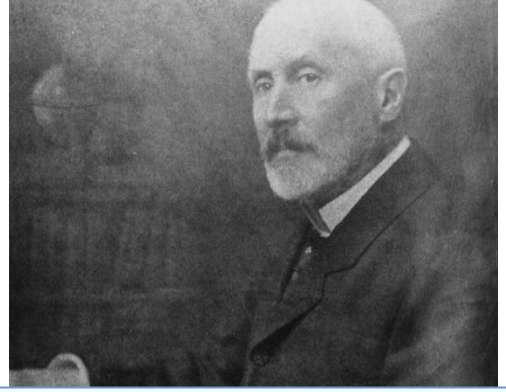


Báró Eötvös Loránd (Roland)
1848 -1919
Egy élet két forradalom között

A kolloidkémia Eötvös egyenlete

Eötvös 175 Tudományos Emlékülés

MTA Székház, Nagyterem, 2023. szeptember 20.

Kaptay György

ME, az MTA rendes tagja

MISKOLCI EGYETEM

Az egyenlet, mai jelölésekkel

$$\sigma \cdot V_m^{2/3} = k \cdot (T_{cr} - T)$$

σ (N/m = J/m2) = a folyadék felületi feszültsége, Vm (m3/mol) = a folyadék moláris térfogata, Tcr (K) = a folyadék kritikus hőmérséklete, T (K) = a folyadék hőmérséklete, k (J/Kmol2/3) = az Eötvös állandó, átlag értéke 2,1 E-7 J/Kmol2/3.

Újítások: a felületi feszültség mérése 160 (!) folyadékon, ráadásul a forrásvonal mentén, ami elvezet ahhoz a felismeréshez, hogy a felületi feszültség a kritikus ponton nullává válik + a felületi feszültség és a „molekulatérfogat” kapcsolata.

Megszorozva mindkét oldalt $N_{Av}^{1/3}$-val:

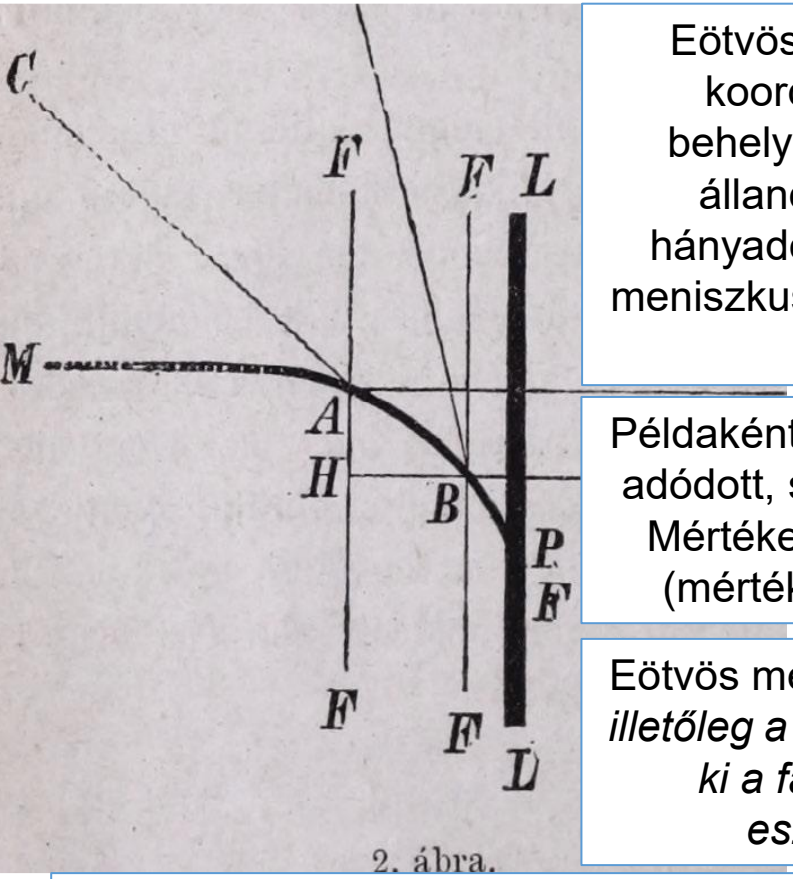
$$\underbrace{\sigma \cdot \underbrace{V_m^{2/3} \cdot N_{Av}^{1/3}}_{\text{m2/mol = moláris felület}}}_{\text{J/mol = moláris felületi energiatöbblet}} = k' \cdot (T_{cr} - T)$$

k’ (J/Kmol) = a korrigált Eötvös állandó, átlag értéke 17,7 J/Kmol. Így a bal oldal értelme: az az energia, ami 1 mol atom/molekula átviteléhez szükséges a folyadék belsejéből annak felületére. Ez a felületi feszültség modern modellezésének alapja.

R. Eötvös. Über den Zusammenhang der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten mit ihrem Molecularvolumen. Annalen der Physik 263 (1886) 448-459.

Az alapok = a kísérleti háttér

A „tüneményeket” Eötvös nemcsak tanulmányozza, hanem „elméleti okoskodásokkal” is színesíti (rengeteget fejlődött a magyar nyelv 50 év alatt, lásd Széchenyi 1825: a Hitel).



2. ábra.

Eötvös reflexiós módszerével a folyadék felszín két pontjának koordinátáit határozza meg 5 mikron (!!!) felbontással. Ezt behelyettesítve a Laplace egyenletbe (1806) kapja a kapilláris állandót, ami lényegében a felületi feszültség és a sűrűség hányadosa. Itt a nem nedvesítő Hg példáját látjuk lefelé görbülő meniszkusszal (a nedvesítő víz és szerves folyadékok meniszkusza a függőleges L-L üveglap mentén felfelé görbül).

Példaként csak a Hg kapilláris állandója van megadva, ami 2,442-re adódott, szemben Laplace 2,55-ös értékével (a görbület hatása?) . Mértékegység „persze” nincs, ami a fizika „nagyszerű” tradíciója (mértékegység a fizikában azóta sincs, találja ki mindenki …).

