

Izvod i primjena Kelvinove jednadžbe

Kuzmić, Ana Marija

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:933522>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-23**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Ana Marija Kuzmić

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

IZVOD I PRIMJENA KELVINOVE JEDNADŽBE

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Tajana Begović

Zagreb, 2020.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

8. kolovoza 2019.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

25. rujna 2020.

Mentor rada: prof. dr. sc. Tajana Begović

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	3
2.1. Površinska napetost	3
2.1.1. <i>Granica gaza.....</i>	3
2.1.2. <i>Definicija površinske napetosti</i>	4
2.1.3. <i>Mjerenje površinske napetosti.....</i>	8
2.2. Kelvinova jednadžba.....	13
2.2.1. <i>Otapanje i kristalizacija.....</i>	16
2.2.2. <i>Vrenje.....</i>	18
2.3. Primjena Kelvinove jednadžbe	19
2.3.1. <i>Primjena Kelvinove jednadžbe u meteorologiji</i>	19
2.3.2. <i>Ostwaldovo zrenje.....</i>	20
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XXII

§ Sažetak

U ovom radu razmatraju se ravnotežni procesi koji uključuju nastajanje i otapanje kristalića koloidnih dimenzija te nastajanje i smanjivanje mjehurića i kapljica koloidnih dimenzija. Navedeni procesi razlikuju se od istovjetnih procesa u sustavima makroskopskih dimenzija. U tu svrhu definirana je Young-Laplacova jednačba i Kelvinova jednačba te je Kelvinova jednačba izvedena za ravnotežni proces isparavanja kapljice vode, vrenje, otapanje i kristalizaciju. Kelvinova jednačba izvedena je primjenom termodinamičkog modela uz pretpostavku da je u promjenu Gibbsove energije tijekom promatranih ravnotežnih procesa uključeno obavljanje površinskog rada. Također je definirana površinska napetost jer je njezina vrijednost konstantna u samoj primjeni Kelvinove jednačbe, a definirana je preko rada koji je potrebno izvršiti za promjenu površine i preko Gibbsove energije. Objasnen je i pojam granice faza i dodirnog kuta između dvije faze. Navedene su i neke od metoda za određivanje površinske napetosti. Kelvinova jednačba jedna je od bitnijih jednačbi u koloidnoj kemiji jer pomoću nje možemo objasniti proces nuklaecije. Zbog toga Kelvinova jednačba svoju primjenu nazali u meteorologiji i objašnjavanju mehanizma Ostwaldovog zrenja. Ostwaldovo zrenje je mehanizam koji opisuje vremensku promjenu u nehomogenim struktura, u tom mehanizmu dolazi do rasta velikih kristala na račun otapanja malih kristala. Drugim riječima mali kristali služe kao svojevrsno gorivo za rast velikih kristala.

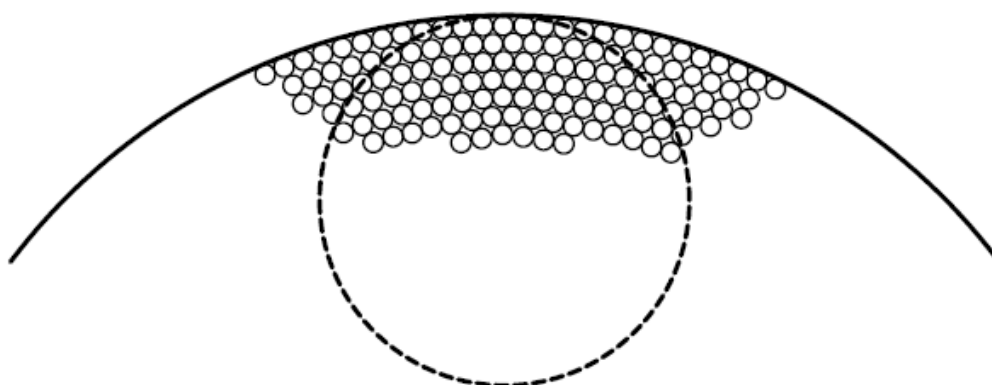
§ 1. UVOD

Koloidni sustavi su heterogene smjese u kojima jedan sastojak ima barem jednu koloidnu dimenziju.¹ Koloidni sustavi su koloidne čestice, koloidne niti i filmovi. Za koloidne sustave je karakteristično da imaju neka svojstva poput makroskopskih sustava i neka svojstva poput molekula. Veliki utjecaj na svojstva koloidnih sustava imaju svojstva međupovršina, a među njima i površinska napetost. U površinskoj i koloidnoj kemiji postoji nekoliko fundamentalnih jednadžbi koje opisuju mnoge fenomene u koloidnim sustavima. Među te jednadžbe spadaju Youngova jednadžba za dodirni kut, Laplacova jednadžba, a također i Kelvinova jednadžba.

Dodirni kut definiramo kao kut između tekuće kapljice i čvrste površine, a Youngova jednadžba opisuje vezu između dodirnog kuta i površinske napetosti. Young-Laplacova jednadžba povezuje razliku u tlaku između dvije faze sa zakrivljenošću površine između te dvije faze i njezina bitna primjena je u izvodu Kelvinove jednadžbe. Kelvinova jednadžba pak služi za određivanje tlaka pare kapljice ili mjehurića i u proučavanju procesa nukleacije.

Do Kelvinove jednadžbe došao je lord William Thomson Kelvin 1871 godine proučavajući ravnotežno isparavanje malenih kapljica vode u zatvorenoj posudi. Prema tom istraživanju tlak pare u doticaju s tekućinom ovisi o zakrivljenosti dodirne površine na granici tih dviju faza, odnosno manji je kada je površina konkavna, a veći kada je ona konveksna.² Ako se u jednoj velikoj zatvorenoj posudi nalaze dvije manje otvorene posude ili kapilare na različitim visinama, tekućina unutar tih posuda ili kapilara s vremenom uspostavlja hidrostatsku ravnotežu. Tekućina u posudi ili kapilari koja se nalazi na višoj razini isparava, a kondenzira u posudu ili kapilaru na nižoj visini i taj proces se odvija sve dok se sva tekućina u povišenoj posudi ili kapilari ne ispari i kondenzira u kapliaru ili posudu koja se nalaze niže ili dok se razine tekućine u tim posudama ili kapilarama ne izjednače. Također Kelvinova jednadžba povezuje tlak para tekućine sa zakrivljenošću površine. Pomoću nje možemo jasnije objasniti da zbog površinske napetosti i činjenice da je površina velika u odnosu na volumen u slučaju malih kapljica (zakrivljenost površine je veća), kod malih kapljica lakše dolazi do isparavanja nego kod većih kapljica, odnosno tlak para je veći kod manjih kapljica. Analogno vrijedi i za proces otapanja čvrste tvari gdje je topljivost manjih čestica veća od topljivosti velikih čestica zbog čega se u slučaju manjih čestica zasićenost otopine postiže pri nižim koncentracijama. Osim kod isparavanja i otapanja Kelvinova jednadžba nalazi svoju primjenu i kod drugih faznih

transformacija kao i kod stabilnosti koloidnih sustava (mehanizam Ostwaldovog zrenja). Svoju primjenu Kelvinova jednadžba također nalazi i u meteorologiji kod proučavanja procesa nukleacije, odnosno procesa u kojem dolazi do nastanka nove faze, odnosno kapljica ili kristalića vode. Prema toj jednadžbi homogena nukleacija se rijetko javlja jer atmosferski uvjeti to ne dozvoljavaju, stoga se formiranje kapljica ili kristala vode odvija procesom heterogene nukleacije.



