

## **Inhalt von Abschnitt 3.5**

### **3.5 Thermodynamik der Grenzflächen**

#### **3.5.1 Einführung**

#### **3.5.2 Thermodynamik der Grenzflächengleichgewichte reiner Stoffe**

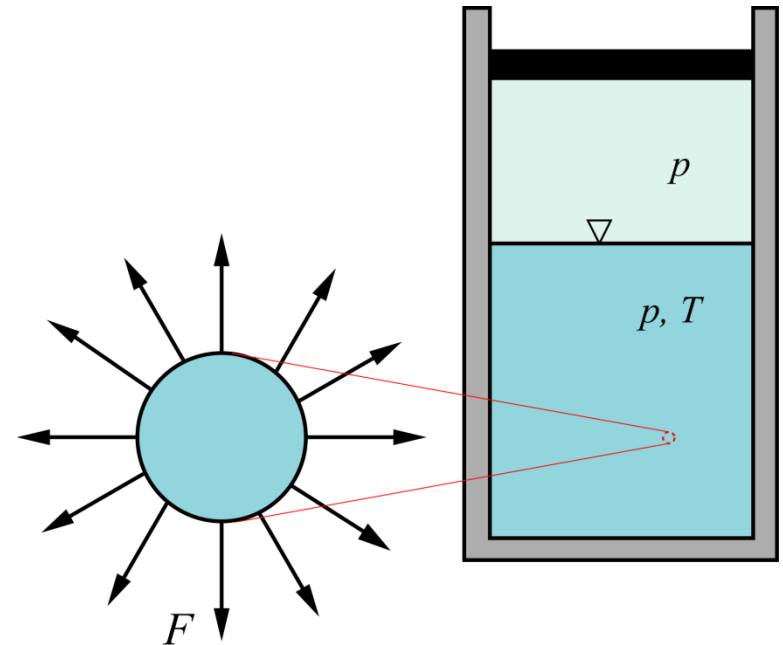
#### **3.5.3 Thermodynamik der Grenzflächengleichgewichte von Mehrstoffsystemen**

## 3.5 Thermodynamik der Grenzflächen

### 3.5.1 Einführung

#### Grenzflächenfern:

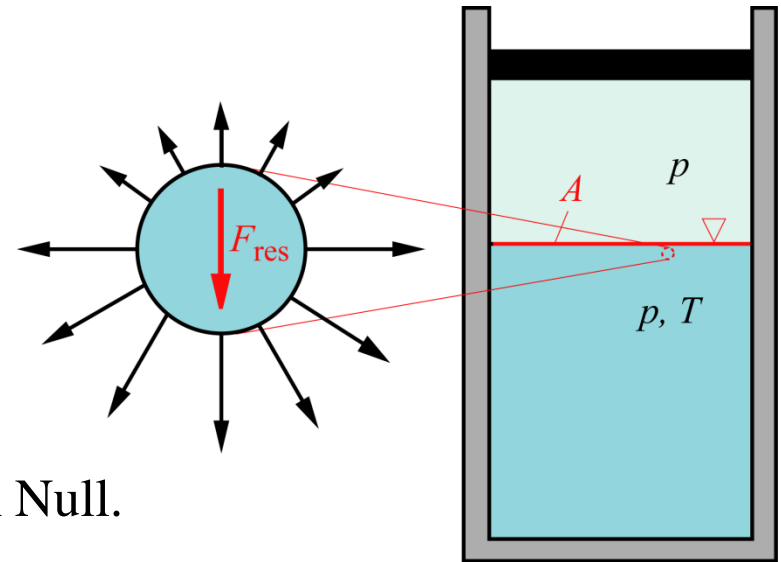
Innerhalb jeder homogenen Phase erfährt ein Molekül allseitige Anziehungskräfte durch die nächsten Nachbarn ← Isotropie.



⇒ Diese Anziehungskräfte heben sich gegenseitig auf.

## Grenzflächennah:

Abstand des Moleküls von einer Phasengrenze kleiner als der Radius der Wirkungssphäre der Anziehungskräfte von etwa  $10^{-7}$  cm.



Grenzflächennahe Teilchen:

⇒ Resultierende der Molekularkräfte ungleich Null.

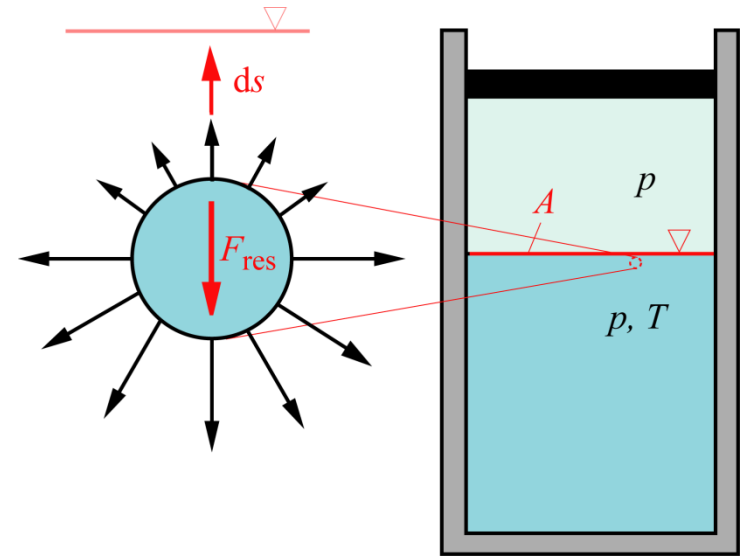
Um eine Molekül gegen diese resultierende Kraft  $F_{\text{res}}$  aus dem Inneren der Phase an die Grenzfläche zu verschieben, muss eine Arbeit  $W_{\text{GF}}$  aufgewendet werden.

Dabei vergrößert sich die Grenzfläche.

Ein Grenzflächenmolekül hat eine um den Betrag dieser Arbeit  $W_{GF}$  höhere potentielle Energie  $E_{GF}$  als ein Molekül im Inneren der Phase.

Die energetische Bilanz besagt also:

$$E_{GF} = -W_{GF} = - \int_{\text{Phase}}^{GF} \vec{F}_{\text{res}} \cdot d\vec{s}$$



Wachsende Grenzfläche  $\Rightarrow$  die in der Phase gespeichert Energie wird vergrößert.

## Notwendigkeit Grenzflächeneffekte zu berücksichtigen

Teilchenzahl an der Grenzfläche erreicht einen nennenswert großen Anteil an der Gesamtteilchenzahl im Volumen.

Beispiele:

1. Würfelförmiger Kristall, Kantenlänge 1cm, Moleküldurchmesser  $0,3 \text{ nm} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

Anzahl Moleküle insgesamt:  $n_{\text{ges}} \approx 3,7 \cdot 10^{22}$

Moleküle der Oberfläche:  $n_{\text{GF}} \approx 6 \cdot 1,1 \cdot 10^{15} = 6,7 \cdot 10^{15}$

$\Rightarrow \approx 1,8 \cdot 10^{-5} \% \text{ Grenzflächenmoleküle.}$

Ihre Zahl ist damit sehr viel kleiner als die Gesamtzahl.

