

WYKŁAD 6

Napięcie powierzchniowe

Podstawową wielkością, określającą wpływ wielkości powierzchni rozdziału faz na zmiany funkcji termodynamicznych, jest **napięcie powierzchniowe σ** (sigma).



ZJAWISKA POWIERZCHNIOWE

Napięcie powierzchniowe

Definicje:

1. Napięcie powierzchniowe σ - jako praca potrzebna do powiększenia powierzchni cieczy lub ciała stałego o 1 m^2 [$\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$].
2. Napięcie powierzchniowe - jako siła przypadająca na jednostkę długości. Wynika stąd inna jednostka napięcia powierzchniowego np. [$\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$].

Obie jednostki są równoważnie i zgodne z układem SI.

Napięcie powierzchniowe cieczy mierzone jest na granicy fazy ciekłej i powietrza nasyconego parą danej cieczy.

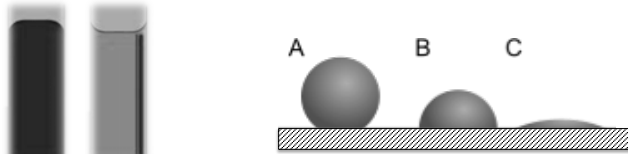
Napięcie powierzchniowe

W tabeli podano wartości napięcia powierzchniowego niektórych cieczy w temperaturze 293 K

ciecz	Napięcie powierzchniowe [N/m ¹⁰⁻³]
Woda	73
Benzen	29
Aceton	24
Alkohol etylowy	22
Czterochlorek węgla	27
Nitrobenzen	42
Rtęć	480

A. Staronka, Chemia fizyczna, Wyd. AGH. Kraków 1994

W trakcie przemian samorzutnych (przy $T = \text{const}$) układ dąży do zmniejszenia energii (entalpii).



Tendencja do zmniejszenia energii (entalpii) powierzchniowej przejawia się niekiedy w przybieraniu kształtu kulistego przez swobodne krople cieczy, jeżeli dana ciecz nie zwilża podłoża, a także tworzenia się w tym przypadku menisku wypukłego w rurkach o małej średnicy.

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Zależność napięcia powierzchniowego od temperatury

Napięcia powierzchniowe czystych cieczy maleje ze wzrostem temperatury.

W temperaturze krytycznej, kiedy zanika różnica pomiędzy cieczą a parą, uzyskuje wartość równą zero.

Zależność tę przedstawia się na ogół w postaci liniowej:

$$d\sigma / dT = k \sigma_0 + \text{const}$$

gdzie:

k – stała,

σ_0 – napięcie powierzchniowe w temperaturze topnienia

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Równanie Eötvösa

Zależność napięcia powierzchniowego cieczy od temperatury dobrze opisuje **równanie Eötvösa**, które ma postać ogólną (przy założeniu, że dla temperatury krytycznej T_k , $\sigma = 0$):

$$\sigma_{c-g} \cdot (M/\rho_0)^{2/3} = k (T_k - T)$$

czyli, gdy T rośnie to σ_{c-g} maleje!

gdzie:

k – stała, ma prawie jednakową wartość dla większości cieczy 2,1 mN m⁻¹K⁻¹;

M/ ρ_0 – objętość molowa cieczy, ρ_0 – gęstość cieczy.

przy czym można przyjmując, że:

$$T_k \approx 6,6 T_{top}$$

gdzie:

T_{top} – temperatura topnienia.

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Równanie Eötvösa

Ponieważ jednak zanik napięcia powierzchniowego następuje w temperaturze niższej o kilka stopni od T_k , to **równanie Eötvösa** przyjmuje postać:

$$\sigma_{c-g} (M/\rho_o)^{2/3} = k (T_k - T - \delta)$$

gdzie: δ jest poprawką wynoszącą 6 stopni.

Ciecze zasocjowane, takie jak woda, mają niskie wartości k .

Dla niektórych metali $d\sigma/dT$ ma wartość dodatnią (może to być wywołane kontrakcją obszaru powierzchniowego, wskutek obecności pola elektrycznego; w niektórych też przypadkach podobny efekt, tj. dodatnia wartość $d\sigma/dT$, może być wywołany zachodzącą w podwyższonej temperaturze desorpcją zanieczyszczeń).

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Równanie Gibbsa-Helmhotza

Jeżeli znamy napięcie powierzchniowe danej cieczy w temperaturze topnienia, to możemy wyliczyć jego wartość w dowolnej temperaturze za pomocą równania będącego formą **równania Gibbsa-Helmholtza**, zastosowanego do zjawisk powierzchniowych:

$$\sigma_{c-g} = \sigma_o + d\sigma/dT (T - T_{top})$$

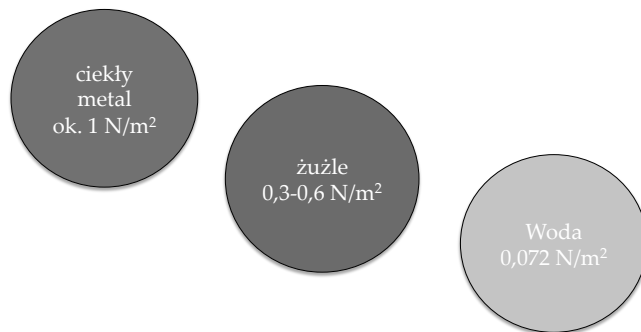
gdzie:

σ_{c-g} – napięcie powierzchniowe cieczy w danej temperaturze T ,
 σ_o – napięcie powierzchniowe cieczy w temperaturze topnienia T_{top} ,
 $d\sigma/dT$ – współczynnik temperaturowy napięcia powierzchniowego.

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Napięcie powierzchniowe ciekłych metali i żużli

Napięcie powierzchniowe cieczy zależy od jej składu i temperatury.



dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Napięcie powierzchniowe ciekłych metali

Dla metali: im wyższa temperatura topnienia danego metalu, tym większa jest wartość jego napięcia powierzchniowego:

$$\sigma_M = 3,6 T_{top} (M/\rho_M)^{-2/3}$$

gdzie:

σ_M – napięcie powierzchniowe metalu
 T_{top} – temperatura topnienia
 M/ρ_M – objętość molowa metalu

Uwaga!

Tlen (O), siarka (S), selen (Se) i tellur (Te) są powierzchniowo aktywne i obniżają napięcie powierzchniowe żelaza i miedzi.

Cu, Ti, V, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Co, Ni, Pt – nie są aktywne powierzchniowo w rozcieńczonych roztworach żelaza.

