebro	$\theta = 90^\circ$ ,
woda - teflon	$\theta = 180^\circ$ ,
rtęć - szkło	$\theta = 140^\circ$ .

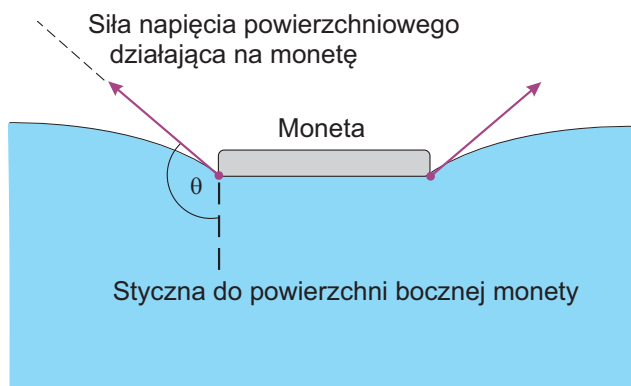
Ciała, których powierzchnia nie jest zwilżana przez ciecz mogą unosić się na powierzchni, mimo posiadania większej gęstości niż ciecz (Rys. 6). Zjawisko to tłumaczy Rys. 7.



Rysunek 5. Kąt zwilżania  $\theta$  pomiędzy cieczą i ciałem stałym.



Rysunek 6. Moneta unosi się na powierzchni wody.

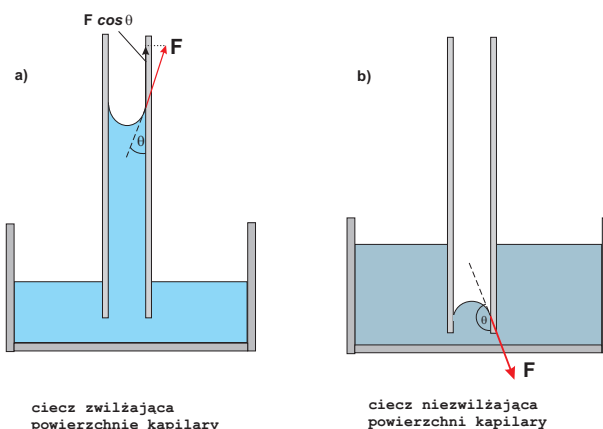


Rysunek 7. Moneta leżąca na powierzchni wody. Woda nie zwilża powierzchni monety ( $\theta > 90^\circ$ ). Na monetę działa styczna do powierzchni cieczy siła napięcia powierzchniowego, której składowa pionowa równoważy ciężar monety.

Jeżeli umieścimy ciecz w wąskiej rurce (kapilarze), wówczas w sytuacji, gdy kąt zwilżania jest różny od  $90^\circ$ , powstanie zakrzywienie powierzchni zwane *meniskiem*. Ciecze zwilżające powierzchnie kapilary tworzą meniski wklęsłe, zaś niezwilżające - meniski wypukłe (Rys. 8).

Zakrzywiona powierzchnia cieczy napinana jest przez zewnętrzną, tzn. pochodzącą od kapilary, siłę  $F$  wynikającą z sił adhezji działających między cząsteczkami cieczy i cząsteczkami kapilary. Siła  $F$  działa na krawędzi menisku, stycznie do jego powierzchni i prostopadle do jego krawędzi. W stanie równowagi siła  $F$  jest równa sile napięcia powierzchniowego dążącej do zmniejszenia powierzchni menisku cieczy.

Jeśli kąt zwilżania jest mniejszy od  $90^\circ$ , siła  $F$  ma składową skierowaną pionowo do góry, równą  $F \cos \theta$ , która powoduje podnoszenie się cieczy w kapilarze ponad poziom w szerokim naczyniu (Rys. 8a). Gdy kąt zwilżania jest większy od  $90^\circ$ , siła  $F$  ma składową pionowo w dół, która powoduje obniżanie się poziomu cieczy w kapilarze (Rys. 8b). Zjawisko to nazywamy **włoskowatością**.



Rysunek 8. Wynikająca z adhezji siła  $F$  wywierana przez cząsteczki kapilary na cząsteczki cieczy skierowana jest pod kątem  $\theta$  względem powierzchni kapilary. a) Ciecze zwilżające powierzchnie tworzą meniski wklęsłe i podnoszone są w górę przez składową siły  $F$  styczną do powierzchni kapilary i równą  $F \cos \theta$ . b) Ciecze niezwilżające powierzchni tworzą meniski wypukłe i ich poziom w kapilarze obniża się.

Można pokazać (patrz Uzupełnienie), że zakrzywiona powierzchnia cieczy o promieniu krzywizny  $r$  wywiera na swe otoczenie dodatkowe ciśnienie, którego wartość określa tzw. **wzór Laplace'a**:

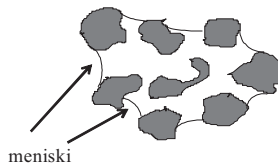
$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r}. \quad (3)$$

Oznacza to na przykład, że w bańce mydlanej ciśnienie powietrza jest większe od ciśnienia powietrza na zewnątrz bańki (ciśnienia atmosferycznego) o wartość  $2 \cdot \Delta p$  (czynnik 2 pochodzi stąd, że bańka mydlana utworzona jest z dwóch powierzchni). Podobnie, powierzchnia cieczy niezwilżającej powierzchni kapilary wywiera na będącą pod nią ciecz dodatkowe ciśnienie równe  $\Delta p$ , co powoduje obniżanie się poziomu cieczy w kapilarze. Z kolei powierzchnia cieczy zwilżającej ścianki kapilary mająca kształt menisku wklęsłego pomniejsza ciśnienie panujące w cieczy o  $\Delta p$ , czyli działa zasysająco na słup cieczy w kapilarze, sprawiając, iż podnosi się on w górę.