Eötvös mellett társszerző sincs, bár leírja, hogy *„E kísérletek kivitelét illetőleg a fő érdem Pokorny Ottokár műegyetemi repetitor urat illeti, ki a fáradságos beállításokat a kezdetlegesen összeállított eszközön nagy türelemmel és ügyességgel végezte”.*

„A kathetometer Perreaux műhelyéből való volt, a theodolit Starke és Kummer műhelyéből származott, ezt Aujeszky Lipót főreáltanodai tanár úr volt szíves a rendelkezésemre bocsájtani.”

B. Eötvös Loránd: Új módszer a capillaritási tünemények tanulmányozására. Műegyetemi Lapok 1 (1876) 2-10. (felolvasva: MTA III.o. 1876. jan. 10.)

A nemzetközi helyzet fokozódik … (1)

Az ideális gáztörvény végre elkészült,
sőt, van der Waals már módosította is:
mi következik innen Eötvös méréseire nézve,
és vajon kihasználta-e Eötvös
a kínálkozó történelmi lehetőséget?

Tökéletes gáztörvény és a gázállandó

Robert Boyle,
1627 - 1691

1662: p*V = const
(T = const, n = const)

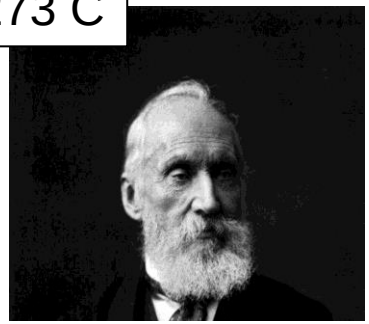
1811: n = const
(V, p, T = const)

Amedeo Avogadro,
1776 - 1856

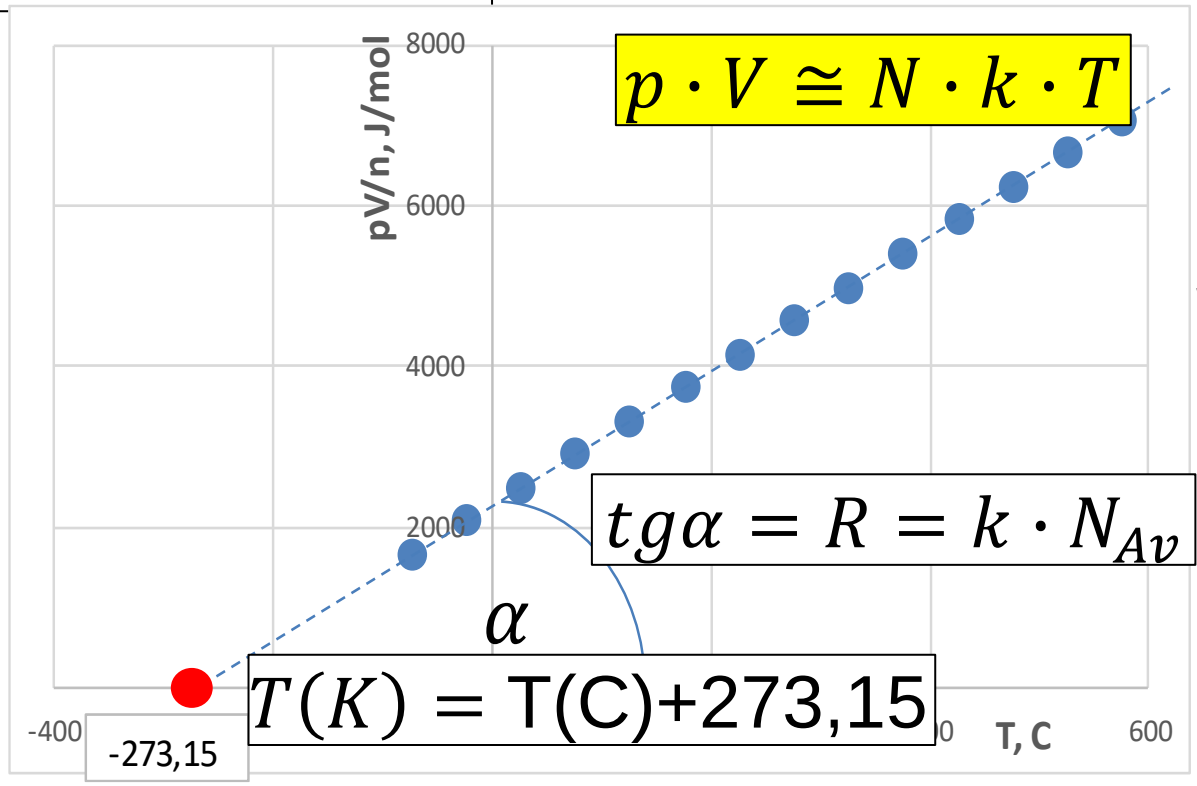
1787: V/T = const
(p = const, n = const)

1848: abszolút nulla fok = -273 C

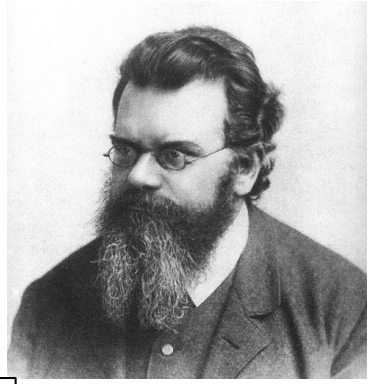
Jacques Charles,
1746 - 1823



William Thompson =
= Lord Kelvin,
1824 – 1907



Joseph Louis
Gay-Lussac,
1778 - 1850

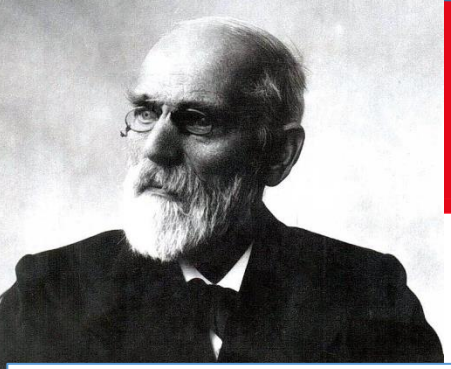


Ludwig Boltzmann,
1844 - 1906

1808: p/T = const
(V = const, n = const)