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Napięcie powierzchniowe ciekłych metali w temperaturze topnienia oraz wartości współczynnika temperaturowego

Metal	T _{topnienia} [K]	σ _{c-g} [N/m]	Współ. temp. $\frac{d\sigma_{c-g}}{dT}$ [mN/m·K]	Metal	T _{topnienia} [K]	σ _{c-g} [N/m]	Współ. temp. $\frac{d\sigma_{c-g}}{dT}$ [mN/m·K]
Li	353	0,398	-0,14	Cu	1156	1,360	-0,21
Be	1550	1,390	-0,29	Zn	693	0,782	-0,17
Na	371	0,191	-0,10	Zr	2125	1,480	-0,20
Mg	923	0,559	-0,35	Mo	2883	2,250	-0,30
Al	933	0,914	-0,35	Ag	1234	0,903	-0,16
Si	1683	0,865	-0,13	Cd	594	0,570	-0,26
K	337	0,115	-0,08	Ce	302	0,070	-0,06
Ca	1111	0,361	-0,10	Ba	987	0,277	-0,08
Ti	1941	1,650	-0,25	Ta	3239	2,150	-0,25
V	2173	1,950	-0,31	W	3683	2,500	-0,29
Cr	2148	1,700	-0,32	Au	1336	1,140	-0,52
Mn	1518	1,090	-0,20	Hg	235	0,498	-0,20
Fe	1810	1,872	-0,49	Pb	600	0,468	-0,13
Ni	1726	1,776	-0,38	Bi	544	0,378	-0,07

A. Staronka, Chemia fizyczna, Wyd. AGH. Kraków 1994

Napięcie powierzchniowe żużli

Własności powierzchniowe ciekłych tlenków, siarczków lub chlorków metali stanowiących składniki żużli są mniej zbadane, wynika to z ich złożonej budowy.

Dla żużli kwaśnych: 0,3-0,4 N/m²
Dla żużli zasadowych: 0,5-0,6 N/m²

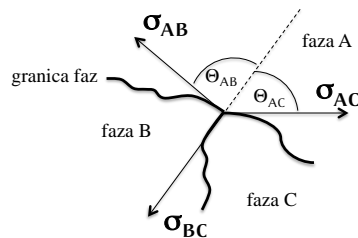
W typowych żużlach wraz ze wzrostem zawartości SiO₂ w składzie żużlu maleje wartość napięcia powierzchniowego.

Napięcie powierzchniowe żużli metalurgicznych z niektórych procesów wytapiania stali

Rodzaj żużla i jego skład	σ _{c-g} N/m
Żużel utleniający z procesu elektrycznego wytapiania stali: 10-20% SiO ₂ , 35-45% CaO, 3-7% Al ₂ O ₃ , 8-30% FeO, 2-8% P ₂ O ₅ , 4-10% MnO, 7-15% MgO	0,20-0,35
Żużel syntetyczny do obróbki stali w kadzi: 2-15% SiO ₂ , 55% CaO, 20-40% Al ₂ O ₃ , 2-10% MgO	0,40-0,50

A. Staronka, Chemia fizyczna, Wyd. AGH. Kraków 1994
dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Napięcie międzyfazowe



Napięcie międzyfazowe określane jest wartością powierzchniowej energii (entalpii) swobodnej na granicy dwóch faz skondensowanych liczoną na jednostkę powierzchni.

$$\sigma_{BC} = \sigma_{AB} \cos \theta_{AB} + \sigma_{AC} \cos \theta_{AC}$$

gdzie:

σ_{AB}, σ_{BC}, σ_{AC} - napięcia międzyfazowe pomiędzy stykającymi się fazami;
θ_{AB}, θ_{AC} - kąty zwilżania

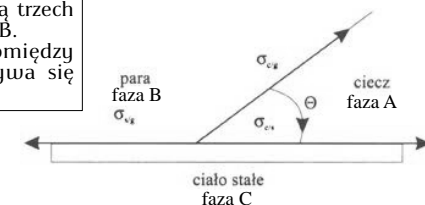
dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Napięcie międzyfazowe

Napięcie międzyfazowe określane jest wartością powierzchniowej energii (entalpii) swobodnej na granicy dwóch faz skondensowanych liczoną na jednostkę powierzchni.

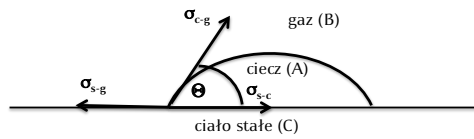
Nazwa napięcia powierzchniowego cieczy lub ciała stałego jest stosowana zwykle, kiedy fazą drugą jest gaz (powietrze nasycone parą danego ciała skondensowanego).

Układ stykających się ze sobą trzech faz: ciało stałe C, ciecz A, gaz B.
Kąt θ (teta) utworzony pomiędzy cieczą a ciałem stałym nazywa się **kątem zwilżania**.



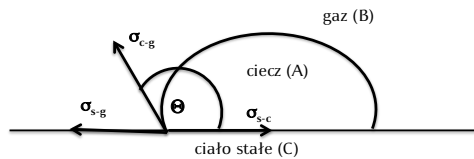
dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Kąt zwilżania



jeżeli $\theta < 90^\circ$, to $\cos\theta < 0$ i $\sigma_{AC} > \sigma_{BC}$

między atomami (cząsteczkami) A i C istnieją stosunkowo duże siły przyciągania i **ciecz zwilża ciało stałe**



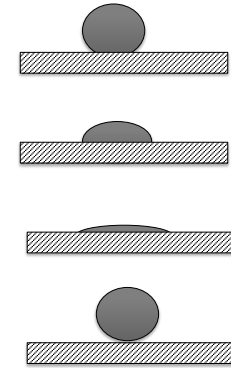
jeżeli $\theta > 90^\circ$, to $\cos\theta > 0$ i $\sigma_{AC} < \sigma_{BC}$

siły przyciągania atomów (lub cząsteczek) A przez atomy (lub cząsteczki) C nie są takie silne, jak siły przyciągania pomiędzy atomami (cząsteczkami) A i ciecz **nie zwilża ciała stałego**

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

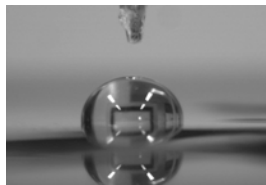
Zwilżalność

- gdy $\theta > 90^\circ$, oznacza to, że siły przyciągania atomów (lub cząsteczek) A przez atomy (lub cząsteczki) C nie są takie silne, jak siły przyciągania pomiędzy atomami (cząsteczkami) A i ciecz **nie zwilża ciała stałego**.
- gdy $\theta < 90^\circ$, to w tym przypadku pomiędzy atomami (cząsteczkami) A i C istnieją stosunkowo duże siły przyciągania i **ciecz zwilża ciało stałe**.
- gdy $\theta = 0^\circ$, ciecz rozlewa się całkowicie po powierzchni ciała stałego (przypadek **całkowitego zwilżania**),
- gdy $\theta = 180^\circ$, to brak jest jakichkolwiek sił przyciągania pomiędzy cieczą i ciałem stałym - **przypadek braku zwilżania** (tych dwóch przypadków w praktyce się nie spotyka).



