

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ Ν° 5

ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΤΑΣΗΣ ΥΓΡΩΝ

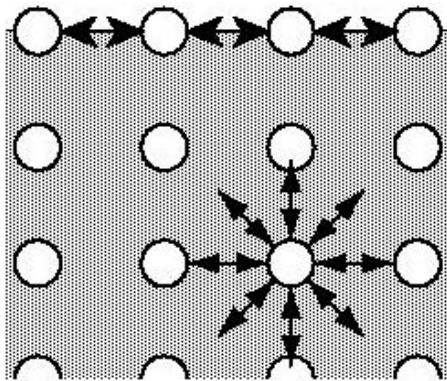
ΣΚΟΠΟΣ

Στην άσκηση αυτή θα μετρηθεί ο συντελεστής επιφανειακής τάσης υγρών και συγκεκριμένα του νερού, της αιθανόλης καθώς και διαφόρων διαλυμάτων αιθανόλης-νερού με τη μέθοδο του σταλαγμόμετρου του Traube και θα μελετηθούν διάφορες φυσικοχημικές εφαρμογές αυτού, όπως η μοριακή επιφανειακή ενέργεια, το παράχωρο, η επιφανειακή συγκέντρωση και η σταθερά τριχοειδούς δραστηκότητας.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Γενικά

Μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες των επιφανειών υγρών-αερίων είναι η επιφανειακή τους τάση. Τα μόρια στην επιφάνεια ενός υγρού υπόκεινται σε ισχυρές ελκτικές δυνάμεις από τα μόρια του εσωτερικού του. Σαν συνέπεια αυτών είναι μία συνολική δύναμη της οποίας η διεύθυνση είναι σε ένα επίπεδο εφαπτόμενο στην επιφάνεια σε ένα σημείο και η οποία κάνει την επιφάνεια του υγρού όσο το δυνατόν μικρότερη (Εικόνα 1).



Εικόνα 1 : Σχηματική αναπαράσταση των δυνάμεων μεταξύ των μορίων υγρού



Εικόνα 2 : Το βάρος του εντόμου δεν είναι αρκετό για να υπερνικήσει την επιφανειακή τάση του νερού

Η επιφανειακή τάση εκφράζεται με το συντελεστή επιφανειακής τάσης γ , ο οποίος ισούται με τη δύναμη F που ασκείται πάνω στη μονάδα μήκους l μιας θεωρούμενης γραμμής πάνω στην επιφάνεια του υγρού, ή με το έργο dW που απαιτείται για να αυξηθεί η επιφάνεια του υγρού κατά dS , δηλαδή :

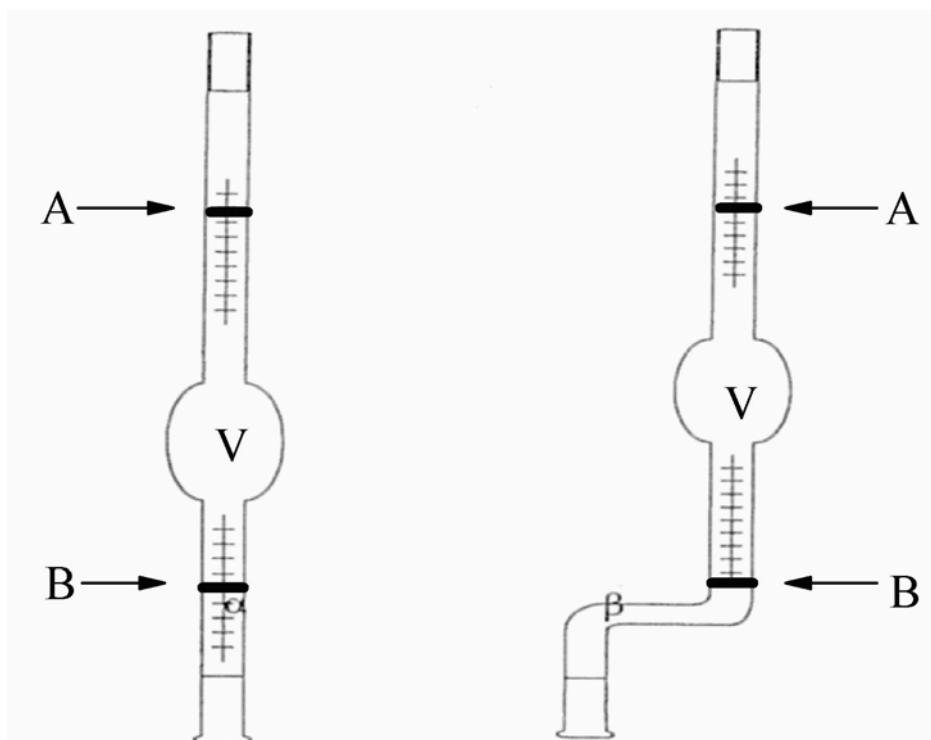
$$\gamma = \frac{F}{l} \quad \gamma = \frac{dW}{dS} \quad (1)$$

