

Tablica 4

SVJETSKA POTROŠNJA KALIJEVIH SPOJEVA IZRAŽENIH KAO K_2O

Godina	Potrošnja K_2O Mt	Godina	Potrošnja K_2O Mt
1947	1.6	1960	6.0
1950	2.2	1962	6.6
1952	3.0	1964	8.1
1955	3.9	1967	11
1958	5.5	1970	15

Svjetska potrošnja kalijevih spojeva, izraženih kao K_2O , pokazuje u poratnom razdoblju stalan porast (tabl. 4). To se očekuje i u narednim godinama, jer u svijetu još postoje goleme poljoprivredna područja bez intenzivne upotrebe umjetnih gnojiva.

Potrošnja kalijevih spojeva kao umjetnih gnojiva u Jugoslaviji pruža drugačiju sliku (v. *Gnojiva, umjetna*). U posljednjih desetak godina ta potrošnja gotovo stagnira, a povećat će se vjerojatno samo povećanjem obradivih površina.

Cijena kalijevih gnojiva držala se u razdoblju 1956—1966. godine u relativno stabilnim okvirima. Tako je npr. cijena kalij-klorida u SAD varirala između 35–40\$ po toni K_2O .

LIT.: K. Bock, R. Bock, Kaliindustrie, u djelu Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, 9. Band. Urban & Schwarzenberg, München 1957. — M. Blum, J. M. Madaus, Potassium, J. J. Jacobs, Potassium compounds, u djelu R. E. Kirk, D. F. Othmer (edit.), Encyclopedia of chemical technology, vol. 16. Interscience, New York 1968. — T. P. Whaley, Sodium, Potassium, Rubidium, Cesium and Francium, u djelu Comprehensive inorganic chemistry, vol. 1. Pergamon Press, Oxford 1973. — I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija. Školska knjiga, Zagreb 1973.

S. Lipanović

KAPLJEVINE, tvari u jednom od agregatnih stanja, u kojem lako mijenjaju svoj oblik (poprimaju oblik posude u kojoj se nalaze), ali praktički su nestlačive te stoga imaju stalni volumen. U dosadašnjim člancima TE (a zadržat će se i u budućim) upotrebljavala se tradicionalna podjela agregatnih stanja na plinovito, tekuće i čvrsto, pa su kapljevine nazivane tekućinama. Postoji i drugačija podjela (koja se upotrebljava u ovom članku): tvari su s obzirom na agregatno stanje razvrstane na *čvrste* i *tekuće (fluidne)*. Pod tekućim se podrazumijevaju *kapljevine* (tekućine u svakodnevnom smislu) i *plinovi*. Takva se podjela ponekad primjenjuje zbog mnogih sličnih pojava u kapljevinama i plinovima (nestalan oblik, tečenje itd.). Prema fizičkim se svojstvima kapljevine nalazi između plina i kristala (čvrste faze), te stoga kapljevine ima izvjesne sličnosti i s plinom i s kristalom (v. *Plinovi*; v. *Čvrsto stanje*, TE3, str. 128). Molekule se plina međusobno gibaju neovisno, energija plina je zbroj unutrašnje energije molekula i kinetičke energije molekula u gibanju, i to velikim dijelom energije translacijskog gibanja, međumolekularna potencijalna energija je zanemariva. Plin je lako stlačiv, volumen i oblik mu nisu postojani (plin ekspandira i zauzima cijeli raspoloživi mu prostor), a stanje je idealnog plina potpuni nered. Nasuprot tome, idealni kristal je potpuno sreden, translacijsko gibanje molekula je zanemarivo, molekule titraju oko ravnotežnih položaja, a intermolekularna potencijalna energija je veliki dio energije kristala. Među molekulama kristala vlada pravilni poredak kratkog (bliski poredak) i dugog dometa (daleki poredak), kristal je teško stlačiv, a stalan mu je i oblik i volumen. Među molekulama kapljevine vlada samo bliski poredak kratkog dometa i samo je djelomično ostvarena sredenost u strukturi. S obzirom na nepostojani oblik kapljevine nalikuju na plin, a s obzirom na stalni volumen i praktičku nestlačivost na kristal. Kapljevine sa svojstvima karakterističnim samo za kapljevitost stanje nazivaju se pravim kapljevinama, i o nekima od njihovih svojstava bit će još riječi (unutrašnji tlak, napetost površine, fluidnost ili žitkost i dr.). Posebno područje zauzimaju neki realni sustavi, kad se kapljevine razlikuje od pravih kapljevine, i po svojstvima se nalazi na graničnom području između dvaju agregatnih stanja. Mezo-

morfo i staklasto stanje stoji između kapljevine i kristala, a realni plin između kapljevine i idealnog plina. Pod čistim kapljevinama bit će razmotrene polarne i nepolarne kapljevine te soli i metali u rastaljenom stanju, dok kapljevine smjese i otopine podliježu još zasebnim zakonitostima dvokomponentnih i višekomponentnih sustava (v. *Otopine*; v. *Elektrokemija*, TE4, str. 364). Zasebno će još biti spomenute i neke osobitosti kapljevine kao što je suprafluidnost.

Međumolekularne sile u kapljevinama. Svojstva kapljevine su posljedica djelovanja međumolekularnih sila, koje ovise o kemijskoj prirodi tvari i o fizikalnim uvjetima. Međumolekularna sila F može se prikazati kao negativni gradijent potencijalne energije E_p , tj. $F = -\text{grad } E_p$, a u radijalnoj simetriji $F = -\partial E_p(r)/\partial r$. Međumolekularne sile mogu biti privlačne (kohezijske), odnosno odbojne (repulzijske). Ako se iznos sile s porastom udaljenosti r među molekulama sporo smanjuje, sila je dalekog dometa, a ako se s porastom udaljenosti naglo smanjuje, sila je kratkog dometa. Međumolekularne, odnosno međuionske sile u kapljevinama ovise o strukturi i izvode se iz izraza za potencijalnu energiju E_p .

Potencijalna je energija u pojedinim slučajevima: a) u ionskoj kapljevinama

$$E_p = -K q_1 q_2 r^{-1}, \quad (1)$$

gdje su K konstanta proporcionalnosti u Coulombovu zakonu, q električni naboj, r udaljenost među ionima, a indeksi 1 i 2 odnose se na dva promatrana iona; b) među stalnim električnim dipolima polarnih molekula

$$E_p = -2\mu_1^2\mu_2^2(3kT)^{-1}r^{-6}, \quad (2)$$

gdje su μ električni dipolni momenti, k Boltzmannova konstanta, T termodinamička temperatura; c) među molekulama kad stalni električni dipol inducira dipolni moment na drugoj molekuli

$$E_p = -(\alpha_2\mu_1^2 + \alpha_1\mu_2^2)r^{-6}, \quad (3)$$

gdje su α polarizabilnosti molekula; d) između iona i dipola koji je na molekuli inducirao taj ion

$$E_p = -C_p r^{-4}, \quad (4)$$

gdje je C_p konstanta; e) među atomima metala potencijalna je energija određena strukturom koju tvore pozitivni ioni metala s pokretljivim elektronima (elektronski plin) koji se nalaze oko jezgara (v. *Atom, Struktura metala*, TE1, str. 477); f) među neutralnim molekulama bez stalnog električnog dipolnog momenta (npr. argon) vladaju disperzijske interakcije (Londonove sile) koje se pripisuju trenutnoj polarizaciji molekula i trenutno induciranom dipolnom momentu susjedne molekule, pa je potencijalna energija za dva jednaka oscilatora

$$E_p = -\frac{3}{4}h\nu_0\alpha^2r^{-6}, \quad (5)$$

a za dvije različite molekule

$$E_p = -\frac{3}{2}I_1I_2\alpha_1\alpha_2(I_1 + I_2)^{-1}r^{-6}, \quad (6)$$

gdje su: h Planckova konstanta, ν_0 karakteristična frekvencija oscilatora, a I prvi ionizacijski potencijali (ionizacijske energije) molekula; g) među molekulama zbog vodikove veze, o čemu će još biti riječi. U svim navedenim slučajevima pojavljuju se sile privlačenja, a sile koje nastaju u slučajevima b) do g) nazivaju se i van der Waalovim silama.

Uz privlačne sile među molekulama djeluju i odbojne sile zbog energije prekrivanja (overlap energy) pozitivne jezgre i elektronskog oblaka jedne molekule s onima druge molekule, i proporcionalne su s potencijom međumolekularne udaljenosti r^{-n} , gdje eksponent n iznosi 9 do 12.

Ukupna potencijalna energija iznosi

$$E_p = -Ar^{-6} + Br^{-n}, \quad (7)$$

gdje su A i B konstantne. Prvi član izraza (7) jednak je energiji prema kojoj se određuje sila privlačenja, a drugi član prikazuje energiju koja dovodi do sile odbijanja. Odbojna je sila naročito izražena kad su međumolekularne udaljenosti male i to je uzrok praktičke nestlačivosti kapljevine.

Struktura kapljavine. Razmatranje karakterističnih svojstava pravih kapljavina dovelo je do već zastarjele predodžbe o potpuno nesređenoj strukturi, što su kasnije korigirali rezultati ispitivanja kapljavine metodom rendgenske difrakcije (P. Debye i P. Scherrer, 1916. g.), kad su na izvjesnu pravilnost u rasporedu molekula pokazivali dobiveni difuzijski difrakcijski prstenovi. Uz Braggovu metodu (W. L. Bragg i W. H. Bragg, 1912) određivanja udaljenosti među ravninama kristalne rešetke na osnovi analize maksimuma intenziteta rendgenske zrake nakon difrakcije i interferencije, koju je ponajviše upotrebjavao G. W. Stewart (1927), razvila se i metoda radijalne raspodjele (P. Debye, 1925, P. Zernike i J. A. Prins, 1927, P. Debye i H. Menke, 1930) kojom se u kapljavini određuje funkcija raspodjele molekula u određenoj udaljenosti u svim smjerovima od izabrane središnje molekule. Maksimumi na toj funkciji pokazuju pravilnost u strukturi kapljavine, koja vlada na udaljenosti do ~ 1 nm (*bliski poredak* unutar *submikroskopskog područja*), a na većim se udaljenostima taj poredak gubi (za razliku od strukture kristala, gdje se kroz cijeli kristal proteže *daleki poredak*). Međumolekularna udaljenost u kapljavini redovito je za nekoliko postotaka veća od one u kristalu.