2. Kristallit, Kantenlänge  $10^{-5} \text{ cm} \Rightarrow 1,8 \% \text{ der Moleküle sind Grenzflächenmoleküle.}$

Anteil der Oberflächenteilchen im Verhältnis zur Gesamtzahl hinreichend groß

⇒ Einfluss auf die thermodynamischen Daten des Gesamtsystems

Dies gilt insbesondere dann, wenn Vorgänge betrachtet werden, die in der Grenzfläche ablaufen ← oberflächenaktive Substanzen.

Beispiele:

Tenside, die die Oberflächenspannung herabsetzen und **Dispersionen** begünstigen  
← waschaktive Substanzen.

Emulgatoren, die die **Löslichkeit** von Stoffen erhöhen.

Definition einer **spezifischen Grenzflächenenergie**:

Verhältnis von Zunahme an Grenzflächenenergie  $dE_{GF}$  zur neugeschaffenen Grenzfläche  $dA$ :

$$\sigma = \frac{dE_{GF}}{dA} = -\frac{dW_{GF}}{dA}, \quad [\sigma] = \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

Diese spezifische Grenzflächenenergie wird bei Phasengrenzen flüssig/gasförmig üblicherweise als **Oberflächenspannung** bezeichnet.

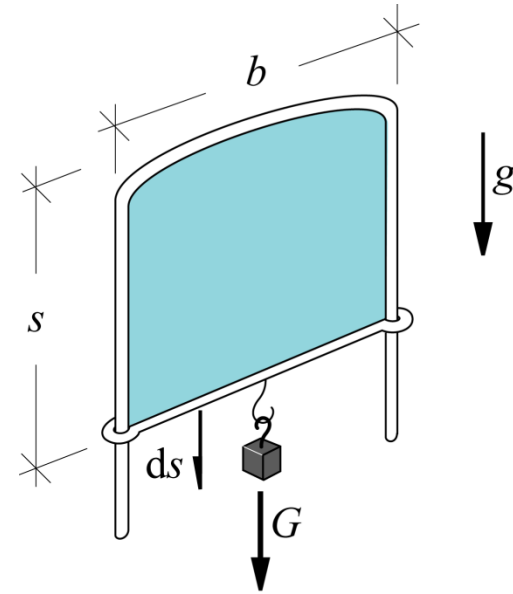
Die Einheit der spezifischen Grenzflächenenergie ist Kraft/Länge.

## Experiment zur Messung der Oberflächenspannung:

Flüssigkeitsfilm (zwei Oberflächen!) zwischen U-förmigem Bügel der Breite  $b$  mit verschiebbarem Querbügel.

Gemessene Verschiebung  $\Delta s$  und gemessene Kraft  $G$

$$\sigma = \frac{G ds}{dA} = \frac{G ds}{2 b ds} = \frac{G}{2 b}, \quad [\sigma] = \frac{\text{N}}{\text{m}}$$



Für jede Stellung  $s$  ist der Querbügel im Gleichgewicht!

Bei gegebenem Stoffwert  $\sigma$  ist das Gewicht  $G$  nur von der Breite  $b$  des Bügels abhängig!

Dies unterscheidet die Grenzfläche von einer elastischen Membran, bei der für Gleichgewicht das Gewicht  $G$  mit wachsendem  $s$  ansteigen würde!



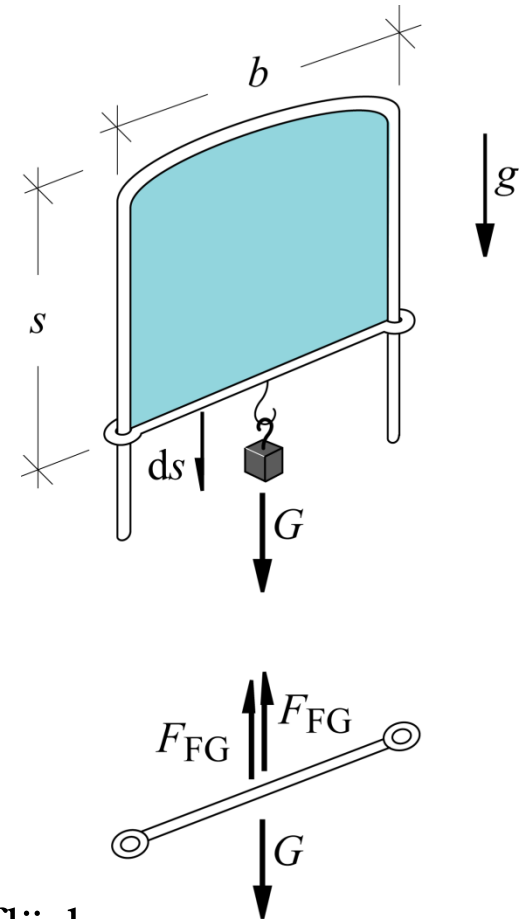
Freischnitt des verschiebbaren Bügels: Zur Gewichtskraft muss es in den beiden Oberflächen gleichgewichtshaltende Gegenkräfte geben:

$$F_{FG} = \frac{G}{2}$$

Die Deutung der Oberflächenspannung durch Oberflächenkräfte liefert zahlen- und dimensionsmäßig gleiche Werte für die Oberflächenspannung:

$$F_{FG} = \frac{G}{2} \Rightarrow \frac{F_{FG}}{b} = \frac{G}{2b} = \sigma$$

Wir können  $\sigma$  also als Oberflächenenergie/geschaffene Oberfläche oder als Kraft der Oberfläche/Länge deuten.



## Zahlenwerte für die Oberflächenspannung bei 20 °C

Fl. Wasser gegen feuchte Luft	0,0741 N/m
Fl. Benzol gegen Luft	0,0288 N/m
Fl. Ethanol gegen Alkoholdampf	0,0220 N/m
Quecksilber gegen Luft	0,5 N/m
Seifenlösung gegen Luft	0,03 N/m

Die Oberflächenspannung nimmt mit wachsender Temperatur ab.

Sie ist sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen.

Oberflächenspannungen treten an Grenzflächen zwischen zwei Flüssigkeiten oder zwei Festkörpern sowie zwischen Festkörpern und Flüssigkeiten oder Gasen auf.

1. Flüssigkeit-Gas:

Grenzflächenenergie stets positiv,

Ein in der Flüssigkeit befindliches Molekül besitzt stets eine kleinere Energie als in der Gasphase.

Ansonsten: Hätte es in der Gasphase eine kleinere Energie würde die Flüssigkeit vollständig verdampfen.

2. Flüssigkeit-Flüssigkeit:

Grenzfläche nur falls Grenzflächenenergie positiv.

Die Anziehung durch arteigene Moleküle ist größer als die der fremden.

Ansonsten: Flüssigkeiten würden sich mischen.

### 3. Festkörper-Flüssigkeit:

Auch negative Grenzflächenenergie möglich, wenn die Moleküle des Festkörpers die Flüssigkeitsmoleküle stärker anziehen als diese einander.

