

# Laju penguapan melalui film monomolekuler

- ★ Adanya film monomolekuler menyebabkan laju penguapan substrat berkurang, sedangkan kesetimbangan tekanan uap tidak dipengaruhi
- ★ Laju penguapan dinyatakan sebagai
$$v = m/t \mathcal{A} \text{ (g.det}^{-1}\text{.cm}^{-2}\text{)}$$
- ★ Tahanan jenis penguapan dirumuskan sebagai berikut:

$$r = C_w \left( \frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_w} \right)$$

- ★  $C_w$ : konsentrasi uap air dalam kesetimbangan,  $v_f$  dan  $v_w$  menyatakan laju penguapan dengan dan tanpa film di permukaan

# Laju pelarutan monolayer

- Film yang tidak larut dapat berada dalam keadaan kesetimbangan dengan larutan ruah yang ada di bawahnya.
- Pada kurun waktu tertentu sistem memiliki persamaan:

$$\mathcal{A} = \mathcal{A} e^{-kt}$$

- Jika film dipertahankan pada tekanan tetap, bentuk diferensialnya:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_\pi = -kn$$

dengan  $n$  menyatakan jumlah mol film.

- Laju penguapan yang melalui film dengan ketebalan  $\delta$ , menurut hukum Fick:

$$\frac{dn}{dt} = -AD \frac{dC}{dx} = -\left(\frac{n}{\Gamma}\right)\left(\frac{D}{\delta}\right)(C_f - C)$$

- dengan  $D$  = koefisien difusi,  $C$  dan  $C_f$  = konsentrasi larutan ruah dan dalam kesetimbangan,  $n = \mathcal{A}\Gamma$ .
- Untuk laju awal,  $C$  dapat diabaikan thd  $C_f$ , sehingga:

$$k = \frac{DC_f}{\delta\Gamma} = \frac{D}{\delta\kappa}$$

- dengan  $\kappa = \Gamma/C_f$ .

# Reaksi dalam film monomolekuler

## Kinetika reaksi dalam film

- Film pada permukaan dapat bereaksi dengan spesi dalam media, seperti hidrolisis ester dari monolayer atau oksidasi ikatan rangkap pada rantai karbon tidak jenuh.
- Adanya reaksi dapat mengubah luas permukaan film atau produk reaksi larut dalam media dan film menjadi larut.
- Perubahan dapat diamati dari perubahan luas pada tekanan film permukaan tetap atau perubahan tekanan film pada luas tetap.

- Reaksi terjadi pada tekanan film tetap dan produk reaksi larut ( $\mathcal{A} = 0$ )

$$\frac{n_A}{n_A^0} = \frac{\mathcal{A}}{\mathcal{A}^0}$$

- Pada kasus ini, reaksi dengan spesi yang terdapat dalam substrat, konsentrasi sisa secara esensi tetap. Hukum orde pertama dapat diterapkan:

$$n_A = n_A^0 e^{-kT}$$

- Oleh karena itu,

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_0 e^{-kt}$$

## Reaksi terjadi pada tekanan film tetap dan produk tidak larut serta tetap sebagai film monolayer

- Dalam hal ini diasumsikan, luas bersifat aditif yakni luas total merupakan jumlah dari luas yang dihuni oleh pereaksi dan produk secara terpisah
- Berdasarkan asumsi,

$$\frac{nA}{n_0^A} = \frac{A - A^\infty}{A^0 - A^\infty}$$

- Jika tahap pertama penentu laju dan konsentrasi pereaksi tetap, hukum orde pertama berlaku:

$$\frac{A - A^\infty}{A^0 - A^\infty} = e^{-kt}$$

## Reaksi terjadi pada luas total tetap dengan tekanan bervariasi

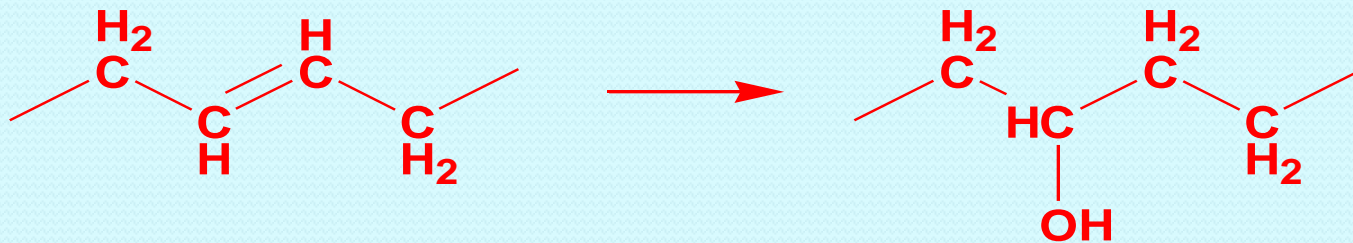
- Persamaan serupa dengan sebelumnya:

$$\frac{\pi - \pi^{\infty}}{\pi^0 - \pi^{\infty}} = e^{-kt}$$

- Tekanan film merupakan fungsi aditif dari komposisi apada luas tetap.
- Persamaan di atas sah untuk campuran gas ideal dua dimensi

## Reaksi kimia lain (oksidasi ikatan rangkap)

- Pada kasus triolein dalam larutan permanganat encer, pada tekanan film tetap, tahap pertama luas permukaan meningkat kemudian berkurang.
- Peningkatan disebabkan terjadi reaksi:



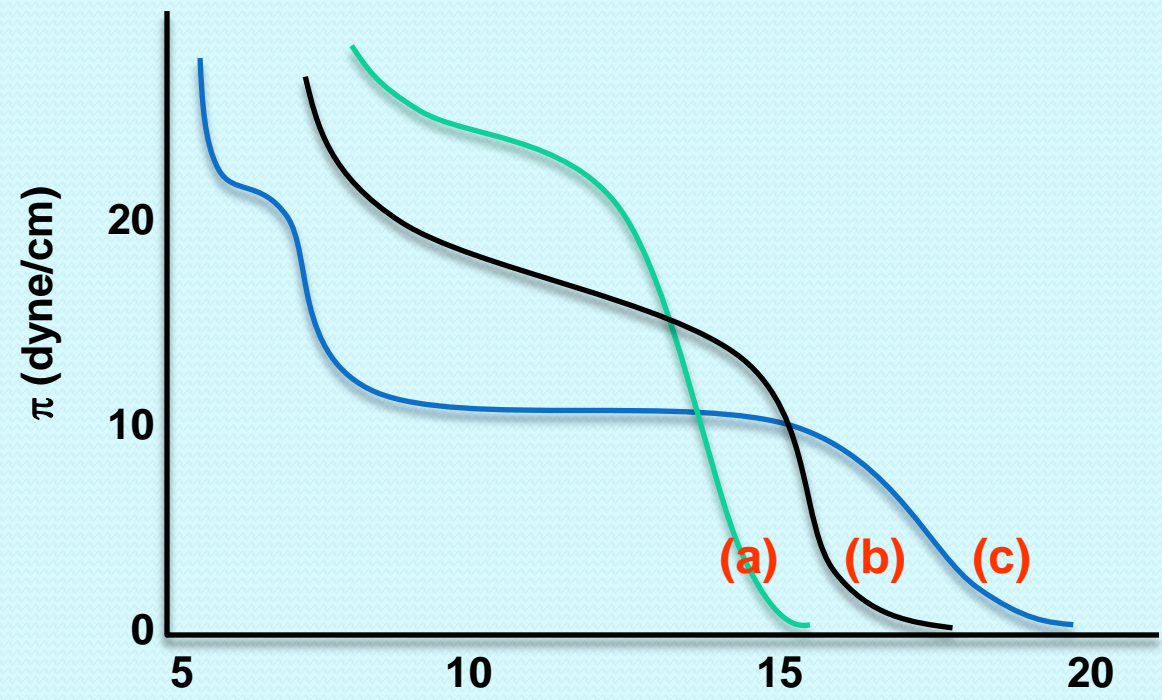
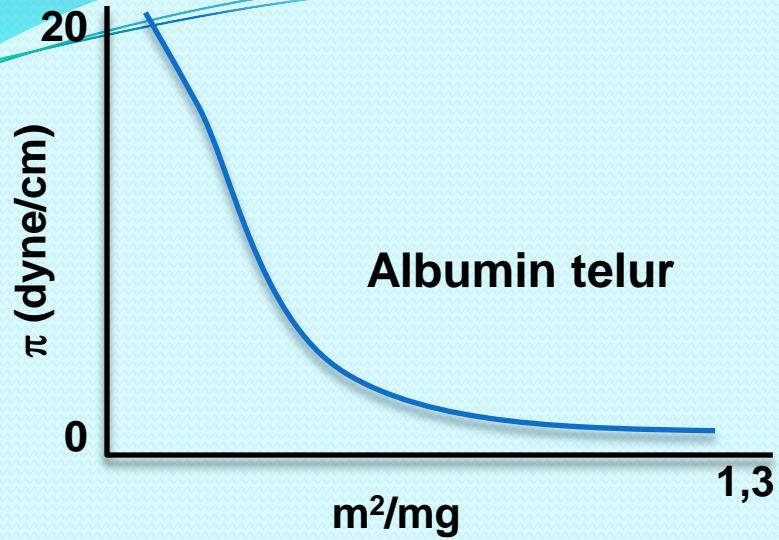
- Sedangkan penurunan luas bolehjadi disebabkan terjadi fragmentasi ke dalam dua spesi yang relatif larut dalam media