Modeli strukture kapljavine. Matematičko opisivanje stanja osniva se na zakonitostima statističke mehanike, koja se pomoću statističke termodinamike povezuje s termodinamičkim funkcijama, a kao preduvjet je potrebno ustanoviti sva moguća energetska stanja molekule i definirati tzv. particijsku funkciju. Definiranje particijske funkcije za kapljavine, međutim, znatno je teže nego za plinove ili kristale. Pri računanju particijske funkcije za kristal pretpostavlja se idealni raspored čestica s točno definiranim položajem u prostoru, a za plin se pretpostavlja idealni kaos s potpuno nelokaliziranim česticama. Daleko najveći udjel u ukupnoj particijskoj funkciji ima translacijsko gibanje koje čini da je particijska funkcija za plinove oko 20 redova veličine veća nego za kristale. Tako je između tih ekstremnih granica teško odrediti vrijednost particijske funkcije za kapljavine. Zbog toga se predodžbe o strukturi kapljavine za sada većinom zadovoljavaju analogijama s plinom i kristalom.

Utvrđena se pravilnost u strukturi kapljavine tumačila *mikrokristalnom* strukturom zbog pravilnih nakupina *cibotaktičkih grupa* (grčki: prostorni raspored) (G. W. Stewart, 1927), koje su stalnim pregrupiranjem u ravnoteži s preostalim česticama kapljavine, i *kvazikristalnom* (*pseudokristalnom*) strukturom (J. A. Prins, J. D. Bernal), kad se zapažena struktura smatra odrazom statističkog prosjeka brojnih superponiranih trenutnih struktura. Analogija s plinskim stanjem unosi predodžbu o međusobno neovisnom gibanju nakupina od po nekoliko molekula (J. Meyer, 1937). Proračun za međudjelovanje dviju čestica (*potencijal jednog para*) aproksimativno zadovoljava i kad se promatra više molekula, i kad su izračunate udaljenosti među česticama koje se nalaze u minimumu sfernosimetričnog potencijala (Lennard-Jonesov potencijal) koji se može smatrati *kavezom*, odnosno *stanicom* koja određuje slobodni volumen za gibanje molekula u kapljavini. Analogija s kristalom unosi pojam kristalne rešetke, a za pojavu nereda i s time povezana svojstva kapljavine odgovorne su *šupljine* (H. Eyring, 1933), tvoreći tako slobodni volumen u kapljavini (oko 3% ukupnog volumena, što se može odrediti iz stlačivosti). Analogno kretanju nekoliko molekula u praznom prostoru u parnoj fazi, u kapljavini se kreće nekoliko *šupljina* među mnoštvom molekula, a s porastom temperature povećava se koncentracija šupljina, sve dok se na kritičnoj temperaturi (v. *Fazne ravnoteže*, TE5, str. 377) gustoća pare i gustoća kapljavine međusobno ne izjednače (L. P. Cailletet i E. Mathias, zakon rektilinearne dijametara, 1886).

Difrakcija rendgenskih zraka pruža podatke o tzv. statičkoj strukturi, što predstavlja vremenski prosjek statističke raspodjele, dok rezultati neelastičnog rasipanja neutrona daju dinamičku strukturu, tj. korelaciju nalaženja molekule u prostoru i vremenu (L. van Hove, 1954, teorijska podloga; B. N. Brockhouse, 1958, prvi eksperiment). *Kompjutorski eksperiment* simulira situaciju u realnom sustavu i pruža odgovor kada ne postoji analitičko rješenje, služeći se izrazom za poten-

cijalnu energiju s članovima za privlačno i odbojno djelovanje (7). Metodom *Monte Carlo* izračunava se ukupna potencijalna energija za mnoštvo molekula, i to nakon svakog pomaka jedne od molekula, te se daje statistički prosjek nakon nekoliko desetaka tisuća pomaka. Metodom molekularne dinamike pomoću elektroničkog računala proračunavaju se neravnotežne konfiguracije i ucrtavaju se putanje pojedinih molekula. Na nižim temperaturama putanje molekula ocrtavaju svoje srednje položaje i međusobno se ne dodiruju (kristal), a na višim se temperaturama putanje dodiruje i međusobno isprepliću (kapljavina).

STRUKTURA NEKIH PRAVIH KAPLJEVINA

Struktura kapljavine je usko povezana s međumolekularnim silama i stoga je ovisna o kemijskim svojstvima tvari. Priказat će se najraširenija i najvažnija kapljavina — voda, koja posjeduje i naročita svojstva, zatim organske kapljavine, te taline soli i taline metala.

Struktura vode. Voda je na Zemlji najraširenija kapljavina, a osobita su svojstva vode sudbonosna za klimatske uvjete i mogućnost života na našoj planeti. Zahvaljujući dipolnom momentu (električni moment $1,85$ debye = $6,17 \cdot 10^{-30}$ Cm, duljina veze O—H $0,096$ nm, valentni kut $104,5^\circ$) te djelovanju vodikove veze, među molekulama vode postoje jake privlačne sile, što uzrokuju veliki toplinski kapacitet i visoku temperaturu ključanja. Velike količine vode ostaju stoga u prirodi u kapljevitom stanju, a kako uz to voda u kapljevitom stanju na temperaturi smrzavanja (0°C) posjeduje i veću gustoću od leda, led pliva na površini kapljavine (vode u kapljevitom stanju). Stoga se rijeke, jezera i mora ne smrzavaju do dna i zimi se život u vodi ne uništava. Odras osobite strukture vode također je i nenormalno svojstvo da se maksimum gustoće kapljavine pojavljuje pri 4°C te da čvrsta faza s porastom tlaka prelazi u kapljevino (v. *Fazne ravnoteže*, TE5, str. 382), led se pod opterećenjem tali, što omogućuje i klizanje na ledu. Ispitivanje rendgenskim zrakama (J. D. Bernal i R. H. Fowler, 1933; J. Morgan i B. E. Warren, 1938; A. H. Narten, M. D. Danford i H. A. Levy, 1967) pokazalo je da je posredstvom vodikove veze svaki atom kisika preko vodikovog iona povezan sa četiri atoma kisika po tetraedrijskom rasporedu, što daje rahlu šupljikavu strukturu leda. Taljenjem leda vodikove se veze prekidaju, rahla struktura leda se urušava i nastaje zbijena struktura kapljavine tako, što se molekule vode smještavaju u intersticijalne (međuprostorne) položaje, koji su u krutom agregatnom stanju bili prazni. Zbijena struktura vode u kapljevitom stanju povećava gustoću pri taljenju; voda u kapljevitom stanju postizava najveću gustoću na temperaturi od 4°C , a daljim se porastom temperature gustoća kapljavine smanjuje zbog toplinskog kretanja molekula. Promjena strukture vode, prijelaz leda u kapljevino, uspoređuje se sa strukturnom promjenom tridimit—kvarc (J. D. Bernal i R. H. Fowler, 1933). Metodom radijalne distribucije (A. H. Narten, M. D. Danford i H. A. Levy, 1967) utvrđen je efektivni polumjer molekule vode od $0,25$ nm u kapljevitom stanju, određeno je da se područje pravilnog rasporeda (*kratkog dometa*) proteže do $0,8$ nm pri 4°C (na 100°C do $0,6$ nm), da je koordinacija u kapljevitoj vodi tetraedrijska kao u ledu I (v. *Fazne ravnoteže*, TE5, str. 383) i čini se da se na udaljenosti $0,35$ nm od središnje molekule nalaze spomenuta intersticijalna mjesta, koja su u ledu bila prazna, a taljenjem ih zauzimaju molekule vode, izazvavši time smanjenje volumena i porast gustoće. Smatra se da voda u kapljevitom stanju posjeduje *pseudokristalnu strukturu*, gdje se vodikove veze zbog termičkog gibanja molekula naizmjenično prekidaju i ponovno uspostavljaju. Dok neki misle da u vodi vlada jedinstvena struktura (J. D. Bernal i R. H. Fowler, 1933; J. A. Pople, 1951; T. F. Wall i D. F. Hornig, 1965), drugi smatraju da se radi o *miješanoj strukturi* (A. Eucken, 1947; H. S. Frank i W. Y. Wen, 1957; G. Nemethy i G. H. Scheraga, 1962) kao dinamičkoj ravnoteži između nakupina molekula vode poput strukture leda I (uz neagregirane molekule vode) i nakupina poput strukture leda III (M. S. Jhon, T. Ree, H. Eyring, 1966).