Zjawiska kapilarne mają istotne znaczenie w przyrodzie, gdy chodzi o stopień wilgotności gleby. Otóż właśnie dzięki tym zjawiskom woda podnosi się z dolnych warstw gruntu utrzymując wilgotność warstw przypowierzchniowych. Należy jednak zauważyć, iż zjawiska kapilarne zachodzą w znaczący sposób jedynie w wąskich naczyniach, tak więc gleby drobnoziarniste będą utrzymywały wilgoć, zaś gleby gruboziarniste (żwir, piasek) będą raczej suche.

Także pobieranie wody z gleby przez roślinę i podnoszenie jej ku górze opiera się przynajmniej częściowo na zjawisku włoskowości.

Współczynnik napięcia powierzchniowego cieczy znajdującej się w glebie decyduje również o tym, jaka jest porowatość gleby po wyschnięciu. W trakcie wysychania bowiem tworzą się między grudkami ziemi naczynka kapilarne, a wypełniająca je ciecz, układając swą powierzchnię w postaci menisków, działa ściągnąco na sąsiadujące ze sobą grudki (rys. 9). Duże napięcie powierzchniowe



Rysunek 9. Ściągające działanie menisków na grudki ziemi.

cieczy powodować będzie, iż wysuszona gleba będzie bardziej zbita, tzn. będzie miała małą porowatość.

## ANALIZA ZJAWISKA KAPILARNEGO

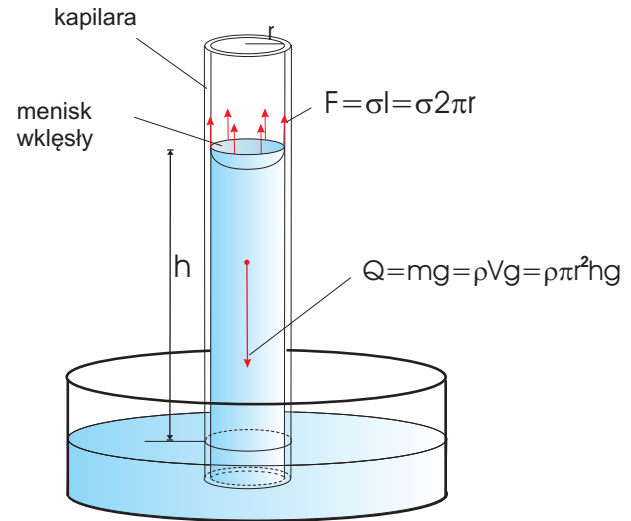
Założmy, iż kąt zwilżania wynosi  $0^\circ$  (tzn. ciecz zwilża ścianki kapilary doskonale). Tak jest w przypadku oddziaływania wody i szkła. Wówczas wynikająca ze zjawiska adhezji siła  $F$  podnosząca ciecz w kapilarze skierowana jest pionowo do góry (Rys. 10).  $F$  działa na krawędzi menisku. Ciecz wznosi się do momentu, aż siła ta zostanie zrównoważona przez ciężar słupa cieczy  $mg$  ( $m$  - masa słupa cieczy,  $g$  - przyspieszenie grawitacyjne) podniesionej w kapilarze ponad poziom cieczy w zewnętrznym naczyniu:

$$F = mg. \quad (4)$$

W stanie równowagi siła  $F$  jest równa sile napięcia powierzchniowego. Na podstawie równania (1) możemy wówczas siłę  $F$  wyrazić jako:

$$F = \sigma \cdot l = \sigma \cdot 2\pi r, \quad (5)$$

gdzie uwzględniliśmy, iż długość krawędzi powierzchni cieczy na której działa  $F$  jest w tym przypadku równa



Rysunek 10. Ciecz wznosi się w kapilarze aż do momentu, gdy siła  $F$  zostanie zrównoważona przez ciężar cieczy  $Q$  podniesionej w kapilarze powyżej poziomu w szerokim naczyniu. W stanie równowagi siła  $F$ , z jaką cząsteczki szkła działają na wodę, jest równa sile napięcia powierzchniowego.

obwodowi koła  $2\pi r$  o promieniu kapilary  $r$ . Z kolei ciężar słupa cieczy podniesionej w kapilarze można wyrazić przez gęstość cieczy  $\rho$  oraz jej objętość  $V = \pi r^2 h$  (objętość walca o wysokości  $h$ ):

$$mg = \rho V g = \rho \pi r^2 h g \quad (6)$$

Zatem równanie (4) można zapisać jako:

$$\sigma \cdot 2\pi r = \rho \pi r^2 h g \quad (7)$$

albo po przekształcaniu:

$$\sigma = \frac{\rho r h g}{2} \quad (8)$$

Powyższe równanie jest podstawą do wyznaczenia współczynnika napięcia powierzchniowego  $\sigma$  metodą kapilarną, jeśli dokonane zostaną pomiary  $r$  i  $h$ .

