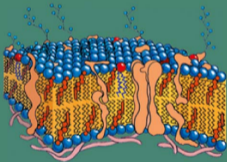


Κ. Παναγιώτου

ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ & ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ



Β' Έκδοση

Κάθε γνήσιο αντίτυπο υπογράφεται από τον συγγραφέα

ISBN 960-431-322-3

© Copyright: Κ. Παναγιώτου, Εκδόσεις Ζήτη, Μάιος 1995, Μάρτιος 1998, Θεσσαλονίκη

Η κατά οποιονδήποτε τρόπο και μέσο αναπαραγωγή, δημοσίευση ή χρησιμοποίηση όλου ή μερών του βιβλίου αυτού απαγορεύεται χωρίς την έγγραφη άδεια των συγγραφέων.



**Φωτοστοιχειοθεσία
- Εκτύπωση**

Βιβλιοπωλείο

Π. ΖΗΤΗ & Σια ΟΕ

18° χλμ. Θεσ/νίκης-Περαιάς (στροφή Τριλόφου) ● Τ.Θ. 170 57
Θεσσαλονίκη 542 10 ● ☎ & Fax (0392) 72 222 (3 γραμμές)

ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΖΗΤΗ

Αρμενοπούλου 27 ● ☎ (031) 203 720
Θεσσαλονίκη 546 35 ● Fax (031) 211 305

e-mail: ziti@hyper.gr

*Στην Πόπη,
στον Γιώργη, στη Βασιλική,
στη Στέλλα και στον Γρηγόρη*

ΠΡΟΛΟΓΟΣ α' έκδοσης

Η Επιστήμη των Διεπιφανειών και των Κολλοειδών (ΕΔΚ) δεν είναι μια καινούργια επιστήμη. Ήδη από τον περασμένο αιώνα υπήρχε έντονη δραστηριότητα σε πολλούς τομείς της. Μόλις, όμως, τα τελευταία σαράντα χρόνια έχει εδραιωθεί σαν επιστήμη με στερεό θεωρητικό υπόβαθρο. Η καθυστέρηση σ' αυτή την ωρίμανση οφείλεται τόσο στην πολυπλοκότητα των συστημάτων και των φαινομένων που μελετά όσο και στην καθυστέρηση ανάπτυξης και τελειοποίησης ενός πλήθους φυσικοχημικών τεχνικών, που είναι απαραίτητες για έγκυρες μετρήσεις και παρατηρήσεις αυτών των φαινομένων. Οι νέες τεχνικές δεν βοήθησαν μόνο στην κατανόηση των πολύπλοκων φαινομένων αλλά και διευρυναν εντυπωσιακά το πεδίο της ΕΔΚ. Είναι δύσκολο να βρεθεί κλάδος της φυσικής ή της χημείας σήμερα, ο οποίος να μην έχει συμβάλει στην ΕΔΚ. Παράλληλα, σε μεγάλο βαθμό, το πλείστο των τεχνολογιών αιχμής (μικροηλεκτρονική, βιοτεχνολογία, νέα υλικά, φάρμακα, τρόφιμα, αντιρρόπανση, κλπ) στηρίζεται στις αρχές της ΕΔΚ.

Από την φύση της η ΕΔΚ είναι μία επιστήμη, η οποία αναπτύσσεται στην "διεπιφάνεια" της φυσικής, της χημείας, της βιολογίας και των άλλων φυσικών επιστημών. Λόγω ακριβώς αυτού του πολυσύνθετου χαρακτήρα της και των άπειρων εφαρμογών της, παραμένει μία επιστήμη - πρόκληση για τα εκπαιδευτικά προγράμματα των Τμημάτων Χημικής Μηχανικής. Το Τμήμα μας στο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης έχει αποδεχθεί αυτή την πρόκληση και ενσωμάτωσε στο νέο πρόγραμμα σπουδών ξεχωριστό μάθημα με τίτλο : "Επιστήμη Επιφανειών και Κολλοειδών". Οι Σημειώσεις αυτές αποσκοπούν στο να βοηθήσουν τους φοιτητές να εμπεδώσουν *ορισμένα κεφάλαια* του μαθήματος και με κανένα τρόπο δεν υποκαθιστούν τις παραδόσεις.

Η ύλη έχει χωριστεί σε δύο κύριες ενότητες: Τα **διεπιφανειακά ή διαφασικά φαινόμενα** και τα **κολλοειδή ή μικροετερογενή συστήματα**. Στην πρώτη ενότητα μελετάται η (δι)επιφανειακή τάση και η προσρόφηση σε στερεές και υγρές επιφάνειες. Στη δεύτερη ενότητα, τα διεπιφανειακά φαινόμενα εξετάζονται σε συνάρτηση με το μέγεθος των σωματιδίων της διασπαρμένης φάσης. Στο βαθμό που είναι δυνατό, γίνεται μία ενιαία παρουσίαση των λυόφιλων και των λυόφοβων κολλοειδών. Οι φοιτητές έχουν ήδη παρακολουθήσει, σε προηγούμενο εξάμηνο, το μάθημα της Επιστήμης των Πολυμερών, οπότε, δεν υπάρχει κίνδυνος σύγχισης των πολυμερών με τα κολλοειδή - μία σύγχιση που είχε προκαλέσει τόση πικρία τις πρώτες δεκαε-

τίες του αιώνα μας σε στυλοβάτες της επιστήμης των πολυμερών, όπως ο Staudinger (Nobel 1953).

Θέματα, τα οποία θα μπορούσαν να παραληφθούν στην πρώτη ανάγνωση, χωρίς να διακοπεί η συνοχή του κειμένου, παρατίθενται υπό μορφή *ενθέτων*. Θέματα μεγαλύτερης έκτασης, τα οποία θα διέκοπταν την συνοχή του κειμένου, αλλά ουσιαστικά για την κατανόηση πολλών βασικών εννοιών, παρατίθενται υπό μορφή *παραρτημάτων* στο τέλος των Σημειώσεων. Σημαντική έκταση δίνεται στο παράρτημα των διαμορφώσεων των μακρομορίων. Κρίθηκε ότι η κατανόηση αυτών των διαμορφώσεων είναι ουσιαστική για την ορθή αντιμετώπιση των πολυμερών ως κolloειδών συστημάτων. Ένα πολυμερές, για παράδειγμα, σε μία συμπαγή, πυκνή διαμόρφωση, δεν διαφέρει από τις κolloειδείς σφαίρες, τις οποίες είχε υπόψη του ο Einstein, όταν παρουσίαζε τη θεωρία του για τις υδροδυναμικές ιδιότητες των κolloειδών. Το ίδιο, όμως, μακρομόριο σε διαφορετικές συνθήκες διαλύτη ή θερμοκρασίας μπορεί να εμφανίζεται με μία μέση "διογκωμένη" διαμόρφωση, στην οποία η μακροάλυσος καθίσταται διαπερατή από τον διαλύτη, οπότε η υδροδυναμική της συμπεριφορά έχει μικρή σχέση με την συμπεριφορά των διασπορών σφαιρικών σωματιδίων.

Γράφοντας τις Σημειώσεις αυτές αντιμετωπίστηκε ένα μεγάλο πρόβλημα: το πρόβλημα της ορολογίας. Οσο περίεργο και αν ακούγεται, δυστυχώς, δεν υπάρχει ακόμη ενιαία και αποδεκτή από όλους ελληνική ορολογία στον τομέα των διεπιφανειών και των κolloειδών. Ακόμη και ο όρος "διεπιφάνεια" δεν είναι από όλους αποδεκτός. Αξιόλογοι έλληνες επιστήμονες χρησιμοποιούν τον όρο "μεσεπιφάνεια", υποθέτω, κατά το μεσότοιχος, μεσοφόρι, μεσοχώρι, κλπ.. Συχνά, η διεπιφανειακή (ή μεσεπιφανειακή) περιοχή αντιμετωπίζεται ως ξεχωριστή φάση. Με το παραπάνω σκεπτικό, αυθόρμητα, θα έκλινε κανείς να την ονομάσει "μεσοφάση" κάτι, που πρέπει με κάθε τρόπο να αποφευχθεί. Στη διεθνή βιβλιογραφία ο όρος μεσοφάση (mesophase) χρησιμοποιείται για να περιγράψει τις υγροκρυσταλλικές φάσεις, οι οποίες εμφανίζουν μία ενδιάμεση τάξη μεταξύ των άμορφων και των κρυσταλλικών φάσεων. Το πρόβλημα της ορολογίας, φοβούμαι, ότι θα χρονίζει για πολύ, μέχρι να κατατεθεί στην ελληνική βιβλιογραφία ένα αυθεντικό σύγγραμμα, του οποίου ο συγγραφέας θα χειρίζεται την γλώσσα με την πρέπουσα επιστημονική ακρίβεια. Εύχομαι, αυτό να γίνει από κάποιον αναγνώστη αυτών των πρόχειρων Σημειώσεων.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ β' έκδοσης

Η πρώτη έκδοση του βιβλίου “*Διεπιφανειακά Φαινόμενα και Κολλοειδή Συστήματα*” εμφανίστηκε το 1995 και αποσκοπούσε στο να χρησιμοποιηθεί ως βασικό βοήθημα των σπουδαστών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του ΑΠΘ για το μάθημα κορμού “Επιστήμη Επιφανειών και Κολλοειδών”. Το βιβλίο ήλκυσε ένα ευρύτερο ενδιαφέρον τόσο του ακαδημαϊκού χώρου όσο και της βιομηχανίας. Με μεγάλη χαρά διαπιστώσαμε ότι στην Ελλάδα υπάρχει σημαντική δραστηριότητα στα αντικείμενα που εξετάζει το βιβλίο. Υπήρξε έντονο ενδιαφέρον ιδιαίτερα από τους χώρους της φαρμακευτικής, της τεχνολογίας τροφίμων, της βιομηχανίας καλλυντικών, απορρυπαντικών και χρωμάτων. Η αποδοχή αυτή μας ώθησε στο να προβούμε σε μία ανανεωμένη έκδοση, λαβαίνοντας υπόψη και τις παρατηρήσεις και τα σχόλια των αναγνωστών.

Στην παρούσα έκδοση έχει προστεθεί νέα ύλη, έχουν ξαναγραφεί μεγάλα τμήματα κεφαλαίων και έχουν γίνει οι διορθώσεις σε όλη την έκταση της ύλης. Στη νέα ύλη περιλαμβάνονται η προσρόφηση των μακρομορίων σε στερεά, οι μικροσκοπικές τεχνικές AFM και STM, οι αφροί και τα υμένια, οι πηκτές και η διεργασία λύματος - πηκτής (sol-gel). Έχει γίνει μία προσπάθεια ενιαίας αντιμετώπισης φαινομενικά ετερόκλητων αντικειμένων, λαβαίνοντας υπόψη ότι με τα διεπιφανειακά φαινόμενα και τα κολλοειδή ασχολούνται επιστήμονες με υποδομή που ποικίλει από την τεχνολογία των υλικών και την μικροηλεκτρονική ως την βιολογία και την ιατρική.

