

Dependența tensiunii superficiale de concentrația soluțiilor.

Determinarea activității superficiale

În cazul lichidelor pure, fenomenele care au loc la interfața gaz-lichid depind de natura fazei gazoase și a lichidului, proprietățile superficiale fiind datorate numai forțelor intermoleculare.

În cazul soluțiilor, fenomenele ce se manifestă la interfața gaz-soluție precum și proprietățile superficiale sunt dependente și de natura substanței dizolvate respectiv concentrația soluției. Rezultatul cel mai important al acestor fenomene este modificarea concentrației în stratul interfazic comparativ cu cea din volumul soluției.

Tensiunea superficială a unei soluții se modifică față de cea a solventului pur în funcție de natura și concentrația solvatului. Unele substanțe dizolvate pot conduce la creșterea tensiunii superficiale a soluției, altele determină micșorarea în timp ce altele nu modifică tensiunea superficială odată cu creșterea concentrației. În figura 1 se prezintă variația tensiunii superficiale cu concentrația pentru cele trei situații posibile.

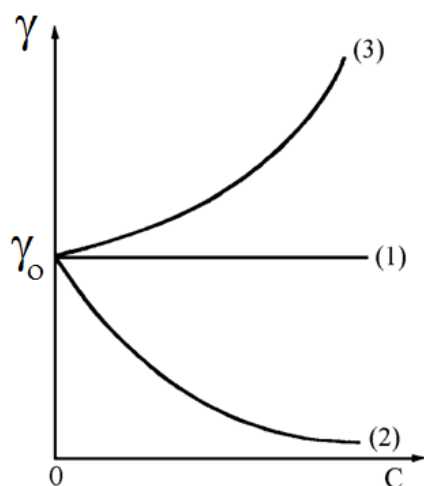


Fig. 1. Dependenta tensiunii superficiale de concentrația soluției

Dependența tensiunii

Relația de interdependență dintre tensiunea superficială (γ), excesul superficial de concentrație numit coeficientul de adsorbție (Γ) și concentrația de echilibru a soluției (C) în condiții izoterme a fost stabilită de Gibbs, se numește ecuația izotermei Gibbs și se prezintă în forma:

$$\Gamma = -\frac{d\gamma}{dc} \cdot \frac{c}{RT} \quad (1)$$

Mărimea: $-\frac{d\gamma}{dc}$ se numește activitate superficială a substanței adsorbite și caracterizează capacitatea acesteia de-a modifica tensiunea superficială. Prin urmare, activitatea superficială reprezintă derivate cu semn schimbat a tensiunii superficiale în raport cu concentrația.

Se deosebesc trei situații:

1) $-\frac{d\gamma}{dc} > 0$ și prin urmare, $\Gamma > 0$

În acest caz, tensiunea superficială scade cu creșterea concentrației substanței dizolvate iar coeficientul de adsorbție este pozitiv (curba 2-figura 1). Scăderea tensiunii superficiale se datorește faptului că în stratul superficial concentrația substanței dizolvate este mai mare decât în interiorul fazei lichide, deci moleculele dizolvate se adsorb la interfață.

Scăderea tensiunii superficiale a unei soluții poate fi determinată numai de substanțe care în stare pură au tensiunea superficială mai mică decât solventul. Aceste substanțe se numesc *tensio-active* sau *supeficial-active*. Față de apă sunt tensio-active o serie de combinații organice cu grupe polare, de exemplu: acizii organici, aminele, nitroderivații, săpunurile, detergenții, etc.

2) $-\frac{d\gamma}{dc} < 0$ și prin urmare, $\Gamma < 0$

În acest caz, tensiunea superficială crește cu creșterea concentrația substanței dizolvate iar coeficientul de adsorbție este negativ (curba 3-figura 1). Concentrația substanței dizolvate este mai mică în stratul superficial decât în interiorul fazei lichide. Substanțele care prin dizolvare duc la creșterea tensiunii superficiale a soluțiilor se numesc *tensio-inactive* sau *supeficial-inactive*. Față de apă sunt tensio-inactive sărurile anorganice.

