

PRÀCTICA 4: DETERMINACIÓ DE LA TENSIÓ SUPERFICIAL DE MESCLES HIDROETANÒLIQUES PEL MÈTODE DE DU NOUY

Objectius. La pràctica té com a objectius:

- La determinació de la tensió superficial (γ) de mescles binàries etanol-aigua.
- Establir una equació per a la variació de γ amb la concentració d'etanol en dissolucions aquoses.
- Determinació aproximada de l'excés superficial d'etanol i de l'àrea mitjana d'una molècula superficial.

Actualització: 2023-2024

1. Introducció

L'energia molecular mitjana de les molècules localitzades en la superfície d'un líquid és diferent de l'energia de les molècules situades en el si de la fase líquida. *Per a les molècules superficials la resultant de les forces atractives no és nul·la i està dirigida perpendicularment a la superfície cap a l'interior del líquid.* Experimentalment s'ha comprovat que per a augmentar la superfície d'un líquid cal fer un treball, el qual és proporcional a l'increment de l'àrea superficial:

$$dW = \gamma dA \quad (1)$$

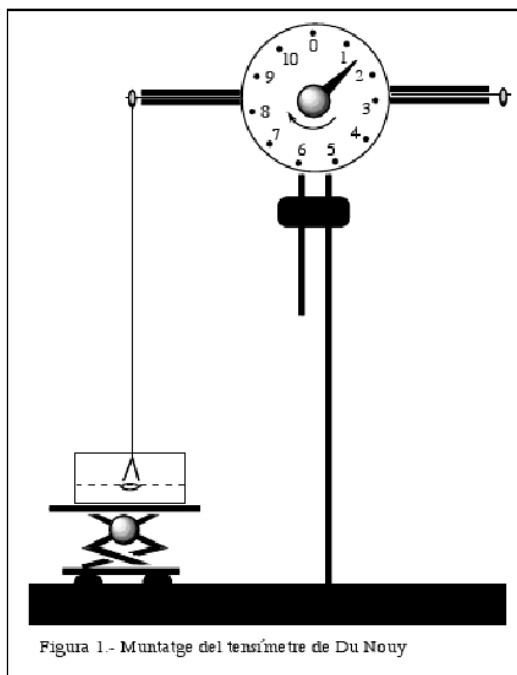
El coeficient γ és la tensió superficial del líquid, i és sempre positiva i independent de l'àrea A . D'acord amb l'equació 1 la tensió superficial es pot mesurar com el treball realitzat per unitat d'àrea (J m^{-2}), la qual cosa és equivalent a mesurar la força per unitat de longitud (N m^{-1}):

$$\gamma = \frac{F}{l} \quad (2)$$

En el mètode de Du Nouy, s'utilitza un dinamòmetre de torsió per a mesurar la força necessària per a separar un anell metàl·lic de la superfície d'un líquid. La força és exercida contra la tensió superficial del líquid i actua al llarg de la circumferència de l'anell. En l'equació 2, la longitud és igual al doble de la circumferència de l'anell, ja que el líquid està en contacte tant amb l'interior com amb l'exterior de l'anell: $l = 2 \times 2\pi r$. Aquest mètode requereix un factor de correcció empíric, f , per a tenir en compte la forma del líquid elevat i el gruix de l'anell. Amb totes aquestes consideracions podem escriure:

$$\gamma = f \frac{F}{4\pi r} \quad (3)$$

El diàmetre de l'anell metàl·lic utilitzat és $2r = 19.65 \text{ mm}$.



2. Procediment experimental

1. En la figura 1 es mostra el dispositiu utilitzat en el mètode de Du Nouy. L'anell de mesura ha d'estar escrupolosament net. Per tant, mantenint l'anell sempre per la forquilla, primer el netegeu amb alcohol per a desengreixar-lo i després es renta amb aigua destil·lada i s'eixuga. Aquesta operació ha de fer-se amb molta cura, ja que la soldadura entre l'anell i la forquilla és molt fràgil i pot trencar-se amb facilitat.

L'anell es penja del braç esquerre del dinamòmetre de torsió mitjançant un fil de seda que es nuga a la forquilla de l'anell. El dinamòmetre es calibra (ajust a zero) situant l'indicador de l'escala en la posició "0" i el pes de l'anell es compensa amb el **botó d'ajust** (situat en la part posterior de l'escala de mesura) de manera que el braç de la balança reste en la **zona blanca** entre les marques. En aquesta posició el braç està **anivellat**.

