

ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

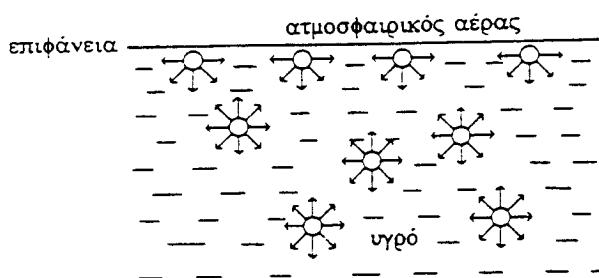
Μία πεπερασμένη ποσότητα φάσεως εμφανίζει στα όριά της διαφορετικές ιδιότητες απ' ότι στο εσωτερικό της. Η οριακή αυτή περιοχή αποτελεί την επιφάνεια της φάσεως της οποίας οι ιδιότητες εξαρτώνται από την φύση των άλλων φάσεων με τις οποίες "συνορεύει". Συνήθως ο όρος επιφάνεια μιας φάσεως αναφέρεται στην περίπτωση όπου η άλλη φάση με την οποία έρχεται σε επαφή είναι ο ατμοσφαιρικός αέρας. Στην περίπτωση επαφής αερίου-υγρού, αερίου-στερεού, υγρού-υγρού (μη μιγνυομένων), υγρού-στερεού (μη διαλυομένου), στερεού-στερεού, η επιφάνεια επαφής των δύο φάσεων ονομάζεται μεσεπιφάνεια.

Στο κεφάλαιο αυτό θα εξετασθούν τα φαινόμενα στην επιφάνεια και μεσεπιφάνεια υγράς-αερίας και υγράς-υγράς φάσεως (για τα συστήματα στερεάς-αερίας και στερεάς-υγράς φάσεως βλ. "Φαινόμενα Προσροφήσεως").

Επιφανειακή τάση υγρών

Τα φαινόμενα που εμφανίζονται στην επιφάνεια των φάσεων είναι αποτέλεσμα της μη εξισορροπήσεως των ελκτικών δυνάμεων Van der Waals που εξασκούνται μεταξύ των μορίων (σχήμα 1). Στο εσωτερικό της υγράς φάσεως κάθε μόριο υφίσταται την επιδραση ο ελκτικών δυνάμεων από τα περιβάλλοντα μόρια οι οποίες εξισορροπούνται. Τα μόρια της επιφάνειας υφίστανται αντιθέτως την μονόπλευρη επιδραση ελκτικών δυνάμεων από τα μόρια του εσωτερικού του υγρού από τις οποίες προκύπτει μια συνισταμένη δύναμη που δρα σε κάθε μόριο της επιφάνειας. Συνεπώς η επιφάνεια του υγρού εμφανίζει μια τάση περιορισμού της εκτάσεως της, η οποία είναι εμφανής σε κάθε προσπάθεια επεκτάσεως της (όπως συμβαίνει κατά την θραύση

λεπτού υμένα υγρού που σχηματίζεται στο επίπεδο ενός δακτυλίου) και στην τάση μικρών ποσοτήτων υγρού να ελαχιστοποιήσουν την επιφάνειά τους (δημιουργία σφαιρικών σταγόνων).



Σχήμα 1. Σχηματική παράσταση των δυνάμεων που εξασκούνται επί των μορίων της επιφάνειας και στο εσωτερικό υγράς φάσεως σε επαφή με ατμοσφαιρικό αέρα

Ο αρχικός όρος που διατυπώθηκε για να εκφράσει το μέτρο των ελκτικών δυνάμεων που ασκούνται επί των μορίων της επιφάνειας είναι η επιφανειακή τάση γ , η οποία ορίζεται ως η δύναμη δF που ασκείται καθέτως επί απειροστού τμήματος δl της επιφάνειας δηλ.

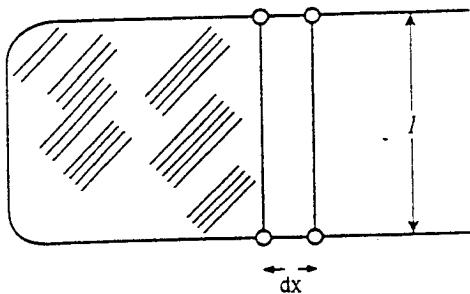
$$\gamma = \frac{\delta F}{\delta l} \quad (1)$$

και έχει μονάδες dyn/cm ή N/m .

Έστω ότι λεπτό συρμάτινο πλαίσιο του οποίου η μια πλευρά είναι κινητή βυθίζεται σε υγρό (σχήμα 2). Κατά την απομάκρυνση του από το υγρό παρατηρείται μετακίνηση του κινητού στελέχους, ώστε η σχηματισθείσα μεμβράνη (υμένιο) υγρού εντός του πλαισίου να καταλαμβάνει την μικρότερη δυνατή επιφάνεια.

Στο κινητό στέλεχος μήκους l εφαρμόζεται δύναμη F , ώστε τούτο να μετακινηθεί κατά Δx δαπανώντας έργο

$$w = Fdx \quad (2)$$



Σχήμα 2. Σχηματισμός λεπτής μεμβράνης υγρού επί πλαισίου.

Εάν ακολούθως το κινητό στέλεχος αφεθεί ελεύθερο θα επανέλθει στην αρχική θέση του, ενώ η μεμβράνη παράγει έργο δίνεται συναρτήσει της μεταβολής της επιφάνειας της μεμβράνης dA κατά την επάνοδο της στο αρχικό της εμβαδόν, δηλ.

$$w = \gamma dA \quad (3)$$

όπου ο όρος γ αποτελεί την επιφανειακή ενέργεια του υγρού ανά μονάδα επιφάνειας, δεδομένου ότι υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία το παραγόμενο έργο ισοδυναμεί με την μεταβολή της επιφανειακής ενέργειας της μεμβράνης. Ο όρος γ στην περίπτωση αυτή έχει μονάδες erg/cm^2 ή J/m^2 .

Από τις εξισώσεις (2) και (3) έχομε,

$$\gamma dA = F dx \quad (4)$$

και είναι εμφανής από αυτές η ισοδυναμία των εκφράσεων επιφανειακή τάση (ανά μονάδα μήκους) και επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια (ανά μονάδα επιφάνειας) για τον συντελεστή γ . Συνεχώς γίνεται ευρύτερη η χρησιμοποίηση του ορισμού της επιφανειακής τάσεως και επιφανειακής ενέργειας ως το έργου που απαιτείται για να αυξηθεί το εμβαδόν μιας επιφάνειας ισόθερμα και αντιστρεπτά κατά μονάδα επιφάνειας.

Η επιφανειακή τάση έλκει τον ορισμό της στην αρχική θεώρηση της επιφάνειας ή μεσεπιφάνειας ως μια λεπτότατη μεμβράνη.

νη. Αύξηση της επιφάνειας θα μπορούσε εσφαλμένα να νοηθεί ως ένα "τέντωμα" των μορίων σ' αυτήν ενώ αντίθετα ο όρος επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια καλύπτει την έννοια ότι έργο απαιτείται μόνον για την αύξηση της επιφάνειας. Στις εξισώσεις (3), (4) η αύξηση της επιφάνειας συμβολίζεται απλά ως dA που θυμως ισούται προς

$$dA = 2(l dx)$$

δεδομένου ότι η "επιφάνεια" έχει δύο πλευρές. Επομένως,

$$2l\gamma dx = F dx$$

και

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

Οι ίδιες θεωρήσεις εφαρμόζονται και στην περίπτωση μεσεπιφάνειας μεταξύ δύο μη μιγνούμενων υγρών. Οι τιμές των μεσε-

Πίνακας 1. Επιφανειακή τάση υγρών στον αέρα στους 20°C.

