

Kapilláris effektusok és a Cailletet-Mathias szabály

PÁSZLI István

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Fizikai Kémia Tanszék, 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 2.

Bevezetés

Az empirikus Cailletet-Mathias szabály¹ folyadék/gőz fázisok sűrűség-eltérésének hőmérsékletfüggését írja le. A tömbfázis változóit tartalmazó összefüggés azonban a hagyományos kapillaritáselmélet^{2,3,4} alapján is levezethető. Az eljárás a dimenzióanalízis skaláris változókra vonatkozó általános alapegyenletével kiegészített reprezentáció alapján lehetséges.^{5,6,7}

A $\phi \in \{\varphi; \psi\}$ fázispár $s_{\varphi\psi}$ határrétegének állapotát a belső erők és a szomszédos tömbfázisok u_{ϕ} potenciálja határozza meg. Ez i -féle (pl. termikus-, mechanikai-, kémiai-anyagi-, stb.) független kölcsönhatás esetén - az algebra alaptétele értelmében - a fázisokat külön-külön jellemző és kritikus állapotban eltűnő

$${}_{\phi}x_i(y_i) = c_{\phi}(y_i^{ref} - y_i)^{n_{\phi}} = \{y_i^{ref}(1 - y_i^*)\}^{n_{\phi}} / n_{\phi} \quad (1)$$

alapmennyiségek $\{\dots, {}_{\phi}x_i, \dots\}$ együttesének függvénye (c_{ϕ} és n_{ϕ} a ϕ -fázis állandói, y_i^* az y_i^{ref} referencia-értékre vonatkoztatott redukált intenzitás). Az összefüggés az i -ik kölcsönhatás ún. skála-törvénye, azt is kifejezi, miként szabják meg az $\{\dots, y_i, \dots\}$ kanonikus intenzitások, ill. egy-egy y_i alapváltozó a ${}_{\phi}x_i(y_i)$ leszármaztatott mennyiséget. Az alapmennyiségek fázisonként összevont értékei a

$$\chi_{\phi}(\dots, {}_{\phi}x_i, \dots) = \prod_i |{}_{\phi}x_i|^{v_i} \quad (2)$$

szubsztanciális paraméterek (a v_i kitevők kizárólag az i -ik kölcsönhatás-típust jellemző és a leszármaztatható összefüggésekben rögzített értékű univerzális állandók). A (2) hatványszorzatban bármelyik ${}_{\phi}x_j$ kölcsönhatási alapmennyiség elválasztható a többi kölcsönhatás

$${}^0\chi_{\phi}^{(j)} = \prod_i |{}_{\phi}x_i|^{v_i}$$

összevont járulékatól. A fluid fázispár kollektív jellegű (a szomszédos fázisok tulajdonságaitól együttesen függő), csak pozitív skaláris értékeket felvevő $\gamma_{\varphi\psi}$ felületi feszültsége és a fázisok individuális szubsztanciális paraméterei kapcsolatát a

$$\gamma_{\varphi\psi}(\dots, {}_{\varphi}x_i; {}_{\psi}x_i, \dots) = \prod_i |{}_{\varphi}x_i|^{v_i} |{}_{\psi}x_i|^{v_i} = \begin{cases} {}^0\gamma_{\varphi\psi}^{(i)} \gamma_{\varphi\psi}(y_i) \\ \chi_{\varphi} \chi_{\psi} \end{cases} \quad (3)$$

transzformációs összefüggés fejezi ki.⁷ $\gamma_{\varphi\psi}$ -nek ${}^0\gamma_{\varphi\psi}^{(i)}$ az y_i -től független, $\gamma_{\varphi\psi}(y_i)$ pedig az y_i -től függő része. A χ_{ϕ} paraméterek tehát $\gamma_{\varphi\psi}$ multiplikatív komponensei. Az összefüggés felhasználásával a kapillaritás kollektív mennyiségeken értelmezett összefüggései individuális változókkal - ún. paraméteres reprezentációban - is megadhatók. A tradicionális kapillaritás és a dimenzióelmélet összefüggései algebrai lehetőséget kínálnak a koegzisztens fázisok kizárólag ún. tömbfázis mennyiségeket tartalmazó kapcsolatai - így a Cailletet-Mathias szabály - elvi meghatározására.