Σημαντικά συνέβαλαν στην διόρθωση του κειμένου ο επίκουρος καθηγητής κ. Ν. Φράγκης, ο λέκτορας κ. Χ. Λάμπρου, η επιστημονική συνεργάτις κ. Δ. Μισσοπολινού και σπουδαστές του Τμήματος που παρακολούθησαν το μάθημα. Καθοριστική ήταν η επιμέλεια και το ενδιαφέρον του προσωπικού των εκδόσεων Ζήτη. Όλους τους ευχαριστώ θερμά.

Θεσσαλονίκη, Μάρτιος 1998

Κ. Παναγιώτου

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Σελ.

<i>Εισαγωγή</i>	1
-----------------------	---

ΜΕΡΟΣ Α΄: ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1: Επιφανειακή τάση

1.1. Ορισμός - Βασικές έννοιες	11
1.2. Η εξίσωση Young και Laplace.....	14
1.3. Θερμοδυναμικός ορισμός της επιφανειακής τάσης καθαρών ουσιών.....	17
1.4. Γωνία επαφής.....	20
1.5. Φαινόμενα διαβροχής.....	23
1.6. Πρόσφυση και συνοχή.....	25
1.7. Τριχοειδή φαινόμενα.....	26
1.8. Άλλες πειραματικές μέθοδοι προσδιορισμού της επιφανειακής τάσης	29
1.9. Εξίσωση Kelvin. Υπέροχοι ατμοί. Υπέρθερμα ρευστά.....	33
1.10. Υπολογισμός της επιφανειακής τάσης καθαρού υγρού.....	38
1.11. Η συμβολή των δυνάμεων διασποράς στην επιφανειακή τάση.....	40

Κεφάλαιο 2: Προσρόφηση από διάλυμα (σε διεπιφάνεια υγρού - αερίου)

2.1. Υπολογισμός της επιφανειακής τάσης διαλυμάτων.....	45
2.2. Θερμοδυναμική των διεπιφανειών. Η ισόθερμη Gibbs	48
2.3. Τασιενεργές ή επιφανειοδραστικές ουσίες.....	56
2.4. Φυσικές ιδιότητες διαλυμάτων τασιενεργών ουσιών (Σχηματισμός μικυλίων - Κολλοειδή σύζευξης).....	60
2.5. Η δομή των μικυλίων	64
2.6. Διαλυτοποίηση	67
2.7. Θερμοδυναμική της μικυλιοποίησης	70
2.8. Η θερμοκρασία Kraft	76
2.9. Διεπιφανειακή διασπορά.....	76
2.10. Μονομοριακά στρώματα. Ο ζυγός των υμενίων	80
2.11. Οι φυσικές καταστάσεις των μονομοριακών στρωμάτων. Διδιάστατα καταστατικά διαγράμματα.....	83
2.12. Εφαρμογές των υμενίων	89

Κεφάλαιο 3: Προσρόφηση αερίων σε επιφάνειες στερεών

3.1. Εισαγωγικές έννοιες.....	95
3.2. Ισόθερμες προσρόφησης.....	96
3.3. Φυσική και χημική προσρόφηση.....	103
3.4. Εξισώσεις ισοθέρμων προσρόφησης.....	107
3.5. Διδιάστατες καταστατικές εξισώσεις και ισόθερμες προσρόφησης.....	117

Κεφάλαιο 4: Προσρόφηση σε στερεά από διαλύματα

4.1. Εισαγωγικές έννοιες.....	123
4.2. Προσρόφηση πολυμερών σε επιφάνειες στερεών.....	127

ΜΕΡΟΣ Β΄: ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ**Κεφάλαιο 5: Εισαγωγή στα μικροετερογενή συστήματα**

5.1. Τί είναι τα κολλοειδή;.....	141
5.2. Λυόφοβα και λυόφιλα κολλοειδή.....	144
5.3. Κολλοειδή συστήματα και διεπιφανειακά φαινόμενα.....	146
5.4. Παρασκευή των κολλοειδών συστημάτων.....	148
5.5. Καθαρισμός των κολλοειδών.....	155
5.6. Το υδρόλυμα του χρυσού: Ένα ιστορικό κολλοειδές.....	157

Κεφάλαιο 6: Οπτικές ιδιότητες των κολλοειδών

6.1. Σκέδαση του φωτός.....	159
6.2. Δυναμική σκέδαση του φωτός.....	165
6.3. Σκέδαση νετρονίων υπό μικρή γωνία.....	169
6.4. Μικροσκοπία.....	171

Κεφάλαιο 7: Κινητικές ιδιότητες των κολλοειδών

7.1. Η κίνηση Brown.....	186
7.2. Η κατακρήνηση ή κατακρήμνιση και ο συντελεστής τριβής.....	188
7.3. Η εξίσωση Stokes.....	190
7.4. Κατακρήνηση κολλοειδών. Η υπερφυγόκεντρος.....	193
7.5. Ο συντελεστής κατακρήνησης.....	197
7.6. Η διάχυση των κολλοειδών.....	198
7.7. Ο συντελεστής διάχυσης και ο συντελεστής τριβής.....	201
7.8. Διάχυση και κίνηση Brown.....	205
7.9. Κατακρήνηση και διάχυση κολλοειδών σε ισορροπία.....	209

7.10. Ο συντελεστής ιξώδους.....	211
7.11. Μέτρηση του ιξώδους κolloειδών.....	214
7.12. Ο νόμος ιξώδους του Einstein.....	220
7.13. Η επίδραση της διαλύτωσης και της ασυμμετρίας των σωματιδίων στο ιξώδες των κolloειδών διασπορών.....	222
7.14. Η εξίσωση Staudinger-Mark-Houwink.....	229
7.15. Ωσμωτική ισορροπία.....	231
7.16. Ισορροπία Donnan.....	246

Κεφάλαιο 8: Ηλεκτρικές ιδιότητες των κolloειδών

8.1. Η ηλεκτρική διπλοστοιβάδα.....	251
8.2. Η διάχυτη διπλοστοιβάδα.....	254
8.3. Το εσωτερικό μέρος της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας.....	260
8.4. Ηλεκτροσώμωση.....	268
8.5. Δυναμικό ροής.....	271
8.6. Ηλεκτροφόρηση.....	273
8.7. Δυναμικό κατακρίσεως.....	281

Κεφάλαιο 9: Σταθερότητα των κolloειδών συστημάτων

9.1. Η κρίσιμη συγκέντρωση κροκίδωσης και ο νόμος Schulze-Hardy.....	285
9.2. Εισαγωγή στη θεωρία DLVO (Deryagin - Landau και Verwey - Overbeek).....	287
9.3. Η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση διπλοστοιβάδων.....	288
9.4. Οι δυνάμεις van der Waals μεταξύ των κolloειδών σωματιδίων.....	291
9.5. Η θεωρία DVO και η κρίσιμη συγκέντρωση κροκίδωσης.....	300
9.6. Κινητική της κροκίδωσης.....	302
9.7. Πέψη κolloειδών.....	307
9.8. Όγκος κατακρίσεως και πήξη κolloειδών.....	307
9.9. Σταθερότητα συστημάτων λυόφιλων κolloειδών.....	312
9.10. Σταθεροποιητικά μέσα κolloειδούς διασποράς.....	313
9.11. Στερική σταθεροποίηση.....	315
9.12. Ευαισθητοποίηση κolloειδών.....	325
9.13. Αριθμός χρυσού.....	327

Κεφάλαιο 10: Γαλακτώματα

10.1. Εισαγωγικές έννοιες.....	329
10.2. Γενικές παρατηρήσεις στη σταθερότητα των γαλακτωμάτων.....	330
10.3. Η φύση του επιφανειοδραστικού γαλακτωματοποιητή και ο τύπος του γαλακτώματος.....	337

10.4. Ορισμένοι μηχανισμοί σταθεροποίησης των γαλακτωμάτων	339
10.5. Η σχέση δομής τασισενεργών και ιδιοτήτων των γαλακτωμάτων	343
10.6. Πολλαπλά γαλακτώματα	349

Κεφάλαιο 11: Μικρογαλακτώματα

11.1. Εισαγωγικές έννοιες	367
11.2. Τα διαγράμματα φάσεων και η δομή των μικρογαλακτωμάτων	371
11.3. Εφαρμογές των μικρογαλακτωμάτων	388

Κεφάλαιο 12: Πήκτες (gels)

12.1. Βασικές έννοιες και στατιστική προσέγγιση	393
12.2. Η θερμική μετάπτωση λύματος - πηκτής	399
12.3. Η θερμοδυναμική της διόγκωσης των πηκτών (gel swelling)	402
12.4. Μηχανικές - ρεολογικές ιδιότητες των πηκτών	407
12.5. Η Διεργασία Λύματος - Πηκτής (Sol-Gel Process)	411

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

Παράρτημα Α': Εισαγωγή στις διαμοριακές δυνάμεις	427
A.1. Βασικές έννοιες της ηλεκτροστατικής	427
A.2. Διαμοριακές δυνάμεις και ενέργειες αλληλεπίδρασης	430
Παράρτημα Β': Το νερό και η μοναδικότητά του	435
Παράρτημα Γ': Οι διαμορφώσεις των μακρομορίων	441
Γ.1. Εισαγωγικές έννοιες	441
Γ.2. Κατανομή Poisson και η κανονική κατανομή	443
Γ.3. Η διωνυμική κατανομή	444
Γ.4. Κανονική κατανομή	445
Γ.5. Η στατιστική του τυχαίου περιπάτου	446
Γ.6. Οι διαμορφώσεις των μακρομορίων	447
Γ.7. Η γυροσκοπική ακτίνα	455
Γ.8. Οι αδιατάρακτες διαστάσεις και η θερμοκρασία θ	459
Βιβλιογραφία	463
Ευρετήριο όρων	467

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μεταξύ δύο φάσεων σε ισορροπία υπάρχει πάντοτε μία διαχωριστική "επιφάνεια" ή *διεπιφάνεια*. Τα μόρια της διαχωριστικής "επιφάνειας", όπως θα δούμε πιο κάτω, έχουν ιδιότητες διαφορετικές από εκείνες των μορίων των δύο φάσεων σε ισορροπία. Στην ανάλυση των ιδιοτήτων των ομογενών συστημάτων ή την ανάλυση της ισορροπίας φάσεων, αγνοούσαμε τις διεπιφάνειες υποθέτοντας, σιωπηλά, ότι ο αριθμός των μορίων στο εσωτερικό των ομογενών φάσεων είναι ασύγκριτα μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο αριθμό στη διεπιφάνεια. Η υπόθεση, όμως, αυτή δεν ισχύει πάντοτε. Στο μάθημα αυτό θα συναντήσουμε ένα πλήθος περιπτώσεων, όπου το ποσοστό των διεπιφανειακών μορίων κάθε άλλο παρά αμελητέο είναι σε σχέση με το ποσοστό των μορίων των ογκωδών (bulk) φάσεων. Στις περιπτώσεις αυτές η συμβολή των διεπιφανειών στις ιδιότητες του συστήματός μας είναι ουσιαστική, ακόμη και κυρίαρχη. Ένας αριθμός σημαντικών φαινομένων προκύπτουν από το γεγονός ότι οι διεπιφάνειες έχουν ιδιότητες διαφορετικές από τις ιδιότητες των ογκωδών φάσεων. Τα φαινόμενα αυτά τα ονομάζουμε *διεπιφανειακά φαινόμενα*.