Ουσία	γ dyn/cm
H_2O	72.88
C_6H_6	28.88
$C_6H_5CH_3$	27.12
CCl_4	26.8
$CHCl_3$	27.04
CH_3COOH	27.59
CH_3CH_2COOH	26.69
CH_3OH	22.45
CH_3CH_2OH	22.39
CH_3CH_2CHOH	23.71
$CH_3CH(OH)CH_3$	28.32
$CH_3(CH_2)_2CHOH$	25.38
Hg	470.0

πιφανειακών τάσεων συνήθως κυμαίνονται μεταξύ των τιμών των επιφανειακών τάσεων των δύο εν επαφή υγρών. Τιμές επιφανειακής και μεσεπιφανειακής τάσεως διαφόρων υγρών αναφέρονται στον πίνακα 1.

Φαινόμενα σε καμπύλες επιφάνειες ή μέσεπιφάνειες

Εκτός των επιπέδων επιφανειών ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη καμπύλων επιφανειών όπως αυτής υγρού σε τριχοειδή σωλήνα, σταγόνων υγρού ή φυσαλίδων. Εδώ θα πρέπει να επισημανθεί ότι σταγόνα είναι σφαιριδιό υγρού σε ισορροπία με τους ατμούς του ενώ φυσαλίδα είναι σφαιριδιό από λεπτότατη μεμβράνη υγρού που περιέχει αέρα ή/και ατμούς του υγρού.

Η επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια σταγόνας ή φυσαλίδας ισούται προς $4\pi r^2 \gamma$ όπου r η ακτίνα. Για την ελάττωση της ακτίνας κατά dr απαιτείται έργο, το οποίο εφόσον η σταγόνα είναι σφαιρική ($A = 4\pi r^2$) έχομε,

$$w = \gamma dA = 8\pi r \gamma dr \quad (6)$$

Το έργο αυτό ισοδυναμεί με την μεταβολή της επιφανειακής ελεύθερης ενέργειας, η οποία συνεπάγεται αύξηση της πίεσεως στο εσωτερικό της σταγόνας κατά ΔP . Η διαφορά ΔP αντιστοιχεί στο παραγόμενο έργο που αντισταθμίζει την μείωση της επιφανειακής ελεύθερης ενέργειας δηλ.,

$$w = \Delta P dV = \Delta P (4\pi r^2) dr \quad (7)$$

Επομένως

$$8\pi r \gamma dr = \Delta P (4\pi r^2) dr$$

ή

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (8)$$

από την σχέση αυτή συμπεραίνεται ότι όσον μικρότερη είναι η ακτίνα της σταγόνας τόσο μεγαλύτερη είναι η πίεση στο εσωτερικό της P_i δεδομένου ότι $\Delta P = P_i - P_e$ όπου P_e η πίεση στο εξωτερικό της σταγόνας.

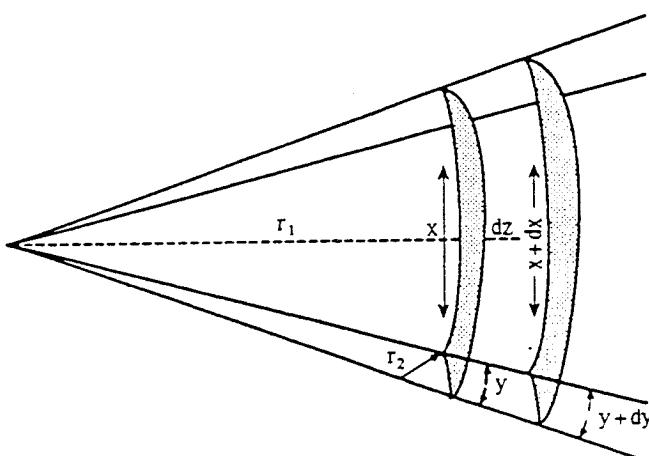
Γενικότερα η βασική εξίσωση της καμπυλότητας επιφανειών διατυπώθηκε από τους Young και Laplace, μελετώντας μια καμπύλη επιφάνεια όπως αυτή του σχήματος 3, που γενικά έχει δύο ακτίνες καμπυλότητας r_1, r_2 .

Έστω ένα μικρό τμήμα της επιφάνειας ώστε οι ακτίνες r_1, r_2 να θεωρούνται σταθερές για το συγκεκριμένο μέγεθος. Εάν το τμήμα αυτό της επιφάνειας αυξηθεί κατά dA μετατοπιζόμενο προς τα έξω, η μεταβολή dA δίνεται από την σχέση,

$$dA = (x+dx)(y+dy) - xy = xdy + ydx$$

Το έργο που απαιτείται για τη δημιουργία της επιπλέον επιφάνειας είναι

$$w_1 = \gamma(xdy + ydx) \quad (9)$$



Σχήμα 3. Τμήμα καμπύλης επιφάνειας.

Η μεταβολή της πιέσεως που εξασκείται επί της επιφανείας αντιστοιχεί σε έργο που δίνεται από την σχέση,

$$w_2 = \Delta Pxydz \quad (10)$$

Στην κατάσταση ισορροπίας τα δύο ποσά έργου w_1, w_2 είναι ίσα.
Βάσει των σχέσεων

$$\frac{dx}{x} = \frac{2}{r_1} \quad \text{και} \quad \frac{dy}{y} = \frac{2}{r_2}$$

που προκύπτουν από την σύγκριση των ομοίων τριγώνων, οι εξισώσεις (9), (10) δίνουν την

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (11)$$

Η σχέση (11) αποτελεί την εξίσωση Young-Laplace η οποία περιγράφει την κατάσταση στις καμπύλες επιφάνειες. Η εξίσωση αυτή στην περίπτωση σφαίρας όπου $r_1 = r_2$ μεταπέντει στην (8), ενώ στην περίπτωση επίπεδης επιφάνειας όπου $r_1 = r_2 = \infty$ η μεταβολή της πιέσεως $\Delta P = 0$.

Μεταβολή της τάσεως ατμών σε καμπύλες επιφάνειες

Η θεμελιώδης διαφορική εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs για μία επιφάνεια είναι :

$$dG^s = -S^s dT + V^s dP + \gamma dA + \mu^s dn^s$$

(όπου το σύμβολο s χαρακτηρίζει τα θερμοδυναμικά μεγέθη της επιφάνειας), η οποία υπό σταθερή θερμοκρασία, επιφάνεια και αριθμό γραμμομορίων δίνει:

$$dG = VdP \quad (12)$$

δηλ. αύξηση της πιέσεως αντιστοιχεί σε αύξηση της ελεύθερης ενθαλπίας. Η αύξηση αυτή της πιέσεως που αναπτύσσεται σε καμπύλη επιφάνεια όπως π.χ. με την δημιουργία σταγόνων του υγρού προβλέπεται από την εξίσωση Young-Laplace. Αν θεωρήσω γραμμομοριακή ποσότητα υγρού η εξίσωση (12) γράφεται

$$d\mu_l = v_l dP \quad (13)$$

Στην ισορροπία τα χημικά δυναμικά υγρού μ_l και αερίου μ_g είναι ίσα και σε οποιαδήποτε μεταβολή που καταλήγει σε ισορροπία θα ισχύει

$$d\mu_l = d\mu_g \quad (14)$$

Επομένως

$$v_l dP_g = v_l dP_l$$

Θεωρώντας ότι οι ατμοί του υγρού συμπεριφέρονται ιδανικά έχομε,

$$RT \frac{dP_g}{P_g} = v_1 dP_1$$

Εάν ο γραμμομοριακός όγκος του υγρού V_1 θεωρηθεί σταθερός στην περιοχή πιέσεων των ορίων ολοκληρώσεως,

$$\int_{P^*}^{P_g} d \ln P_g = \frac{v_1}{RT} \int_{P^*}^{P_1} dP_1 \quad (15)$$

ή

$$\ln \frac{P_g}{P^*} = \frac{v_1}{RT} (P_1 - P^*) \quad (16)$$

όπου P^* η κανονική τάση ατμών του υγρού. Στην περίπτωση σφαιρικής σταγόνας βάσει της εξισώσεως Young-Laplace έχομε,

$$\Delta P = P_1 - P^* = \frac{2\gamma}{r} \quad (17)$$

οπότε η εξισώση (16) γράφεται,

$$P_g = P^* \exp \frac{2\gamma v_1}{r RT} \quad (18)$$

όπου P_g είναι η τάση ατμών πάνω από μια σφαιρική επιφάνεια υγρού (π.χ. σταγόνα) και P^* η τάση ατμών πάνω από επίπεδη επιφάνεια του ίδιου υγρού. Η σχέση (18) αποτελεί την εξισώση Kelvin.