Οι μονάδες μέτρησης που προκύπτουν από τις δύο αυτές σχέσεις για το γ είναι dyn/cm ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) και erg/cm^2 .

Μέτρηση του συντελεστή επιφανειακής τάσης

Ο συντελεστής επιφανειακής τάσης μπορεί να μετρηθεί είτε από την εμφάνιση τριχοειδών φαινομένων μέσα σε λεπτούς σωλήνες, είτε με την απόσπαση ενός μεταλλικού δακτυλίου από την επιφάνεια ενός υγρού. Οι τρεις κυριότεροι τρόποι μέτρησής του είναι :

- 1) Το σταλαγμόμετρο Traube
- 2) Ο ζυγός Du Nouy
- 3) Η ανύψωση υγρού σε τριχοειδή σωλήνα



Σχήμα 1. Σταλαγμόμετρα Traube για σχετικά ιξώδη υγρά (α) και για λεπτόρρευστα υγρά (β). Ο όγκος V μεταξύ των κυρίων χαραγών A και B είναι γνωστός και δίδεται από τον κατασκευαστή.

Η μέθοδος του σταλαγμόμετρου Traube στηρίζεται στον κανόνα, ότι το βάρος ϖ των αποσπώμενων σταγόνων ενός υγρού από ένα λεπτό κάθετο σωλήνα είναι ανάλογο του συντελεστή επιφανειακής τάσης γ , δηλαδή :

$$\varpi = \lambda \gamma \quad (2)$$

Έτσι μετράται ο αριθμός των σταγόνων a_1 που απαιτούνται για να εκρεύσει ορισμένος όγκος V του προς εξέταση υγρού, καθώς και ο αντίστοιχος αριθμός σταγόνων a_2 του υγρού αναφοράς (για τον ίδιο όγκο V). Το βάρος κάθε σταγόνας των δυο αυτών υγρών δίνεται από τις σχέσεις :

$$\varpi_1 = \frac{\rho_1 V}{\alpha_1} \quad \varpi_2 = \frac{\rho_2 V}{\alpha_2} \quad (3)$$

όπου ρ_1 και ρ_2 είναι αντίστοιχα οι πυκνότητες των δύο υγρών. Αντικαθιστώντας τη σχέση 2 στη σχέση 3 και διαιρώντας κατά μέλη, προκύπτει η σχέση :

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{\alpha_2 \rho_1}{\alpha_1 \rho_2} \quad \text{ή} \quad \gamma_1 = \gamma_2 \frac{\alpha_2 \rho_1}{\alpha_1 \rho_2} \quad (4)$$

Από την τελευταία σχέση μπορεί να υπολογιστεί ο συντελεστής επιφανειακής τάσης ενός υγρού, εφόσον μετρηθούν και οι πυκνότητες των δύο υγρών στη θερμοκρασία του πειράματος.