### 4. Festkörper-Gas:

Grenzflächenenergien meist sehr klein.

Dies beruht darauf, dass die Festkörperoberfläche stets mit einer dünnen Gasschicht bedeckt ist.

Man misst im Experiment dann eigentlich eine Grenzfläche Gas-Gas.

## Haftspannung und Randwinkel

Oft grenzt die Flüssigkeitsoberfläche nicht nur an eine Dampfphase an, sondern auch an eine feste Wand und bildet dadurch je nach dem Grad der Benetzung einen **Randwinkel** oder **Meniskus** aus.

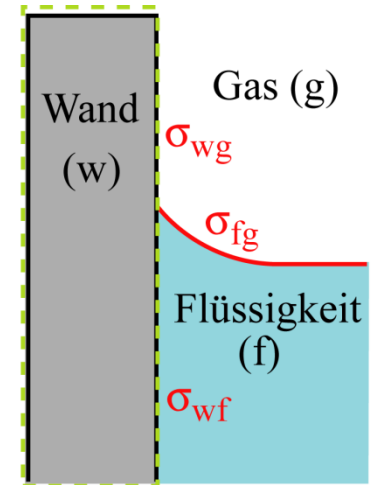
Wir wollen die Deutung der Oberflächenspannung als Kraft/Länge zur Diskussion des Meniskus nutzen.

Kräfte an der freien als konkav angenommenen Oberfläche:

zwischen Flüssigkeit und Gas:  $\sigma_{fg}$ ,

zwischen Wand und Gas:  $\sigma_{wg}$  mit  $\sigma_{wg} \ll \sigma_{fg}, \sigma_{wf}$

zwischen Wand und Flüssigkeit:  $\sigma_{wf}$



## Freischnitt eines Teilsystems und Kräftebilanz

In horizontale Richtung werden Haltekräfte an der Wand wirksam. Das Kräftegleichgewicht am Meniskus in vertikaler Richtung liefert:

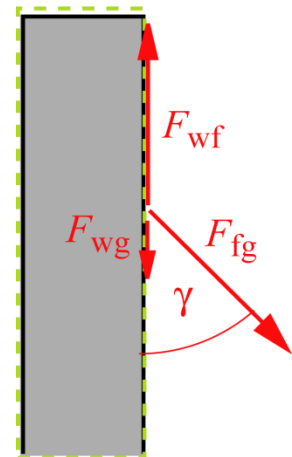
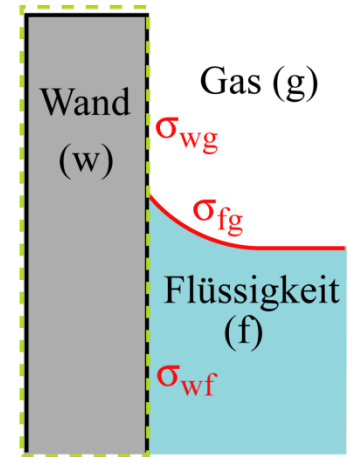
$$F_{fg} \cos \gamma = F_{wf} - F_{wg}$$

Drücken wir die Kräfte durch die Grenzflächenspannung mit der Länge der Berührungslinie  $b$  aus,  $F_{ij} = \sigma_{ij} b$ , erhalten wir, wenn wir das Gewicht nicht berücksichtigen, für den Randwinkel

$$\cos \gamma = \frac{\sigma_{wf} - \sigma_{wg}}{\sigma_{fg}}$$

Die Summe im Zähler ist die **Haftspannung**.

Sie kann positiv oder negativ sein.



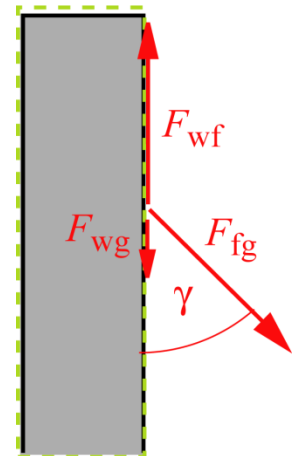
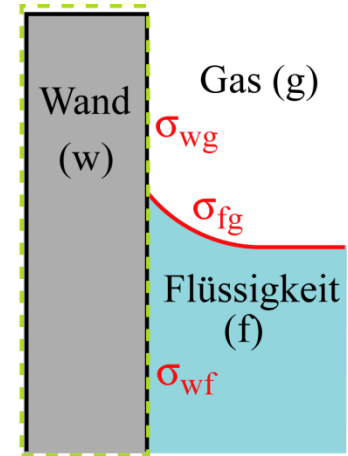
# Diskussion des Haftwinkels

$$\cos \gamma = \frac{\sigma_{wf} - \sigma_{wg}}{\sigma_{fg}}$$

Haftspannung  $\sigma_{wf} - \sigma_{wg} > \sigma_{fg}$  :

$\gamma$  nicht definiert, es ist kein Gleichgewicht möglich.

Die Flüssigkeit kriecht die Wand hoch. Die Wand wird damit **vollständig benetzt!**



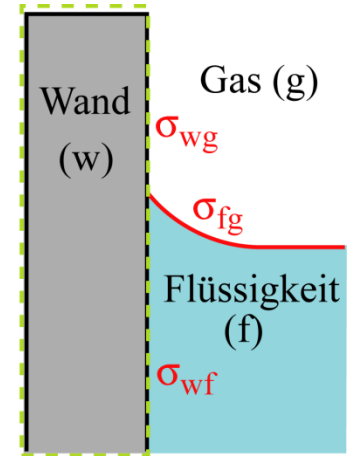
## Diskussion des Haftwinkels (kont.)

$$\cos \gamma = \frac{\sigma_{wf} - \sigma_{wg}}{\sigma_{fg}}$$

Falls  $0 < \sigma_{wf} - \sigma_{wg} < \sigma_{fg}$  ist der Randwinkel  $\gamma < \pi/2$ .

Der Meniskus bildet die Form aus, wie sie nebenstehend skizziert ist ← **Kapillaraszension**.

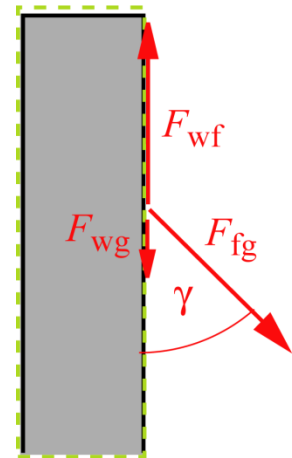
Beispiel : Wasser gegen Glas.



Falls  $-\sigma_{fg} < \sigma_{wf} - \sigma_{wg} < 0$  ist der Randwinkel  $\gamma > \pi/2$ .

Der Meniskus bildet die umgekehrte Form aus ← **Kapillardepression**

Beispiel : Quecksilber gegen Glas.





## Beispiel: Kapillarität einer vollständig benetzenden Flüssigkeit

Bei einer vollständig benetzenden Flüssigkeit steigt diese in einem Kapillarrohr hoch, um die benetzte Oberfläche  $A_b$  zu verkleinern<sup>1)</sup>.

