

A kriporozimetria elméleti háttere:

Az egyensúlyi (reverzibilis) fázisátmenet esetén az olvadt és fagyott fázis között nincs kémiai potenciál különbség ( $\mu_L$  és  $\mu_S$ ), a két fázis Helmholtz-energiája (szabadenergiája) azonos ( $T=\text{áll}$ ,  $V=\text{áll}$ ):

$$F_m = \frac{\mu_L V_L}{V_{M,L}} \qquad F_f = \frac{\mu_S V_S}{V_{M,S}}$$

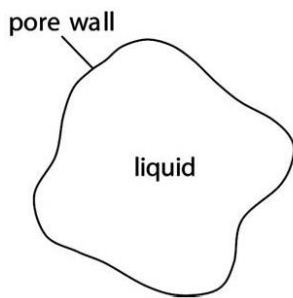
ahol  $F_f$  és  $F_m$  az olvadt ill. fagyott rendszer Helmholtz szabadenergiája,  $\mu_L$  és  $\mu_S$  a folyékony és szilárd közeg kémiai potenciálja,  $V_L$  és  $V_S$  a folyékony és szilárd közeg térfogata,  $V_M$  a moláris térfogat.

$$\Delta F = F_f - F_m = (\mu_S - \mu_L) \frac{V}{V_M} = 0$$

$$\mu_S = \mu_L$$

Mely tehát a  $T_0$  olvadáspont hőmérsékletén valósul meg

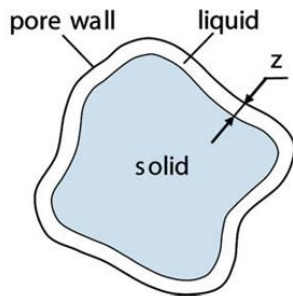
Pórusba zárt folyadék esetében azonban a felület nem elhanyagolható, így a szabadenergia leírásakor egy felületi taggal bővül a képlet:



$$F_m = \frac{\mu_i V}{V_M} + \gamma_{lw} A$$

$F_m, F_f$ : a rendszer Helmholtz szabadenergiája  
 $\gamma$ : felületi feszültség  
 $V_m$ : moláris térfogat  
 $A$ : felület  
 $\Delta H$ : olvadáshő

Amennyiben a pórusba zárt folyadék megfagy, a felületen minden esetben marad egy vékony olvadt folyadék réteg, így az erre vonatkozó szabadenergia és felületi taggal is szükséges számolnunk



$$F_f = \frac{\mu_s \cdot V_s}{V_{Ms}} + \frac{\mu_l \cdot (V - V_s)}{V_{Ml}} + \gamma_{sl} \cdot A_s + \gamma_{lw} A$$

A fázisátmenet hőmérsékletén tehát:

$$\Delta F \equiv F_f - F_m = (\mu_S - \mu_L) \frac{V_S}{V_L} + \gamma_{S,L} A_S = 0 \qquad V_{M,S} = V_{M,L}$$

$$(\mu_S - \mu_L) \frac{V_S}{V_L} = -\gamma_{S,L} A_S$$

Továbbra is igaz, hogy a reverzibilis fázisátmenet során  $\mu_s$  (pórusban) =  $\mu_L$  (pórusban), de ez egy másik  $T_{eq}$  hőmérsékleten történik meg, hiszen a  $T_0$  hőmérsékleten  $\mu_s = \mu_L$

Az effektusért pedig a képletben szereplő felületi energia tag felelős.