Μοριακή επιφανειακή ενέργεια και βαθμός σύζευξης

Η μοριακή επιφανειακή ενέργεια είναι η ενέργεια της επιφάνειας ενός mol υγρού η οποία οφείλεται στην επιφανειακή τάση και δίνεται από τη σχέση :

$$E_E = \gamma \left(\frac{M_w}{\rho} \right)^{2/3} = k(T_c - T) \quad (5)$$

όπου M_w το μοριακό βάρος, γ ο συντελεστής επιφανειακής τάσης και ρ η πυκνότητα του υγρού, k ο θερμικός συντελεστής μοριακής επιφανειακής ενέργειας, T_c η κρίσιμη θερμοκρασία του υγρού και T η θερμοκρασία του πειράματος. Η τιμή του θερμικού συντελεστή επιφανειακής ενέργειας είναι περίπου 2,1 για τα κανονικά υγρά, ενώ για τα υγρά που εμφανίζουν το φαινόμενο της σύζευξης είναι σημαντικά μικρότερη από αυτή την τιμή. Επομένως η τιμή του θερμικού συντελεστή μοριακής επιφανειακής ενέργειας αποτελεί κριτήριο για την κανονική ή όχι συμπεριφορά ενός υγρού. Με μέτρηση του συντελεστή επιφανειακής τάσης ενός υγρού σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες T_1 και T_2 προκύπτει η παρακάτω σχέση για το k :

$$k = \frac{\gamma_1 \left(\frac{M_w}{\rho_1} \right)^{2/3} - \gamma_2 \left(\frac{M_w}{\rho_2} \right)^{2/3}}{T_2 - T_1} \quad (6)$$

Το φαινόμενο της σύζευξης των μορίων εμφανίζεται, όταν τα μόρια μιας διαλυμένης ουσίας δε βρίσκονται στο διάλυμα σε απλή μονομοριακή μορφή αλλά σε συζεύγματα δύο ή περισσότερων

μορίων. Από τις ουσίες που εμφανίζουν το φαινόμενο αυτό, μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι αλκοόλες και τα οργανικά οξέα. Στις ουσίες αυτές με πειραματική μέτρηση του θερμικού συντελεστή μοριακής επιφανειακής ενέργειας (από τον συντελεστή επιφανειακής τάσης σε δυο διαφορετικές θερμοκρασίες) είναι δυνατό να βρεθεί ο συντελεστής σύζευξης χ από τη σχέση :

$$\chi = \left(\frac{2,1}{k} \right)^{3/2} \quad (7)$$

Στη συνέχεια, μπορεί να υπολογισθεί και ο βαθμός σύζευξης του υγρού β , (δηλαδή το κλάσμα των μορίων του τα οποία συζεύγνυνται) μέσω της σχέσης :

$$\beta = \frac{(\chi - 1) \nu}{(\nu - 1) \chi} \quad (8)$$

όπου ν ο αριθμός των απλών μορίων τα οποία συζεύγνυνται για το σχηματισμό ενός πολλαπλού μορίου και συνήθως ισούται με 2.

Παράχωρο χημικής ένωσης και δυαδικού συστήματος

Παράχωρο μιας ουσίας ονομάζεται η ποσότητα που υπολογίζεται από τη σχέση :

$$[P] = \frac{M_w}{\rho} \gamma^{1/4} \quad (9)$$

όπου M_w , ρ και γ , το μοριακό βάρος, η πυκνότητα και ο συντελεστής επιφανειακής τάσης του υγρού σε μία θερμοκρασία. Το παράχωρο μπορεί να θεωρηθεί ως ο μοριακός όγκος, διορθωμένος για την συμπίεση που υφίσταται, λόγω των διαμοριακών δυνάμεων. Πρακτικά είναι μια ποσότητα, η τιμή της οποίας για μια ορισμένη ουσία, είναι σχεδόν ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία. Το πιο ενδιαφέρον χαρακτηριστικό του παραχώρου είναι, ότι αποτελεί κατά καλή προσέγγιση προσθετική ιδιότητα και μπορεί να υπολογιστεί και θεωρητικά από το άθροισμα των ατομικών παραχώρων των επιμέρους ομάδων που αποτελούν το μόριο του υγρού, λαμβάνοντας υπόψη και την ύπαρξη διπλού ή τριπλού δεσμού ή δακτυλίου στο μόριο. Στον πίνακα 1 δίνεται η συνεισφορά ορισμένων ομάδων στο παράχωρο.