Per a fer el mesurament es procedeix de la següent manera. El líquid en investigació s'aboca en la cubeta de vidre prèviament netejada. La cubeta se situa sobre la plataforma mòbil, la qual s'eleva fins que l'anell se submergeix en el líquid i s'anivella el braç girant l'indicador de l'escala del dinamòmetre cap a la dreta. Llavors, girem molt lentament l'indicador de l'escala cap a la dreta i al mateix temps abaixem l'altura de la plataforma de manera que el braç es mantinga contínuament anivellat (zona blanca entre les marques). En l'instant que l'anell s'allibera de la superfície líquida, es registra la lectura en l'escala del dinamòmetre que correspon a la força de separació en mN.

2. Utilitzant la tècnica descrita en l'apartat anterior, duem a terme una sèrie d'experiències per a determinar la tensió superficial de diferents mescles etanol-aigua a temperatura ambient. A partir d'aigua destil·lada,

s'afegeixen successivament diferents volums d'etanol absolut a fi d'aconseguir les mescles tal com s'indica en la taula (SÈRIE 1). En una segona sèrie d'experiències es repeteix l'operació però partint d'etanol i afegint-hi aigua (SÈRIE 2). És convenient repetir tres vegades cada mesurament.

3. Mesureu la temperatura de les mescles.

Taula 1. Volums d'etanol i d'aigua en les sèries de mescles que s'han de fer.

SÈRIE 1: 100 mL d'aigua afegint x mL d'etanol		
Mesura	x mL d'etanol	
1	-	
2	+1	
3	+1	
4	+1	
5	+1	
6	+1	
7	+1	
8	+1	
9	+1	
10	+1	
11	+1	
12	+5	
13	+5	
14	+20	
15	+20	
16	+20	
17	+20	
SÈRIE 2: 100 mL d'etanol afegint x mL d'aigua		
Mesura	x mL d'aigua	
1	-	
2	+25	
3	+25	
4	+25	
5	+25	

3. Resultats

3.1 Determinació de la tensió superficial (γ) de mescles binàries etanol-aigua

Calculeu el valor del factor de correcció f a partir de la tensió superficial de l'aigua per a la sèrie 1 i de l'etanol absolut per a la sèrie 2 a la temperatura de la dissolució. Calculeu la tensió superficial de les mescles de les dues sèries d'experiències emprant l'equació (3).

Representeu γ enfront de la fracció massica d'etanol.

Calculeu la concentració molar (c_2) d'etanol en cadascuna de les mescles i representeu la gràfica de γ respecte a c_2 i, sols per a les dissolucions més **diluïdes**, trobeu la funció que millor s'ajuste als resultats obtinguts.

3.2 Determinació de l'equació empírica de Szyszkowsky per a mescles binàries etanol-aigua

L'equació empírica de **Szyszkowsky** dona la tensió superficial de dissolucions aquoses diluïdes de compostos orgànics com a:

$$\gamma = \gamma_0 - \alpha \ln(1 + \beta c_2) \quad (4)$$

o equivalentment

$$\gamma = \gamma_0 - RT\Gamma_\infty \ln(1 + Kc_2) \quad (5)$$

on γ_0 és la tensió superficial de l'aigua pura, c_2 la concentració del solut; T la temperatura, K la constant d'equilibri entre etanol en dissolució i etanol adsorbit en la superfície i Γ_∞ és la concentració superficial d'excés màxima d'etanol en la interfase (nombre màxim de molècules per unitat de superfície). α i β són, doncs, constants característiques del compost orgànic.

Comproveu si els valors de γ obtinguts s'ajusten a aquest tipus d'equació 4, i si escau, determineu els millors valors de α i β per a l'etanol; a partir d'aquests, mitjançant l'equació 5, determineu els valors de K i Γ_∞ per a l'etanol.

3.3 Determinació de la concentració superficial d'excés d'etanol, Γ , i de l'àrea mitjana ocupada per una molècula en la superfície, σ

En el supòsit que les mescles hidroetanòliques es comporten com a dissolucions ideals, calculeu per algunes de les mescles la concentració superficial d'excés d'etanol (Γ) i l'àrea mitjana ocupada per una molècula d'etanol en la superfície (σ).

$$\Gamma = \Gamma_\infty \cdot \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c} \quad (6)$$

$$\sigma = \frac{1}{\Gamma \cdot N_A} \quad (7)$$

Recordeu que la isoterma d'adsorció (relativa) de Gibbs és:

$$\Gamma = \frac{n_2^\sigma}{A} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2} \right)_T \quad (8)$$

i que per a dissolucions ideals, el potencial químic del solut, μ_2 , és expressat per:

$$\mu_2 = \mu_2^o + RT \ln c_2 \quad (9)$$

En l'equació 8, n_2^o és el nombre de mols de solut adsorbits en la superfície d'àrea A . Per tant, Γ es defineix com la concentració superficial d'excés. (De vegades, Γ s'escriu com a Γ_{21}).