# Film dari material biologi dan polimer

- Film dari protein dan polimer sangat rumit baik secara eksperimen maupun secara teoretik.
- Kerumitan eksperimen, polipeptida sintetik dan alam umumnya dapat larut dalam media dan pembentukan kesetimbangan film permukaan sangat lambat.
- Untuk albumin telur dan polimer asam amino sintetik lain, tekanan film yang terjadi sangat rendah, tetapi dapat didekati dari perilaku gas ideal. Berat molekul protein dapat diestimasi dari persamaan:

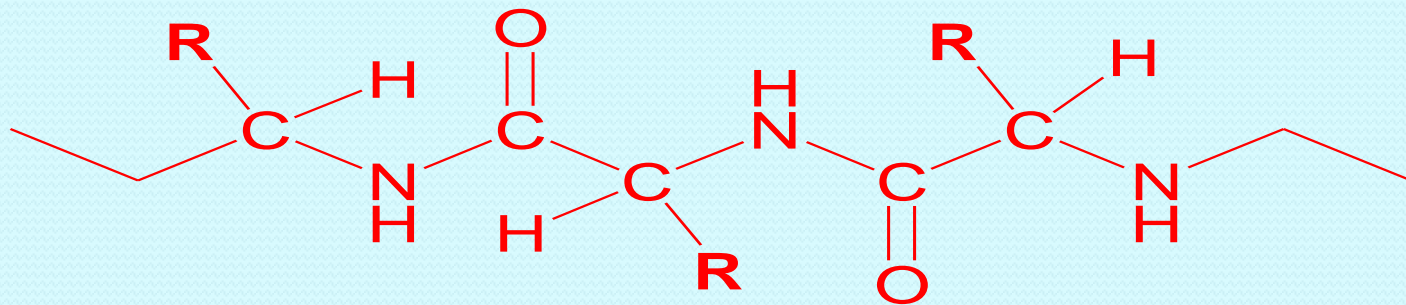
$$M = \frac{wRT}{\pi A}$$



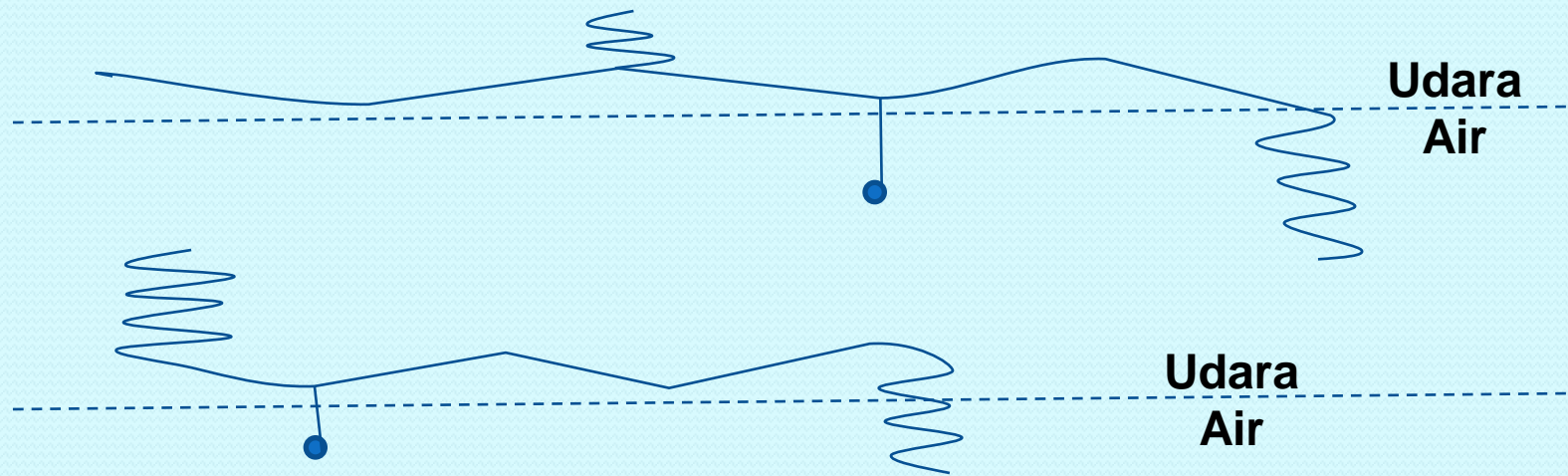
Tekanan permukaan vs luas dalam air destilat untuk:

- (a) polileusin,
- (b) polimetionin,
- (c) polilisin

- Kerumitan teoretik akibat adanya ketidakpastian dalam struktur film yang bergantung pada kondisi sebaran.
- Sebaran film protein dapat membesar dan meluas membentuk polimer yang linier atau konfigurasi- $\beta$ , gugus polar berikatan hidrogen dengan substrat air dan rantai samping terarah ke atas atau ke bawah, bergantung jenis strukturnya.



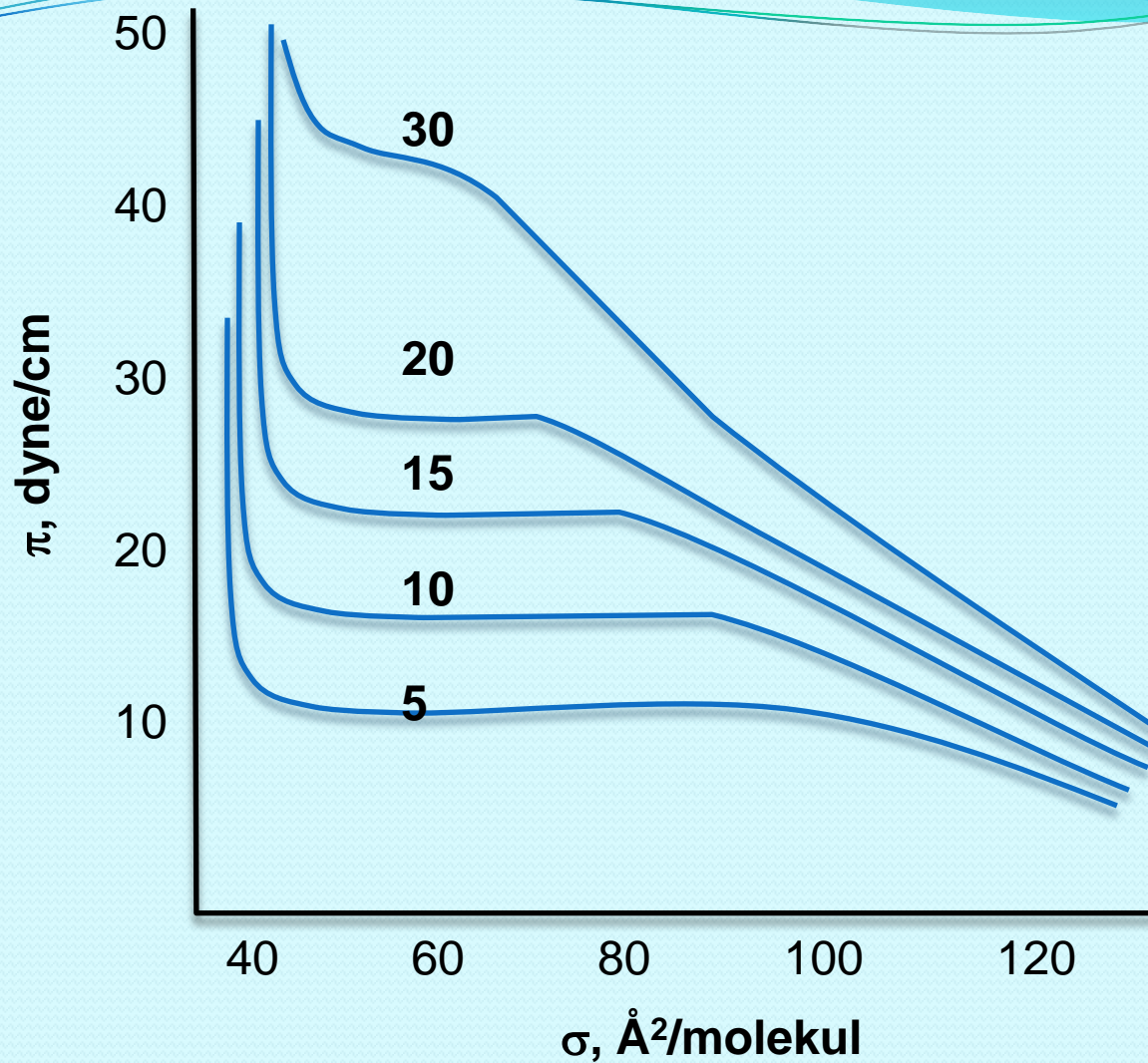
- Bergantung pada kondisi sebaran, beberapa struktur  $\alpha$ -heliks dapat juga eksis dalam film.