Οι εξισώσεις Young-Laplace και Kelvin είναι οι σημαντικότερες στην περιγραφή της καταστάσεως των καμπύλων επιφανειών.

Σε υγρές σταγόνες η διαφορά $\Delta P = P_1 - P^*$ είναι θετική και η τάση ατμών αυξάνεται υπεράνω των σφαιρικών σταγόνων απ' ότι υπεράνω επίπεδης επιφάνειας. Έτσι σε μικρή σταγόνα ύδατος ακτίνος 10^{-4} cm, $P/P^* = 1.001$ ενώ όταν $r = 10^{-6}$ cm, $P/P^* = 1.114$. Οι διαπιστώσεις αυτές ερμηνεύουν την δημιουργία υπέροχων ατμών που θα έπρεπε από θερμοδυναμική άποψη να έχουν συμπυκνωθεί προς υγρό στην θερμοκρασία αυτή. Η διεργασία συμπυκνώσεως περιλαμβάνει συσσώρευση πλήθους υγρών μορίων που θα σχηματίσουν λεπτότατα σταγονίδια. Όμως τα σταγονίδια αυτά αντί να αυξηθούν (ως προς τον όγκο) και να υγροποιηθούν εξατμίζονται πάλι λόγω της μεγάλης τάσεως ατμών στο εξωτερικό τους.

Μέθοδοι προσδιορισμού επιφανειακής τάσεως υγρών

Τα φαινόμενα στα οποία η επιφανειακή τάση επιδρά είναι πολλά και αποτελούν την αρχή των μεθόδων που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της επιφανειακής τάσεως υγρών. Στα φαινόμενα αυτά η επιδραση της επιφανειακής τάσεως αφορά είτε στην μορφή που λαμβάνει η επιφάνεια κατά την ισορροπία είτε στην κίνηση της υγράς επιφάνειας και ανάλογα προς αυτά οι πειραματικές μέθοδοι διακρίνονται σε δύο κατηγορίες.

Οι μέθοδοι που περιλαμβάνουν ισορροπία στην επιφάνεια (στατικές) βασίζονται:

- i) στην ανύψωση υγρού σε τριχοειδή σωλήνα
- ii) στο σχήμα σταγόνων ή φυσσαλίδων (μέτρηση ακτίνων καμπυλότητας).
- iii) στον σχηματισμό στάσιμης σταγόνας στο άκρο τριχοειδούς σωλήνα.

Οι μέθοδοι που περιλαμβάνουν κίνηση της υγράς επιφάνειας (δυναμικές) βασίζονται:

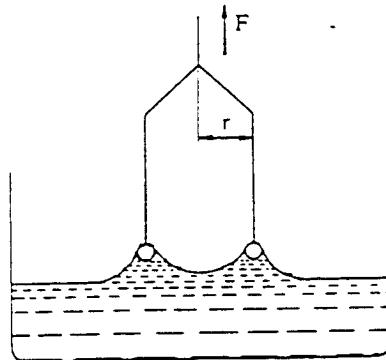
- i) στη μέτρηση της μέγιστης πιέσεως που απαιτείται για τον σχηματισμό φυσσαλίδας ελαχίστης διαμέτρου κατά τη διαβίβαση αερίου σε τριχοειδή σωλήνα βυθισμένο στο υγρό (εφαρμογή εξισώσεως $\Delta P = 2\gamma/r$).
- ii) στην μέτρηση του βάρους ή όγκου σταγόνων που αποσπώνται από τριχοειδή σωλήνα (μέθοδος σταλαγμόμετρου)
- iii) στην μέτρηση της δυνάμεως που απαιτείται για την απόσπαση κυκλικού δακτυλίου από το υγρό (μέθοδος δακτυλίου ή ζυγού στρέψεως du Noüy).
- iv) στην τριχοειδή έλξη πλάκας επί του υγρού (μέθοδος Wilhelmy). Ανάλογα με τον τρόπο διεξαγωγής του πειράματος η τελευταία μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως στατική μέθοδος.

Οι μέθοδοι που αναφέρθησαν στηρίζονται στις σημαντικότερες εφαρμογές της επιφανειακής ή μεσεπιφανειακής τάσεως. Πολλές από αυτές χρησιμοποιούνται σε διάφορες παραλλαγές τους, αλλά υπάρχουν και πολλές άλλες ανάλογα με τις ιδιαιτερότητες του μελετούμενου υγρού.

Η πλέον εύχρηστη μέθοδος είναι η μέθοδος του δακτυλίου που αναπτύσσεται ακολούθως:

Μέθοδος δακτυλίου (Ζυγός στρέψεως)

Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή προσδιορίζεται η δύναμη που απαιτείται για την απόσπαση κυκλικού δακτυλίου εκ σύρματος από την επιφάνεια υγρού (σχήμα 6). Ο δακτύλιος κρεμάται στο άκρον της φάλαγγας ζυγού ή ζυγού στρέψεως (du Nouy) και βυθίζεται σε μικρή απόσταση από την επιφάνεια. Μετρείται η δύναμη που απαιτείται για



Σχήμα 4. Απεικόνιση της διατάξεως της μεθόδου του δακτυλίου (ζυγού στρέψεως).

την απόσπαση του δακτυλίου από την επιφάνεια και η οποία ισούται προς την έλξη που ασκεί η επιφάνεια στον δακτύλιο. Η επιφανειακή τάση δίνεται από την σχέση,

$$\gamma = \frac{fF}{4\pi r} \quad (19)$$

όπου r η ακτίνα του δακτυλίου και f διορθωτικός συντελεστής που είναι συνάρτηση του όγκου V του σχηματιζόμενου μηνίσκου, της ακτίνας r του δακτυλίου και του πάχους του σύρματος d , δηλ.,

$$f = f \left(\frac{r^3}{V}, \frac{d/2}{r} \right)$$

Στους παραγοντες που επηρεάζουν την επιφανειακή τάση αναφέρεται και η πυκνότητα του υγρού που σχετίζεται άμεσα με τον όγκο του συμπαρασυρόμενου υγρού.

Η μέθοδος αυτή έχει βελτιωθεί σημαντικά και η ακριβεία των μετρήσεων φθάνει το 0,25%. Ο ακριβής προσδιορισμός της επιφανειακής τάσεως απαιτεί προσοχή στην πειραματική εργασία. Ο δακτύλιος πρέπει να είναι απόλυτα καθαρός, όλα τα σημεία του δακτυλίου να κείνται στο ίδιο οριζόντιο επίπεδο. Απόκλιση κατά 1° από το οριζόντιο εισάγει σφάλμα 0,5% και γενικά το σφάλμα είναι ανάλογο του τετραγώνου της γωνίας κλίσεως του δακτυλίου. Σημειωτέον ότι η

μέτρηση πρέπει να πραγματοποιείται αργά, ώστε η επιφάνεια του υγρού να είναι ήρεμη.