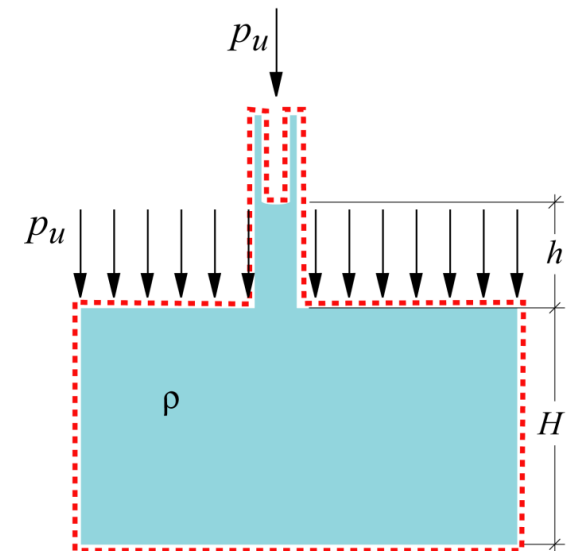
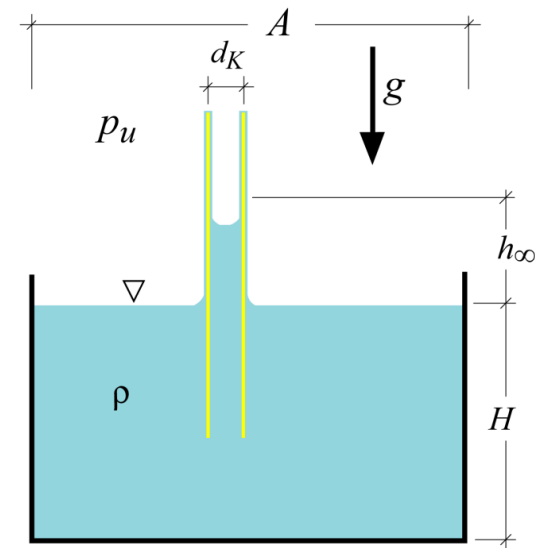
Der Energieminderung durch Verkleinerung der benetzten Fläche steht die Zunahme an potentieller Energie des Flüssigkeitsvolumens gegenüber.

Energiebilanz für die Flüssigkeit bei sich ändernden Flüssigkeitsspiegeln (geschl. System, adiabat, reibungsfrei):

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q}^0 + \dot{W}$$

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d}{dt} (E_{\text{pot}} + E_{\text{GF}}) = \frac{dE_{\text{pot}}}{dt} + \frac{d}{dt} (\sigma A_b)$$

$$\dot{W} = \dot{W}^V = -p_u (A - A_K) \frac{dH}{dt} - p_u A_K \frac{d(H + h)}{dt}$$



Mit  $m_K = \rho A_K h$ ,  $A_K = \pi \frac{d_K^2}{4}$

ergibt sich für  $A \gg A_K$ :  $\frac{dE_{\text{pot}}}{dt} = \frac{d}{dt} \left( m_K g \frac{h}{2} \right) = \rho A_K g h \frac{dh}{dt}$

Die durch wachsendes  $h$  freiwerdende Oberflächenenergie ist mit  $A_b$  als benetzter Fläche:

$$\frac{dE_{\text{GF}}}{dt} = \sigma \frac{dA_b}{dt} = -\sigma \pi d_K \frac{dh}{dt}$$

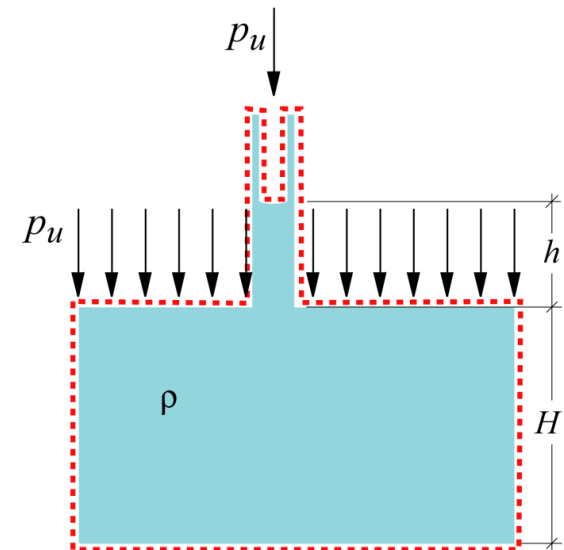
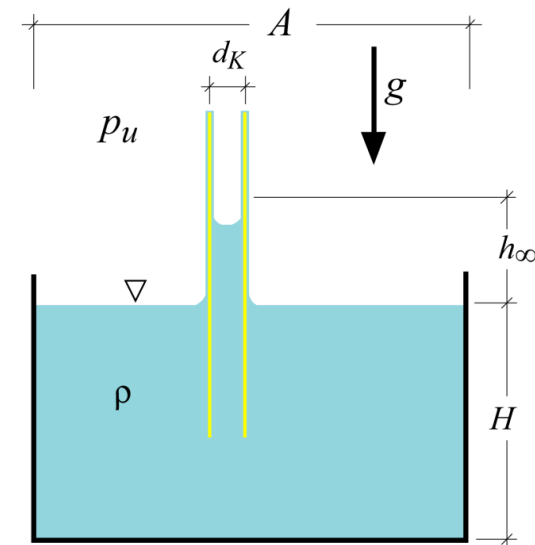
Wegen  $V = (A - A_K) H + A_K (H + h) = \text{const}$

verschwindet die Volumenänderungsarbeit:

$$\dot{W}^V = -p_u \left( (A - A_K) \frac{dH}{dt} + A_K \frac{d(H + h)}{dt} \right) \equiv 0$$

Steighöhe im Gleichgewicht:

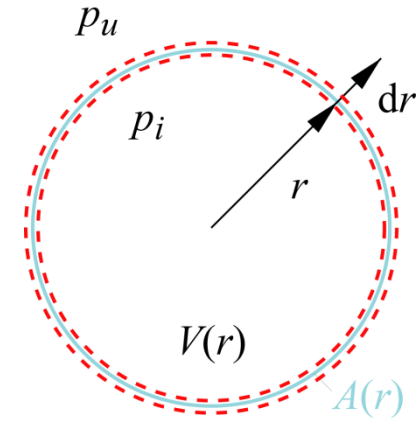
$$h_\infty = \frac{4\sigma}{d_K \rho g}$$



## Beispiel: Überdruck in einer Seifenblase

Energiebilanz für das System Seifenhaut (Blase  $\leftrightarrow$  zwei Oberflächen!):

$$\frac{dE_{GF}}{dt} = \frac{2\sigma dA}{dt} = \dot{W}^{\Delta p} = \Delta p \frac{dV}{dt}$$



Interpretation:

Die in der Seifenhaut durch Vergrößerung der Oberflächen gespeicherte Energie und die Arbeit der Druckkräfte muss gleich groß sein.