Struktura organskih kapljevina. Pored međusobnog privlačenja molekula ugljikovodika u organskim molekulama u kapljevitoj stanju dodatno još djeluju zasebne grupe atoma, kao npr. funkcionalne grupe alkohola, kiselina, te posebne strukture, kao benzen. Difrakcija rendgenskih zraka pokazuje unutar malih područja kapljevine organskog spoja pravilnost analognu onoj u čvrstom stanju, ali s nešto povećanim razmacima među molekulama. U alifatskim ugljikovodicima (G. W. Stewart, 1928) molekule su u kapljevini više ili manje paralelno orijentirane i međusobno udaljene oko 0,46 nm, prosječna površina presjeka odgovara onoj u površinskom filmu ($21 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$) i neovisna je o duljini lanca. Alifatski alkoholi i karboksilne kiseline pokazuju još i dodatni maksimum, koji ovisi o duljini lanca, a pripisuje se dodatnom periodičnom rasporedu zbog asocijacije molekula (W. C. Pierce, 1938) preko funkcionalnih skupina uz sudjelovanje vodikove veze. Benzen u ravni svake molekule ima po 6 susjednih molekula (W. C. Pierce, 1937; S. Katzoff, 1934).

Struktura taline soli i taline metala. Talina soli ima pozitivno i negativno nabijene ione u kapljevitoj stanju, a talina metala sadrži pozitivne ione u *elektronskom plinu*, i u tim talinama postoji određena pravilnost slična onoj u čvrstom stanju. Za talinu metala karakteristične su razmjerno male šupljine i stoga malo povećanje volumena tokom taljenja, budući da je ion metala znatno manji od električki neutralnog atoma. U novije se vrijeme stanje taline soli i taline metala teoretski razrađuje uz formulaciju pogodnih particijskih funkcija.

VOJSTVA KAPLJEVINA

Karakteristična svojstva kapljevina jesu unutrašnji tlak, napetost površine, te viskoznost odnosno fluidnost.

Unutrašnji tlak. Karakteristično je svojstvo kapljevina da unatoč nestalnoj obliku ima stalni volumen. To svojstvo je posljedica privlačnih sila među molekulama, koje stvaraju unutrašnji tlak koji sprečava razdvajanje molekula. Izraz za unutrašnji tlak može se termodinamički općenito izvesti.

Ako je P_i unutrašnji tlak, povećanjem volumena sustava za dV , uz konstantnu temperaturu, unutrašnja energija sustava U poraste za

$$dU = P_i dV = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV, \quad (8)$$

pa je odatle

$$P_i = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T. \quad (9)$$

Na osnovi odnosa među veličinama stanja (v. *Fazne ravnoteže*, TES, str. 379; v. *Termodinamika*) za totalni diferencijal unutrašnje energije vrijedi

$$dU = T dS - p dV, \quad (10)$$

gdje je T termodinamička temperatura, S entropija, a p vanjski tlak, pa se dobiva da je

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T. \quad (11)$$

Slobodna energija može se prikazati relacijom

$$F = U - TS, \quad (12)$$

pa je totalni diferencijal

$$dF = dU - T dS - S dT. \quad (13)$$

Nakon uvrštenja (10) u (13) dobiva se

$$dF = -p dV - S dT. \quad (14)$$

Prve su parcijalne derivacije

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad (15)$$

a druga je derivacija

$$-\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T. \quad (16)$$

Uvrštavanjem (16) u (11), uzevši pri tome u obzir relaciju (9), dobiva se općenita jednadžba za unutrašnji tlak

$$P_i = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad (17)$$

koji ovisi o neposredno mjerljivim veličinama stanja (p i T).

Unutrašnji tlak idealnih plinova jednak je nuli, a u kapljevina i čvrstoj tvari unutrašnji tlak P_i znatno je veći od vanjskog tlaka p . Zbog toga se za kapljevine i čvrste tvari može upotrijebiti približni izraz, koji se dobiva iz (17) uz $p = 0$

$$P_i = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad (18a)$$

a koji se može izraziti i jednadžbom

$$P_i = \frac{T\alpha}{\kappa}, \quad (18b)$$

u kojoj su

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (19)$$

volumenski koeficijent ekspanzije, a

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (20)$$

izotermna stlačivost.

Izraz za unutrašnji tlak kapljevina

$$P_i = \frac{a}{V^2}, \quad (21)$$

dobiva se pomoću van der Waalsove jednadžbe

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (22)$$

ako se iz nje izračuna diferencijalni kvocijent koji se nalazi u relaciji (17).

Pomoću latentne molarne topline isparavanja

$$L = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T V_m, \quad (23)$$

koja je energija potrebna za isparavanje molarog volumena V_m kapljevina, dobiva se izraz za unutrašnji tlak kapljevina

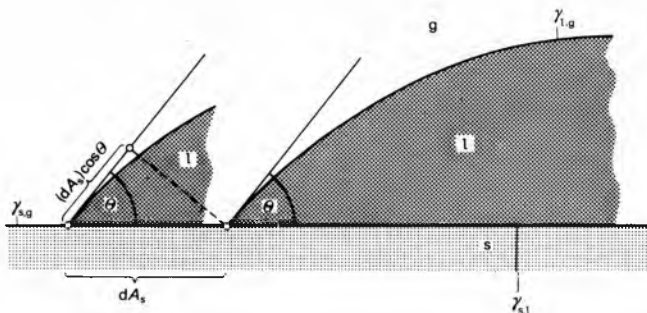
$$P_i = \frac{L}{V_m}, \quad (24)$$

ako se uzme u obzir relacija (9).

Napetost površine. Unutrašnji tlak i napetost površine odraz su privlačnih sila među molekulama u kapljevini, što se može objasniti kako energetskim odnosima i termodinamičkim funkcijama tako i usmjerenjem rezultante međumolekularnih sila u površinskom sloju kapljevina. Na molekulu, koja se nalazi u unutrašnjosti kapljevina, okolne molekule djeluju u svim mogućim smjerovima, njihovo se djelovanje međusobno ukida, te ne postoji rezultanta koja bi djelovala u nekom određenom smjeru. Ako se, međutim, molekula nalazi u graničnom površinskom sloju kapljevina (npr. na granici prema zraku), s jedne strane graničnog sloja na molekulu djeluju privlačne sile okolnih molekula u kapljevini, dok s druge strane graničnog sloja takve sile ne postoje. Kao posljedica javljaju se sile kojima se u graničnom sloju međusobno privlače molekule kapljevina, kao da su ugrađene u površinsku opnu kojom kapljevina graniči prema nekoj drugoj fazi. Međusobno privlačenje molekula kapljevina u graničnom površinskom sloju naziva se *napetost površine*, a definira se kao omjer sile kojom se molekule kapljevina u graničnoj *opni privlače* i dužine uzduž koje se ta sila mjeri (Nm^{-1}). Njezina je vrijednost očito jednaka i omjeru energije potrebne da se iznos površine kapljevina poveća te samog iznosa povećanja površine (Jm^{-2}). Zbog djelovanja napetosti površine kapljevina poprima po mogućnosti oblik kugle, tj. oblik kad je omjer površine i volumena najmanji. Kapljevina se stoga i pojavljuje u obliku kapljica (otuda

i naziv), kao što i mjehurići plina poprimaju u kapljevini kuglasti oblik (v. *Pjene i aerosoli*). Napetost površine ovisi o svojstvima faza koje graniče, kao kapljevina i plin, ili dvije kapljevine koje se međusobno ne miješaju, kao npr. voda i ulje. No, postoje tvari (površinski aktivne tvari, tenzidi, surfaktanti) koje znatno snižuju napetost površine ako su dodane i u malenim koncentracijama. Površinski aktivna tvar (v. *Detergenti*, TE3, str. 249) amfipatska je molekula, koja posjeduje, s obzirom na sposobnost vezivanja molekula kapljevine, dijelove različitih svojstava. Grupa atoma u amfipatskoj molekuli, koja je topljiva u kapljevini (kao što je polarna grupa topljiva u vodi) i koja stoga vezuje molekule kapljevine, naziva se liofilna grupa (ako vezuje vodu: hidrofilna grupa); grupa atoma u amfipatskoj molekuli, koja nije topljiva u kapljevini (kao što je nepolarni dio neke molekule netopljiv u vodi), i koju kapljevina stoga *izbacuje*, naziva se liofobna grupa (ako ne vezuje vodu: hidrofobna). Amfipatske se molekule nagomilavaju na granici faza i orijentiraju se s liofilnim dijelom unonjenim u kapljevini, a s liofobnim dijelom *izbačenim* izvan kapljevine, te u graničnom sloju razdvajaju molekule kapljevine smanjujući napetost površine. Površinski aktivne tvari bitni su sastojak sredstava za pranje (v. *Detergenti*, TE3, str. 248), a također su od važnosti i u nekim drugim tehnološkim procesima, npr. prilikom emulgiranja (v. *Emulgiranje*, TE5, str. 313).

Granična površina čvrste tvari i kapljevine. Ponašanje kapljevine na površini čvrste tvari ovisi o svojstvima kako kapljevine, tako i čvrste tvari. Nanese li se kapljevina na površinu čvrste tvari, kapljevina će: a) rasprostrijeti se po površini čvrste tvari, (kapljevina *kvasi* čvrstu tvar, kao što voda kvasi staklo), b) skupiti se u kuglicama sličnom obliku (kapljevina *ne kvasi*, kao što živa ne kvasi staklo), ili c) poprimit će oblik više ili manje *razlivene* kapljice (sl. 1), a kut dodira (kontaktni kut) Θ imat će konstantnu vrijednost bez obzira na veličinu kapljice.



