

Az Eötvös-törvény és a kapillaritás-elmélet paraméteres reprezentációja

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

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 hagyományos kapillaritás-elmélet eszközrendszere explicit módon nem tartalmazza a saját skaláris változóira is fennálló általános dimenzió-egyenletet. Bevezetésével a rétegeket generáló tömbfázisokat a kapilláris kölcsönhatás szempontjából individuális módon jellemző, kísérletileg meghatározható fizikai mennyiségek (ún. szubsztanciális paraméterek) értelmezhetők. Az új típusú változókkal bővített eljárások felhasználásával az Eötvös-törvény is viszonylag egyszerű módon előállítható.

Bevezetés

Az Eötvös-törvény [1], [2] a kapillaritás egyik alapvető, a szabad folyadékfelszín moláris felületi energiájával összefüggő empirikus egyenlete. Jelentőségét fokozza, hogy elvi leszámaztatása az elmélet „tipikus” eszközei helyett – több molekulár-kinetikai kísérlet [3] – [8] után – végül is a felületi hullámokkal kapcsolatos, kvantumfizikai megfontolásokat is igénylő módszer segítségével [9] vált csak lehetővé.

A tradicionális kapillaritás „keretei” közt még annak saját változói sem mind határozhatók meg (pl. szilárd felszíni feszültségek), az elmélet azonban számos esetben sikeresen alkalmazható: a Young-egyenlet a nedvesedési-, a Gibbs-egyenlet pedig az adszorpciós hatások nagy részét leírja. Viszonylag kisebb heurisztikai ereje tehát csakis hiányosan kiépült algebrai struktúrájával függhet össze: a meglévő eszközrendszer kiegészítésre szorul.

Jelen közlemény célja az, hogy a kapillaritás-elméletet dimenzió-analízissel (ill. a hasonlóság-elmélettel) kibővítve alkalmazzuk az Eötvös-törvény leírására.

A dimenzió-egyenlet és az individuális állapotváltozók

A kapillaritás eszközrendszere az ún. általános dimenzió-egyenletet [10] – [15] nem tartalmazza, holott a skaláris fizikai mennyiségek mindegyikére érvényes összefüggést az elmélet változói is szükségképp kielégítik: a kapcsolat alkalmazásából eredő megszorítások tehát *eo ipso* teljesíthetők.

Az alapkoncepció szerint a rendszer $\phi \in \{\varphi, \psi\}$ szomszédos fázisait elválasztó $S_{\phi\psi}$ határréteg leszámaztatott kapilláris mennyiségeinek nagyságát a tömbfázisok szükségképp ugyanazon jellegű független $\{..., i, ...\}$ részkölcsönhatásai, ill. az ezeket jellemző $\{..., x_i, x_j, \dots\}$ individuális alapváltozók szimultán határozzák meg [16], [17]. Ezért a pozitív értékeket felvevő és skaláris jellegű $\gamma_{\phi\psi}$ felületi feszültség

tradicionális – ún. Bakker-féle [18] – definíciója kollektív jellegű „rétegváltozók” helyett – paradox módon – a réteget generáló tömbfázisok mennyiségeivel is kifejezhető.

A felületi feszültség a fázisokra az általános dimenzió-egyenlet alapján egységesen értelmezett

$$\chi_\phi = \prod_{i=1}^r |_\phi x_i^{\nu_i} | \quad (1)$$

anyagi (tenzió-) paraméterek

$$\chi_\phi = \prod_{i=1}^r |_\phi x_i^{\nu_i} | \quad (2)$$

összefüggéssel megadható kifejezése [16], [17], [19]. Az (1) transzformációs formulában a χ_ϕ változó a ϕ tömbfázis individuális alapváltozóinak összevont járuléka (a ν_i kitevők külön-külön csak az i -ik részkölcsönhatástól függenek).

Az (1) egyenlet alkalmazásával a kapillaritás-elmélet tradicionális összefüggései ún. paraméteres reprezentációban adhatók meg. Ennek alapján az individuális mennyiségek mérési utasításai értelmezhetők.

Az anyagi paraméterek folyadékokra felületi feszültség adatokból, gőzökre pedig szabadfelszíni feszültségek és folyadék-paraméterek felhasználásával kaphatók meg [16], [17], [19].