A McLeod-egyenlet és a parachor

A szubsztanciális paraméterek hőmérsékletfüggése a T hőmérséklettel, ill. a kémiai-anyagi kölcsönhatás hőmérsékletfüggő változóival is kifejezhető. Az egykomponensű, kétfázisú rendszerek mindössze egyetlen szabadsági fokkal rendelkeznek: állapotukat egyetlen intenzitás-paraméter szabja meg. A hőmérsékletfüggés a szabad felszíneket képező fázisokra - fázisonként általában eltérő értékű n_T mennyiség feltételezésével az (1) és (3) egyenlet alapján - a

$$\chi_{\phi} = {}^0\chi_{\phi}^{(T)} \left\{ \frac{1}{n_T} T_{crit} (1 - T_{red})^{n_T} \right\}^{v_T} \quad (4)$$

kapcsolattal értelmezhető (az indexek rendre a kritikus-, ill. a redukált állapotra utalnak). A fázisok sűrűsége külön-külön is a hőmérséklet függvénye. Utóbbi rendre a ρ_{ϕ} tömbfázis sűrűségek $\Delta^{(1)}\rho = \rho_L - \rho_V$ lineáris (ill. $\Delta^{(2)}\rho = \rho_L^2 - \rho_V^2$ ún. négyzetes) eltéréssel is jellemezhető. A hőmérséklet helyett a sűrűségek függvényeként kifejezett (ún. skálatranszformált) szubsztanciális paraméterek - a teljes analógia miatt - az alapmennyiségnek a sűrűség (vagyis a hőmérséklet) változásától független ${}_{(1)}\chi_{\phi}^{(\rho)}$, ill. ${}_{(2)}\chi_{\phi}^{(\rho)}$ inkrementumainak és a sűrűségtől függő alapmennyiségek $N = \{\bar{N}, N\}$ kitevőjű hatványainak szorzataként adhatók meg. Az inkrementumok azonban a ${}^0\chi_{\phi}^{(T)}$ mennyiséggel, az univerzális kitevő pedig a v_T -vel egyezik meg (előbbi a termikus kölcsönhatástól, utóbbi pedig a skálatörvénytől független). Általában az alapmennyiség ($v = \{1; 2\}$)

$${}_{\phi}x_p(\Delta^{(v)}\rho) = ({}_{(v)}c_{\phi}(\Delta^{(v)}\rho - \Delta^{(v)}\rho^{crit}))^N \equiv ({}_{(v)}c_{\phi}(\Delta^{(v)}\rho))^N$$

nagyságú, így a lineáris szubsztanciális paraméter

$$\chi_{\phi}(\Delta^{(1)}\rho) = ({}^0\chi_{\phi}^{(T)} ({}_{\phi}x_p(\Delta^{(1)}\rho)))^{v_T} = ({}^0\chi_{\phi}^{(T)} ({}_{(1)}c_{\phi}^{v_T})) ((\rho_L - \rho_V)^{\bar{N}})^{v_T} \quad (5)$$

kifejezéséhez, ill. a négyzetes sűrűségekhez tartozó

$$\chi_{\phi}(\Delta^{(2)}\rho) = ({}^0\chi_{\phi}^{(T)} ({}_{(2)}c_{\phi}^{v_T})) ((\rho_L^2 - \rho_V^2)^{\bar{N}})^{v_T} \quad (6)$$

paraméterhez szükségképp eltérő nagyságú exponens tartozik.

A kapilláris- és a kölcsönhatási mennyiségek kapcsolatai általában már lineáris közelítésű alapmennyiségek és azonos n_T értékek feltételezésével is levezethetők.