Η σύγκριση της πειραματικής με τη θεωρητική τιμή επιτρέπει την ταυτοποίηση ενός υγρού μεταξύ ισομερών υγρών ουσιών ή μπορεί να επιβεβαιώσει την προταθείσα δομή για μία άγνωστη ένωση. Στην περίπτωση δυαδικού μίγματος υγρών, το ιδανικό παράχωρο δίνεται από τη σχέση :

$$[P]_{\text{idαν}} = N_1 [P]_1 + N_2 [P]_2 \quad (10)$$

όπου N_1 και N_2 τα μοριακά κλάσματα των δύο συστατικών του συστήματος και $[P]_1$ και $[P]_2$ τα παράχωρα των καθαρών συστατικών.

Πίνακας 1. Δομικές συμβολές στο παράχωρο σε 20 °C

C	9,0	-COO-	63,8	Τριπλός δεσμός	40,6
H	15,5	-COOH	73,8	Αιθυλενικός δεσμός	
CH ₃ -	55,5	-OH	29,8	Θέση 1,2	19,1
-CH ₂ -	40,0	-NH ₂	42,5	Θέση 2,3	17,7
(CH ₃) ₂ CH-	133,3	-O-	20,0	Θέση 3,4	16,3
CH ₃ -C(CH ₃) ₂ -	170,4	-NO ₂	74,0	Δακτύλιος	
C ₆ H ₅	189,6	-CHO	66,0	Τριμελής	12,5
		-NO ₃	93,0	Τετραμελής	6,0
				Πενταμελής	3,0
				Εξαμελής	0,8

Για το πειραματικό παράχωρο του μίγματος ισχύει η σχέση :

$$[P]_{\text{πειρ.}} = \left(\frac{M_{1,2}}{\rho_{1,2}} \right) \gamma_{1,2}^{1/4} \quad (11)$$

όπου $\rho_{1,2}$ η πυκνότητα του συστήματος σε μια ορισμένη σύσταση, $\gamma_{1,2}$ ο πειραματικά μετρούμενος συντελεστής επιφανειακής τάσης στην ίδια σύσταση, $M_{1,2}$ το μέσο μοριακό βάρος στην ίδια σύσταση που υπολογίζεται από τη σχέση :

$$M_{1,2} = N_1 M_1 + N_2 M_2 \quad (12)$$

όπου M_1 και M_2 τα μοριακά βάρη των συστατικών.

Για τα ιδανικά δυαδικά συστήματα το ιδανικό και το πειραματικό παράχωρο ταυτίζονται. Στην περίπτωση όμως μιγμάτων όπου εμφανίζεται το φαινόμενο της σύζευξης, παρατηρείται διαφορά μεταξύ ιδανικής και πειραματικής τιμής, $\Delta[P] = [P]_{\text{ιδαν.}} - [P]_{\text{πειρ.}}$. Η τιμή του μοριακού κλάσματος για την οποία η $\Delta[P]$ γίνεται μέγιστη, δίνει και την αναλογία σύζευξης των μορίων (π.χ για $N_{\text{max}}=0,33$ τα δύο συστατικά συζεύγνυνται με αναλογία μορίων 1:2, ενώ για $N_{\text{max}}=0,5$ με αναλογία μορίων 1:1).