A szomszédos fázisok tömb-tartományainak állapotát megszabó részkölcsönhatások $_\phi x_i$ alapmennyiségei vagy különböznek egymástól (lokális állapotváltozók), vagy – egyéb híján – ugyanakkora értéket felvevő ún. pseudo-lokális mennyiségek.

Az utóbbisajátság jellemzi a hőmérsékletfüggést meghatározó egysúlyi alapváltozót is, amely a pontonként azonos T kanonikus hőmérséklet szükségképp egyértékű, folytonos és szigorúan monoton $_\phi x_T = \tau(T)$ függvénye. A tenzió-paraméter a nem-termikus alapmennyiségeket tartalmazó (ezért T -től független) $^0\chi_\phi$ változó és a $\tau(T)$ „hőmérsékleti faktor”

$$\chi_\phi = ^0\chi_\phi [\tau(T)]^{\nu_T}$$

szorzata. A $\{^0\chi_\phi, ^0\chi_\psi\} = ^0\gamma_{\phi\psi}$ jelölés bevezetésével az $s_{\phi\psi}$ határréteg felületi feszültségét tehát a

$$\gamma_{\phi\psi} = ^0\gamma_{\phi\psi} [\tau(T)]^{2\nu_T} \quad (3)$$

általános összefüggés határozza meg.

A leszámaztatott mennyiségek konkrét értékei $\tau(T)$ algebrai szerkezetétől is függenek. A $\tau(T)$ függvény – a konvergencia-tartomány valamennyi T hőmérsékleten – MacLaurin-sorba

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

fejthető. A $(d\tau/dT)$ differenciálhányados függvényértékei – $\tau(T)$ pszeudo-lokális „jellege” miatt – a fázisok mindegyikére szükségképp ugyanakkorák; első rendű közelítésben tehát

$$\tau(T) \cong c' + cT \quad (4)$$

(c és c' az anyagi minőségre külön-külön jellemző rögzített mennyiségek). Ezért

$$\left(\frac{\partial \gamma_{\varphi\psi}}{\partial T}\right) = {}^0\gamma_{\varphi\psi} \left\{ 2\nu_T [\tau(T)]^{2\nu_T-1} \left(\frac{\partial \tau(T)}{\partial T}\right) \right\} = \\ = \gamma_{\varphi\psi} \left(2\nu_T \frac{1}{T + (c'/c)} \right)$$

A kitevő a réteg (belső-) energiájára a Gibbs-Helmholtz egyenletből adódó

$$u_{\varphi\psi} = \gamma_{\varphi\psi} - T \left(\frac{\partial \gamma_{\varphi\psi}}{\partial T} \right) = \gamma_{\varphi\psi} \left(1 + 2\nu_T \frac{T}{T + (c'/c)} \right)$$

kapcsolat, ill. a hőmérsékleti együttható felhasználásával megadható a

$$\nu_T = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{u_{\varphi\psi}}{\gamma_{\varphi\psi}} \right) \left(1 - \frac{(c'/c)}{T} \right)$$

és a

$$\nu_T = \frac{1}{2} \frac{1}{\gamma_{\varphi\psi}} \left(\frac{\partial \gamma_{\varphi\psi}}{\partial T} \right) [T + (c'/c)] \quad (5)$$

kifejezéssel is. (c/c') ismeretében a mennyiségek mért adatokból számíthatók.

Az aktuális-, ill. a referencia-állapot T , ill. T_{ref} hőmérséklete kapcsolatára a (3) egyenlet alapján a T változóra nem-lineáris

$$\gamma_{\varphi\psi}(T) = \gamma_{\varphi\psi}^{ref} + {}^0\gamma_{\varphi\psi} \left[(cT + c')^{2\nu_T} - (cT_{ref} + c')^{2\nu_T} \right]$$

összefüggés kapható. A hőmérsékleti faktor konvergens Taylor-sora felhasználásával $(T_{ref} - T)$ függvényként is kifejezhető. Ezért az $(1/\tau)(\partial\tau/\partial T)$ mennyiség T_{ref} hőmérsékletéhez tartozó értékének bevezetésével az előző egyenlet alapján adódó

$$\gamma_{\varphi\psi}(T) = \gamma_{\varphi\psi}^{ref} + \left[\gamma_{\varphi\psi}^{ref} \frac{2\nu_T}{T_{ref} + (c'/c)} \right] \left\{ (T - T_{ref}) + B(T_{ref} - T)^n \right\}$$

kapcsolat szabja meg végül a $\{\varphi; \psi\}$ fázispár felületi feszültségének hőmérsékletfüggését;

$$B = \left\{ \frac{1}{2\nu_T} \sum_{n=2}^{\infty} \left[\binom{2\nu_T}{n} \left(\frac{1}{T_{ref} + (c'/c)} \right)^{n-1} \right] \right\}$$

Az általános összefüggés közvetlenül alkalmazható folyadék/gőz – ún. szabad – határfelületekre.