Stan równowagi osiągnięty w kapilarze można opisać również w języku ciśnień posługując się wzorem Laplace'a (3). Zakrzywiona powierzchnia cieczy w kapilarze powoduje obniżenie ciśnienia w cieczy będącej pod nią o wartość  $2\sigma/r$  (zauważmy, że w sytuacji doskonałego zwilżania promień krzywizny powierzchni menisku  $r$  jest równy wewnętrznemu promieniowi kapilary). W kapilarze zatem, na poziomie cieczy w szerokim naczyniu, panuje ciśnienie:

$$p_{\text{kapilara}} = p_a + \rho g h - \frac{2\sigma}{r}, \quad (9)$$

gdzie  $p_a$  to ciśnienie atmosferyczne powietrza działającego od góry na słup cieczy w kapilarze a  $\rho g h$  to ciśnienie

hydrostatyczne słupa cieczy o wysokości  $h$ . Z kolei w szerokim naczyniu ciecz na powierzchni znajduje się jedynie pod ciśnieniem atmosferycznym:

$$p_{\text{naczynie}} = p_a \quad (10)$$

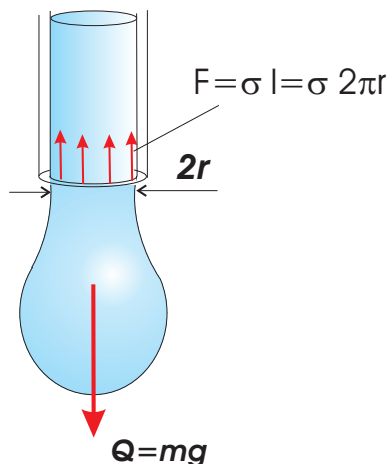
W stanie równowagi ciśnienie w kapilarze i szerokim naczyniu na danym poziomie musi być jednakowe:  $p_{\text{kapilara}} = p_{\text{naczynie}}$ . Czyli:

$$p_a + \rho gh - \frac{2\sigma}{r} = p_a, \quad (11)$$

co, jak łatwo sprawdzić, prowadzi ponownie do równania (8).

### STALAGMOMETR

Jeśli pozwolimy cieczy wypływać pod wpływem własnego ciężaru z rurki kapilarnej, to stwierdzimy, iż ciecz nie wydobywa się na zewnątrz w postaci wąskiej stróżki, lecz w formie odrywających się od wylotu rurki kolejno spadających kropeł. Dzieje się tak dlatego, że mała porcja powoli wypływającej cieczy oderwie się od rurki dopiero wtedy, gdy jej ciężar  $mg$  zrównoważy działającą na nią siłę  $F$  pochodzącą od kapilary równą sile napięcia powierzchniowego. Przyjmując, iż siła napięcia powierzchniowego działa wzdłuż ścianek kapilary i przyłożona jest do linii o długości równej wewnętrznemu obwodowi przekroju kapilary (Rys. 11), otrzymujemy, iż siła napięcia



Rysunek 11. Wypływ kropli z kapilary. Kropla odrywa się, gdy jej ciężar  $mg$  zrówna się z siłą  $F$  równą sile napięcia powierzchniowego  $F = \sigma l = \sigma 2\pi r$ .

powierzchniowego ma wartość  $F = \sigma \cdot 2\pi r$ . W momencie oderwania się kropli spełniona jest zatem równość:

$$mg = \sigma \cdot 2\pi r \quad (12)$$

gdzie:  $m$  - masa kropli cieczy,  $g$  - przyspieszenie ziemskie,  $r$  - promień wewnętrzny kapilary. Gdybyśmy znali

masę kropli oraz promień wewnętrzny kapilary, mogliśmy wyznaczyć stąd wartość współczynnika napięcia powierzchniowego. Ponieważ jednak bezpośredni pomiar tych wielkości jest dość kłopotliwy możemy posłużyć się prostym urządzeniem zwanym stalagmometrem.

Stalagmometr jest to wąska rurka (kapilara) zaopatrzona u góry w zbiorniczek o objętości  $V$  (Rys. 12). Ciecz



Rysunek 12. Stalagmometr.

wzorcowa (np. woda) umieszczona w stalagmometrze wypłynie z niego w postaci  $n_w$  kropeł. Z kolei ta sama objętość badanej cieczy wypłynie ze stalagmometru w postaci  $n_c$  kropeł. Objętość jednej kropli wody  $V_w = V/n_w$ , a objętość jednej kropli badanej cieczy  $V_c = V/n_c$ . Na podstawie (12) dla pojedynczej kropli wody oraz dla pojedynczej kropli badanej cieczy mamy odpowiednio:

$$2\pi r \sigma_w = \rho_w g V_w = \rho_w g V / n_w \quad (13)$$

$$2\pi r \sigma_c = \rho_c g V_c = \rho_c g V / n_c \quad (14)$$

gdzie  $\rho_w$  i  $\rho_c$  oznaczają gęstości wody i badanej cieczy, a masę kropli zapisano w formie  $m = \rho V$ . Dzieliąc stronami powyższe równości, otrzymujemy:

$$\frac{\sigma_c}{\sigma_w} = \frac{n_w \rho_c}{n_c \rho_w} \quad (15)$$

Znając zatem współczynnik napięcia powierzchniowego cieczy wzorcowej  $\sigma_w$ , możemy wyznaczyć współczynnik napięcia powierzchniowego badanej cieczy  $\sigma_c$ :