- Ilustrasi molekul protein pada antarmuka. (a) taklipat sempurna, (b) lipat sebagian

## Film pada antarmuka minyak – air

- Monolayer protein cenderung berkembang pada antarmuka udara–air , sedangkan pada antarmuka petroleum–air protein seperti hemoglobin, albumin, dan polimer sintetik polipeptida cenderung masuk ke dalam fasa minyak ketika dikompresi.
- Berdasarkan data  $\pi - \sigma$ , untuk nilai  $z$  (jumlah tetangga terdekat) lebih besar, rantai lebih fleksibel, sebab adanya fasa minyak mengurangi kohesi antar rantai hidrofob dari molekul protein.



**Isoterm  $\pi - \sigma$  untuk 1,2-steroidesitine pada anatrmuka n-heptana/larutan NaCl**

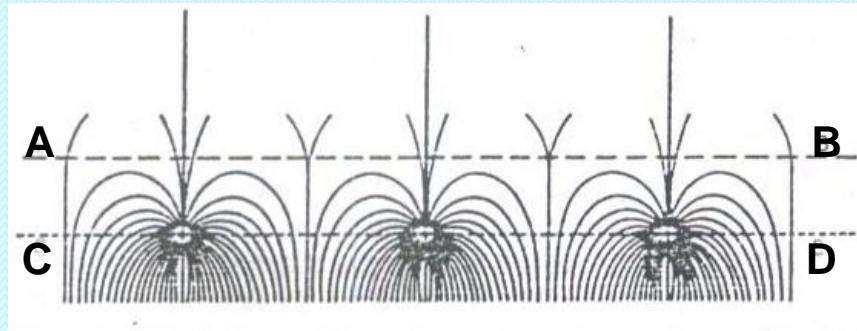
# Film polimer

- Film dari polimer dengan berat molekul tinggi serupa dengan protein dalam hal sifat-sifat fisiknya. Aluran  $\pi - \sigma$  juga mirip dengan protein
- Film-film dari polimer memiliki konfigurasi datar. Poliester dan poli(vinyl asetat) memberikan luas sekira  $2,5 \text{ m}^2/\text{mg}$  atau  $60 - 70 \text{ \AA}$  per segmen dengan tebal  $3 - 5 \text{ \AA}$ .
- Poli(vinyl benzoat) menghasilkan monolayer sangat kompak dengan luas per satuan monomer  $9 \text{ \AA}$  dan ketebalan  $20 \text{ \AA}$ .
- Dalam dimetilsiloksan mengandung kopolimer blok, jika kopolimer tidak menyebar, luas polimer blok setara dg siloksan, artinya blok tdk menghuni area permukaan. Jika tersebar sebagian, area permukaan mengandung kopolimer.