Κατάσταση και δομή της επιφάνειας ή μεσεπιφάνειας υγρού

Όπως είδαμε στην εισαγωγή του κεφαλαίου αυτού, ένα μόριο στο εσωτερικό του υγρού υφίσταται την επίδραση συμμετρικών δυνάμεων από τα μόρια που το περιβάλλουν των οποίων η συνισταμένη είναι μηδέν, ενώ αντίθετα η συνισταμένη των δυνάμεων που ασκούνται σε μόριο της επιφάνειας είναι διάφορη του μηδενός. Το "πάχος" της επιφάνειας ή μεσεπιφάνειας του υγρού εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος των ενδομοριακών δυνάμεων όπου οι σημαντικότερες είναι τύπου Van der Waals εκτός φυσικά εάν πρόκειται για ιοντικό διάλυμα. Η δύναμη αυτού του τύπου ελαττώνεται ανάλογα προς την έβδομη δύναμη της ενδομοριακής αποστάσεως και συνεπώς οι αλληλεπιδράσεις είναι σημαντικές μόνον στο πάχος των πρώτων γειτονικών επιπέδων των μορίων. Επομένως η επιφάνεια ή μεσεπιφάνεια δεν είναι μία σημειακή γεωμετρική επιφάνεια αλλά έχει πάχος περίπου 10^{-6} cm, στην οποία οι τιμές των φυσικών ιδιοτήτων μεταβάλλονται συνεχώς μεταξύ των τιμών των δύο φάσεων.

Θα πρέπει ακόμη να επισημανθεί ότι η ισορροπία στην επιφάνεια είναι φαινομενική. Η επιφάνεια εμφανίζεται ήρεμη, αλλά από την κινητική θεωρία υποφαίνεται ότι σε μοριακή κλίμακα πρόκειται για κατάσταση μεγάλων ανακατατάξεων και έντονης κινητικότητας. Μόρια του υγρού εξατμίζονται από την επιφάνεια, ενώ ταυτόχρονα μόρια από την αέρια συμπυκνώνονται στην επιφάνεια. Από την κινητική θεωρία προβλέπεται ότι ο αριθμός των μορίων n_s που προσπίπτουν σε 1 cm^2 επιφανείας είναι,

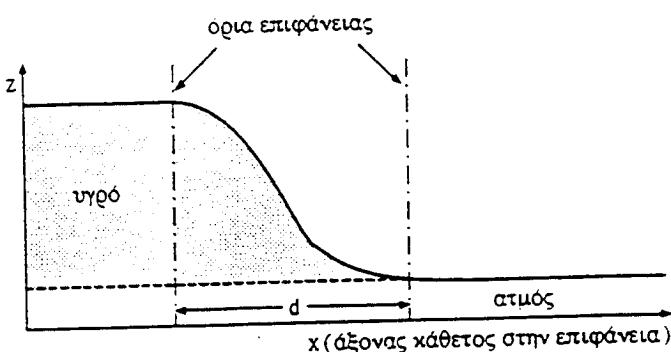
$$n_s = P \left(\frac{1}{2\pi M RT} \right)^{1/2}$$

(P : τάση ατμών)

ο οποίος στην περίπτωση που ο ατμός πάνω από την επιφάνεια του υγρού είναι κεκορεσμένος είναι 1.2×10^{22} μόρια/ cm^2 s, δηλ. σε $1 \text{ s} = 10^{22}$ μόρια προσπίπτουν σε 1 cm^2 επιφανείας. Ταυτόχρονα όμως τα μόρια της περιοχής της επιφάνειας λόγω της θερμικής κινήσεως εναλλάσσονται με αυτά της μάζας του υγρού με ρυθμό που καθορίζεται από τον συντελεστή διαχύσεως. Υπολογίζεται ότι ανά 10^{-6} s ένα μόριο

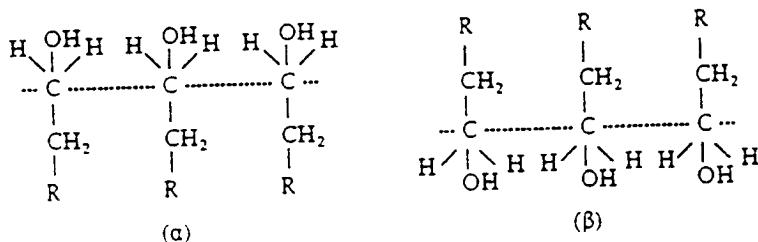
διέρχεται την μεσεπιφάνεια δηλ σε μοριακό επίπεδο η επιφάνεια είναι συνεχώς διαταραγμένη.

Μία ιδιότητα Ζ δεν μεταβάλλεται απότομα από την μια φάση (υγρό) στην άλλη (ατμός) αλλά περίπου όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 5.



Σχήμα 5. Μεταβολή ιδιοτήτων κάθετα στην επιφάνεια (d = πάχος επιφάνειας).

Εφόσον τα μόρια που καταλαμβάνουν θέση στην επιφάνεια ή μεσεπιφάνεια είναι μη συμμετρικά έχει ευρεθεί ότι παρουσιάζουν συγκεκριμένο προσανατολισμό. Ανάλογα με την δομή των μορίων και την πολικότητά τους τα μόρια "προσανατολίζονται" στην επιφάνεια κατά τρόπο ώστε η αμοιβαία ενέργεια αλληλεπιδράσεων να είναι μεγιστη. Επομένως η μορφή της επιφάνειας μιας αλκοόλης θα μπορούσε να αποδοθεί με το σχήμα (6^a) ή (6^b).



Σχήμα 6. Πιθανοί προσανατολισμοί μορίων αλκοόλης στην επιφάνεια.

Συγκρίνοντας την επιφανειακή ενέργεια U^s της αλκοόλης μ' αυτήν του αντιστοιχου υδρογονάνθρακα βλέπομε ότι οι τιμές προσεγγίζουν σημαντικά όπως κι αυτές των επιφανειακών τάσεων (πίνακας 2). Ο Langmuir και αργότερα ο Harkins και άλλοι ερευνητές, βασιζόμενοι σε άλλα δεδομένα διετύπωσαν την άποψη ότι οι επιφάνειες πρέπει να είναι όμοιες, δηλ. η φύση της επιφάνειας της αλκοόλης ομοιάζει μ' αυτήν του υδρογονάνθρακα και επομένως θα αντιστοιχεί σ' αυτήν του σχήματος (6β).

Πίνακας 2. Τιμές επιφανειακής τάσεως και επιφανειακής ενέργειας στους 20°C.

$\sigma\sigma\sigma\alpha$	γ erg/cm^2	U^S erg/cm^2
H_2O	72.75	118.0
$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	21.80	50.7
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$	27.53	50.7

Θερμοδυναμική της επιφάνειας καθαρής ουσίας

Σύμφωνα με τα θερμοδυναμικά κριτήρια ισορροπίας σ' ένα ομοιογενές σύστημα μιας καθαρής ουσίας η κατάσταση ισορροπίας θα είναι αυτή της μικρότερης ελεύθερης ενθαλπίας κατά Gibbs. Η μεταβολή της ελεύθερης ενθαλπίας της επιφάνειας δίνεται από την σχέση,

$$dG^s = -S^s dT + V^s dP + \gamma dA + \mu^s dn^s \quad (20)$$

Υπό σταθερή θερμοκρασία T , πίεση P και αριθμό γραμμομορίων του συστήματος έχουμε,

$$dG^s = \gamma dA \quad (21)$$

δηλ. η μεταβολή της ελεύθερης ενθαλπίας της επιφάνειας ισούται με το μέγιστο έργο που πραγματοποιείται από αυτήν.

