

## 22. Tečno stanje

**Gasove** karakteriše neuređeno kretanje molekula, u svim pravcima, a rastojanje između molekula je mnogo veće od dimenzija samog molekula. Međumolekulske interakcije u gasu su slabe.

U **čvrstom stanju**, sa druge strane, postoji uređenost, translatorska kinetička energija atoma, jona, molekula je zanemarljiva, oni osciluju oko svojih ravnotežnih položaja, u kojima ih drže jake međumolekulske odnosno međuatomske ili međujonske sile.

Kada se pritisak gasa povećava, njegova zapremina se smanjuje (gasovi su stišljivi), pa se smanjuje i rastojanje između molekula. U momentu kada međumolekulske sile postaju značajne, dolazi do prelaza gasa u tečno stanje.

Tečnosti predstavljaju kompromis između reda i nereda.

**Kohezivne sile unutar tečnosti su dovoljno jake da dovedu do kondenzovanog stanja, ali ne toliko jake da bi sprečile značajnu translatorsku energiju pojedinih molekula.**

Po nekim osobinama tečnosti su slične čvrstom stanju, na primer oba stanja su **nestišljiva**, jer pritisak malo utiče na njihovu zapreminu. Koeficijent stišljivosti je za čvrste supstance reda veličine  $10^{-6} - 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ , za tečnosti je  $10^{-4} \text{ bar}^{-1}$ , a za gasove je  $1-10^{-2} \text{ bar}^{-1}$ . Dalje, čvrsto i tečno stanje su slična po gustini, specifičnoj toploti, molarnoj zapremini. Kod oba stanja temperatura znatno utiče na termodinamička svojstva, dok je uticaj pritiska mali.

Po drugim svojstvima tečnosti su slične gasovima. Tečnosti **moгу slobodno da teku i zauzimaju oblik suda u kome se nalaze**, kao i gasovi. Zato se tečnosti i gasovi zajednički nazivaju **fluidi**.

Zbog navedene dvojnosti osobina tumačenje strukture tečnosti nije jednostavno i još uvek ne postoji jedinstvena teorija koja objašnjava strukturu i osobine tečnosti.

Prema **prvoj grupi modela** – npr. Frenkelovom modelu vakancija ili kvazirešetke, pretpostavljaju se **elementi analogni kristalnoj rešetki, u kojima postoje praznine, vakancije**. Sličan model je **kristaltni**, po kome su **delići kristalne rešetke razdvojeni međuprostorom**.

**Druga grupa modela** zasniva se na opisivanju tečnosti kao **neidealnih gasova**. Po najšire prihvaćenom **Ajringovom modelu** tečnost predstavljaju molekuli tečnosti među kojima se **haotično kreće mali broj vakancija**. Kada temperatura raste, raste i broj molekula u pari, a raste i koncentracija vakancija u tečnosti. **Molekul u tečnosti osciluje oko ravnotežnog položaja u strukturi koja je slična kristalnoj, i pri tome se ponaša slično čvrstom telu**. Ali, pri sudaru sa nekim od susednih molekula on prima energiju i počinje da vibrira intenzivno u određenom pravcu. Pri tome on može da odgurne susedni molekul i zauzme njegovo mesto, a pri tome se u stvari **vibracioni stepen slobode pretvara u translacioni**, što je slično ponašanju gasova u kojima se haotično kreće mali broj vakancija. Može se zamisliti da se tečnost sastoji od jednog dela koji se ponaša kao kristal, i drugog koji se ponaša kao gas.

U tečnostima se molekuli nalaze na međusobnim rastojanjima koja su reda veličine **samih molekula**. Privlačne i odbojne sile između molekula, zavisno od rastojanja, uravnotežuju se međusobno.

**Difrakcija X zraka kod tečnosti** daje **difuzne i široke maksimume**, kao da predstavljaju difrakcionu rešetku koja ima svega nekoliko zareza (gasovi ne pokazuju difrakcionu sliku, a kristali daju oštre maksimume, tj. ponašaju se kao difrakciona rešetka sa ogromnim brojem pravilno raspoređenih zareza). Ovo govori u prilog tome da u tečnostima postoji **uređenost kratkog**

**dometa.** To znači da u tečnosti postoji grupa izgrađivačkih jedinica, atoma, molekula ili jona, koja je pravilno raspoređena kao u kristalu, ali na većim rastojanjima ova uređenost izostaje.

#### **Prema vrsti kohezionih sila tečnosti se dele na:**

1. **jonske tečnosti**, kao što su rastopi soli,
2. **tečni metali**,
3. tečnosti koje se drže **vodoničnim vezama** (voda),
4. **molekulske tečnosti**, kod kojih kohezione sile potiču od van der Waalsovih sila

U tečnostima pri ravnotežnim rastojanjima (koja su nešto veća od prečnika samih molekula) dominiraju privlačne, tj. kohezione sile u ravnoteži između privlačnih i odbojnih sila.