A szabadfelszíni felületi feszültség a (4) - (5) egyenlet és a hőmérséklettől független $\{{}^0\chi_{\phi}^{(T)} {}^0\chi_{\psi}^{(T)}\} = {}^0\gamma_{\varphi\psi}^{(T)}$ alapmennyiség felhasználásával:

$$\gamma_{LV} = {}^0\gamma_{LV}^{(T)} {}_{\phi}x_T^{2v_T} = {}^0\gamma_{LV}^{(T)} \left\{ \frac{1}{n_T} T_{crit} (1 - T_{red})^{n_T} \right\}^{2v_T}$$

Az összefüggésből $n_T = 1$ feltételezés mellett adódik a hőmérsékletfüggést leíró

$$\gamma_{LV}(T) = ({}^0\gamma_{LV}^{(T)} T_{crit}^{v_T}) (1 - T_{red})^{2v_T} \quad (7)$$

ún. van der Waals egyenlet.⁸

A sűrűségfüggést meghatározó általános egyenletek a hőmérsékletfüggés kapcsolatainak analogonjai.

A (4) és (6) kapcsolat egyértelműen meghatározza az anyagi összefüggéseket, pl. a (3) egyenlettel összhangban a

$$\gamma_{LV}(\Delta^{(1)}\rho) = ({}^0\gamma_{LV}^{(T)} \bar{c}) (\rho_L - \rho_V)^{2\nu_T \bar{N}} \quad (8)$$

McLeod-formulát.⁹ A négyzetes sűrűségkülönbséget tartalmazó

$$\gamma_{LV}(\Delta^{(2)}\rho) = ({}^0\gamma_{LV}^{(T)} \bar{c}) (\rho_L^2 - \rho_V^2)^{\nu_T \bar{N}} \quad (9)$$

felületi feszültség formula is a (4) és (7) összefüggésekből állítható elő (\bar{c} és \bar{c} a szomszédos fázisok összevont állandói).

A (9) egyenlet hőmérséklet-független tényezője alapján értelmezhető (tisztá fluid komponensekre) a hőmérséklettől valóban független

$$P = {}^{2\nu_T \bar{N}} \sqrt[{}^0\gamma_{LV}^{(T)} \bar{c} M]{} \equiv \frac{\{\gamma_{LV}(T)\}^{1/2\nu_T \bar{N}}}{\rho_L - \rho_V} M$$

Sugden-féle parachor.¹⁰

A tömbfázis kapcsolatok

A felületi feszültség az állapotot jellemző különböző tömbfázis mennyiségek, pl. a hőmérséklet vagy a sűrűségek függvényeként is kifejezhető. Az összefüggésekből az algebrailag ugyanabban a pozícióban tartalmazott felületi feszültség tehát eliminálható. Ennek alapján állíthatók elő a tömbfázis mennyiségek kapcsolatai is. A hőmérséklet-függésre vonatkozó (7) és a (8) egyenletből

$$\rho_L - \rho_V = {}^{2\nu_T \bar{N}} \sqrt{\frac{T_{crit}}{c}} (1 - T_{red})^{(1/\bar{N})} = k_{(1)} (1 - T_{red})^{\bar{k}}$$

a (7) és (9) kifejezés egybevetéséből pedig

$$\rho_L^2 - \rho_V^2 = {}^{2\nu_T \bar{N}} \sqrt{\frac{T_{crit}}{c}} (1 - T_{red})^{(1/\bar{N})} = k_{(2)} (1 - T_{red})^{\bar{k}}$$

($k_{(1)}$, $k_{(2)}$, ill. \bar{k} , \bar{k} a fázis-állandók egybefoglalt értékei). A sűrűségekre fennálló

$$(\rho_L^2 - \rho_V^2) = (\rho_L + \rho_V)(\rho_L - \rho_V)$$

azonosság, ill. az előbbi egyenletek felhasználásával

$$\rho_L + \rho_V = {}^{2\nu_T \bar{N}} \sqrt{\frac{c}{T_{crit}}} (\rho_L - \rho_V)^{(\bar{N}/\bar{N})-1} = k_{(12)} (1 - T_{red})^K \quad (10)$$