Εάν \dot{G}^s είναι η επιφανειακή ελεύθερη ενθαλπία ανά μονάδα επιφανείας τότε η επιφανειακή ελεύθερη ενθαλπία είναι $G^s = A\dot{G}^s$ και δεδομένου ότι στην περίπτωση συστήματος ενός συστατικού η \dot{G}^s εξαρτάται μόνον από την διάταξη των μορίων στην επιφάνεια δηλ. από την φύση του υγρού έχομε,

$$d\dot{G}^s = 0 \quad (23)$$

Επομένως,

$$G^s = A\dot{G}^s$$

$$dG^s = d(A\dot{G}^s) = \dot{G}^s dA + Ad\dot{G}^s$$

ή

$$\left(\frac{\partial G^s}{\partial A} \right)_{P,T,n} = \dot{G}^s + A \left(\frac{\partial \dot{G}^s}{\partial A} \right)_{P,T,n}$$

από την (21) και (22) προκύπτει ότι,

$$\gamma = \dot{G}^s$$

Σύμφωνα με την εξισώση (20), η επιφανειακή εντροπία ανά μονάδα επιφανείας είναι,

$$\left(\frac{\partial \dot{G}^s}{\partial T} \right)_{P,A,n} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{P,A,n} = -\dot{S}^s \quad (24)$$

Τέλος, από τις εξισώσεις

$$H^s = G^s + TS^s$$

$$U^s = F^s + TS^s$$

βάσει της (23) έχομε

$$U^s = \gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{P,A,n} \quad (25)$$

όπου U^s είναι η επιφανειακή ενέργεια των μορίων ανά 1 cm^2 επιφανείας υγρού επιπλέον της ενέργειας που θα είχε ο ίδιος αριθμός μορίων στο εσωτερικό του υγρού.

Εξάρτηση της επιφανειακής τάσεως από την θερμοκρασία

Η επιφανειακή τάση όλων σχεδόν των υγρών ελαττώνεται αυξανομένης της θερμοκρασίας κατά γραμμικό τρόπο (εκτός ορισμένων τηγμάτων μετάλλων) και σχεδόν μηδενίζεται στην περιοχή της κρίσιμης θερμοκρασίας όπου οι ενδομοριακές δυνάμεις είναι αμελητέες. Διάφορες εμπειρικές εξισώσεις έχουν διατυπωθεί για να περιγράψουν την εξάρτηση αυτή. Από τις σημαντικότερες εξισώσεις είναι αυτή των Ramsay-Shields

$$\gamma v^{2/3} = k(T_c - T - 6) \quad (26)$$

όπου v ο γραμμομοριακός όγκος, T_c η κρίσιμη θερμοκρασία και k σταθερά. Η εξισ. (26) γράφεται

$$\gamma \left(\frac{M}{\rho} \right)^{2/3} = k(T_c - T - 6)$$

όπου M μοριακό βάρος και ρ πυκνότητα του υγρού. Οι εξισώσεις αυτές προέρχονται από την εξίσωση του Eötvos

$$\gamma v^{2/3} = k(T_c - T) \quad (27)$$

μετά την παρατήρηση ότι η επιφανειακή τάση δεν μηδενίζεται στην κρίσιμη θερμοκρασία αλλά σε χαμηλότερες.

Ο Katayama προτείνει την εξίσωση

$$\gamma \left(\frac{M}{\rho_l - \rho_g} \right)^{2/3} = k(T_c - T) \quad (28)$$

όπου ρ_l και ρ_g οι πυκνότητες του υγρού και των ατμών του αντίστοιχα στην θερμοκρασία T σύμφωνα με την οποία όμως $\gamma = 0$ όταν $T = T_c$. Η σταθερά k έχει περίπου την τιμή 2.1 erg/K για μια μεγάλη ομάδα υγρών όπως υδρογονάνθρακες και άλλα υγρά των οποίων τα μόρια δεν πολυμερίζονται. Αντίθετα υγρά όπως το νερό, κατώτερα λιπαρά οξέα και αλκοόλες, αμίνες, φαινόλες, έχουν τιμές k αρκετά χαμηλότερες ($1-1.7 \text{ erg/K}$). Στον πίνακα 3 αναγράφονται οι τιμές επιφανειακής τάσεως ουσιών σε διάφορες θερμοκρασίες.

Πίνακας 3. Τιμές επιφανειακής τάσης γ (σε dyn/cm) ορισμένων υγρών σε διάφορες θερμοκρασίες.

$\theta(\text{°C})$	H_2O	CCl_4	C_6H_6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3COOH
0	75.64	29.0	31.6	24.0	29.5
25	71.97	26.1	28.2	21.8	27.1
50	67.97	23.1	25.0	10.8	24.6
75	63.50	20.2	21.9	-	22.0

Εξάρτηση της επιφανειακής τάσεως από την πίεση

Στο σύστημα μιας καθαρής ουσίας ο αριθμός των γραμμομορίων διατηρείται σταθερός και υπό την προϋπόθεση ότι η θερμοκρασία διατηρείται επίσης σταθερά από την εξισωση (20) έχουμε,

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial P} \right)_{A,T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial A} \right)_{P,T,n}$$

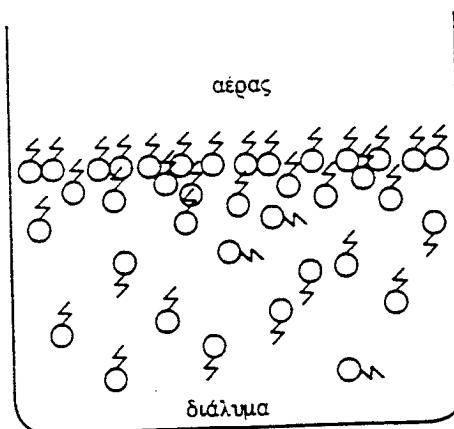
Επομένως η επίδραση της πιέσεως στην επιφανειακή τάση συνδέεται κατά τον ίδιο τρόπο ως η επίδραση της μεταβολής της επιφάνειας (κατά την μετάβαση μορίου από το εσωτερικό του υγρού στην επιφάνεια) στον γραμμομοριακό όγκο. Αύξηση της πιέσεως συνεπάγεται αύξηση της επιφανειακής τάσεως και πραγματοποιείται εάν ένα δεύτερο συστατικό εισαχθεί στο σύστημα π.χ. αδρανές αέριο.

Επιφανειακή τάση διαλυμάτων

Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον στη μελέτη της επιφανειακής τάσεως των διαλυμάτων παρουσιάζει η διερεύνηση της εξαρτήσεως της επιφανειακής τάσεως από την σύνθεση δεδομένου ότι η επίδραση άλλων παραγόντων όπως θερμοκρασία, πίεση ακολουθεί τις αντίστοιχες εξισώσεις που ισχύουν για καθαρή ουσία.

Η δομή στην επιφάνεια και η κατάσταση στο διαλύτη (βλ. σελ 135) μεταβάλλεται με την προσθήκη ουσίας που διαλύεται σ' αυτόν, όπως κατά την προσθήκη ισοπροπυλικής αλκοόλης στο H_2O . Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι μεν ομάδες -OH έχουν την τάση να εφιδατωθούν σε αντίθεση με τις υδρογονανθρακικές αλυσίδες C_3H_7 , που "εκτοπίζονται" στους δεσμούς υδρογόνου των μορίων του H_2O . Τα μόρια των C_3H_7OH που φθάνουν στην επιφάνεια συνδέονται μέσω των ομάδων -OH με τα μόρια του H_2O ενώ οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες διαφεύγουν προς την αέρια φάση (σχήμα 7). Τα μόρια της προπυλικής αλκοόλης αντίθετα προς τα μόρια του ύδατος έχουν την τάση να συγκεντρώνονται στην επιφάνεια σχηματίζοντας μια μονομοριακή

στιβάδα (βλ "Φαινόμενα Προσροφήσεως" σελ 156), στην οποία τα μόρια παίρνουν διάταξη σαφώς "προσανατολισμένη". Το φαινόμενο αυτό της δημιουργίας αυξημένης συγκεντρώσεως (προσροφήσεως) στην επιφάνεια ονομάζεται επιφανειακή ενεργοτητα.



