

ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΤΑΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

Έννοιες που πρέπει να γνωρίζετε:

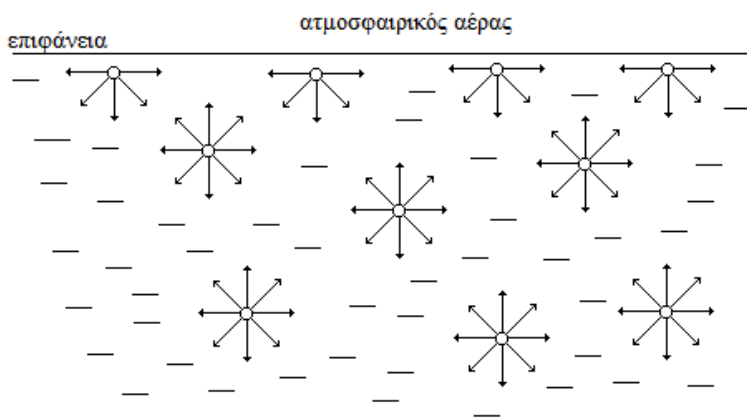
Εξίσωση Gibbs-Duhem, χημικό δυναμικό συστατικού διαλύματος

Θέμα ασκήσεως:

Μελέτη της εξάρτησης της επιφανειακής τάσης διαλυμάτων από την συγκέντρωση, υπολογισμός επιφανειακής περίσσειας της ουσίας, υπολογισμός επιφάνειας ανά mole και υπολογισμός διατομής του μορίου της ουσίας.

Θεωρία

Η επιφάνεια ενός υγρού παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά απ' ότι το εσωτερικό του υγρού. Η συμπεριφορά αυτή είναι αποτέλεσμα της μη εξισορροπήσεως των ελκτικών δυνάμεων van der Waals που εξασκούνται μεταξύ των μορίων του υγρού (σχήμα 1). Στο εσωτερικό της υγρής φάσης κάθε μόριο υφίσταται την επίδραση ελκτικών δυνάμεων από τα περιβάλλοντα μόρια οι οποίες εξισορροπούνται. Τα μόρια της επιφάνειας, αντιθέτως, υφίστανται την μονόπλευρη επίδραση ελκτικών δυνάμεων από τα μόρια του εσωτερικού του υγρού με αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας συνισταμένης δυνάμεως που δρα σε κάθε μόριο της επιφάνειας και τείνει να ελαχιστοποιήσει την επιφάνεια (στις δυνάμεις αυτές οφείλεται ο σχηματισμός σφαιρικών σταγόνων).



Σχήμα 1. Απεικόνιση των δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων στην επιφάνεια και στο εσωτερικό υγρού.

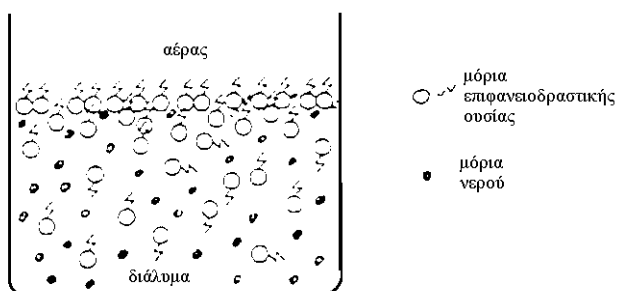
Μέτρον των **ελκτικών** δυνάμεων που ασκούνται επί των μορίων της επιφάνειας είναι η **επιφανειακή τάση γ** , η οποία ορίζεται ως η δύναμη δP που ασκείται καθέτως επί απειροστού τμήματος δl της επιφάνειας δηλ. :

$$\gamma = \frac{\delta F}{\delta l} \quad (1)$$

και έχει μονάδες dyn/cm ή N/m.