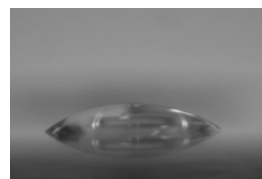
dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Spoivo odlewnicze / podłoże



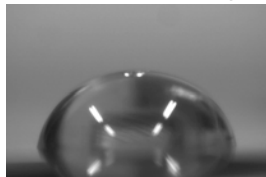
spoivo / metal

$\theta > 90^\circ$, $\cos\theta > 0$ i $\sigma_{AC} < \sigma_{BC}$



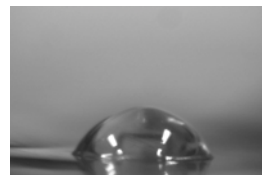
spoivo / krzem

$\theta < 90^\circ$, $\cos\theta < 0$ i $\sigma_{AC} > \sigma_{BC}$



spoivo / papier

$\theta > 90^\circ$, $\cos\theta > 0$ i $\sigma_{AC} < \sigma_{BC}$



spoivo / szkło

$\theta < 90^\circ$, $\cos\theta < 0$ i $\sigma_{AC} > \sigma_{BC}$

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Zwilżalność tlenków przez ciekły metal

Problem rozpatrywany w układach:

- żużel-ciekły metal
- wykładzina pieca - ciekły metal
- forma odlewnicza - ciekły metal

Pojęcia:
spoivo
żużel
forma odlewnicza

Wartości napięcia międzyfazowego czystego żelaza w temperaturze topnienia względem podkładek wykonanych z różnych tlenków

Rodzaj podkładki	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	MnO	ZrO ₂
σ_{Fe} [mN/m]	1662	1651	1648	1636	1639	1644

A. Staronka, Chemia fizyczna, Wyd. AGH, Kraków 1994

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Zwilżalność tlenków przez ciekły metal

Zwilżalność tlenków przez ciekłe metale zależy również od możliwości zajścia reakcji chemicznej pomiędzy ciekłym metalem a tlenkiem.

UWAGA!

Powinowactwo reakcji ciekłego metalu z tlenkiem.

Jeśli powinowactwo chemiczne ciekłego metalu do tlenu będzie niższe niż pierwiastka związanego w danym tlenku, to reakcja będzie zachodzić, ale z niewielką wydajnością, kąt zwilżania $\theta > 90^\circ$.

Przykładowo:

Fe ma mniejsze powinowactwo chemiczne do Mn, Al i Ca, stąd ciekłe żelazo na tlenkach MnO, Al₂O₃ i CaO tworzy kąty zwilżania 140-145°.

Fe ma większe powinowactwo do Si, stąd kąt zwilżania maleje na SiO₂ i wynosi 126°.

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Zwilżalność tlenków przez ciekły metal

- **Penetracja metalu i żużla w głąb wyłożenia ogniotrwałego pieca;**

Przy wytapianiu stali żużel może penetrować w wyłożenie ogniotrwałe zasadowego pieca łukowego do głębokości 30-100 mm.

co to jest żużel ?

Głębokość penetracji ciekłego metalu lub żużla w porowate materiały ogniotrwałe:

$$l^2 = \frac{r \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{2\eta} t$$

gdzie:

σ - napięcie powierzchniowe penetrującej cieczy

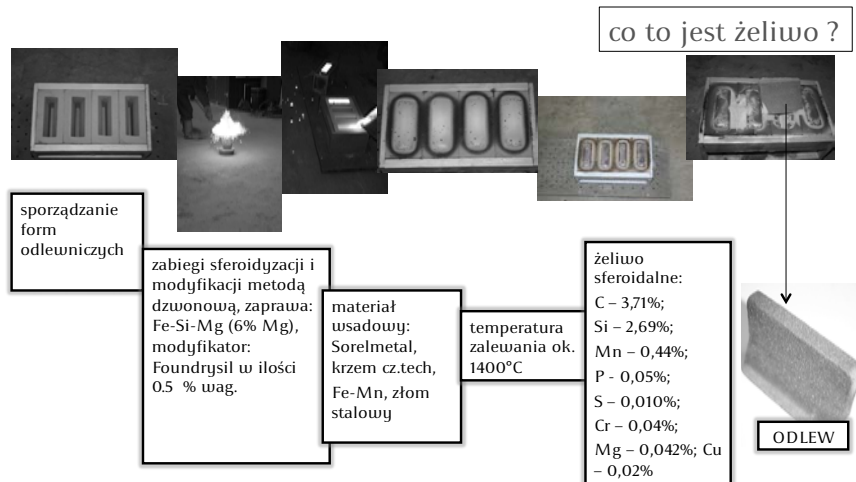
θ - kąt zwilżania

r - promień porów

η - współczynnik lepkości cieczy.

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Proces zalewania ciekłym metalem

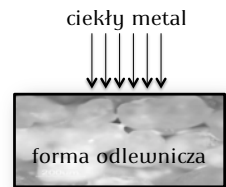


dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

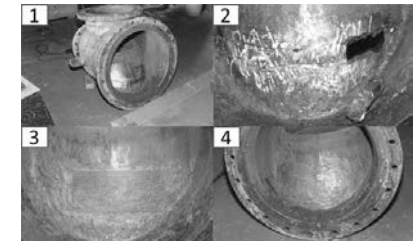
Zwilżalność tlenków przez ciekły metal

Penetracja metalu i żużla w głąb formy odlewniczej;

Reakcje zachodzące pomiędzy materiałem formy odlewniczej a ciekłym metalem na granicy metal - forma



Konsekwencja:
WADY ODLEWÓW
 niedokładności wymiarowe,
 chropowatość powierzchni,
 nadtopienie ziarn piasku na odlewach.



Rozległe naprawy przy użyciu **multimetal**

•

Penetracja mechaniczna

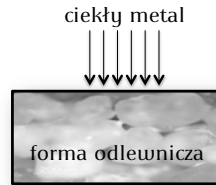
Występuje, gdy ciśnienie ciekłego metalu jest na tyle wysokie, aby wpełznął ten metal w głąb szczelin występujących na powierzchni formy pomiędzy ziarnami osnowy.