Σχήμα 7.

Υδατικό διάλυμα C_3H_7OH που σχηματίζει μονομοριακή στιβάδα στην επιφάνεια. (O - πολική ομάδα $-OH$, δ - υδρογον-ανθρακική αλωσίδα C_3H_7-).

Οι ουσίες οι οποίες παρουσιάζουν την συμπεριφορά αυτή (συνηθέστερα αναφερόμενοι στο H_2O) ονομάζονται επιφανειακώς ενεργές ουσίες και αποτελούνται από μόρια που περιέχουν πολικό και μη πολικό τμήμα (αμφιφίλες ουσίες).

Η τάση των επιφανειακώς ενεργών ουσιών να συγκεντρώνονται στην επιφάνεια προκαλεί την διεύρυνση της, η οποία όμως εξισορροπείται από την τάση της επιφάνειας να συστέλλεται υπό την επιδραση των δυνάμεων επιφανειακής τάσεως, την τάση για πλήρη μίξη και την θερμική κίνηση των μορίων. Δημιουργείται δηλ. μία απωστική πίεση π από την "προσροφηθείσα" στιβάδα C_3H_7OH με αποτέλεσμα να ελασττώνεται η επιφανειακή τάση του ύδατος γ_0 . Η πίεση π ονομάζεται επιφανειακή πίεση (ή πίεση εξαπλώσεως) και ισούται με

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (29)$$

όπου γ_0 , γ η επιφανειακή τάση του διαλύτη και του διαλύματος αντίστοιχα στην ίδια θερμοκρασία. Η επιφανειακή τάση του H_2O σε διάφορες θερμοκρασίες παρουσιάζεται στον πίνακα 4.

Πίνακας 4. Επιφανειακή τάση H_2O σε διάφορες θερμοκρασίες.

θ °C	γ dyn/cm
0	75.83
10	74.36
15	73.62
20	72.88
21	72.73
22	72.58
23	72.43
24	72.29
25	72.14
26	71.99
27	71.84
28	71.69
29	71.55
30	71.40
35	70.66
40	69.92
50	68.45
100	61.80

Σε αραιά διαλύματα οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων της επιφανειακώς ενεργής ουσίας είναι αμελητέες και η εξάρτηση της επιφανειακής τάσεως από την συγκέντρωση παρέχεται από την εξίσωση

$$\gamma = \gamma_0 - \beta_0 c \quad (30)$$

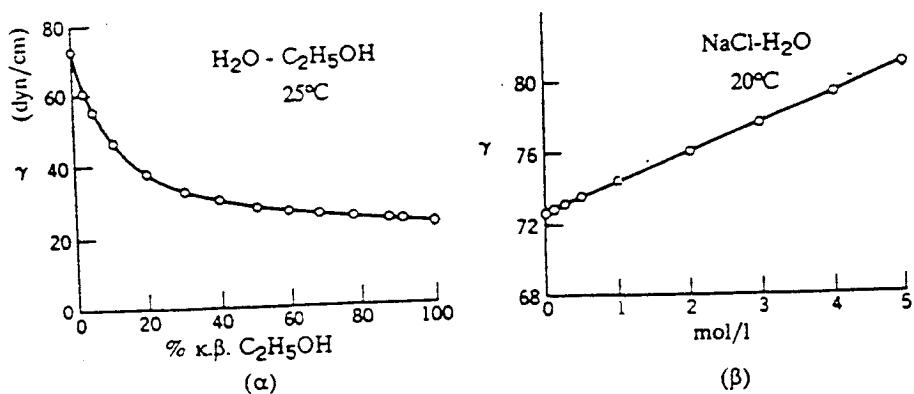
Εισάγοντας την (29) στην (30) έχομε,

$$\pi = \beta c \quad (31)$$

η οποία είναι αντίστοιχη της εξισώσεως Henry (βλ. "Φαινόμενα Προσδροφήσεως" σελ. 151).

Η ελάττωση της επιφανειακής τάσεως του ύδατος συναρτήσει της συγκεντρώσεως επιφανειακώς ενεργών ουσιών παρουσιάζεται στο σχήμα 8 α. Όσον μεγαλύτερη είναι η υδρογονανθρακική αλυσίδα τόσον μεγαλύτερη είναι η επιφανειακή ενεργότητα της ουσίας και επομένως η μείωση της επιφανειακής τάσεως. Στην περίπτωση δύο μερικώς μιγνυομένων υγρών η προσθήκη μιας επιφανειακώς ενεργής ουσίας μπορεί να μειώσει την μεσεπιφανειακή τάση, ώστε τελικά να επέλθει γαλακτοματοποίηση δηλ. διασπορά σε μικρά σωματίδια της τάξεως δεκάτων του 1 μ μιας ουσίας εντός της άλητης.

Σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρείται αύξηση της επιφανειακής τάσεως του διαλύτη όπως συμβαίνει κατά την προσθήκη πλεκτρολυτών ή σακχάρου στο H_2O (σχήμα 8β). Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στην τάση των μορίων των ενώσεων αυτών να απομακρύνονται από την επιφάνεια δεδομένου ότι οι ελκτικές δυνάμεις διαλύτουν διαλελυμένης ουσίας είναι μεγαλύτερες από τις δυνάμεις μεταξύ των μορίων του διαλύτη. Παρατηρείται δηλ. μια αρνητική προσδρόφηση.

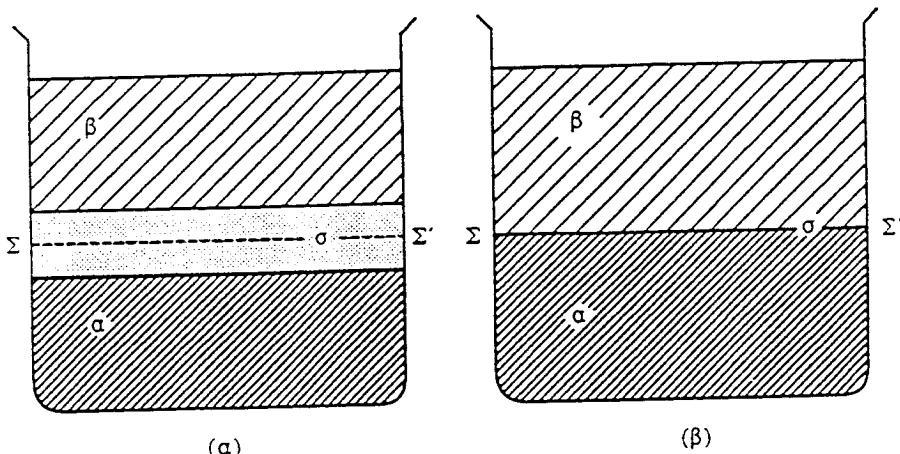


Σχήμα 8. Μεταβολή της επιφανειακής τάσεως συναρτήσει της συγκεντρώσεως.
 α) επιφανειακάς ενεργής ουσίας ($H_2O - C_2H_5OH$).
 β) μη επιφανειακάς ενεργής ουσίας ($H_2O - NaCl$). X

Το υδρόφιλο μέρος των περισσοτέρων επιφανειακών ενεργών ουσιών είναι ιοντικές ομάδες, οι οποίες αναπτύσσουν ισχυρές ηλεκτροστατικές δυνάμεις με τα μόρια του H_2O . Αναλόγως του φορτίου της υδρόφιλης ομάδας οι επιφανειακώς ενεργές ουσίες διακρίνονται σε ανιοντικές (στεαρικό $Na:CH_3(CH_2)_{16}COO^-Na^+$, δωδεκυλο θειϊκό $Na:CH_3(CH_2)_{11}S O_4^-Na^+$), σε κατιοντικές (υδροχλωρική δωδεκυλαμίνη: $CH_3(CH_2)_{11}NH_3^+Cl^-$), αλλά υπάρχουν και οι μη ιοντικές επιφανειακώς ενεργές ουσίες (οξείδια πολυαιθυλενίου: $CH_3(CH_2)_{7}C_6H_4(OCH_2CH_2)_8OH$).

