

Predavanje 6

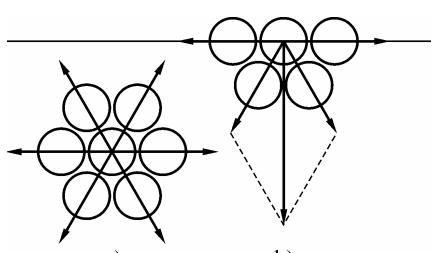
POVRŠINSKE POJAVE

- **POVRŠINSKE POJAVE**
površinski napon, adsorpcija, razlivanje, kvašenje
- **JAVLJA JU NA GRANIČNIM POVRŠINAMA DVEJU FAZA**
tečnost-gas (T/G), čvrsto-gas (Č/G), tečnost-tečnost (T/T),
čvrsto-tečnost (Č/T) i čvrsto-čvrsto (Č/Č)
- **POSLEDICA SU NEKOMPENZOVANIH SILA U GRANIČNOM SLOJU KOJI DELI DVE FAZE**

POVRŠINSKI NAPON TEČNOSTI

Molekul u unutrašnjosti tečnosti (sl. 5.1) okružen je sa svih strana istim takvim molekulima tako da je rezultujuća sila međumolekulskog privlačenja nula. Molekul na površini tečnosti okružen je s jedne strane istim takvim molekulima tečnosti, a s

druge strane molekulima gasa (vazduha). Pošto se u jedinici zapreminе gasne faze nalazi znatno manji broj molekula nego u istoj zapremini tečne faze, međumolekulska privlačenja neće biti uravnotežena, već će postojati rezultujuća sila usmerena ka unutrašnjosti tečnosti. Ovo nesimetrično polje sila oko molekula na površini dovodi do pojave **površinskog napona**, σ , koji predstavlja silu koja deluje tangencijalno na površinu tečnosti, [N/m]. Površinski napon se javlja kao posledica postojanja kohezionog (unutrašnjeg) pritiska, tj. sile koja povlači molekule



Sl. 5.1 Šematski prikaz međumolekulskih sila u tečnosti: a) molekul u unutrašnjosti tečnosti; b) molekul na površini tečnosti

ka unutrašnjosti tečnosti i čiji je pravac normalan na površinu tečnosti. Zahvaljujući tome tečnost teži da smanji površinu na minimalnu pri datim uslovima. Zato tečnost u odsustvu spoljnih sila teži da zauzme oblik lopte (kapi tečnosti), jer je površina lopte najmanja površina za datu zapreminu, pa će površinska energija sistema pri tome biti minimalna. Da bi se povećala površina tečnosti neophodno je da se utroši rad da se molekuli iz unutrašnjosti tečnosti dovedu na površinu. Rad se troši na savladavanje međumolekulskih sila pri prelaženju molekula iz unutrašnjosti tečnosti na površinu. Rad izvršen za stvaranje jedinice površine, pri povratnom izotermском procesu, predstavlja površinsku slobodnu energiju. **Površinska slobodna energija u J/m^2 brojno je jednaka površinskom naponu u N/m u slučaju jednokomponentnih tečnosti.**

Površinski napon tečnosti zavisi od intenziteta međumolekulskih sil privlačenja unutar tečnosti. Tako je površinski napon tečnosti, čiji molekuli ne poseduju dipole relativno mali i iznosi

oko 30×10^{-3} N/m. Voda čiji molekuli predstavljaju izrazite dipole ima relativno veliki površinski napon koji na 20°C iznosi $72,75 \times 10^{-3}$ N/m (tabela 5.1).

Tabela 5.1 Površinski napon tečnosti, σ

Tečnost	t [°C]	$\sigma \times 10^3$ [N/m]	Tečnost	t [°C]	$\sigma \times 10^3$ [N/m]
Živa	20	485	Zlato	1200	1120
Voda	20	72,75	Olovo	900	510
Glicerin	20	66,00	NaCl	811	113
Benzol	20	28,86	Kiseonik	-198	17
Hloroform	20	27,10	Vodonik	-252	2
Etilalkohol	20	21,60	Helijum	-270	0,24
Heksan	20	18,50			

Sa porastom temperature površinski napon tečnosti opada (tabela 5.2) sve do temperature bliske kritičnoj. Na kritičnoj temperaturi nestaju razlike između gasne i tečne faze i površinski napon postaje jednak nuli. Smanjenje površinskog napona sa porastom temperature se odigrava zato što na višim temperaturama dolazi do povećanja intenziteta toplotnog kretanja molekula, što deluje na smanjenje sila privlačenja između njih, pa prema tome i do sniženja površinskog napona.

Tabela 5.2 Površinski napon, $\sigma \times 10^3$ [N/m], nekih tečnosti na različitim temperaturama

t [°C]	H ₂ O	CCl ₄	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ NO ₂	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ COOH
0	75,64	29,00	31,60	46,40	24,00	29,50
25	71,97	26,10	28,20	43,20	21,80	27,10
50	67,91	23,10	25,00	40,20	19,80	24,60
75	63,35	20,20	21,90	37,30	–	22,00

POVRŠINSKI NAPON NA GRANICI TEČNOST-TEČNOST

Za tečnosti koje se ne mešaju i koje se ograničeno rastvaraju jedna u drugoj važi **pravilo Antonova**- površinski napon na graničnoj površini izmedju tečnosti A i B je približno jednak razlici površinskih napona, uzajamno zasićenih tečnosti jedne s drugom (AZ, BZ), na granici s vazduhom:

$$\sigma_{AB} = \sigma_{AZ} - \sigma_{BZ} \quad (5.1)$$

- nemešljive tečnosti : voda-benzol (C_6H_6), voda-ugljentetrahlorid (CCl_4), voda-bromoform ($CHBr_3$), voda-hloroform ($CHCl_3$)

- Prisustvo jedne tečnosti iznad sloja druge dovodi do sniženja površinskog napona, pošto se smanjuje nekompenzovanost sila na graničnoj površini dveju tečnosti koje su u kontaktu
- što je veće privlačenje između molekula dva različita sloja tečnosti na graničnoj površini to će međupovršinski napon biti manji (sniženje površinskog napona na graničnoj površini tečnost-tečnost je utoliko veće što je manja razlika u polarnosti dveju tečnosti koje se ne mešaju; tečnosti bliske po polarnosti mešaju se jedna s drugom u svim odnosima i zato je međupovršinski napon za njih jednak nuli).

U tabeli (5.3) dati su površinski naponi na graničnoj površini dva sloja tečnosti koje su uzajamno zasićene jedna s drugom, pri čemu je jedna od tečnosti voda a druga organska tečnost i površinski naponi tečnosti zasićenih jedna s drugom na granici s vazduhom. Vidi se da postoji odlično slaganje između izračunatih vrednosti površinskog napona na granici organska tečnost-voda po pravilu Antonova i eksperimentalno određenih vrednosti.

Tabela 5.3 Površinski naponi, $\sigma \times 10^3$ [N/m], na graničnoj površini organska tečnost-voda

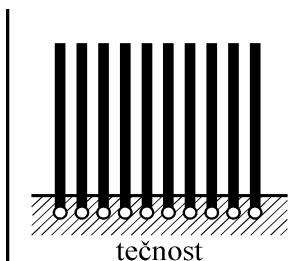
Tečnost	t [°C]	Tečnost-vazduh		Tečnost-voda	
		voden sloj	organska tečnost	izračunata vrednost	eksperimentalna vrednost
Benzol	19	63,2	28,8	34,4	34,4
Anilin	26	46,4	42,2	4,2	4,8
Hloroform	18	59,8	26,4	33,4	33,8
CCl ₄	17	70,2	26,7	43,5	43,8
Amil alkohol	18	26,3	21,5	4,8	4,8
Krezol	18	37,8	34,3	3,5	3,9

Međupovršinski napon opada sa porastom temperature i približava se nuli kada se temperatura približava kritičnoj temperaturi rastvorljivosti. Na nekoj temperaturi na kojoj dolazi do potpunog mešanja dve posmatrane tečnosti nestaju dve faze pa se može reći da je u takvim uslovima međupovršinski napon jednak nuli.

Površinski napon čvrstih tela, kako na granici sa gasnom tako i sa tečnom fazom ne može se direktno meriti. Za njegovo određivanje koriste se indirektne metode.

POVRŠINSKI NAPON RASTVORA

- **Materije koje nemaju uticaja na površinski napon rastvarača**
 - **Takve materije imaju površinski napon blizak površinskom naponu rastvarača**
(u odnosu na vodu takva materija je npr. saharin)
- **Površinski neaktivne materije**
 - **imaju površinski napon veći od površinskog napona rastvarača**
 - **relativno veliku rastvorljivost**
 - **u odnosu na vodu površinski neaktivne materije su elektroliti (kiseline, baze i soli)**
- **Površinski aktivne materije (PAM)**
 - **adsorbuju se na graničnoj površini tečnost-gas**



Sl. 5.2 Adsorpcija PAM na graničnoj površini voda-vazduh

(Adsorpcija je proces povećanja koncentracije neke komponente na graničnoj površini dve faze. Pri tome supstanca koja se adsorbuje naziva se adsorbat, a materija koja adsorbuje naziva se adsorbens ili adsorbent).