Mit 
$$dA = d(4\pi r^2) = 8\pi r dr \quad \text{und} \quad dV = d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = 4\pi r^2 dr$$

folgt:

$$\Delta p = \frac{4\sigma}{r}$$

Für Flächen, deren Krümmungsradius in den einzelnen Richtungen verschieden ist, gilt:

$$\Delta p = 2 \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

Für Systeme mit nur einer Oberfläche wie Tropfen oder Hohlräume gilt entsprechend:

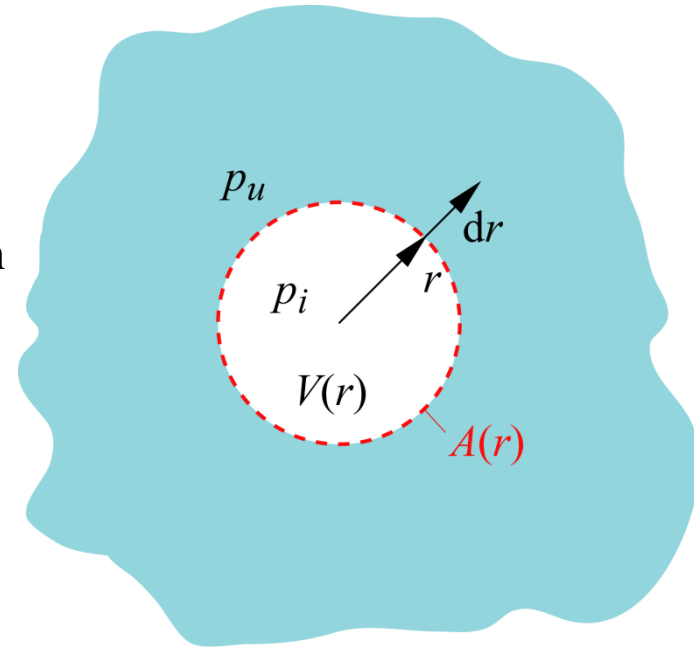
$$\Delta p = \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

## Beispiel: Gasbläschen in Flüssigkeiten <sup>1)</sup>

Bei der Seifenblase haben wir bei der Berechnung der Oberflächenenergie zwei Grenzflächen betrachtet.

Gaseinschlüsse in Flüssigkeiten sind eigentlich keine Blasen sondern eher Hohlräume, da nur eine Grenzfläche auftritt.

Der Tendenz, die Grenzflächenenergie durch Verminderung der Grenzfläche zu verringern, steht wieder der sich ausbildende Überdruck im Inneren entgegen.



Die Energiebilanz liefert nun für das Gas:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\sigma dA}{dt} = \dot{W} \Delta p = \Delta p \frac{dV}{dt}$$

mit

$$dA = d(4\pi r^2) = 8\pi r dr \quad \text{und} \quad dV = d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = 4\pi r^2 dr$$

folgt die **Laplacesche Gleichung**:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r}$$

<sup>1)</sup> Der Sprachgebrauch ist irreführend. Es sind eigentlich keine Blasen sondern Hohlräume (nur eine Oberfläche!)

**Zahlenwerte:**

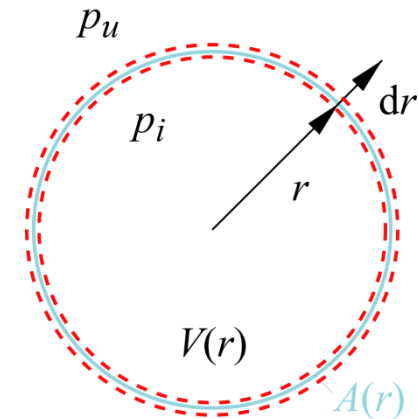
Überdruck in einer Seifenblase von 5 cm Radius mit  $\sigma = 0,03 \text{ N/m}$ :

$$\Delta p = 24 \text{ N/m}^2$$

Überdruck in einem Wassertröpfchen in Luft von 0,05 mm Radius

mit  $\sigma = 0,074 \text{ N/m}$ :

$$\Delta p = 2960 \text{ N/m}^2$$



Bem.:

Gegenüber ebenen Oberflächen ist der Druck in kleinen Wassertröpfchen erhöht. Dies führt auch zu einem erhöhten Dampfdruck (siehe weiter unten). Deshalb sind kleinste Tröpfchen instabil. Weiter abnehmender Durchmesser forciert zusätzliches Verdampfen.

Andersherum kann Wasser in sauberer Luft eigentlich nicht zu Tropfen kondensieren. Es braucht dazu Kondensationskeime zum Beispiel Staub, wodurch die Krümmung der Oberfläche des erstmals kondensierenden Wassers herabgesetzt ist ← Zweiphasengleichgewichte an gekrümmten Grenzflächen.

### 3.5.2 Thermodynamik der Grenzflächengleichgewichte reiner Stoffe

Bisher galt für die Freie Enthalpie ohne Berücksichtigung von Grenzflächeneffekten für ein System mit verschiedenen Phasen  $\alpha = 1, \dots, \omega$

$$dG = V dp - S dT + \sum_{\alpha=1}^{\omega} \left( \frac{\partial G}{\partial n_{\alpha}} \right)_{p,T,n_{\beta},\beta \neq \alpha} dn_{\alpha}$$

mit

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,A,n_{\alpha}}, \quad S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,A,n_{\alpha}}, \quad \mu_{\alpha}^* = \left( \frac{\partial G}{\partial n_{\alpha}} \right)_{p,T,A,n_{\beta},\beta \neq \alpha}$$

Wir müssen dies um die differentielle Grenzflächenenergie  $dE_{GF}$  erweitern.

Da die Freie Enthalpie im Gleichgewicht bei vorgegebenem Druck und Temperatur ein Minimum annimmt und eine Verkleinerung der Oberfläche die Grenzflächenenergie verringert, geht die zusätzliche Oberflächenenergie mit positivem Vorzeichen ein:

$$dE_{GF} = +\sigma dA$$

Wir erhalten damit als Ansatz für die Freie Enthalpie:

$$dG = V dp - S dT + \sigma dA + \sum_{\alpha=1}^{\omega} \left( \frac{\partial G}{\partial n_{\alpha}} \right)_{p,T,A,n_{\beta,\beta \neq \alpha}} dn_{\alpha}$$

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,A,n_{\alpha}}, \quad S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,A,n_{\alpha}}, \quad \mu_{\alpha}^* = \left( \frac{\partial G}{\partial n_{\alpha}} \right)_{p,T,A,n_{\beta,\beta \neq \alpha}}$$

Wir definieren die Oberflächenspannung  $\sigma$  in einem solchen System also auch durch

$$\sigma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,n_{\alpha}}$$



## Dampfdruck kleiner Flüssigkeitströpfchen

Wir wollen mit diesem Ansatz untersuchen, wie die Grenzflächenenergie den Dampfdruck kleiner Flüssigkeitströpfchen beeinflusst.