Penetrację potęguje:

- Wysoka temperatura zalewania metalu;
- Wysokie ciśnienie metalostatyczne;
- Gruboziarnisty piasek;
- Mała gęstość formy.

Przeciwdziałanie:

- Zastosowanie mas formierskich o dużym stopniu zagęszczenia i o wysokiej wytrzymałości na gorąco;
- Wykorzystanie jako składników masy materiałów bardziej odpornych termicznie (ogniotrwałych) np piasek oliwinowy;
- Zastosowanie odpowiednich pokryć na formy i rdzenie;
- Odtlenianie kąpieli metalowej.



dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Napięcie międzyfazowe pomiędzy żużlem a ciekłym metalem

- Napięcie międzyfazowe w układzie metal-żużel (σ_{m-z}).
- Wartość napięcia międzyfazowego metal-żużel (σ_{m-z}) jest silnie związana z charakterem oddziaływań pomiędzy tymi dwoma fazami.
- Zależy od składu chemicznego faz, ich struktury i temperatury.

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Napięcie międzyfazowe pomiędzy żużlem a ciekłym metalem

- Wartość σ_{m-z} jest z reguły mniejsza niż najwyższa wartość napięcia powierzchniowego metalu lub żużla.
- Napięcie międzyfazowe jest mniejsze jeśli stykające się fazy mają podobne właściwości fizykochemiczne.
- Jeśli składnik żużla jest słabo lub praktycznie nierozpuszczalny w w ciekłej stali, to napięcie międzyfazowe jest wysokie (> 1 N/m). Dodatek do żużla tlenków dość dobrze rozpuszczalnych w kąpeli metalowej np. FeO, MnO – następuje spadek wartości napięcia międzyfazowego (0,2-0,6 N/m).

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Napięcie międzyfazowe pomiędzy żużlem a ciekłym metalem

co to jest staliwo ?

Według Popiela wszystkie pierwiastki znajdujące się w ciekłej stali, które mogą wpływać na napięcie międzyfazowe σ_{m-z} , można podzielić na:

1. grupa: C, W, Mo, Ni – mają nieznaczny wpływ na σ_{m-z} i praktycznie nie przechodzą do żużla;
2. grupa: Si, Mn, Cr, P – mają stosunkowo niską aktywność powierzchniową w stali, ale mogą przechodzić do żużla tworząc odpowiednie tlenki;
3. grupa: S i O – mają bardzo dużą aktywność powierzchniową w metalu, obniżają napięcie międzyfazowe.

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Wydzielanie się wytrąceń niemetalicznych z kąpieli metalowej

Układ trójfazowy: ciecz (c), ciało stałe (s) i gaz (g).

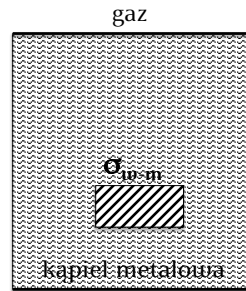
Podczas wynurzania fazy stałej zanikają pewne powierzchnie graniczne, a pojawiają się nowe.

Zanikają powierzchnie międzyfazowe ciało stałe-ciecz i ciecz-gaz, a pojawia się ciało stałe-gaz.

Warunkiem samorzutnego procesu będzie zmniejszanie entalpii swobodnej powierzchni:

$$\Delta G = \sigma_{s-g} - \sigma_{s-c} - \sigma_{c-g} < 0$$

Praktyczny przykład – usuwanie wtrąceń niemetalicznych (w) z ciekłego metalu (m).



Wydzielanie się wytrąceń niemetalicznych z kąpieli metalowej

Przypadek 1

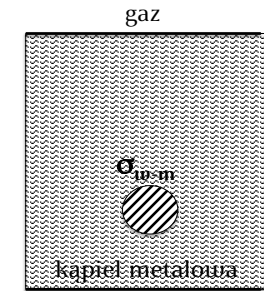
Wypływanie wytrąceń niemetalicznych z kąpieli metalowej.

Proces ten jest opisany równaniem Stokesa:

$$F = \sigma \pi \eta r v$$

gdzie:

F – siła tarcia [N], η – dynamiczny współczynnik lepkości cieczy [Pa·s = N·s/m²], r – promień wznoszącej się cząstki w kształcie kuli [m], v – prędkość cząstki [m/s]



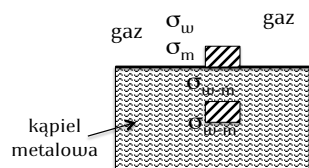
Wydzielanie się wytrąceń niemetalicznych z kąpieli metalowej

Przypadek 2

Wynurzanie się wytrąceń niemetalicznych z ciekłego metalu na powierzchni kontaktu z fazą gazową lub żużlem (ż).

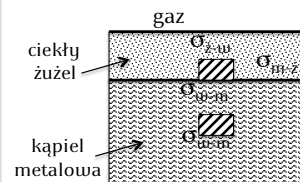
Warunkiem samorzutnego przebiegu tego procesu, gdy kapsle metalowa nie jest pokryta żużlem:

$$\Delta G = \sigma_w - \sigma_m - \sigma_{w-m} < 0$$



Warunkiem samorzutnego przebiegu tego procesu, gdy powierzchnia metalu jest pokryta żużlem:

$$\Delta G = \sigma_{z-w} - \sigma_{m-w} - \sigma_{m-z} < 0$$



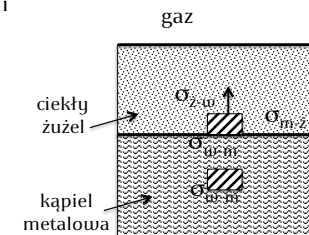
Wydzielanie się wytrąceń niemetalicznych z kąpieli metalowej

Przypadek 3

Oddzielanie się wytrąceń niemetalicznych od powierzchni granicznej ciekły metal-żużel i przechodzenie ich w głąb żużla.

Warunkiem procesu:

$$\Delta G = \sigma_{z-w} + \sigma_{m-z} - \sigma_{m-w} < 0$$



Wpływ ciśnienia na napięcie powierzchniowe

Zależność napięcia powierzchniowego od ciśnienia opisuje następujące równanie termodynamiczne:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_{A,T} = \left(\frac{\partial v}{\partial A}\right)_{n,T}$$

Wpływ ciśnienia na napięcie powierzchniowe określony jest zmianą objętości molowej (v), związanej z przejściem cząsteczek substancji z fazy objętościowej (V) do warstwy powierzchniowej (A) cieczy.

Gęstość powierzchniowa cieczy w obszarze powierzchniowym jest mniejsza niż wewnątrz cieczy, więc **wzrost ciśnienia powinien zwiększać napięcie powierzchniowe**.