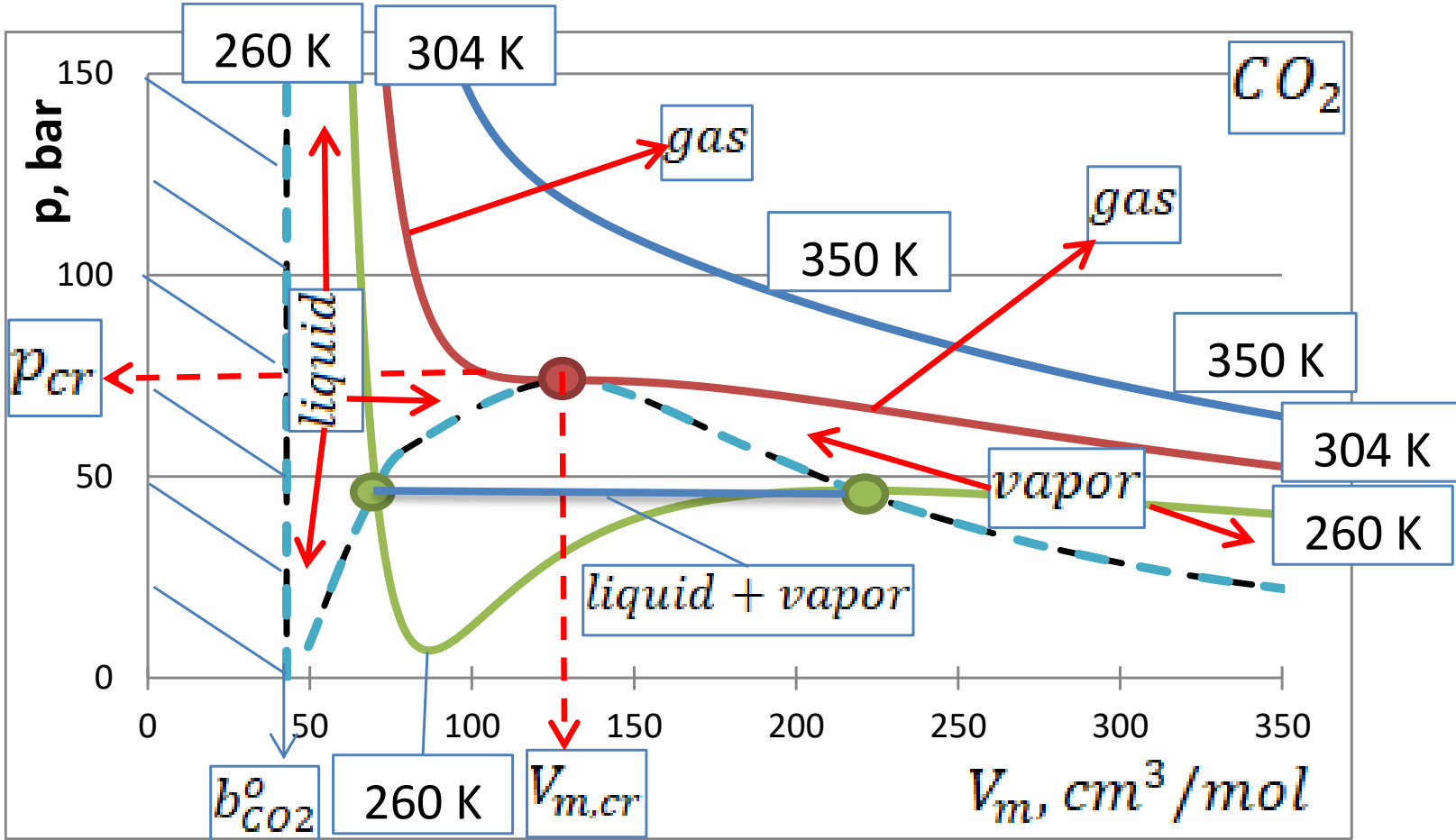
1871: kinetikus gázelmélet, k

A kritikus állapot (1873)