Slika 1: Shematski prikaz rasporeda molekula na zakrivljenoj površini ³

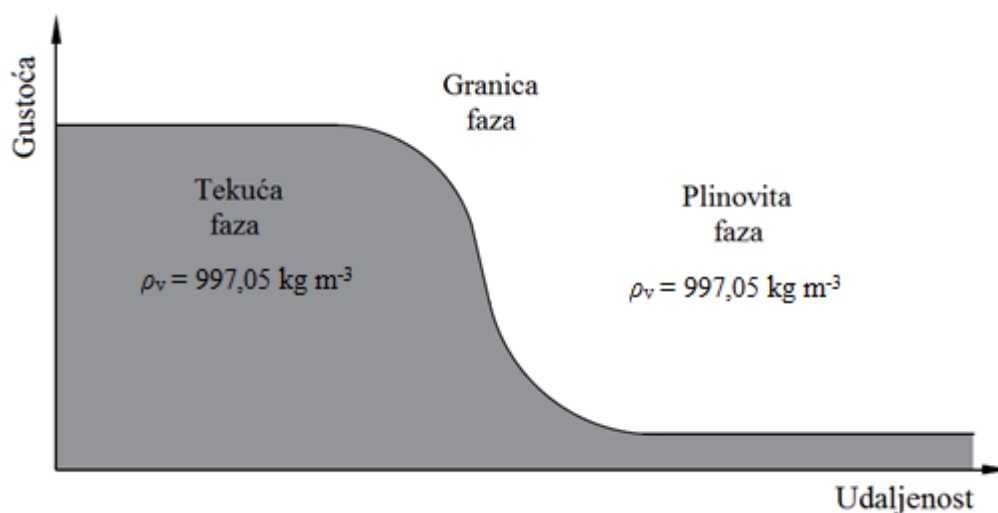
Tlak para zakrivljene površine veći je od tlaka para ravne površine jer je potrebno uložiti energiju da bi se razdvojile molekule tijekom isparavanja.¹ Sile koje povezuju i drže molekule na okupu manje su kod zakrivljenijih površina jer se povećanjem zakrivljenosti smanjuje broj susjednih molekula pa tako i privlačnih sila koje djeluju između njih kako je prikazano na slici 1. Kelvinova teorija temelji se na pretpostavci da je površinska napetost stalna i ne ovisi o veličini čestice.¹ Za vrlo male čestice od samo nekoliko molekula površinska napetost nema nekog fizičkog smisla zbog čega za tako malene čestice Kelvinova jednadžba ne vrijedi. To predstavlja problem u njenoj primjeni jer da bi nova faza nastala ona mora rasti od beskonačno malih dimenzija, odnosno od stanja u kojem veličina čestice teži k nuli. Nova faza nastaje na centrima nukleacije koji su često čestice prašine ili hrapave površine.

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Površinska napetost

2.1.1. Granica gaza

Pri rastu mjehurića unutar tekućine ili nastajanju kapljice vode dolazi do širenja u prostoru pri čemu se njihova površina ponaša poput elastične membrane koja se opire deformaciji. Ta površina nije infinitezimalno mala oštra granica već ima svoju određenu debljinu. Ako promatramo gustoću tekuće faze, plinovite faze i na granici ove dvije faze vrijednost gustoće se drastično mijenja, unutar samo par molekula ona se smanjuje od gustoće tekuće do gustoće plinovite faze kako je prikazano na slici 2.⁴



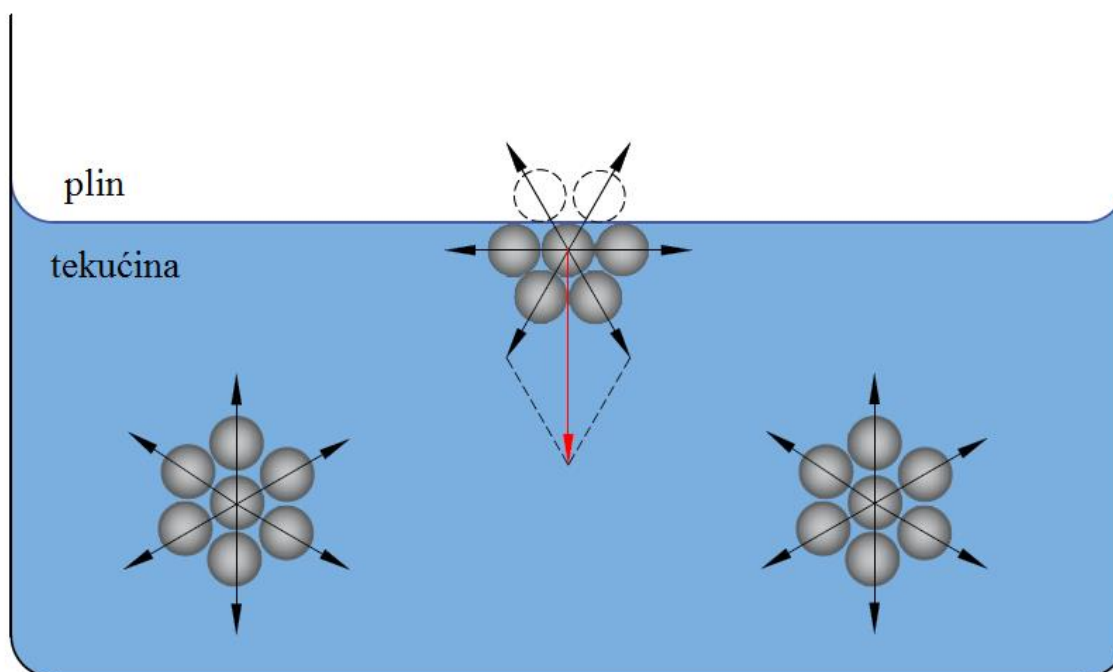
Slika 2: Ovisnost gustoće o udaljenosti na granici tekuće i plinovite faze, vrijednosti za gustoću vode i zraka pri temperaturi od 25 °C⁴

Osim gustoće može se razmatrati i orijentacija molekula u tekućoj fazi, plinovitoj fazi i u međupovršini. Na površini kapljice molekule vode orijentiraju se tako da se negativna strana okreće prema van, odnosno prema plinovitoj fazi. Afinitet za takvu orijentaciju smanjuje se prema unutrašnjosti kapljice, tako molekule u unutrašnjosti tekućine nasumično su orijentirane.⁴

Samo postojanje elastične granice između faza može se promatrati kao posljedica neravnoteže između sila koje djeluju na površinske molekule, odnosno onih koje ih privlače u tekuću fazu i onih koje ih odvlače u plinovitu fazu.⁴ Tako molekule vode na površini osjećaju jake kohezijske sile sa drugim molekulama vode unutar tekuće faze dok su s druge strane interakcije sa plinovitom fazom slabije, kao posljedica toga javlja se unutrašnji tlak koji je zaslužan za sam oblik tekuće faze. Na oblik i njenu površinu također utječu vanjski čimbenici poput gravitacije.⁴ Tako u odsustvu gravitacije ili kada se kapljica suspendira u tekućini u kojoj se ne miješa (pri čemu obje tekućine moraju imati sličnu gustoću) ona spontano zauzima oblik kugle.