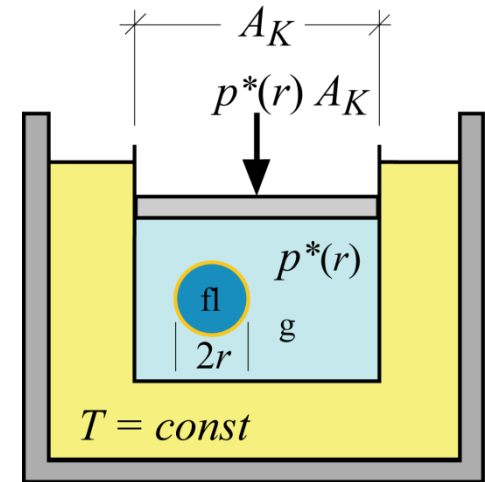
Dazu betrachten wir ein kleines Tröpfchen mit Radius  $r$  im Gleichgewicht mit seinem eigenen Dampf bei konstantem Druck und konstanter Temperatur.

Der Stoff tritt bei diesem Problem in drei Phasen auf:

flüssig (fl), gasförmig (g) und in der Grenzfläche ( $\sigma$ )

Daher lautet die Fundamentalgleichung der Freien Enthalpie zunächst:

$$dG = V dp - S dT + \sigma dA + \mu_{fl}^* dn_{fl} + \mu_g^* dn_g + \mu_\sigma^* dn_\sigma$$



Da die Anzahl  $n$  der Teilchen im Gesamtsystem konstant bleibt, gilt

$$dn_{fl} + dn_g + dn_\sigma = 0$$

wobei  $n_\sigma$  die Anzahl der Teilchen in der Grenzfläche meint.

Ein Molekül habe einen Durchmesser  $\delta$ . Dann ist das Verhältnis

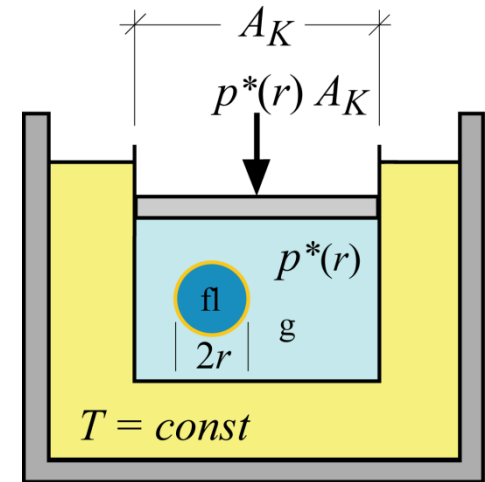
$$\frac{n_\sigma}{n_{fl}} \approx \frac{A}{\delta^2} \frac{\delta^3}{V} = \frac{4\pi r^2}{\delta^2} \frac{3\delta^2}{4\pi r^3} = \frac{3\delta}{r} \text{ bzw. } \frac{dn_\sigma}{dn_{fl}} \approx \frac{3\delta}{r} - \frac{3\delta}{r^2} \frac{dr}{dn_{fl}} n_{fl}$$

Damit wird

$$dn_{fl} \left( 1 + \frac{3\delta}{r} \right) + dn_g \approx \frac{3\delta}{r^2} \frac{dr}{dn_{fl}} n_{fl}$$

Falls  $\delta \ll r$  können wir die Grenzflächen bei der Mengenbilanz vernachlässigen und dies vereinfachen zu:

$$dn_{fl} \approx -dn_g$$



Deshalb ist es zulässig, auch im Differential der Freien Enthalpie von Anfang an nur zwei Phasen zu betrachten:

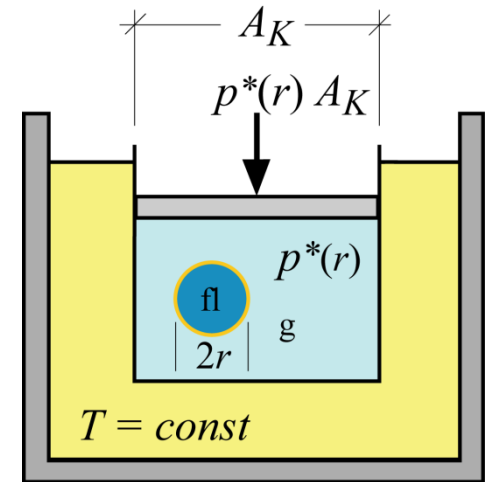
$$\begin{aligned} dG &= V dp - S dT + \sigma dA + \mu_{\text{fl}}^* dn_{\text{fl}} + \mu_{\text{g}}^* dn_{\text{g}} \\ &= V dp - S dT + \sigma dA + (\mu_{\text{fl}}^* - \mu_{\text{g}}^*) dn_{\text{fl}} \end{aligned}$$

Für Gleichgewicht wird die Freie Enthalpie minimal.

$$dG \stackrel{!}{=} 0$$

Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur gilt dann:

$$dG = V \overset{0}{dp} - S \overset{0}{dT} + \sigma dA + (\mu_{\text{fl}}^* - \mu_{\text{g}}^*) dn_{\text{fl}} \stackrel{!}{=} 0$$

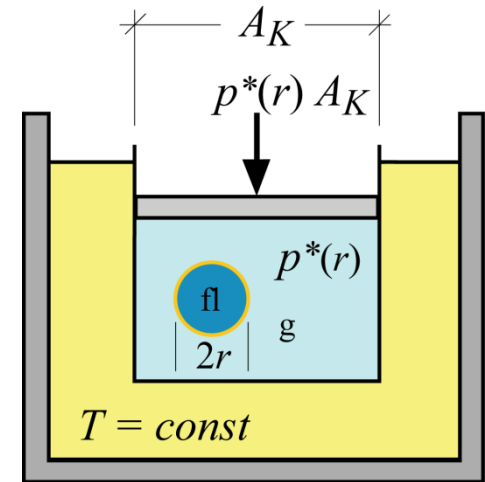


Damit ergibt sich zunächst

$$\mu_g^* - \mu_{fl}^* = \sigma \left( \frac{\partial A}{\partial n_{fl}} \right)_{p, T, n_{fl} + n_g}$$

Qualitative Diskussion:

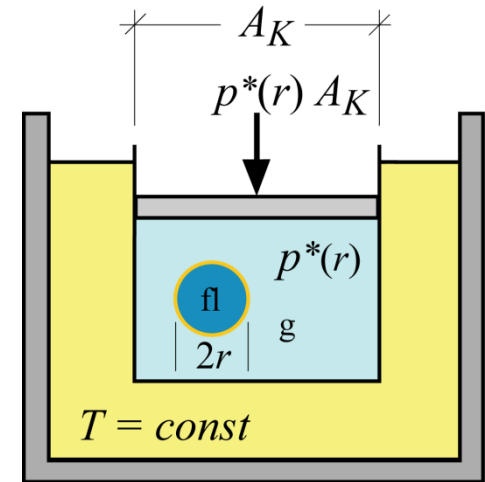
- Im Gleichgewicht ohne Berücksichtigung der Grenzfläche gilt Gleichheit der Chemischen Potentiale von Dampf und Flüssigkeit.
- Im Gleichgewicht mit Berücksichtigung der Grenzfläche wird nun ein Sprung im Chemischen Potential gefordert.