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Metody pomiaru napięcia powierzchniowego

Znaczna część metod pomiaru napięcia powierzchniowego ciekłych metali i żużli (w podwyższonych temperaturach) oparta jest o podstawowe równanie kapilarności Younga-Laplace'a:

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

gdzie:

Δp - różnica ciśnień na granicy faz ciec-z gaz;

σ - napięcie powierzchniowe badanej cieczy;

R_1, R_2 - główne promienie krzywizny kropli.

Metody pomiaru:

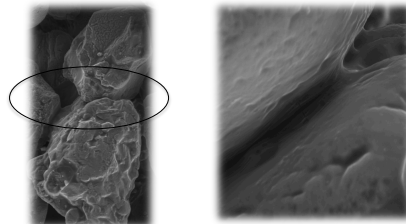
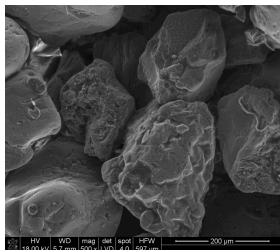
1. Metoda maksymalnego ciśnienia w pęcherzyku (metoda pęcherzykowa);
2. Metody oparte na pomiarze siły potrzebnej do oderwania przedmiotu;
3. Metody kropli leżącej i wiszącej.

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Praca adhezji a praca kohezji

Inny sposób ujęcia zjawiska zwilżania cieczy lub ciał stałych przez cieciez opiera się na pojęciach:

- pracy adhezji pomiędzy cieczą A a cieczą (lub ciałem stałym) C w obecności gazu B
- pracy kohezji pomiędzy cząsteczkami (atomami) cieczy A w obecności fazy gazowej B.

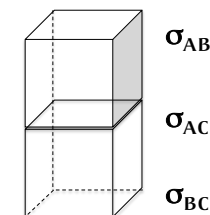


dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Praca adhezji

Praca adhezji (przylegania) - praca konieczna do oderwania cieczy A od ciała stałego C w obecności gazu B liczona na 1m² powierzchni rozdziału faz A-C.

W przypadku całkowitego braku zwilżalności $L_{AC} = 0$.

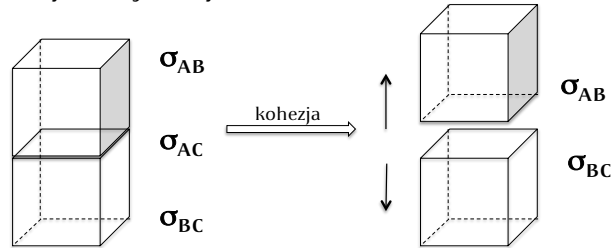


$$L_{AC} = \sigma_{AB} + \sigma_{BC} - \sigma_{AC}$$

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Praca kohezji

Pracą kohezji (spójności) nazywa się pracę potrzebną do rozerwania słupa cieczy A o przekroju 1m^2 w obecności fazy gazowej B i fazy stałej C.



dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Praca adhezji kohezji a zwilżalność

Można wykazać, że słuszne jest równanie określające związek między pracą adhezji L_{AC} a kątem zwilżania θ :

$$L_{AC} = \sigma_{AB} (1 + \cos \theta)$$

oraz równanie na pracę kohezji, stanowiące konsekwencję równania powyższego:

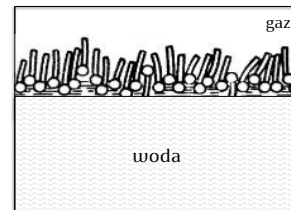
$$L_{AC} = 2 \sigma_{AB}$$

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Adsorpcja

- Jeśli jakaś substancja występuje w większym stężeniu na powierzchni fazy ciekłej lub stałej aniżeli w całej jej masie, to mówimy, że substancja ta jest zaadsorbowana na powierzchni danej fazy.
- Adsorbowane mogą być składniki fazy gazowej lub fazy ciekłej.
- Od adsorpcji należy odróżnić absorpcję – pochłanianie jakiejś substancji przez całą objętość cieczy lub ciała stałego; np.: absorpcja CO_2 w roztworze KOH .

Substancja adsorbowana - **ADSORBAT**
Faza adsorbująca - **ADSORBENT**



dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Adsorpcja fizyczna i chemiczna

Zależnie od charakteru sił działających pomiędzy powierzchnią adsorbentu a cząsteczkami adsorbatu



Fizyczna

- siły mają charakter sił międzycząsteczkowych typu van der Waalsa
- zachodzi najczęściej w temperaturach niskich, natomiast chemiczna raczej wysokich; toteż znane są przypadki, kiedy adsorpcja fizyczna przechodzi w wyższych temperaturach w adsorpcję chemiczną.



Chemiczna

- siły chemiczne
- dla **adsorpcji chemicznej** charakterystyczne są duże efekty cieplne, takie jak dla zwykłych reakcji chemicznych.

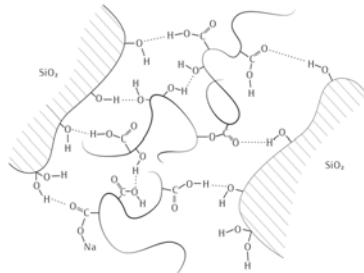
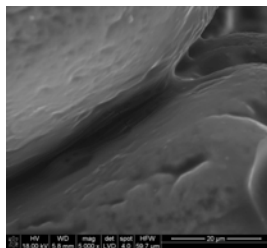
dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Absorpcja fizyczna i chemiczna

Sporządzanie masy formierskiej:

w pierwszym kontakcie obu faz zachodzi oddziaływanie na drodze adsorpcji fizycznej, związanej z powstawaniem sił przyciągających, typu elektrostatycznego, czy też van der Waalsa.

Istotną rolę odgrywa adsorpcja chemiczna, podczas której tworzą się trwałe wiązania chemiczne między spoiwem (adsorbat), a osnową kwarcową (adsorbent).



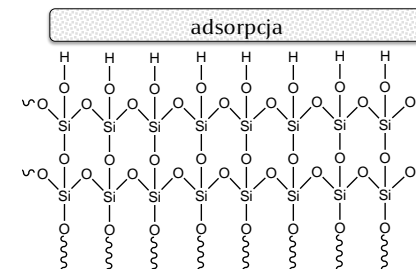
dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Absorpcja fizyczna i chemiczna

Przykładowo:

w oparciu o dane literaturowe można określić zmiany właściwości adsorpcyjnych silikażelu w pewnych przedziałach temperatury:

- 100-200°C → następuje aktywacja żeli krzemionkowych; na powierzchni istnieje optymalne stężenie grup hydroksylowych OH;
- 200-400°C → następuje dehydratacja i zanik większości aktywnych grup hydroksylowych OH;
- powyżej 400°C → następuje dalsza dehydratacja, zmniejszenie powierzchni, utrata zdolności adsorbowania.