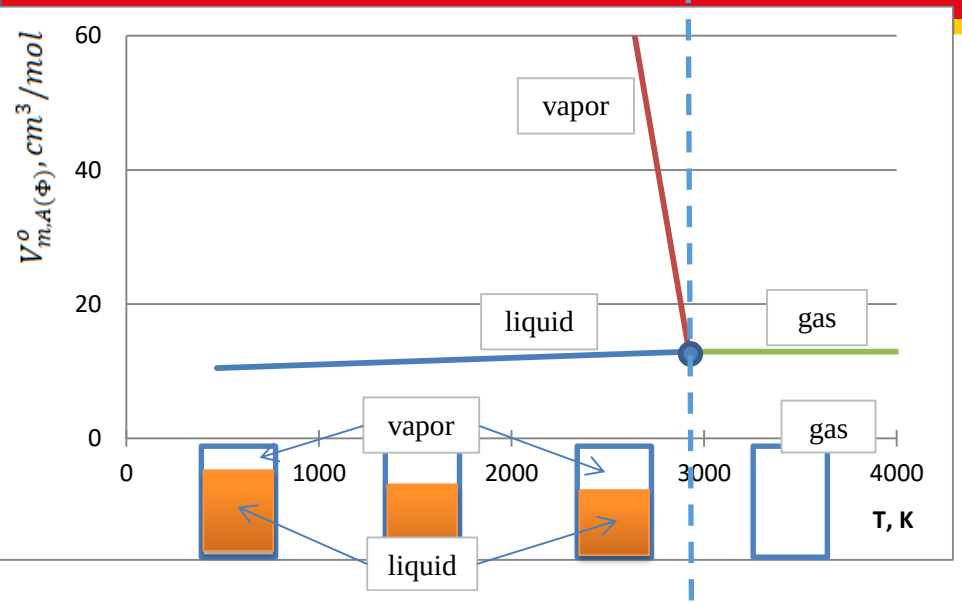


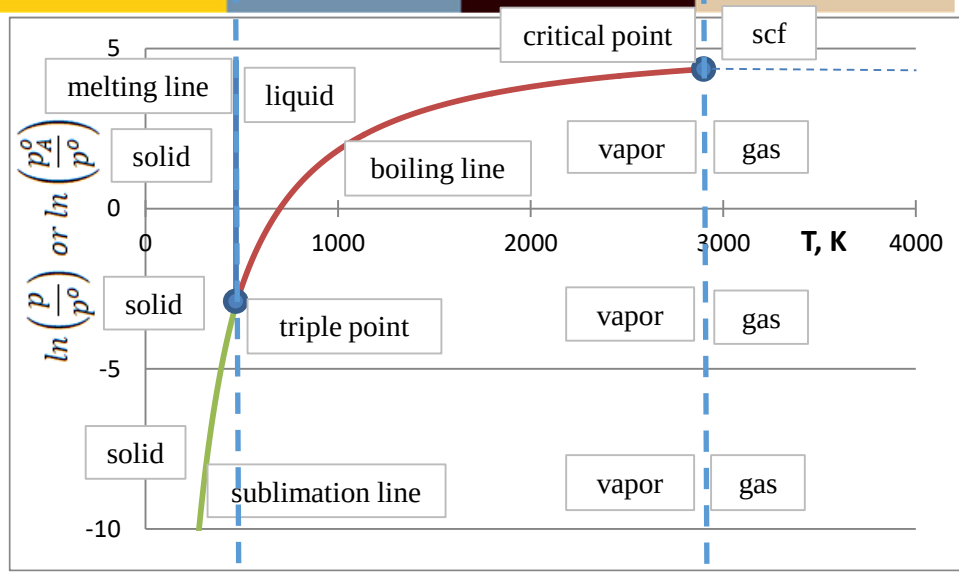
Johannes Didier van der Waals, 1837-1923

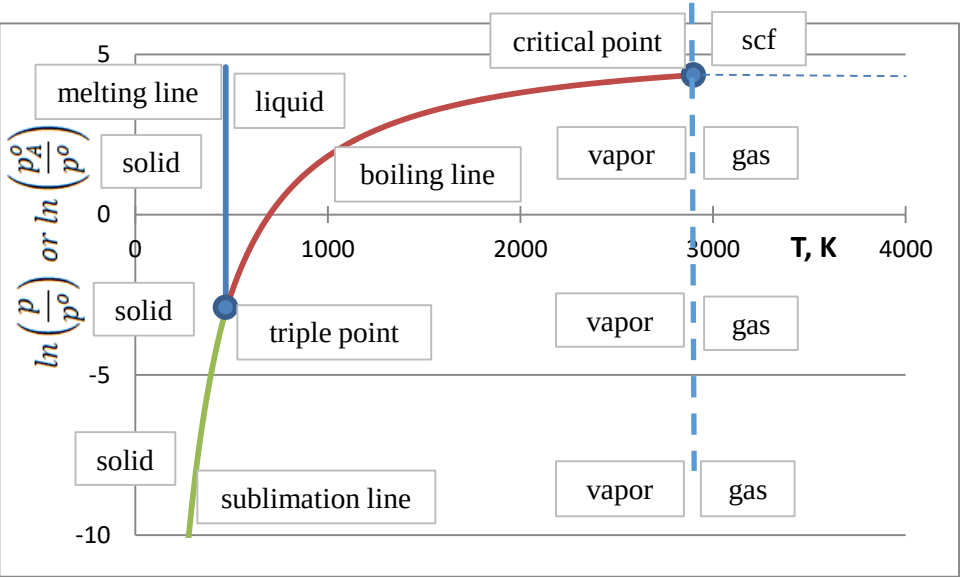
$$p = \frac{R \cdot T}{V^o_{m,i(g)} - b^o_i} - \frac{a^o_i}{\left(V^o_{m,i(g)}\right)^2}$$

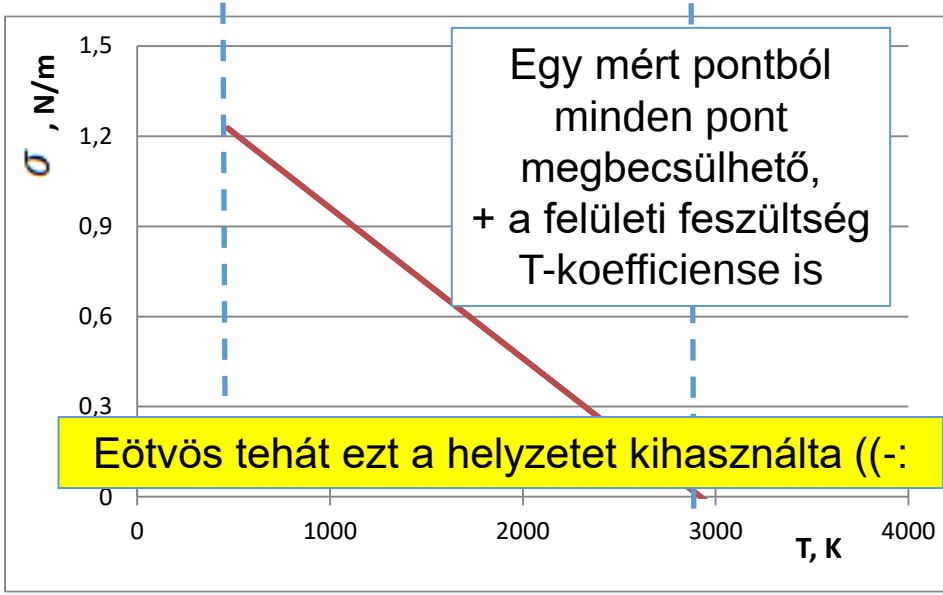


A kritikus pont értelmezésének kiterjesztése









Egy mért pontból minden pont megbecsülhető, + a felületi feszültség T-koefficiense is

Eötvös tehát ezt a helyzetet kihasználta ((-:

A nemzetközi helyzet fokozódik … (2)

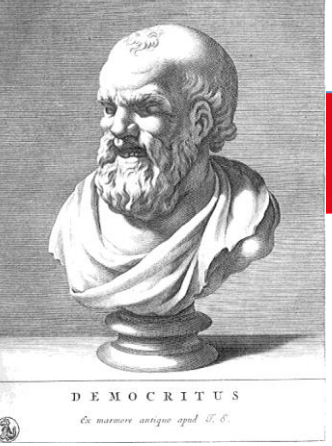
Az atomok – molekulák léte egy kedves hipotézis ugyan, de Eötvös idejében még nem általánosan elfogadott a létezésük.

Jó lenne egy módszer az Avogadro szám* és az atomi / molekula méret meghatározására.