A hőmérsékleti faktor binomiális kifejezés, ezért a

$$(1 - T_{red})^K = 1 - K T_{red} + \frac{1}{2!} K(K-1) T_{red}^2 - \dots \quad (11)$$

hatványsor egy véges részösszegével is közelíthető. Első rendben a (10) egyenlet alapján

$$\rho_L + \rho_V = k_{(12)} \{1 - K T_{red}\}$$

Az összeg $T_{red} = 0$, ill. $T_{red} = 1$ mellett sem tűnik el, mert a sűrűségek közül legalább az egyik pozitív, vagyis az exponensre teljesül a $K < 0$ feltétel. Az utóbbi kapcsolat - abszolút zérus-fokra, ill. a kritikus állapotra vonatkozó - extrapolációjával az együtthatókra

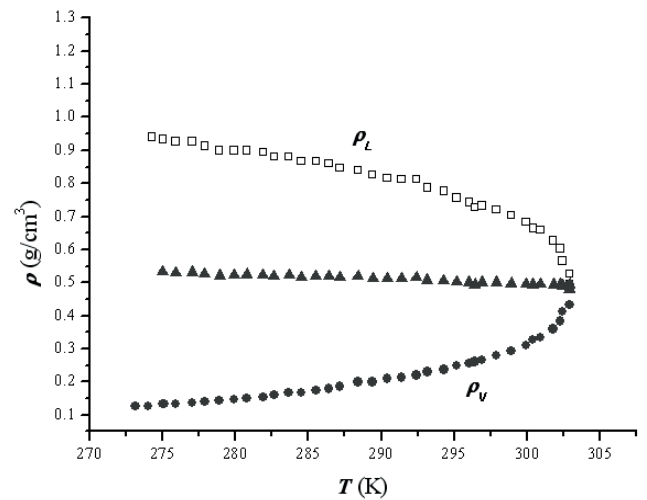
$$k_{(12)} = \rho_L^0$$

$$K = \left((2\rho_L^{crit} / \rho_L^0) - 1 \right)$$

adódik, ha $T = 0$ esetén a gőz sűrűsége eltűnik, vagy elhanyagolható a ρ_L^0 folyadék sűrűség mellett (ρ_L^{crit} a kritikus állapotbeli sűrűség). A (10) egyenlet így éppen a

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}(\rho_L(T) + \rho_V(T)) &= \\ &= \frac{1}{2}\rho_L^0 + \left[\left(\rho_L^{crit} - \frac{1}{2}\rho_L^0 \right) \frac{1}{T_{crit}} \right] T = a + bT \end{aligned} \quad (12)$$

Cailletet-Mathias szabályt¹ fejezi ki. A levezetés módja eltér az Eyring-féle eljárástól.¹¹ A széndioxid sűrűségének mért,¹² ill. átlagos értékeit tartalmazza az 1. ábra.



1. Ábra. CO₂ sűrűséggörbe Amagat mérései alapján.¹² A▲jellel ábrázolt adatsort a (13) egyenlettel számítottuk.

A sűrűségek átlagos értékei a K-ben megadott hőmérséklet függvényében a

$$\frac{1}{2}(\rho_L + \rho_V) = -0,00151T + 0,94908 \quad (13)$$

egyenlettel közelíthetők.

A Cailletet-Mathias szabályra vonatkozó valamennyi megállapítás lineárisnál magasabb rendű összefüggésekre is általánosítható. A (11) sorfejtés felhasználásával másodrendű közelítésben - a fizikailag még nem értelmezett - Young-féle összefüggés [13] is megkapható. A sűrűség-kifejezések összege-, ill. különbségeként adódó, algebrailag négyparaméteres

$$\rho_L(T) = \frac{1}{2} \left\{ k_{(1)} (1 - T_{red})^{\bar{k}} + k_{(12)} (1 - T_{red})^K \right\}$$

$$\rho_V(T) = \frac{1}{2} \left\{ k_{(12)} (1 - T_{red})^K - k_{(1)} (1 - T_{red})^{\bar{k}} \right\}$$

összefüggések alapján a koegzisztens fázisok sűrűségei külön-külön elvileg, ill. kísérletileg is meghatározhatók. A leszármaztatott kapcsolatok és a fázisátalakulások, ill. a kritikus jelenségek szabályai¹⁴ közt szigorú megfeleltetés érvényesül.