Επίδραση της συγκέντρωσης μιας ουσίας στον συντελεστή επιφανειακής τάσης υγρών

Η προσθήκη μιας ουσίας γενικά, μεταβάλλει την επιφανειακή τάση ενός καθαρού διαλύτη. Οι ουσίες οι οποίες ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις προκαλούν σημαντική ελάττωση του συντελεστή επιφανειακής τάσης ενός καθαρού υγρού, ονομάζονται τασενεργές, ενώ αυτές που η επίδρασή τους είναι ασήμαντη, τασοανεργές.

Στην περίπτωση του νερού, τασενεργές είναι οι ουσίες των οποίων το μόριο εμφανίζει ασύμμετρη δομή και περιέχει δραστικές ομάδες όπως είναι οι αλκοόλες (-OH), τα καρβονικά οξέα (-COOH), τα σουλφονικά οξέα (-SO₃H) κ.α. Η τασενεργός δραστηριότητα των ενώσεων αυτών αυξάνεται όσο αυξάνει ο αριθμός των ατόμων άνθρακα της ανθρακικής αλυσίδας στο άκρο της οποίας υπάρχει μία τουλάχιστο δραστική ομάδα. Οι ενώσεις αυτές τείνουν να συγκεντρωθούν στην επιφάνεια όπου σε πολλές περιπτώσεις σχηματίζουν ένα μονομοριακό υμένα από προσροφούμενα μόρια. Η επιφανειακή συγκέντρωση για ένα τέλειο διάλυμα δίνεται από τη ισόθερμη του Gibbs :

$$u = -\frac{1}{2,3RT} \frac{d\gamma}{d \log C} \quad (13)$$

όπου u είναι η επιφανειακή συγκέντρωση (σε mol/cm²), T η θερμοκρασία, C η συγκέντρωση σε mol/l, και R η σταθερά των τελείων αερίων.

Συνήθως ο υμένας αυτός έχει πραγματικά ολοκληρωθεί και δε μπορεί να δεχτεί επιπλέον μόρια διαλυμένης ουσίας, όταν η συγκέντρωση πάρει κάποια μικρή τιμή και επομένως όσο και να αυξηθεί περαιτέρω η συγκέντρωση, θα έχει μικρή επίδραση στην επιφανειακή συγκέντρωση. Από την παραπάνω εξίσωση λοιπόν είναι αναμενόμενο, ότι το διάγραμμα της επιφανειακής τάσης έναντι του λογαρίθμου της συγκέντρωσης θα έχει γραμμική μορφή σε κάποια κλίμακα συγκεντρώσεων. Θα πρέπει να αποκλίνει από τη γραμμικότητα σε χαμηλές και υψηλές συγκεντρώσεις δίνοντας έτσι κλίση με μικρότερη τιμή και στις δυο περιπτώσεις.

Η μεταβολή του συντελεστή επιφανειακής τάσης υδατικών κυρίως διαλυμάτων οργανικών ουσιών με τη συγκέντρωση, ακολουθεί κάποιες ημιεμπειρικές εξισώσεις. Μια από τις γνωστές είναι αυτή του Szyszkowski :

$$\gamma_0 - \gamma = A \ln(1 + BC) \quad (14)$$

όπου γ και γ_0 οι συντελεστές επιφανειακής τάσης του διαλύματος και του καθαρού διαλύτη αντίστοιχα, C η συγκέντρωση της τασενεργού ουσίας σε mol/l, και τα A , B σταθερές. Η σταθερά A μεταβάλλεται ελάχιστα με τη φύση της τασενεργού ουσίας και συνεπώς δε μπορεί να

χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή συμπερασμάτων, ενώ αντίθετα η σταθερά B μεταβάλλεται σημαντικά από ένωση σε ένωση. Γενικά, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της B, τόσο περισσότερο τασενεργός είναι η ουσία. Η σταθερά B ονομάζεται ειδική σταθερά τριχοειδούς δραστηριότητας.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στην παρούσα άσκηση θα μετρηθεί η επιφανειακή τάση της αιθανόλης καθώς και μιγμάτων της με νερό.