Ez elvileg az Eötvös egyenletből lehetséges.
De vajon felismerte-e ezt 1886-ban Eötvös?

*hány atomból áll 12 g C?

Elem - atom - vegyület - relatív atomtömeg



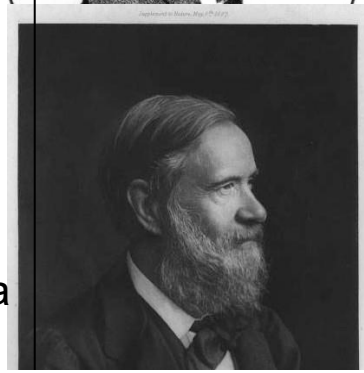
-460 …. -370

1811: adott térfogatú gáz adott hőmérsékleten és nyomáson mindig azonos mennyiségű atomot / molekulát tartalmaz: azaz különböző gázok tömegméréséből azok relatív atomtömege (elvileg) kiszámítható.

Amedeo **Avogadro, 1776 - 1856**

1858: Avogadro elvének segítségével megállapította 30 elem relatív atomtömegeit (alap: H = 1), pl. C = 12, O = 16, Cl = 35,5, meg azt is, hogy a hidrogén gáz H2, az oxigén gáz O2, a klórgáz Cl2, a víz H2O, a szénmonoxid CO, a széndioxid CO2 (lemérte, hogy relatív tömegekben: a tiszta klór = 71, a tiszta hidrogén = 2, a tiszta oxigén = 32, a sósav 36,5 = 1 H + 35,5 Cl, a víz = 18 = 2 H + 16 O, a széndioxid = 44 = 12 C + 32 O, a szénmonoxid = 28 = 16 O + 12 C. Az esetek 80 %-ban a 30 elemre az eredmény 1 %-on belüli a mai g/mol-hoz képest. Innen: Mendeleev 1869-es periódusos táblázata.

Antoine Lavoisier, 1743 - 1794

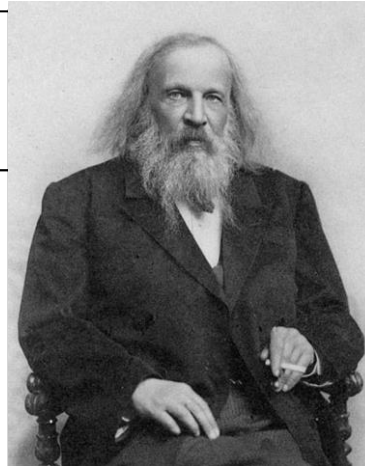


Stanislao Cannizzaro, 1826 - 1910

1789: A modern kémia, pontos tömegmérések alapján. Az anyagmegmaradás elve (Lomonoszov megelőzte, de csak oroszul), elemek és vegyületek közötti különbség tisztázása.

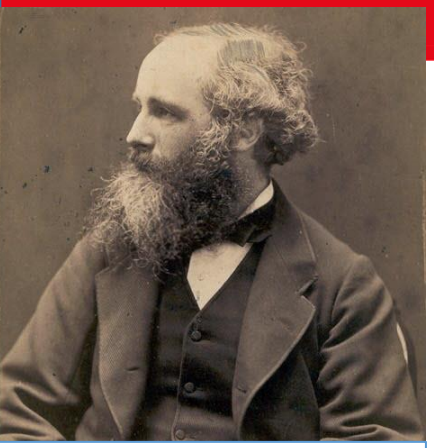
John Dalton 1766 …1844

1803 – 1808: Az elemek nagyon kis objektumokból épülnek fel, amiket „atom”-nak nevezünk. Egy adott elem atomjainak adott méretük, tömegük és egyéb tulajdonságaik vannak. Az atom oszthatatlan, nem lehet se létrehozni, se megsemmisíteni. Különböző elemek atomjai egész számok arányában vegyületeket alkotnak. A kémiai reakciókban az atomok újraszerveződnek. Mivel a hidrogén a legkönnyebb elem, ezért relatív atomtömege legyen 1.



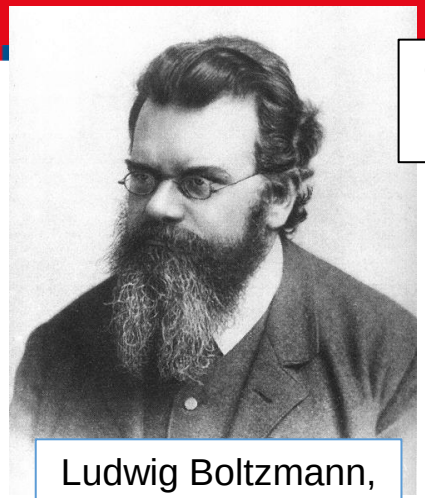
Dmitrii Ivanovich Mendeleev, 1834-1907

Na de van-e tényleg atom és az mekkora?



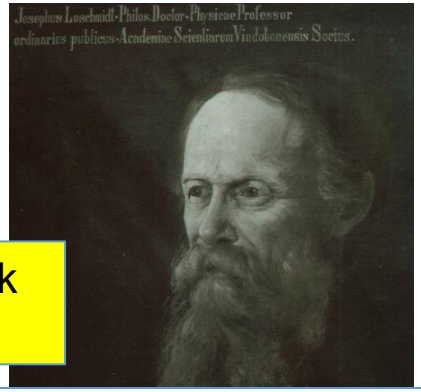
James Clerk Maxwell,
1831 - 1879

+



Ludwig Boltzmann,
1844 - 1906

1871: kinetikus gázelmélet, k
(szó szerint Planck, 1900)



Johann Loschmidt
1821-1895

1865: levegőmolekulák
átmérője = 0,969 nm

Robert Brown,
1773-1858

1827: Brown-féle mozgás
(szerves és szervetlen azonosan)