A tömbfázis sűrűségeket és a határreget jellemző kitevőket is tartalmazó Cailletet-Mathias szabály éppen azt fejezi ki, hogy a rendszer különböző tartományai közt - az egyensúly transzitivitásával összhangban - kapcsolatok állnak fenn.

Összefoglalás

A paraméteres reprezentáció alkalmazásával a koegzisztens fázisok/gőz rendszerek sűrűségeit meghatározó empirikus Cailletet-Mathias szabály elvileg is levezethető. A látszólag tömbfázis változókat tartalmazó összefüggés értelmezése valójában a kapillaritás illetékességi körébe tartozik. A felületi feszültség kifejezéséből - az eliminálhatóság miatt - előállítható összefüggés számfaktorai valóban állandók. A kizárólag fizikailag értelmezett karakterisztikus változókat tartalmazó Cailletet-Mathias-féle összefüggés is kifejezi, hogy - a termodinamikai egyensúly feltételeivel összhangban - a rendszer különböző (réteg- és a rétegeket generáló tömbfázis) tartományai, ill. mennyiségeik egyensúlyi állapotban egymástól nem függetlenek.

Köszönetnyilvánítás

Szerző köszönettel tartozik Bosznai Györgynek a technikai segítségért.

Irodalom

1. Cailletet, L.; Mathias, E. *Compt. Rend.* **1886**, 102, 1202.
2. Gibbs, J. W. *The Collected Works (Vol. I)*, Longmans, New York, **1928**.
3. Defay, R.; Prigogine, I.; Bellemans, A. *Surface Tension and Adsorption*, Longmans, **1966**.
4. Rusanov, A. I. *Phasengleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen*, Akademie-Verlag, Berlin, **1978**.
5. Wallot, J. *Grössengleichungen, Einheiten und Dimensionen*, J. A. Barth Verl., Leipzig, **1953**.
6. Szücs, E. *Similitude and Modelling (Fundamental Studies in Engineering 2)*, Elsevier, Amsterdam, **1980**.
7. Pászli, I.; László, K. *Colloid Polym Sci* **2004**, 282, 243; *Magy. Kémiai Folyóirat* **2004**, 109-110, 76.
8. van der Waals, J. D. Z. *phys. Chem.* **1894**, 13, 715.
9. McLeod, D. B. *Trans. Faraday Soc.* **1923**, 19, 38.
10. Sugden, S. J. *Chem. Soc.* **1924**, 125, 1177.
11. Eyring, H. J. *Chem. Physics* **1936**, 4, 283.
12. Amagat, E.-H. *Compt. Rend.* **1892**, 114, 1093.
13. Young, S. *Sci. Proc. Roy., Dublin Soc.* **1910**, 12, 374.
14. Stanley, E. H. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University Press, New York City, **1982**.

Capillary effects and the Cailletet-Mathias Law

The empirical Cailletet-Mathias Law can also be deduced from traditional capillary theory.

The state of the interface $s_{\phi\psi}$ of the phases $\phi \in \{\phi; \psi\}$ is defined by the internal forces and the potential u_{ϕ} of the adjacent bulk phases. In the case of i independent, e.g., thermal, mechanical, chemical, etc. interactions it is a function of the basic quantities $\{\dots, \phi x_i, \dots\}$ given by eq. 1,

$$\phi x_i(y_i) = c_{\phi} (y_i^{ref} - y_i)^{n_{\phi}} = \{y_i^{ref} (1 - y_i^*)^{n_{\phi}} / n_{\phi}\} \quad (1)$$

where c_{ϕ} and n_{ϕ} are the constants of the phase ϕ and y_i^* is the reduced intensity with respect to a reference value y_i^{ref} . The cumulative values of the basic quantities, i.e. the substantial parameters, for each phase can be expressed by eq. 2,