Az s_{LV} réteg a fázispár T_{krit} kritikus hőmérsékletén megszűnik, ezért felületi feszültsége is eltűnik. A (3) és (4) egyenlet alapján így a kritikus állapotra

$$T_{krit} = -(c'/c)$$

érvényes, vagyis az aktuális-, ill. a kritikus állapot mennyiségeinek kapcsolatát a

$$\gamma_{LV}(T) = - \left(\frac{\partial \gamma_{LV}}{\partial T} \right) \left\{ (T_{krit} - T) + C \left[1 - \left(\frac{T - T_{ref}}{T_{krit} - T_{ref}} \right)^n \right] \right\} \quad (6)$$

összefüggés rögzíti, ahol

$$C = \frac{1}{2\nu_T} \sum_{n=2}^{\infty} (-1)^n \binom{2\nu_T}{n} (T_{ref} - T_{krit})$$

A felületi feszültséget tartalmazó leszarmaztatott kapilláris fizikai mennyiségek hőmérsékletfüggésének a γ_{LV} változótól függő járuléka meghatározható.

A moláris felületi energia és az Eötvös-törvény

A szabad folyadékfelszín felületi feszültségét, ill. a folyadékfázis V_M móltérfogatát is tartalmazza az

$$E_M(T) := \gamma_{LV}(T) [V_M(T)]^{2/3} \quad (7)$$

moláris felületi energia. Hőmérsékletfüggését az „alpmennyiségek” együttesen szabják meg.

A (6) egyenletbe, ill. a moláris felületi energia kifejezésébe bevezethető a $(\partial \gamma_{LV} / \partial T)$ változó bővítéseként értelmezett

$$k_E = - \frac{1}{2\nu_T} \left(\frac{\partial \gamma_{LV}}{\partial T} \right)_{ref} V_M^{2/3} = \gamma_{LV}^{ref} \frac{1}{T_{ref} - T_{krit}} V_M^{2/3} > 0 \quad (8)$$

mennyiség. Értéke a ν_T univerzális állandó mellett kizárólag csak a kémiai-anyagi minőségtől függ. Ha a referenciaállapot hőmérséklete megegyezik a rendszer T aktuális hőmérsékletével (vagyis $T_{ref} = T$ teljesül), az $E_M(T)$ leszarmaztatott mennyiséget az

$$E_M(T) = k_E \left\{ (T_{krit} - T) + \frac{1}{2\nu_T} \sum_{n=2}^{\infty} (-1)^n \binom{2\nu_T}{n} (T_{ref} - T_{krit}) \right\} = \\ = k_E (T_{krit} - T) \left\{ 1 - \sum_{n=2}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2\nu_T} \binom{2\nu_T}{n} \right\}$$

általános összefüggés határozza meg. Az összegzésjeles kifejezés csökkenő tagú alternáló sor. Ha az egység után álló összeget elhanyagoljuk, az egyenlet (kvázi-) lineáris kapcsolattá degenerálódik.

A moláris felületi energiát kvázi-lineáris közelítésben éppen az empirikus eredetű

$$\gamma_{LV} V_M^{2/3} \cong k_E (T_{krit} - T) \quad (9)$$

Eötvös-törvény [1], [2] fejezi ki (a k_E faktor az ún. Eötvös-állandó).

A moláris felületi energia valójában a T hőmérséklet lineárisnál bonyolultabb függvénye, mert a móltérfogat is hőmérsékletfüggő és $A \cong 0$ sem áll fenn. Az $(T_{krit} - T) = T^*$ mennyiség bevezetésével az általános összefüggésből

$$\gamma_{LV} V_M^{2/3} \cong k_E (T_{krit} - T - T^*)$$

kapható, amely viszont a 4–6 °C tartományba eső T^* -értékű folyadékokra a Ramsay-Shields-féle korrigált formulának [20] feleltethető meg.

