

SELAPUT PERMUKAAN PADA SUBSTRAT ZAT CAIR

Jika suatu zat yang memiliki kelarutan dalam zat cair sangat rendah ditempatkan pada antarmuka cairan-udara, maka boleh jadi akan menyebar (*spread out*) membentuk suatu selaput (*film*) sangat tipis atau umumnya membentuk selaput monomolekuler

Film adalah lapisan suatu zat yang menyebar melalui permukaan dengan ketebalan sangat kecil, dan pengaruh gravitasi dapat diabaikan.

PENDAHULUAN

Aspek-aspek yang menarik untuk dipelajari dari kasus ini bukan konsentrasi zat dalam larutan melainkan sifat-sifatnya pada antarmuka.

Fakta:

Hasil percobaan Langmuir terhadap asam palmitat ($C_{15}H_{31}COOH$), asam stearat ($C_{17}H_{35}COOH$), dan asam serotat ($C_{19}H_{39}COOH$) menghasilkan luas sebaran yang sama, yakni: 21 Å per molekul, padahal panjang rantai karbon berbeda.

PENYEBARAN SUATU ZAT CAIRAN PADA CAIRAN LAINNYA

KRITERIA PENYEBARAN

Jika sejumlah zat ditempatkan pada permukaan suatu cairan sehingga membentuk lapisan dengan ketebalan tertentu, maka ada dua kemungkinan: menyebar (*spread out*) atau menggumpal (*lens*). Hal ini dapat ditentukan dari nilai *koefisien spreading*.

$$S_{B/A} = \gamma_A - \gamma_B - \gamma_{AB}$$

atau

$$S_{B/A} = W_{AB} - W'_{BB}$$

Koefisien spreading beberapa zat cair terhadap air pada 20°C

Cairan, B	$S_{B/A}$	Cairan, B	$S_{B/A}$
Isoamil alkohol	44,0	Nitrobenzena	3,8
<i>n</i> -oktil alkohol	35,7	Heksana	3,4
Heptaldihida	32,2	Heptana	0,2
Asam oleat	24,6	Etilendibromida	-3,2
Etilnonanoat	20,9	Karbon disulfida	-8,2
Benzena	8,8	Iodobenzena	-8,7
Toluena	6,8	Bromoform	-9,6
Isopentana	9,4	Metileniodida	-26,5

Benzena dan alkohol rantai panjang menyebar pada air, sedangkan CS₂ dan CH₂I₂ tetap sebagai suatu gumpalan

Koefisien spreading beberapa zat cair terhadap merkuri

Cairan, B	$S_{B/A}$	Cairan, B	$S_{B/A}$
Etileiodida	135	Benzena	99
Asam oleat	122	Heksana	79
Karbon disulfida	108	Aseton	60
N-oktil alkohol	102	Air	-3

Komplikasi

Jika dua zat berada dalam suatu kontak, maka keduanya akan menjadi jenuh satu sama lain, sehingga γ_A akan berubah menjadi $\gamma_{A(B)}$ dan γ_B menjadi $\gamma_{B(A)}$. Koefisien spreading ditulis sebagai $S_{B(A)/A(B)}$.

Contoh kasus benzena pada air:

$$S_{B/A} = 72,8 - (28,9 + 35,0) = 8,9$$

$$S_{B(A)/A} = 72,8 - (28,8 + 35,0) = 9,0$$

$$S_{B(A)/A(B)} = 62,2 - (28,8 + 35,0) = -1,6$$

Koefisien spreading akhir negatif. Jadi jika benzena ditambahkan pada permukaan air, terjadi penyebaran awal yang cepat, selanjutnya melambat hingga mencapai jenuh.