43 éves időablak
Eötvös számára

1905: elmélet:
Avogadro-szám = 6 E23

1908: Hg atom
átmérő = 0.28 nm

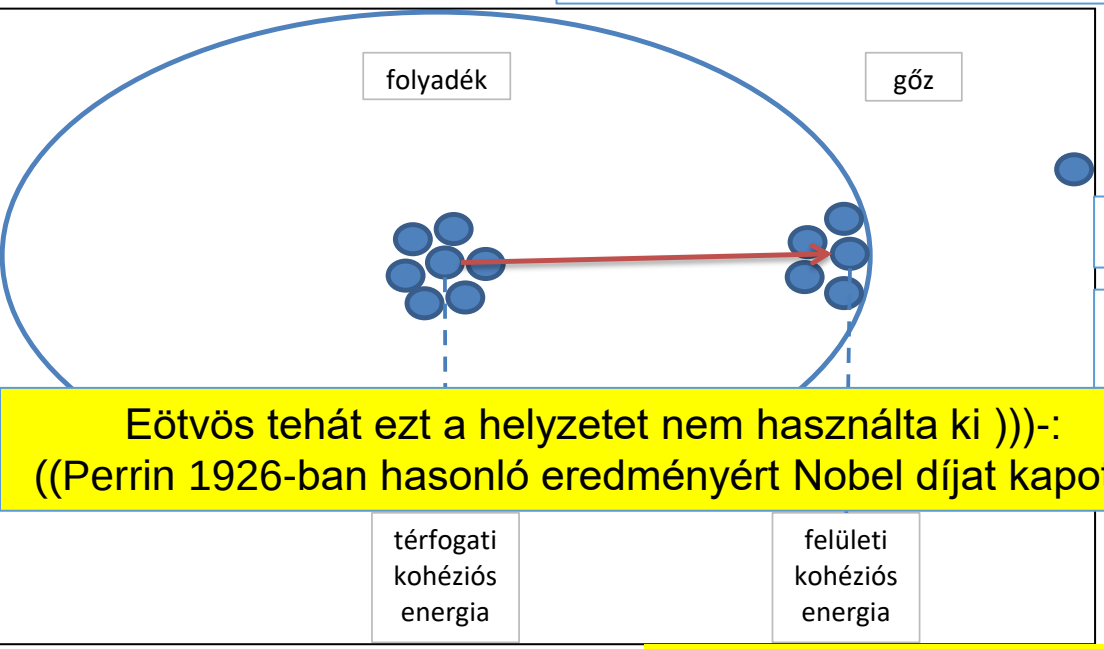
Albert EInstein,
1879-1955

Jean Perrin,
1879-1955

Mit tehetett volna meg Eötvös 1886-1905 között?

$$\sigma \cdot V_m^{2/3} = k \cdot (T_{cr} - T)$$

$$V_m = \frac{M_r}{\rho}$$



$$\sigma \cong -\frac{\alpha \cdot H_{coh,b,T}}{\omega}$$

α = felszakadt kötések részaránya $\cong 1/6$

$$H_{coh,b,Tcr} = H_{coh,b,T} + \int_T^{Tcr} C_p \cdot dT = 0$$

Eötvös tehát ezt a helyzetet nem használta ki)))-:
((Perrin 1926-ban hasonló eredményért Nobel díjat kapott))

$$H_{coh,b,T} \cong -C_p \cdot (T_{cr} - T)$$

$$\omega \cong V_m^{2/3} \cdot N_{Av}^{1/3}$$

$$V_m = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_m^3 \cdot N_{Av} \cdot \frac{1}{f}$$

$$r_m = \left(\frac{3 \cdot V_m \cdot f}{4 \cdot \pi \cdot N_{Av}}\right)^{1/3}$$

Térkitöltési tényező $\cong 0{,}65$

$$\sigma \cong \frac{\alpha \cdot C_p \cdot (T_{cr} - T)}{V_m^{2/3} \cdot N_{Av}^{1/3}}$$

$$\sigma \cdot V_m^{2/3} \cong \frac{\alpha \cdot C_p}{N_{Av}^{1/3}} \cdot (T_{cr} - T)$$

Kloroform (CHCl3): V_m = 8,0 E-5, C_p = 119, k = 2,3 E-7, N_{Av} = 6,4 E23, r_m = 0,27 nm: OK.

Víz (H2O): V_m = 1,8 E-5, C_p = 75,3, k = 1,6 E-7, N_{Av} = 4,8 E23, r_m = 0,18 nm: OK

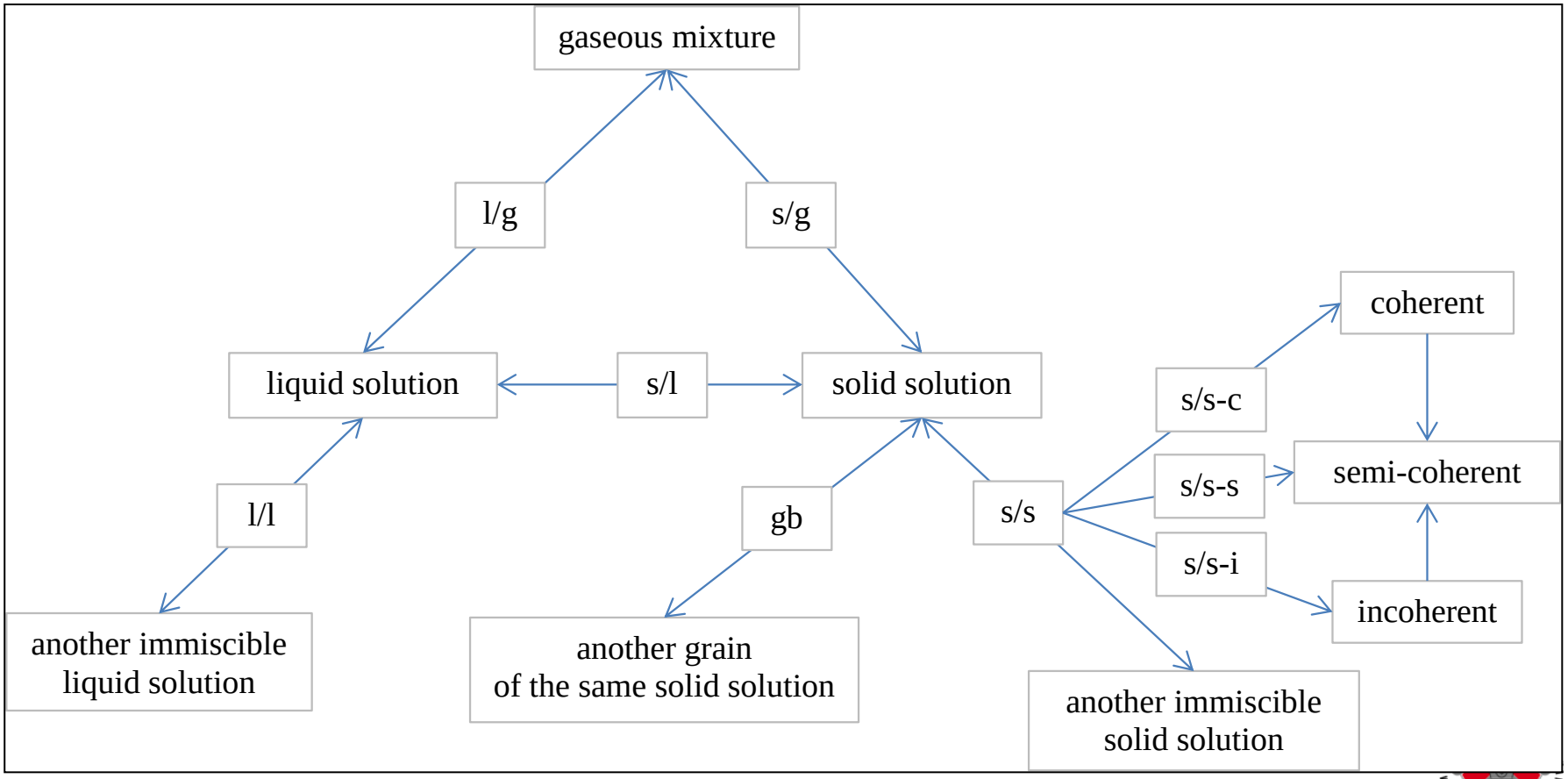
$$k \cong \frac{\alpha \cdot C_p}{N_{Av}^{1/3}}$$