Sl. 1. Proširenje kapljevine l po graničnoj plohi čvrste faze s za površinu dA_s u prisutnosti pare g; uz izraz (25) za kut dodira Θ

Spomenute pojave ovise o energiji jedinične površine graničnog sloja kapljevine i plina ($\gamma_{l,g}$), o energiji jedinične površine graničnog sloja čvrste tvari i plina ($\gamma_{s,g}$), te o energiji jedinične površine graničnog sloja čvrste tvari i kapljevine ($\gamma_{s,l}$), i te veličine određuju kut dodira jednadžbom

$$\cos \Theta = (\gamma_{s,g} - \gamma_{s,l}) / \gamma_{l,g} \quad (25)$$

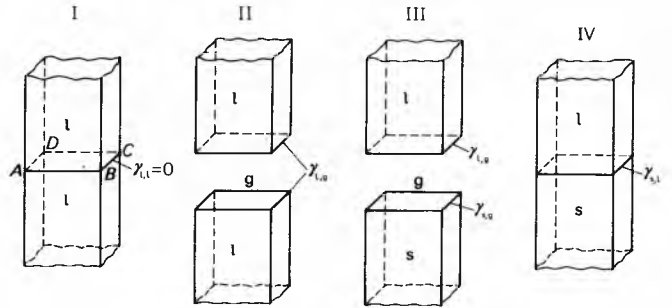
Kutom dodira (kontaktnim kutom) Θ naziva se onaj kut što ga u točki gdje se dodiruju kapljevina, čvrsta tvar i plin zatvara s površinom čvrste tvari tangenta povučena na profil kapljice, i taj se kut mjeri preko kapljevine (v. *Flotacija*, TE5, str. 462, sl. 4). Kut dodira služi i kao indeks kvašljivosti. Ako je potpuno kvašenje, vrijedi $\Theta = 0^\circ$, ako nema kvašenja, $\Theta = 180^\circ$, a uobičajeno je reći da kapljevina kvasi ako je Θ manji od 90° , te da ne kvasi ako je Θ veći od 90° . Jednadžba (25) slijedi iz izraza za promjenu energije dW kad se kapljica l na sl. 1, koja u stanju ravnoteže leži na površini čvrste tvari s i u dodiru je s plinom g, proširi za diferencijal površine dA_s te kad se dobiveni izraz za prirast energije dW izjednači s nulom (što je uvjet za stanje ravnoteže i odgovara principu virtualne radnje u mehanici). Proširenjem kapljice na dio površine dA_s energija se površine na granici čvrste tvari i kapljevine povećala za $\gamma_{s,l}dA_s$, energija površine na granici između čvrste tvari i plina smanjila se za $\gamma_{s,g}dA_s$, a energija

površine na granici između kapljevine i plina povećala se za $\gamma_{l,g}(dA_s)\cos\Theta$, te za stanje ravnoteže vrijedi

$$dW = \gamma_{s,l}dA_s - \gamma_{s,g}dA_s + \gamma_{l,g}(dA_s)\cos\Theta = 0, \quad (26)$$

iz čega slijedi jednadžba (25).

Kao pokazatelj sposobnosti kvašenja služi i koeficijent rasprostiranja Φ , koji kazuje koliko se energije oslobodi po jedinici površine, na koju se tokom kvašenja proširila kapljevina. Ta se energija sastoji od dva dijela: od utrošenog rada kohezije W_C , potrebnog za razdvajanje jednog sloja kapljevine od isto takvog drugog priležećeg sloja kapljevine, te od dobivenog rada adhezije W_A , kad razdvojeni sloj kapljevine prione za površinu čvrste tvari.



Sl. 2. Razdvajanje stupca kapljevina l (I, II) i uspostavljanje dodira stupca kapljevina l sa stupcem čvrste faze s (III, IV); zamišljeni eksperimenti za određivanje koeficijenta rasprostiranja Φ

Izračunavanje koeficijenta rasprostiranja osniva se na zamišljenom eksperimentu (sl. 2). Stupac kapljevine l površine presjeka A_s (I na sl. 2) na zamišljenom presjeku $ABCD$ nema granične površine, pa energija za zamišljene dodirne površine kapljevina – kapljevina iznosi $W_I = 0$. Nakon razdvajanja tog stupca kapljevina (II na sl. 2) nastaju dvije granične površine kapljevina – plin, svaka s energijom $A_s\gamma_{l,g}$, a obje zajedno s energijom

$$W_{II} = 2A_s\gamma_{l,g} \quad (27)$$

Ta promjena energije po jedinici površine tokom razdvajanja stupca kapljevina predstavlja *utrošeni* (u sustav *dovedeni*) rad kohezije, koji po jedinici površine iznosi

$$w_C = \frac{W_{II} - W_I}{A_s} = 2\gamma_{l,g} \quad (28)$$

Stupac kapljevina l i stupac čvrste tvari s jednake površine presjeka A_s , prije nego što se dodirnu (III na sl. 2), imaju energiju površine

$$W_{III} = A_s(\gamma_{l,g} + \gamma_{s,g}), \quad (29)$$

a nakon uspostavljanja dodira energija je površine

$$W_{IV} = A_s\gamma_{s,l} \quad (30)$$

Razlika energije $W_{III} - W_{IV}$ predstavlja *dobiveni* (iz sustava *odvedeni*) rad adhezije, koji po jedinici površine iznosi

$$w_A = \frac{(W_{III} - W_{IV})}{A_s} = \gamma_{l,g} + \gamma_{s,g} - \gamma_{s,l} \quad (31)$$

Razlika između dobivene energije adhezije i utrošene energije kohezije po jedinici površine predstavlja iznos energije koji se dobiva tj. oslobodi po jedinici površine kada se kod kvašenja kapljevina proširi po površini čvrste tvari, što se naziva koeficijent rasprostiranja

$$\Phi = w_A - w_C = \gamma_{s,g} - \gamma_{s,l} - \gamma_{l,g} \quad (32)$$

To se vidi iz sl. 3 usporedbom energije površine prije kvašenja (lijevo) s energijom nakon kvašenja (desno).

Eksperimentalno je nezgodno određivati napetost površine čvrste tvari. Uvrsti li se, međutim, izraz

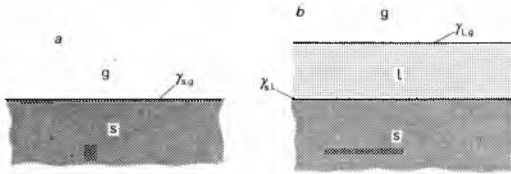
$$\gamma_{s,g} - \gamma_{s,l} = \gamma_{l,g} \cos \Theta \quad (33)$$

koji slijedi iz jednadžbe (25), dobiva se

$$\Phi = \gamma_{l,g}(\cos \Theta - 1). \quad (34)$$

Tada je izračunavanje koeficijenta rasprostiranja znatno jednostavnije, jer se i γ_{lg} i kut Θ lako eksperimentalno određuju.

Kut dodira je veoma važan za neke tehnološke procese kao što je npr. flotacija (v. *Flotacija*, TE5, str. 460).



Sl. 3. Prikaz uz izraz (32) za određivanje koeficijenta rasprostiranja Φ . a prije kvašenja, b nakon kvašenja površine čvrste tvari

Granična površina između dviju kapljevina. Za graničnu površinu između dviju kapljevina, koje se međusobno ne miješaju, vrijede analogni odnosi i zakonitosti kao za granične površine između čvrste tvari i kapljevine. Ako se dvije kapljevine međusobno djelomično miješaju i tvore dvije kapljevite faze, mijenja se vrijednost napetosti površine, što se odražava i na svojstva granične međupovršine.

Ovisnost napetosti površine o temperaturi. Kad se žele uspoređivati površinske energije različitih kapljevina, korisno je razmatrati molarnu površinsku energiju. Ona se određuje uz pretpostavku da mol tvari ima oblik kugle, pa je molarna površina

$$A_{sm} = \left| 36 \pi \left(\frac{M}{\rho} \right)^2 \right|^{1/3}, \quad (35)$$

gdje je M molarna masa, a ρ gustoća. Ako je γ površinska energija po jedinici površine, molarna površinska energija iznosi

$$\gamma A_{sm} = \gamma \left(\frac{M}{\rho} \right)^{2/3} (36 \pi)^{1/3}, \quad (36)$$

Treći je član toga produkta konstanta koja ne ovisi o svojstvima kapljevine, pa se zakonitosti površinske energije razmatraju pomoću funkcije

$$\omega = \gamma \left(\frac{M}{\rho} \right)^{2/3} \quad (37)$$

Njezine vrijednosti proporcionalne su molarnoj energiji površine kapljevine u obliku kugle.

Empirijski je utvrđeno da se vrijednost funkcije ω linearno smanjuje s porastom temperature T , pa na kritičnoj temperaturi T_c nestaje granična površina (menisk) između kapljevite i plinske faze (v. *Fazne ravnoteže*, TE5, str. 384). Zbog toga, kad je $T = T_c$, površinska energija postaje jednaka nuli, što vrijedi i za funkciju ω . To pokazuje i jednadžba (R. von Eötvös, 1886)

$$\omega = \gamma \left(\frac{M}{\rho} \right)^{2/3} = k(T_c - T), \quad (38)$$

koja vrijedi za temperature niže od kritične. No, eksperimentalni podaci (W. Ramsay i J. Shields, 1893) pokazuju da vrijednosti funkcije ω nanijete prema temperaturi T leže na pravcu

$$\omega = k[T_c - (T + 6)], \quad (39)$$

te da na temperaturi bliskoj kritičnoj vrijednosti za ω odstupaju od pravca (39) i konvergiraju nuli ($\omega = 0$ za $T = T_c$). Konstanta k u (39) posjeduje zajedničku i o temperaturi neovisnu vrijednost za kapljevine kad molekule ne asociraju, dok u asociranim molekulama (npr. voda, alkoholi, karbonske kiseline) konstanta ima manje, i o temperaturi ovisne vrijednosti.