Σαν παραδείγματα επιφανειακών φαινομένων, των οποίων όλοι έχουμε εμπειρία, θα μπορούσαν να αναφερθούν τα ακόλουθα :

- Το σχεδόν σφαιρικό σχήμα των σταγόνων της βροχής, η ανύψωση υγρών σε τριχοειδείς σωλήνες, ο αφρισμός, η διαβροχή, η συγκόλληση και η δράση των απορρυπαντικών είναι αποτελέσματα της *διεπιφανειακής τάσης* των υλικών.
- Σε ορισμένα συστήματα εμφανίζεται η τάση *προσρόφησης* ορισμένων ουσιών σε στερεές ή υγρές επιφάνειες. Έτσι ο αποχρωματισμός ενός υδατικού διαλύματος με ενεργό άνθρακα είναι αποτέλεσμα της *εκλεκτικής προσρόφησης* των χρωστικών στην επιφάνεια του άνθρακα. Στην ετερογενή κατάλυση ένα βασικό στάδιο των αντιδράσεων είναι η προσρόφηση του ή των αντιδρώντων στην επιφάνεια του καταλύτη. Στην χρωματογραφία αξιοποιείται ο διαφορετικός βαθμός προσρόφησης των διαφόρων ουσιών για τον διαχωρισμό μιγμάτων και την ταυτοποίησή τους.
- Το γάλα, το βούτυρο, τα σύννεφα, ο καπνός, η ομίχλη, τα πλαστικά χρώματα, μεγάλος αριθμός φαρμακευτικών σκευασμάτων και κοσμητικών,

οι μελάνες, οι αφροί, οι χυμοί φρούτων, τα ζελέ, οι πηκτές, τα μαργαριτάρια, η άργιλος, τα συστήματα πολυμερισμού ορισμένων μονομερών είναι παραδείγματα *μικροετερογενών συστημάτων*. Στην τελευταία αυτή περίπτωση ένα πλήθος μικροφάσεων ευρίσκονται διασκορπισμένες σε μία συνεχή φάση, τη φάση διασποράς. Λόγω του μικρού μεγέθους των διασπαρμένων μικροφάσεων και του πλήθους τους, το σύστημα εμφανίζει μία τεράστια διεπιφάνεια. Ανάλογα με το μέγεθος των διεσπαρμένων μικροφάσεων (τυπικά μεταξύ 5 nm και 5 μm) και το είδος της συνεχούς και της ασυνεχούς φάσης (στερεά, υγρή, αέρια) διακρίνουμε διάφορα συστήματα σε διασπορά. Οποσδήποτε όλοι θα έχουμε συναντήσει όρους όπως: *αιωρήματα, γαλακτώματα, κολλοειδή, αερολύματα (aerosols)*.

Οι Σημειώσεις αυτές χωρίζονται σε δύο κύρια μέρη:

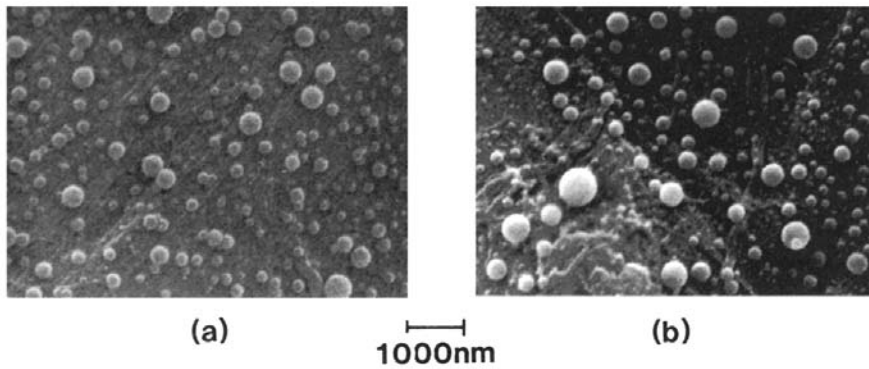
- 1) **τα διεπιφανειακά φαινόμενα και**
- 2) **τα κολλοειδή ή μικροετερογενή συστήματα.**

Στο πρώτο μέρος εξετάζεται, κατά κύριο λόγο, η διεπιφανειακή τάση και η προσρόφηση στη διεπιφάνεια. Στο δεύτερο μέρος, τα διεπιφανειακά φαινόμενα εξετάζονται σε συνάρτηση με το μέγεθος των διεσπαρμένων μικροφάσεων. Η κατανόηση του πρώτου μέρους είναι, ως ένα βαθμό, απαραίτητη για την κατανόηση του δεύτερου μέρους.

Η ανάπτυξη της επιστήμης και τεχνολογίας των διεπιφανειών και των κολλοειδών, σε γενικές γραμμές, συντελείται σήμερα σε τρία επάλληλα αλλά έντονα αλληλοεπιδρώντα επίπεδα:

- 1) την ανάπτυξη νέων προηγμένων πειραματικών τεχνικών,
- 2) την ανάπτυξη και βελτίωση θεμελιωδών θεωριών και μοριακών προσομοιώσεων και
- 3) την τεχνολογική εφαρμογή σε ποικίλης κλίμακας διεργασίες και εγκαταστάσεις.

Ο προσανατολισμός στις νέες πειραματικές τεχνικές έχει ένα διττό χαρακτήρα: αφενός την λεπτομερέστερη και ακριβέστερη παρατήρηση και μελέτη των ιδιοτήτων των διεπιφανειών και των κολλοειδών, αφετέρου, την ελεγχόμενη παρασκευή επιφανειών, υμενίων και μικροετερογενών συστημάτων. Με σύγχρονες τεχνικές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας ή μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (atomic force microscopy - AFM, scanning force microscopy - SFM, scanning tunneling microscopy - STM, lateral force microscopy - LFM, κλπ) είναι δυνατόν να κάνουμε "απ' ευθείας" παρατηρήσεις σε μοριακό επίπεδο τόσο σε ανθεκτικές όσο και σε ευπαθείς επιφάνειες. Στις εικόνες 1, 2 και 3 παρουσιάζονται τυπικές μικροφωτογραφίες με τις τεχνικές SEM (scanning electron microscopy), STM και AFM αντίστοιχα.

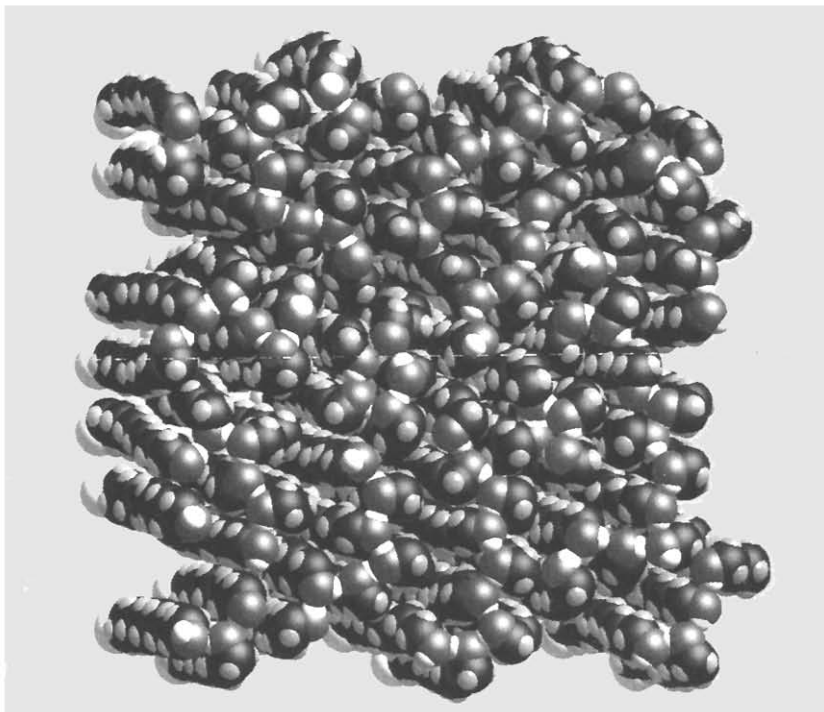
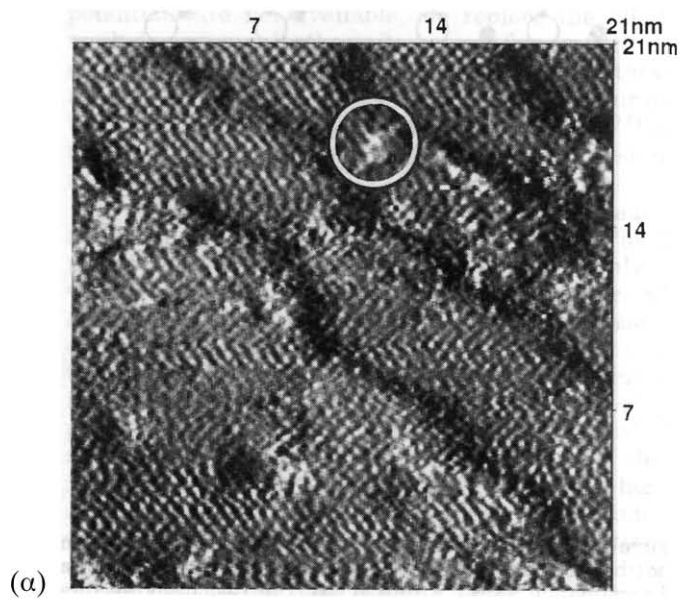


Εικόνα 1: Μικροφωτογραφίες με την τεχνική SEM λιποσωματίων, τα οποία σχηματίζονται από συστήματα: a) φωσφολιπιδίων/νερού/μεθανόλης και b) φωσφολιπιδίων/νερού/αιθανόλης. Παρατηρείστε την ανομοιομορφία των σωματιδίων.