# Film bermuatan

## Persamaan keadaan film bermuatan

- Film-film bermuatan terjadi pada asam lemak dalam media basa atau garam amina kuaterner.
- Ilustrasi gaya-gaya listrik pada film permukaan dapat dilihat pada gambar berikut:



- Bidang CD dari gugus ionik menjadi medan berkala sementara pada bagian dalam larutan, muatan permukaan menjadi lebih homogen.



- Menurut Donnan, ion-ion dari larutan menembus ke dalam daerah CD, yang boleh jadi terletak di antara bidang CD dan AB.
- Efek Donnan berperan dalam mengeluarkan ion-ion substrat dari daerah permukaan yang bermuatan, dan konsentrasi ion-ion yang muatannya berlawanan dapat diungkapkan dalam bentuk potensial Donnan,  $\Psi_D$ . Jadi untuk film dari ion-ion surfaktan yang bermuatan positif,  $S^+$  dapat dinyatakan sebagai

$$\frac{C_s^+}{C^+} = e^{-e\Psi_D/kT} \quad \text{dan} \quad \frac{C_s^-}{C^-} = e^{e\Psi_D/kT}$$

- $C^+$  dan  $C^-$  adalah konsentrasi ion-ion nonsurfaktan,  $s$  adalah konsentrasi pada antarmuka dengan ketebalan  $\tau$ .

- Pengkalian kedua pers. dan koefisien aktivitas diabaikan diperoleh:  $(C^+) (C^-) = (C_s^+) (C_s^-)$
- Jika ion surfaktan tidak dapat larut, dimana  $C^+ = C^- = C$ , maka konsentrasi elektrolit larutan ruah menjadi:

$$C^2 = (C_s^+) (C_s^-)$$

- Pada daerah antarmuka, perlu kenetralan muatan, yakni  $C_s^- = (S^+) + C_s^+$ , sehingga:

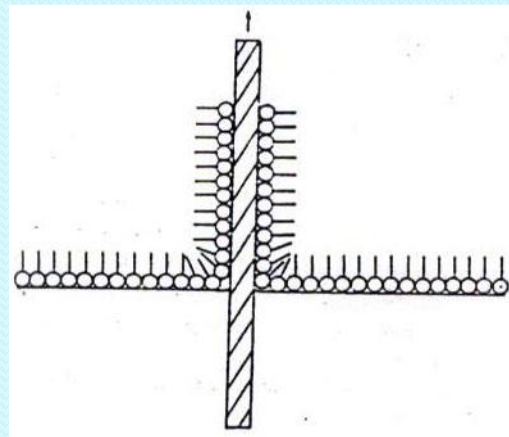
$$(S^+) = \frac{C^2}{C_s^+} - C_s^+$$

- atau

$$(S^+) = \left( e^{e\Psi_D/kT} - e^{-e\Psi_D/kT} \right) = 2C \sinh\left(\frac{e \Psi_0}{DkT}\right)$$

# Deposit film pada padatan

- Jika pelat logam atau kaca dikeluarkan dari dalam air yang di permukaannya terdapat film monolayer barium stearat, maka film akan menempel pada pelat dengan orientasi permukaan hidrokarbon ke arah luar. Permukaan pelat seperti itu adalah suatu hidrofob.
- Selanjutnya pencelupan ke dalam permukaan yang terlapisi film, deposit lapisan kedua akan terbentuk lagi, sehingga terjadi urutan pelapisan hingga beberapa lapis.



- **Deposit film ada yang reaktif dan nonreaktif. Film reaktif menempel sangat kuat, sedangkan film nonreaktif lemah sehingga sering ditransfer kembali ke permukaan air.**
- **Umumnya film asam stearat terdeposit menutupi luas permukaan bersifat reaktif pada permukaan mika atau berbagai jenis logam, tetapi deposit pada silika atau kaca cenderung beragregat ke dalam kristalin karena air mencegah antaraksi kepala polar dengan permukaan padatan.**
- **Deposit monolayer pada mika dan pelat logam dapat mentransfer dari substrat padat semula ke substrat kedua. Mekanisme secara difusi permukaan melewati jembatan yang dibentuk oleh lokasi-lokasi kontak antara dua padatan.**

- **Film dari material kristal cair dapat diorientasikan secara kuat , seperti ditemukan pada berbagai jenis layar LCD. Orientasi kristal cair dipengaruhi oleh medan listrik yang diterapkan.**