- **slabo rastvorljive u vodi**
- **mali površinski napon**

- Površinski aktivne materije već pri malim koncentracijama dovode do znatnog sniženja površinskog napona vode Tako, već pri koncentracijama površinski aktivnih materija od 0,4% i manjim, površinski napon vode se snižava od $72,75 \times 10^{-3}$ N/m do $40 \times 10^{-3} - 20 \times 10^{-3}$ N/m na 20°C. Npr. 0,1% voden rastvor Na-oleata ima površinski napon $27,2 \times 10^{-3}$ N/m na 20°C
- U odnosu na vodu površinski aktivnim materijama smatraju se mnoge organske materije i to: masne kiseline, soli masnih kiselina (sapuni), sulfo kiseline i njihove soli (sulfonati), alkoholi, amini itd. Za molekule ovih supstanci karakteristična su dva dela: polarna grupa ($-\text{COOH}$, $-\text{COONa}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ itd.) i apolarni ugljovodonični radikal. Polarna grupa je hidrofilni deo molekula pošto raspolaže znatnim dipolnim momentom i lako hidratiše, pa uslovljava afinitet površinski aktivne materije prema vodi
- Površinski aktivne materije (PAM) prema tipu polarne (hidrofilne) grupe mogu biti:
 - 1) anjonske
 - 2) katjonske
 - 3) nejonske
 - 4) amfolitičke

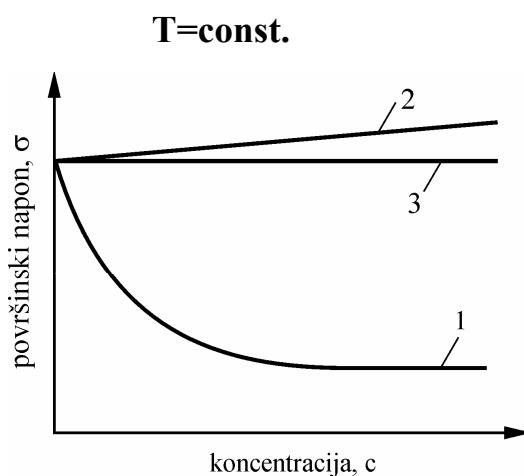
-Anjonske PAM raspolažu na kraju ugljovodoničnog lanca nekom od anjonskih grupa kao što su: $-\text{COOH}$, $-\text{COONa}$, $-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{O}-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$ itd. Anjonski PAM su npr.: K-laurat ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COO}^- \text{K}^+$), Na-dodecilsulfat ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{SO}_4^- \text{Na}^+$), Na-dodecilsulfonat ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$).

-Primeri katjonskih PAM su: heksadecil-trimetilamonijum bromid ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$), dodecilamin hidrohlorid ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{N}^+ \text{H}_3\text{Cl}^-$) i dr.

-Nejonski PAM najčešće imaju u svom sastavu hidroksilnu ($-\text{OH}$) grupu ili polioksietilenski lanac $[-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-]$ koji predstavljaju hidrofilni, polarni deo molekula. Supstance koje se u svojstvu PAM koriste za regulisanje površinskog napona na granici vodenih rastvor-vazduh i stvaranje pene (tzv. penušači) u procesima flotacijske koncentracije različitih ruda pripadaju baš grupi nejonskih PAM

-Amfolitička PAM može, zavisno od pH da se u vodenom rastvoru ponaša kao anjonska, katjonska ili nejonska PAM

Molekuli površinski aktivne supstance se orijentišu pri adsorbovanju na površini tako da im se hidrofobni deo, tj. ugljovodonični lanac orijentiše prema vazduhu, a polarna hidrofilna grupa prema vodi (sl. 5.2)



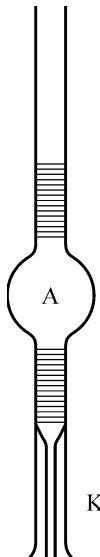
Sl. 5.3 Zavisnost površinskog napona (σ) u N/m od koncentracije (c);:

- 1) površinski aktivne supstance;
- 2) površinski neaktivne supstance;
- 3) supstance koja ne utiče na površinski napon vode

Metode određivanja površinskog napona tečnosti

a) metoda stalagmometra

-određivanje površinskog napona preko određivanja mase kapi



Sl. 5.12 Stalagmometar

Masa kapi tečnosti koja ističe iz kapilare je proporcionalna površinskom naponu tečnosti. Da bi se kap, koja se formira na kraju kapilare, otkinula potrebno je da se savlada površinski napon. Ukoliko je površinski napon veći potrebna je veća masa kapi da bi se savladao površinski napon i utoliko će manji broj kapi da se formira iz iste zapremine tečnosti. Dakle, masa kapi upravo je proporcionalna, a broj kapi iz određene zapremine tečnosti obrnuto proporcionalan površinskom naponu. Metodom stalagmometra površinski napon se određuje poređenjem broja kapi koji isteče iz zapremine V (zapremina proširenja A) ispitivane tečnosti sa brojem kapi iste zapremine tečnosti-etalona (najčešće destilovana voda), čiji je površinski napon poznat.