$$\chi_{\phi}(\dots, \phi x_i, \dots) = \prod_i | \phi x_i |^{v_i} \quad (2)$$

where the exponent v_i is a fixed constant characterizing only the i -th interaction. The relation between the collective surface tension $\gamma_{\phi\psi}$ of the fluid phases and the individual substantial parameters of the phases is given by eq. 3:

$$\gamma_{\phi\psi}(\dots, \phi x_i; \psi x_i, \dots) = \prod_i | \phi x_i \psi x_i |^{v_i} = \begin{cases} \gamma_{\phi\psi}^{(i)} \gamma_{\phi\psi}(y_i) \\ \chi_{\phi} \chi_{\psi} \end{cases} \quad (3)$$

Thus, the parameters χ_{ϕ} are multiplicative components of $\gamma_{\phi\psi}$.

The dependence on the temperature T of the substantial parameters can also be expressed in terms of the temperature dependent variables of the chemical interactions. The number of degrees of freedom of systems composed of two phases of a single component is 1: their state is defined by a single intensive parameter. The temperature dependence is given in eq. 4,

$$\chi_{\phi} = {}^0 \chi_{\phi}^{(T)} \left\{ \frac{1}{n_T} T_{crit} (1 - T_{red})^{n_T} \right\}^{v_T} \quad (4)$$

where n_T is generally different for each phase. The subscripts *crit* and *red* refer to the critical and reduced states, respectively. As the density of the phases are temperature dependent, expression 4 can be transformed into eq. 6. From eqs. 4 and 5, if $n_T = 1$, the van der Waals and McLeod equations can be deduced (eqs. 7 and 8).

$$\chi_{\phi}(\Delta^{(1)} \rho) = ({}^0 \chi_{\phi}^{(T)}) ({}_{\phi} x_p(\Delta^{(1)} \rho))^{v_T} = ({}^0 \chi_{\phi}^{(T)} ({}_{(1)} c_{\phi}^{v_T})) ((\rho_L - \rho_V)^{\bar{N}})^{v_T} \quad (5)$$

$$\chi_{\phi}(\Delta^{(2)} \rho) = ({}^0 \chi_{\phi}^{(T)} ({}_{(2)} c_{\phi}^{v_T})) ((\rho_L^2 - \rho_V^2)^{\bar{N}})^{v_T} \quad (6)$$

$$\gamma_{LV}(T) = ({}^0 \gamma_{LV}^{(T)} T_{crit}^{v_T}) (1 - T_{red})^{2v_T} \quad (7)$$

$$\gamma_{LV}(\Delta^{(1)} \rho) = ({}^0 \gamma_{LV}^{(T)} \bar{c}) (\rho_L - \rho_V)^{2v_T \bar{N}} \quad (8)$$

The surface tension can be expressed as the function of various bulk quantities, e.g., temperature or density. This leads to eq. 10, where the temperature factor can be approximated by a finite sum of eq.11.

$$\rho_L + \rho_V = 2v_T \bar{N} \sqrt{\frac{c}{c}} (\rho_L - \rho_V)^{(\bar{N}/\bar{N})-1} = k_{(12)} (1 - T_{red})^K \quad (10)$$

$$(1 - T_{red})^K = 1 - K T_{red} + \frac{1}{2!} K(K-1) T_{red}^2 - \dots \quad (11)$$

Even if $T_{red} = 0$ or $T_{red} = 1$, $K < 1$, as at least one of the densities is positive. Eq.10 is therefore identical to the Cailletet-Mathias Law, which can be given alternatively by eq. 12:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} (\rho_L(T) + \rho_V(T)) = \\ = \frac{1}{2} \rho_L^0 + \left[\left(\rho_L^{crit} - \frac{1}{2} \rho_L^0 \right) \frac{1}{T_{crit}} \right] T = a + bT \end{aligned} \quad (12)$$

Data calculated from measured CO_2 densities [12] illustrates the procedure.

The considerations leading to the Cailletet-Mathias Law can be extended to non-linear relations.