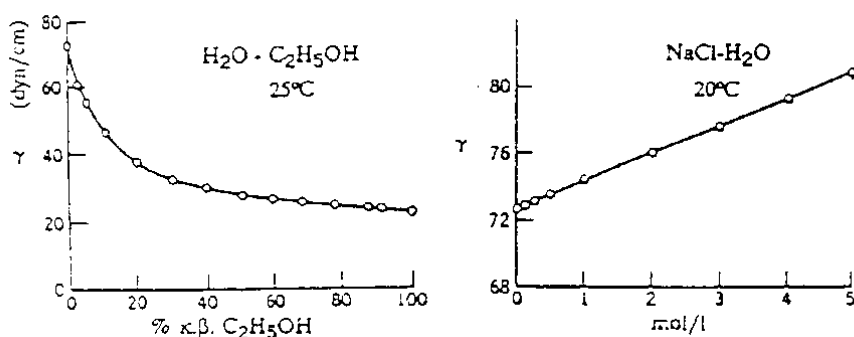
Κατά την προσθήκη διαφόρων ουσιών στο νερό, η επιφανειακή τάση μεταβάλλεται, συνήθως ελαττώνεται (αναφερόμενοι κυρίως στο νερό), λόγω εξασθένησης των δυνάμεων μεταξύ των μορίων. Σημαντική είναι η ελάττωση που προκαλούν οι επιφανειοδραστικές ουσίες ή άλλα οργανικά μόρια. **Οι επιφανειοδραστικές ουσίες** είναι ουσίες που το μόριο τους αποτελείται από ένα υδρόφιλο και ένα υδρόφοβο τμήμα και για τον λόγο αυτό ονομάζονται επίσης **αμφίφιλες**. Το **υδρόφιλο τμήμα** είναι συχνά μία πολική ομάδα (-COOH, -SO₃Na κ.λ.π.) ή πολυαιθυλενοξειδικές ομάδες ή άλλης χημικής φύσεως, το δε **υδρόφοβο** είναι μεγάλη υδρογονανθρακική συνήθως αλυσίδα. Το υδρόφιλο τμήμα παρουσιάζει υψηλή συγγένεια προς πολικές ομάδες και μόρια όπως το νερό αντιθέτως με το υδρόφοβο. Τα μόρια αυτά προστιθέμενα στο νερό κατευθύνονται προς την επιφάνεια και προσανατολίζονται με το υδρόφιλο τμήμα στο νερό, ενώ η υδρόφοβη

υδρογονανθρακική αλυσίδα διαφεύγει προς την αέρια φάση με αποτέλεσμα την δημιουργία αυξημένης συγκέντρωσης στην επιφάνεια που ονομάζεται **επιφανειακή ενεργότητα** (Σχήμα 2).



Σχήμα 2. Προσανατολισμός αμφίφιλων μορίων στην επιφάνεια και στην μάζα διαλύματος.

Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης διαφόρων ουσιών στην επιφανειακή τάση των διαλυμάτων. Κατά την προσθήκη προπανόλης στο νερό οι μεν ομάδες $-OH$ έχουν την τάση να εφυδατωθούν σε αντίθεση με τις υδρογονανθρακικές αλυσίδες $CH_3CH_2CH_2-$ που «εκτοπίζονται» από τα μόρια του νερού. Έτσι τα μόρια της $CH_3CH_2CH_2OH$ συγκεντρώνονται στην επιφάνεια και προσανατολίζονται με την $-OH$ στο νερό και την υδρογονανθρακική αλυσίδα προς την αέρια φάση. Με την αύξηση της συγκέντρωσης η επιφάνεια καλύπτεται πλήρως από επιφανειοδραστικά μόρια σχηματίζοντας μία μονομοριακή στιβάδα. Όσον μεγαλύτερη είναι η υδρογονανθρακική αλυσίδα τόσο μεγαλύτερη είναι η επιφανειακή ενεργότητα της ουσίας και επομένως η μείωση της επιφανειακής τάσεως. Σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρείται αύξηση της επιφανειακής τάσεως του ύδατος όπως με την προσθήκη ηλεκτρολυτών ή σακχάρου στο νερό. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στην τάση των μορίων των ενώσεων αυτών να απομακρύνονται από την επιφάνεια δεδομένου ότι οι ελκτικές δυνάμεις διαλύτου - διαλυμένης ουσίας είναι ισχυρότερες από ότι οι δυνάμεις μεταξύ των μορίων του διαλύτη. Η μεταβολή της επιφανειακής τάσεως του ύδατος συναρτήσει της συγκεντρώσεως της C_2H_5OH και του $NaCl$ παρουσιάζονται στο σχήμα 3.