2.1.2. Definicija površinske napetosti

Osnovna karakteristika tekućina je da se teže smanjiti na najmanji mogući volumen kako bi postigle najmanju slobodnu energiju. Međumolekulske sile koje su zaslužne za to svojstvo povezane su s površinskom napetošću, a među njih ubrajamo van der Waalsove sile, vodikove veze i metalne veze.¹ Za molekule energetski je povoljnije da budu potpuno okružene sa drugim molekulama jer je u tom slučaju zbroj svih sila koje na njih djeluju jednak nula. Molekule koje se nalaze na površini tekućine nisu potpuno okružene sa drugim molekulama kao one u unutrašnjosti tekućine, stoga zbroj sila na površinske molekule nije nula već je ukupna sila usmjerena prema unutrašnjosti kao što je prikazano na slici 3.^{4,5}



Slika 3: Shematski prikaz sila koje djeluju na molekule na površini i unutrašnjosti, gdje sfere prikazuju molekule vode, strelice vektore sila, a crvena strelica je ukupna ili rezultantna sila ⁶

Zamislimo okvir ispunjen slojem tekućine kao na slici 4 sa pomičnim klipom, pri čemu je udaljenost između prednje i stražnje površine tekućine dovoljno velika da ne dolazi do preklapanja tih dviju međufaznih regija.⁴ Ako želimo pomični klip pomaknuti u desno za Δx i na taj način prevesti molekule iz unutrašnjosti i povećati površinu tekućine unutar okvira za ΔA to je energetski nepovoljan proces i stoga moramo izvršiti rad W :

$$W = \sigma \Delta A \quad (1.1)$$

pri čemu je ΔA promjena površine i iznosi $\Delta A = 2L \cdot \Delta x$ jer pomicanjem klipa mijenjamo i prednju i stražnju površinu, a σ je konstanta proporcionalnosti odnosno površinska napetost. Stoga površinsku napetost možemo definirati kao rad po jedinici površine koji je potreban za izotermno i reverzibilno povećanje površine, a mjerna jedinica je J m^{-2} .¹ Iz termodinamike je poznato da rad nije funkcija stanja stoga je bitno kojim putem je postignuto konačno stanje, dogovorno ako sustav vrši rad (povećanje površine) onda je rad negativan, a ako okolina vrši rad nad sustavom (smanjenje površine) rad je pozitivan.^{4,5}

Slika 4: Shematski prikaz okvira ispunjenog sa tekućinom ⁷

Površinsku napetost također možemo povezati s površinskim radom, odnosno promjenom Gibbsove energije koja određuje smjer spontanosti nekog procesa.⁴ Za dvofazni sustav promjena Gibbsove energije iznosi:

$$dG = -SdT + V^{\alpha}dp^{\alpha} + V^{\beta}dp^{\beta} + \sum \mu_i dN_i + \sigma dA \quad (1.2)$$

gdje je G Gibbsova energija, S entropija sustava, T temperatura sustava, V^{α} i V^{β} su volumeni α i β faza, a p^{α} i p^{β} su tlakovi u α i β fazi, μ_i je kemijski potencijal i -te komponente, a N_i broj molekula i -te komponente, σ je površinska napetost, a A površina sustava.

Uz pretpostavku da je međupovršina između faze α i faze β ravna tlakovi p^{α} i p^{β} su jednaki stoga gornju jednadžbu svodimo na:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dN_i + \sigma dA \quad (1.3)$$

Iz te jednadžbe površinsku napetost definiramo kao promjenu Gibbsove energije po promjeni međufazne površine pri konstantnom p , T i N_i :

$$\left[\frac{dG}{dA} \right]_{p,T,N_i} = \sigma \quad (1.4)$$

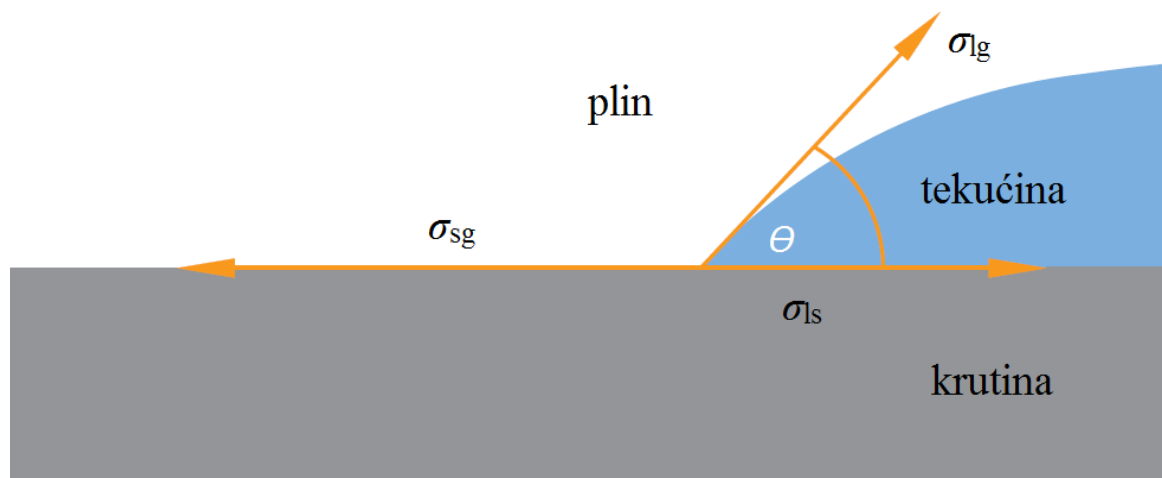
Iz jednadžbe (1.4) također je vidljivo da je površinska napetost pozitivna veličina. Promjena Gibbsove energije ($dG > 0$) biti će pozitivna u slučaju povećanja površine ($dA > 0$), a negativna ($dG < 0$) u slučaju smanjenja površine ($dA < 0$).^{1,4}

Površinska napetost jako ovisi o temperaturi, točnije smanjuje se s njenim porastom, a osim o temperaturi ovisi i o vrsti tekuće faze kako je prikazano u tablici 1. Otopljeni ioni ili molekule mijenjaju (najčešće smanjuju) površinsku napetost, a to su većinom površinski aktivne tvari kao na primjer deterdženti i sapuni.

Tablica 1. Površinske napetosti različitih tekućina pri sobnoj temperaturi ⁸

	$\sigma/\text{mN m}^{-1}$
Aceton	23
Benzen	28,2
Cikloheksan	24,7
Etanol	22
Glicerol	76,2
Vodikov peroksid	74
Živa	474,4
Metanol	22,1
Toulen	27,9
Voda	72,2

Površinska napetost utječe i na dodirni kut θ između krute i tekuće faze na dodirnoj površini tri faze kako je prikazano na slici 5.⁵ Na kapljicu koja se nalazi na nekoj površini djeluju dvije sile, površinska napetost same tekućine koja ju nastoji održati u obliku sfere i međupovršinska napetost koju definiramo kao mjeru adhezivne sile između kapljive određene tekućine i druge faze u ovom slučaju čvrste površine. Kod tekućina koje dobro moče određenu površinu dodirni kut je mali (manji od 90°), površinska napetost tekućine manja je od međupovršinske napetosti, kapljica ne zadržava oblik sfere. Kod tekućina koje slabo moče određenu površinu dodirni kut je velik (veći od 90°), površinska napetost tekućine veća je od adhezivnih sila između tekućine i čvrste faze te ona uspješno zadržava oblik sfere.

Slika 5: Shematski prikaz doditnog kuta ⁹

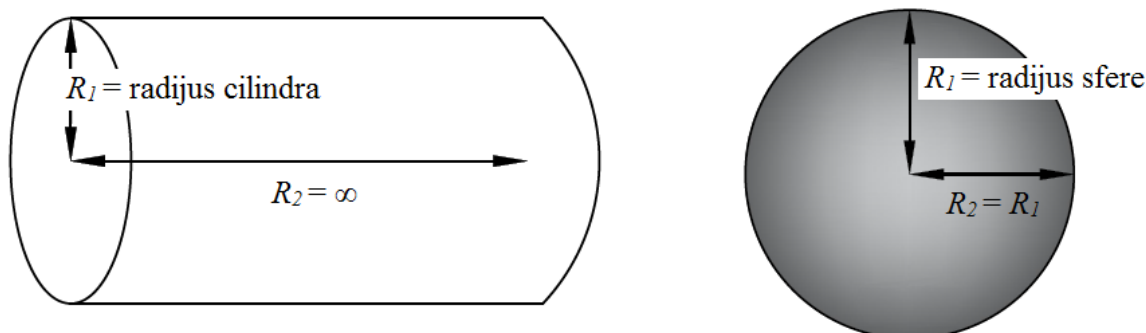
2.1.3. Mjerenje površinske napetosti

Metode za mjerenje površinske napetosti tekućina dijele se u dvije skupine: statičke i dinamičke. Statičke metode za mjerenje površinske napetosti temelje se na mjerenju sile koja je istog iznosa, ali suprotnog predznaka onoj koja odgovara napetosti površine. Neke od statičkih metoda za mjerenje površinske napetosti su Du-Noüyeva metoda i Wihelmyjeva metoda. U tom slučaju površinsku napetost definiramo kao silu koja djeluje okomito na površinu između dvije faze. Dinamičke metode za mjerenje površinske napetosti temelje se na mjerenju površinske napetosti kao funkcije vremena. U dinamičke metode ubrajamo metode kao što je metoda za određivanje površinske napetosti metodom maksimalnog tlaka mjehurića.