Αρχικά παρασκευάζουμε σε προζυγισμένες ογκομετρικές φιάλες των 25 ml σειρά διαλυμάτων αιθανόλης σε νερό. Για την παρασκευή των διαλυμάτων προστίθεται με τη βοήθεια σιφωνίου πλήρώσεως ορισμένος όγκος αιθανόλης στην ογκομετρική φιάλη και γρήγορα προστίθεται νερό μέχρι σχεδόν την χαραγή της φιάλης. Οι δυο ουσίες αναμιγνύονται καλά αναστρέφοντας την ογκομετρική φιάλη μερικές φορές και στη συνέχεια το διάλυμα αφήνεται να ηρεμήσει για μερικά λεπτά. Στη συνέχεια με τη βοήθεια σταλαγμόμετρου προστίθεται νερό μέχρι τη στάθμη της χαραγής. Με τη βοήθεια απορροφητικού χαρτιού απομακρύνονται τυχόν σταγόνες νερού που βρίσκονται στα εσωτερικά τοιχώματα της φιάλης πάνω από το επίπεδο της χαραγής, ενώ η φιάλη σκουπίζεται καλά και εξωτερικά. Οι ογκομετρικές φιάλες ζυγίζονται και μετά από αφαίρεση του βάρους της κενής φιάλης και με διαίρεση με τον όγκο προσδιορίζεται η πυκνότητα (σε g/cm^3). Με ανάλογο τρόπο προσδιορίζεται και η πυκνότητα του νερού της αιθανόλης στη θερμοκρασία του πειράματος.

Στη συνέχεια πραγματοποιείται η μέτρηση των διαλυμάτων και των καθαρών ουσιών στο σταλαγμόμετρο Traube. Αρχικά μετράται το απεσταγμένο νερό το οποίο αποτελεί και το υγρό αναφοράς (με συντελεστή επιφανειακής τάσης $71,97 \text{ dyn}/\text{cm}$ στους 25°C).

Για τη μέτρηση, το σταλαγμόμετρο πληρώνεται εμβαπτίζοντας το κάτω άκρο του σε ένα ποτήρι ζέσεως με απεσταγμένο νερό και αναρροφώντας από το άλλο άκρο με τη βοήθεια ειδικής ελαστικής φούσκας (Poire). Πρέπει να δοθεί προσοχή ώστε να μην υπάρχουν σταγόνες νερού στα εξωτερικά τοιχώματα του κάτω άκρου του σταλαγμόμετρου και το νερό να μην διαβρέξει τη φούσκα. Στη συνέχεια το νερό αφήνεται να εκρεύσει και μετράται ο αριθμός των σταγόνων που αντιστοιχεί στον όγκο που περικλείεται μεταξύ των δύο κυρίων χαραγών πάνω και κάτω από τη σφαιροειδή εξόγκωση του οργάνου. Οι δευτερεύουσες χαραγές (υποδιαίρεσεις) που υπάρχουν εξατέρωθεν των δύο κυρίων χαραγών, βοηθούν στον προσδιορισμό του αριθμού σταγόνων με ακρίβεια 0,1 της σταγόνας. Η μέτρηση επαναλαμβάνεται τουλάχιστον 3 φορές για μεγαλύτερη ακρίβεια, και σαν αποτέλεσμα λαμβάνεται ο μέσος όρος των μετρήσεων. Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται με τον ίδιο τρόπο για την αιθανόλη και τα διάφορα μίγματα.