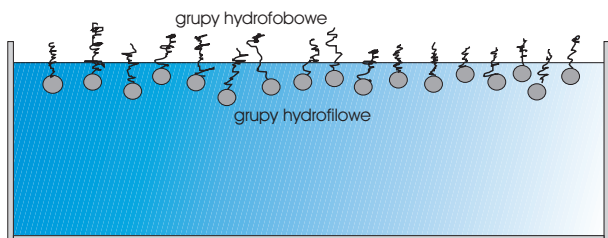
$$\sigma_c = \frac{n_w \rho_c}{n_c \rho_w} \sigma_w, \quad (16)$$

dokonując pomiaru liczby kropeł  $n_w$  i  $n_c$ .

### NAPIĘCIE POWIERZCHNIOWE ROZTWORÓW

Rozpuszczenie danej substancji w cieczy powoduje zmianę jej napięcia powierzchniowego. Zdolność zmniejszania napięcia powierzchniowego nazywamy *aktywnością powierzchniową*. Rozpuszczona w cieczy substancja

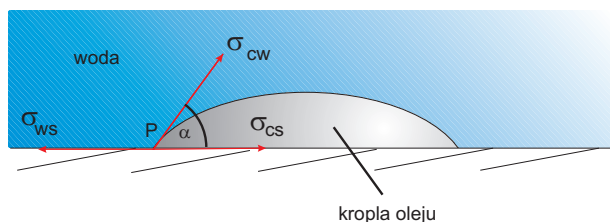
wykazuje dużą aktywność powierzchniową, jeśli jej stężenie w warstwie przypowierzchniowej jest większe niż w głębi roztworu. Substancje takie nazywamy powierzchniowo czynnymi i zaliczamy do nich m. in. mydło, kwasy tłuszczowe, naftę, spirytus. Rozpuszczone w cieczy (zwykle jest to woda) gromadzą się przy powierzchni tworząc tzw. warstwę monomolekularną (Rys. 13).



Rysunek 13. Usytuowanie cząsteczek związku powierzchniowo czynnego na powierzchni cieczy.

Aby substancja rozpuszczona w wodzie gromadziła się na powierzchni, powinna jako związek chemiczny zawierać grupy atomów wykazujące własności hydrofobowe. Takie właśnie są węglowodory i inne związki zawierające grupy alkilowe. Powierzchniowo czynne są również substancje, których cząsteczki tworzą długie łańcuchy węglowodorowe zakończone z jednej strony grupą silnie hydrofilową. Do wnętrza cieczy wciągane będą grupy hydrofilowe, a jednocześnie silnie wypychane grupy hydrofobowe. Taką budowę mają mydła i liczne sztuczne środki piorące. Ich działanie piorące i myjące wiąże się między innymi z tym, iż znacznie obniżają one napięcie powierzchniowe wody.

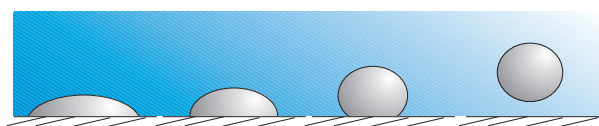
Rozważmy rozlaną na powierzchni ciała stałego ciecz (np. kroplę oleju), którą chcemy usunąć (Rys. 14). Gdy



Rysunek 14. Siły działające na krawędzi rozlanej kropli cieczy (oleju).

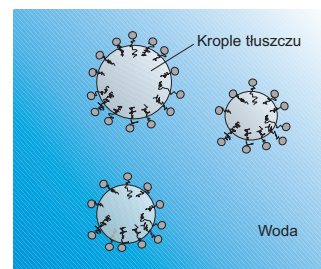
otoczona jest ona wodą, na wodę w punkcie P działają trzy różne siły napięcia powierzchniowego (w istocie te trzy siły napięcia powierzchniowego to wygodna konstrukcja myślowa mająca zastąpić analizę skomplikowanych oddziaływań międzycząsteczkowych). Ustala się przy tym stan równowagi: wypadkowa siła działająca na jednostkę długości stycznie do powierzchni wynosi zero. Czyli  $\sigma_{ws} = \sigma_{cs} + \sigma_{cw} \cos \alpha$ . W równaniu tym występują różne współczynniki napięcia powierzchniowego, bowiem

napięcie powierzchniowe cieczy zależy także od tego, z jaką substancją dana ciecz jest w kontakcie poprzez swą powierzchnię. Tak więc  $\sigma_{ws}$  to napięcie powierzchniowe wody graniczącej z ciałem stałym,  $\sigma_{cw}$  - napięcie powierzchniowe wody graniczącej z cieczą oraz  $\sigma_{cs}$  to napięcie powierzchniowe cieczy graniczącej z ciałem stałym. Jeżeli teraz dodamy do wody środek powierzchniowo czynny, obniży on wartość współczynnika napięcia powierzchniowego  $\sigma_{ws}$  oraz  $\sigma_{cw}$ , tak że dominować będzie siła  $\sigma_{cs}$ . Uprzedni stan równowagi sił zostanie zaburzony - woda ciągnięta w punkcie P siłą  $\sigma_{cs}$  zacznie niejako podmywać niepożądaną ciecz, doprowadzając do jej oderwania się od powierzchni ciała stałego (Rys. 15). Cząsteczki środka