Kao posledica **jakih kohezionih sila** tečno stanje pokazuje osobine kao što su **unutrašnji pritisak, napon pare, površinski napon, viskozost.**

### **Unutrašnji pritisak**

Unutrašnji pritisak je osobina koja je posebno izražena u tečnostima, slabije u realnim gasovima, a ne postoji kod idealnih gasova. Definiše se kao promena unutrašnje energije pri promeni zapremine, na konstantnoj temperaturi:

$$P_u = (dU/dV)_T$$

### **Napon pare**

Molekuli se u tečnosti neprekidno kreću. Kada steknu dovoljnu energiju da savladaju kohezione sile okolnih molekula, oni odlaze u prostor iznad tečnosti. Broj molekula u ograničenoj zapremini iznad tečnosti sada raste, i sve je veća težnja da se molekuli u gasnoj fazi, pri sudaru sa površinom tečnosti vrate u nju. **Dinamička ravnoteža** je uspostavljena kada se izjednači brzina isparavanja molekula iz tečnosti sa brzinom vraćanja molekula u tečnost. Stanje dinamičke ravnoteže se ne menja sve dok se ne promeni temperatura. **Konstantan pritisak pare iznad tečnosti je napon pare te tečnosti na određenoj temperaturi.**

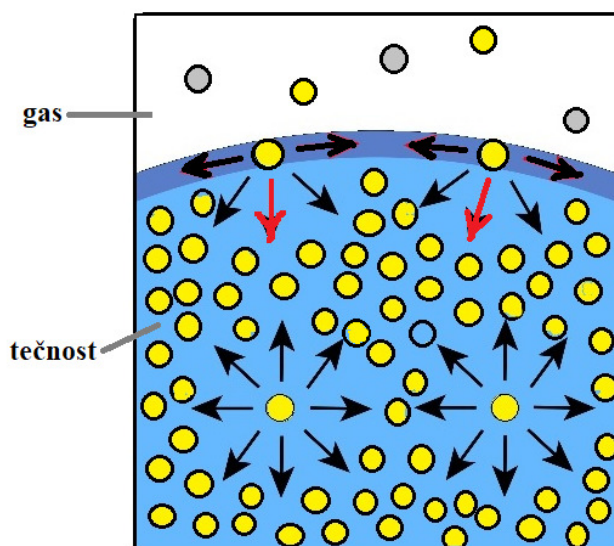
Napon pare se brzo uspostavlja ako se neka mala količina tečnosti unese u evakuisani zatvoreni sud. Ako je međutim tečnost u otvorenom sudu, ona će isparavati sve dok sva tečnost se ne prevede u paru.

Ako je pritisak iznad tečnosti niži od napona pare, tečnost će isparavati sve dok se ne dostigne napon pare, odnosno uspostavi dinamička ravnoteža.

Ako je pritisak veći od napona pare, tada dolazi do kondenzacije pare sve do ponovnog uspostavljanja ravnoteže.

**Napon pare** zavisi od temperature, tj. **raste sa porastom temperature.**

## Površinski napon



**Slika 1.** Granična površina između tečnosti i gasa. U unutrašnjosti tečnosti rezultanta sila privlačenja jednog molekula sa okolnim molekulima je nula, dok to nije slučaj sa molekulima tečnosti na površini gde postoji **rezultanta sila** usmerena ka unutrašnjosti tečnosti (**prikazana crvenim strelicama**).

Prema definiciji faze kao dela sistema koji je u potpunosti homogen, materija se duboko u unutrašnjosti neke faze nalazi pod istim uslovima kao i materija na površini faze. Međutim, to nije potpuno tačno. Molekuli (ili joni) u unutrašnjosti faze su sa svih strana okruženi uniformnim poljem sila susednih molekula (ili jona) iste supstancije (Slika 1), dok su molekuli na samoj površini faze okruženi samo sa jedne strane susedima iste vrste, dok je sa druge strane potpuno drugačija okolina. Na primeru tečne i gasovite faze sa Slike 1, vidimo da su za **jedan uočeni molekul u unutrašnjosti tečne faze sve sile privlačenja sa okolnim molekulima međusobno kompenzovane**. To nije slučaj kod molekula na samoj površini tečnosti. Oni su okruženi sa jedne strane sebi istim molekulima tečne faze, a sa druge strane molekulima gasovite faze čija je koncentracija vrlo niska (u poređenju sa koncentracijom u tečnosti). Usled malog broja okružujućih molekula gasovite faze, interakcija molekula gasovite faze i molekula na površini tečnosti je zanemarljiva, i otuda **za molekule na površini tečnosti postoji rezultanta sila privlačenja koja deluje ka unutrašnjosti tečnosti jer nisu sve sile međusobno kompenzovane**. Stoga **tečnosti teže da se “skupe” do minimalne površine**. Tako je jedna izolovana kap tečnosti loptastog oblika, jer lopta predstavlja trodimenzionalno telo sa minimalnim odnosom površina / zapremina.