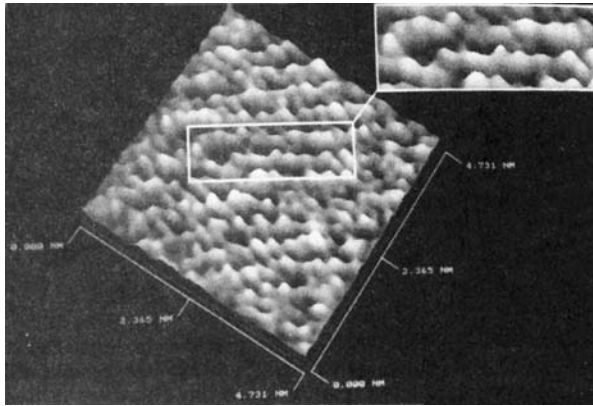
Είναι σαφές ότι με τις σύγχρονες μικροσκοπικές τεχνικές είναι δυνατή σε ορισμένες περιπτώσεις όχι μόνο η παρατήρηση των επιφανειακών λεπτομερειών αλλά και η ακριβής εκτίμηση των διαστάσεων των κολλοειδών σωματιδίων. Δυστυχώς οι τεχνικές αυτές δεν είναι εύκολο να χρησιμοποιηθούν σε όλες τις περιπτώσεις. Στο πλαίσιο αυτού του μαθήματος θα γνωρίσουμε έναν αριθμό εναλλακτικών τεχνικών, με τις οποίες μπορούμε να εκτιμήσουμε τα μεγέθη, τις κατανομές μεγεθών και το σχήμα των κολλοειδών σωματιδίων. Κατά κανόνα είναι απαραίτητος ο συνδυασμός διαφόρων τεχνικών για τις παραπάνω εκτιμήσεις.

Ο άλλος προσανατολισμός των σύγχρονων πειραματικών τεχνικών είναι προς την ελεγχόμενη παρασκευή τόσο κολλοειδών συστημάτων όσο και ειδικών επιφανειών. Η δυνατότητα, για παράδειγμα, ελεγχόμενων επιφανειακών επικαλύψεων με φυσική ή χημική εναπόθεση ατμών (physical vapor deposition -PVD, chemical vapor deposition- CVD) ή με μονομοριακά υμένια (Langmuir-Blodgett films) έχει δώσει τεράστια ώθηση στην μικροηλεκτρονική και την τεχνολογία των επικαλύψεων.

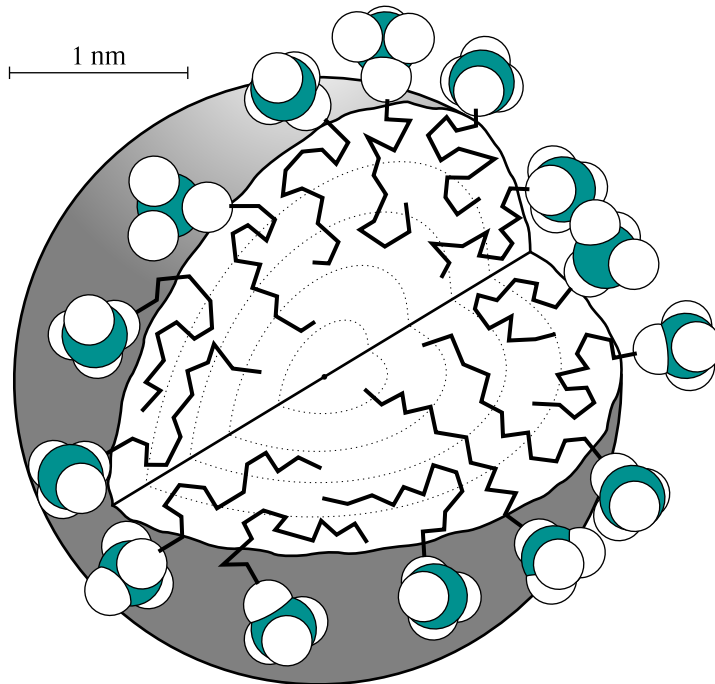
Με την διαρκώς αυξανόμενη ισχύ των σύγχρονων υπολογιστών είναι ευχερέστερη η δοκιμασία θεμελιωδών θεωριών των διεπιφανειακών φαινομένων. Εκτός του ότι περιορίζεται σημαντικά ο απαιτούμενος χρόνος για αριθμητικές επιλύσεις εξισώσεων που προσομοιώνουν διεργασίες σε κολλοειδή συστήματα, είναι σήμερα ευχερέστερη η εφαρμογή τεχνικών μοριακής προσομοίωσης (Monte Carlo, μοριακή δυναμική, δυναμική Brown, κλπ) για την καλλίτερη κατανόηση ορισμένων χαρακτηριστικών των διεπιφανειακών φαινομένων. Στην εικόνα 2β παρουσιάζεται μία εικόνα, όπως εμφανίζεται



Εικόνα 2: α) Μικροφωτογραφία με την τεχνική STM της μονομοριακής αυτοδιευθέτησης της μερκαπτοενδεκανόλης σε επιφάνεια χρυσού (111). β) Μοριακή προσομοίωση με την τεχνική της μοριακής δυναμικής του μονομοριακού στρώματος κατά την αυτοδιευθέτηση της μερκαπτοενδεκανόλης σε επιφάνεια χρυσού.



Εικόνα 3: Μικροφωτογραφία της επιφάνειας ισχυρά προσανατολισμένου πολυαιθυλενίου με την τεχνική AFM. Στο ένθετο δεξιά φαίνεται καθαρά η αναδίπλωση της μακροαλυσών.

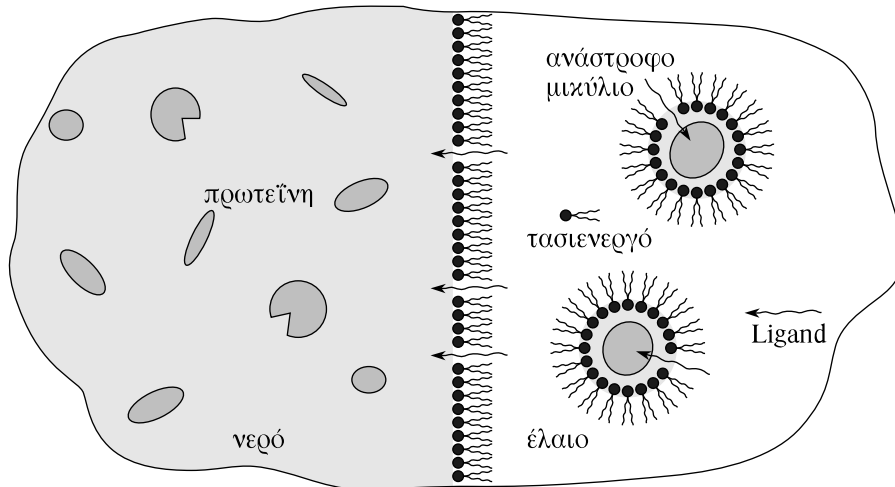


Εικόνα 4: Μοριακή προσομοίωση του μικυλίου του SDS σε συνθήκες εξωτερικές συνθήκες. Πάνω αριστερά εμφανίζεται μία κλίμακα για την εκτίμηση των μεγεθών. Το συγκεκριμένο μικύλιο αποτελείται από 50 περίπου μόρια SDS.

στην οθόνη ενός υπολογιστή, κατά την προσομοίωση με μοριακή δυναμική της αυτοδιευθέτησης των μοντέλων τασιενεργών μορίων της μερκαπτοενδεκανόλης σε επιφάνεια χρυσού. Η ομοιότητα της εικόνας αυτής με την STM μικροφωτογραφία - εικόνα 2α της πραγματικής επιφάνειας είναι αξιοσημείωτη. Στην εικόνα 4 παρουσιάζεται ένα μοντέλο - μικύλιο (βλέπε κεφάλαιο 2) αποτελούμενο από μόρια δωδεκυλοσουλφονικού νατρίου (sodium dodecyl sulphate - SDS), όπως προκύπτει από στατιστικομηχανικούς υπολογισμούς με βάση τις ισχύουσες σήμερα θεωρίες των κολλοειδών σύζευξης.

Τα παραπάνω κάθε άλλο παρά έχουν παραμείνει απλή ακαδημαϊκή περιέργεια. Η τεχνολογική ανάπτυξη, η οποία εδράζεται στις αρχές των διεπιφανειακών φαινομένων και των κολλοειδών συστημάτων, είναι, σήμερα, θεαματική. Θα έχουμε αρκετές ευκαιρίες στη συνέχεια για να αναφερθούμε σε τέτοιες τεχνολογικές εφαρμογές. Για να δώσουμε το "στίγμα" των εφαρμογών αυτών αναφέρουμε εδώ, μία νέα γενεά διεργασιών βιομηχανικών διαχωρισμών, οι οποίες στηρίζονται στα διεπιφανειακά φαινόμενα.

Στο χώρο της βιοτεχνολογίας αξιοποιούνται οι ήπιες συνθήκες κάτω από τις οποίες συντελούνται διαχωρισμοί με τασιενεργές ουσίες για την παραλαβή και τον καθαρισμό πολύτιμων βιοχημικών συστατικών. Στην εικόνα 5 παρουσιάζονται οι αρχές αυτού του διαχωρισμού με ανάστροφα μικύλια.



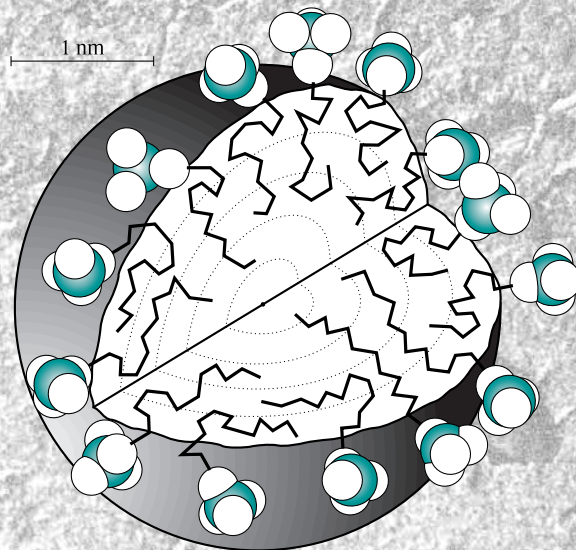
Εικόνα 5: Διαχωρισμός των πρωτεϊνών με ανάστροφα μικύλια. Εκτός από τα τασιενεργά μόρια χρησιμοποιούνται και βιοτασιενεργές ουσίες (ligands), οι οποίες ενούμενες με την πρωτεΐνη διευκολύνουν την μεταφορά της στο εσωτερικό των μικυλίων. Το περιεχόμενο των μικυλίων (πρωτεΐνη και ligands) ανακτάται σε μία επόμενη φάση σε ένα κατάλληλο υδατικό διάλυμα.