- Wegen

$$\left( \frac{\partial A}{\partial n_{fl}} \right)_{p, T, n_{fl} + n_g} > 0$$

muss das Chemische Potential des Gases größer sein als dasjenige ohne Berücksichtigung der Grenzfläche.



- Aus der Druckabhängigkeit des Chemischen Potentials

$$\left( \frac{\partial \mu_g^*}{\partial p} \right)_T = v_{m,g}^* > 0$$

folgt:  $\rightarrow$  erhöhter Dampfdruck durch Oberflächenspannung

## Quantitative Bestimmung des Sprunges

$$\mu_{\text{g}}^* - \mu_{\text{fl}}^* = \sigma \left( \frac{\partial A}{\partial n_{\text{fl}}} \right)_{p, T, n_{\text{fl}} + n_{\text{g}}}$$

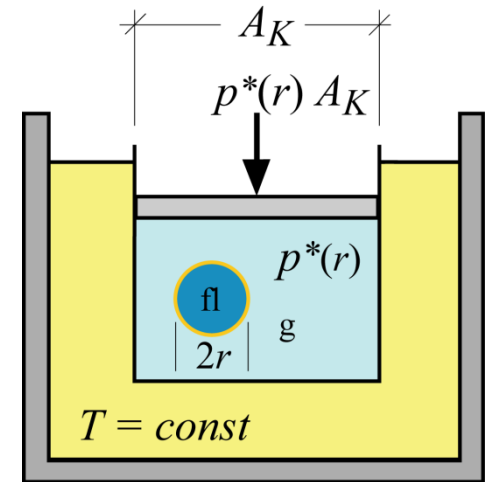
des Chemischen Potentials

Mit  $A = 4\pi r^2$ ,  $V = \frac{4\pi}{3} r^3 = n_{\text{fl}} v_{m, \text{fl}}^*$  folgt

$$\left( \frac{\partial A}{\partial n_{\text{fl}}} \right)_{p, T, n_{\text{fl}} + n_{\text{g}}} = \frac{2}{r} v_{m, \text{fl}}^*$$

und deshalb für den Sprung des Chemischen Potentials:

$$\mu_{\text{g}}^* - \mu_{\text{fl}}^* = \frac{2\sigma}{r} v_{m, \text{fl}}^*$$



## Spezialfall: Ebene Grenzfläche mit $r \rightarrow \infty$

Für Gleichgewicht, genau wie im Fall unberücksichtigter Grenzfläche, stimmt das Chemische Potential in beiden Phasen überein.

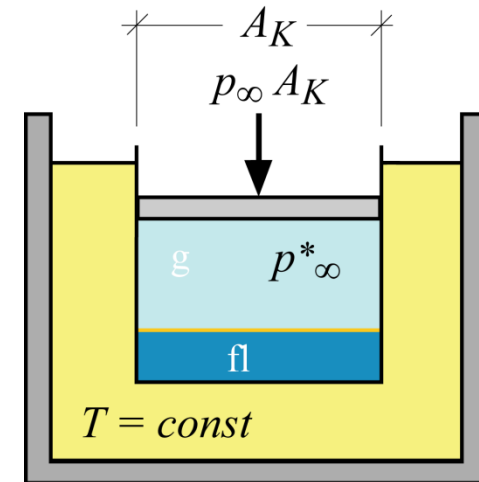
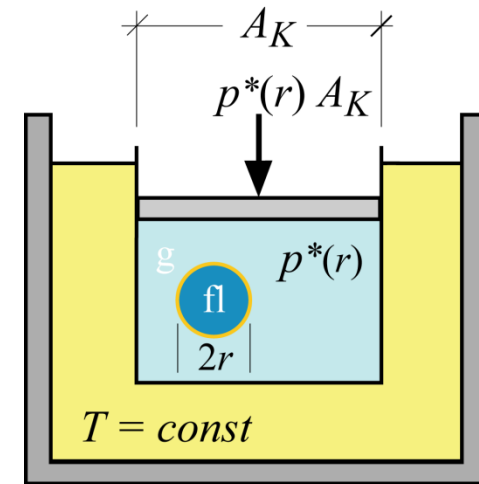
$$\mu_{g,\infty}^* = \mu_{fl,\infty}^*$$

Die Abweichung für endlichen Radius  $r$  ist daher

$$\mu_g^* - \mu_{g,\infty}^* = \mu_{fl}^* - \mu_{fl,\infty}^* + \frac{2\sigma}{r} v_{m,fl}^*$$

Mit der Druckabhängigkeit des Chemischen Potentials für ideale Flüssigkeiten und Gase ergibt sich

$$\mathcal{R}T \ln \left( \frac{p^*(r)}{p_\infty^*} \right) - (p^*(r) - p_\infty^*) v_{m,fl}^* = \frac{2\sigma}{r} v_{m,fl}^*$$



Für kleine durch die Grenzfläche bedingte Druckänderungen

$$p^*(r) - p_\infty^* = \Delta p^*$$

können wir das Ergebnis wegen

$$v_{m,g}^* \gg v_{m,fl}^*$$

vereinfachen. Mit

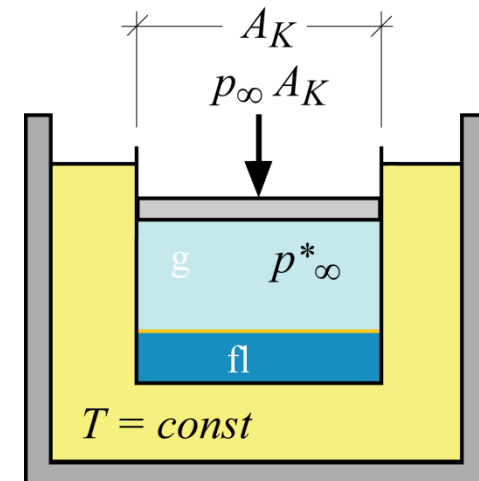
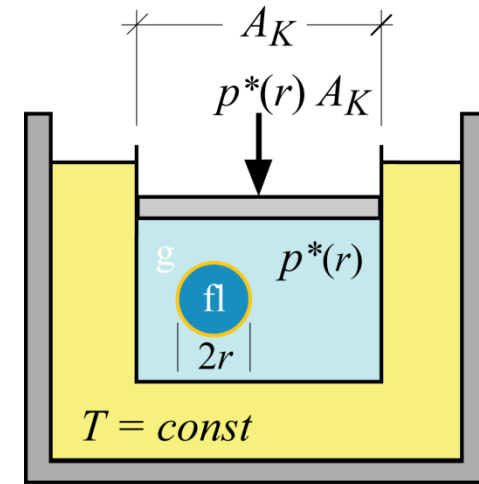
$$\underbrace{v_{m,g,\infty}^* p_\infty^* \ln \left( 1 + \frac{\Delta p^*(r)}{p_\infty^*} \right)}_{\Delta p^*} \gg \Delta p^* v_{m,fl}^*$$

erhalten wir

$$\frac{\mathcal{R}T}{p_\infty^*} p_\infty^* \ln \left( \frac{p^*(r)}{p_\infty^*} \right) - \Delta p^* v_{m,fl}^* \approx \mathcal{R}T \ln \left( \frac{p^*(r)}{p_\infty^*} \right)$$