Eötvösova jednadžba (38) korigirana je (M. Katayama, 1916. g.) zamjenom gustoće kapljevine ρ razlikom gustoće ($\rho - \rho'$), gdje je ρ gustoća kapljevine, a ρ' gustoća pare na istoj temperaturi. Uvrštavanjem te razlike u (38), uz preuređenje desne strane, dobiva se

$$\gamma \left(\frac{M}{\rho - \rho'} \right)^{2/3} = k T_c \left(1 - \frac{T}{T_c} \right), \quad (40)$$

Kad se uvede van der Waalsov izraz

$$\left(1 - \frac{T}{T_c} \right) = \left(\frac{\gamma}{\gamma_0} \right)^{5/6}, \quad (41)$$

gdje je γ_0 konstanta karakteristična za svaku kapljevina, a vrijednost je eksponenta utvrđena eksperimentalno, dolazi se do izraza

$$\frac{\gamma^{1/4}}{(\rho - \rho')} = C. \quad (42)$$

Vrijednost konstante C određena je za svaku tvar, a jednadžba (42) empirijski je potvrđena (D. B. Macleod, 1923) i preko parahora povezana s kemijskom strukturom kapljevine.

Mjerenje napetosti površine. Jedna od metoda za određivanje napetosti površine osniva se na pojavi i održavanju mjehura u kapljevini te pojavi razlike tlakova zbog djelovanja napetosti površine zakrivljene plohe. Presiječe li se mjehur oblika kugle, polumjera R unutar kojeg vlada tlak p , nekom ravninom (sl. 4), presjecište je krug polumjera r . Činjenica da mjehur može postojati, pokazuje da je sila F_1 :

$$F_1 = p r^2 \pi, \quad (43)$$

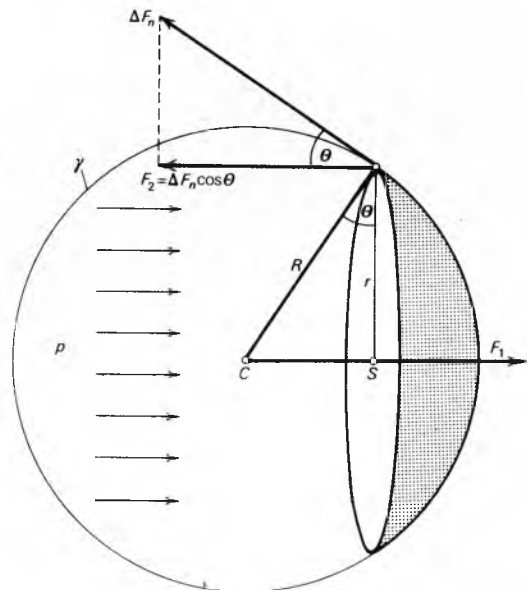
kojom plin u mjehuru djeluje na krug polumjera r , nastojeći otcijepiti kalotu (osjenčanu na sl. 4), jednaka sili F_2 , koja uslijed djelovanja sile F_n napetosti površine održava ravnotežu sili F_1 :

$$F_2 = 2 r \pi \gamma \cos \Theta, \quad (44)$$

gdje je γ napetost površine mjehura. Izjednačenjem izraza (43) i (44) slijedi:

$$p = \frac{2 \gamma \cos \Theta}{r} = \frac{2 \gamma}{R}, \quad (45)$$

uzevši u obzir da je $\cos \Theta = r/R$.



Sl. 4. Prikaz zamišljenog eksperimenta za određivanje napetosti površine

Otcijepljena kalota odgovara sfernom menisku na granici kapljevite i plinske faze. Takav sferni menisk pojavljuje se kad se kapljevina nalazi u kapilari, a jednadžba (45) služi za izračunavanje napetosti površine.

U metodi kapilarnog podizanja (kapilarne elevacije) (sl. 5) hidrostatski tlak kapljevine

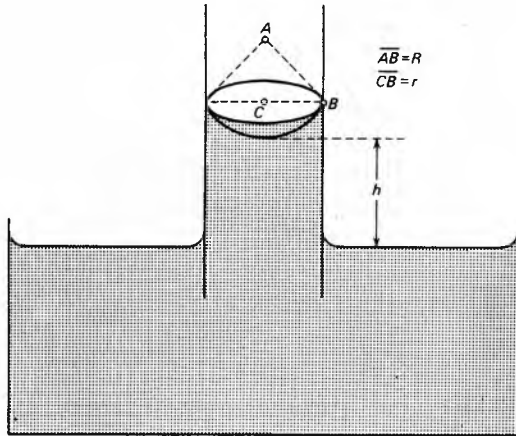
$$p = h \rho g, \quad (46)$$

suprotstavlja se djelovanju napetosti površine, te se prema

jednadžbi (45) izračunava vrijednost za napetost površine

$$\gamma = h\varrho g r / (2\cos\Theta), \quad (47)$$

poznavajući polumjer r kapilare, kut dodira Θ , gustoću ϱ kapljevine, ubrzanje sile teže g , te razliku h razina kapljevine u kapilari i posudi u koju je kapilara vertikalno uronjena. Kad kapljevina ne kvasi (kao npr. živa u staklenoj cjevčici), kontaktni je kut veći od 90° i razina kapljevine u kapilari spušta se ispod razine u posudi (kapilarna depresija). Pojava podizanja, odnosno spuštanja razine kapljevine u kapilari naziva se kapilarnost.

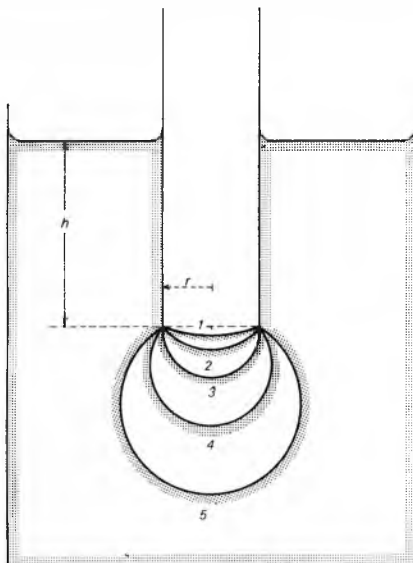


Sl. 5. Kapilarno podizanje kapljevine

Napetost se površine može odrediti i metodom ispuhivanja plina u kapljevinu pod kontroliranim tlakom (sl. 6). Tlak plina u cjevčici iznosi

$$p = h\varrho g + 2\gamma/R. \quad (48)$$

Prvi član potječe od hidrostatskog tlaka kapljevine izvan cjevčice (h je dubina do koje je cjevčica uronjena), a drugi član je posljedica djelovanja napetosti sfernozakrivljene površine prema (45). Polumjer R plinskog mjehura u kapljevini tokom puhanja najprije se smanjuje (1 i 2 na sl. 6), polumjer R je minimalan kad je jednak polumjeru r kapilare ($R = r$, 3 na sl. 6), a zatim se ponovno povećava (4 i 5 na sl. 6). Pojava minimalnog polumjera mjehura, kad je $R = r$, popraćena je, prema (48), pojavom maksimalnog ravnotežnog tlaka p . Dalje povećavanje tlaka zbog ispuhivanja plina uz povećavanje polumjera R mjehura dovodi do otkidanja mjehura, jer je tada za ispuhivanje plina primijenjen tlak veći od ravnotežnoga. Utvrđena granična vrijednost za ravnotežni tlak prije otkidanja mje-



Sl. 6. Ispuhivanje plina u kapljevinu

hura omogućuje izračunavanje napetosti površine γ prema jednadžbi (48) uz $R = r$.

Određivanje napetosti površine pomoću stalagmometra (mjerac kapljica) osniva se na jednakosti

$$V_k \varrho g = 2r\pi\gamma, \quad (49)$$

jer se kapljica volumena V_k i težine $V_k \varrho g$ otkida s otvora cjevčice polumjera r kad je njena težina jednaka sili $2r\pi\gamma$, kojom je u času otkidanja drži sila napetosti površine duž opsega otvora cjevčice. Jednadžba (49) približno je točna (W. D. Harkins i F. E. Brown, 1919) i može praktički poslužiti za relativno određivanje napetosti površine. Iz stalagmometra (pipete s ravno izbrušenim završetkom i sa dvije označene razine) polagano se ispušta prvo jedna od ispitivanih kapljevina i odbrojavaju se kapljice dok kapljevina istječe od gornje do donje označene razine, a nakon toga se postupak ponovi s drugom kapljevino. Kako volumen V_k jedne kapljice iznosi $V_k = V_{01}/n$, kad je V_{01} volumen kapljevine ispuštene od gornje do donje označene razine, a n broj kapljica sadržan u tom volumenu, vrijedi

$$\gamma_1/\gamma_2 = (\varrho_1/\varrho_2)(n_2/n_1). \quad (50)$$

Napetost površine ispitivane kapljevine γ_1 izračunava se prema (50) ako je poznata vrijednost za γ_2 . Za relativno određivanje često se upotrebljava voda kao referentna kapljevina koja ima $\gamma_2 = 72,8 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$ pri 20°C . Poznajući gustoću vode i ispitivane kapljevine te brojenjem kapljica pomoću formule (50) izbjegava se izravno određivanje volumena, odnosno težine kapljice. Ako se želi odrediti napetost površine graničnog sloja između dviju kapljevina, izvodi se analogni eksperiment s otvorom stalagmometra uronjenim u drugu kapljevinu. Za tu svrhu postoje posebne izvedbe stalagmometra.

Pri primjeni metoda otkidanja pomoću tenziometra u kapljevini je uronjen prsten poznatog opsega, koji je vezan za krak vage (npr. torzijske vage, P. L. du Noüy, 1919, A. Lottermoser-H. Winter, 1934). Sila se potezanja prstena povećava dok se prsten ne probije kroz granični sloj i time otkine iz površine kapljevine. Napetost se površine izračunava dijeljenjem sile otkidanja dvostrukim opsegom prstena, jer pri otkidanju kapljevina drži prsten uzduž unutrašnjeg kao i uzduž vanjskog opsega.