Rysunek 15. Kolejne fazy odrywania się kropli cieczy od podłoża.

powierzchniowo czynnego gromadzą się na powierzchni kropeł tłuszczu (Rys. 16). Dlatego, po umyciu dużej ilości naczyń, zaczyna brakować niezwiązanych cząsteczek środka powierzchniowo czynnego i roztwór wody z płynem do mycia naczyń traci swe własności myjące.

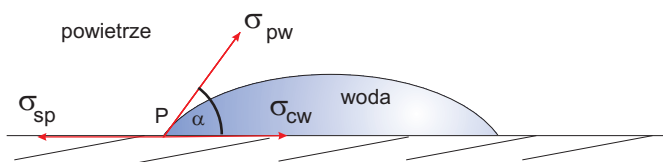


Rysunek 16. Środek powierzchniowo czynny gromadzi się na powierzchniach kropeł tłuszczu usuniętego z zabrudzonej powierzchni.

Zmniejszenie napięcia powierzchniowego cieczy powoduje lepsze zwilżanie powierzchni (Rys. 17).

Środki zmniejszające napięcie powierzchniowe znajdują również zastosowanie w sytuacji mieszania ze sobą różnych substancji. Połączenie substancji znacznie jest utrudnione z powodu istniejącego między fazami napięcia powierzchniowego. Do jego zmniejszenia używamy wówczas środków zwanych emulgatorami. Ich działanie sprawia, że jedna substancja niejako lepiej rozplywa się na drugiej - analogicznie do sytuacji przedstawionej na Rys. 17.

Znajomość napięcia powierzchniowego cieczy ma znaczenie w badaniach biologicznych i medycznych. Wyznaczając napięcie powierzchniowe można np. określić zawartość we krwi lipazy - enzymu rozpuszczającego tłuszcz

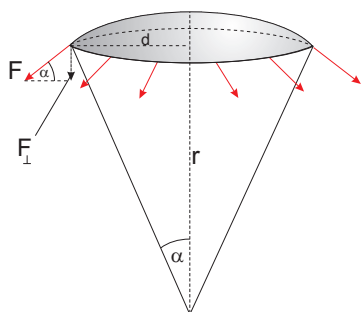


Rysunek 17. Dodanie środków powierzchniowo czynnych do wody zmniejsza współczynniki napięcia powierzchniowego  $\sigma_{cw}$  oraz  $\sigma_{pw}$ . Dominuje  $\sigma_{sp}$  powodując rozplywanie się kropli po powierzchni ciała stałego.

cze. W diagnostyce lekarskiej wykorzystuje się to, iż moc człowieka chorego na żółtaczkę zawiera substancje, które obniżają jego napięcie powierzchniowe. W biologii w pewnych przypadkach błony komórkowe, monomolekularne warstwy zawierające proteiny, cholesterol itp., tworzące biologiczne błony regulujące złożone procesy chemiczne w organizmach żywych, mogą być traktowane jak błonki wynikające z istnienia napięcia powierzchniowego. Wielkość napięcia powierzchniowego ma również znaczenie przy sporządzaniu leków dawkowanych kroplami, bowiem objętość kropli cieczy zależy właśnie od jej napięcia powierzchniowego.

### UZUPEŁNIENIE

Rozważmy mały fragment zakrzywionej powierzchni cieczy o kształcie czaszy mającej promień  $r$  (Rys. 18). Podstawa czaszy jest kołem o promieniu  $d$ . Siły  $F$  dzia-



Rysunek 18. Siły styczne do powierzchni, równe sile napięcia powierzchniowego, działające na krawędzi czaszy.

łające stycznie do powierzchni na jej krawędzi mają składową wzdłuż promienia czaszy  $r$  równą  $F_{\perp} = F \sin \alpha$ .  $F_{\perp}$  wywiera dodatkowe ciśnienie na znajdujące się pod powierzchnią czaszy otoczenie. Dla małych kątów  $\alpha$  słuszne jest, iż  $\sin \alpha = d/r$ . Zatem  $F_{\perp} = Fd/r$ . Ponieważ siła  $F$  jest równa sile napięcia powierzchniowego i działa na obwodzie koła o promieniu  $d$ , możemy ją zapisać jako

$F = \sigma \cdot 2\pi d$ . W takim razie:

$$F_{\perp} = \frac{2\sigma\pi d^2}{r}. \quad (17)$$

Jeśli powierzchnia czaszy jest bardzo mała ( $\alpha \rightarrow 0$ ), wtedy można uznać, że jest ona równa powierzchni jej podstawy, czyli:  $S = \pi d^2$ . Ciśnienie wywierane przez siłę  $F_{\perp}$  na otoczenie pod powierzchnią czaszy wynosi zatem:

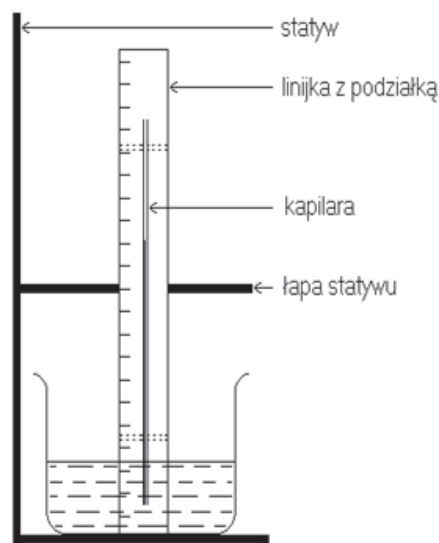
$$\Delta p = \frac{F_{\perp}}{S} = \frac{2\sigma}{r}. \quad (18)$$

Rozważona nieskończenie mała czasza może być uważana jako fragment dowolnej powierzchni sferycznej o skończonych rozmiarach. Wynika stąd, iż cała zakrzywiona powierzchnia wywiera na otoczenie dodatkowe ciśnienie  $\Delta p$  określone równaniem Laplace'a (18).

## WYKONANIE ĆWICZENIA

### Część A: Wyznaczanie współczynnika napięcia powierzchniowego metodą wznoszenia cieczy w kapilarze

1. Umocować kapilarę na linijce (na tle skali) i ustawiając pionowo zanurzyć ją razem z linijką w wodzie destylowanej, znajdującej się w szerokim naczyniu szklanym (Rys. 19). Kapilary nie należy dotykać na końcach.



Rysunek 19. Schemat urządzenia do wyznaczania  $\sigma$  metodą wznoszenia w kapilarze.

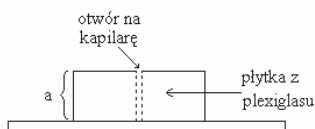
Odczekać 3 - 5 minut obserwując wznoszenie się wody w kapilarze (obserwować zjawisko aż do momentu, gdy wznoszenie już nie zachodzi).

2. Wyznaczyć wysokość wzniesienia wody w kapilarze  $h$ , licząc od poziomu wody w naczyniu. Wynik obserwacji zapisać. Jako niepewność maksymalną  $\Delta_d h$  przyrządu (linijki) przy pomiarze  $h$  przyjąć wartość najmniejszej działki przyrządu, czyli  $\Delta_d h = 1 \text{ mm}$ .

3. Oszacować niepewność eksperymentatora  $\Delta_e h$  związaną z trudnością odczytu wysokości poziomu cieczy w szerokim naczyniu oraz ustawienia kapilary w idealnie pionowej pozycji. Można przyjąć, że  $\Delta_e h = 1 \text{ mm}$ .

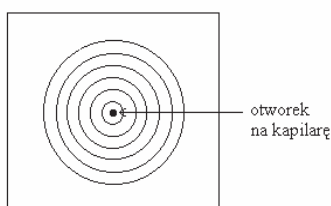
4. Przygotować mikroskop do pomiaru średnicy kapilary. Włączyć oświetlacz mikroskopu oraz zasilanie kamery.

5. Nałożyć okulary ochronne. Wyjąć kapilarę z wody, przeciąć lub złamać tuż nad miejscem, do którego wzniosła się woda. Odłamać kawałek kapilary tak, by długość odłamka była równa grubości płytki  $a$  z pleksiglasu (jak na Rys. 20). Kapilara powinna być równo złamana. Otworek na kapilarę znajduje się w



Rysunek 20. Płytkę z pleksiglasu z wycięciami na odłamaną kapilarę.

środku kilku współśrodkowych okręgów na płytce.



Rysunek 21. Widok płytki z pleksiglasu z góry.

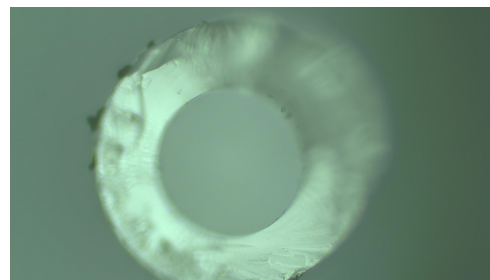
6. Umieścić w otworze w płytce z pleksiglasu kapilarę, kapilara nie powinna wystawać ponad powierzchnię płytki.

7. Umieścić płytkę z pleksiglasu z kapilarą w szczękach stolika mikroskopu.

8. Przygotować komputer do akwizycji danych. Wybrać LOGIN: **student**, Uruchomić program **DLT-CamViewer** (skrót na pulpicie). W oknie: **Lista dostępnych kamer** kliknąć nazwę kamery. Automa-

tycznie uruchomi się podgląd obrazu z mikroskopu.

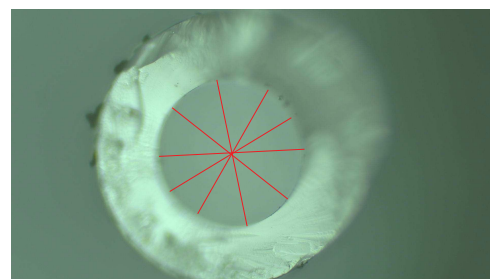
9. Manewrując ostrożnie pozycją stolika oraz pokrętkiem ostrości mikroskopu, uzyskać na ekranie ostry obraz przekroju kapilary, jak na Rys. 22. Uważać, aby płytka z kapilarą nie zetknęła się z obiektywem mikroskopu.