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Με γνωστές τις τιμές της πυκνότητας του αριθμού των σταγόνων και του συντελεστή επιφανειακής τάσης του νερού, να υπολογισθεί ο συντελεστής επιφανειακής τάσης της καθαρής αιθανόλης και των μιγμάτων, και να γίνει το διάγραμμα μεταβολής της επιφανειακής τάσης ως προς τη σύσταση του μίγματος. Να συγκριθούν οι ευρεθείσες τιμές επιφανειακής τάσης για τα μίγματα με αυτές της βιβλιογραφίας και να σχολιαστούν οι αιτίες πιθανών αποκλίσεων. Στη συνέχεια να υπολογιστεί η μοριακή επιφανειακή ενέργεια και το παράχωρο για την καθαρή αιθανόλη. Επίσης να υπολογιστεί θεωρητικά το παράχωρο της αιθανόλης με βάση την προσθετική μέθοδο ομάδων (Πίνακας 1).

Για τα μίγματα αιθανόλης-νερού, να υπολογιστούν τα ιδανικά και τα πειραματικά παράχωρα σε όλες τις συστάσεις και να απεικονιστούν σε πίνακα ανάλογο με αυτόν που απεικονίζεται παρακάτω.

α/α	Συγκέντρωση (% κ.ο)	α_1	$\rho_{1,2}$ (gr/cm ³)	$\gamma_{1,2}$ (dyn/cm)	N ₁	N ₂	M _{1,2}	[P] _{ιδαν}	[P] _{πειρ}	$\Delta[P]$
1.										
2.										
3.										
...										
n										

Για το δυαδικό σύστημα, να γίνει το διάγραμμα του συντελεστή επιφανειακής τάσης γ συναρτήσει του λογαρίθμου της συγκέντρωσης C και να υπολογισθεί η κλίση της ευθείας. Η επιφανειακή συγκέντρωση (σε mol/cm²) υπολογίζεται από την εξίσωση 13.

Αν στην εξίσωση 14 τεθεί ως $\tau = \gamma_0 - \gamma$ και γίνει παραγωγή ως προς τη συγκέντρωση, προκύπτει :

$$\frac{d\tau}{dC} = \frac{AB}{1+BC} \text{ και αντιστρέφοντας } \frac{1}{\left(\frac{d\tau}{dC}\right)} = \frac{1}{AB} + \frac{C}{A} \quad (15)$$

Να γίνει διάγραμμα των διαφορών του συντελεστή επιφανειακής τάσης κάθε διαλύματος από το αντίστοιχο του καθαρού διαλύτη συναρτήσει της συγκέντρωσης ($\tau = F(C)$). Σε κάθε τιμή της συγκέντρωσης να υπολογιστεί γραφικά η εφαπτομένη της καμπύλης (dt/dC). Στη συνέχεια να γίνει το διάγραμμα του αντιστρόφου της παραγώγου ($d\tau/dC$) συναρτήσει της συγκέντρωσης, η κλίση του οποίου θα είναι ίση με $1/A$ ενώ η τεταγμένη επί την αρχή ίση με $1/AB$. Έτσι προκύπτει η ειδική σταθερά τριχοειδούς δραστηριότητας για την αιθανόλη.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. “Ασκήσεις και Εφαρμογές Φυσικής Χημείας”, Δ. Α. Γιαννακουδάκη, Γ. Α. Σταλίδη, Ι. Α. Μουμτζή, Θεσσαλονίκη 1977, Σελ. 11 (υπάρχει στη βιβλιοθήκη του Τμήματος Χημικών Μηχανικών)
2. “Διεπιφανειακά φαινόμενα και Κολλοειδή συστήματα”, Κ. Παναγιώτου, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1998, Σελ. 11.
3. “Experiments in Physics Chemistry”, D. P. Shoemaker, C. W. Garland, J. W. Nibler, Mc Graw Hill, 1989.
4. “Experimental Physical Chemistry”, F. A. Bettelheim, W.B. Saunders Company, 1971
5. “Experimental Physics Chemistry”, F. Daniels, J. W. Williams, P. Bender, R. A. Alberty, C. D. Cornwell, and J. E. Harriman, Mc Graw Hill Kogakusha Ltd, 1970.
6. “Physical Chemistry of Surfaces”, A. W. Adamson, J. Wiley & Sons, 1990.