**Da bi se povećala neka granična površina, tj. da bi se doveli molekuli tečnosti iz unutrašnjosti na površinu, potrebno je izvršiti rad nasuprot kohezionih sila u tečnosti. Iz toga sledi da površinski deo tečnosti ima veću slobodnu energiju nego glavnina tečnosti. Ovaj višak površinske slobodne energije opisuje se površinskim naponom  $\gamma$ .**

Obeležićemo sa  $A$  veličinu granične površine između faza  $\alpha$  i  $\beta$ . Broj molekula u međufaznom regionu proporcionalan je površini  $A$ . Zamislimo da povećavamo graničnu površinu za  $dA$ . Rad koji je potrebno uložiti za povećanje međufaznog regiona proporcionalan je  $dA$ . Neka konstanta proporcionalnosti bude  $\gamma$ . **Reverzibilan rad potreban za povećanje međufaznog regiona je otuda  $\gamma dA$ . Veličina  $\gamma$  zove se površinski napon. Što su međumolekulske privlačne sile u tečnosti jače veći je rad potreban za dovođenje molekula iz unutrašnjosti tečnosti na površinu i veća je vrednost površinskog napona  $\gamma$ .**

Pored rada  $\gamma dA$  potrebnog za povećanje međufazne oblasti, potreban je i rad  $-PdV$  koji se pridružuje bilo kojoj promeni zapremine, gde je  $P$  pritisak u glavni svake faze, a  $V$  je ukupna zapremina sistema. Tako će rad izvršen nad zatvorenim sistemom faza  $\alpha$  i  $\beta$  biti jednak

$$dw = -PdV + \gamma dA \quad (1)$$

Ovakva definicija  $\gamma$  odnosi se na zatvoreni dvofazni sistem sa ravnom (planarnom) međufazom.

**Površinski napon  $\gamma$  ima dimenzije rada (ili energije) podeljenog sa površinom. SI jedinica površinskog napona je  $J/m^2 = N/m$**

Takođe, **površinski napon  $\gamma$  predstavlja silu po jedinici dužine, koja deluje normalno na jedinicu dužine na površini tečnosti.**

Za većinu organskih i neorganskih tečnosti, površinski napon na sobnoj temperaturi je u opsegu **(15-50) mN/m**, zbog jakih vodoničnih veza. Tečni metali imaju veoma visoke površinske napone, na primer Hg ima na  $20^\circ C$  površinski napon 490 mN/m.

Sledeća empirijska jednačina za zavisnost  $\gamma$  od temperature  $T$  opisuje ponašanje mnogih tečnosti

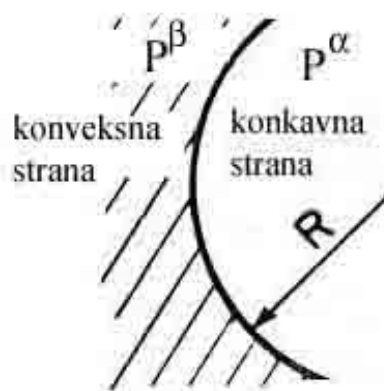
$$\gamma = \gamma_0 (1-T/T_c)^{11/9} \quad (2)$$

gde je  $\gamma_0$  empirijski parametar karakterističan za datu tečnost,  $T_c$  je kritična temperatura na kojoj nestaje tečnost-gas granična površina i prisutna je samo jedna faza. Pošto je  $11/9$  blizu 1 izraz se može pisati u približnom obliku

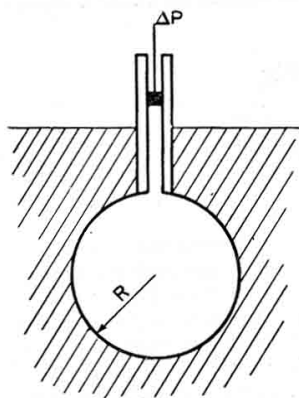
$$\gamma \approx \gamma_0 (1-T/T_c) \quad (3)$$

generalno, **površinski napon opada sa porastom temperature.**

## **Razlika pritiska između zakrivljenih površina. Kapilarno povišenje.**



**Slika 2.** Pritisci na konkavnoj ( $P^\alpha$ ) i konveksnoj ( $P^\beta$ ) strani zakrivljene granične površine dveju faza  $\alpha$  i  $\beta$ , gde je  $\alpha$  faza na konkavnoj strani. Može se pokazati da je  $P^\alpha > P^\beta$ .