Koefisien spreading awal vs akhir terhadap air

Cairan, B	γ_B	$\gamma_{B(A)}$	$\gamma_{A(B)}$	γ_{AB}	$S_{B/A}$	$S_{B(A)/A(B)}$	$S_{A/B}$	$S_{A(B)/B(A)}$
Benzena	28,9	28,8	62,2	35	8,9	-1,6	-78,9	-68,4
CS ₂	32,4	31,8		48,4	-7	-9,9	-89	
CH ₂ I ₂	50,7			41,5	-27	-24	-73	

Koefisien spreading awal vs akhir pada merkuri

Cairan, B	γ_B	$\gamma_{B(A)}$	$\gamma_{A(B)}$	γ_{AB}	$S_{B/A}$	$S_{B(A)/A(B)}$	$S_{A/B}$	$S_{A(B)/B(A)}$
Benzena	28,8	28,8	393	357	99	7	-813	-721
Air	72,8	72,8	448	415	-3	-40	-817	-790
n-oktana	21,8	21,8	400	378	85	9	-841	-756

KINETIKA PENYEBARAN

- Umumnya kecepatan penyebaran memiliki orde 15 – 30 cm.s⁻¹.
- Kecepatan untuk deret homolog cenderung linear terhadap tekanan selaput
- Permukaan dan bagian bawah substrat menunjukkan pendinginan, akibat kalor laten penyebaran. Misalnya asam-asam lemak, ν setara dengan $d\pi/T$.
- Tahap pertama penyebaran relatif cepat menuju batas, dan tekanan film pada tahap ini rendah. Kemudian kecepatan pembentukan film menurun akibat tekanan meningkat hingga mencapai keadaan kesetimbangan.

- Laju penyebaran ditentukan oleh tahap kedua, yakni dn/dt (laju pelepasan molekul-molekul dari sumber, mis. kristal).
- Konsentrasi permukaan merupakan besaran daya-dorong (*drive force*) paling baik dibandingkan tekanan, π , khususnya jika film melangsungkan perubahan fasa.
- Persamaan untuk kecepatan penyebaran:

$$\frac{dn}{dt} = k_{sp} \ell (\Gamma_e - \Gamma)$$

K_{sp} : tetapan laju penyebaran

ℓ : lebar sumber

Γ_e : konsentarsi permukaan pada kesetimbangan

Γ : konsentrasi permukaan pada waktu t .

PENGGUMPALAN (LENSA)

- Oli jika ditambahkan pada air akan membentuk butiran berupa lensa.
- Tegangan permukaan dapat dinyatakan melalui gaya kesetaraan menurut prinsip segitiga Newman:

$$\gamma_{A(B)} \cos \gamma = \gamma_{B(A)} \cos \beta + \gamma_{AB} \cos \alpha$$

- Untuk lensa sangat besar, batas ketebalan t_{∞} diberikan oleh persamaan:

$$t_{\infty}^2 = -\frac{2S\rho_A}{g\rho_B\Delta\rho}$$

KEADAAN SELAPUT MONOMOLEKULER

- **Selaput (film) dapat berupa gas, cairan, atau padatan.**
 1. **Selaput gas (G):** film yang terbentuk memiliki persamaan keadaan gas lebih/kurang sempurna. Luas per molekul lebih besar drpd luas molekul nyata. Film dapat dikembangkan tanpa mengubah fasa.
 2. **Selaput cair (L):** Film yang terbentuk koheren dalam hal antaraksi kooperatif; berupa fluida; dan ekstrapolasi aluran $\pi - \sigma$ hingga $\pi = 0$ menuju luas permukaan yang lebih besar sehingga dapat terjadi disorganisasi struktur
 3. **Selaput padatan (S):** film seperti asam lemak pada air, menunjukkan hubungan $\pi - \sigma$ sangat linear; kompresibilitas sangat rendah; ekstrapolasi menuju $\pi = 0$ luas permukaan dapat mencapai $20,5 \text{ \AA}^2$.

Selaput cairan dibagi dua macam

- **Selaput cairan diperluas (L_1):** Selaput seperti ini memiliki kompresibilitas tinggi dibandingkan cairan ruahnya, menunjukkan transisi orde pertama menjadi selaput gas pada tekanan rendah.
- **Selaput cairan dimampatkan (L_2):** Kompresi selaput jenis ini menuju daerah transisi yang berperilaku $\pi - \sigma$ linier secara gradual, tetapi kompresibilitas rendah. Pada suhu rendah, kurva e, dengan urutan L_2 -I- L_1 dapat menjadi selaput jenis L_2 melalui transisi fasa membentuk selaput gas atau terjadi ekspansi tanpa diskontinu secara tak terbatas, seperti pada suhu kritis.