Θα έχουμε την ευκαιρία στο κεφάλαιο 2 να ιδούμε τί είναι οι τασιενεργές ουσίες και στο κεφάλαιο 11 τί είναι τα ανάστροφα μικύλια. Στον τομέα του ελέγχου της ρύπανσης οι τασιενεργές ουσίες χρησιμοποιούνται όχι μόνο για τον καθαρισμό των υδατικών αποβλήτων και την απομάκρυνση των διαλυμένων οργανικών ουσιών και βαρέων μετάλλων με σημαντικά μειωμένη κατανάλωση ενέργειας σε σχέση με τις συμβατικές τεχνικές απορρύπανσης, αλλά και για την ποσοτική ανάκτηση αυτών των ουσιών.

Αν και έχει γίνει προσπάθεια για μία ορθολογική διευθέτηση των κεφαλαίων, υπάρχει ένας βαθμός αυθαιρεσίας στην κατανομή της ύλης στις Σημειώσεις. Για παράδειγμα, τα γαλακτώματα, τα μικρογαλακτώματα και τα κολλοειδή σύζευξης θα μπορούσαν να αποτελέσουν μία ενότητα και να εξετασθούν μαζί. Κρίθηκε, όμως, προτιμότερο να παρεμβληθούν τα κεφάλαια, που εξετάζουν τις ιδιότητες των κολλοειδών, ώστε να μπορέσουμε να επικεντρωθούμε στις ιδιαιτερότητες των παραπάνω συστημάτων.

ΜΕΡΟΣ Α'

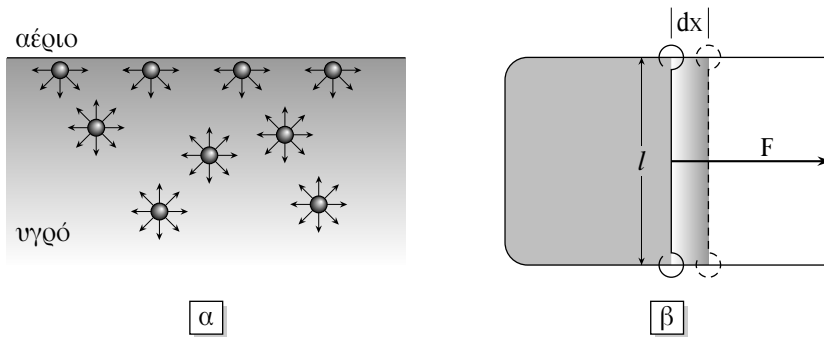
ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ



1.1. Ορισμός - Βασικές Έννοιες

Στην ενότητα αυτή θα ασχοληθούμε με την περιοχή μεταξύ δύο φάσεων σε ισορροπία: την *διεπιφάνεια*. Αρχικά θα εξετάσουμε την διεπιφάνεια υγρού - αερίου, η οποία έχει ένα ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της ευκινησίας της. Θα ιδούμε σε λίγο ότι τα υγρά συμπεριφέρονται σαν να είναι καλυμμένα με μια μεμβράνη, όπως η μεμβράνη του μπαλονιού και τείνουν να πάρουν ένα σχήμα ελάχιστης επιφάνειας. Απουσία βαρύτητας, το σχήμα αυτό είναι σφαιρικό. Κάθε προσπάθεια να παραμορφώσουμε αυτό το αυθόρμητο σφαιρικό σχήμα συναντά μία αντίσταση. Για να αυξηθεί η διεπιφάνεια, θα πρέπει να πραγματοποιηθεί ένα έργο έναντι μιας δύναμης: της *επιφανειακής τάσης*. Για να κατανοήσουμε την προέλευση αυτής της δύναμης ας εξετάσουμε την εικόνα 1.1α.

Μεταξύ των μορίων ενός σώματος υπάρχουν διαμοριακές έλξεις, οι οποίες εξασφαλίζουν τη συνοχή του σώματος. Ένα μόριο στο εσωτερικό μιας υγρής φάσης έλκεται από τα περιβάλλοντα γειτονικά του μόρια. Κατά μέσο όρο, η συνισταμένη αυτών των ελκτικών δυνάμεων είναι μηδενική. Δεν υπάρχουν ακόρεστες δυνάμεις που θα οδηγούσαν σε αυξημένη δυναμική ενέργεια και δεν προκύπτει καμία δύναμη, η οποία να τείνει να κινήσει το μόριο κατά προτίμηση προς κάποια κατεύθυνση. Στα μόρια όμως της διεπιφάνειας υγρού-αερίου, λόγω της μεγάλης αραιώσης της αέριας φάσης, δεν ασκείται ουσιαστικά καμία ελκτική δύναμη από την αέρια φάση. Παραμένει έτσι η ελκτική δύναμη από τα γειτονικά μόρια της υγρής φάσης, με συνέπεια, στα μόρια της διεπιφάνειας να ασκείται μία καθαρή δύναμη προς το εσωτερικό του υγρού. Αυτό φαίνεται σχηματικά στην εικόνα 1.1α. Αν θέλουμε να εκτείνουμε το εμβαδόν της διεπιφάνειας, θα πρέπει να φέρουμε στην επιφάνεια μόρια από το εσωτερικό του υγρού. Αυτό όμως συνεπάγεται πραγματοποίηση έργου έναντι των συνεκτικών (cohesive) διαμοριακών δυνάμεων του υγρού, με συνέπεια, η γραμμομοριακή ελεύθερη ενθαλπία στην



Εικόνα 1.1: α) Οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων στην επιφάνεια και στο εσωτερικό ενός υγρού. β) Συρμάτινο πλαίσιο-διάταξη για τη μελέτη της επιφανειακής τάσης ενός υγρού.

διεπιφάνεια να είναι μεγαλύτερη από εκείνη στο εσωτερικό της υγρής φάσης. Μιλάμε, έτσι, για μία πρόσθετη ελεύθερη ενθαλπία της διεπιφάνειας (σε σχέση με εκείνη του υγρού). Στο σύστημα SI οι μονάδες αυτής της ενέργειας ανά μονάδα επιφάνειας είναι $\frac{\text{J}}{\text{m}^2}$ ή $\frac{\text{Kg}}{\text{s}^2}$ ή $\frac{\text{N}}{\text{m}}$. Οι τελευταίες μονάδες μας δείχνουν, ότι αυτή η πρόσθετη ελεύθερη ενθαλπία ανά μονάδα επιφάνειας είναι, επίσης, μία δύναμη ανά μονάδα μήκους.

Το 1805 ο άγγλος φυσικός και γιατρός Thomas Young έδειξε ότι οι μηχανικές ιδιότητες των επιφανειών θα μπορούσαν να συσχετισθούν με εκείνες μιας υποθετικής μεμβράνης επαφλωμένης στην επιφάνεια. Σαν ανάλογο παράδειγμα θα μπορούσαμε να αναφέρουμε τη σαπουνόφουσκα, η οποία, υπό την επίδραση της τάσης της μεμβράνης, παίρνει το σφαιρικό σχήμα ή ακόμα, το μπαλόνι. Κατά τον ίδιο τρόπο και μία υγρή φάση οποιουδήποτε μεγέθους, όταν εξουδετερωθεί η επίδραση του πεδίου βαρύτητας, παίρνει ένα εντελώς σφαιρικό σχήμα. Για παράδειγμα, αν σε μίγμα νερού και αιθανόλης, πυκνότητας ίσης με την πυκνότητα του ελαίου, εισαγάγουμε σταγόνα ελαίου, η τελευταία θα πάρει σφαιρικό σχήμα ανεξάρτητα από το μέγεθός της. Το σφαιρικό σχήμα των σταγόνων, βέβαια, μπορεί να εξηγηθεί και χωρίς να καταφύγουμε στο μηχανιστικό πρότυπο της μεμβράνης. Πολύ απλά, στη γλώσσα της θερμοδυναμικής, το σύστημα (η σταγόνα) θα επιλέξει εκείνο το σχήμα, το οποίο ελαχιστοποιεί την πρόσθετη ελεύθερη ενθαλπία της επιφάνειάς του. Επιλέγει το σφαιρικό σχήμα γιατί η επιφάνεια της σφαίρας είναι η μικρότερη δυνατή επιφάνεια που περιβάλλει έναν συγκεκριμένο όγκο.

Η εικόνα 1.1β δείχνει ένα λεπτό φίλμ (υμένα), π.χ. ένα φίλμ σαπυνοδιαλύματος, εκτεταμένο σε ένα συρμάτινο πλαίσιο με τη μία πλευρά (δεξιά στην εικόνα), μήκους l , μετακινούμενη. Το φίλμ έχει δύο πλευρές και το

ολικό μήκος ή η περίμετρος του φιλμ στη μετακινούμενη πλευρά είναι $2l$. Η δύναμη, η οποία απαιτείται για να εκταθεί το φιλμ, είναι ανάλογη αυτού του μήκους:

$$F = \gamma(2l) \quad (1.1)$$

Η σταθερά αναλογίας, γ , στην παραπάνω σχέση είναι η *διεπιφανειακή τάση* ή, απλούστερα η *επιφανειακή τάση* του υγρού του υμένα. Από την εξίσωση 1.1 προκύπτει ότι οι διαστάσεις της επιφανειακής τάσης είναι $\left[\frac{\text{δύναμη}}{\text{μήκος}} \right]$, π.χ., $\frac{\text{N}}{\text{m}}$. Η επιφανειακή τάση, ως δύναμη ανά μονάδα μήκους, δρα εφαπτομενικά στην επιφάνεια με κατεύθυνση προς το εσωτερικό, έτσι ώστε να εναντιώνεται πάντα σε κάθε προσπάθεια έκτασης της επιφάνειας. Ας δούμε όμως πώς προκύπτουν και οι εναλλακτικές διαστάσεις της επιφανειακής τάσης.

Αν η κινητή πλευρά στο σχήμα 1β μετακινηθεί κατά dx , η επιφάνεια του φιλμ αυξάνει κατά $dA = 2(dx)$ και το στοιχειώδες έργο, το οποίο πραγματοποιείται είναι: $dW = Fdx = 2\gamma l dx$. Έτσι η επιφανειακή τάση γ προκύπτει ως:

$$\gamma = \frac{2\gamma l dx}{2l dx} = \frac{\text{πραγματοποιηθέν έργο}}{\text{αύξηση εμβαδού επιφάνειας}} \quad (1.2)$$

Το παραπάνω έργο δεν είναι παρό η αύξηση της ελεύθερης ενθαλπίας της επιφάνειας. Έτσι, η γ δεν είναι παρό η πρόσθετη ελεύθερη ενθαλπία της επιφάνειας ανά μονάδα επιφάνειας. Για τον θερμοδυναμικά ακριβέστερο ορισμό της γ θα επανέλθουμε σε επόμενη παράγραφο.