Θερμοδυναμική της επιφάνειας διαλύματος

Έστω σύστημα που αποτελείται από δύο φάσεις α , β που βρίσκονται σε ισορροπία. Κάθε μία από αυτές περιέχει ένα έως c συστατικά. Οπως αναφέρθηκε η μεσεπιφάνεια των δύο φάσεων δεν είναι μια γεωμετρική επιφάνεια, αλλά μια ιδιαίτερη περιοχή σ πάχους ολίγων μοριακών διαμέτρων (σχήμα (9 α)).



Σχήμα 9.

Παράσταση μεσεπιφάνειας φάσεων

- α) Πραγματική περιοχή μεσεπιφάνειας.
- β) Υποθετική γεωμετρική μεσεπιφάνεια.

Η θερμοδυναμική μελέτη της επιφάνειας ή μεσεπιφάνειας ενός διαλύματος και ο προσδιορισμός της αυξημένης συγκεντρώσεως της

διαλελυμένης ουσίας στην επιφάνεια από μετρήσεις επιφανειακής τάσεως βασιζονται κυρίως στις εργασίες του Gibbs.

Ο Gibbs εισάγει την έννοια της επιφανειακής περίσσειας για να εκφράσει την διαφορά της συγκεντρώσεως του εσωτερικού του διαλύματος από αυτήν της μεσεπιφάνειας ενώ αντίθετα ως επιφάνεια τή μεσεπιφάνεια θεωρεί ενα υποθετικό γεωμετρικό επίπεδο Σ' του οποίου βέβαια η ακριβής θέση μέσα στην πραγματική περιοχή της επιφάνειας ή μεσεπιφάνειας σ λαμβάνεται κατά τρόπο αυθαίρετο (σχήμα 9β). Ο αριθμός των γραμμομορίων του συστατικού i της μεσεπιφάνειας σ που είναι σ περίσσεια εκείνων που θα είχε ο χώρος της μεσεπιφάνειας αν οι φάσεις εκτείνονται έως το γεωμετρικό περίσσεια Σ' χωρίς μεταβολή της συνθέσεως n_i^o , δίνεται από την σχέση,

$$n_i^o = n_i - n_i^\alpha - n_i^\beta \quad (32)$$

όπου n_i^o ο συνολικός αριθμός των γραμμομορίων στο σύστημα και n_i^α , n_i^β ο αριθμός των γραμμομορίων του συστατικού i στις φάσεις α, β εάν θεωρηθεί ότι εκτείνονται έως το επίπεδο Σ' . Η επιφανειακή περίσσεια Γ_i του συστατικού i ορίζεται ως η ανά μονάδα επιφάνειας μεταβολή του αριθμού των γραμμομορίων n_i^o δηλ,

$$\Gamma_i = \frac{n_i^o}{A} \quad (33)$$

όπου A το εμβαδόν της μεσεπιφάνειας (του υποθετικού επιπέδου Σ') και έχει τιμές θετικές ή αρνητικές ανάλογα με την θέση που επιλέγεται για το επίπεδο Σ' . Στο σύνθετο αυτό σύστημα η εσωτερική ενέργεια U^o και η εντροπία S^o της μεσεπιφάνειας δίνονται από τις σχέσεις,

$$U^o = U - U_\alpha - U_\beta \quad (34)$$

$$S^o = S - S_\alpha - S_\beta \quad (35)$$

λόγω της προσθετικής ιδιότητας των εκτατικών μεγεθών U, S όπως ισχύει και για τα γραμμομόρια n_i^o (εξισ.(32)). Στις σχέσεις (34), (35) U, S είναι η συνολική εσωτερική ενέργεια και εντροπία του συστήμα-

τος αντίστοιχα ενώ U_α , U_β η εσωτερική ενέργεια και S_α , S_β η εντροπία των δύο ομοιογενών φάσεων α , β αντίστοιχα. Υπό την προϋπόθεση ότι οι επιφάνειες μεταξύ των φάσεων είναι σταθερές, διαθερμικές και περατές σε όλα τα συστατικά, οι συνθήκες ισορροπίας επιβάλλουν μεταβλητών T , μ δηλ.

$$T^\alpha = T^\beta = T^\sigma = T \quad (36\alpha)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\sigma = \mu_i \quad (36\beta)$$

Επομένως η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συνθέτου συστήματος και των φάσεων α , β δίνονται από τις σχέσεις,

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA + \sum \mu_i d n_i \quad (37)$$

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - PdV^\alpha + \sum \mu_i d n_i^\alpha \quad (38)$$

$$dU^\beta = TdS^\beta - PdV^\beta + \sum \mu_i d n_i^\beta \quad (39)$$

Λι' αφαιρέσεως από την εξίσωση (37) των εξισώσεων (38), (39) και λαμβάνοντας υπόψη αφενός τις εξισώσεις (32), (34), (35) και αφετέρου την προϋπόθεση ότι οι επιφάνειες μεταξύ των φάσεων είναι σταθερές (δηλ. κάθε μεταβολή όγκου είναι μηδέν) έχομε,

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + \gamma dA + \sum_1^i \mu_i d n_i^\sigma \quad (40)$$

Δι' ολοκληρώσεως της (40), έχομε

$$U^\sigma = TS^\sigma + \gamma A + \sum_1^c \mu_i n_i^\sigma \quad (41)$$

από την οποία λαμβάνομε

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + S^\sigma dT + \gamma dA + Ad\gamma + \sum_1^c \mu_i d n_i + \sum_1^c n_i^\sigma d\mu_i$$

Από τις (40), (41) προκύπτει

$$S^\sigma dT + A d\gamma + \sum_1^c n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad (42)$$

η οποία βάσει της (36 α) δίνει,

$$A d\gamma = - \sum_1^c n_i^\sigma d\mu_i \quad (43)$$

Αν αναφερόμεθα στην μονάδα επιφανείας έχομε,

$$d\gamma = - \sum_1^c \frac{n_i^\sigma}{A} d\mu_i \quad (44)$$

η οποία βάσει της (32) γράφεται

$$d\gamma = - \sum_1^c \Gamma_i d\mu_i \quad (45)$$

Η εξίσωση (45) παρέχει την συνάρτηση της επιφανειακής τάσεως από την επιφανειακή περισσεια και επιτρέπει την εύρεση της Γ_i από μετρήσεις της επιφανειακής τάσεως. Η εξίσωση (45) είναι γνωστή ως εξίσωση Gibbs για τις μεσεπιφάνειες.