Ako je dodirna površina zakrivljena mora postojati razlika u hidrostatskim tlakovima s jedne i druge strane granice faze. Tu ovisnost u razlici tlakova i zakrivljenosti dodirne površine dviju faza opisuje Young-Laplacova jednačba ⁵

$$P_1 - P_2 = \Delta P = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.5)$$

pri čemu su P_1 i P_2 tlakovi u fazama koje formiraju granicu, σ površinska napetost, r_1 predstavlja radijus cilindra ili sfere, r_2 radijus zakrivljenosti, a nalazi se na ravnini koja je okomita na prvi radijus i prolazi kroz dodirnu površinu dviju faza. Ako se radi o sferi onda su oba radijusa jednaka kako je prikazano na slici 6. Do razlike u tlakovima dolazi zbog površinske napetosti na granici dviju faza.

Slika 6: Prikaz zakrivljenosti cilindra i sfere ⁴

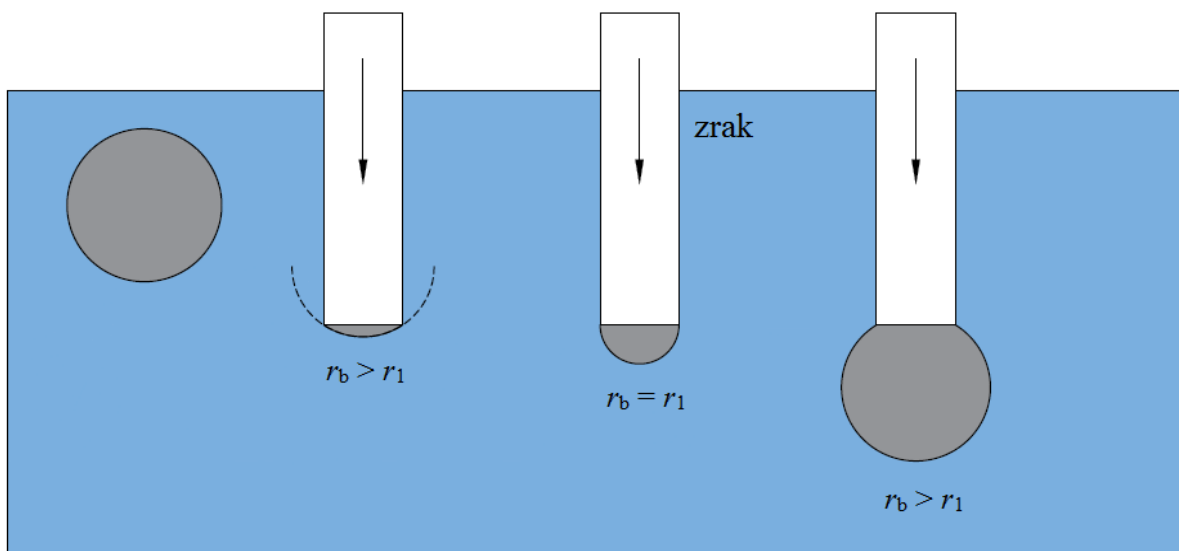
Za sve metode mjerenja površinske napetosti mjerni instrument se baždari s tekućinom poznate površinske napetosti što je najčešće jako čista voda, a dobivene površinske napetosti za mjerenje tekućine se računaju kao relativne površinske napetosti u odnosu na vodu.

Određivanje površinske napetosti metodom maksimalnog tlaka mjehurića

Metodom maksimalnog tlaka mjehurića kao varijablu mjerimo tlak, a površinska napetost određuje se mjerenjem maksimalnog tlaka, odnosno tlaka koji je potreban da bi se mjehurić zraka istisnuo iz kapilare. To se provodi tako da se kroz cijev uronjenu u tekućinu čija se površinska napetost želi odrediti propušta plin zbog čega se na kraju cijevi formira mjehurić kao što je prikazano na slici 7. Porastom tlaka u cijevi raste zakrivljenost površine koja definira granicu između tekuće i plinovite faze prema Young-Laplacovoj jednadžbi (1.5). Maksimalan tlak postiže se kada su radijus mjehurića r_b i radijus cijevi r_1 jednaki i pomoću tog tlaka se izračuna površinska napetost prema jednadžbi:

$$\sigma = \frac{r \cdot \Delta P}{2} \quad (1.6)$$

pri čemu je r radijus cijevi, ΔP razlika u tlakovima unutar cijevi prije i nakon propuštanja plina i σ je površinska napetost.⁴

Slika 7: Shematski prikaz metode maksimalnog tlaka mjehurića ¹⁰

Određivanje površinske napetosti metodom kapanja

Određivanje površinske napetosti metodom kapanja temelji se na mjerenju mase kapljica koja padne kada tekuća faza ima slobodan protok kroz cijev. Pomoću te izmjerene mase kapljica određuje se gravitacijska sila, a kapljica se odvoji od cijevi kada postigne dovoljno veliku masu te zbog toga gravitacijska sila koja djeluje na samu kapljicu postane veća od napetosti površine. Zbog preciznijih rezultata ne mjeri se masa samo jedne kapljice već prosječna masa nekog određenog broja kapljica. Površinska napetost se računa pomoću izraza:

$$m \cdot g = 2\pi \cdot r \cdot \sigma \quad (1.7)$$

pri čemu je m masa kapljice, g je gravitacijska konstanta, r predstavlja radijus cijevi, a σ površinsku napetost. Važan uvjet kod ove metode je da je materijal od kojega je načinjena cijev močiv u navedenoj tekućini.⁴

Određivanje površinske napetosti Du-Noüyevom metodom

Određivanje površinske napetosti Du-Noüyevom metodom koristi tensiometar na koji je pomoću žice obješen prsten uronjen u tekućinu čija se površinska napetost želi odrediti, a mjeri

se maksimalna sila kojom se prsten povlači s površine tekućine. Sila potrebna da se prsten prilikom izvlačenja iz tekućine odvoji od površine tekućine iznosi:

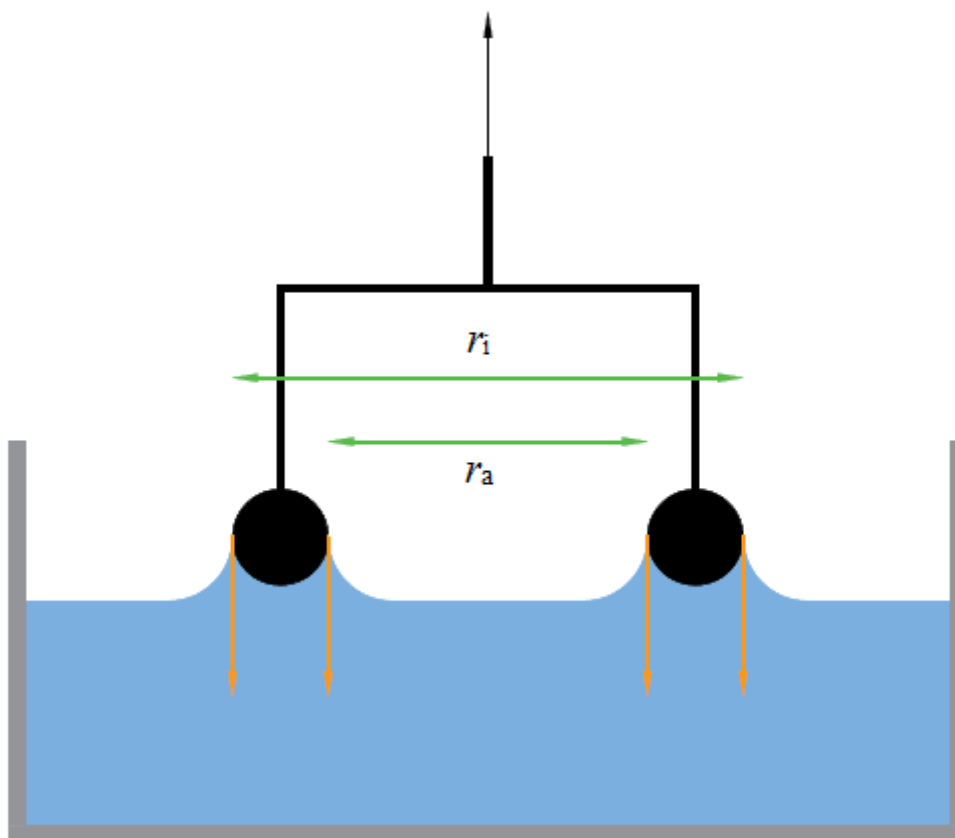
$$F = 2\pi \cdot (r_i + r_a) \cdot \sigma \quad (1.8)$$

pri čemu je r_i vanjsku radijus prstena, r_a unutarnji radijus prstena, a σ površinska napetost. Ako je pak debljina prstena puno manja od njegovog promjera jednadžba (1.8) može se pojednostaviti na sljedeći način:

$$F = 2\pi \cdot r \cdot \sigma \quad (1.9)$$

gdje je r prosjek unutarnjeg i vanjskog radijusa prstena.

Kao i kod prethodne metode ključno je da je prsten načinjen od materijala koji je močiv u danoj tekućini kojoj se mjeri površinska napetost.^{4,5}



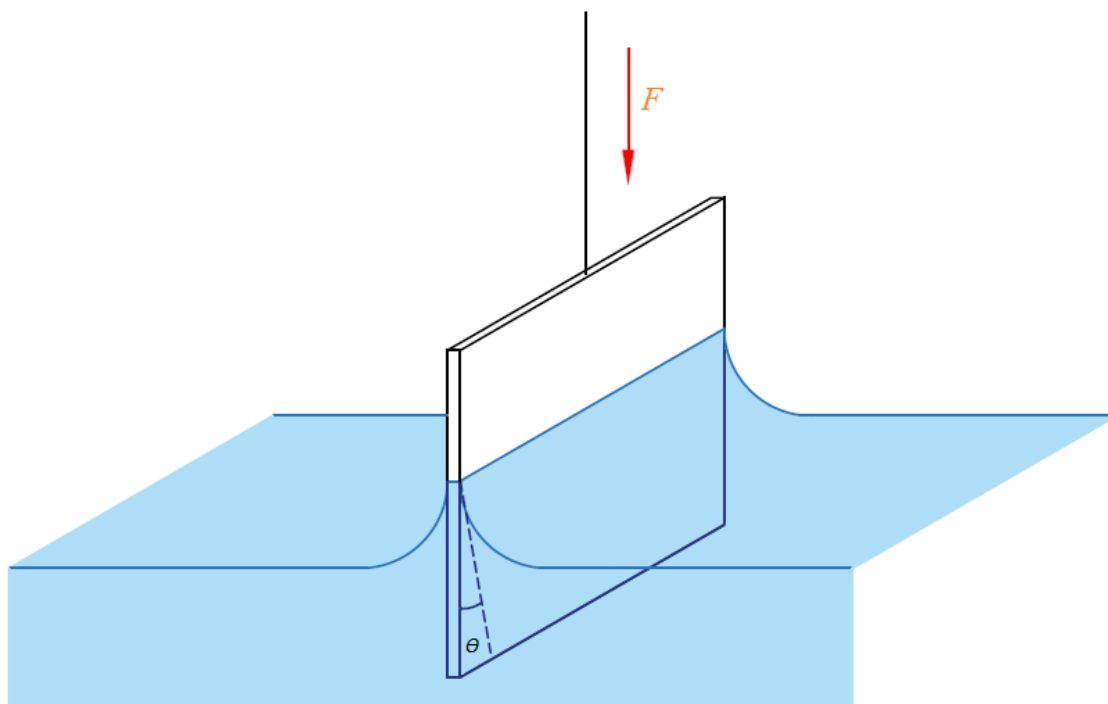
Slika 8: Shematski prikaz Du-Noüyevе metode ¹¹

Određivanje površinske napetosti Wilhelmyjevom metodom

U ovoj metodi površinska napetost mjeri se pomoću dodirnog kuta. Tanka ploča se okomito uranja u tekućinu tako da je samo pola ploče uronjeno. Mjeri se sila koja je potrebna da ploča ne tone u tekućinu što znači da se moraju izjednačiti sila gravitacije i napetosti površine koja uzrokuje podizanje razine tekućine na granici sa pločom. Površinska napetost računa se pomoću sljedećeg izraza:

$$\sigma = \frac{F}{l \cdot \cos \theta} \quad (1.10)$$

pri čemu je l duljina ploče, θ dodirni kut na granici tri faze, F izmjerena sila, a σ površinska napetost.^{4,5}



Slika 9: Shematski prikaz Wihelmyjeve metode¹²

2.2. Kelvinova jednadžba

Kelvinova jednadžba prikazuje ovisnost tlaka pare o zakrivljenosti površine između granice faza, a za promjenu tlaka pare zaslužan je Laplacov tlak. Laplacov tlak predstavlja razliku tlakova između vanjske i unutarnje strane zakrivljene površine na granici dviju faza kako je prikazano jednadžbom (1.5) u prethodnom poglavlju. Za izvod Kelvinove jednadžbe promatrat će se ravnoteža isparavanja malenih okruglih kapljica vode koja je prikazana sljedećom jednadžbom¹³:



Standardna konstanta ravnoteže za reakciju isparavanja vode je

$$K^\circ = \frac{a(\text{H}_2\text{O},g)}{a(\text{H}_2\text{O},l)} = \frac{f_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\circ} \quad (2.2)$$

pri čemu su a aktiviteti vode u tekućem i plinovitom stanju, p° je standardni tlak i on iznosi 10^5 Pa, odnosno 1 bar, a $f_{\text{H}_2\text{O}}$ je fugacitet. Aktivitet vode u tekućem stanju iznosi 1 jer se radi o čistoj idealnoj tekućini, a aktivitet vode u plinovitom stanju jednak je omjeru fugaciteta i standardnog tlaka. Fugacitet vodene pare može se još napisati kao umnožak koeficijenta fugaciteta φ koji predstavlja mjeru odstupanja od idealnosti i parcijalnog tlaka plinovite vode p stoga jednadžba (2.2) poprima oblik

$$K^\circ = \frac{\varphi_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\circ} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\circ} \quad (2.3)$$

u slučaju da se plin nalazi pri uvjetima niskog tlaka on ne odstupa puno od idealnosti pa je koeficijent fugaciteta približno jednak jedan zbog čega aktivitet možemo zapisati kao omjer parcijalnog tlaka plina i standardnog tlaka.

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ \quad (2.4)$$

Jednadžba (2.4) je relacija koja povezuje standardnu konstantu ravnoteže i standardnu reakcijsku Gibbsovu energiju. Standardnu reakcijsku Gibbsovu energiju možemo rastaviti na dva člana: $\Delta_r G_\infty^\circ$ odnosno dio koji nije povezan sa promjenom međupovršine i $\Delta_r G_s$ koji se odnosi na rad povezan sa promjenom granice između dvije faze u ovom slučaju tekuće i plinovite. $\Delta_r G_s$ povezan je sa površinskom napetošću jer prilikom isparavanja vode dolazi do povećavanja kapljica zbog čega dolazi i do promjene površine granice dviju faza.¹³ Ovisnost površinskog rada i površinske napetosti prikazana je sljedećom relacijom:

$$\Delta_r G_s = \sigma \frac{dA_s}{d\xi} = -\sigma \frac{dA_s}{dn} \quad (2.5)$$

gdje je σ površinska napetost, ξ doseg reakcije isparavanja, A_s površina kapljice, odnosno mjehurića, a n množina $\text{H}_2\text{O}(l)$.