Rysunek 22. Widok kapilary pod mikroskopem.

10. Pomiar średnicy kapilary należy wykonać korzystając z narzędzia "Linia" dostępnego bezpośrednio poprzez ikonę o nazwie "Linia" na pasku narzędzi powyżej pola podglądu lub w zakładce "Pomiar → Linia → Dowolna linia". Po wybraniu narzędzia pomiar średnicy rozpoczyna pojedyncze kliknięcie kursora na krawędzi wewnętrznej kapilary, a kończy pojedyncze kliknięcie kursora na przeciwległej wewnętrznej krawędzi.

11. Pomiar powtarzamy sześciokrotnie, wybierając różne kierunki ustawienia średnicy - Rys. 23.



Rysunek 23. Pomiar wewnętrznej średnicy kapilary.

12. Otwieramy "Arkusze wyników pomiarów" znajdujący się w lewym dolnym rogu ekranu. Notujemy wyniki pomiarów średnicy kapilary (dane pod nagłówkiem "Długość"). Jednostką jest 1 mm.

13. Dane pomiarowe można wyeksportować do programu Excel (ikona na pasku po lewej stronie Arkusza), gdzie można bezpośrednio obliczyć średnią wartość otrzymanych pomiarów  $\bar{D}$  oraz odchylenie standardowe  $S_D$ . Zapisujemy wartości  $\bar{D}$  i  $S_D$ .



Uwaga:

$$S_D = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2}{n-1}}, \quad (19)$$

gdzie  $D_i$  to wartości kolejnych pomiarów średnicy kapilary oraz  $n = 6$  to ilość pomiarów.

14. Zmierzyć temperaturę wody  $T$  (w stopniach Celsjusza).

15. Po zakończeniu ćwiczenia zamknij programy DLTCamViewer i Excel. Nie zapisuj żadnych plików.

### Część A: Opracowanie wyników pomiarowych

1. Za wynik pomiaru średnicy  $D$  przyjmujemy uzyskaną wartość średnią, tj.  $D = \bar{D}$ . Oblicz promień kapilary  $r = D/2$ .

2. Korzystając z wzoru (8) obliczyć współczynnik napięcia powierzchniowego wody odpowiadającego temperaturze  $T$ . Przyspieszenie grawitacyjne  $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ . Gęstość wody podano w Tabeli 3.

3. Uzyskaną wartość  $\sigma$  porównać z wartością tablicową (Tabela 2).

6. Obliczyć niepewność standardową  $u(h)$  pomiaru wysokości  $h$  korzystając z wzoru (7) w materiałach [11], czyli:

$$u(h) = \sqrt{\frac{(\Delta_d h)^2}{3} + \frac{(\Delta_e h)^2}{3}}. \quad (20)$$

7. Ustalić niepewność standardową pomiaru średnicy kapilary,  $u(D)$ , jako odchylenie standardowe średniej  $S_{\bar{D}}$  (wzór (3) w materiałach [11]).

Wskazówka: Korzystając z obliczonego w Excelu odchylenia standardowego  $S_{\bar{D}}$  i wiedząc, że  $S_{\bar{D}} = S_D/\sqrt{6}$ , niepewność ta wynosi:

$$u(D) = \frac{S_D}{\sqrt{6}}. \quad (21)$$

8. Oblicz niepewność standardową pomiaru promienia kapilary jako

$$u(r) = \frac{1}{2}u(D). \quad (22)$$

9. Na podstawie wyrażenia (8) oraz korzystając z wcześniej wyliczonych wartości  $u(h)$  oraz  $u(r)$  obliczyć niepewność standardową pomiaru współczynnika napięcia powierzchniowego  $u(\sigma)$ .

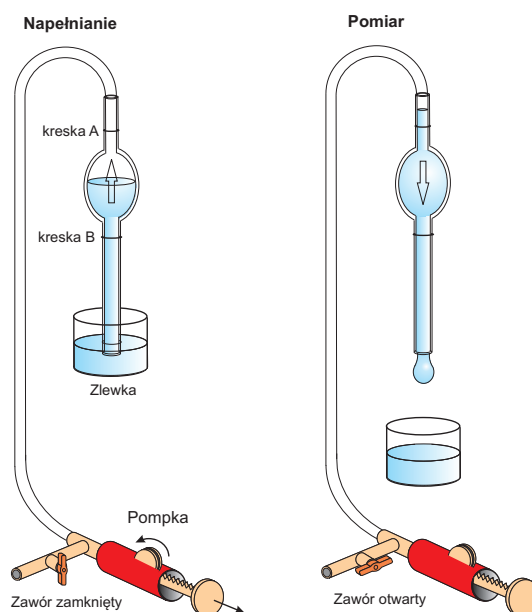
Wskazówka: Zastosuj wzór (12) z materiałów [11]. Zauważ, że wyrażenie (8) można przedstawić w formie  $\sigma = \frac{1}{2}\rho g r^3 h^3$  oraz że mierzone w doświadczeniu były wysokość  $h$  i promień  $r$  (pozostałe wielkości, czyli  $\rho$  oraz  $g$ , to wielkości tablicowe, których niepewności można zaniedbać).