3) $-\frac{d\gamma}{dc} = 0$ și prin urmare, $\Gamma = 0$

În acest caz tensiunea superficială nu se modifică cu concentrația. Prin urmare, substanța dizolvată nu modifică tensiunea superficială. O substanță care are o asemenea comportare față de apă este zaharoza care practic nu modifică tensiunea superficială a soluției.

Modul de calcul al activității superficiale pe baza dependenței $\gamma = f(c)$ în cazul unor soluții ce conțin substanțe tensio-active dizolvate în apă este prezentat în figura 2.

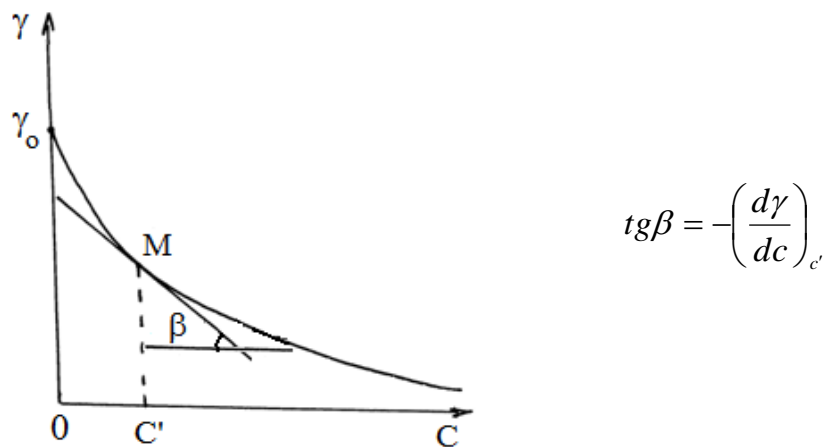


Fig. 2. Modul de calcul al activității superficiale în cazul substanțelor tensio-active.

Activitatea superficială corespunzătoare concentrației c' este reprezentată de panta curbei în punctul M și se calculează din tangenta la curbă în punctul M.

Cunoscând activitatea superficială, se calculează coeficientul de adsorbție Γ corespunzător concentrației c' cu ajutorul izotermei Gibbs (ec.1).

Partea experimentală

- Se determină tensiunile superficiale ale soluțiilor apoase de acid formic, acetic și propionic de concentrații: 0,1, 0,2 și 0,3 M utilizând metoda stalagmometrului.

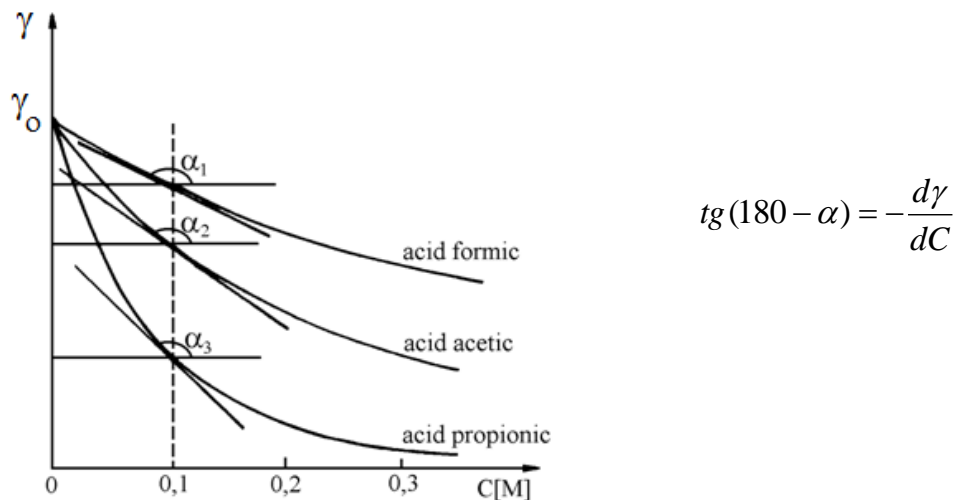


Fig. 3. Dependența tensiunii superficiale de concentrația substanțelor tensioactive.

