

Elektromágneses kölcsönhatás és a kapillaritás

PÁSZLI István*

EötvösLoránd Tudományegyetem, Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszék

1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 2.

Bevezetés

A kémiai-anyagi rendszerek kapillaritással összefüggő elektromágneses tulajdonságait a globális állapotjellemzők mellett fázishatárregeik elektromos, ill. mágneses belső erői szabják meg. Ez a közlemény a kölcsönhatás értelmezésével és néhány jellegzetes kapcsolat meghatározásával foglalkozik

A határregegek és az elektromágneses kölcsönhatás változói

Az elektromágneses kölcsönhatás a töltésekkel, ill. a töltéselmozdulással kapcsolatos jelenség, amelyet az elektromos töltések és a részecskék helyzetváltozása kísér. Egyensúlyban egy-egy $\zeta \in \{x, y, z\}$ koordinátájú Q pontban a lokális deformáció $\{\dots, \varepsilon_{\zeta\zeta}(Q), \dots\}$. A rendszert tartalmazó descartes-i koordináta-rendszer tengelyei az $\vec{O}\vec{\xi}$ irányított egyenesek. Az új állapotot a $k \in \{1, \dots, \lambda, \dots, n\}$ független kölcsönhatás $\{\dots, y_k, \dots\}$ kanonikus intenzitása (pl. a T hőmérséklet) és az $\{\dots, X_k, \dots\}$ konjugált extenzitások jellemzik. Ezekből és az U energiából képezhetők az

$$U_\lambda(y_1, \dots, y_\lambda; X_{\lambda+1}, \dots, X_n) = \begin{cases} U - \sum_{k=1}^{\lambda} y_k X_k \\ \sum_{k=\lambda+1}^n y_k X_k \end{cases} \quad (1)$$

integrális Legendre-transzformáltak, vagy a

$$dU_\lambda = -\sum_{k=1}^{\lambda} X_k dy_k + \sum_{k=\lambda+1}^n y_k dX_k = 0 \quad (2)$$

differenciális Helmholtz-féle fundamentális egyenletek is.

Az U_λ karakterisztikus függvények jelentése a $\{1, \dots, \lambda\}$ kölcsönhatások megválasztásától függ.

Az (1) összefüggés a felületi többletmennyiségekre is fennáll, melyek kifejezései az elterjedt felfogással ellentétben¹ nem tartalmazzák a felületi feszültséget. A p nyomású és V_{sys} térfogatú rendszer állapotváltozását az

$$L(T, \{\dots, \varepsilon_{\zeta\zeta} V_{\text{sys}}, \dots\}) = -\sum_d p_d \Delta V_d + \sum_s \gamma_s \Delta A_s + \iiint_{V_{\text{sys}}} \hat{p} : \hat{\varepsilon} dV \quad (3)$$

összefüggés is jellemzi. A rendszer d számú, egyenként V_d térfogatú, p_d kapillaris nyomású diszkontinuus tartományra bontható. A fázisokat a deformációelmélet alapján^{2,3} s számú, lemez alakú, véges vastagságú, A_s területű, γ_s felületi feszültségű fázishatárhoz rendelhető felületi és a strukturaképző belső erők deformációs munkája is jellemzi.

A térfogati tagok a rétegek geometriai fázishatár felszínére, A_s pedig a feszültségi felületekre vonatkozik, Δ a jelzett mennyiségeknek a referencia-értéktől való eltérésre utal.^{4,5} A \hat{p} feszültség-tenzort, ill. a $\hat{p} : \hat{\varepsilon}$ skaláris tenzorszorzatot tartalmazó mennyiség Legendre-transzformált: a „kapillaris apparátus” alapösszefüggése éppen az $U_\lambda = E_{el}$ elasztikus potenciál bevezetésével kapható.

Az elektromágneses állapotjellemzők a k -féle módon kölcsönható rendszer változóinak egy részalmazát képezik.