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r G_s + \Delta_r G_\infty^\circ \quad (2.6)$$

Uvrštavanjem jednadžbe (2.5) u jednadžbu (2.6) dobiva se

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r G_\infty^\circ + \sigma \frac{dA_s}{d\xi} = \Delta_r G_\infty^\circ - \sigma \frac{dA_s}{dn} \quad (2.7)$$

S obzirom da je proučavana ravnotežna reakcija isparavanja vode površinu A_s aproksimiramo površinom kugle te ona iznosi

$$A_s = 4r^2\pi \quad (2.8)$$

gdje je r radijus kugle. Volumen kugle pak možemo zapisati kao ovisnost o radijusu ili o množini tvari, a iz tog izraza dobiti izraz za radijus kugle

$$V = V_m n = \frac{4}{3} r^3 \pi \quad (2.9)$$

gdje je V_m molarni volumen, a n množina tvari.

$$r = \left(\frac{3}{4} \frac{V_m n}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.10)$$

Uvrštavanjem izraza za radijus (2.10) u jednadžbu (2.8) dobiva se

$$A_s = 4\pi \left(\frac{3}{4} \frac{V_m}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot n^{\frac{2}{3}} \quad (2.11)$$

deriviranjem jednadžbe (2.11) dobiva se izraz koji povezuje promjenu površine sa promjenom množine molekula vode u kapljici

$$\frac{dA_s}{dn} = 4\pi \left(\frac{3}{4} \frac{V_m}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{2}{3} n^{-\frac{1}{3}} \quad (2.12)$$

Iz jednadžbe (2.9) može se dobiti izraz za množinu koji glasi $n = \frac{4}{3} \frac{r^3 \pi}{V_m}$, a uvrštavanjem tog izraza u jednadžbu (2.12) dobivamo

$$\frac{dA_s}{dn} = \frac{2V_m}{r} \quad (2.13)$$

Povezivanjem jednadžbe (2.4) i (2.3) dobiva se:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\circ} \quad (2.14)$$

a uvrštavanjem jednadžbe (2.13) u jednadžbu (2.7) dobiva se sljedeći izraz:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r G_\infty^\circ - \sigma \frac{2V_m}{r} \quad (2.15)$$

Izjednačavanjem dobivenih izraza za standardnu reakcijsku Gibbsovu energiju dobiva se Kelvinova jednadžba za ravnotežni proces isparavanja vode.^{4,5,13}

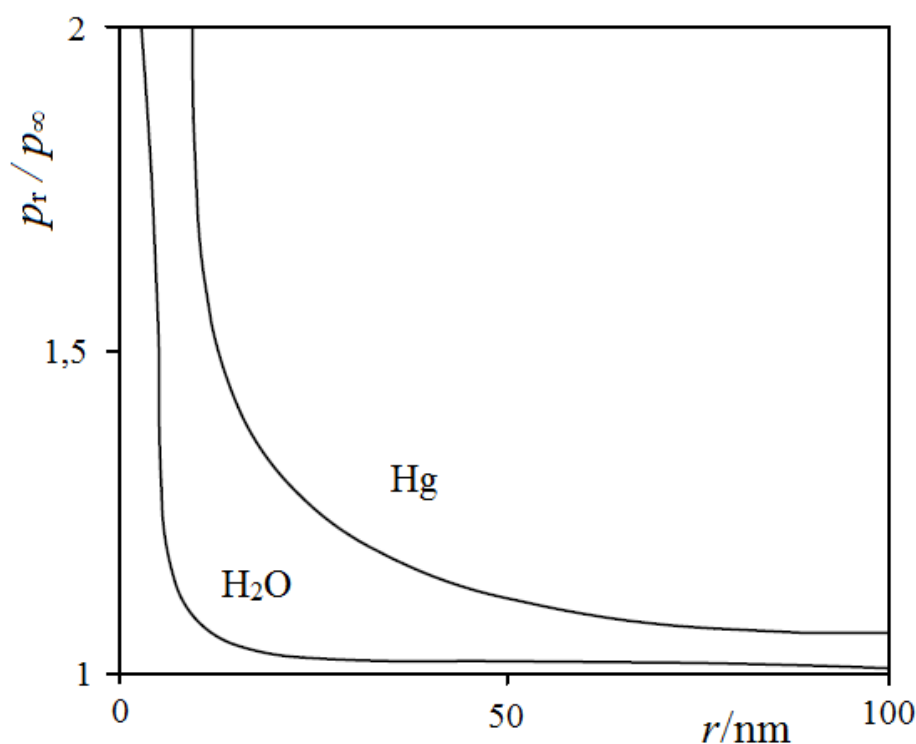
$$-RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\circ} = \Delta_r G_\infty^\circ - \sigma \frac{2V_m}{r} \quad (2.16)$$

Jednadžba (2.16) može se još napisati i u sljedećem obliku:

$$-RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\circ} = RT \ln \frac{p_\infty}{p^\circ} - \sigma \frac{2V_m}{r} \quad (2.17)$$

Iz jednadžbe (2.17) možemo dobiti izraz za omjer tlakova p_r/p_∞ , odnosno parcijalnog tlaka za mjehuriće radijusa r

$$\frac{p_r}{p_\infty} = \exp - \left(\frac{2\sigma V_m}{rRT} \right) \quad (2.18)$$



Slika 10: Ovisnost parcijalnog tlaka para za okrugle kapljice vode i žive o radijusu kapljica ¹³

Iz grafičkog prikaza na slici 10 vidljivo je kako se krivulja ovisnosti parcijalnog tlaka o radijusu kapljice za vodu i živu razlikuju, a do razlike dolazi jer voda i živa imaju drugačije površinske napetosti pri čemu je površinska napetost žive veća od vode. Površinska napetost žive veća je od površinske napetosti vode jer među molekulama žive djeluju međumolekulske sile metalnog karaktera, a među molekulama vode vodikove veze koje su slabije od onih metalnog karaktera. Osim površinske napetosti na oblik krivulje utječe i vrijednosti molarnog

volumena. Molarni volumen je definiran kao omjer volumena i mase dane tvari iz čega se jasno vidi da on recipročno ovisi o gustoći. Pošto je gustoća žive veća od gustoće vode, molarni volumen vode je veći od molarnog volumena žive. Što je molarni volumen veći to je parcijalni tlak veći. Iz jednadžbe (2.18) također je vidljivo da će parcijalni tlak biti to veći što je veći omjer površinske napetosti i molarnog volumena za danu tvar. Također prema Kelvinovoj jednadžbi (2.18) zaključuje se da će parcijalni tlak para biti veći ako su kapljice manje.

2.2.1. Otapanje i kristalizacija

Osim isparavanja/kondenzacije kapljica u okviru Kelvinove teorije može se promatrati i otapanje/kristalizacija čvrste tvari. Proces kristalizacije možemo podijeliti u tri dijela: proces nukleacije, rast kristala i sazrijevanje, a proces nukleacije možemo razmatrati kao homogenu i heterogenu nukleaciju. Kelvinova jednadžba za ravnotežnu reakciju otapanja neke soli glasi¹³:

$$\ln K_r^\circ = \frac{-\Delta_r G_\infty^\circ}{RT} + \frac{\sigma}{RT} \frac{dA_s}{dn} \quad (2.19.)$$

a pomoću nje možemo izračunati topljivost kristala, pri čemu je K_r° standardna konstanta ravnoteže otapanja čestice polumjera r , a omjer dA_s/dn se mijenja ovisno o obliku čestice prema tablici 2, gdje je r radijus kugle, a duljina brida kvadrata, O opseg štapića i S površina presjeka štapića.