Σχήμα 3. Μεταβολή της επιφανειακής τάσεως συναρτήσει της συγκεντρώσεως διαφόρων ουσιών.

Η επιφάνεια (ή μεσεπιφάνεια εφόσον το υγρό είναι σε επαφή με άλλο υγρό στο οποίο δεν διαλύεται) έχει πάχος περίπου 10 nm εντός της οποίας η τιμή της επιφανειακής τάσης μεταβάλλεται μεταξύ των τιμών των δύο φάσεων. Όμως για την μελέτη των φαινομένων της μεσεπιφάνειας θεωρείται ότι είναι μία γεωμετρική επιφάνεια. Η περίσσεια n_i^σ των γραμμομορίων ενός συστατικού i στην μεσεπιφάνεια δίνεται από την σχέση:

$$n_i^\sigma = n_i - n_i^a - n_i^b \quad (2)$$

όπου n_i ο συνολικός αριθμός των γραμμομορίων στο σύστημα και n_i^a , n_i^b αριθμός των γραμμομορίων του συστατικού i στις φάσεις a και b αντίστοιχα. Η **επιφανειακή** περίσσεια Γ_i του συστατικού i

ορίζεται ως η ανά μονάδα επιφάνειας απόκλιση του αριθμού των γραμμομορίων δηλ.,

$$\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A} \quad (3)$$

όπου A το εμβαδόν της μεσεπιφάνειας.

Από την δεσμευτική σχέση μεταξύ των εντατικών μεταβλητών του συστήματος (εξίσωση Gibbs-Duhem) και για σταθερή θερμοκρασία έχουμε:

$$A d\gamma = - \sum_i^k n_i^\sigma d\mu_i$$

$$d\gamma = - \sum_i^k \Gamma_i d\mu_i \quad (4)$$

Η εξίσωση αυτή είναι γνωστή ως **εξίσωση προσροφήσεως Gibbs** για τις μεσεπιφάνειες. Στην περίπτωση συστήματος δύο συστατικών, διαλύτη (1) - διαλυμένης ουσίας (2), η επιφανειακή περίσσεια του διαλύτη είναι μηδέν ($\Gamma_1 = 0$), οπότε:

$$d\gamma = -\Gamma_2 d\mu_2 \quad (5)$$

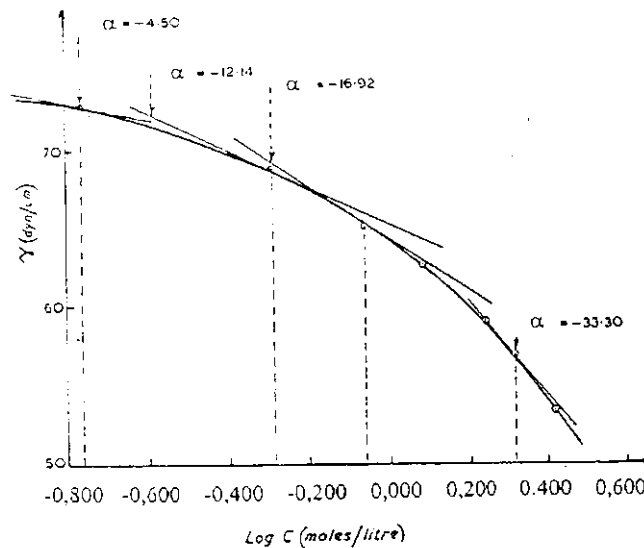
Εισάγοντας την μεταβολή του χημικού δυναμικού συναρτήσει της συγκέντρωσης:

$$d\mu_2 = RT d \ln \alpha_2 \quad (6)$$

στην εξίσωση (5) και θεωρώντας ότι σε αραιά διαλύματα $\alpha_2 = c_2$ έχουμε:

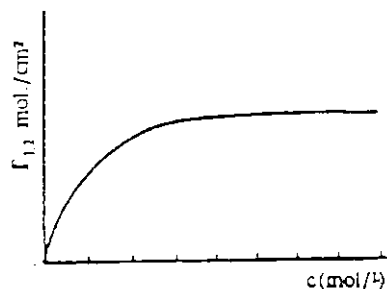
$$\Gamma_2 = - \frac{d\gamma}{RT d \ln c_2} \quad (7)$$

Η εξίσωση (7) είναι μία άλλη μορφή της **ισόθερμης προσροφήσεως Gibbs**. Το αρνητικό πρόσημο υποδηλώνει ότι η συγκέντρωση της ουσίας στην επιφάνεια (θετική προσρόφιση) συνοδεύεται από ελάττωση της επιφανειακής τάσης. Από την κλίση της συνάρτησης $\gamma = f(\ln c)$, προσδιορίζεται η επιφανειακή περίσσεια Γ_2 σε διάφορες συγκεντρώσεις, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.



Σχήμα 4. Μεταβολή της γ συναρτήσει του $\log c$ (επί του διαγράμματος σημειώνονται οι κλίσεις α σε διάφορες συγκεντρώσεις)

Στην πλήρη μονομοριακή κάλυψη, που επιτυγχάνεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις, η κλίση παραμένει σταθερή και συνεπώς η Γ_2 είναι επίσης σταθερή. Η γραφική παράσταση της $\Gamma_2 = f(c)$ παρουσιάζεται στο σχήμα 5.



Σχήμα 5. Μεταβολή της επιφανειακής περίσσειας $\Gamma_{1,2}$ συναρτήσει της συγκέντρωσης επιφανειοδραστικής ουσίας.

Δεδομένου ότι η Γ_2 αποτελεί τον αριθμό των moles ανά μονάδα επιφάνειας (mol/m^2 ή mol/cm^2), το αντίστροφο της Γ_2 ($1/\Gamma_2$) αποτελεί την επιφάνεια (A) που αντιστοιχεί σε 1 mol ουσίας προσροφημένης στην επιφάνεια και εκφράζεται συνεπώς σε m^2/mol ή cm^2/mol . Στην μονομοριακή κάλυψη συμβολίζεται με A_m και είναι:

$$A_m = \frac{1}{\Gamma_2} \quad (8)$$

όπου Γ_2 η σταθερά τιμή της επιφανειακής περίσσειας.

Η A_m εξαρτάται από τον προσανατολισμό των μορίων στην επιφάνεια. Τα οργανικά μόρια με μακριά υδρογονανθρακική αλυσίδα προσανατολίζονται κάθετα στην επιφάνεια και στην πλήρη κάλυψη, ο λόγος A_m/N , όπου N ο αριθμός Avogadro, αποτελεί την επιφάνεια που καταλαμβάνεται από 1 μόριο και η οποία προσεγγίζει την διατομή σ του μορίου της επιφανειοδραστικής ουσίας, δηλ.,

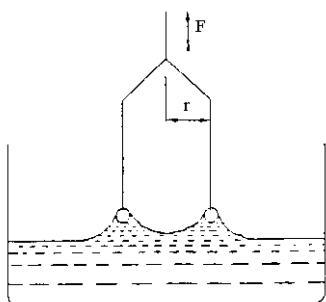
$$\sigma = A_m/N \quad (9)$$

Στην ομόλογη σειρά των παραφινών έχει ευρεθεί $\sigma = 20.5 \text{ \AA}^2$. Εύρεση μεγαλύτερης τιμής οφείλεται σε μόρια νερού που παραμένουν στην επιφάνεια και δεν «εκδιώκονται» από τα μόρια του επιφανειοδραστικού.