Az \vec{E} elektromos és a \vec{H} mágneses térerősségvektorok intenzitások, konjugáltjaik – a \vec{P} elektromos-, ill. \vec{M} mágneses polarizációk – pedig extenzitás-sűrűségek. Nagyságukat az anizotróp rendszerekre általában mátrixként megadható ε elektromos és μ mágneses permittivitás, ill. a $\{\chi_{el}, \chi_m\}$ szuszceptibilitások szabják meg. Izotróp térrészekre

$$\vec{P} = [(\varepsilon - 1) / 4\pi] \vec{E} = \chi_{el} \vec{E} \quad (4a)$$

$$\vec{M} = [(\mu - 1) / 4\pi] \vec{H} = \chi_m \vec{H} \quad (4b)$$

Homogén rendszer elektromágneses karakterisztikus függvénye tehát $U_{elm} = V_{\text{sys}} \{(\vec{E} * \vec{P} + \vec{H} * \vec{M}) / 2\}$, (a *- szimbólum a skaláris szorzat jele, az általánosított összefüggés a térerősségek helyett az egyensúlyban helyfüggetlen $\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$ dielektromos eltolás-, ill. a $\vec{B} = \mu \vec{H}$ indukció-vektort tartalmazza).^{6,7} A polarizációkra a definíció-egyenletek alapján teljesül az $\vec{E} * d\vec{P} \equiv E dP \equiv P dE$, ill. a $\vec{H} * d\vec{M} \equiv H dM \equiv M dH$ kapcsolat, ezért az elektromágneses kölcsönhatási járuléka a Helmholtz-egyenletben vagy a $-X_k dy_k$ tagok összege, vagy a

$$\{P dE + M dH\} = \{E dP + H dM\} \quad (5)$$

összefüggés alapján a „másik oldallal” reprezentált mennyiség. Az egyensúlyt a (3) kifejezés alapján a

$$dL = -\sum_k X_k^\sigma dy_k - \sum_d p_d dV_d + \sum_s \gamma_s dA_s \quad (6)$$

Pfaff-forma jellemzi. Az összefüggés rögzített tömbfázis térfogatok esetén kovariáns az extenzitás-típus megválasztására, ezért a többletek a réteg tényleges, Guggenheim-féle mennyiségeit is jelenthetik. A (6) egyenlet a kapillaritás differenciális alapösszefüggése. A fázishatárrege-mennyiségek egymásközi, ill. a rendszer globális elektromágneses állapotjellemzőivel fennálló egzakt kapcsolatainak csakis a vázolt módon leszármaztatott alapösszefüggésből állíthatók elő.

*e-mail: klaszlo@mail.bme.hu

Az elektromágnesség néhány kapilláris összefüggése

(A deformációt szimultán elektromos kettősrétegek kialakulása kísérheti.) A réteg felületi feszültsége és elektromos töltése egymástól nem független mennyiségek, a fázishatárfelszín töltése ion-, ill. dipólus adszorpció, vagy polarizáció (Coehn-szabály [8]) miatt nem tűnik el. A rendszer Q pontjában az $\vec{E}(Q)$ elektromos térerősség az ugyanitt elhelyezkedő e töltésre

$$\vec{f}(Q) = e \cdot \vec{E}(Q) \quad (7)$$

ponderomotorikus erővel hat, így a töltés $\delta\vec{s}$ elmozdulása közben (a rétegen áthaladó – a kényszerekkel kompatibilis – (l) -pályagörbe Q_0 és Q pontja között) a tér ellen végzett munka

$$L = - (l) \int_{Q_0}^Q (e \cdot \vec{E}) * \delta\vec{s} \quad (8)$$

Az \vec{E} térerősséget az elektrodinamika Maxwell-egyenletei közül a Faraday-féle

$$\text{rot } \vec{E} = - [(\partial\vec{B}/\partial t) / c] \quad (9)$$

indukció-törvény is tartalmazza (t az idő, c pedig a fénysebesség). Egyensúlyban az időderivált eltűnik, a sztatikus tér tehát rotáció mentes. Mivel valamennyi $V_{el}(Q)$ skaláris függvényre teljesül a $\text{rot grad } V_{el}(Q) = 0$ azonosság, az \vec{E} vektorhoz is hozzárendelhető egy skaláris V_{el} függvény (elektrosztatikus potenciál), így az (l) -görbe Q_0Q szakaszán végzett elemi munka

$$\delta L = e \delta \left\{ (l) \int_{Q_0}^Q (\text{grad } V_{el}) * \delta\vec{s} \right\} = e \delta [V_{el}(Q) - V_{el}(Q_0)] = e \delta \Delta V_{el} \quad (10)$$

(a tangenciálisan homogén fázishatárréteg $V_{el}(Q) =$ állandó feltételt kielégítő pontjai ekvipotenciális felszíneket feszítenek ki). A (6) egyenlet alapján rögzített térfogat és $\{ \dots, y_k, \dots \}$ intenzitások mellett

$$\gamma_s dA_s - e dV_{el} = 0 \quad (11)$$

A felületi feszültség összefüggései is ebből az egyenletből származtathatók.