Az 1. táblázat a komponensek individuális adataiból [21]

– [23] meghatározott mennyiségeket tartalmaz.

A k_E mennyiségek ($\text{Jmol}^{-2/3}\text{K}^{-1}$) egységben megadott átlaga kissé eltér a kapilláris hullámok alapján adódó 2,45 értéktől.

Az Eötvös- (ill. az ún. Ramsay-Shields-féle módosított) törvény tehát az individuális reprezentációval bővített kapillaritás-elmélet alapján is meghatározható.

1. Táblázat. Válogatott folyadékok anyagi jellemzői, irodalmi és számított Eötvös-állandója [21] – [23]

Folyadék	T (°C)	T_{krit} (°C)	γ_{LV} (mN/m)	$\frac{\partial \gamma_{LV}}{\partial T}$ (mN/m K)	V_M (cm ³ /mol)	u_{LV} (mN/m)	v_T	$k_E \cdot 10^{-7} \frac{\text{J}}{\text{mol}^{2/3} \text{K}}$	$k_E^{kalk} \cdot 10^{-7} \frac{\text{J}}{\text{mol}^{2/3} \text{K}}$
Argon	–189	–122	13,30	–0,241	28,8	33,58	0,607	1,8651	2,2643
Oxigén	–203	–119	18,10	–0,256	14,0	36,06	0,594	1,2516	1,4870
Xenon	–109	37,3	18,46	–0,130	37,3	43,83	0,526	1,6381	1,7259
Szén-monoxid	–192	–138,7	9,60	–0,207	36,7	26,42	0,575	1,9890	2,2893
Nitrogén	–195	–147,1	8,75	–0,226	17,3	26,41	0,618	1,2219	3,0214
Klór	–70	144	33,15	–0,189	47,0	71,54	0,610	2,0174	2,4614
Víz	20	374	72,8	–0,147	18,0	115,89	0,357	1,4124	1,0096
Kloroform	25	263	26,67	–0,129	79,6	65,13	0,575	2,0735	2,3870
Szén-tetraklorid	25	289,1	26,48	–0,122	96,4	62,85	0,608	2,1079	2,5649
n-Hexán	20	234,8	18,40	–0,102	130,5	48,30	0,595	2,2038	2,6242
n-Heptán	20	266,8	20,14	–0,098	146,7	48,86	0,611	2,3101	2,8266
n-Oktán	20	298,2	21,6	–0,095	162,3	49,45	0,611	2,3101	2,8266
Benzol	20	290,5	28,8	–0,11	84,3	61,04	0,516	2,0469	2,1148
Toluol	20	106,3	28,52	–0,118	106,3	63,11	0,622	2,1276	2,6479
Ciklohexán	20	281	25,24	–0,118	180	59,83	0,610	3,0829	3,7618
1-Oktanol	20	358	27,5	–0,079	158	50,80	0,527	2,2019	2,3234
Ecetsav	20	321,8	27,59	–0,099	57,2	56,73	0,543	1,3571	1,4756
Aceton	25	235	24,02	–0,112	73,3	57,41	0,489	2,0033	1,9616
Metil-acetát	22	233,7	25,7	–0,11	79,9	58,16	0,453	2,2520	2,0406
Klórbenzol	25	359,2	26,67	–0,129	101,7	65,13	0,808	1,7387	2,8106
Bróm-benzol	20	397	35,82	–0,116	104,7	69,82	0,610	2,1106	2,5768

Összefoglalás

Az általános dimenzió-egyenletet a kapillaritás eszközrendszere kötelező érvénnyel tartalmazza. A hatvány-összefüggést is „figyelembe vevő” individuális reprezentáció felhasználásával az Eötvös-törvény előállítható. A „paraméteres módszer” tehát heurisztikus erő tekintetében meghaladja a tradicionális elmélet kínálta lehetőségeket.

Köszönetnyilvánítás

A munka az OTKA T 046532 pályázat támogatásával készült. Szerzők köszönettel tartoznak Bosznai Györgynek, Fülöp Emesének és Puskás Istvánnak a technikai segítségért.