3.4 Equació d'estat bidimensional de l'etanol adsorbit en la interfase

Algunes substàncies adsorbides en la interfase responen a una equació d'estat anàloga a la d'un gas ideal en dues dimensions ($p=cRT$):

$$\Pi = \Gamma RT \quad (10)$$

on Γ és la concentració superficial i $\pi = \gamma_0 - \gamma$ és la pressió superficial (força per unitat de longitud). Represente π enfront de Γ_{ideal} i Γ_{real} i comproveu si en el cas de l'etanol es compleix aquesta equació d'estat (12) i, en qualsevol cas, senyaleu en quina regió hauria de complir-se millor.

$$\Gamma_{\text{ideal}} = \frac{\pi}{R \cdot T} = \frac{\gamma_0 - \gamma}{R \cdot T} \quad (11)$$

4. Qüestions

4.1 Qüestions prèvies

1. Cerqueu en la bibliografia el valor de la tensió superficial de l'aigua i de l'etanol absolut entre 20 i 30 °C.
2. Cerqueu en la bibliografia el valor de la densitat de les dissolucions d'aigua i d'etanol absolut entre 20 i 30 °C.

Suggeriment: Podeu entrar al ChemNetBase mitjançant connexió per VPN si us connecteu des de fora de la UVEG.

4.2 Qüestions postlaboratori

1. En el model d'adsorció de Langmuir es considera que l'equilibri d'adsorció d'una espècie sobre una superfície de qualsevol naturalesa (gasos sobre sòlids o soluts tensioactius en interfases fluides) resulta del balanç de dos processos cinètics competitiu: adsorció i desorció. Suposant que ambdós processos segueixen cinètiques de primer ordre, s'obté la isoterma d'adsorció de Langmuir:

$$K = \frac{\theta}{c_2(1-\theta)} \quad (12)$$

on K és la constant d'equilibri adsorció-desorció, c_2 és la concentració del solut en la dissolució i θ és la fracció de molècules adsorbides en la superfície, que es defineix com el quocient entre el nombre de molècules adsorbides en la superfície (N) i el màxim nombre de molècules que poden ser adsorbides (N_∞):

$$\theta = \frac{N}{N_\infty} = \frac{N/A}{N_\infty/A} = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \quad (13)$$

- a) Comproveu que la substitució de l'equació 13 en la isoterma d'adsorció de Langmuir (equació 12) resulta en l'equació 6.
- b) Comproveu que combinant les isoterms d'adsorció de Gibbs i de Langmuir s'obté una equació, l'equació d'estat de Langmuir (equació 5), que és equivalent a l'equació empírica de Szyszkowsky i, per tant, les constants en l'equació 4 són $\beta=K$ i $\alpha = RT \cdot \Gamma_{\infty}$.

Material

Material per parella:

- 1 cristal·litzador de vidre 500 mL.
- Pipetes d'1 i 5 mL.
- 1 vas de precipitats de 100 mL.
- 1 muntatge de dinamòmetre de torsió amb plataforma mòbil.
- 1 anell per a la mesura de la tensió superficial.

Material compartit:

- 1 termòmetre.
- 4 buretes de 50 mL amb dipòsit.

Productes:

- Aigua destil·lada.
- Etanol absolut.

Referències

- [1] G.W. Castellan. Físicoquímica. Addison-Wesley Iberoamericana, 1987.
- [2] W.J. Moore. Química Física, volumen I. Urmo, Bilbao, 1978.
- [3] M. Díaz-Peña y A. Roig-Muntaner. Química Física, volumen 2. Alhambra Universidad, Madrid, 1984.
- [4] J. Bertrán, J. Núñez-Delgado. Química Física. Ariel Ciencia, 2002, cap. 48, págs. 1177-82.
- [5] E.R. Boyko, J.F. Belliveua. *J. Chem. Educ.*, 63:671–672, 1986.