Slika 3. Sferni mehur gasa u tečnosti

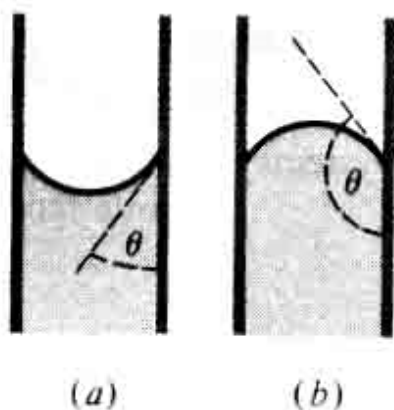
Može se pokazati da, kao direktna posledica površinskog napona, između dve strane bilo koje zakrivljene površine koja deli dve faze postoji razlika pritiska, slika 2. Pritisak je veći sa konkavne nego sa konveksne strane krive površine,  $P^a > P^b$ , Slika 2, odnosno pritisak je uvek veći unutar zakrivljene površine, od pritiska van nje.

Posmatrajmo Sliku 3, na kojoj je prikazan sferni mehur gasa poluprečnika R, na kraju kapilare u kojoj je klip. Može se pokazati da je pritisak  $P^a$  unutar gasovite lopte u tečnosti veći od pritiska tečnosti  $P^b$ , odnosno razlika pritiska je

$$P^a - P^b = 2\gamma / R \quad (4)$$

Ovaj izraz važi u opštem slučaju za razliku pritiska između dve faze koje su razdvojene zakrivljenom graničnom površinom, Slika 2. Ova razlika je od suštinskog značaja onda kada su poluprečnici R mali. Na primer za  $R = 1$  cm razlika pritiska  $P^a - P^b$  je 13,3 Pa, a za  $R = 0,01$  cm ova razlika je 1333,22 Pa. Sa druge strane, vidimo da kada  $R \rightarrow \infty$  razlika pritiska teži nuli, što bi bio slučaj planarne (ravne) granične površine.

Jednačina (4) je osnova metode merenja površinskog napona pomoću fenomena kapilarnog povišenja (o čemu će biti reči kasnije), koja se može primeniti za tečnost-gas i tečnost-tečnost granice. Kapilarna cev se ubacuje u tečnost i meri visina do koje se tečnost podigne u kapilari, što omogućava izračunavanje  $\gamma$ . Zapazili ste verovatno da je granična površina voda-vazduh za vodu u staklenoj cevi (na primer u bireti) zakrivljena. Oblik granične površine zavisi od relativnog odnosa adhezionih sila između tečnosti i stakla (cevi) i kohezivnih sila unutar same tečnosti, Slika 4.

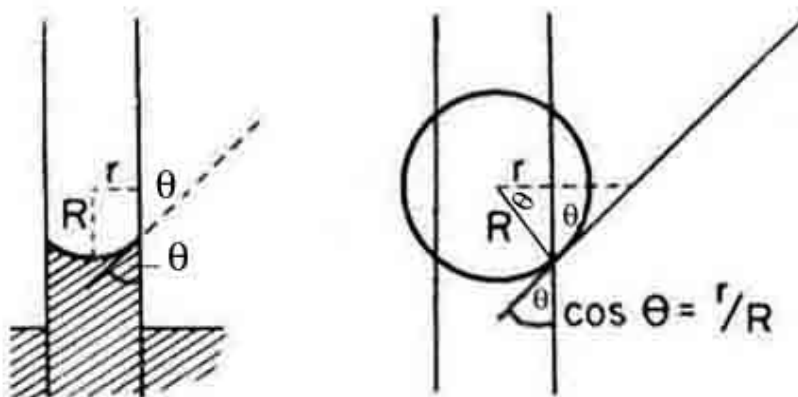


Slika 4. a) Konkavan menisk, b) konveksan menisk tečnosti.

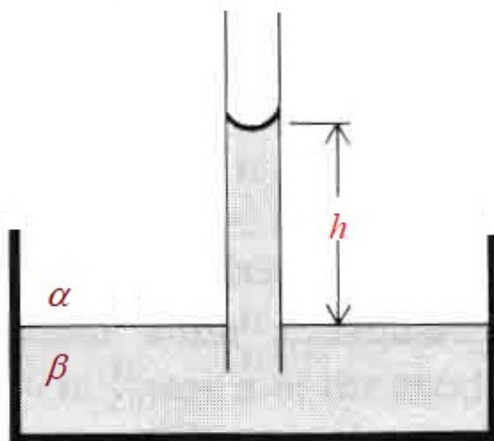
Takođe, od relativnih veličina ovih sila zavisi da li će se nivo tečnosti u staklenoj kapilari povisiti (kao u slučaju vode, slika 5) - to je tzv. **kapilarno povišenje ili sniziti** (u slučaju žive)-**kapilarno sniženje**. Ove sile određuju **ugao kvašenja  $\theta$**  (ili kontaktni ugao), koji predstavlja ugao između površine tečnosti i zidova cevi, Slika 4 i Slika 5.

Kada je  $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$  za tečnost se kaže da **kvasi površinu**, stvara se **konkavan menisk** (udubljen), Slika 4a). Tada su **adhezione sile** tečnost-staklo **veće** od **kohezionih sila** unutar tečnosti. **Pojava konkavnog meniska vodi kapilarnom povišenju**.