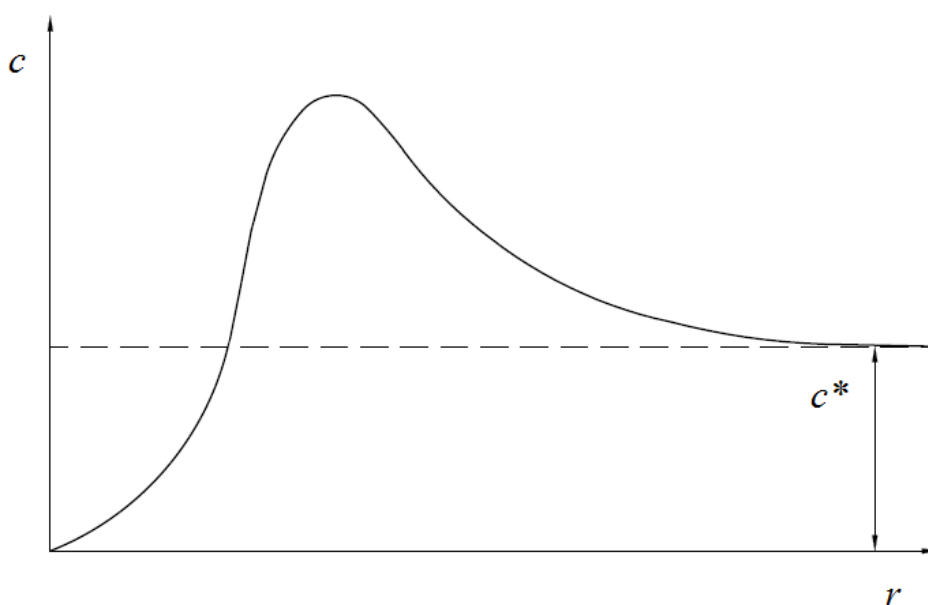
Tablica 2: omjeri dA_s/dn za različite oblike čestica¹³

Kugla	$\frac{dA_s}{dn} = \frac{2V_m}{r}$
Kvadrat	$\frac{dA_s}{dn} = \frac{4V_m}{a}$
Štapić (nit)	$\frac{dA_s}{dn} = \frac{OV_m}{S}$

Kelvinovu jednadžbu na ravnotežu između tekuće i krute faze primijenili su Ostwald i Freundlich i došli do sljedećeg izraza¹⁴

$$\ln \frac{c}{c^*} = \frac{2M\sigma}{vRT\rho r} \quad (2.20)$$

gdje je c topljivost dane tvari, a c^* topljivost mikroskopskog kristala dane tvari, M molarna masa tvari koja se otapa, σ površinska napetost na granici čvrste i tekuće faze, ν broj iona na koje disocira promatrana sol u otapalu prilikom otapanja, R plinska konstanta i iznosi $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, ρ je gustoća krute tvari i r je radijus krute tvari. Jednadžba (2.20) naziva se još i Ostwald-Freundlichova jednadžba i pokazuje kako koncentracija otopljene tvari može prelaziti ravnotežnu vrijednost zasićenja otopine ako je radijus kristalića odnosno veličina neotopljenih kristalića u otopini mala. Topljivost tvari u otopini znatno se povećava za čestice manje od $1 \mu\text{m}$. Jednadžba također nalaže i da manje čestice imaju veću topljivost od većih čestica. Ovisnost topljivosti o veličini čestica prikazana je na slici 11.¹⁵ Jednadžba (2.20) također može biti korisna kod proučavanja procesa kristalizacije i nalaže da otopina mora biti prezasićena u odnosu na otopljenu tvar kako bi došlo do kristalizacije. To prezasićenje može se postići hlađenjem otopine u slučaju da topljivost dane tvari raste s porastom temperature ili zagrijavanjem otopine u slučaju da topljivost pada porastom temperature. Osim zagrijavanja i hlađenja otopine prezasićenje se može postići isparavanjem otapala uslijed zagrijavanja, adijabatskim isparavanjem otapala, dodavanjem otapala koje se miješa s primarnim otapalom, a topljivost željene tvari je manja u sekundarnom otapalu, metodom isoljavanja ili pak dodavanjem čestice koja će predstavljati centar nukleacije.^{14,15}



Slika 11: Grafički prikaz ovisnosti topljivosti o veličini čestica¹⁵

2.2.2. Vrenje

Za razliku od kondenzacije kod vrenja i nastajanja mjehurića unutar tekuće faze dolazi do povećanja radijusa mjehurića zbog čega kod jednadžbe (2.16.) dolazi do promjene predznaka drugog člana i ona poprima slijedeći oblik¹³:

$$-RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\circ} = RT \ln \frac{p}{p_\infty} + \sigma \frac{2V_m}{r} \quad (2.21)$$

Kao i kod nastajanja kapljica, mjehurići manjeg radijusa od kritičnog su nestabilni te dolazi do njihovog kondenziranja.¹⁷ Nastajanjem mjehurića radijusa većeg od kritičnog ne dolazi do njihovog raspada. Da bi do vrenja došlo tlak unutar nastalog mjehurića mora se izjednačiti sa tlakom okoline, a prema jednadžbi (2.21) taj tlak unutar mjehurića manji je od tlaka okoline. Kako bi se ta dva tlaka izjednačila tekućinu je potrebno zagrijavati, a budući da nemamo prethodni centar nukleacije mjehurić mora rasti od radijusa koji je jednak nuli, stoga često dolazi do pregrijavanja tekućine. Pregrijavanje tekućine odnosno zakašnjelo vrenje uzrokuje brz rast mjehurića. Kako bi se burno vrenje spriječilo u tekućine se dodaju kamenčići za vrenje ili kapilarne cjevčice koje su zataljene na jednom kraju. Kamenčići za vrenje mogu biti od porculana, a djeluju po principu toga da u sebi sadrže šupljine koje omogućuju prostor za formiranje mjehurića.^{13,17}

2.3. Primjena Kelvinove jednadžbe

Kelvinova jednadžba osim u objašnjavanju procesa nukleacije nalazi svoju primjenu i u stabilnosti koloidnih sustava, meteorologiji, kapilarnoj kondenzaciji, procesu kristalizacije, vrenju i mnogim drugim procesima. Sama primjena Kelvinove jednadžbe temelji se na činjenici da je površinska napetost konstantna, a za makroskopske slučajeve se ona zaista i neće puno mijenjati promjenom veličine uzorka no za ekstremno male slučajeve zbog uvjeta konstante površinske napetosti nemoguće je primijeniti Kelvinovu jednadžbu.¹³ Iz jednadžbi (2.20) i (2.21) izvedenih u prethodnom poglavlju također se vidi da se smanjenjem radijusa kapljice ili kristala omjer tlakova odnosno topljivosti naglo povećava, a kada radijus dosegne vrijednost $r = 0$ postiže se beskonačna superzasićenost zbog čega se smatra da se prilikom nastajanja nove faze prvo moraju formirati klasteri molekula koji dalje predstavljaju centar nukleacije.¹⁷ Svaki takav klaster karakteriziran je sa svojim specifičnim radijusom, no postoji kritični radijus koji ti klasteri moraju imati kako bi prešli energijsku barijeru i nastavili dalje rasti. Svi klasteri manji od tog kritičnog radijusa će se raspasti.

