

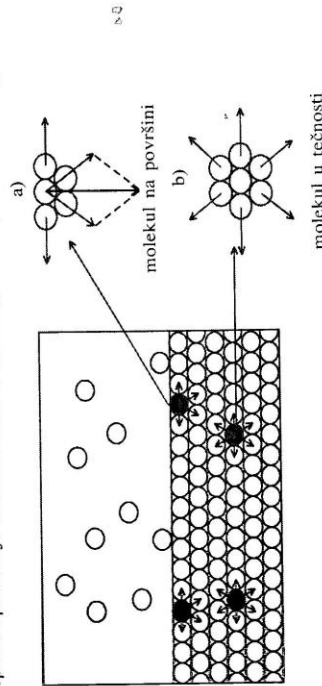
$$p_1 \approx p_2 \exp\left(\frac{V_m(P_1 - P_2)}{RT}\right) \quad (3.35)$$

iz koga se može zaključiti da promena spoljašnjeg pritiska veoma malo utiče na napon pare tečnosti (sem pri veoma velikim promenama pritiska).

3.3. Površinski napon

3.3.1. Površinski napon i površinska energija

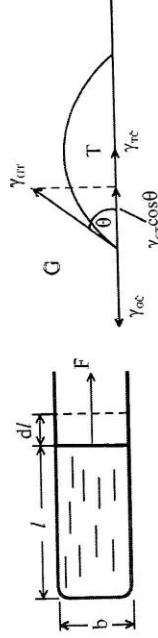
Površinski napon je jedna od karakterističnih osobina tečnosti koja je posledica postojanja međumolekulskih sila u tečnostima. Tečnosti sa jakim kohezionim silama imaju velike površinske napone, visoke tačke ključanja i velike toplote isparavanja i obrnuto. Iako se obično govori o površinskom naponu



Sl. 3.4 Granična površina tečne sa gasnom fazom (a) molekul na površini (b) molekul u tečnosti

tečnosti, moguće je definisati i međudodirni površinski napon, između dve nemečljivo tečnosti kao i između čvrste i gasovite faze i čvrste i tečne faze. Pukotajno površinskog napona se stoga može objasniti na osnovu kohezionih sila kojim molekuli međusobno deluju u tečnosti. Molekul u unutrašnjosti tečnosti ravnomerno je okružen ostalim molekulima, tako da je rezultujuća sila kojom okolni molekuli deluju na njega jednaka nuli. Molekul na površini tečnosti s jedne strane okružen je molekulima pare, čija je gustina i jačina međumolekulskih sila mnogo manja od onih u tečnosti, a sa druge strane molekulima tečnosti. Stoga postoji rezultanta sila kojom molekuli iz tečnosti vuku molekul na površini prema unutrašnjosti (sl.3.4), pa je potrebno utrošiti rad na savladivanje ovih sila da bi se molekul iz unutrašnjosti doveo na površinu,

odnosno tečnost izlazi da smanji svoju slobodnu površinu. Kao rezultat svega ovoga, površina tečnosti poseduje višak slobodne energije u odnosu na ostali deo tečnosti. Tečnost ima tendenciju da tu površinu minimizuje da bi smanjila svoju



Sl. 3.5 Uz izračunavanje površinskog rada formiranja filma tečnosti

Sl. 3.6 Ravnoteža sile pri uglu dodira θ

slobodnu površinsku energiju. Površinski napon se kvantitativno definiše koeficijentom površinskog napona γ koji predstavlja silu normalnu na jedinicu dužine na površini tečnosti ili rad potreban da se površina promeni za jediničnu vrednost. Najbolje se ova veza površinskog napona i sile, odnosno rada, definiše posmatranjem klasičnog eksperimenta sa metalnim ramom čija je jedna strana pokretna, a preko koga je razvučena opna od sapunice (sl. 3.5). Ako je širina rama b , a dužina l i ako se delovanjem sile F na pokretnu stranu ona pomeri za dl , tada je rad koji izvrši spoljašnja sila nasuprot sile površinskog napona dat kao:

$$dw = F dl = \gamma(2b dl) = \gamma dA. \quad (3.36)$$

gde se 2 javlja zato što opna od sapunice ima dve površine. Kako ovaj rad predstavlja rad drukčiji od zapreminskog, koji se vrši u otvorenom sistemu zbog promene površine, to u izraz za promenu Gibsove slobodne energije u sistemu zbog promene pritiska, temperature i sastava treba dodati član koji uzima u obzir rad koji se vrši zbog promene površine:

$$dG = -SdT + VdP + \mu dn + \gamma dA. \quad (3.37)$$

Odavde sledi da je koeficijent površinskog napona γ jednak promeni Gibsove slobodne energije pri promeni površine, kada su pritisak, temperatura i sastav konstantni, a to je površinska Gibsova slobodna energija, G^s :