Kada je  $90^\circ < \theta \leq 180^\circ$ , stvara se **konveksan menisk** (primer je živa sa  $\theta = 140^\circ$ ), Slika 4 b), adhezione sile su manje od kohezionih. U ovom slučaju dobija se **kapilarno sniženje**.



**Slika 5.** Ugao kvašenja  $\theta$  i kapilarno povišenje;  $r$ -poluprečnik kapilare,  $R$ -poluprečnik (zamišljene) kružnice čiji deo je kružni luk meniska tečnosti u kapilari.



**Slika 6.** Kapilarno povišenje ( $h$ ) je visina do koje se tečnost podigne u kapilari u odnosu na nivo tečnosti u sudu.

Razmatranjem pritisaka u pojedinim delovima sistema za slučaj tečnosti sa konkavnim meniskom, kada je  $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$  (slika 6), kada je kapilara uronjena u široku posudu sa tečnošću  $\beta$ , zbog zakrivljenosti granične površine u kapilari, uz korišćenje jednačine (4)  $\Delta P = 2\gamma/R$  dolazi se do zaključka **da će tečnost  $\beta$  da se penje u kapilarnu cev zbog razlika u pritiscima**. Iz uslova postizanja ravnoteže pritisaka (detaljno izvođenje opisano u skripti) dobija se izraz koji daje vezu između površinskog napona  $\gamma$ , **kapilarnog povišenja  $h$** , gustine tečne faze  $\rho_\beta$ , gustine gasne faze  $\rho_\alpha$  i poluprečnika  $R$  (zamišljene) kružnice čiji deo je luk meniska u kapilari (slika 5) koji se koristi za određivanje površinskog napona:



$$\gamma = \frac{1}{2} (\rho_{\beta} - \rho_{\alpha}) ghR \quad (5)$$

Na osnovu veze  $r = R \cos\theta$  (slika 5) sledi relacija pomoću koje se **može odrediti površinski napon ako se izmeri kapilarno povišenje  $h$** , gde je  $r$  poluprečnik kapilare

$$\gamma = \frac{1}{2} (\rho_{\beta} - \rho_{\alpha}) gh \frac{r}{\cos\theta} \quad (6)$$

Kapilarno dejstvo smo susreli na primeru tečnosti koja kapne na odeću pa se zatim proširi. Šupljine između vlakana u platnu deluju kao kapilare u kojima se voda kreće. Kada se proizvede vodootporna platna nanosi se sloj materijala (na primer polimer) koji omogućava da kontaktni ugao bude veći od  $90^\circ$  tako da voda ne kvasi platno, slika 7.



**Slika 7.** Kap vode na nekvašljivoj, vodoodbojnoj tkanini (damastu). Površinski napon je dovoljno veliki da spreči kvašenje i prodor vode ispod tkanine.

### Stalagmometar. Metoda težine kapi

Empirijska jednačina Harkinsa i Brauna koja povezuje težinu kapi  $mg$  koja pada iz cevi poluprečnika  $r$  sa površinskim naponom tečnosti je

$$\gamma = \frac{Fmg}{2\pi r} \quad (7)$$

gde je  $F$  korekcionni faktor, proporcionalan  $V/r^3$ , gde je  $V$  zapremina kapi.

Ova jednačina se često koristi za određivanje površinskog napona **relativnom metodom, kada se koriste dve tečnosti površinskih napona  $\gamma_1$  i  $\gamma_2$** . Prema gornjoj jednačini, kada zapremine kapi dveju tečnosti nisu suviše različite tako da se korekcionni faktori mogu smatrati jednakim, biće

$$\gamma_1 / \gamma_2 = m_1 / m_2 \quad (8)$$

jer se koristi ista cev. Ako se zna površinski napon jedne tečnosti može se odrediti površinski napon druge, **na osnovu merenja mase kapi**  $m_1$  za jednu tečnost i  $m_2$  za drugu. Kapi se otkidaju sa kraja kapilare stalagmometra, pod istim uslovima. Modifikacija metode je da se **broje kapi obe tečnosti koje isteknu iz iste zapremine  $V$  stalagmometra**. Tako broj kapi  $n_1$  prve tečnosti će biti

$n_1 = V/v_1$  gde je  $v_1$  zapremina jedne kapi te tečnosti, a za drugu tečnost je

$n_2 = V/v_2$  gde je  $v_2$  zapremina jedne kapi druge tečnosti

Uzevši u obzir vezu gustine tečnosti i njene zapremine, tj.  $m_1 = \rho_1 v_1$  i  $m_2 = \rho_2 v_2$  izraz (8) se transformiše u

$$\gamma_1 / \gamma_2 = (\rho_1 v_1) / (\rho_2 v_2)$$

$$\gamma_1 / \gamma_2 = \frac{\rho_1 n_2}{\rho_2 n_1} \quad (9)$$

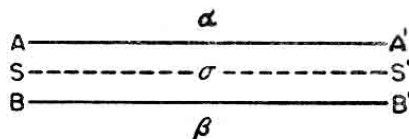
Ako se zna površinski napon jedne tečnosti, tada se može odrediti površinski napon druge tečnosti, na osnovu broja kapi obeju tečnosti koje odgovaraju zapremini V (koja istekne iz stalagmometra), prema izrazu (9).