Μέτρηση επιφανειακής τάσης

Η συνηθέστερη μέθοδος μέτρησης της επιφανειακής τάσεως είναι η μέθοδος του **δακτυλίου**. Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή προσδιορίζεται η δύναμη για την απόσπαση κυκλικού δακτυλίου από σύρμα Pt από την επιφάνεια υγρού (σχήμα 6). Ο δακτύλιος κρεμάται στο άκρον της φάλαγγας ζυγού στρέψεως (du Noüy) και βυθίζεται σε μικρή απόσταση από την επιφάνεια. Μετρείται η δύναμη που απαιτείται για την απόσπαση του δακτυλίου από την επιφάνεια και η οποία ισούται προς την έλξη που ασκεί η επιφάνεια στον δακτύλιο. Η τελευταία είναι ίση προς την συνισταμένη δύναμη που ασκείται από τα μόρια του εσωτερικού του διαλύματος στα μόρια της επιφάνειας.

Τα σφάλματα που υπεισέρχονται στην μέτρηση αυτή οφείλονται στην παραμόρφωση του δακτυλίου δηλ. όλα τα σημεία του δακτυλίου πρέπει να βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο αλλά και ο δακτύλιος να είναι οριζόντιος, παράλληλος προς το επίπεδο του υγρού. Για την διόρθωση των τιμών της επιφανειακής τάσεως μετρείται η επιφανειακή τάση νερού ή άλλου υγρού αναφοράς και συγκρίνεται μ' αυτήν της βιβλιογραφίας προς εύρεση διορθωτικού συντελεστή.



Σχήμα 6. Απεικόνιση τμήματος της διατάξεως του ζυγού στρέψεως (μέθοδος δακτυλίου)

Πείραμα

Παρασκευάζονται 12 υδατικά διαλύματα μιας από τις ακόλουθες αλκοόλες (n-C₃H₇OH, i-C₃H₇OH, n-C₄H₉OH, i-C₄H₉OH) σε ογκομετρικές φιάλες των 100 mL. Τα διαλύματα παρασκευάζονται ως εξής:

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12, 15, και 20 mL από n-C₃H₇OH ή i-C₃H₇OH ή

1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6 και 7 mL από n-C₄H₉OH ή i-C₄H₉OH

τοποθετούνται σε ισάριθμες ογκομετρικές φιάλες που συμπληρώνονται με νερό έως τα 100 mL.

Ο δακτύλιος του ζυγού στρέψεως πλένεται καλά με χρωμοθειικό οξύ και άφθονο νερό. Ομοίως καθαρίζεται και το κρυσταλλωτήριο στο οποίο τοποθετούνται κατά σειρά το απεσταγμένο νερό και τα προς μέτρηση δείγματα. Η ακρίβεια των μετρήσεων εξαρτάται σημαντικά από την καθαρότητα του δακτυλίου.

Μετρείται η επιφανειακή τάση με τον ζυγό στρέψεως du Noüy, του απεσταγμένου νερού και ακολούθως όλων των διαλυμάτων από το αραιότερο προς το πυκνότερο.

Προσοχή: Μετά την τοποθέτηση του διαλύματος στο κρυσταλλωτήριο και την βύθιση του δακτυλίου ~3 mm από την επιφάνεια, το διάλυμα αφήνεται σε απόλυτη ηρεμία τουλάχιστον 5 min πριν την μέτρηση.

Υπολογισμοί - Αποτελέσματα

Προσδιορίζεται ο διορθωτικός συντελεστής f των τιμών της επιφανειακής τάσεως που μετρήθηκαν λόγω πιθανής παραμορφώσεως του δακτυλίου από την σχέση:

$$f = \frac{\gamma_{\beta\beta\lambda}}{\gamma_{\pi\epsilon\iota\rho}}$$

όπου $\gamma_{\beta\beta\lambda}$ η τιμή της επιφανειακής τάσεως του νερού από την βιβλιογραφία στην θερμοκρασία του πειράματος και $\gamma_{\pi\epsilon\iota\rho}$ η μετρηθείσα πειραματική τιμή του νερού στην ίδια θερμοκρασία. Βάσει της τιμής αυτής διορθώνεται η τιμή της επιφανειακής τάσεως όλων των διαλυμάτων.