$$N_{Av} \cong \left(\frac{C_p}{6 \cdot k}\right)^3$$

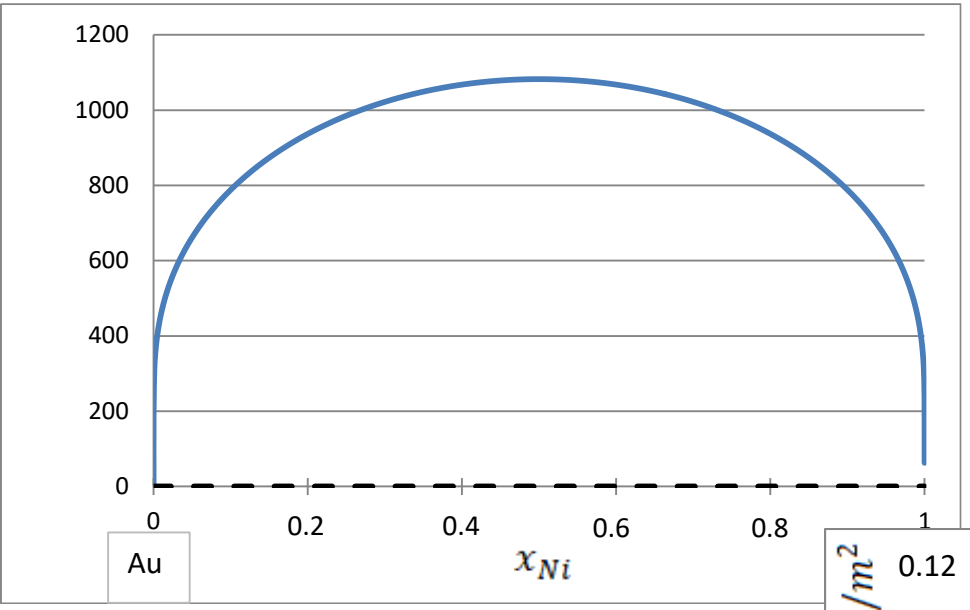
Eötvös cikkének utóélete

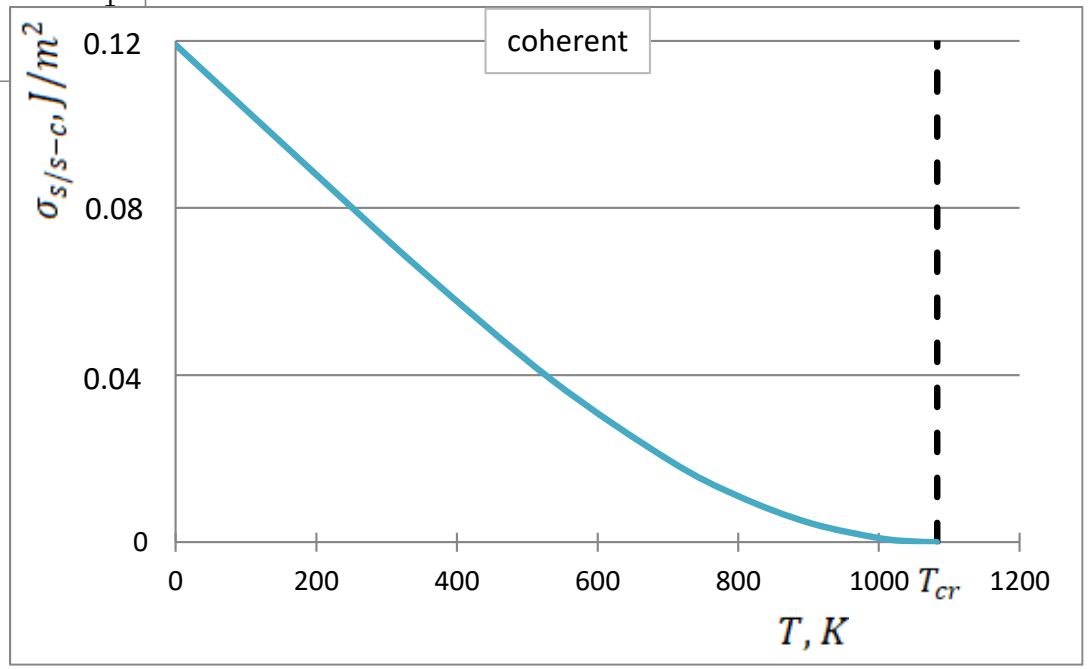
156 hivatkozás + minimum 1 (Einstein 1910)