Hivatkozások

- Eötvös, R. *Math. és Term. Tud. Értesítő* **1884**, 4, 34.
- Eötvös, R. *Ann. Phys.* **1886**, 27, 448.
- Sutherland, K. L. *Phil. Mag.* **1887**, 27, 305.
- van der Waals, D. J. *Z. phys. Chem.* **1897**, 13, 657.
- Einstein, A. *Ann. Phys.* **1911**, 34, 165.
- Madelung, E. *Phys. Z.* **1913**, 14, 729.
- Brillouin, L. *Compt. Rend.* **1925**, 180, 1248.
- Marx, Gy.; Szamosi, G. *Magy. Fiz. Folyóirat* **1957**, 5, 124.
- Born, M.; Courant, R. *Phys. Z.* **1913**, 14, 731.
- Buckingham, E. *Phys. Rev.* **1914**, 4, 345.
- Ehrenfest-Afanassjewa, T. *Math. Ann.* **1916**, 77, 259.
- Fues, E. *Z. Physik* **1937**, 107, 662.
- Bridgman, P. W. *Dimensional Analysis*, AMS Press: New York, **1978**.
- Wallot, J. *Grössengleichungen, Einheiten und Dimensionen*, J. A. Barth Verl.: Leipzig, **1953**.
- Szücs, E. *Similitude and Modelling* (Fundamental Studies in Engineering 2), Elsevier: Amsterdam - Oxford – New York, **1980**.
- Pászli, I.; László, K. *Colloid Polym Sci* **2004**, 282, 243.
- Pászli, I.; László, K. *Magy. Kémiai Folyóirat* **2004**, 109-110, 76.
- Bakker, G. *Kapillarität und Oberflächenspannung* (Wien, W.; Harms, F. ed.: *Handbuch der Experimentalphysik*, Bd. 6.), Akademische Verlagsgesellschaft: Leipzig, **1926**.
- Pászli, I. *Z. phys. Chemie* (Leipzig) **1986**, 267, 433.
- Ramsay, W.; Shields, J. *Phil. Trans.* **1893**, 184, 647; *Z. phys. Chem.* **1893**, 12, 433.
- Wolf, K. L. *Physik und Chemie der Grenzflächen* (Bd. I.), Springer Verl.: Berlin – Göttingen – Heidelberg, **1957**.
- Jasper, J. J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1972**, 1, 841-1010.
- CRC *Handbook of Chemistry and Physics*, 63rd Edn.: Boca Raton, **1982**.

The Eötvös Law and the Parametric Representation of Capillary Theory

The apparatus of classical capillary theory does not explicitly contain the general dimensional equation of its own scalar variables. Introduction of such an equation permits the interpretation of experimental physical quantities characterizing the bulk phases from the point of view of the capillary interaction. The extended theory also enables Eötvös's Law to be deduced in a relatively simple way.

Eötvös's law is one of the basic empirical equations of capillarity relating to the molar free energy of the free liquid surface. This paper attempts to apply extended capillary theory to determine the Eötvös Law.

The classical capillary theory can be extended as discussed in [17]. The material parameters can be obtained from the surface tension and the physico-chemical parameters of the liquid phase. The surface tension of the $s_{\varphi\psi}$ interfacial layer can be described by a general expression given in eq. (3), where ${}^0\gamma_{\varphi\psi} = \{{}^0\chi_{\varphi} {}^0\chi_{\psi}\}$ is the athermal part of the tension parameter (see eq. (2)), $\tau(T)$ is the 'temperature factor' and v_i depends only on the i th partial

interaction. On the basis of the Gibbs-Helmholtz equation and an identical mathematical transformation, eq. (6) can be derived.

The temperature dependence of the molar surface energy expressed in eq.(7), combined with eq. (6), yields expression (8), which depends only on material parameters and on a universal constant v_T introduced in eq. (1).

The molar surface energy can be expressed by the quasi-linear Eötvös Law (eq. (9)), where k_E is the so called Eötvös constant. The latter can be calculated either by eq. (8) or (9). The k_E^{calc} and k_E values of selected liquids, respectively, are listed in Table 1 together with the physico-chemical data used for the calculations. The difference of the averages of the two constants as given in Table 1 is about 20 %, which may be due to experimental error.

From the extended capillary theory, Eötvös's law can also be generated. Thus, the heuristic potential of this parametric method goes beyond the limits of traditional theory.