- Se trasează curbele $\gamma = f(C)$ și se calculează activitățile superficiale ale celor trei acizi pentru aceeași concentrație (0,1 M);
- Se verifică regula Traube și Ducleaux calculând rapoartele:

$$\frac{-\left(\frac{d\gamma}{dC}\right)_{CH_3COOH}}{-\left(\frac{d\gamma}{dC}\right)_{HCOOH}} = \frac{-\left(\frac{d\gamma}{dC}\right)_{CH_3CH_2COOH}}{-\left(\frac{d\gamma}{dC}\right)_{CH_3COOH}} \approx 3 \quad (2)$$

Determinarea tensiunii superficiale cu metoda stalagmometrului

La curgerea lentă a unui lichid cu tensiunea superficială γ , printr-un orificiu capilar, desprinderea unei picături de pe suprafața tubului a cărei rază interioară este "r", are loc

atunci când greutatea picăturii ($m \cdot g$) considerată sferică este egală cu forța de tensiune superficială care se exercită pe perimetrul suprafeței și tinde să rețină picătura:

$$m \cdot g = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \gamma \quad (3)$$

Practic, greutatea picăturii ($m \cdot g$) se obține stabilind numărul de picături "z" rezultate dintr-un volum „V” de lichid, a cărui greutate se împarte cu z:

$$\frac{V \cdot \rho \cdot g}{z} = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \gamma \quad (4)$$

Dacă z_0 este numărul de picături obținut din același volum V de lichid etalon (apa distilată), a cărui tensiune superficială (γ_0) și densitate (ρ_0) sunt cunoscute, aplicând condiția de echilibru:

$$\frac{V \cdot \rho_0 \cdot g}{z_0} = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \gamma_0 \quad (5)$$

și făcând raportul celor două relații (4 și 5), rezultă expresia tensiunii superficiale a lichidului de determinat:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \frac{\rho \cdot z_0}{\rho_0 \cdot z} \quad (6)$$

DISPOZITIVUL EXPERIMENTAL

Stalagmetrul (figura 4) reprezintă o pipetă recurbată, care se termină cu o capilară având baza plană. Cele două repere circulare **a** și **a'** delimitează un volum constant V, căruia îi corespunde numărul de picături (z_0) de apă distilată la 20°C. Diviziunile de pe stalagmetru corespund volumului unei zecimi dintr-o picătură de apă.

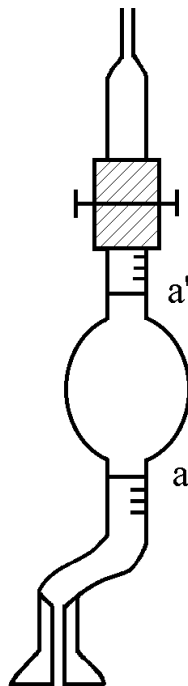


Fig. 4. Dispozitivul experimental pentru determinarea tensiunii superficiale prin metoda stalagmetrului.

MODUL DE LUCRU

Se spală stalagmometrul cu acetonă și se usucă.

Se fixează stalagmometrul într-un stativ și se aspiră lichidul a cărei tensiune superficială trebuie determinată, până ce depășește reperul **a'**. Se reglează cu clema o deschidere potrivită, astfel ca lichidul să se scurgă sub formă de picături sferice. Când lichidul a ajuns în dreptul reperului **a'** se începe numărarea picăturilor și se termină când nivelul lichidului atinge reperul **a**. Numărătoarea se repetă de trei ori pentru același lichid și se ia valoarea medie a lui z .

Se spală stalagmometrul cu acetonă, se usucă, apoi se efectuează trei numărători de picături z_0 pentru un volum identic de apă distilată.

Cu ajutorul valorilor obținute se calculează tensiunea superficială γ .