A fázishatárréteg mechanikai és elektrosztatikus kölcsönhatásának kapcsolatát a

$$\left(\frac{\partial \gamma_s}{\partial V_{el}} \right)_{\vec{V}_{el}, \vec{A}_s} = - \left(\frac{\partial e}{\partial A_s} \right) = - q_s \quad (12)$$

egyenlet (Lippmann első törvénye)⁹ rögzíti, ahol q_e a felületi töltéssűrűség.

Az x vastagságú elektromos kettősréteg sík- ill. gömbkondenzátorral modellezhető, a felületegységre vonatkoztatott C kapacitását a

$$C = (q_s / V_{el}) = (1 / 4\pi x) \quad (13)$$

egyenlet határozza meg. A (12) egyenlet integrálja alapján a „töltött” határréteg

$$\gamma_s^{(q_s)} = \gamma_s^0 - [(q_s)^2 / C] \quad (14)$$

felületi feszültsége a töltés előjelétől függetlenül eltér a „töltetlen” réteget jellemző γ_s^0 értéktől. Az összefüggés elvi lehetőséget kínál a kettősréteg vastagságának kísérleti meghatározására. A

$$(\partial^2 \gamma_s / \partial V_{el}^2) = -C \quad (15)$$

ún. második Lippmann törvény az első törvény következménye.

A rendszer állapotváltozásaiiban az elektrosztatikus, ill. az egyéb kölcsönhatások nem feltétlenül függetlenek. A töltés nagysága és a k -ik kölcsönhatás extenzitása arányos is lehet, azaz $e = c_{e,k} \cdot X_k$ ($c_{e,k}$ dimenzionált tényező), ekkor a csatolt kölcsönhatás együtttest akár az e , akár az X_k extenzitása is jellemezheti: a mennyiségek összevonhatók. A szuperponált kölcsönhatás

$$\tilde{y}_k(Q) = y_k(Q) + c_{e,k} V_{el}(Q) \quad (16)$$

kanonikus intenzitása az egyensúlyban is változó részintenzitások helyétől független összege. A független $\{i\}$ ionok kölcsönhatásának mértékét, pl. a $\overline{V_{el}}$ elektródpotenciált is, az előbbivel alakilag egyező

$$\tilde{\mu}_i = (\mu_i^0 + RT \ln a_i) + z_i F \overline{V_{el}} \quad (17)$$

elektrokémiai potenciál szabja meg (a_i az aktivitás, z_i a töltésszám, F a Faraday állandó, μ_i^0 a kémiai normálpotenciál és R az egyetememes gázállandó). A formalizmus általánosítható. Az M relatív molekulatömegű tökéletes gázra külön-külön is ponderomotorikus hatást kifejtő kémiai-anyagi-, ill. gravitációs kölcsönhatás együttes potenciálja

$$\tilde{\mu}_i = \{ \mu_i^0 + RT \ln p(h) \} + Mg h \quad (18)$$

$p(h)$ a h referencia-szinthez tartozó nyomás, g a nehézségi gyorsulás. Így izoterm egyensúlyi viszonyok mellett a h , ill. h_{ref} referencia szinteken mérhető nyomások kapcsolatát a

$$p = p_{ref} \exp \left[(M g / R T) (h - h_{ref}) \right] \quad (19)$$

összefüggés határozza meg.

A formalizmus a kaptált anyagmennyiséget tartalmazó határrétegekre is érvényes. A szubfázis mozgása közben a kettősréteg is a szilárd szubfázis felé elhelyezkedő, „erősen kötött”, ezért fázis tulajdonságú stagnáló tartomány,¹⁰ az ún. kaptált réteg felszíné mentén „hasad fel”. Utóbbi a Ψ_{capt} saját potenciál helyett a fluid tömbfázis Ψ_L potenciáljával csökkentett

$$\zeta = \Psi_{capt} - \Psi_L \quad (20)$$

elektrokinetikai potenciállal is jellemezhető. Az aktualizált Lippmann-egyenlet sem a V_{el} és q_s rétegmennyiségeket, hanem utóbbit, ill. a fluid rétegtartomány σ töltését tartalmazza.