Είναι σαφές από την εξίσωση 1.2, ότι οι μονάδες της επιφανειακής τάσης είναι επίσης $\left[\frac{\text{έργο}}{\text{εμβαδόν επιφάνειας}} \right]$, π.χ., $\frac{\text{J}}{\text{m}^2}$.

Στην Εισαγωγή, όταν πρωτοσυναντήσαμε τη λέξη επιφάνεια τη συναντήσαμε μέσα σε ομοιοματικά: "επιφάνεια". Για ποιό λόγο; Στην πραγματικότητα *μία διεπιφάνεια που χωρίζει δύο ογκώδεις φάσεις α και β είναι μία περιοχή ορισμένου πάχους, στην οποία υπάρχει μία βαθμιαία μεταβολή από τις ιδιότητες της φάσης α σε εκείνες της φάσης β* . Η μεγάλη συμβολή του Young ήταν το ότι έδειξε πώς, όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες, μία τέτοια διεπιφανειακή περιοχή μπορεί εντελώς ισοδύναμα να αντικατασταθεί από το υποθετικό μοντέλο της εκτεταμένης μεμβράνης απειροστού πάχους. Η ακριβής θέση αυτής της υποθετικής διαχωριστικής επιφάνειας μεταξύ των δύο φάσεων λέγεται *επιφάνεια τάσης*.

1.2. Η εξίσωση των Young και Laplace

Όταν η επιφάνεια ενός υγρού είναι καμπυλωμένη (δεν είναι επίπεδη) –κοίλη ή κυρτή– τότε οι πιέσεις εκατέρωθεν της επιφάνειας δεν είναι ίσες. Έτσι, η πίεση στο εσωτερικό μιας μικρής σταγόνας είναι μεγαλύτερη από την πίεση στο εξωτερικό περιβάλλον της σταγόνας. Η διαφορά πίεσης εκατέρωθεν καμπυλωμένης επιφάνειας δίνεται από την εξίσωση Young-Laplace, της οποίας μία απλουστευμένη εξαγωγή δίνεται παρακάτω.

Ας θεωρήσουμε μία σφαιρική σταγόνα υγρού ακτίνας R . Η επιφανειακή τάση του υγρού έστω γ , οπότε η πρόσθετη επιφανειακή ελεύθερη ενθαλπία θα είναι ίση με το γινόμενο της γ επί το εμβαδόν της επιφάνειας, δηλαδή, ίση με $4\pi R^2\gamma$. Έστω P_1 και P_2 οι πιέσεις στο εσωτερικό και εξωτερικό της σταγόνας αντίστοιχα.

Ας θεωρήσουμε μία στοιχειώδη μεταβολή του όγκου της σταγόνας έτσι ώστε στην τελική κατάσταση η ακτίνα της να είναι $R+dR$. Αυτή η διόγκωση συνεπάγεται αύξηση της επιφάνειας της σταγόνας, άρα και αύξηση της ελεύθερης επιφανειακής ενθαλπίας του συστήματος κατά $\gamma d(4\pi R^2) = 8\pi R dR$. Για να επιτευχθεί επομένως αυτή η διόγκωση, το σύστημα θα πρέπει να επιτελέσει μηχανικό έργο ίσο με την παραπάνω μεταβολή της ελεύθερης επιφανειακής ενθαλπίας. Το μηχανικό έργο υπολογίζεται, απλά, σαν δύναμη επί στοιχειώδη μετατόπιση. Στην προκειμένη περίπτωση, η δύναμη είναι η διαφορά πιέσεων εκατέρωθεν της επιφάνειας, $P_1 - P_2$, επί το εμβαδόν της επιφάνειας $4\pi R^2$. Έτσι για στοιχειώδη μετατόπιση της επιφάνειας κατά dR το μηχανικό έργο είναι $(P_1 - P_2)4\pi R^2 dR$. Έχουμε λοιπόν

$$(P_1 - P_2)4\pi R^2 dR = 8\pi R dR \gamma$$

ή

$$P_1 - P_2 = \Delta P = \frac{2\gamma}{R} = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (1.3)$$

Αυτή είναι η εξίσωση Young-Laplace για μία σφαιρική επιφάνεια. Στην ίδια εξίσωση θα καταλήγαμε, αν στην παραπάνω ανάλυση αντί για ολόκληρη τη σφαίρα θα παίρναμε ένα τμήμα της. Η σφαίρα είναι μία καμπυλωμένη επιφάνεια σε κάθε σημείο της οποίας οι ακτίνες καμπυλότητας είναι ίσες (με την ακτίνα της R). Στη γενική περίπτωση μιας καμπυλωμένης επιφάνειας, που χαρακτηρίζεται με ακτίνες καμπυλότητας R_1 και R_2 σε κάθε σημείο, πόση είναι η διαφορά πίεσης ΔP ; Την απάντηση στο ερώτημα αυτό μας τη δίνει η γενικευμένη εξίσωση Young-Laplace (ή απλά, η εξίσωση Laplace), η οποία γράφεται ως εξής:

$$P_1 - P_2 = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (1.4)$$

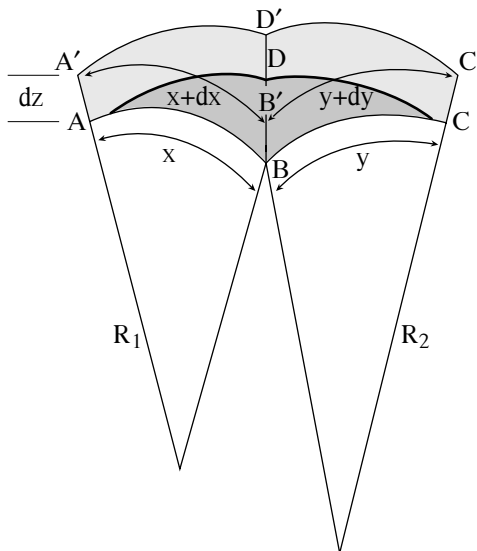
Στο ένθετο I παρουσιάζεται μία απόδειξη της εξίσωσης 1.4.

Ένθετο I

Στην εικόνα A, παρουσιάζεται ένα τμήμα $ABCD$ της καμπυλωμένης επιφάνειας. Η επιφάνεια έχει κοπεί με δύο κάθετα μεταξύ τους επίπεδα τα οποία περιέχουν την κάθετη στην καμπυλωμένη επιφάνεια. Οι τομές της επιφάνειας και των επιπέδων είναι τα τόξα AB και BC με μήκη x και y αντίστοιχα. Το εξεταζόμενο τμήμα της καμπυλωμένης επιφάνειας είναι αρκετά μικρό, ώστε τα τόξα AB και BC να μπορούν να θεωρηθούν τόξα κύκλων με ακτίνες R_1 και R_2 αντίστοιχα, όπως φαίνεται στην εικόνα A. Οι ακτίνες αυτές είναι οι ακτίνες καμπυλότητας της επιφάνειας στο εξεταζόμενο τμήμα. Ας θεωρήσουμε τώρα ότι η καμπυλωμένη επιφάνεια κινείται προς τα έξω κατά μία στοιχειώδη μετατόπιση dz , στη νέα θέση $A'B'C'D'$. Η επιφάνεια διατηρεί την καμπυλότητά της και, επομένως, τα άκρα των τόξων AB και BC μετακινούνται κατά μήκος ακτίνων. Συνέπεια αυτού είναι η αύξηση του μήκους των τόξων σε $x+dx$ και $y+dy$ αντίστοιχα. Φυσικά και η επιφάνεια του τμήματος αυξάνει κατά

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

Η αύξηση όμως αυτή της επιφάνειας απαιτεί έργο, το οποίο παρέχεται από μία διαφορά πίεσης, ΔP , εκατέρωθεν του τμήματος της επιφάνειας. Ας υπολογίσουμε τώρα τα δύο αυτά ισοδύναμα έργα.



Εικόνα A: Η στοιχειώδης μετατόπιση του τμήματος $ABCD$ μίας καμπυλωμένης επιφάνειας.

Το έργο που παρέχεται από την υπάρχουσα διαφορά πίεσης είναι του κλασικού τύπου "πίεσης-όγκου", δηλαδή

$$dW = \Delta P dV = \Delta P(x y dz).$$

Το έργο, το οποίο απαιτείται για την αύξηση της επιφάνειας, υπολογίζεται από την εξίσωση 1.2 ως:

$$dW = \gamma dA = \gamma(x dy + y dx).$$

Εξισώνοντας τα δύο αυτά έργα παίρνουμε:

$$\gamma(x dy + y dx) = \Delta P x y dz.$$

Διαιρώντας κατά μέλη την εξίσωση αυτή με $x y dz$ παίρνουμε:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{dy}{y dz} + \frac{dx}{x dz} \right) \quad (a)$$

Από τα όμοια τρίγωνα της εικόνας Α προκύπτει εύκολα ότι

$$\frac{x+dx}{R_1+dz} = \frac{x}{R_1} = \frac{dx}{dz} \quad \text{ή} \quad \frac{dx}{x dz} = \frac{1}{R_1}$$

και

$$\frac{y+dy}{R_2+dz} = \frac{y}{R_2} = \frac{dy}{dz} \quad \text{ή} \quad \frac{dy}{y dz} = \frac{1}{R_2}$$

οπότε, αντικαθιστώντας στην εξίσωση α παίρνουμε την εξίσωση 1.4.

Πρέπει να τονίσουμε ότι τα επίπεδα που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των ακτίνων καμπυλότητας, σε ένα σημείο της καμπυλωμένης επιφάνειας, είναι μεταξύ τους κάθετα και περιέχουν την κάθετη στην επιφάνεια σ' αυτό το σημείο. Η τομή του καθενός από τα δύο αυτά επίπεδα με την καμπυλωμένη επιφάνεια είναι, γενικά, μία καμπύλη γραμμή. Η ακτίνα του κύκλου, ο οποίος εφάπτεται στην καμπύλη αυτή γραμμή στο εν λόγω σημείο, είναι η ακτίνα καμπυλότητας της καμπυλωμένης επιφάνειας. Σημειώστε ότι, καθώς περιστρέφονται τα κάθετα επίπεδα, μεταβάλλονται και οι ακτίνες καμπυλότητας αλλά το άθροισμα $(1/R_1 + 1/R_2)$ παραμένει σταθερό.

