



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
Εθνικό και Καποδιστριακό  
Πανεπιστήμιο Αθηνών

---

## Φυσικοχημεία 2 – Εργαστηριακές Ασκήσεις

Άσκηση 9: Επιφανειακή τάση διαλυμάτων

Βασιλική Χαβρεδάκη

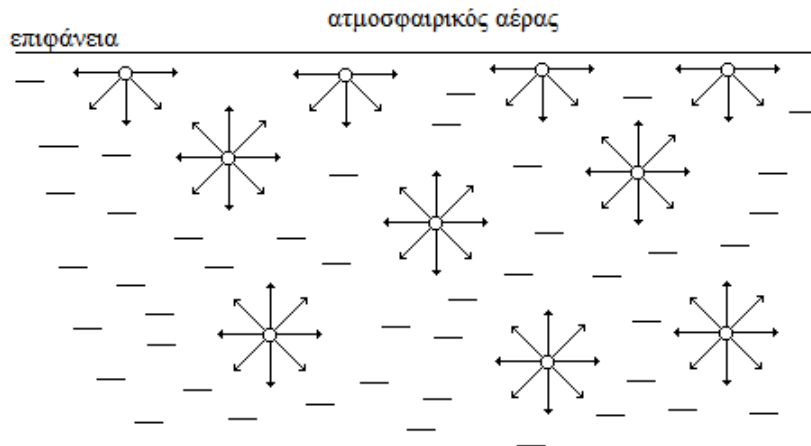
Τμήμα Χημείας

---

1. Θεωρία .....	3
2. Μετρήσεις .....	7
3. Επεξεργασία Μετρήσεων .....	7

# 1. Θεωρία

Η επιφάνεια ενός υγρού παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά απ' ό,τι 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).



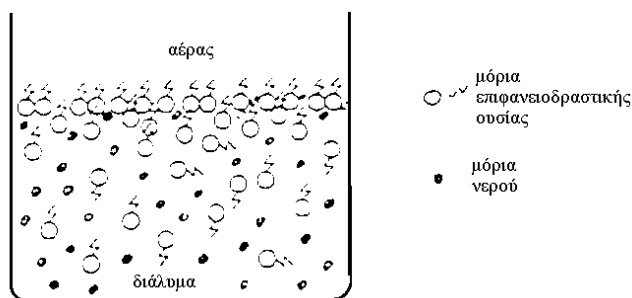
Σχήμα 1: Απεικόνιση των δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων στην επιφάνεια και στο εσωτερικό υγρού.

Μέτρο των **ελκτικών** δυνάμεων που ασκούνται επί των μορίων της επιφάνειας είναι η **επιφανειακή τάση**  $\gamma$ , η οποία ορίζεται ως η δύναμη  $\delta P$  που ασκείται καθέτως επί απειροστού τμήματος  $\delta l$  της επιφάνειας δηλ.:

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

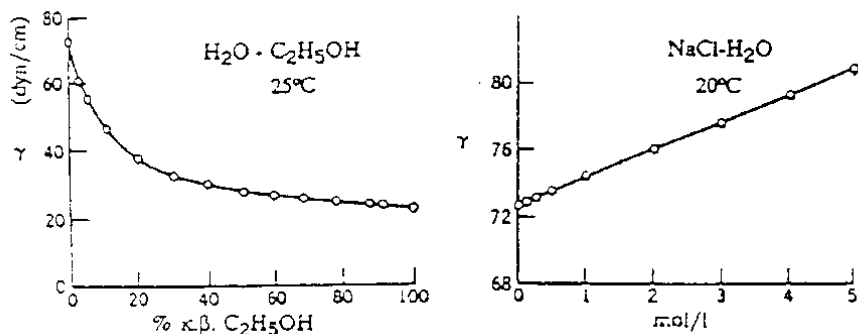
και έχει μονάδες dyn/cm ή N/m.

Κατά την προσθήκη διαφόρων ουσιών στο νερό, η επιφανειακή τάση μεταβάλλεται, συνήθως ελατώνεται (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, -SO<sub>3</sub>Na κλπ.) 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  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ - που «εκτοπίζονται» από τα μόρια του νερού. Έτσι τα μόρια της  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  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 διαλύτη - διαλυμένης ουσίας είναι ισχυρότερες από ότι οι δυνάμεις μεταξύ των μορίων του διαλύτη. Η μεταβολή της επιφανειακής τάσεως του ύδατος συναρτήσει της συγκεντρώσεως της  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  και του  $\text{NaCl}$  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  $n_i^\sigma$  των γραμμομορίων ενός συστατικού  $i$  στην μεσεπιφάνεια δίνεται από την σχέση:

$$n_i^\sigma = n_i - n_i^\alpha - n_i^\beta \quad (2)$$

όπου  $n_i$  ο συνολικός αριθμός των γραμμομορίων στο σύστημα και  $n_i^\alpha$ ,  $n_i^\beta$  αριθμός των γραμμομορίων του συστατικού  $i$  στις φάσεις  $\alpha$  και  $\beta$  αντίστοιχα.