Selaput gas

- Selaput gas ditinjau sebagai suatu permukaan dari larutan surfaktan dalam air yang sangat encer, dengan tekanan osmotik, π_{os} :

$$\pi_{os} = -\left(\frac{RT}{V_1}\right) \ln N_i$$

dengan V_1 : volum molar pelarut dan N_i fraksi mol pada daerah permukaan.

- Jika area memiliki ketebalan τ maka V/τ berdimensi luas molar dan persamaan dinyatakan sebagai

$$\pi = -\left(\frac{RT}{A_1}\right) \ln f_i N_i$$

dengan A_1 : luas molar pelarut ($A_1 = (\partial A / \partial n_i)_T$) dan f_i : koefisien aktifitas pelarut dalam selaput.

- Pada keadaan $A = A_1n_1 + A_2n_2$. Persamaan menjadi

$$\pi = \frac{RT}{A_1} \left[\ln \left(1 + \frac{A_1\Gamma_2}{1 - A_2\Gamma_2} \right) - \ln f_i \right]$$

dengan Γ : mol material selaput per satuan luas. A_1 diketahui dari luas molekul air, sekira $9,7 \text{ \AA}^2$ dan A_2 dapat diperkirakan. Jadi perhitungan f_i dimungkinkan atau membiarkan sebagai parameter empirik.


Transisi $L_1 - G$

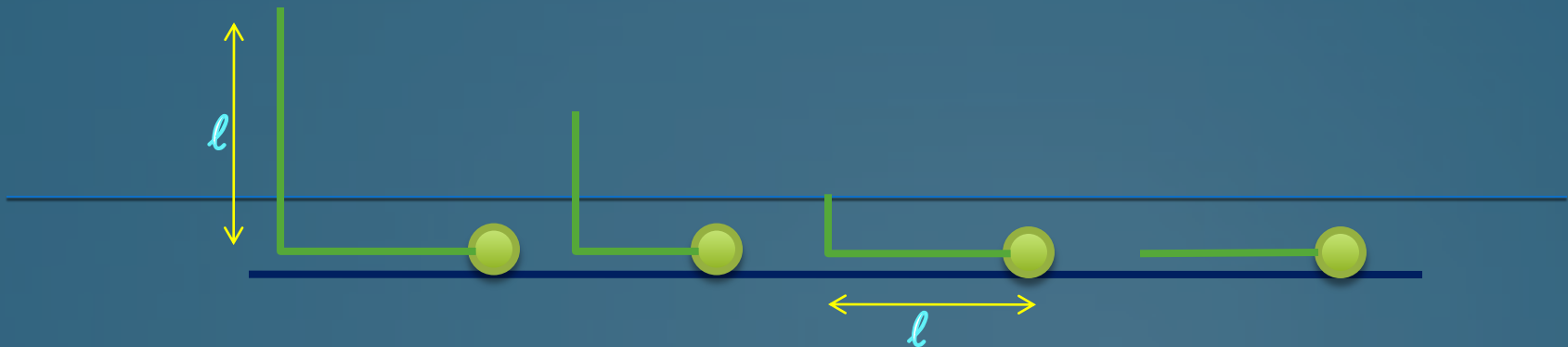
- **Kompresi suatu gas menjadi keadaan L_1 adalah transisi orde pertama. Persamaan Clapeyron dapat diterapkan untuk keadaan transisi cair-uap.**

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta A}$$

dengan ΔH adalah kalor laten penguapan dari keadaan L_1 . Nilai ΔH untuk tridesilat (2 kkal/mol); miristat (3,2 kkal/mol); dan asam pentadesilat (9,5 kkal/mol). Kalor laten penguapan dapat dipandang sebagai atraktif antar ekor hidrokarbon.