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P,T,n} = G^s. \quad (3.38)$$

Ako se posmatraju promene na granicama faza, tada se može definisati Gibbs-Helmholcova jednačina za graničnu površinu sistema, kada je površinska entalpija sistema data kao:

$$H^S = G^S + TS^S. \quad (3.39)$$

Kako je površinska Gibsova slobodna energija jednaka γ , a temperaturski koeficijent Gibsove slobodne energije jednak negativnoj vrednosti entropije, to će površinska entropija biti jednaka negativnom temperaturskom koeficijentu površinskog napona, a izraz:

$$H^S = \gamma - T \frac{d\gamma}{dT} \quad (3.40)$$

predstavlja izraz za ukupnu površinsku entalpiju.

3.3.7. Merenje površinskog napona

Površinski napon koji je veoma važna osobina tečnosti može se meriti različitim metodama. Najtačniji je metod preko podizanja nivoa tečnosti u kapilari poznatog dijametra. Da bi se primenom ove metode dobili precizni podaci mora se voditi računa o obliku meniska tečnosti, uglu dodira i kapilarnom podizanju tečnosti u spoljnjem sudu. Stoga se merenja vrše u potpuno čistim kapilarama koje su uronjene u tečnost koja ispunjava spoljašnji sud čiji je prečnik dovoljno veliki da se izbegne kapilarno podizanje. Kod ove metode se umesto merenja nivoa do koga se podiže menisk tečnosti u kapilari može meriti i pritisak koji je potreban da se nivo meniska u kapilari spusti i izjednači sa nivoom okoline.

Metod mehura maksimalnog pritiska se zasniva na merenju maksimalnog pritiska (manometrom) koji je potreban da se na kraju cevi uronjene do nivoa l formira i otkine mehur, prema izrazu:

$$P_{\max} = \rho g l + 2 \frac{\gamma}{r} \quad (3.69)$$

koji pokazuje da će se mehur formirati kada spoljašnji pritisak nadvlada zbir hidrostatskog pritiska tečnosti i viška pritiska na konkavnoj strani mehura.

Stalagmometrijskom metodom se takođe dobijaju precizni rezultati za površinski napon. Stalagmometar je staklena savijena cev koja u gornjem delu ima proširenje, a u donjem delu se nastavlja u kapilaru čiji je vrh zaravnjen. Na kraju kapilare će se formirati kap tečnosti i otkinuti u momentu kada je sila teže koja deluje na kap uravnotežena sa silom površinskog napona koja deluje po kružnom otvoru kapilare:

$$mg = 2\pi r \gamma \quad (3.70)$$

Ako se izmeri masa većeg broja kapi, m' , deljenjem ove vrednosti sa brojem kapi, n , odrediće se masa jedne kapi: $m = m'/n$. Zbog teškoće da se precizno zna poluprečnik otvora kapilare, vrše se relativna merenja nepoznatog površinskog napona, γ_x , prema poznatom površinskom naponu, γ_0 , najčešće vode:

$$\frac{\gamma_x}{\gamma_0} = \frac{m_x n_0}{m_0 n} \quad (3.71)$$

Masa jedne kapi se može izmeriti i brojanjem kapi, koje isteknu iz određene zapremine V , tečnosti čija je gustina ρ :

$$\frac{V}{n} \rho g h = 2\pi r \gamma \quad (3.72)$$

Nepoznati površinski napon se takođe dobija iz relativnih merenja u odnosu na tečnost poznatog površinskog napona:

$$\frac{\gamma_x}{\gamma_0} = \frac{\rho_x n_0}{\rho_0 n_x} \quad (3.73)$$

Površinski napon se može meriti i tenziometrom. Platinski prsten je uronjen u tečnost i meri se sila potrebna da se prsten otkine od površine tečnosti.