Στη περίπτωση σχημάτων εκ περιστροφής, που είναι και η συντριπτική πλειοψηφία των σχημάτων πρακτικού ενδιαφέροντος, οι ακτίνες καμπυλότητας σε κάθε σημείο μπορούν να εκφραστούν αναλυτικά αν επιλέξουμε ώστε το ένα κάθετο επίπεδο στο εν λόγω σημείο της επιφάνειας να περιέχει τον άξονα περιστροφής του σχήματος. Στην περίπτωση αυτή οι ακτίνες καμπυλότητας δίδονται από τις σχέσεις:

$$\frac{1}{R_1} = \frac{(d^2y/dx^2)}{[1+(dy/dx)^2]^{3/2}} \quad \text{και} \quad \frac{1}{R_2} = \frac{(dy/dx)}{x [1+(dy/dx)^2]^{1/2}} \quad (β)$$

όπου $y = f(x)$ είναι η καμπύλη της τομής του επιπέδου (y ο κατακόρυφος και x ο οριζόντιος άξονας). Οι εξισώσεις αυτές είναι ιδιαίτερα χρήσιμες για τον αναλυτικό υπολογισμό του σχήματος ελεύθερων διεπιφανειών, π.χ. του σχήματος κρεμάμενων ή επικαθήμενων σταγόνων.

Η διαφορά πίεσης $\Delta P = P_1 - P_2$ αναφέρεται μερικές φορές και ως *τριχοειδής πίεση* (capillary pressure).

Η εξίσωση 1.4 είναι μία από τις σημαντικότερες εξισώσεις των διεπιφανειακών φαινομένων ενώ η εξίσωση 1.3 είναι μία ειδική περίπτωση της εξίσωσης 1.4. Για μία κυλινδρική επιφάνεια, αν R η ακτίνα του κυλίνδρου, η παραπάνω σχέση δίνει $P_1 - P_2 = \frac{\gamma}{R}$, διότι $R_1 = R$ και $R_2 = \infty$. Για μία επίπεδη επιφάνεια $P_1 - P_2 = 0$, γιατί $R_1 = R_2 = \infty$.

Από τη μορφή της η εξίσωση Young-Laplace δείχνει ότι η πίεση θα είναι μεγαλύτερη στο κοίλο μέρος μιας καμπυλωμένης επιφάνειας απ' ό,τι στο κυρτό. Έτσι, στο εσωτερικό μιας μικρής φυσαλίδας μέσα σε υγρό, η πίεση θα είναι μεγαλύτερη απ' ό,τι στο εξωτερικό υγρό. Κατά τον ίδιο τρόπο στο εσωτερικό μικρών σταγονιδίων η πίεση είναι μεγαλύτερη απ' ό,τι στο περιβάλλον αέριο.

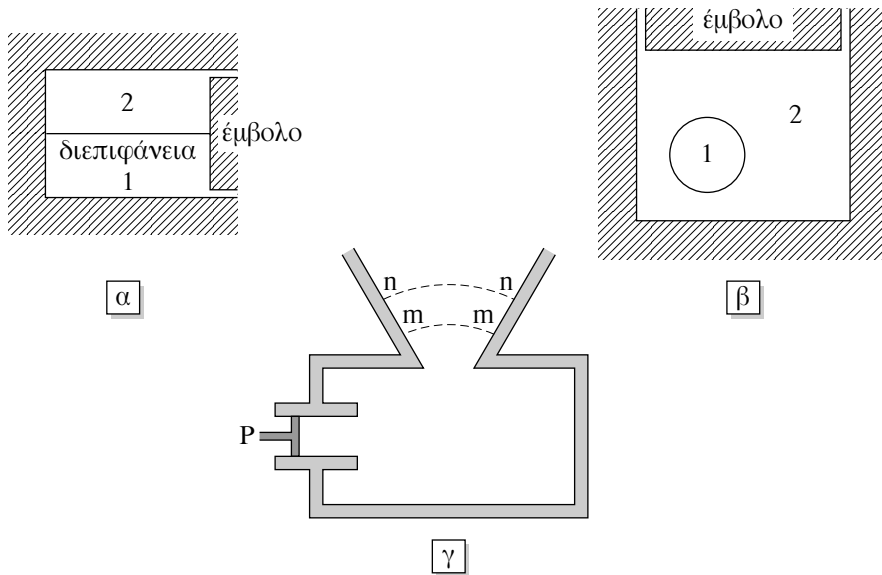
1.3. Θερμοδυναμικός ορισμός της επιφανειακής τάσης καθαρών ουσιών

Πριν προχωρήσουμε, ας επιμείνουμε λίγο στη θερμοδυναμική των καμπυλωμένων επιφανειών. Ας θεωρήσουμε το σύστημα της εικόνας 1.2α. Πρόκειται για ένα απλό σύστημα κυλίνδρου-εμβόλου. Στον κύλινδρο υπάρχουν δύο φάσεις ρευστών 1 και 2, όγκων V_1 και V_2 , αντίστοιχα, οι οποίες διαχωρίζονται από την διεπιφάνεια εμβαδού A . Αν το σύστημα είναι ενός συστατικού, τότε η φάση 2 θα μπορούσε να είναι η αέρια φάση σε ισορροπία με την υγρή φάση 1. Κατά τη στοιχειώδη μετακίνηση του εμβόλου, οι όγκοι των δύο φάσεων μεταβάλλονται απειροστά κατά dV_1 και dV_2 ενώ η διεπιφάνεια κατά dA . Το έργο που παράγεται στο σύστημα κατά τη μετακίνηση του εμβόλου είναι το άθροισμα του έργου λόγω μεταβολής του όγκου και του έργου λόγω μεταβολής του εμβαδού της διεπιφάνειας, δηλαδή:

$$dW = -P_1 dV_1 - P_2 dV_2 + \gamma dA. \quad (1.5)$$

Η εξίσωση 1.5 προέκυψε για επίπεδη διεπιφάνεια. Η ίδια εξίσωση ισχύει και στην περίπτωση που το έμβολο έρχεται σε επαφή με μία μόνο από τις ρευστές φάσεις ενώ η άλλη φάση είναι διασκορπισμένη στην πρώτη υπό μορφή σφαιρικών σταγόνων, όπως φαίνεται στην εικόνα 1.2β. Στην περίπτωση αυτή το έργο προς το σύστημα είναι:

$$dW = -P_2 dV = -P_2 (dV_1 + dV_2).$$



Εικόνα 1.2: Η διάταξη κυλίνδρον-εμβόλου για την μελέτη της επιφανειακής τάσης. α) Επίπεδη διεπιφάνεια. β) Σφαιρική διεπιφάνεια με εσωτερική φάση. γ) Η μετατόπιση του εμβόλου οδηγεί σε μεταβολή της καμπυλότητας της διεπιφάνειας από τη θέση mm στη θέση nn .

Αλλά με βάση την εξίσωση 1.3 έχουμε:

$$dV_1 = 4\pi R^2 \cdot dR = \frac{R}{2} (8\pi R dR) = \frac{R}{2} dA = \left(\frac{\gamma}{P_1 - P_2} \right) dA$$

ή

$$-P_2 dV_1 = -P_1 dV_1 + \gamma dA$$

οπότε, αντικαθιστώντας ξαναπαίρνουμε την εξίσωση 1.5.

Στη γενικότερη περίπτωση, όπου η συμπίεση συνοδεύεται και από μεταβολή της καμπυλότητας της επιφάνειας, όπως στην εικόνα 1.2γ, πρέπει να προστεθεί και ένας όρος που να δίνει το έργο μεταβολής της καμπυλότητας.

Ο όρος αυτός είναι ίσος με $\Omega d\omega$, όπου $\omega = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$ και Ω ένα χαρακτηριστικό μέγεθος διαστάσεων [δύναμη \times επιφάνεια] (π.χ. $\frac{\text{kg m}^3}{\text{s}^2}$). Στην

παρούσα ανάλυση, όμως, δεν θα μας απασχολήσει αυτή η περίπτωση.

Από τον πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής γνωρίζουμε ότι η στοιχειώδης μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας ενός κλειστού συστήματος είναι ίση με το άθροισμα της απορροφούμενης στοιχειώδους θερμότητας dq και του

στοιχειώδους έργου dW , το οποίο επιτελείται προς το σύστημα, δηλαδή: $dE = dq + dW$. Τόσο, όμως, το έργο όσο και η θερμοότητα, εξαρτώνται από τον ακολουθούμενο δρόμο στην κάθε διεργασία, αλλά για αντιστρέψιμες μεταβολές ισχύει η σχέση: $dq = TdS$, όπου dS είναι η μεταβολή της εντροπίας του συστήματος. Με βάση τις σχέσεις αυτές, η εξίσωση 1.5 γίνεται

$$dE = TdS - P_1dV_1 - P_2dV_2 + \gamma dA. \quad (1.5\alpha)$$

Από τη θερμοδυναμική γνωρίζουμε ακόμη, ότι η ελεύθερη ενθαλπία G του Gibbs ισούται με $E + PV - TS$ ή παίρνοντας τα ολικά διαφορικά:

$$dG = dE + PdV + VdP - SdT - TdS$$

οπότε, αντικαθιστώντας το dE από την εξίσωση 1.5α παίρνουμε

$$dG = -SdT + V_1dP_1 + V_2dP_2 + \gamma dA. \quad (1.5\beta)$$

Από την εξίσωση αυτή προκύπτει ότι, αν σε ένα σύστημα (π.χ. μία καθαρή υγρή φάση), που διαθέτει μία διεπιφάνεια, διατηρούμε σταθερή την πίεση και τη θερμοκρασία, τότε, η αύξηση της ελεύθερης ενθαλπίας του συστήματος ανά μοναδιαία αύξηση της διεπιφάνειας ισούται με την επιφανειακή τάση του συστήματος, δηλαδή:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P}. \quad (1.6)$$

Αυτός είναι ο ακριβής θερμοδυναμικός ορισμός της επιφανειακής τάσης των καθαρών ουσιών.