Z. Sarbak, Adsorpcja i adsorbenty, Wyd. Nauk. Poznań 2000.

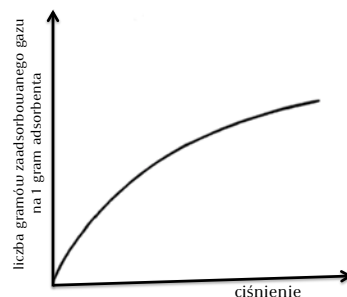
dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Izotermy adsorpcji

Ilość zaadsorbowanego gazu zależy od:

1. natury adsorbentu,
2. rodzaju adsorbentu,
3. wielkości powierzchni adsorbentu,
4. temperatury i ciśnienia gazowego adsorbentu.

Ze wzrostem ciśnienia oraz z obniżeniem temperatury wzrasta ilość gazu zaadsorbowanego, przypadająca na jednostkę masy adsorbentu.



dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Izotermy adsorpcji wg Freundlicha

Zależność pomiędzy masą gazu zaadsorbowanego w stałej temperaturze gazu, a jego ciśnieniem określa empiryczne **równanie izotermy adsorpcji** podane przez Freundlicha:

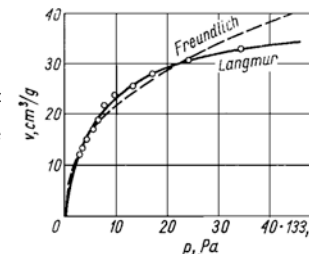
$$y = k p^n$$

gdzie:
 y – liczba gramów gazu zaadsorbowanego przez gram adsorbentu,
 p – ciśnienie odpowiadające równowadze adsorpcyjnej,
 k i n – stałe, zależne od temperatury.

Stosowana bywa również analogiczna postać równania Freundlicha, odnosząca się do adsorpcji z roztworu (np.: kwasu octowego na węglu drzewnym):

$$y = k c^n$$

gdzie:
 c – odpowiadające równowadze stężenie adsorbentu.



A. Staronka, Chemia fizyczna, Wyd. AGH, Kraków 1994

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Izotermy adsorpcji wg Langmuira

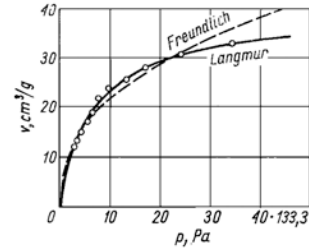
Teoretyczne wyjaśnienie procesu **adsorpcji fizycznej** podał po raz pierwszy w 1916 roku Langmuir (*czyt. langmir*).

Podstawowym założeniem teorii Langmuira jest przyjęcie powstawania w procesie adsorpcji monomolekularnej warstwy adsorbentu na powierzchni adsorbenta. Zakładając istnienie równowagi dynamicznej adsorpcji, obejmującej wyrównywanie się szybkości kondensacji adsorbentu na powierzchni adsorbenta oraz jego wyparowywanie z tej powierzchni, Langmuir wyprowadził następujące równanie, zwane równaniem izotermy Langmuira:

$$y = ap / (1 + bp)$$

gdzie:

a i b – stałe zależne od rodzaju adsorbenta i adsorbentu oraz od temperatury,
 p – ciśnienie odpowiadające równowadze adsorpcyjnej,
 y – liczba gramów gazu zaadsorbowanego przez 1 gram adsorbenta.



A. Staronka, Chemia fizyczna, Wyd. AGH. Kraków 1994

dr hab. Beata Grabowska – Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Izotermy adsorpcji wg Langmuira

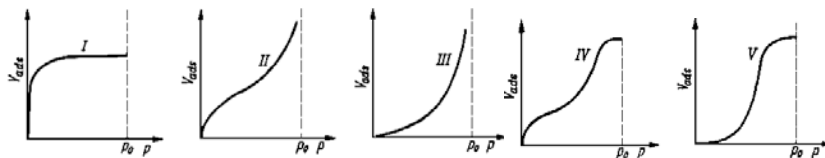
- Przy dostatecznie wysokich ciśnieniach ilość zaadsorbowanego gazu jest praktycznie niezależna od ciśnienia (cała powierzchnia adsorbenta jest pokryta monomolekularną warstwą adsorbentu).
- Równanie Langmuira rzadko stosuje się w całym zakresie ciśnień, co jest prawdopodobnie wynikiem głównie niejednorodności powierzchni adsorbenta.

dr hab. Beata Grabowska – Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Izotermy adsorpcji

Bardziej uniwersalna teoria: 1938 rok Brunauer, Emmett i Teller

Rodzaje izoterm adsorpcji wg Brunauera



A. Staronka, Chemia fizyczna, Wyd. AGH. Kraków 1994

Krzywa I – adsorpcja jednocząsteczkowa na powierzchni ciała stałego,
 Krzywe II-V – odpowiadają adsorpcji wielowarstwowej wielocząsteczkowej

dr hab. Beata Grabowska – Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Adsorpcja na powierzchni cieczy

- Obniżenie powierzchniowej entalpii swobodnej cieczy może nastąpić nie tylko przez zmniejszenie stosunku swobodnej powierzchni cieczy do jej objętości, ale również – w przypadku roztworów – przez odpowiednią zmianę składu warstwy powierzchniowej cieczy.
- W związku z dążeniem układu (przy T, p = const.) do minimum entalpii swobodnej, której część składową stanowi powierzchniowa entalpia swobodna, występować będzie tendencja do gromadzenia się na powierzchni cieczy cząsteczek substancji rozpuszczonych, obniżających napięcie powierzchniowe roztworu (tzw. substancji powierzchniowo – aktywnych). W roztworach wodnych substancjami takimi są np. alkohol, mydło.

dr hab. Beata Grabowska – Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Adsorpcja na powierzchni cieczy

Adsorpcję na powierzchni cieczy określa ilościowo **równanie Gibbsa**:

$$\Gamma = (-c / RT) (d\sigma / dc)$$

gdzie:

Γ – różnica pomiędzy stężeniem danej substancji w warstwie powierzchniowej a jej stężeniem wewnątrz cieczy, liczona na 1 m² powierzchni [mol m⁻²],
c – stężenie tej samej substancji w całej masie roztworu [mol m⁻³],
R – stała gazowa [J mol⁻¹ K⁻¹],
T – temperatura [K],
d σ – zmiana napięcia powierzchniowego roztworu, odpowiadająca zmianie stężenia całkowitego (tj. w całej masie roztworu) o wartość dc [σ w N m⁻¹ = J m⁻²].