### Gibsova adsorpciona izoterma

*Podsetnik:* Adsorpcija je obogaćivanje međufazne oblasti nekom komponentom u odnosu na glavninu faze.

Neke supstancije, na primer **masne kiseline**, se **pozitivno adsorbuju** na graničnoj površini rastvor-para. Objašnjenje je sledeće. Masne kiseline sadrže polarnu hidrofilnu COOH grupu i nepolarnu hidrofobnu grupu (ugljovodonični ostatak). Radi se o vodenom rastvoru masne kiseline (masne kiseline zahvaljujući hidrofilnoj grupi pokazuju značajnu rastvorljivost u vodi, osim ako nepolarni ostatak nije dominantan). Ugljovodoničnom hidrofobnom ostatku kao da je “neugodno” u unutrašnjosti vode i potreban je mali rad za njegov prelazak iz unutrašnjosti rastvora na površinu. Molekuli masnih kiselina teže da se akumuliraju u površinskom sloju, gde su orjentisani polarnim krajevima ka polarnim molekulima vode u unutrašnjosti rastvora i interaguju sa njima, a njihovim nepolarnim krajevima usmereni tako da se “udaljavaju” od unutrašnjosti rastvora. **Rezultujuća pozitivna adsorpcija smanjuje površinski napon vode. Dakle, rastvorak koji teži da se akumulira na graničnoj površini tečnost-gas snižava površinski napon vodenog rastvora u odnosu na čistu vodu.** Za supstance koje značajno snižavaju površinski napon kaže se da su **površinski aktivne**, ili **surfaktanti**. Primeri su, osim masnih kiselina sapuni  $\text{RCOO}^- \text{Na}^+$ , soli alkil sulfati  $\text{ROSO}_2\text{O}^- \text{Na}^+$ , soli alkil sulfonati  $\text{RSO}_2\text{O}^- \text{Na}^+$ .

Sa druge strane, neke supstance **povećavaju površinski napon** vodenih rastvora u odnosu na vrednost za čistu vodu i **negativno se adsorbuju** na graničnoj površini tečnost-gas. Takvi su rastvorci na primer **jonske soli**. Međutim ova povećanja su mnogo manja od sniženja koja prouzrokuju masne kiseline i slična jedinjenja. Razlog ovom povećanju je u činjenici da rastvoreni joni zbog privlačenja jona i dipola vode teže da povuku molekule vode u unutrašnjost rastvora. Stoga su takvi rastvori u površinskom sloju siromašniji u rastvorku nego glavnina tečnosti.



**Slika 8.** Definicija površinske faze ( $\sigma$ ).

U međufaznoj oblasti (oblast od površine AA' do površine BB') osobine sistema se kontinualno menjaju od čisto  $\alpha$ -osobina kod AA' do čisto  $\beta$  osobina kod BB'. Same faze su homogene u glavnini sve do površina AA' odnosno BB'.



Bilo koja površina SS' u međufaznoj oblasti koja deli faze  $\alpha$  i  $\beta$  paralelna površinama AA' i BB' je **površinska faza** i označava se sa  $\sigma$  (površinska faza je dvodimenzionalna tj. smatra se da nema debljinu već samo površinu, prema Gibbs-ovom pristupu). Sa  $A$  ćemo označiti površinu površinske faze  $\sigma$ .

Veličina  $n_i^\sigma$  je **površinski višak** komponente  $i$ , koji može biti pozitivan, negativan ili nula, i definiše se kao razlika između ukupnog broja molova komponente  $i$  u međufaznoj oblasti od AA' do BB' i broja molova ove komponente koji bi bili prisutni u ovoj oblasti kada bi se faze  $\alpha$  i  $\beta$  protezale sve do površinske faze SS' sa nepromenjenim osobinama glavnine tečnosti (kada bi bile homogene sve do razdelne površine), odnosno  $n_i^\sigma$  predstavlja **broj molova komponente  $i$  u površinskoj fazi**.