Από μία άλλη άποψη, η επιφανειακή τάση δεν είναι παρά η πρόσθετη ελεύθερη ενθαλπία του συστήματος λόγω της παρουσίας της επιφάνειας. Θα μπορούσαμε, επομένως, να τη συμβολίζουμε ως G^S . Σαν πρόσθετο όμως θερμοδυναμικό μέγεθος, η γ θα υπακούει στις κλασικές σχέσεις, οι οποίες ισχύουν για τα πρόσθετα θερμοδυναμικά μεγέθη. Έτσι, θα ισχύουν οι σχέσεις:

$$\gamma = G^S = H^S - TS^S$$

και

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial G^S}{\partial T} \right)_P = -S^S$$

οι οποίες συνδυαζόμενες δίνουν:

$$\gamma = H^S + T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_P.$$

Υπάρχουν εκτενείς πίνακες στη βιβλιογραφία με τιμές της επιφανειακής τάσης καθαρών ουσιών καθώς και τιμές της μεταβολής της με τη θερμοκρασία. Τα δύο αυτά δεδομένα, όπως βλέπουμε από την τελευταία εξίσωση, είναι αρκετά για τον υπολογισμό της ενθαλπίας ανά μονάδα επιφάνειας των καθαρών ουσιών.

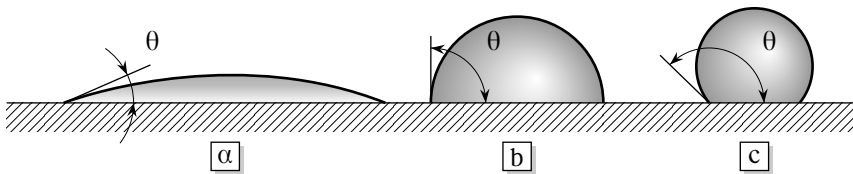
1.4. Γωνία επαφής (Contact angle)

Ως τώρα ασχοληθήκαμε με μία μόνο διεπιφάνεια (δύο ογκώδεις φάσεις σε ισορροπία). Πολλές, όμως, φορές μία φάση διαχωρίζεται από τις γειτονικές της φάσεις με περισσότερες από μία διεπιφάνειες (διεπιφάνειες υγρού-αερίου, στερεού-υγρού, υγρού-υγρού, κ.λπ.). Αν παραδείγματος χάριν αποθέσουμε μία σταγόνα ενός υγρού πάνω σε μία επίπεδη μεταλλική επιφάνεια, τότε στο σύστημά μας θα υπάρχουν τρεις διεπιφάνειες: Μία υγρού-αερίου, μία υγρού-στερεού και μία στερεού-αερίου. Κάθε μία από αυτές τις διεπιφάνειες χαρακτηρίζεται από μία διεπιφανειακή τάση $\gamma_{\alpha\beta}$, όπου οι δείκτες α και β δηλώνουν τις διαχωριζόμενες φάσεις α και β .

Το συγκεκριμένο σχήμα, το οποίο θα λάβει η σταγόνα του υγρού κατά την εναπόθεσή της πάνω σε μία στερεά επιφάνεια, εξαρτάται (αν εξαιρέσουμε την επίδραση της βαρύτητας) από τα σχετικά μεγέθη των διεπιφανειακών τάσεων $\gamma_{\alpha\beta}$ οι οποίες, φυσικά, καθορίζονται με τη σειρά τους από τις σχετικές εντάσεις των διαφόρων διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Αν τα μόρια του υγρού έλκονται περισσότερο από τα μόρια του στερεού απ' ό,τι μεταξύ τους, τότε το υγρό εφαπλώνεται (spreads) στη στερεά επιφάνεια ή, όπως συνήθως λέμε, το υγρό *διαβρέχει* (wets) το στερεό. Στην περίπτωση που η διαφορά μεταξύ των διαμοριακών δυνάμεων υγρού-στερεού και υγρού-υγρού είναι σημαντική τότε το υγρό εφαπλώνεται πλήρως (complete wetting) στο στερεό μέχρι σχηματισμού ενός μονομοριακού στρώματος. Αυτό, παραδείγματος χάριν, συμβαίνει, όταν εναποθέσουμε μία μικρή σταγόνα νερού πάνω σε πολύ καθαρή γυάλινη επιφάνεια. Στην άλλη οριακή περίπτωση, που οι μεταξύ των μορίων του υγρού διαμοριακές δυνάμεις είναι σημαντικά μεγαλύτερες απ' ό,τι μεταξύ των μορίων υγρού-στερεού, η διεπιφάνεια στερεού-υγρού τείνει στο μηδέν. Λέμε τότε ότι το στερεό είναι πλήρως αδιάβροχο από το υγρό. Αυτό συμβαίνει, για παράδειγμα, όταν σταγόνα Hg εναποθεθεί σε οποιαδήποτε μη μεταλλική επιφάνεια.

Μεταξύ των παραπάνω δύο οριακών καταστάσεων υπάρχουν οι ενδιάμεσες καταστάσεις μερικής διαβροχής. Σ' αυτές, η σταγόνα του υγρού σχημα-

τίζει μία γωνία ισορροπίας με τη στερεά επιφάνεια μεταξύ 0° και 180° γνωστή σαν *γωνία επαφής* (contact angle) ή γωνία διαβροχής (wetting angle). Τρεις τυπικές περιπτώσεις φαίνονται στην εικόνα 1.3 για οξεία, ορθή και αμβλεία γωνία επαφής. **Η γωνία επαφής μιας υγρής σταγόνας με στερεά επιφάνεια μετράται πάντοτε από την πλευρά του υγρού.** Έτσι στην εικόνα 1.3α η γωνία επαφής είναι οξεία γωνία. Γωνία διαβροχής ίση με 180° (πλήρως αδιάβροχο στερεό) σπάνια παρατηρείται. Χρησιμοποιώντας θερμοδυναμικούς όρους μπορούμε να πούμε ότι το σχήμα που θα ακολουθήσει μία σταγόνα κατά την απόθεσή της σε στερεά επιφάνεια, θα είναι εκείνο που θα ελαχιστοποιεί την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος. Επομένως διεπιφανείες υψηλής ειδικής ελεύθερης ενέργειας θα συρρικνώνονται υπέρ των διεπιφανειών χαμηλής ειδικής ελεύθερης ενέργειας.



Εικόνα 1.3: Τρεις τυπικές περιπτώσεις γωνιών επαφής

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η γωνία επαφής είναι αποτέλεσμα της πρόσθετης ελεύθερης ενέργειας του συστήματος λόγω της παρουσίας διεπιφανειών, ο ίδιος, δηλαδή, λόγος για την εμφάνιση της επιφανειακής τάσης. Η γωνία επαφής, λοιπόν, και η επιφανειακή τάση είναι δύο άρρηκτα συνδεδεμένα μεγέθη, όχι όμως ταυτόσημα ή ισοδύναμα.

Κρίνεται σκόπιμο στο σημείο αυτό να παρατεθεί ένας πίνακας τιμών διεπιφανειακών τάσεων για ορισμένα τυπικά συστήματα. Στο πρώτο μέρος του πίνακα 1.1 δίδονται οι διεπιφανειακές ή απλώς επιφανειακές τάσεις καθαρών υγρών σε ισορροπία με αέρια φάση, που είναι είτε οι ατμοί του υγρού είτε ατμοσφαιρικός αέρας. Η επιφανειακή τάση δίνεται σε $\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$

$\left(1 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2} = 1 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}\right)$. Μετατροπή στο SI γίνεται με τη σχέση $1 \frac{\text{N}}{\text{m}} = 10^3 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$.

Όπως παρατηρούμε στον πίνακα, υγρά με εξαιρετικά υψηλές τιμές επιφανειακής τάσης είναι εκείνα, στα οποία οι συνεκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων ή ατόμων είναι αρκετά ισχυρές.

Στο δεύτερο μέρος του πίνακα δίδονται οι διεπιφανειακές τάσεις μεταξύ δύο υγρών, το ένα των οποίων είναι πάντα νερό. Όταν τα δύο υγρά είναι όμοια από άποψη πολικότητας, αναμειγνύονται σε κάθε αναλογία και η μεταξύ τους διεπιφανειακή τάση θα πρέπει να είναι ίση με μηδέν. Δύο ανόμοια υγρά έχουν σχετικά υψηλή τιμή διεπιφανειακής τάσης. Υγρά με πολυ-

κές ομάδες, που μπορούν να αλληλεπιδράσουν ισχυρά με το νερό, όπως το υδροξύλιο των αλειφατικών αλκοολών, εμφανίζουν σχετικά χαμηλές διεπιφανειακές τάσεις με το νερό. Η εξήγηση αυτών των χαμηλών τιμών είναι η εξής: τα μόρια της αλειφατικής αλκοόλης στη διεπιφάνεια προσανατολίζονται κατά τέτοιο τρόπο ώστε τα "υδροφιλα" υδροξύλια να ευρίσκονται προς το μέρος της φάσης του νερού. Το τελικό αποτέλεσμα αυτού του προσανατολισμού είναι η ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος παρά την συνακόλουθη μείωση της διεπιφανειακής εντροπίας λόγω του προσανατολισμού. Αυτός ο προσανατολισμός των μορίων στις διεπιφάνειες είναι μεγάλης σημασίας στα επιφανειακά φαινόμενα που μελετάμε και θα τον εξετάσουμε αναλυτικότερα παρακάτω.

Πίνακας 1.1:

Διεπιφανειακές τάσεις και γωνίες επαφής τυπικών συστημάτων

A. Επιφανειακές τάσεις υγρών σε ισορροπία με τους ατμούς τους ή με αέρια

Υγρό	Θερμ/σία, °C	γ , erg/cm ²	Υγρό	Θερμ/σία, °C	γ , erg/cm ²
Ήλιο	-270	0.24	κ-εξάνιο	20	18.5
Οξυγόνο	-198	17.0	Βενζόλιο	20	29.0
Υδράργυρος	20	485.0	κ-οκτάνιο	20	21.8
			κ-οκτανόλη	20	27.5
Κασσίτερος	900	510.0	Τετραχλωράνθρακας	20	26.9
Χρυσός	1200	1120.0	Αιθυλενογλυκόλη	20	46.7
Αργυρός	970	800.0	Γλυκερίνη	20	66.0
Χαλκός	1130	1100.0	Νερό	20	72.75
NaCl	811	113.0	Νερό	25	72.0

B. Διεπιφανειακές τάσεις μεταξύ νερού και καθαρών υγρών

Υγρό	Θερμ/σία, °C	$\gamma_{αβ}$, erg/cm ²	Υγρό	Θερμ/σία, °C	$\gamma_{αβ}$, erg/cm ²
κ-εξάνιο	20	51.0	κ-οκτανόλη	20	8.5
Βενζόλιο	20	35.0	κ-βουτανόλη	20	1.6
κ-οκτάνιο	20	50.8	Τετραχλωράνθρακας	20	45.1

Γ. Γωνίες επαφής μεταξύ νερού και καθαρών στερεών επιφανειών σε ατμόσφαιρα αέρια

Στερεό	Χαλαζίας	Μαλαχίτης	Γαληνίτης	Γραφίτης	Τάλκης	Θείο	Παραφίνη
Γωνία επαφής	0°	17°	47°	55-60°	69°	78°	106°