dr hab. Beata Grabowska – Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Adsorpcja na powierzchni cieczy

$$\Gamma = (-c / RT) (d\sigma / dc)$$

Dyskutując **równanie Gibbsa** można stwierdzić, że:

- jeśli $d\sigma / dc < 0$, to $\Gamma > 0$, czyli dana substancja gromadzi się na powierzchni cieczy. Substancja ta ma charakter powierzchniowo aktywny i powoduje obniżenie napięcia powierzchniowego. Takimi substancjami powierzchniowo aktywnymi są np. mydła, kwasy tłuszczowe o długich łańcuchach.
- jeśli $d\sigma / dc > 0$, to $\Gamma < 0$, następuje wówczas zubożenie warstwy powierzchniowej cieczy w rozpuszczoną substancję (substancja jest wypychana z powierzchni). Takimi substancjami są np. mocne elektrolity.

dr hab. Beata Grabowska – Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Procesy elektrodowe

1. Procesy zachodzące w ogniwach
2. Procesy zachodzące w elektrolizerze

dr hab. Beata Grabowska – Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Procesy zachodzące w ogniwach

Ogniwo

Uwaga!

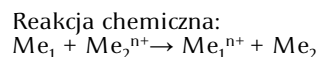
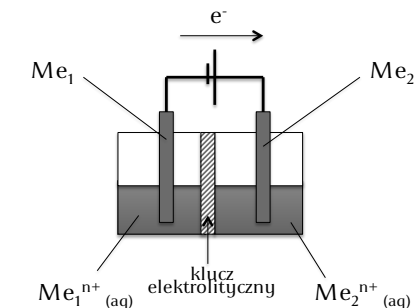
Przebieg reakcji elektrodowych wywołany jest różnicą potencjałów

Ogniwo - energia czerpana z zachodzących w nim reakcji chemicznych



dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Budowa ogniwa



UWAGA! $Me_2 + Me_1^{n+} \nrightarrow$

Elektrody:
 $Me_1 | Me_1^{n+}$ i $Me_2 | Me_2^{n+}$

gdy

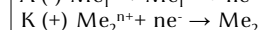
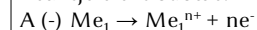
$$E^0_{Me_1 | Me_1^{n+}} < E^0_{Me_2 | Me_2^{n+}}$$

to

↑
 ANODA (-)
 r. utleniania

↑
 KATODA (+)
 r. redukcji

Reakcje elektrodowe:



Schemat ogniwa:



dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Potencjały standardowe

Potencjały standardowe ϵ_0 metali

Elektroda	ϵ_0 [V]	Elektroda	ϵ_0 [V]
Li / Li ⁺	-3,04	Co / Co ²⁺	-0,26
K / K ⁺	-2,92	Ni / Ni ²⁺	-0,25
Ba / Ba ²⁺	-2,91	Sn / Sn ²⁺	-0,14
Ca / Ca ²⁺	-2,76	Pb / Pb ²⁺	-0,13
Na / Na ⁺	-2,71	Fe / Fe ²⁺	-0,04
Mg / Mg ²⁺	-2,36	H ₂ / 2H ⁺	0,00
Al / Al ³⁺	-1,7	Cu / Cu ²⁺	+0,34
Mn / Mn ²⁺	-1,18	Ag / Ag ⁺	+0,80
Zn / Zn ²⁺	-0,76	Hg / Hg ²⁺	+0,85
Cr / Cr ³⁺	-0,74	Pt / Pt ²⁺	+1,19
Fe / Fe ²⁺	-0,44	Au / Au ³⁺	+1,50

Potencjały standardowe ϵ_0 niemetalii

Elektroda	ϵ_0 [V]
Te / Te ²⁺	-1,14
Se / Se ²⁻	-0,67
S / S ²⁻	-0,51
I ₂ / 2I ⁻	+0,58
Br ₂ / 2Br ⁻	+1,08
Cl ₂ / 2Cl ⁻	+1,36
F ₂ / 2F ⁻	+2,85

K. Pigoń, Z. Ruziewicz: Chemia Fizyczna, PWN, Warszawa 2014.

Elektrody:

$Me_1 | Me_1^{n+}$ i $Me_2 | Me_2^{n+}$

gdy

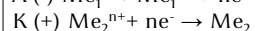
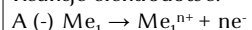
$$E^0_{Me_1 | Me_1^{n+}} < E^0_{Me_2 | Me_2^{n+}}$$

to

ANODA (-)
 r. utleniania

KATODA (+)
 r. redukcji

Reakcje elektrodowe:



Schemat ogniwa:

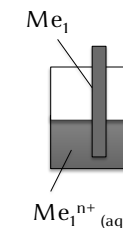
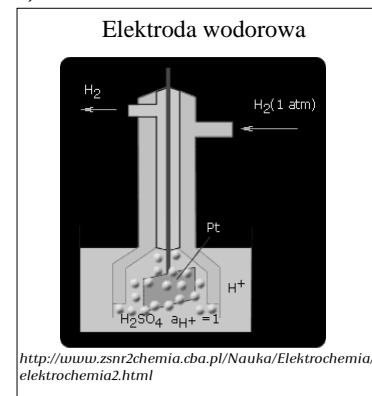


dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Rodzaje elektrod (półogniwo)

Półogniwo to układ utworzony przez elektrodę i roztwór elektrolitu:

- pierwszego rodzaju,
- drugiego rodzaju,
- redoks,
- gazowe.



dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Rodzaje półogniw (elektrod)

Półogniwo pierwszego rodzaju

W tym półogniwie mamy do czynienia z powstawaniem i reakcją kationu. Jest to elektroda metaliczna zanurzona w roztworze jonów tego metalu, np: Zn w $ZnSO_4(aq)$.

Przykład: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

Półogniwo drugiego rodzaju

Elektroda zbudowana jest z metalu, pokrytego warstwą trudno rozpuszczalnej soli tego metalu i zanurzona w roztworze anionów tej soli.

Przykład: półogniwo kalomelowe.

Półogniwo redox

Jest zbudowane z metalu szlachetnego na tyle, aby sam nie reagował. W roztworze elektrolitu znajdują się dwa rodzaje jonów dającego pierwiastka na różnych stopniach utlenienia.

Przykład: $Pt | Sn^{2+}, Sn^{4+}$ $Pt | Fe^{2+}, Fe^{3+}$

Półogniwo gazowe

Jest zbudowane z metalu na tyle szlachetnego, żeby sam nie reagował; płytka metalu zanurzona w roztworze nasyconym odpowiednim gazem i zawierającym odpowiednie jony – dla H_2 będą to jony H^+ a dla Cl_2 jony Cl^- .