Keadaan cairan diperluas

- Umumnya keadaan L_1 dapat diamati pada senyawa rantai panjang yang memiliki gugus polar tinggi, seperti asam lemak, alkohol, amida, dan nitril.
- Ekstrapolasi aluran $\pi - \sigma$ cenderung menuju nilai dengan rentang $40 - 70 \text{ \AA}^2$ pada $\pi = 0$, bergantung pada senyawa.
- Lapisan tunggal (monolayer) dari cairan memiliki jarak antarmolekul rata-rata lebih besar daripada cairan ruah dan cairan ruah kurang rapat dibandingkan keadaan padatnya sekira 10%. Lapisan tunggal dari cairan diperluas dapat eksis dengan luas molekular dua kali dari lapisan tunggal keadaan padatnya.
- Keadaan cairan diperluas dapat dianggap sebagai keadaan transisi dari bentuk gas (terletak mendatar pada permukaan) dan keadaan terkondensasi (orientasi tegak lurus permukaan). 



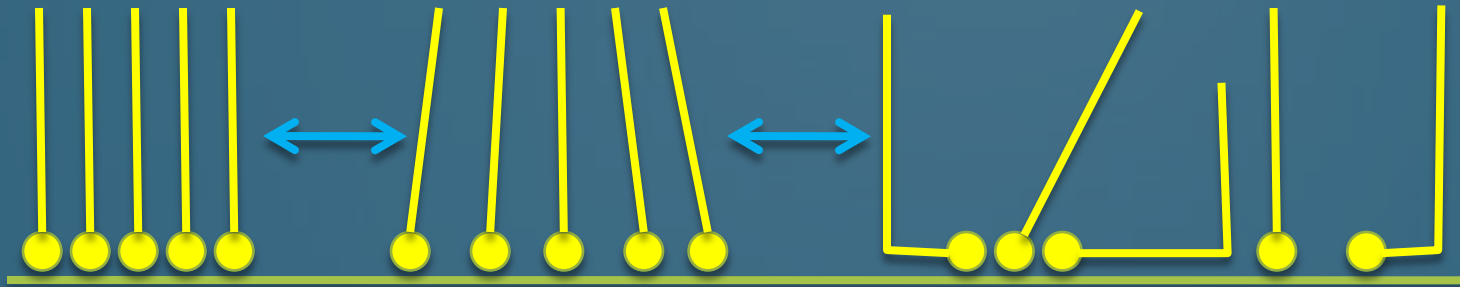
- Distribusi molekul pada dua keadaan diungkapkan oleh Boltzmann dengan peluang sebagai berikut:

$$p = k \exp\left(-\frac{\pi a l + \varepsilon}{kT}\right)$$

dengan $\pi a l$: kerja melawan tekanan selaput; a : lebar rantai; l : panjang rantai; ε : kerja memutar ikatan C-C (sekira 800 kal/mol).

Selaput L_2 dan antarmadya

- Selaput jenis L_2 dipandang sebagai selaput semipadat yang memiliki kepala dengan kepolaran lebih atau kurang dari air.
- Selaput L_2 diperoleh dengan cara kompresi hingga memadat atau pada beberapa kasus terjadi panataan-ulang molekul-molekul hingga memadat.



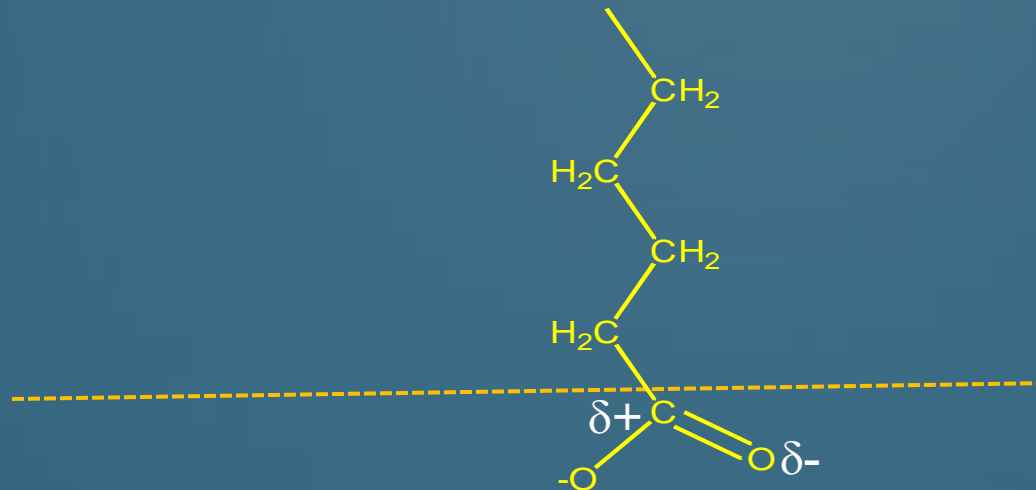
- Aluran $\pi - \sigma$ mendekati linier dan dapat dinyatakan dengan persamaan: $\sigma = b - a \pi$. Jika a kecil, kompresibilitas mendekati konstan dengan nilai berkisar $10^{-3} - 10^{-2}$ cgs.