**Površinska koncentracija  $i$ -te komponente  $\Gamma_i$**  definiše se sledećim količnikom:

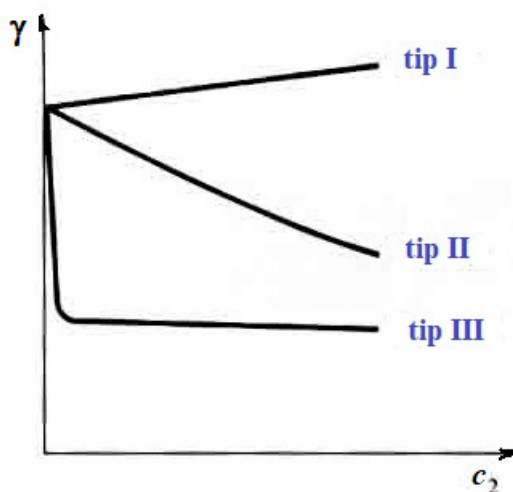
$$\Gamma_i^\sigma = \frac{n_i^\sigma}{A}$$

predstavlja broj molova komponente  $i$  po jedinici površine površinske faze, izražava se u  $\text{mol m}^{-2}$

**Između promene površinskog napona i opsega adsorpcije** postoji relacija koja se zove **Gibsova adsorpciona izoterma**:

$$\Gamma_2 = -\frac{c_2}{RT} \frac{d\gamma}{dc_2} \quad (10)$$

$\Gamma_2$  je **površinska koncentracija** komponente 2, a  $c_2$  je koncentracija rastvorene komponente 2. Jednačina pokazuje da je površinska koncentracija pozitivna ukoliko se površinski napon smanjuje sa porastom koncentracije  $c_2$  rastvorene supstance i obrnuto. **Ponašanje rastvorenih supstancija u razblaženim vodenim rastvorima može se klasifikovati u tri osnovna tipa**, prikazana na Slici 9.



**Slika 9.** Tri tipa zavisnosti površinskog napona od koncentracije rastvorene supstance, za vodene rastvore: tip I – negativna adsorpcija, tip II i III-pozitivna adsorpcija.

**Tip I** - ovakav tip zavisnosti površinskog napona od koncentracije pokazuje većina neorganskih soli i sukroza; ove supstance u vodenom rastvoru dovode do sporog povećanja površinskog napona sa porastom koncentracije, to je slučaj **negativne adsorpcije**.

**Tip II** – ovakav tip krive pokazuje većina organskih jedinjenja koja imaju neku rastvorljivost u vodi, obično ta jedinjenja sadrže polarni deo (OH ili COOH grupu) i nepolarni ugljovodonični ostatak, takve su masne kiseline. U ovom slučaju ove supstance dovode do značajnog i stalnog smanjenja površinskog napona sa porastom koncentracije, što je **pozitivna adsorpcija**.

**Tip III** - ovakav tip zavisnosti površinskog napona od koncentracije pokazuju soli organskih kiselina srednjih dužina lanaca (sapuni  $\text{RCOO}^- \text{Na}^+$ ), soli alkil sulfati i alkil sulfonati,

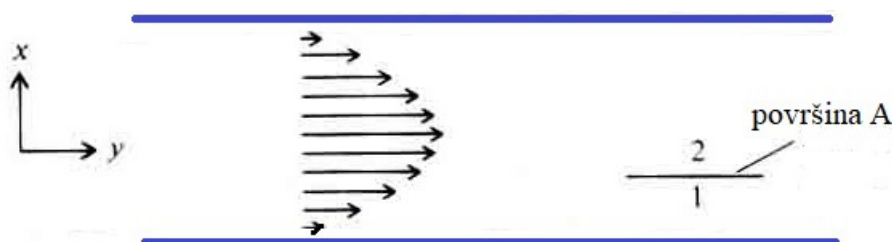
polioksoetilenska jedinjenja, kvaternarne amonijum soli  $(\text{CH}_3)_3\text{RN}^+\text{Cl}^-$  itd. U ovom slučaju javlja se veoma brzi pad površinskog napona praćen trenutnim uspostavljanjem ravnog dela, sa porastom koncentracije; slučaj **pozitivne adsorpcije**. Uspostavljanje konstantnog površinskog napona javlja se kada se postigne kritična koncentracija micela.

## Viskoznost tečnosti

Viskoznost je karakteristično svojstvo fluida koje se javlja pri njihovom proticanju. Neke tečnosti teku lakše od drugih. Pri fluidnom toku dolazi do pojave otpora proticanju unutar fluida i taj otpor se ispoljava kao viskoznost fluida. Njegovo poreklo razlikuje se kod tečnosti i gasova.

**Viskoznost predstavlja otpor kojim se pojedini slojevi tečnosti suprotstavljaju kretanju jednog u odnosu na drugi. To je vrsta unutrašnjeg trenja.**

Posmatrajmo tečnost koja teče između dve ravne paralelne ploče, Slika 10.



**Slika 10.** Ilustracija Njutnovog zakona viskoznosti.

Eksperimenti su pokazali da je brzina  $v_y$  najveća na sredini između ploča a nadalje opada sve do nule na samim pločama (sloj koji je u dodiru sa pločom je nepokretan), slika 10, gde dužina strelica odgovara intenzitetu brzina.