10. Zaokrąglaj otrzymaną wartość  $u(\sigma)$  oraz wynik uzyskany dla  $\sigma$  według zasad przedstawionych w materiałach [11], Rozdział VI oraz zaprezentuj wynik końcowy.

11. Oblicz niepewność rozszerzoną  $U(\sigma)$  pomiaru  $\sigma$  stosując mnożnik  $k = 2$ . Znaną wartość współczynnika napięcia powierzchniowego wody  $\sigma \pm U(\sigma)$  porównać z wartością tablicową (patrz Tabela 2).

### Część B: Wyznaczanie współczynnika napięcia powierzchniowego metodą stalagmometryczną

1. Napelnić naczynko wagowe wodą destylowaną. Zmierzyć temperaturę wody  $T$  (w stopniach Celsjusza).



Rysunek 24. Przebieg pomiarów z użyciem stalagmometru.

2. Zamknąć zawór umieszczony przy wylocie pompki do pipety. Podstawić zlewkę pod wlot kapilary stalagmometru (patrz Rys. 24). Pokrętlempompki powoli zassać wodę do wnętrza stalagmometru na wysokość 2 do 3 cm powyżej kreski A (uwaga: nie dopuścić do tego, by woda dostała się do gumowego wężyka doczepionego u góry stalagmometru). Otworzyć zawór. Zlewkę położyć pod stalagmometrem.

3. Policzyc liczbę kropeł, które wypłynęły ze stalagmometru podczas obniżania się poziomu wody od kreski A do B. Wynik liczenia kropeł  $n_w$  zapisać w Tabeli 1.

4. Wymienić wodę destylowaną w naczynku na badaną ciecz (alkohol etylowy).

5. Powtórzyć czynności 2-3. Wyniki liczenia kropeł badanej cieczy  $n_c$  zapisać w Tabeli 1.

**Tabela 1.** Wyniki pomiarów.

Lp.	Rodzaj cieczy	T [°C]	Liczba kropeł	$\frac{n_w}{n_c}$	$\sigma_c \left[ \frac{N}{m} \right]$
1.	woda destylowana		$n_w =$		
2.	badana ciecz		$n_c =$		

### Część B: Opracowanie wyników pomiarowych

1. Korzystając z wzoru (16), obliczyć współczynnik napięcia powierzchniowego dla badanej cieczy. Potrzebną wartość napięcia powierzchniowego wody należy odczytać z Tabeli 2, a gęstości wody i alkoholu odpowiednio z Tabel 3 i 4.

2. Porównać otrzymaną wartość  $\sigma_c$  z wartością tablicową (Tabela 5).

**Tabela 2.** Współczynnik napięcia powierzchniowego wody w funkcji temperatury.

T [°C]	0	5	10	15	20	25	30
$\sigma_w$ [ $10^{-3}N/m$ ]	75,40	74,90	74,22	73,49	72,75	71,97	71,18

**Tabela 3.** Gęstość wody w funkcji temperatury.

T [°C]	15	20	25	30
$\rho_w$ [kg/m <sup>3</sup> ]	999,10	998,20	997,04	995,64

**Tabela 4.** Gęstość 96 % wodnego roztworu alkoholu etylowego w zależności od temperatury.

T [°C]	15	20	25	30
$\rho_c$ [kg/m <sup>3</sup> ]	805,52	801,24	796,92	792,57

**Tabela 5.** Współczynniki napięcia powierzchniowego  $\sigma_c$  niektórych cieczy dla temperatury T = 20°C.

Lp.	Rodzaj cieczy	$\sigma_c$ [ $10^{-3}N/m$ ]
1	aceton	23,7
2	alkohol etylowy 100%	22,8
3	alkohol metylowy 100%	22,6
4	gliceryna	64,0
5	olej rycynowy	36,0
6	rtęć	465,0
7	terpentyna	27,0

- 
- [1] Bolton W., Zarys Fizyki, cz.2, PWN, Warszawa, 1988.  
 [2] Buchowski H., Ufnalski W., Gazy, ciecze, płyny, WN-T, Warszawa, 1994.  
 [3] Buchowski H., Ufnalski W., Podstawy termodynamiki, WN-T, Warszawa, 1994.  
 [4] Danek A., Chemia fizyczna, PZWL, Warszawa, 1972.  
 [5] Dryński T., Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki, wydanie dowolne.  
 [6] Kane J. W., Sternheim M. M., Fizyka dla Przyrodników, PWN, Warszawa 1988.  
 [7] Pilawski A., Podstawy biofizyki, PZWL, Warszawa, 1972.  
 [8] Pigoń K., Ruziewicz Z., Chemia Fizyczna, cz.1., PWN, Warszawa, 1986.  
 [9] Szczeniowski Sz., Fizyka doświadczalna, cz.2., PWN, Warszawa, 1982.  
 [10] Wanik B., Wykłady z Fizyki, Wyd. AR, Kraków, 1998.  
 [11] K. Rębilas, Wprowadzenie do metod opracowania wyników pomiarowych.