Viskoznost i fluidnost. Kad kapljevina protječe, međusobno se pomiču pojedini slojevi. Pri manjim brzinama protjecanja slojevi kapljevine različitih brzina pomiču se međusobno paralelno i takvo se strujanje naziva laminarno, dok pri većim brzinama nastaju vrtlozi među slojevima što se naziva turbulentno strujanje (v. *Mehanika fluida*). Kad kapljevina protječe, javlja se među slojevima unutrašnje trenje što se naziva viskoznost. Za laminarno strujanje vrijedi Newtonov zakon: pri paralelnom strujanju dvaju slojeva kapljevine površine A_s , koji su međusobno udaljeni dr i u brzini se razlikuju za dv , sila trenja F , kojom jedan sloj djeluje na drugi, iznosi

$$F = \eta A_s dv/dr. \quad (51)$$

Konstanta η naziva se dinamička viskoznost (koeficijent viskoznosti). Jedinica za dinamičku viskoznost u SI sustavu jedinica ima dimenziju $\text{Ns m}^{-2} = \text{Pa s}$. U CGS sustavu poise (P) jedinica je za dinamičku viskoznost ($1\text{P} = 0,1\text{Pa s}$). Recipročna vrijednost dinamičke viskoznosti naziva se fluidnost (žitkost), pa je $\varphi = 1/\eta$.

Ako kapljevina laminarno struji kroz cjevčicu, radi se o nizu međusobno koncentričnih slojeva na koje se može primijeniti jednadžba (51) i izvesti Poiseuilleov izraz (1844) za izračunavanje viskoznosti

$$\eta = \pi t P r^4 / (8 V l), \quad (52)$$

gdje je P razlika tlaka na početku i na kraju cjevčice (kad kapljevina istječe zbog vlastite težine, P je hidrostatski tlak), t vrijeme potrebno da volumen V isteče kroz cjevčicu duljine l i polumjera r . Taj se izraz najčešće upotrebljava za relativno određivanje viskoznosti.

Sila trenja F također se pojavljuje i kad neko čvrsto tijelo prolazi kroz kapljevinu (a također i kroz plin). Ako je gibanje

dovoljno polagano da strujanje bude laminarno, vrijedi Stokesov zakon

$$F = k\eta v, \quad (53)$$

gdje je v brzina gibanja čvrstog tijela, η dinamička viskoznost kapljevine, a k konstanta koja ovisi o veličini i obliku čvrstog tijela. Vrijednost sile trenja prema jednadžbi (53) podešava se izborom tijela pogodnog oblika i veličine, što daje pogodnu vrijednost za konstantu k ; velika vrijednost za k postiže se upotrebom tijela u obliku padobrana, pa je zbog velikog trenja brzina padanja malena, a mala vrijednost za k dobiva se tijelom s aerodinamičkom linijom, čime se ostvaruje malo trenje i velike brzine gibanja čvrstog tijela. Za tijelo u obliku kugle utvrđeno je da je $k = 6\pi r \cdot (G. G. Stokes, 1850)$. Ako se pri padanju kroz kapljevinu težina čvrstog tijela (korigirana s obzirom na uzgon) izjednači sa silom trenja, gibanje je jednoliko (analogno padu s padobranom u zraku) i mjerenje brzine jednolikog padanja kroz kapljevinu služi kao jedna od metoda za određivanje viskoznosti.

Mjerenje je viskoznosti napose važno za proučavanje makromolekula, gdje se na osnovi izmjerenih podataka za viskoznost otopine i otapala, η i η_0 , mogu izvući zaključci o relativnoj molekularnoj masi M i obliku otopljenog makromolekule. Reaktivna viskoznost predstavljena je izrazom

$$\eta_{rel} = \eta/\eta_0, \quad (54)$$

specifična viskoznost

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1, \quad (55)$$

a unutrašnja viskoznost

$$\eta_u = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c \quad (56)$$

ekstrapolirana je vrijednost omjera specifične viskoznosti i koncentracije otopine c kad koncentracija otopine konvergira prema nuli. Unutrašnja viskoznost naziva se još i *granični broj viskoznosti* (prema *limiting viscosity number*), katkad se pod nazivom unutrašnje viskoznosti nailazi na $\eta_u/100$, a katkad se koncentracija c izražava brojem grama u 100 cm^3 otopine. Ustanovljeno je da je

$$\eta_u = kM^\alpha \quad (57)$$

(H. Staudinger, 1932, H. Mark, R. Houwink), gdje je M molarna masa, a k i α su konstante ovisne o vrsti makromolekula i o otapalu, a uz to vrijednost za α pokazuje i na oblik otopljenog molekule (za fleksibilno klupko $\alpha \approx 2$, za čvrstu kuglastu molekulu $\alpha = 0$).

Bilo je predloženo više jednadžba za određivanja fluidnosti smjese kapljevine. Jedna je od njih (E. C. Bingham, 1906)

$$\varphi = x_A \varphi_A + x_B \varphi_B, \quad (58)$$

gdje su x_A i x_B molni udjeli komponenata A i B , a φ_A i φ_B fluidnosti čistih komponenata A i B . Bolje, međutim, zadovoljava jednadžba (J. Kendall, 1913)

$$\log \varphi = x_A \log \varphi_A + x_B \log \varphi_B. \quad (59)$$

Predložene jednadžbe bolje odgovaraju kad su u smjesi po svojstvima slične kapljevine.

Ovisnost viskoznosti kapljevine o temperaturi i o slobodnom prostoru u kapljevinu. Viskoznost kapljevine raste s porastom tlaka i smanjuje se s porastom temperature, za razliku od plina kojemu je viskoznost gotovo neovisna o tlaku, a raste s povišenjem temperature. Ovisnost viskoznosti kapljevine o temperaturi može se prikazati eksponencijalnom funkcijom (S. Arrhenius, 1912, J. de Guzman-Carrancio, 1913)

$$\eta = A \exp(\Delta E_{vis}/RT), \quad (60)$$

gdje je ΔE_{vis} energija aktiviranja za viskozno protjecanje, odnosno molarna potencijalna barijera i iznosi $\frac{1}{4} \cdot \frac{1}{3}$ molarne potencijalne toplote isparivanja kapljevine, R univerzalna plinska konstanta, T termodinamička temperatura, a A konstanta. Empirijski je utvrđen iznos (A. J. Batschinski, 1913)

$$\eta = \frac{c}{v - \omega}, \quad (61)$$

koji vrijedi za neasocirane kapljevine na konstantnoj temperaturi. U (61) c i ω konstante su za određenu kapljevinu, a v specifični volumen kapljevine. Odatle slijedi da je

$$\varphi = \frac{1}{\eta} = \frac{v - \omega}{c} \approx \frac{v - b}{c} \quad (62)$$

Jednadžba (62) pokazuje na linearnu ovisnost fluidnosti φ o specifičnom volumenu v i o ukupnom slobodnom prostoru, tj. ukupnom volumenu *šupljina* ($v - b$) u kapljevinu. Ustanovljeno je da vrijedi $\omega \approx 0,31 v_c$ i $v_c = 3b$, gdje je v_c kritični volumen kapljevine, a b kovolumen u van der Waalsovoj jednadžbi stanja za realni plin (22).

Za dugačke lančaste molekule (npr. ugljikovodike i polimere) glasi ovisnost viskoznosti o temperaturi

$$\log \eta = a + b/T + cZ^{1/2}, \quad (63)$$

gdje su a i c konstante, vrijednost za b određena je energijom aktiviranja za viskozno protjecanje, a Z je prosječni broj atoma u lancu. Neki podaci govore da u dugačkim lančastim molekulama vrijednost viskoznosti određuju segmenti lanca od otprilike tridesetak atoma.

Teorija viskoznosti kapljevine. Pri teoretskom razmatranju veze između viskoznosti i temperature, s jedne strane, pošlo se od pretpostavke da se energija u kapljevinu prenosi međusobnim dodirnom molekulama koje osciliraju (E. N. de C. Andrade, 1931) i s druge strane, od predodžbe da svaka molekula u kapljevinu zauzima neki ravnotežni položaj, te da može prijeći u neki drugi ravnotežni položaj jedino kad ima potrebnu energiju aktiviranja. Spomenuta druga predodžba odražava se u jednadžbi (60), i to članom $\exp(E_{vis}/RT)$. Energija aktiviranja povezuje se s toplinom isparivanja kapljevine, budući da se pri isparivanju također stvaraju *šupljine* u kapljevinu slične onima pri pomicanju molekula prilikom protjecanja, a ona ovisi i o strukturnim svojstvima kapljevine (npr. o vodikovoj vezi).

Teorija apsolutnih brzina reakcije (H. Eyring, 1936) omogućuje objašnjenje fizičkog smisla konstante A u jednadžbi (60) na osnovi molarne mase i volumena te nekih drugih fizičkih parametara, a u novije vrijeme razrađena je teorija i odgovarajući složeniji izrazi za viskoznost, koji se dobro podudaraju s eksperimentalnim podacima. Oni pokazuju i na povezanost viskoznosti s koeficijentom difuzije (v. *Difuzija*, TE3, str. 302).

Mjerenje viskoznosti kapljevine. Uredaji za mjerenje viskoznosti kapljevine mogu se svrstati u tri glavne grupe: kapilarni viskozimetri, viskozimetri s kuglicom i rotacijski viskozimetri. Kao primjer kapilarnog viskozimetra može poslužiti Ostwaldov viskozimetar (sl. 7), kojim se određuje relativna viskoznost prema nekoj referentnoj kapljevinu poznate viskoznosti. Određeni volumen kapljevine 1 sisanjem se izdigne iznad oznake a i zapornom urom odredi se vrijeme t_1 koje je potrebno da se menisk kapljevine m spusti od oznake a do oznake b , a zatim se postupak ponovi s jednakim volumenom kapljevine 2 i odredi vrijeme t_2 . Iz Poiseuilleove jednadžbe (52) slijedi

$$\eta_1/\eta_2 = t_1 \varrho_1/t_2 \varrho_2. \quad (64)$$

Viskoznost η_1 za ispitivanu kapljevinu određuje se ako se zna η_2 za referentnu kapljevinu (kao referentna kapjevina često služi voda, $\eta = 1,008 \cdot 10^{-3} \text{ Pas}$ pri 20°C). Omjer tlakova P_1/P_2 prema (52) jednak je omjeru gustoće ϱ_1/ϱ_2 prema (64).