**Njutnov zakon viskoznosti** definiše **koeficijent viskoznosti  $\eta$**

$$F_y = - \eta A \frac{dv_y}{dx} \quad (11)$$

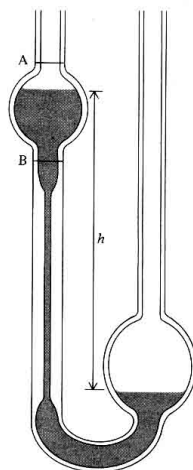
$F_y$  je viskozna sila,  $A$  je površina slojeva koji su na međusobnom rastojanju  $dx$  i između kojih postoji razlika brzina  $dv_y$ , slika 10. Sledi da je koeficijent viskoznosti brojno jednak sili koja između slojeva jedinične površine održava jedinični gradijent brzine. Viskozna sila teži da ubrza sporiji odnosno da uspori brži sloj fluida. Zakon važi samo za laminarno kretanje (slojevito), gde pojedini slojevi (lamine) klize jedan preko drugog.

Iz jednačine (11) zaključuje se da je **SI jedinica** za viskoznost  $\text{N s m}^{-2} = \text{kg s}^{-1} \text{m}^{-1}$  jer je  $1\text{N} = 1 \text{kg m s}^{-2}$ . Takođe koristi se i jedinica **poaz**,  $1\text{P} = 0,1 \text{Pa s} = 0,1 \text{Nm}^{-2} \text{s}$ .

Viskoznost se uobičajeno meri **Ostvaldovim viskozimetrom**, Slika 11. a merenje se bazira na **Poazejevoj jednačini**. Kada se tečnost koeficijenta viskoznosti  $\eta$  kreće kroz cev poluprečnika  $R$  i dužine  $l$ , pod dejstvom razlike pritisaka na krajevima cevi  $P_1 - P_2$  tada se može izvesti relacija koja povezuje ove veličine sa ukupnom zapreminom  $V$  koja istekne u vremenu  $t$

$$V = \frac{(P_1 - P_2) \pi R^4 t}{8 \eta l} \quad \text{Poazejeva jednačina} \quad (12)$$

$$\eta = \frac{(P_1 - P_2) \pi R^4 t}{8 l V} \quad (13)$$



Slika 11. Ostvaldov viskozimetar.

**Ostvaldovim viskozimetrom meri se vreme** koje je potrebno da bi tečnost iz loptastog dela istekla kroz kapilaru. Obično se rade relativna merenja, sa dve tečnosti, pri čemu je viskoznost jedne poznata, tako da nije potrebno znati dimenzije kapilara i zapreminu loptastog dela. Za dve različite tečnosti, meri se vreme  $t_o$  koje je potrebno da tečnost poznate viskoznosti  $\eta_o$ , obično voda, istekne iz loptastog dela. Zatim se na isti način meri vreme  $t_x$ , potrebno da ista zapremina tečnosti nepoznatog koeficijenta viskoznosti istekne. Viskoznost nepoznate tečnosti  $\eta_x$  se dobija, na osnovu jednačine (13) iz relacije:

$$\eta_x / \eta_o = \frac{\rho_o t_o}{\rho_x t_x} \quad (14)$$

Napomena: gustina potiče iz izraza za hidrostatički pritisak  $\Delta P = \rho gh$ .

Viskoznost tečnosti **eksponencijalno opada sa porastom temperature**, po relaciji:

$$\eta = A e^{B/RT} \quad (15)$$

gde su A i B konstante za datu tečnost.

Zavisnost viskoznosti od pritiska može se prikazati jednačinom

$$\eta = B \exp (P\Delta V_m /RT) \quad (16)$$

gde je B je konstanta, a  $\Delta V_m$  odgovara zapremini šupljina po molu tečnosti. **Kada pritisak raste**, broj šupljina se smanjuje, a **viskoznost raste** (da bi došlo do proticanja treba da se stvori šupljina).

.....  
*Dodatak.* Izvođenje Poazejeve jednačine (npr. Fizička hemija W. Moore) se zasniva na izjednačavanju vučne sile  $F = \pi r^2 (P_1 - P_2)$ , gde je r rastojanje od centra cevi i viskozne Njutnove sile unutrašnjeg trenja

$$F = - \eta 2 \pi rl (dv/dr)$$

jer je  $2 \pi rl$  površina omotača cilindra radijusa r. Pri stacionarnom protoku ove dve sile su jednake. Zatim se vrši integracija u granicama od r do R, odnosno od brzine v do brzine 0 (što odgovara r=R) i dobija se izraz za brzinu v. Dalje se dobija zapremina tečnosti dV koja protekne kroz deo cilindra radijusa r i debljine dr u vremenu t,  $dV = 2\pi r l dr = 2\pi v t dr$ , a integracijom tog izraza se dobija zapremina V data izrazom (12).  
 .....