Az elektromágneses tér globális állapothatározói, ill. a lokális rétegmennyiségek kapcsolatai is az alapösszefüggés alkalmazásával határozhatók meg.

A (6) egyenlet a kétfázisú folytonos rendszer *Guggenheim*-féle többleteire (a réteg s -indexszel jelölt tényleges átlagmennyiségeire) vonatkozó *Legendre*-függvényt is tartalmazza. Ha a teljes felülete mentén horizontálisan izotróp réteg kapilláris ($A_s \neq 0$) és elektromágneses kölcsönhatásban is résztvesz, belső energiájára szükségképp teljesül a

$$dE_{el} = -\{(P^s * dE^s + M^s * dH^s) / 2\} - p dV^s + \gamma_s dA_s = 0 \quad (21)$$

összefüggés. A Maxwell-relációk alapján tehát

$$(\partial V^s / \partial |\vec{E}|) = 2 (\partial \vec{P}_t / \partial p) \quad (22a)$$

$$(\partial V^s / \partial |\vec{H}|) = 2 (\partial \vec{M}_t / \partial p) \quad (22b)$$

is fennáll. A térfogatváltozással összefüggő elektro-, ill. magnetosztrikció mértéke és a nyomásváltozás hatására fellépő piezoelektromos, ill. piezomágneses effektus mennyiségei nem függetlenek.^{11,12} A réteg anyagsűrűségének $|\vec{P}^s|$ polarizációja, ill. $|\vec{M}^s|$ mágnesezettsége arányos a $\chi_{el,m}$ szuszceptibilitások $\{X_l^s; X_m^s\}$ felületi sűrűségeivel. A (21) kapcsolat alapján így a

$$2 (\partial \gamma_s / \partial |\vec{E}|) = - (\partial |\vec{P}^s| / \partial A_s) = -X_l^s |\vec{E}| \quad (23a)$$

$$2 (\partial \gamma_s / \partial |\vec{H}|) = - (\partial |\vec{M}^s| / \partial A_s) = -X_m^s |\vec{H}| \quad (23b)$$

szuszceptibilitás kizárólag pozitív értékeket vehet fel, a mágneses szuszceptibilitás azonban paramágneses anyagokra pozitív, diamágnesesekre negatív előjelű mennyiség. Ezért a felületi feszültség az elektromágneses tér intenzitásváltozásával a kapilláraktivitáshoz, ill. inaktivitáshoz hasonlóan egyaránt csökkenhet vagy növekedhet. A kapcsolódó pl. a habképződési, ill. megszűnési, őrlési, ill. a Rehbinder-féle, stb. effektusok tehát elektromágneses kölcsönhatással is előidézhetők. A felületi feszültség és a térmennyiségek kapcsolatára vonatkozó összefüggések a *Gibbs*-féle adszorpciós egyenlet elektromágneses megfelelői.

A rétegsuszceptibilitás összefüggéseire mérési módszerek alapozhatók.

Electromagnetic interaction and capillarity

The electromagnetic and the corresponding capillary properties of a system are determined by the global state parameters and by the internal electric and magnetic forces within their interfaces. In this paper a possible interpretation of this interaction is elucidated and characteristic relations are defined.

The interfaces and the variables of the electromagnetic interaction

Electromagnetic interactions are related to charges and their motion. When a system is transferred from a reference state to a new state by continuous deformation the procedure involves dislocation of electric charges and particles. In equilibrium in each point Q of the system with coordinates $\zeta \in \{x, y, z\}$ the local deformation is $\{\dots, \varepsilon_{\zeta\zeta}(Q), \dots\}$. The new state can be characterized by the canonical intensities $\{\dots, y_k, \dots\}$ (e.g., temperature T) of the independent interactions

A kapillaritás apparátusa általános – elvileg a független kölcsönhatások mindegyikére kiterjeszhető érvényű – termosztatikai kapcsolatokat rögzít.

Összefoglalás

A kapillaritás formalizmusa közvetlenül érvényesíti a kémiai-anyagi rendszerek állapotát megszabó termosztatikai elveket. Az alapösszefüggés a belső erők munkáját a fázishatárretegek mennyiségeivel és az elektromágneses kölcsönhatás adekvát többleteivel fejezi ki. Biztosítja az elektromágneses kölcsönhatások különböző, pl. lokális, ill. globális mennyiségeihez tartozó kapcsolatok előállítását és módot ad az alpmennyiségek kísérleti meghatározására is.