Az új egyensúlyi hőmérsékletet a szabadenergia hőmérsékletfüggésének ismeretében lehet kiszámítani. Maga a definíció és annak differenciálása az első lépés a hőmérsékletfüggés kiszámítására. Behelyettesítjük a belső energiát az első főtételből és a térfogat állandóságát kihasználva megkapjuk az F változását a hőmérséklettel. Mivel a kémiai potenciál a parciális moláris szabadenergia állandó térfogaton, így annak T szerinti deriváltja a moláris entrópia, ami viszont reverzibilis fázisátmenet esetén annak entalpiája osztva a hőmérséklettel:

$$F = U - TS \quad dF = dU - TdS - SdT$$

$$\text{I. főtétel: } dF = dQ - pdV - TdS - SdT = TdS - pdV - TdS - SdT$$

$$V = \text{áll: } dF = -SdT \quad \frac{dF}{dT} = -S$$

$$\text{a moláris szabadenergia a kémiai potenciál: } F_M = \mu \quad \frac{d\mu}{dT} = -S_M$$

$$\left( \frac{\partial \mu_s}{\partial T} \right)_V - \left( \frac{\partial \mu_l}{\partial T} \right)_V = -S_{M,s} + S_{M,l} = \Delta_{tr} S = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{(tr)0}}$$

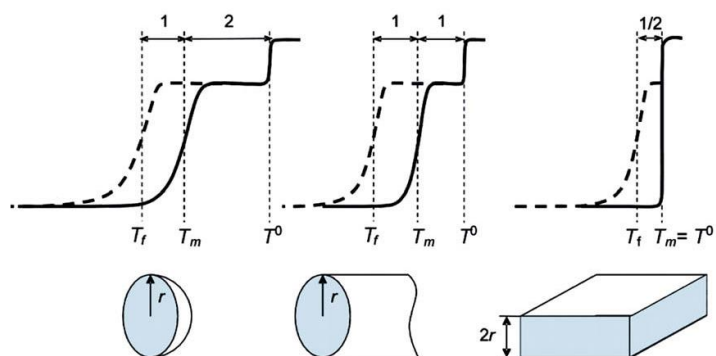
$$d(\mu_s - \mu_L) = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{(tr)0}} dT \Rightarrow (\mu_s - \mu_L) = \int_{T_0}^{T_{eq}} \frac{\Delta H_{tr}}{T_{(tr)0}} dT = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{(tr)0}} (T_{eq} - T_{(tr)0})$$

A  $\Delta F = 0$  reverzibilis fázisátmenet esetében az előbbieket figyelembe véve a következő összefüggéshez jutunk:

$$T_{eq} - T_0 = - \frac{V_M \gamma_{sl} T_0}{\Delta H} \frac{A_s}{V_s} = -K_c \frac{A_s}{V_s}$$

Az olvadáspont eltolódása tehát a közegre jellemző állandó ( $K_c$ ) és a pórusméretet (pórusalakot) jellemző felület-térfogat aránnyal írható le. Ez természetesen a megfagyott közegre igaz, amely megfeleltethető a pórus méretének, amennyiben a mindig jelenlévő olvadt réteg igen vékony („large pore limit”). A  $K_c$  értéke elméleti és kísérleti úton meghatározható, víz esetében  $K_c = 30$  nmK (az elméleti érték 25nmK, de a felületi feszültség változhat).

Ebből az összefüggésből kiindulva a pórus geometriájának ismeretében számítható a pórusméret.



A fagyás- és olvadáspont eltolódás ( $\Delta T_f$  ill.  $\Delta T_m$ ) a 3 pórusalak-modell esetén:

Pórus alak	$ \Delta T_f $	$ \Delta T_m $
Gömb	$3K_c/r$	$2K_c/r$
Henger	$2K_c/r$	$K_c/r$
Réteg	$K_c/2r$	0

Ugyanazon porózus minta esetében többféle közeget használva egyrészt fény derülhet a minta belső felületeinek tulajdonságaira (apoláris, poláris), másrészt a különböző folyadékok olvadáspontjának ( $T_0$ ) és  $K_c$  értékének különbözősége más-más mérettartomány meghatározását teszi lehetővé (pl: ciklohexán esetében  $T_0=279,7$  K ,  $K_c=96$  nmK).

Forrás: Oleg V. Petrov, Istvan Furó, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy 54 (2009) 97-122