Princip viskozimetra s kuglicom primijenjen je u Höpplerovu viskozimetru, u kojem kroz cijev ispunjenu kapljevinom pada kuglica, te se određuje vrijeme trajanja dok kuglica prijeđe put između dviju oznaka na cijevi. Iz Stokesova zakona (53) slijedi

$$\eta_1/\eta_2 = F_1 v_2/F_2 v_1 = (\varrho' - \varrho_1)t_1/[(\varrho' - \varrho_2)t_2]. \quad (65)$$

Gustoće ϱ_1 i ϱ_2 odnose se na kapljevine 1 i 2 , ϱ' je gustoća kuglice, t_1 i t_2 su vremena trajanja pada kuglice između navedenih dviju oznaka na cijevi kad je cijev napunjena kapljevinom 1 , odnosno 2 . Desna strana jednadžbe (65) dobivena je uvrštenjem izraza za težinu kuglice uz korekciju za uzgon

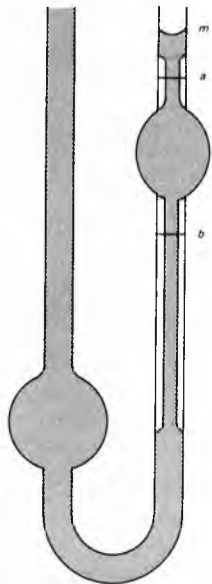
$$F_1 = V_k(\varrho' - \varrho_1)g \quad (66)$$

$$F_2 = V_k(\varrho' - \varrho_2)g \quad (67)$$

te jednolike brzine padanja

$$v_1 = d/t_1; \quad v_2 = d/t_2, \quad (68)$$

gdje je V_k volumen kuglice, g ubrzanje sile teže, d razmak među oznakama na cijevi.



Sl. 7. Ostwaldov viskozimetar

Rotacijski tip zastupljen je Couetteovim viskozimetrom. Kapljevina se nalazi u valjku koji rotira, a viskoznost se izračunava prema sili koja djeluje na cilindričnu ploču, koja je koaksijalno uronjena u kapljevinu (v. *Električna mjerenja*, TE3, str. 656, sl. 64).

U metodi oscilirajućeg diska viskoznost se određuje iz pri-gušivanja oscilacija diska, koji se nalazi u ispitivanoj kapljevini između dva učvršćena paralelna diska.

MEZOMORFNO STANJE (SREDNJI OBLIK)

Osebnija kemijska struktura može biti uzrokom naročitih fizičkih svojstava. Kad se promatra ponašanje dugačkih lančastih molekula koje posjeduju *aktivne grupe* (D. Vorländer, 1908) bilo na kraju lanca (npr. $-\text{OR}$, $-\text{COOR}$) bilo u sredini (npr. $-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{C}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{NO}-$), ili p -derivata benzena, prilikom taljenja kristala ili hlađenja taline zapaža se određeni interval temperature (F. Reinitzer, 1888) u kojem se javlja prijelazno stanje koje se naziva mezomorfno, a također i stanje tekućeg kristala (O. Lehmann, 1889. g.). S obzirom na fluidnost mezomorfno stanje podsjeća na kapljevinu, a pravilnost strukture i pojava anizotropnosti mezomornog stanja nalikuje na kristal, što se očituje pri difrakciji rendgenskih zraka te prilikom dvoloma i interferencije polarizirane svjetlosti. Mezomorfno stanje u nekim slučajevima pojavljuje se kao mutna kapljevina (npr. u holesteril-benzoatu). Neke tvari prelaze kroz više različitih mezomornih stanja, koja se međusobno razgraničuju određenim prijelaznim temperaturama (npr. etil-anisal-amino-cinamat). Smatra se da u mezomornom stanju, odnosno u stanju tekućeg kristala (E. Bose, 1909) nastaju *rojevi* međusobno paralelno orijentiranih molekula, no ti rojevi, međutim, nisu međusobno paralelni. Svaki se roj može usporediti s malim kristalom, ali roj nije uređen na *kruti* način niti je konstantne veličine. Predodžba o rojevima donekle podsjeća na cibotaktične grupe, ali bi roj bio znatno veći od cibotaktične grupe i uz to bi postojanje rojeva bilo određeno oštrim temperaturnim granicama mezomornog stanja. Na rojevima dolazi do difrakcije rendgenskih, odnosno svjetlosnih zraka, a porastom temperature rojevi se zbog termičkog gibanja smanjuju i nestaje dvolom (koji je vezan za anizotropnost) te mezomorfno stanje prelazi u kapljevinu (u ovom slučaju talinu). Tekući kristali (mezomorfno stanje) postoje i u živoj stanici, i smatra se da je to stanje važno za biološke funkcije, jer sjedinjuje fluidnost i sposobnost difuzije kapljevine

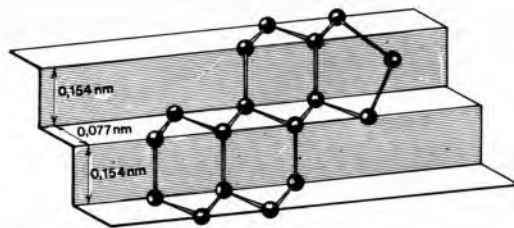
uz očuvanje unutrašnje strukture karakteristične za kristal (J. Needham, 1942. g.).

Za mezomorfno stanje postoji smektična faza i nematična faza (G. Friedel, 1922. g.), za koje je uobičajeni naziv mezofaza, a postoji i holesterična faza, koja je osobiti slučaj nematičnog stanja.

Smektična faza (sapunu slična). Tvar u smektičnom stanju ne teče, već pojedini slojevi *kližu* u pojedinim ravninama, te poput niza *terasa* nastaju stepeničaste kapljice, često s izraženim bridovima. Lančaste su molekule u svakom pojedinom sloju *terase* međusobno paralelne, ali nejednako udaljene i okomite na ravninu terase (usporedba: naslagani niz četaka sa čekinjama). Smektičnu fazu grade spojevi koji posjeduju polarnu (*aktivnu*) grupu na jednom kraju lanca (npr. amonij-oleat) ili na oba kraja lanca (npr. p -azoksi-esteri), i u čvrstom stanju imaju slojeve međusobno paralelnih molekula. Mezomorfnu fazu smektičnog tipa grade, npr., još i etil- p -azoksi-benzoat, etil- p -azoksi-cinamat, n -oktil- p -azoksi-cinamat.

Nematična faza (koncu slična) ima nisku viskoznost i dobro teče, te je po svojstvima bliža izotropnoj kapljevini nego kad je tvar u smektičnoj fazi. Lančaste su molekule u nematičnoj fazi međusobno paralelne, ali, za razliku od smektične faze, nisu svrstane u međusobno odijeljene slojeve (nematična faza nalikuje na otvoreni paketić cigareta, gdje su cigarete međusobno paralelne, a svaka je pojedina cigareta više ili manje izvučena). Nematičnu fazu imaju spojevi, koji posjeduju *aktivnu grupu* ili na početku ili u sredini lančaste molekule, te stoga nastaje struktura slična preklapanju crepova na krovu. Tada se, naime, pojavljuje adheriranje *aktivne* grupe na kraju jednog lanca s *aktivnom* grupom na sredini drugog lanca, kao što je nađeno također i u čvrstom stanju takvih spojeva (J. D. Bernal, G. Crowfoot, 1933). Mezomorfnu fazu nematičnog tipa grade npr. još i p -azoksi-anisol, p -azoksi-fenetol, anisaldezil, p -metoksicinamatna kiselina, dibenzal-benzidin.

Holesterična faza. Posebni slučaj nematične strukture pokazuje holesterol, njegovi derivati i slično građene molekule. Zahvaljujući prostornoj građi steroidne jezgre holesterola, od razmjerno mnogobrojnih molekula izgrađuje se tzv. holesterična faza slojevite strukture i posebnih učinaka u polariziranoj svjetlosti. Steroidna jezgra leži u stepeničasto ispresavijanoj ravnini (sl. 8) i holesterična se faza može smatrati nematičnom tvorevinom koja posjeduje određenu *strukturu vijka*, koja je nastala međusobnim zakretom steroidnih jezgara kao osnovnih elemenata te strukture. Esteri holesterola s kiselinama od mravlje do miristinske tvore holesterične faze, a u esterima holesterola s kiselinama duljih lanaca prevladava funkcija lančastog dijela molekule, što stvara smektičnu fazu.