Η **επιφανειακή** περίσσεια  $\Gamma_i$  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:

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

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

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:

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

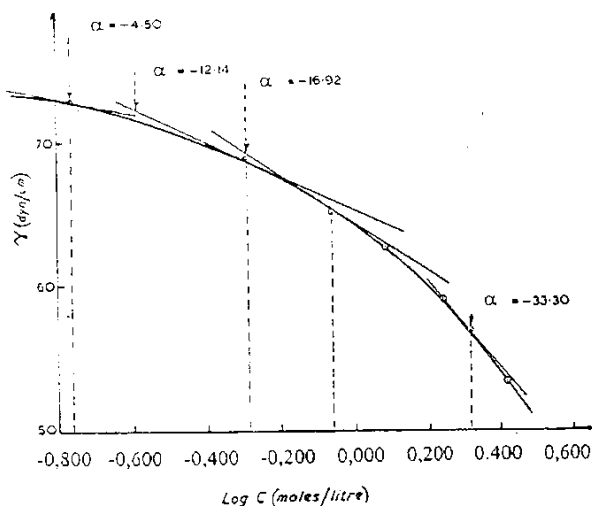
Εισάγοντας την μεταβολή του χημικού δυναμικού συναρτήσει της συγκέντρωσης:

$$d\mu_2 = RT d \ln a_2 \quad (6)$$

στην εξίσωση (5) και θεωρώντας ότι σε αραιά διαλύματα  $a_2 = c_2$  έχουμε:

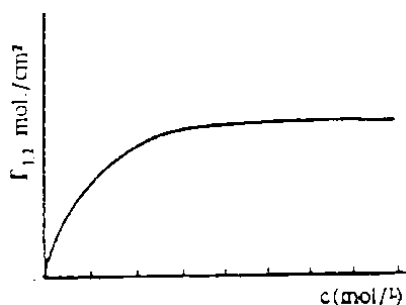
$$\Gamma_2 = -\frac{d\gamma}{RT d \ln c_2} \quad (7)$$

Η εξίσωση (7) είναι μία άλλη μορφή της **ισόθερμης προσροφήσεως Gibbs**. Το αρνητικό πρόσημο υποδηλώνει ότι η συγκέντρωση της ουσίας στην επιφάνεια (θετική προσρόφηση) συνοδεύεται από ελάττωση της επιφανειακής τάσης. Από την κλίση της συνάρτησης  $\gamma = f(\ln c)$ , προσδιορίζεται η επιφανειακή περίσσεια  $\Gamma_2$  σε διάφορες συγκεντρώσεις, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.



Σχήμα 4: Μεταβολή της  $\gamma$  συναρτήσει του  $\log c$  (επί του διαγράμματος σημειώνονται οι κλίσεις  $\alpha$  σε διάφορες συγκεντρώσεις)

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



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

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

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

όπου  $\Gamma_2$  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  $\sigma$  του μορίου της επιφανειοδραστικής ουσίας, δηλ.,

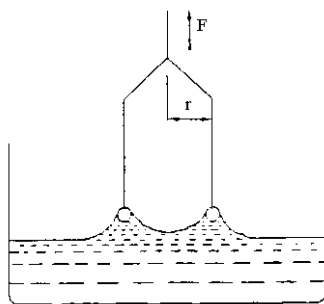
$$\sigma = A_m / N \quad (9)$$

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 Nouy) 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 (μέγεθος δακτυλίου)

## 2. Μετρήσεις

Παρασκευάζονται 12 υδατικά διαλύματα μιας από τις ακόλουθες αλκοόλες ( $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ,  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ,  $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ) 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  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  ή  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  ή

1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6 και 7 mL από  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$  ή  $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$

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.*

## 3. Επεξεργασία Μετρήσεων

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

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

όπου  $\gamma_{\beta\iota\beta\lambda}$  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 ( $\gamma = \gamma_{\pi\epsilon\iota\rho} \cdot f$ ) και οι συγκεντρώσεις αναγράφονται σε πίνακα με τις εξής στήλες:  $c$  (mol/L),  $\gamma_{\pi\epsilon\iota\rho}$  (dyn/cm),  $\gamma$  (dyn/cm),  $\ln c$ ,  $d\gamma/d\ln c$ ,  $\Gamma_2$  (mol/cm<sup>2</sup>).

Σχεδιάζονται τα διαγράμματα  $\gamma = f(c)$  και  $\gamma = f(\ln c)$ . Από τις επαπτόμενες 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  $\sigma$  του μορίου της διαλυμένης ουσίας από την σχέση (9).

Επιφανειακή τάση H<sub>2</sub>O σε διάφορες θερμοκρασίες

$\theta$ (°C)	$\gamma$ (mN/m)	$\theta$ (°C)	$\gamma$ (mN/m)	$\theta$ (°C)	$\gamma$ (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)



# Σημειώματα

## Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0

## Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστημίων Αθηνών, Βασιλική Χαβρεδάκη, 2015.

Βασιλική Χαβρεδάκη. «Φυσικοχημεία 2–Εργαστηριακές Ασκήσεις. Επιφανειακή τάση διαλυμάτων». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <http://opencourses.uoa.gr/courses/CHEM107>

## Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

## Διατήρηση Σημειωμάτων

- Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:
- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

## Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Ευρωπαϊκή Ένωση  
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο

