

A kapillaritás-elmélet *individuális* fizikai mennyiségei – Új eljárás a határfelületi kölcsönhatások kiértékelésében

PÁSZLI István^a, LÁSZLÓ Krisztina^{b*}

^a Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszék*
1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 2.

^b Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék
1111 Budapest, Budafoki út 8

A kapillaritás elmélet fizikai mennyiségei és összefüggései (az un. apparátus) a heterogén kémiai-anyagi rendszer zárt, lemez-alakú réteg-tartományaira vonatkoznak. A fázishatárretek kiterjedésével, koncentráció-viszonyaival, stb. kapcsolatos effektusok kvalitatíve kielégítően értelmezhetők a tradicionális hipotézisek¹⁻¹² alapján. Kvantitatív szempontjából azonban távolról sem ilyen kedvező a helyzet. A problémák megoldására tett kísérletek¹³⁻¹⁸ szerint a „felületi változók” egy része jelenleg kísérletileg hozzáférhetetlen (becslés is csak speciális rendszerek mennyiségeire - pl. a csillám felületi feszültségére – adható²⁰). A meghatározhatóság csakis a meglévő apparátus bővítésével, a kanonikus termodinamika algebrai-analitikai formalizmusával kompatibilis és a definiálhatósági feltételeket is kielégítő mennyiségek bevezetésével biztosítható. Egy fizikai változó egyértelműen „határozott”, ha extenzív-intenzív jellege, tenzori rendje tisztázott és un. dimenzió-egyenlete is megadható²⁰. A dimenzió-analízis és a hasonlóság-elmélet²¹⁻²³ összefüggései, ill. a felületi feszültség deformáció-elméleti jelentése alapján mód nyílik új típusú változók értelmezésére. Az un. szubsztanciális paraméterek értékét azonban - paradox módon - kizárólag a tömb-fázisok individuális tulajdonságai határozzák meg. Felhasználásukkal kialakítható a kapillaritásnak a jelenségek egy szélesebb körére kiterjedő és a mennyiségek maradéktalan hozzáférhetőségét is biztosító „új” reprezentációja, mely alapvetően különbözik a tradicionális állapotleírás szemléletétől.

A felületi feszültség és a paraméteres reprezentáció

A kapilláris effektusok dinamikai jellegük miatt a deformációhoz kapcsolódnak. A határretek Q pontjaiban a korpuszkulák közt ható folytonos és szakaszonként monoton változású \vec{f} (Q) eredő konzervatív belső-erő (ill. $u(Q)$ potenciálja) - az un. tömb-fázisokkal szemben - egyensúlyi állapotban sem tűnik el.

A deformáció-elmélet alapján azonban egy-egy $\{\varphi; \psi\}$ - fázispár homogén $s_{\varphi\psi}$ határretek „kiterjedésével”

összefüggésben csupán egyetlen intenzív jellegű változó értelmezhető. A csakis pozitív értékeket felvevő

$$\gamma_{\varphi\psi}(Q) = \left(\int_{Q_\varphi}^Q \{P_N(Q) - P_T(Q)\} d\tau^{\varphi\psi} + \int_{Q_\psi}^Q \{P_N(Q) - P_T(Q)\} d\tau^{\psi\varphi} \right) \quad (1)$$

függvény a szomszédos rétegtartományok mennyiségeiből képzett $S_\varphi(Q) := u(Q) - u_\varphi^0$ típusú Stefan-mennyiségek integráljainak összege (Q a réteg, Q_φ, Q_ψ a burkolófelszínek pontjai, a $\overline{Q_\varphi Q} = \tau^{\varphi(\varphi\psi)}$, $\overline{Q_\psi Q} = \tau^{\psi(\varphi\psi)}$ távolságok összege a $\tau^{\varphi\psi}$ rétegtármérő). A függvényértéket (az általánosságot nem korlátozó $u_\varphi^0 \leq u(Q) \leq u_\psi^0$ feltétel mellett) a Q rétegpont (ill. a pontot tartalmazó és a burkolókkal párhuzamos Stefan-féle megosztó-felület) helyzete szabja meg. A $Q \rightarrow \overline{Q_\varphi, \psi Q} = z$ koordináta helyettesítésével adódó $\gamma_{\varphi\psi}(Q) = \gamma(z)$ függvény (felső-, ill. alsó-határ szerint képzett) deriváltja eltűnik a

$$\{\partial \gamma(z) / \partial z\} = |2u(Q) - (u_\varphi^0 + u_\psi^0)| = 0 \quad (2)$$

feltélt kielégítő $Q = Q^\sigma$ pontra illeszkedő feszültségi felszín mentén, (2) fejezik ki a Stefan-törvényt²⁴. Ugyanitt a második derivált pozitív, vagyis a $\gamma_s(z)$ függvénynek minimuma van. A deformáció karakterisztikus függvényének extrémumával összhangban értelmezett

$$\gamma_{\varphi\psi} = \lim_{Q \rightarrow Q^\sigma} \gamma_{\varphi\psi}(Q) = \min.!$$

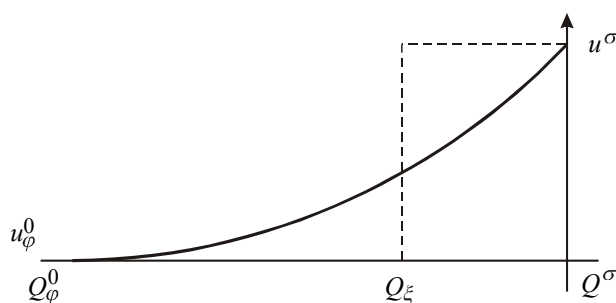
skaláris integrál-határérték az $s_{\varphi\psi}$ réteg $\gamma_{\varphi\psi}$ felületi feszültsége: az (1)-nek megfeleltethető összeg tehát a feszültségi felszínnel elválasztott fél-réteg tartomány azonos térfogatú saját tömb-fázisához képest meglévő energia-többlete. A $c(Q)=1$ konstans-függvény a rétegtartományban mindenütt integrálható, a potenciálkülönbség pedig ugyanitt szakaszonként monoton és

* László Krisztina. Tel.: 1-463-1893; fax: 1-463-3767; e-mail: klaszlo@mail.bme.hu

korlátos változású. A két függvény $s_{\varphi(\varphi\psi)}$ fél-rétegre vonatkozó szorzata a du Bois-Reymond-féle integrál középérték-tétel²⁵ alapján

$$\int_{Q_\varphi^0}^{Q_\psi^0} |u(Q) - u(Q_\varphi)| c(Q) d\tau \equiv S_\varphi(Q_\varphi^0) \int_{Q_\varphi^0}^{Q_\xi} d\tau + S_\varphi(Q_\psi^0) \int_{Q_\xi}^{Q_\psi^0} d\tau := |u(Q_\psi^0) - u(Q_\varphi^0)| \overline{Q_\xi Q^\sigma}$$

mert a burkolófelszín mentén az $S_\varphi(Q_\varphi^0)$ Stefan-féle mennyiség eltűnik (Q_ξ a Q_φ^0 és Q_ψ^0 pontok közé esik 1. ábra). A $\overline{Q_\xi Q^\sigma} = \tau_{\varphi(\varphi\psi)}^{eff}$ szakasz hossza az $s_{\varphi(\varphi\psi)}$ fél-réteg effektív vastagsága.



1. ábra. A $Q_\varphi^0 Q_\psi^0 u^\sigma$ görbeoldalú háromszög területe megegyezik a

$$\overline{Q_\xi Q^\sigma} = \tau_{\varphi(\varphi\psi)}^{eff} \text{ alapú } u^\sigma \text{ magasságú téglalap területével}$$

A szomszédos fél-rétegre is analóg összefüggés adódik. A (2) alapján a potenciálokat tartalmazó mennyiségek is megegyeznek, így a réteg

$$\tau_{\varphi\psi}^{eff} = \tau_{\varphi(\varphi\psi)}^{eff} + \tau_{\psi(\varphi\psi)}^{eff}$$

effektív rétegvastagsága is értelmezhető. A felületi feszültség tehát a

$$\gamma_{\varphi\psi} = \frac{1}{2} |u(Q_\varphi^0) - u(Q_\psi^0)| \cdot \tau_{\varphi\psi}^{eff}, \quad (3)$$

szorzat-alakban is megadható. A kizárólag pozitív értékeket felvevő X fizikai mennyiségeket a dimenzió-analízis összefüggései alapján az

$$X = \prod_i x_i^{v_i} = \prod_i |x_i^{v_i}|$$

általános dimenzió-egyenlet (un. Wallot-formula²⁶) határozza meg. Az x_i változók, ill. a v_i valós szám kitevők egyike sem zérus. A potenciál-különbség tehát a szomszédos tömb-fázisok releváns $\{\dots, \varphi x_i, \dots\}$, $\{\dots, \psi x_i, \dots\}$ individuális változóinak szimmetrikus

$$|u_\varphi^0 - u_\psi^0| \equiv \left\{ \prod_i |x_i^\varphi|^{v_i} \right\} \left\{ \prod_i |x_i^\psi|^{v_i} \right\} := q_\varphi \cdot q_\psi \quad (4)$$

függvénye. A mennyiség így a fázisonként szeparált részkiöcsönhatási mennyiségek egyetlen változóban összevont $\{q_\varphi, q_\psi\}$ értékeivel, az un. individuális- (szubsztanciális-) paraméterekkel is jellemezhető²⁷. Ezért a $(\gamma_{\varphi\psi} / \tau_{\varphi\psi}^{eff})$ hányados értéke - így a felületi feszültség, ill. effektív rétegvastagság is - szintén csak tömbtulajdonságoktól függ és (4) analógiájára külön-külön is megadható „saját” egyéni fázis-járuléki szorzataként. A tömb-fázisok individuális járuléka a $\gamma_{\varphi\psi}$ mennyiségre χ_φ , ill. χ_ψ , a $\tau_{\varphi\psi}^{eff}$ változóra pedig τ_φ^{eff} , ill. τ_ψ^{eff} . A szubsztanciális paraméterek az individuális állapotleírás kardinális fizikai mennyiségei, valójában anyagi állandók, amelyeknek minden fázishoz egy-egy - kizárólag a tömb-fázisok állapotától függő és a (4) egyenlet alapján meghatározható értéke tartozik. A $\gamma_{\varphi\psi}$, $\tau_{\varphi\psi}^{eff}$, ill. az $|u_\varphi - u_\psi|$ változók viszont a szomszédos tömb-fázisok mindegyikétől szimultán függő kollektív állapotjellemzők. A kapillaris mennyiségek kifejezései tehát - a réteg-változók mellett - a réteget generáló tömb-fázisok mennyiségeivel is megadhatók.

A felületi feszültség tenzió-paraméterei folyadékokra három - egymással egyensúlyt tartó - fázispár adataiból a

$$\chi_1 = \sqrt{\chi_1^2} = \sqrt{\frac{\chi_1 \chi_2}{\chi_2 \chi_3}} \chi_1 \chi_3 = \sqrt{\frac{\gamma_{12}}{\gamma_{23}}} \gamma_{13},$$

formulával, gőzfázisok χ_V tenzió-paraméterei pedig a $\chi_V = (\gamma_{LV} / \chi_L)$ összefüggéssel számíthatók. Mért értékekből meghatározott adatokat tartalmaz az 1. táblázat.

Szilárd fázisok tenzió-paraméterei pl.

$$\chi_S = \left| \frac{\gamma_{LV}}{\chi_V - \chi_L} \cos \theta_L \right|$$

összefüggés, azaz a Young-egyenlet alapján a fluid fázisok tenzió-paramétere és a θ_L peremszög ismeretében számíthatók. Teflon/víz/vízgőz rendszerre nagy számú mérési adat²⁸ alapján a peremszög $\theta_L = 108,7^\circ$, így a teflon tenzió-paramétere $7,8736 \text{ (mN/m)}^{1/2}$. Vagyis a szilárd/fluid felületi feszültség vízre $56,3 \text{ mN/m}$, vízgőzre pedig $79,5 \text{ mN/m}$. A szilárdfelszíni- (felületi-) feszültségek „numerikus” meghatározására tehát általános mérési módszer adható meg.

Az individuális reprezentáció a krisztallográfiában is alkalmazható. A Young-egyenlet és a $|(1/\chi_V) - (1/\chi_L)| = \Delta_{LV}$ jelölés alapján a Rehinder-szám $\cos \theta_L = \chi_S \cdot \Delta_{LV}$.

Az $\{L'; L''\}$ folyadékok ugyanazon M Miller-indexű lapra vonatkozó mennyiségeire így

$$(\cos \theta_{L'} / \cos \theta_{L''}) = (\Delta'_{LV} / \Delta''_{LV}),$$

vagyis a Reh binder-számok hányadosa a kristály mindegyik lapjára ugyanakkora és csakis a fluid fázisoktól függ. A 2. és a 3. táblázat adatai fenil-szalicilát (szalol) egykristály²⁹ eltérő Miller-indexű lapjaira

vonatkoznak; a 2. táblázat vízre, ill. Glicerinre vonatkozó peremszögek³⁰ számított adatokat tartalmaz.

Ugyancsak a Young-egyenlet alapján ugyanarra az (M'/M'') lap-párra vonatkozó tenzió-paraméterek hányadosa viszont - a beágyazó fázis kémiai-anyagi minőségétől függetlenül - szükségképp ugyanakkora. A 3. táblázat az előbbi adatokból számított hányadosokat tartalmaz.

1. Táblázat. Felületi feszültség adatokból¹¹ számított tenzióparaméterek szobahőmérsékleten

Folyadék	γ_{Lv}	$\gamma_{L,viz}$	$\gamma_{L,Hg}$	χ_L	χ_v
Hexán	19,50	51,20	380,0	7,16	2,72
Heptán	20,30	50,70	377,0	7,11	2,86
Oktán	21,70	50,90	375,0	7,07	3,07
Ciklohexán	24,70	51,00	378,0	7,12	3,47
Benzol	28,40	33,70	366,0	6,90	4,12
Toluol	29,30	35,70	357,0	6,73	4,35
Kloroform	26,30	32,30	357,0	6,73	3,91
Szén-tetraklorid	28,80	45,00	359,0	6,77	4,26
Klórbenzol	33,20	38,10	352,0	6,64	5,00
Brómbenzol	37,00	39,30	350,0	6,60	5,61
Nitrobenzol	43,70	25,50	350,0	6,60	6,63
Metanol	22,50	-	384,0	7,24	3,11
Etanol	22,30	-	383,0	7,22	3,09
Propanol	23,70	-	378,0	7,14	3,32
Butanol	24,50	-	378,0	7,12	3,44
izo-Butanol	23,40	-	343,0	6,46	3,62
Ecetsav	27,50	-	329,0	6,20	4,44
Metil-acetát	25,70	-	388,0	7,31	3,51
Etil-acetát	24,80	-	384,0	7,24	3,43
Aceton	23,30	-	369,0	6,95	3,35
Víz	72,40	-	380,0	7,16	10,11
Higany	480,00	380,00	-	53,06	9,05

(a felületi feszültséget $[\gamma]=(mN/m)$; a szubsztanciális paramétereket $[\chi]=(mN/m)^{1/2}$ egységben adtuk meg)

2. Táblázat. Szalol egykristály lapjain mért peremszögek és számított tenzióparaméterek

Miller-index	$\theta_{v\acute{e}z}, ^\circ$	$\theta_{glicerin}, ^\circ$	$\cos \theta_{glicerin} / \cos \theta_{v\acute{e}z}$	$\chi_S, (mN/m)^{1/2}$
(001)	27	23°	1,03	21,81
(111)	32	28°	1,04	20,76
(110)	40	33°	1,05	18,76

3. Táblázat. Paraméter-arányok szalol egykristály különböző Miller-indexű lapjaira

(M' / M'')	$(\Delta' / \Delta'')_{glicerin}$	$(\Delta' / \Delta'')_{v\acute{e}z}$	(χ'_S / χ''_S)
(001)/(111)	1,04	1,05	1,05
(001)/(110)	1,10	1,16	1,16
(111)/(110)	1,05	1,09	1,11

A kapillaritás klasszikus egyenletei a vákuumbeli kölcsönhatásokra is alkalmazhatók. A szubsztanciális mennyiségeket tartalmazó apparátus alapján kizárólag csak individuális reprezentációban értelmezhető összefüggések is felismerhetők.

A számított paraméterek pontosságát a felhasznált mérési adatok bizonytalansága határozza meg.

Az eredmények értelmezése

A kapillaritás-elmélet - előzőkben vázolt - paraméteres reprezentációja szemléletmódjában lényegesen különbözik a tradicionális elméletbelitől. A kardinális kapilláris változók az utóbbiban rendszerint kollektív jellegű rétegmennyiségek függvényeiként adóttak, az individuális leírás változói viszont a tömb-fázisok „állapotára” vonatkoznak. Utóbbiak - a határfelületekre kidolgozott kísérleti eljárásokhoz képest - általában egyszerűbben kivitelezhető és pontosabb adatokat eredményező mérési módszerekkel is vizsgálhatók. Felhasználásukkal tehát - a könnyebb áttekinthetőség miatt - általában is „megalapozottabb” következtetések levonására nyílik mód.

Összefoglalás

A dimenzió-analízis, ill. a hasonlóság-elmélet alapján a deformációs egyensúlyokra támaszkodva a kapillaritás új típusú - a fázisokat individuálisan jellemző - változói értelmezhetők. Bevezetésükkel a tradicionális elméletnél heurisztikusan átfogóbb formalizmus alakítható ki. A kollektív és az individuális megközelítés a rendszernek ugyanazt az állapotát írja le, de eltérő számú és jelentésű változóval. A szubsztanciális paraméterek - a tradicionális elmélet kollektív változóival ellentétben - kísérleti adatok alapján legalább egyfajta módon maradéktalanul meghatározhatók. Ugyanis ha adott tulajdonságokkal jellemezhető fázis több egyensúlyban vesz részt, paramétere mindegyik esetben ugyanakkora és ezért értéke bármelyik, tetszőlegesen kiválasztott egyensúlyból meghatározható. A módszer felhasználásával a szilárdfelszíni feszültségek meghatározására általános eljárás adható meg. Az individuális reprezentáció alkalmazását mérésértékelési szempontok is indokolják. A kapillaritás-elmélet kollektív-, ill. paraméteres reprezentációja tehát kiegészíti egymást.

Köszönetnyilvánítás

A munka az OTKA és NKFP pályázat támogatásával készült (a projektek száma T 025581 ill. 3/043/2001). Szerzők köszönettel tartoznak Fülöp Emesének és Bosznai Györgynek a technikai segítségért.

Hivatkozások

1. Adamson, A. W.: *Physical Chemistry of Surfaces*. Wiley, New York, **1990**.
2. Rusanov, A. I.: *Phasengleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen*. Akademie-Verl., Berlin, **1978**.
3. Defay, R., Prigogine, I., Bellemans, A., Everett, D. H.: *Surface Tension and Adsorption*. Wiley, New York, **1966**.
4. Bakker, G.: *Kapillarität und Oberflächenspannung* (in Wien, W., Harms, F. ed.: *Handbuch der Experimentalphysik*, Bd. 6.), Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1926**.
5. Buff, F. P.: *The Theory of Capillarity* (in Wien, W., Harms, F. eds.: *Handbuch der Experimental-Physik*, Bd. X.). Springer Verlag, Berlin, **1960**.
6. Goodrich, F. C.: *The Thermodynamics of Fluid Interfaces* (in Matijevic, E. ed.: *Surface and Colloid Science*, Vol. 1.), Wiley-Interscience, New York, **1969**.
7. Padday, J. E.: *The Theory of Surface Tension* (in Matijevic, E. ed.: *Surface and Colloid Science*, Vol. 1.), Wiley-Interscience, New York, **1969**.
8. Johnson, R. E. Jr., Dettre, R.: *Wettability and Contact Angles* (in Matijevic, E. ed.: *Surface and Colloid Science* Vol. 2.), Wiley-Interscience, New York, **1969**.
9. Rowlinson, J. S., Widom, B.: *Molecular Theory of Capillarity*. Oxford Univ. Press, London, **1982**.
10. Gibbs, J. W.: *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances, The Collected Works (Vol. 1.), Thermodynamics*, Longmans, New York, **1928**.
11. Wolf, K. L.: *Physik und Chemie der Grenzflächen, Bd. I-II.*, Springer-Verl., Berlin, **1959**.
12. Dörfler, H.-D.: *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*. Springer Verl., Berlin, **2002**.
13. Fox, H. W., Zisman, W. A.: *J. Coll. Sci.* **1950**, 5, 514.
14. Good, R. J., Girifalco, L. A.: *J. Phys. Chem.* **1960**, 64, 561.
15. Fowkes, F. M.: *Ind. and Eng. Chem.* **1964**, 56, 40.
16. Wu, S.: *J. Colloid-Interface Sci.* **1979**, 71, 605.
17. Ko, Y. C., Ratner, B. D., Hoffman, A. S.: *J. Colloid-Interface Sci.* **1981**, 82, 25.
18. van Oss, C. J., Chaudhury, M. K., Good, R. J.: *J. Adv. Coll. Inter. Sci.* **1987**, 28, 35.
19. Bailey, A. I., Daniels, H.: *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, **1972**, 250, 148.
20. Fényes, I.: *Termosztatika és termodinamika*. Műszaki K., Budapest, **1968**.
21. Ehrenfest-Afanassjeva, T.: *Math. Ann.* **1916**, 77, 259.
22. Bridgman, P. W.: *Dimensional Analysis*. AMS Press, New York, **1978**.
23. Szűcs, E.: *Similitude and Modelling (Fundamental Studies in Engineering 2)*. Elsevier, Amsterdam, **1980**.
24. Stefan, J.: *Wiedemanns Ann. Phys. Chem.* **1886**, 29, 647.
25. Korn, G. A., Korn, T. M.: *Matematikai kézikönyv*. Műszaki K., Budapest, **1975**.
26. Wallot, J.: *Grössengleichungen, Einheiten und Dimensionen*. J. A. Barth Verl., Leipzig, **1953**.
27. Pászli, I.: *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, **1986**, 267, 433.
28. Lyklema, J.: *Fundamentals of Interface and Colloid Science, Vol. III. (Liquid-Fluid Interfaces)*, Academic Press, San Diego, **2000**.
29. Hammond, R. B., Jones, M. J., Roberts, K. J., Kutzke, H., Klapper, H.: *Z. Krist.* **2002**, 217, 484.
30. Najdics, Ju. V., Perevertajlo, V. M., Grigorenko, N. F.: *Fiziceszkaja himija granic razdela kontaktirujuschih faz* (eds.: Eremenko, B. N., Floka, L. I., Nizsenko, V. I., Hantadze, D. V.). „Naukova Dumka”, Kiev, **1976**.

Individual Physical Quantities of Capillary Theory – A novel method to evaluate interfacial interactions

The collective representation of the classical capillarity relations can also be expressed by individual variables corresponding to the individual contributions of the interacting phases, based on the dimensional analysis and the law of similarity.

The collective and the individual representation describe the same state of the system, but with variables of different meaning and number. The state of the surface layers in a heterogeneous system is, by definition, not independent of their own properties. The equations used only state that these values can also be expressed by the individual fundamental quantities of the bulk phases. However, it is possible only if the structure is physically similar and if the physico-chemical properties of adjoining phases affect only the geometrical size of the layer.

The advantage of the individual representation is that all the quantities, unlike the collective ones, can be directly derived from measured data, at least in one way. If a phase of given properties participates in several equilibrium states, its parameter is perforce identical, and its value can therefore be determined by studying any of the corresponding systems.

The surface tension $\gamma_{\phi\psi}$ of the layer $s_{\phi\psi}$ can be defined according to the extremum behaviour of the elastic potential (Eq. 3). The effective thickness of the whole layer, $\tau_{\phi\psi}^{eff}$ is the sum of the

half layer thicknesses. According to the Wallot-formula (Eq.6), the derived physical quantity, X , which is always positive, can be expressed as a power law function of the fundamental quantities of the independent partial interactions, x_i .

The tension parameters determining the surface tension in an equilibrium ternary liquid system can be derived from the data of the three liquids by Eq. 8. The tension parameters of a solid phase can be calculated from Young's equation (Eq. 9). Table 1 contains parameters calculated according to Eqs 8-9.

The parameters can be determined at least in one way. Thus, the data of a phase in any state of matter is theoretically available. Owing to the availability of the parameters, the algebraic uncertainty experienced in the individual representation (e.g. in Young's equation) can be eliminated. Thus, when this approach is applied, the surface tension of the solid surface can be determined easily.

The individual representation can be applied in crystallography as well (Table 2).

Beérkezett: 2003. IX. 25.