2.3.1. Primjena Kelvinove jednadžbe u meteorologiji

Kelvinova jednadžba u meteorologiji primjenjuje se prilikom objašnjavanja procesa nukleacije u kojem se molekule vode u plinovitoj fazi akumuliraju kako bi nastala inicijalna kapljica ili kristalić. U slučaju čiste vode taj proces odvija se homogenom nukleacijom, a ako kao centar nukleacije imamo na primjer česticu prašine proces se odvija heterogenom nukleacijom. Da bi došlo do homogene nukleacije potrebno je zadovoljiti uvjet prezasićenja.¹⁸ Kako je ranije spomenuto sami taj uvjet nije zadovoljen u atmosferi stoga se nukleacija većinom odvija procesom heterogene nukleacije.

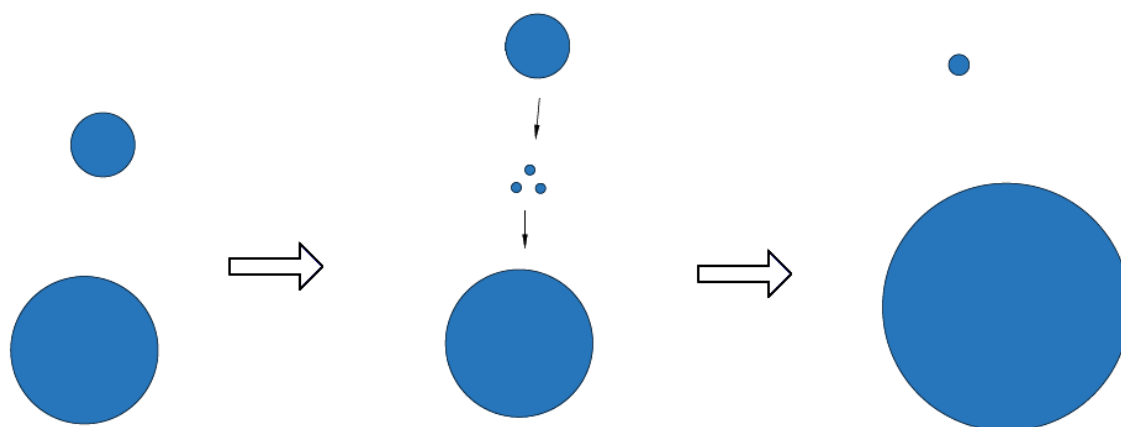
Kada je rad ili promjena reakcijske Gibbsove energije potrebna za nastajanje nove površine odnosno kapljice veća od nule kapljica ne nastaje i ispari, a kada je manja od nule ne raspada se i nastaje mikrokapljica.¹⁷ Površinska napetost vode ovisi o samoj veličini i radijusu kapljice, ali i o temperaturi. Manje kapljice imaju veću površinsku napetost. Osim površinske napetosti i kritični radijus koji kapljice moraju imati da ne bi došlo do njihove ponovne kondenzacije ovisi o temperaturi zbog toga što i tlak para ovisi o temperaturi. S termodinamičkog stajališta pri stalnoj temperaturi i tlaku kada je promjena Gibbsove energije jednaka nuli sustav je u ravnoteži, a u spontanim procesima Gibbsova energija se smanjuje. Kada je kapljica vode u

ravnoteži sa svojom okolinom istovremeno dolazi do kondenzacije i isparavanja (ona se niti ne povećava niti smanjuje). Kritični radijus ovisi o relativnoj vlažnosti u zraku stoga zrak mora biti prezasićen parama kako bi kritični radijus postao konačna veličina. Iz Kelvinove jednadžbe vidljivo je da ako ne postoji centar nukleacije do nastanka kapljice neće doći ni ako je atmosfera prezasićena vodenom parom.¹⁸ Kelvinova jednadžba (2.16) također pokazuje kako rad potreban da se dvije molekule vode spoje i stvore centar nukleacije toliko velik da je u atmosferskim uvjetima nemoguće da dođe do kondenzacije kapljice čiste vode, no u atmosferi postoje klasteri vode koji su centri nukleacije za daljnji rast kapljice.¹⁸ Kao centar nukleacije molekule vode u atmosferi također mogu koristiti male čestice prašine i za kapljice nastale na taj način kažemo da su nastale procesom heterogene nukleacije.

2.3.2. Ostwaldovo zrenje

Ostwaldovo zrenje je fenomen koji opisuje mehanizam rasta kristala. S vremenom male čestice ili kristali se otapaju, a kako bi ravnotežna koncentracije otopine ostala stalna dolazi do rekristalizacije na velikim česticama ili kristalima. Ostwaldovo zrenje bitan je mehanizam destabilizacije kod koloidnih sustava te je korisno za razumijevanje stabilnosti emulzija i koloidnih disperzija. Primjer Ostwaldovog zrenja je rekristalizacija vode u sladoledu.

Mali mjehurići, kapljice ili čestice imaju veću tendenciju isparavanja, kondenzacije ili otapanja od većih, a velike čestice, kapljice i mjehurići dodatno se povećavaju.¹¹ Prema Laplacovoj jednadžbi smanjenjem radijusa raste razlika tlaka unutar mjehurića ili kapljice i okoline zbog čega manje kapljice i mjehurići lakše isparavaju odnosno kondenziraju se. Pomoću Kelvinove jednadžbe moguće je odrediti topljivost dispergirane faze i prema njoj topljivost raste smanjenjem radijusa. Otapanjem manjih čestica u kontinuiranoj fazi stvara se koncentracijski gradijent koji potiče difuziju mase sa manjih na veće čestice stoga otopljene, kondenzirane ili isparene manje čestice kao centar nukleacije potom koriste velike čestice zbog čega velike čestice rastu na račun malih što je i prikazano na slici 12.¹⁹



Slika 12: Shematski prikaz Ostwaldovog zrenja ²⁰

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. D. J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth Heinemann, Burlington, 1992, str. 1-70
2. Sir William Thomson, *On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid*, *Philosophical Magazine*, 42 (1871) 448–452
3. https://www2.physics.ox.ac.uk/sites/default/files/C5_PhysicsOfAtmospheresAndOceans_SectionA_Lecture3_WarmCloudMicrophysics.pdf (2. kolovoza 2019.)
4. H. J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, str. 4-25
5. P. C. Hiemenz, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Second edition, Marcel Dekker, New York, 1986, str. 287-307
6. <https://www.sita-process.com/information-service/process-parameter-surface-tension/overview/> (1. lipnja 2019.)
7. <https://www.futurelearn.com/courses/thermodynamics/0/steps/25302> (2. travnja 2020.)
8. <https://techblog.ctgclean.com/2015/02/viscosity/> (14. kolovoza 2019.)
9. <https://www.kruss-scientific.com/services/education-theory/glossary/contact-angle/> (8. kolovoza 2019.)
10. <https://www.sita-process.com/information-service/process-parameter-surface-tension/bubble-pressure-method-for-measuring-the-surface-tension/> (7. lipnja 2019.)
11. https://www.researchgate.net/figure/The-du-Nouey-ring-method_fig4_304990380 (7. lipnja 2019.)
12. <https://www.remet.com/en/insights/an-analysis-into-surface-tension/> (7. lipnja 2019.)
13. N. Kallay, *Koloidna i međupovršinska kemija (skripta za internu upotrebu)*, Fizičko-kemijaki zavod, Kemijski odsjek, PMF, Zagreb 2007, str. 5-14
14. D. Mayers, *Surfaces, Interfaces and Colloids*, Second edition, John Wiley & Sons, New York, 1999, str. 132-134
15. J. W. Mullin, *Crystallization*, Fourth edition, Butterworth Heinemann, London, 2001, str. 108-110
16. G. M. Kontogeorgis, S. Kil, *Introduction to Applied Colloid and Surface Chemistry*, Wiley, Denmark, 2016, str. 81-82

17. N. Molders, G. Kramm, *Lectures in Meteorology*, Springer, Switzerland, 2014, str. 110-111
18. A. E. Oprea, A. M. Grumezescu, *Nanotechnology Applications in Food*, Elsevier, London, 2017, str. 99-100
19. <http://pssnicomp.com/definitions/ostwald-ripening/> (12. srpnja 2019.)