Köszönetnyilvánítás

Köszönet Bosznai György önzetlen segítségéért.

Irodalom

- 1 Chattoiraj, D. K., Birdi, K. S. *Adsorption and the Gibbs Surface Excess*, Plenum Press: New York, London, **1984**.
- 2 Bakker, G. *Kapillarität und Oberflächenspannung* (Wien, W.; Harms, F. ed.: Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 6.), Akademische Verlagsgesellschaft: Leipzig, **1926**.
- 3 Rusanov, A. I. *Phasengleichgewichte und Grenzflächeneigenschaften*, Akademie-Verlag: Berlin, **1978**.
- 4 Pászli, I.; László, K. *Colloid Polym Sci.* **2004**, 282, 243.
- 5 Pászli, I.; László, K. *Progr. Colloid Polym Sci.* **2004**, 125, 144.
- 6 Guggenheim, E. A. *Thermodynamics*, North-Holland Publ. Co.: Amsterdam, **1950**.
- 7 Fényes, I. *Termodinamika és termodinamika*, Műszaki K.: Budapest, **1968**.
- 8 Budó, Á. *Kísérleti fizika, II.*, Tankönyvkiadó: Budapest, **1979**.
- 9 Lippmann, M. *Ann. Chim. Phys.* **1875**, 5, 494.
- 10 Lyklema, H. *Electrokinetics: The Dynamics of the Stagnant Layer* (10th Int. Conf. on Colloid and Interface Sci., Plenary Lecture), Bristol, **2000**.
- 11 Leontowitsch, M. A. *Einführung in die Thermodynamik*, Deutscher Verl. d. Wissenschaften: Berlin, **1953**.
- 12 Webb, G. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, 48, 2589.

$k \in \{1, \dots, \lambda, \dots, n\}$ and the conjugated extensities $\{\dots, X_k, \dots\}$. From these parameters the integral *Legendre* transforms of the energy U or the differential *Helmholtz* equations can be derived (eqs. 1 and 2, respectively). The meaning of the characteristic function U_λ depends on the choice of the interactions.

The deformation work of a system can be given by eq. 3, where p and V_{sys} are the pressure and the volume of the system, respectively, which contains a number d discontinuous regions of volume V_d and capillary pressure p_d . A_s and λ_s are the contact area and surface tension, respectively, of each elemental lamellar interface of number s . The last term containing the stress tensor \hat{p} and the scalar product $\hat{p} : \hat{\varepsilon}$ is the *Legendre* function of the elastic potential. In equilibrium eq. 3 transforms to eq. 6, for the corresponding

electromagnetic contribution can be given by the first term of the latter expression. Eq. 6 is the fundamental differential equation of capillarity.

Capillarity and electromagnetic properties

The surface tension and the electric charge of a layer are not necessarily independent. The deformation can be accompanied by the development of electrical charges. Surface charge cannot disappear by ionic/dipole adsorption or polarization.⁸ Using the ponderomotoric force in eq. 7 the work against the electric field $S_{\phi\psi}$ when the electric charge e moves by $\phi \in \{\phi; \psi\}$ can be given by eq. 8. (I) is the trajectory between Q and Q_0 . Using the Maxwell relation eq. 9 the incremental work along the distance u_{ϕ} is given by eq. 10. At constant volume and $\{\dots, y_k, \dots\}$ eq. 11 is obtained.

The electrostatic and other interactions are not necessarily independent during changes. The electric charge might be

proportional to the extensity of interaction k . Thus the total interaction can be expressed by eq. 16. The interaction of the independent ions $\{i\}$, e.g., the electrode potential $\overline{V}_{el, i}$ is set by the electrochemical potential eq. 17. a_i is the activity, z_i is the charge, F is the Faraday constant, μ_i^0 is the normal potential and R is the universal gas constant.

The Legendre function of the Guggenheim excesses of a two-phase continuous system is also involved in eq. 6. If capillary and electromagnetic interactions take place the internal energy can be given by eq. 21, where s refers to average quantities. Based on the Maxwell relations eqs. 22a and b hold as well. From eqs. 21 and 22 we get eqs. 23. The electric susceptibility can be only positive-valued, while the magnetic susceptibility is positive for paramagnetic and negative for diamagnetic materials, similarly to capillary activity and inactivity. The relationships between the surface tension and the electric and magnetic fields are the electromagnetic analogues of the Gibbs adsorption equation, as Eq. 1 is also applicable to surface excess quantities.