Pošto je $V \cdot d$ jednako masi ukupne zapremine tečnosti, gde je d gustina tečnosti, to će masa jedne kapi da bude jednaka $V \cdot d/n$, gde je n broj kapi iz zapremine V . Kako je masa kapi srazmerna površinskom naponu sledi :

$$k\sigma = \frac{V \cdot d}{n} \quad (5.4)$$

Isti izraz se može napisati i za destilovanu vodu, koja u ovom slučaju služi kao etalon:

$$k \cdot \sigma_{H_2O} = \frac{V \cdot d_{H_2O}}{n_{H_2O}} \quad (5.5)$$

pri čemu je k - konstanta koja zavisi od dimenzija i konstrukcije stalagmometra.

Deljenjem jednačine (5.4) jednačinom (5.5) dobija se konačan izraz za određivanje površinskog napona tečnosti:

$$\sigma = \sigma_{H_2O} \frac{dn_{H_2O}}{nd_{H_2O}} \quad (5.6)$$

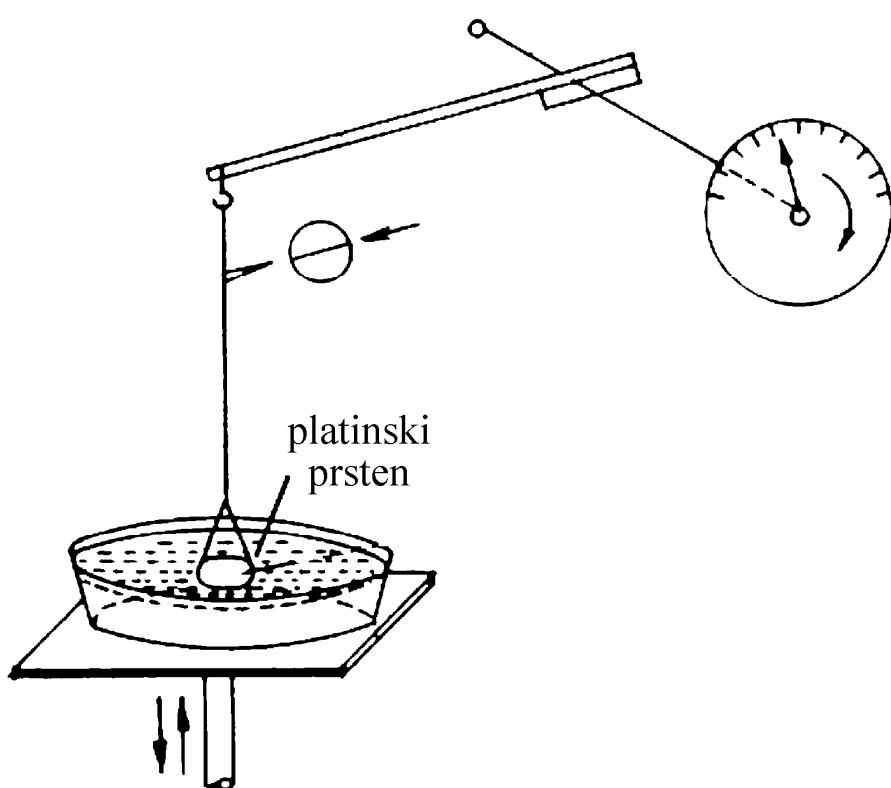
b) Metoda određivanja površinskog napona *torzionom vagom ili tenziometrom po Di Noju (Du Noüy)*

-Zasniva na određivanju sile potrebne da se platinski prsten odvoji od površine tečnosti nasuprot delovanju površinskog napona (sl. 5.13)

Površinski napon se izračunava iz izraza:

$$\sigma = \frac{KF}{4\pi R} \quad (\text{N/m}) \quad (5.7)$$

gde je F - sila u N, R - poluprečnik platinskog prstena u m, a K - konstanta koja zavisi od dimenzija platinskog prstena, kao i od gustine i površinskog napona tečnosti



Sl. 5.13 Torziona vaga