Υπολογίζονται οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων που παρασκευάστηκαν.

Οι διορθωμένες τιμές της επιφανειακής τάσεως ($\gamma = \gamma_{\pi\epsilon\iota\rho} f$) και οι συγκεντρώσεις αναγράφονται σε πίνακα με τις εξής στήλες: c (mol/L), $\gamma_{\pi\epsilon\iota\rho}$ (dyn/cm), γ (dyn/cm), $\ln c$, $d\gamma/d\ln c$, Γ_2 (mol/cm²).

Σχεδιάζονται τα διαγράμματα $\gamma = f(c)$ και $\gamma = f(\ln c)$. Από τις εφαπτόμενες της καμπύλης $\gamma = f(\ln c)$ στα σημεία των συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν υπολογίζεται η επιφανειακή περίσσεια της ουσίας από την σχέση (7).

Σχεδιάζεται η γραφική παράσταση $\Gamma_2 = f(c)$.

Υπολογίζεται η επιφάνεια ανά mol της διαλυμένης ουσίας που αντιστοιχεί στην πλήρη κάλυψη της επιφάνειας του διαλύματος από την σχέση (8).

Υπολογίζεται η διατομή σ του μορίου της διαλυμένης ουσίας από την σχέση (9).

Επιφανειακή τάση H₂O σε διάφορες θερμοκρασίες

θ (°C)	γ (mN/m)	θ (°C)	γ (mN/m)	θ (°C)	γ (mN/m)
0	75.61	27	71.64	38	69.90
5	74.91	28	71.49	39	69.74
10	74.19	29	71.33	40	69.58
15	73.46	30	71.17	45	68.76
20	72.71	31	71.02	50	67.93
21	72.56	32	70.86	60	66.23
22	72.41	33	70.70	70	64.47
23	72.26	34	70.54	80	62.67
24	72.10	35	70.38	90	60.81
25	71.95	36	70.22	100	58.91
26	71.80	37	70.06		

Πηγή: G. R. Somayajulu, *Int. J. Thermophys.* **9**, 559 (1988)

Παρατηρήσεις

1. Προσοχή στις μονάδες:

$$\gamma: \rightarrow \frac{\text{δυναμη}}{\text{μηκος}} = \frac{\text{mN}}{\text{m}} = \frac{10^{-3} \text{ N}}{\text{m}}$$

$$\Gamma: \Gamma = \frac{-1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln C} \rightarrow \frac{1}{\frac{\text{J}}{\text{mol} \times \text{K}}} \times \frac{10^{-3} \text{ N}}{\text{m}} = 10^{-3} \frac{\text{N} \times \text{mol}}{(\text{N} \times \text{m}) \times \text{m}} = 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2}$$

Παράδειγμα: για $\Gamma_{\max} = 0.005 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2}$

$$A_m = \frac{1}{\Gamma_{\max}} = \frac{1}{5 \times 10^{-6}} \frac{\text{m}^2}{\text{mol}}$$

$$\sigma = \frac{A_m}{N_A} = \frac{1}{5 \times 10^{-6}} \frac{\text{m}^2}{\text{mol}} \times \frac{1}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \approx 33.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2 = 33.2 \text{ \AA}^2$$

Το σ είναι η διατομή του μορίου της ουσίας.

Οι μονάδες και η τιμή του σ πρέπει να είναι της τάξεως του \AA .

2. Από τη γραφική παράσταση $\Gamma_2 = f(c)$, βλέπετε που συγκλίνει σε «άπειρη συγκέντρωση» και αυτή είναι η τιμή Γ_{\max} που χρησιμοποιείτε για το A_{\max} και το σ .

3. Εργαστηριακές Σημειώσεις: <http://jupiter.chem.uoa.gr/pchem/courses/labs/notes/125-150.pdf>.