Az Eötvös-szabály kiterjesztése egyéb esetekre, amikor „eltűnik” a határfelület
(Kaptay: Adv Colloid Interface Sci 283 (2020) 102212)

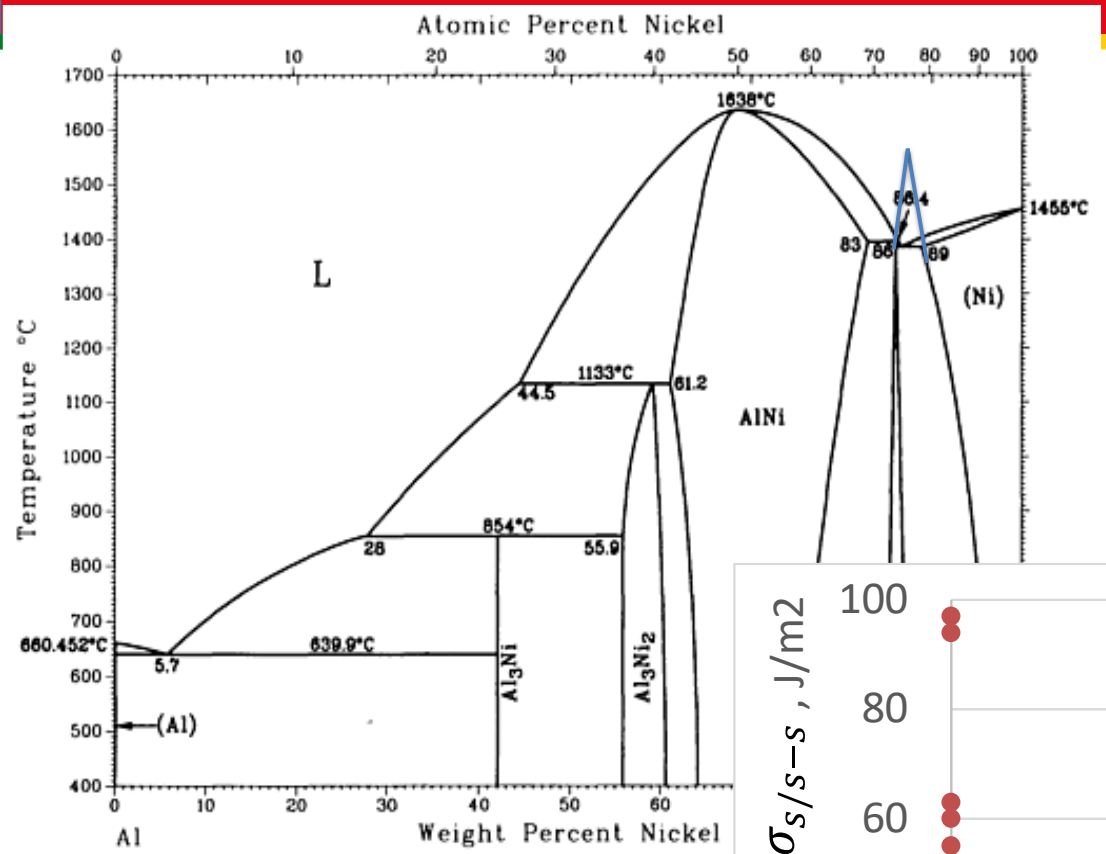


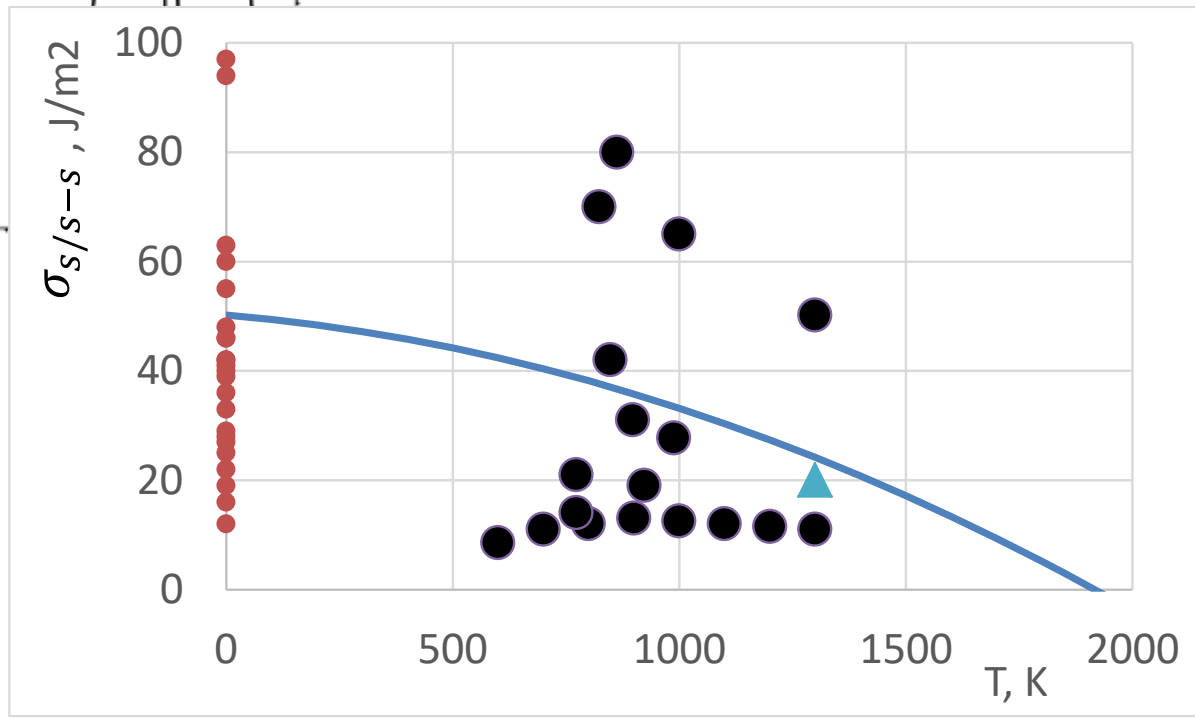
Au-Ni fcc/fcc koherens határfelület





Al3Ni/Ni-Al koherens határfelület





Köszönöm a figyelmet

kaptay@hotmail.com