Sl. 8. Prostorni model steroidne jezgre

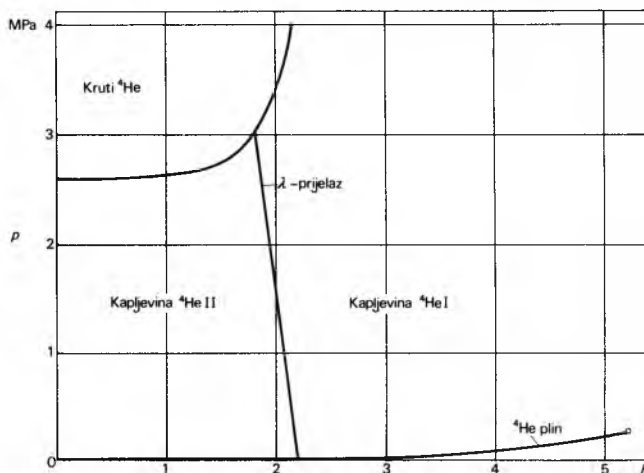
Staklasto stanje je također kompromis između svojstava kapljevine i svojstava kristala. Dok tekući kristal pokazuje izvanjska svojstva kapljevine i strukturu znatno veće pravilnosti te stoga blisku strukturi kristala, staklasto stanje pokazuje mehanička svojstva nalik na kristal, ali unutrašnju strukturu znatno niže sredenosti i stoga blisku strukturi kapljevine. Zbog naglog porasta viskoznosti pri brzom hlađenju taline čestice ne dospiju zauzeti međusobne položaje koji odgovaraju strukturi kristala, i stoga je u staklastom stanju *zaostala* struktura kapljevine (*pothlađena kapljevina*). Poduljim stajanjem dolazi do rastakljiivanja kad se iz stakla izlučuju kristali analogno izlučivanju iz taline koja se hladi, odnosno iz prezasićene otopine. Izlučeni kristali mogu biti i koloidnih

dimenzija (čvrsti sol), a moguće je i izokoloidno stanje kad su i dispergirane čestice i disperzijsko sredstvo istog kemijskog sastava, ali zbog nedovoljno sredene strukture njihova se fizička stanja razlikuju (G. Tammann, 1930). Staklasto se stanje također može smatrati i *amorfnom* čvrstom tvari, u kojoj je slijed međusobnog povezivanja konstituenata isti kao u kristalu, ali kojoj, međutim, nedostaje pravilnost mrežaste strukture kristala, što bi se slikovito moglo prikazati većim i manjim *oknima* u prostornoj mreži kristalne rešetke. *Okna* se, naime, sastoje od većeg ili manjeg broja međusobno povezanih konstituenata. Struktura se staklastog stanja prema tome doima kao *istegnuta* i *zgužvana* nepravilna prostorna mreža (W. H. Zachariasen, 1932, v. *Čvrsto stanje*, TE3, str. 129, sl. 1). Pomanjkanje pravilnosti u strukturi uzrokuje u staklastom stanju difuznost linija rendgenske interferencije, te pojavu da tvar u takvom stanju pri zagrijavanju postepeno omekšava uz odgovarajuće smanjivanje viskoznosti. Za razliku od kristala, koji imaju oštro određenu temperaturu taljenja (talište), u staklastom stanju, zahvaljujući nepravilnosti u strukturi, uz kontinuirani porast temperature postupno se razara struktura na pojedinim mjestima i time postupno omekšava. Svojestvo stvaranja staklastog stanja posjeduje niz tvari, kao npr. SiO_2 , B_2O_3 (također i u smjesi s oksidima alkalijskih te zemnoalkalijskih metala), GeO_2 , As_2O_3 , As_2O_5 , P_2O_5 , BeF_2 , a od organskih spojeva npr. glicerol i glukoza.

SUPRAFLUIDNOST

To je pomanjkanje unutrašnjeg trenja (viskoznost $\eta = 0$). Jedino kapljevine helij II ima to svojstvo. Helij se u prirodi pojavljuje kao smjesa izotopa ^4He i ^3He (u koncentracijskom omjeru $10^6:1$), a suprafluidna kapljevine He II neobičnih svojstava u stvari je ^4He u određenim uvjetima faze ravnoteže (sl. 9). Čvrsti helij nastaje pri vrlo niskoj temperaturi i odgovarajućem tlaku, koji je znatno viši od ravnotežnog tlaka zasićene pare. Između područja čvrste faze i područja plina nalazi se područje dviju različitih kapljevinih faza, He I i He II (također anomalna pojava), a područja njihovog postojanja međusobno su razgraničena krivuljom, tzv. lambda prijelaza. Kapljevine He I ponaša se normalno, a suprafluidna kapljevine He II pokazuje niz osobitosti. Već prema načinu određivanja, dobivene su bitno različite vrijednosti za viskoznost kapljevine He II. Metoda protjecanja daje izvanredno nisku vrijednost (η manji od 10^{-12} Pas, P. Kapitza, 1938), i ta se pojava naziva suprafluidnost, dok metoda prigušivanja oscilacija diska daje oko stotinu tisuća puta veću vrijednost za η (E. Andronikashvili, 1946). Zapaženo je da se kapljevine He II ponaša kao da je sastavljena od dvaju međusobno različitih fluida: suprafluida za nemarivo niske viskoznosti (koji je dao vrijednost za η u metodi protjecanja) i normalnog viskozno fluida (koji je prigušivao oscilacije diska i dao znatno veću vrijednost za η). Ta je predodžba dovela do modela dvaju fluida koji se međusobno prožimaju. Normalni je fluid nosilac entropije kapljevine, što je poslužilo i za teorijsku razradbu predodžbe o kapljevitoj heliju i suprafluidnosti kapljevine He II (L. Tisza, 1947, L. S. Landau). Transformacija He I u He II i obratno (tzv. lambda prijelaz) nije popraćen niti toplinskim niti volumnim promjenama, ali se mijenja specifična toplina i volumni koeficijent ekspanzije. Nenormalno ponašanje kapljevine He II odražava se i u vrlo visokoj vrijednosti toplinske vodljivosti, u mehaničko-termičkim pojavama (zbog temperaturnog gradijenta nastaju razlike tlakova, J. F. Allen i H. Jones, 1938) i pojavljuje se *efekt vodoskoka* pa kapljivi He II visoko štrca (J. F. Allen i J. Reekie, 1939), u *mehanokaloričnom efektu* (razlika tlakova uzrokuje temperaturni gradijent, J. G. Daunt i K. Mendelssohn, 1939), a napose u pojavi suprafluidnog filma na površini čvrstog tijela. Kad dolazi do dodira s čvrstim tijelom, kapljevine He II stvara suprafluidni film, koji bez trenja teče po površini čvrstog tijela. Ako se radi o praznoj posudi u doiru s kapljevino He II, suprafluidni film He II teče po vanjskoj stijenci posude, prelijeva se u posudu i puni je do izjednačenja razine kapljevine u posudi i izvan nje. Ako se posuda, napunjena kapljevino He II, izdigne, suprafluidni film He II uspinje se s unutrašnje strane posude do ruba, prelijeva se na

vanjsku stranu i u kapljicama se cijedi s vanjske strane dna dok se posuda ne isprazni (J. G. Daunt i K. Mendelssohn, 1939). Predodžbu o modelu dvaju fluida u kapljevini He II podupiru i eksperimenti širenja zvuka (longitudinalna oscilacija). *Prvi zvuk* se širi normalno uz odgovarajuće promjene u gustoći, a *drugi zvuk* samo uz odgovarajuće promjene u temperaturi (a ne u gustoći), kako su predvidjeli L. Tisza (1938) i L. S. Landau (1941), a zapazio V. P. Peshkov (1946).



Sl. 9. Fazni dijagram za ^4He

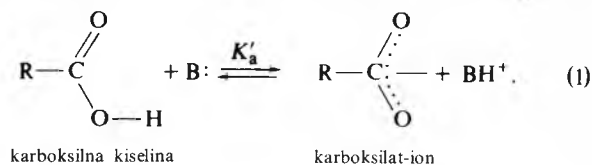
Pojava tekućeg helija i suprafluidnosti He II izotopa ^4He predmet je niza matematički razrađenih studija i teorija. Kvantnu teoriju kapljevine He II razradili su L. S. Landau, F. London i R. P. Feynman na osnovi raspodjele kvantata vibracijske energije (fonona) te kvanta rotacijskog vrtožnog gibanja (rotona). Pojava suprafluidnosti ^4He povezana je s parnim brojem elementarnih čestica u jezgri za koju vrijedi Bose-Einsteinova statistika, dok se u slučaju ^3He ne javlja suprafluidnost zbog neparanog broja elementarnih čestica u jezgri, pa tada vrijedi Fermi-Diracova statistika (v. *Fizika*, TE5, str. 457).

Sustav kapljevito helija nailazi na primjenu pri postizavanju i održavanju izvanredno niskih temperatura (ispod 0,1 K).

LIT.: S. Gleston, Udžbenik fizičke hemije. Naučna knjiga, Beograd, 1967. (prijevod). — Physical chemistry, An advanced treatise, Volume VIII A/Liquid state. D. Henderson (Ed.), Academic Press, New York-London, 1971. — Physical chemistry, An advanced treatise, Volume VIII B/Liquid state. D. Henderson (Ed.), Academic Press, New York-London, 1971. — W. J. Moore, Physical chemistry. Longman, 1974. — McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology. McGraw-Hill Inc., New York 1971.

R. Wolf

KARBOKSILNE KISELINE, vrsta ugljikovih spojeva sa jednom ili više karboksilnih grupa ($-\text{COOH}$) vezanih na ostatak molekule R. Karboksilna grupa, karakteristična za te spojeve, nosilac je kiselih svojstava koja potječu od relativno lakog heterolitičkog cijepanja O—H veze uz nastajanje H^+ iona koji se veže s bazom B, a to je molekulska vrsta s barem jednim slobodnim elektronskim parom (npr. voda, $\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$):



Karboksilne kiseline raširene su u prirodi u biljnim i životinjskim organizmima u slobodnom stanju (RCOOH) ili u obliku njihovih derivata od kojih su najčešći: soli ($\text{RCOO}^- \text{M}^+$, gdje je M atom nekog jednovalentnog metala), esteri (RCOOR' , v. *Esteri*, TE5, str. 352) i amidi (RCONR'_2 , v. *Amidi*, TE1, str. 263).