Keadaan padat

- Umumnya selaput jenis-S memiliki kerapatan tinggi dan fasa tegar atau plastis. Asam-asam lemak dan alkohol rantai panjang dapat membentuk selaput jenis ini pada suhu relatif rendah. Persamaan $\sigma = b - a \pi$, berlaku untuk jenis-S dengan nilai a sekira 0,02 cgs.
- Untuk asam lemak memiliki nilai batas 20,5 Å², lebih besar dari struktur kristal 3D (18,5 Å²). Menunjukkan rantai karbon homogen dengan arah sekira 30° dari vertikal.

Pengaruh pH substrat

- Perubahan pH substrat mempengaruhi terhadap sifat-sifat selaput. Pada selaput asam lemak lapisan molekul tunggal akan terionisasi dalam substrat basa berakibat tolakan antar gugus polar, dan selaput menjadi jenis gas atau jenis cairan diperluas, dan potensial permukaan turun drastis.



- Keadaan serupa terjadi pada amina rantai panjang dalam substrat asam

- **Asam stearat lapisan tunggal diperluas relatif tinggi dalam $(\text{CH}_3)_4\text{N-OH}$ 0,01 M dan lebih tinggi lagi dalam LiOH 0,01 M, sedangkan dalam NaOH dan KOH pengaruhnya relatif sedang.**
- **Adanya ion-ion divalen pada konsentrasi sangat rendah sekira 10^{-4} M dapat menimbulkan pembentukan sabun dari selaput asam lemak, kecuali pada pH sangat rendah.**

Hubungan antara struktur molekul dan jenis selaput yang terbentuk

- Turunan hidrokarbon rantai lurus, seperti alkohol dan asam dapat dibuat menjadi berbagai keadaan lapisan molekul tunggal sesuai dengan panjang rantai dan suhu sistem.
- Film jenis padat dan L_2 dihasilkan pada suhu rendah atau rantai karbon sangat panjang.
- Film jenis I atau L_1 atau G dihasilkan pada suhu tinggi atau rantai karbon relatif pendek. Perubahan satu gugus $-CH_2$ mengubah suhu sekira 5° .
- Film yang terionisasi memiliki ekspansi suhu yang rendah. Di bawah suhu normal dihasilkan jenis S atau L_2 , sedangkan di atas suhu normal dihasilkan film yang diperluas.

- ◉ **Jika terdapat lebih dari satu gugus polar dalam suatu molekul seperti asam oleat dan senyawa tak jenuh, dan gugus kedua itu dekat dengan yang pertama atau berada di ujung, maka film yang terbentuk berperilaku seperti lapisan tunggal *monopolar*, tetapi jika gugus polar kedua berada di tengah-tengah yang memisahkan rantai karbon, misal asam 9-/16-hidroksiheksadekanoat maka film menjadi jenis *dipolar*.**
- ◉ **Molekul yang mengandung lebih dari satu rantai karbon seperti ester atau gliserida (tristearin). Senyawa ini berperilaku serupa dengan asam, dapat membentuk film diperluas atau dimampatkan bergantung pada suhu dan panjang rantai.**
- ◉ **Umumnya rantai hidrokarbon lurus membentuk film terkondensasi, sedangkan rantai yang bengkok dapat membentuk film yang diperluas.**