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Ogniwa Daniella



1836 rok

Reakcje elektrodowe:

A (-) $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ (reakcja utleniania)

K (+) $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ (reakcja redukcji)

Schemat ogniwa:

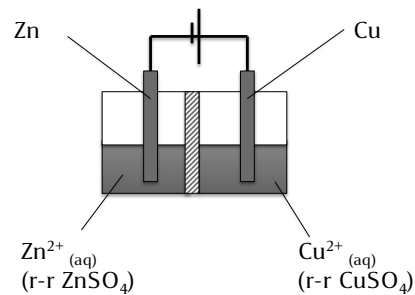
(-) Zn | Zn^{2+} || Cu^{2+} | Cu (+)

Reakcja chemiczna:

$Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$

$Zn + Cu^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow Zn^{2+} + SO_4^{2-} + Cu$

$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$



dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Rodzaje ogniw

- Ogniwa galwaniczne
- Ogniwo Volty'ego
- Ogniwo Leclanchego
- Ogniwo stężeniowe
- Ogniwo paliwowe
- Ogniwo redox
- Akumulatory

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

SEM ogniwa

Siła elektromotoryczna:

$$SEM = E_{\text{Katody}} - E_{\text{Anody}}$$

Równanie Nernsta

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln[M^{n+}]$$

gdzie:

E° to potencjał standardowy półogniwa, R to stała gazowa, T - temperatura w kelwinach, F - stała Faradaya, n - liczba elektronów wymieniana w procesie półokwowy.

Jeżeli proces zachodzi w temperaturze standardowej oraz przeliczy się logarytm naturalny na dziesiętny i uwzględni wszystkie stałe, to wzór ten można zapisać w postaci uproszczonej:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log[M^{n+}]$$

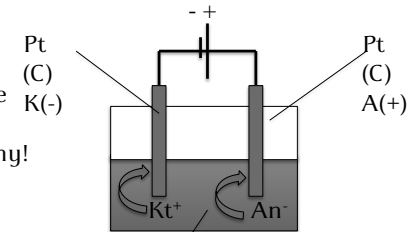
dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Procesy zachodzące w elektrolizerze

Reakcje elektrodowe:
 Katoda (-) reakcja redukcji
 Anoda (+) reakcja utleniania

Przyłożone zewnętrzne źródło prądu elektrycznego, wywołuje bieg reakcji elektrodowych, a więc jest to proces wymuszony! czyli $\Delta G > 0$

Budowa elektrolizera



r-r elektrolitu
 lub
 stopione: tlenki, wodorotlenki, sole

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Procesy zachodzące w elektrolizerze

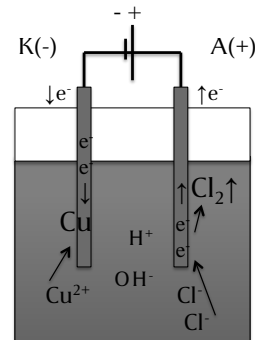
Przykłady procesu elektrolizy

Przykład 1
 Roztwór wodny CuCl_2

Dysocjacja elektrolityczna:
 $\text{CuCl}_2 = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$

Proces redukcji :
 K(-) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

Proces utleniania:
 A(+) $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{e}^-$



dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Przykłady procesu elektrolizy

Przykład 2
 Roztwór wodny Na_2SO_4

Dysocjacja elektrolityczna:
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

K(-) $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\uparrow$
 A(+) $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$

Przykład 3
 Roztwór wodny HCl

Dysocjacja elektrolityczna:
 $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

K(-) $\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
 A(+) $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{e}^-$

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Przykłady procesu elektrolizy

Z roztworu wodnego wydzielają się	na katodzie	na anodzie
kwasy solny HCl	H ₂	Cl ₂
kwasy siarkowy (VI) H ₂ SO ₄	H ₂	O ₂
kwasy azotowy (V) HNO ₃	H ₂	O ₂
kodorotlenek sodu NaOH	H ₂	O ₂
chlorek ołowiu (II) PbCl ₂	Pb	Cl ₂
siarczan (VI) niklu (II) NiSO ₄	Ni+H ₂	O ₂
chlorek sodu NaCl	H ₂	Cl ₂
siarczan (VI) sodu Na ₂ SO ₄	H ₂	O ₂

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Prawa Faradaya

Ilościowe podejście do procesu elektrolizy.

Fizyk, chemik angielski, eksperymentator, Profesor Instytutu Królewskiego i Uniwersytetu w Oxfordzie, Członek Royal Society.



www.biografiasyoidas.com/biografia/f/faraday.htm

Michael Faraday
(1791-1867)

1. Odkrył również zjawisko samoindukcji,
2. Zbudował pierwszy model silnika elektrycznego
3. W 1825 roku odkrył benzen, wydzielił naftalen, heksachloroetan, koloidalne złoto.
4. Był też twórcą prostej metody skraplania gazów.
5. Przeprowadził pionierskie prace nad stałami stopowymi i szkłem optycznym.
6. Stwierdził katalityczne działanie światła w reakcjach chlorowców na węglowodory.
7. Odkrycia Faradaya z zakresu elektrodynamiki, w tym prawa Faradaya.

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Prawa Faradaya – I prawo

masa substancji wydzielonej na katodzie lub anodzie jest wprost proporcjonalna do natężenia prądu i czasu jego przepływu

$$m = kq = kit$$

gdzie:

m – masa substancji wydzielonej na elektrodach [g]

q – ilość elektryczności [C]

i – natężenie prądu [A]

t – czas przepływu prądu [s]

k – stała (współczynnik, równoważnik elektrochemiczny), czyli masa substancji wydzielonej przez jeden kulomb elektryczności [g/C]

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Prawa Faradaya – II Prawo

$$k = M/nF$$

gdzie:

M – masa molowa jonu ulegającego elektrolizie [g]

n – ładunek jonu (liczba moli elektronów „z”)

F – stała Faradaya 96 500 kulombów [C]

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Literatura

- [1] K. Pigoń, Z. Ruziewicz: Chemia Fizyczna, PWN, Warszawa 2014.
- [2] A. Staronka. Chemia fizyczna. Wyd. AGH 1994 (i dalsze wydania).
- [3] S. K. Bose, S. Roy: Principles of Metallurgical Thermodynamics, Universities Press 2014.
- [4] Z. Sarbak, Adsorpcja i adsorbenty, Wyd. Nauk. Poznań 2000.
- [5] A. Staronka, M. Holtzer, Podstawy Fizykochemii procesów metalurgicznych i odlewniczych, Wyd. AGH, 1988.

Koniec