Στην περίπτωση συστήματος δύο συστατικών η εξίσωση (45) γράφεται

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \quad (46)$$

Εάν η υποθετική επιφάνεια Σ' , της οποίας η θέση έχει ληφθεί αυθαιρετά, διέρχεται από θέση όπου $\Gamma_1 = 0$ (συνήθως του διαλύτη) έχομε,

$$d\gamma = -\Gamma_{1,2} d\mu_2 \quad (47)$$

Δεδομένου ότι

$$d\mu_2 = RT d \ln \alpha_2 = RT d \ln f_2 x_2$$

όπου a_2 ενεργότητα, f_2 συντελεστής ενεργότητας, x_2 γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού 2 (διαλελυμένη ουσία), η εξίσωση (7) για αραιά ιδανικά διαλύματα γράφεται,

$$dy = -\Gamma_{1,2} RT d \ln c_2 \quad (48)$$

ή

$$\Gamma_{1,2} = -\frac{1}{RT} \frac{dy}{d \ln c_2} \quad (49)$$

Η επιφανειακή περισσεια $\Gamma_{1,2}$ συνεπώς είναι θετική ή αρνητική ανάλογα με το αν η ουσία μειώνει ($dy < 0$) ή αυξάνει ($dy > 0$) την επιφανειακή τάση του διαλύματος. Η επιφανειακή περισσεια που αντιστοιχεί σε κάθε συγκέντρωση ουσίας βρίσκεται από την κλίση $dy/d \ln c_2$ σε διάγραμμα $y = f(\ln c_2)$.

Η εξίσωση (48) βάσει των (29) και (31) γράφεται,

$$Ad\pi = -n^\sigma RT d \ln c_2 \quad (50)$$

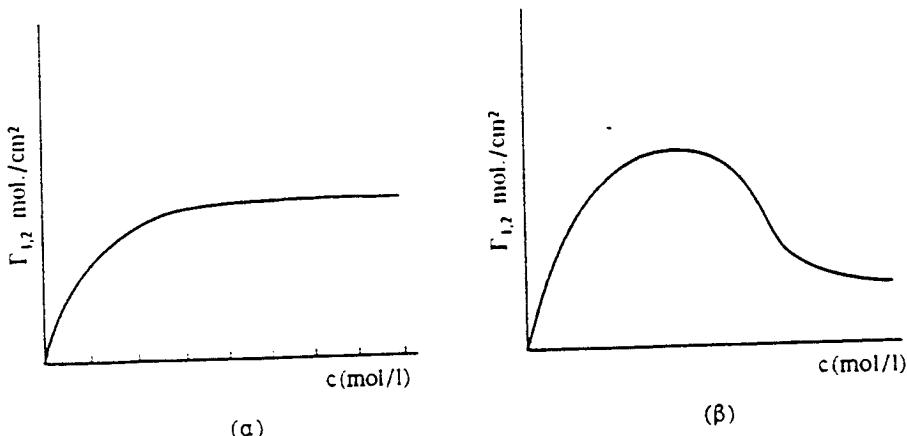
και αποτελεί την ισόθερμο του Gibbs της οποίας η αναλογία με την εξίσωση 11-37 είναι εμφανής.

Η γραφική παράσταση $\Gamma_{1,2} = f(c_2)$ δίνει διαγράμματα της μορφής του σχήματος 9 α ή 9β. Από την οριακή τιμή της $\Gamma_{1,2}$ που προσδιορίζεται από το διάγραμμα 9 α υπολογίζεται η επιφάνεια του υγρού ανά μόριο του θειϊκού δωδεκυλ-εστέρα, η οποία συμφώνει με την υπολογιζόμενη βάση των μοριακών διαστάσεων για μονοστιβάδα με πυκνή διάταξη.

Από την εξίσωση (31) έχομε ότι

$$\frac{d\pi}{dc} = \beta$$

οπότε η (50) γράφεται



Σχήμα 10. Μεταβολή της επιφανειακής περισσειας Γ_{1,2}.
α) σε υδατικό διάλυμα θειϊκού δωδεκαν.-εστέρα.
β) σε υδατικό διάλυμα αιθυλικής αλκοόλης.

$$\frac{\Gamma_{12}RT}{c} = k = \frac{\pi}{c}$$

$$\pi = \Gamma_{12}RT \quad (51)$$

Βάσει της (33), η (51) γράφεται,

$$-A = \rho^{\sigma_{\text{RT}}} \quad (52)$$

$$\pi A = RT \quad (53)$$

$$\pi \alpha \equiv kT \quad (54)$$

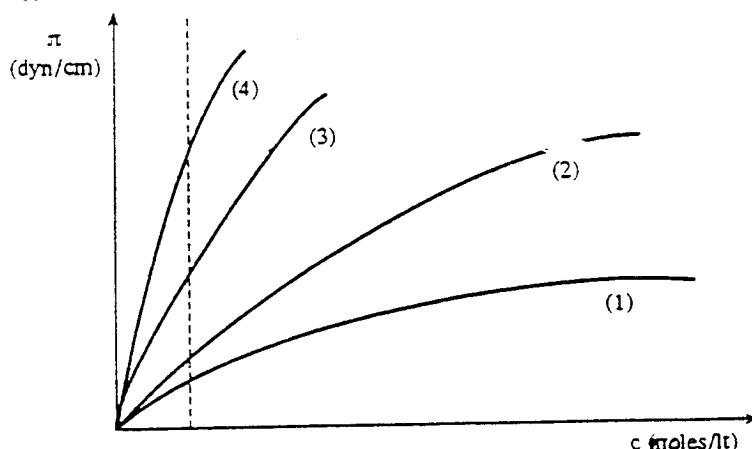
όπου A_m , σ οι επιφάνειες ανά mol και ανά μόριο επιφανειακώς ενεργειακής ουσίας αντιστοιχα και k η σταθερά Boltzman. Σημειώνεται ότι από τις εξισώσεις (33) και (51) προκύπτει ότι η $1/\Gamma_{1,2}$ αποτελεί την επιφάνεια ανά mol ουσίας.

Οι εξισώσεις (52), (53), (54) είναι ανάλογες της καταστατικής εξισώσεως ιδανικού αεριου. Στα αραιά διαλύματα η "προσροφημένη" στην επιφάνεια επιφανειακώς ενεργή ουσία ικανοποιεί μια καταστατι-

κή εξίσωση ανάλογη ενός "διδιάστατου" ιδανικού αερίου (βλ. "Φαινόμενο Προσροφήσεως". σελ 163).

Στο σχήμα 11 παρουσιάζεται η μεταβολή της επιφανειακής πιέσεως παραρτήσει της συγκεντρώσεως σε σειρά υδατικών διαλυμάτων αλκοολών, η οποία σε χαμηλές συγκεντρώσεις μεταβάλλεται γραμμικά σύμφωνα με την εξίσωση (31)

Η επιφάνεια ανά πολ ουσίας που διαλύεται στον διαλύτη (H_2O) βρίσκεται από τις σχέσεις (49), (53). Αντίθετα η επιφάνεια ανά πολ ουσίας η οποία δεν διαλύεται αλλά σχηματίζει μια ιδιαίτερη στιβάδα, βρίσκεται από τον αριθμό των γραμμομορίων της ουσίας στην επιφάνεια και το εμβαδόν της στιβάδας υπολογίζεται από γεωμετρικά στοιχεία.



Σχήμα 11. Μεταβολή της επιφανειακής πιέσεως συναρτήσει της συγκεντρώσεως των π-βουτυλική (1), π-αμυλική (2), π-εξανική (3), π-επτανική αλκοόλη (4).

Βιβλιογραφία

- 1) "Physical Chemistry of Surfaces". Adamson, J. Wiley & Sons, 3rd ed., 1976.
- 2) "Χημική Θερμοδυναμική". Θ. Γιαννακοπούλου, Αθήνα, 1974.
- 3) "Introduction to Colloid and Surface Chemistry". D.J. Shaw, Butterworths, 2nd ed., 1970.
- 4) "Laboratory Course in Physical Chemistry". H.W. Salzberg, J.I. Mottow, S.P. Cohen. Academic Press, 1966.
- 5) Lange's Handbook of Chemistry, Ed. J. Dean, Mc Graw - Hill Book Co., 13th ed., 1985.