Für den Dampfdruck ergibt sich das Exponentialgesetz <sup>1)</sup>

$$\frac{p^*(r)}{p_\infty^*} = \exp \left( \frac{2 \sigma v_{m,fl}^*}{r \mathcal{R}T} \right) = \exp \left( \frac{\Delta p^* v_{m,fl}^*}{\mathcal{R}T} \right)$$





Entwickelt man in

$$\mathcal{R} T \ln \left( 1 + \frac{\Delta p^*(r)}{p_\infty^*} \right) - \Delta p^* v_{m,fl}^* = \frac{2\sigma}{r} v_{m,fl}^*$$

auch den Logarithmus

$$\ln \left( 1 + \frac{\Delta p^*}{p_\infty^*} \right) \approx \frac{\Delta p^*}{p_\infty^*}$$

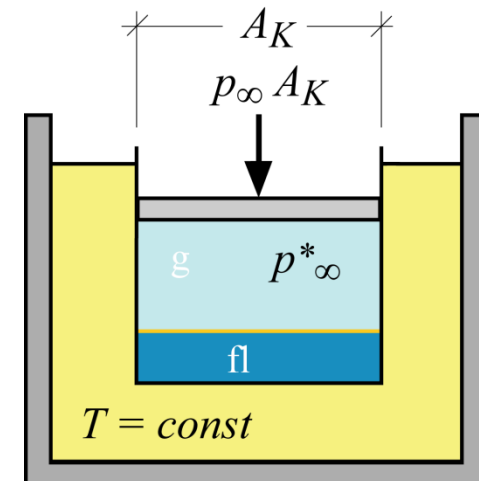
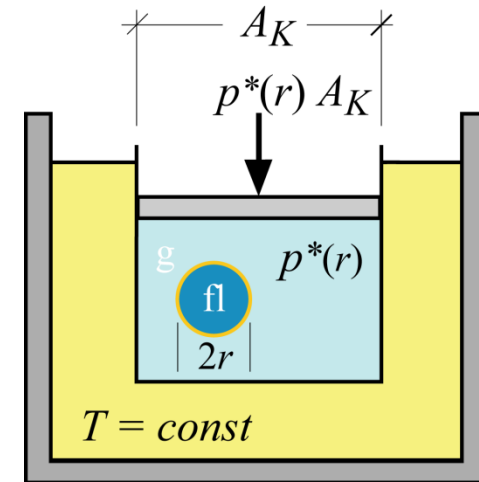
so erhält man eine weiter vereinfachte Form dieses Gesetzes.

Dampfdruckerhöhung von Tröpfchen durch die  
Oberflächenspannung:

$$\Delta p^* = p^*(r) - p_\infty^* \approx \frac{2\sigma}{r} \frac{v_{m,fl}^*}{v_{m,g}^* - v_{m,fl}^*} \approx \frac{2\sigma}{r} \frac{v_{m,fl}^*}{v_{m,g}^*} > 0$$

Übungsaufgabe:

Dampfdruck in Dampfblasen (Hohlräume, konkave Oberfläche)



## Folgerungen:

- über konvexen Grenzflächen,  $r > 0$ :
  - ⇒ Der Dampfdruck ist erhöht gegenüber der ebenen Grenzfläche
- über konkaven Oberflächen,  $r < 0$ :
  - ⇒ Der Dampfdruck ist erniedrigt gegenüber der ebenen Grenzfläche
- Die Dampfdruckerhöhung wächst mit kleiner werdendem Tröpfchenradius.
- Kleine Tröpfchen können mit größeren nicht im Gleichgewicht sein. Sie verdampfen zugunsten der größeren Tropfen, an denen Kondensation auftritt. Erst recht verdampfen sie bei Anwesenheit einer benetzbaren ebenen Oberfläche.

## Folgerungen (kont.):

- Kondensation aus der gesättigten Dampfphase benötigt Kondensationskeime.
- Wolken- oder Nebelbildung:

Kondensation von Wasser in Tröpfchen aus der Atmosphäre erfordert eine Übersättigung mit Wasserdampf, relative Feuchte  $\varphi > 1$ ,

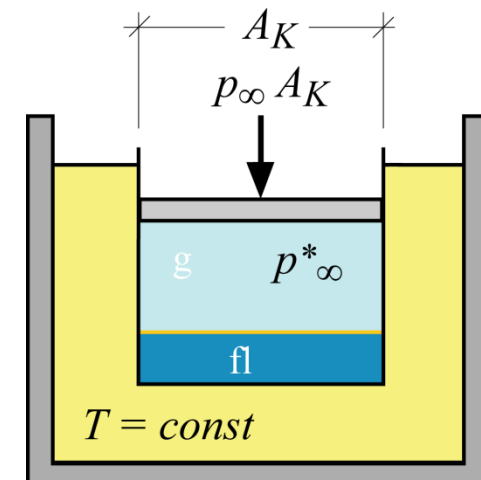
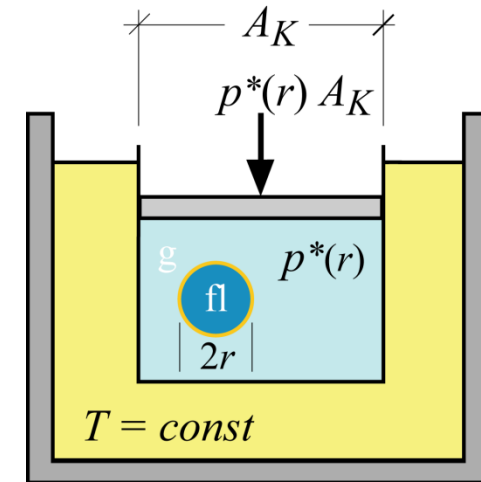
und einen minimalen kritischen Tröpfchendurchmesser  $r_{kr}$ , ab dem Kondensation einsetzt:

$$r_{kr} \approx \frac{2 \sigma}{\Delta p^*} \frac{v_{m,fl}^*}{v_{m,g}^*} = \frac{2 \sigma}{(\varphi - 1) p_{\infty}^*} \frac{v_{m,fl}^*}{v_{m,g}^*}$$

- Kondensationskeime notwendig
- Erklärung für die Stabilität unterkühlten gesättigten Dampfes

Zahlenwerte bei 20 °C und einem Tropfen mit  $r = 1 \cdot 10^{-6}$  m:

Stoff	$\sigma [10^{-3} \text{ Nm}^{-1}]$	$v_{\text{m,fl}}^* [10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}]$	$p^*(r)/p^*_\infty$
Quecksilber	476	14,8	1,78
Wasser	72,75	18,0	1,11
Benzol	28,9	88,9	1,23
Diethylether	17,0	103,9	1,16

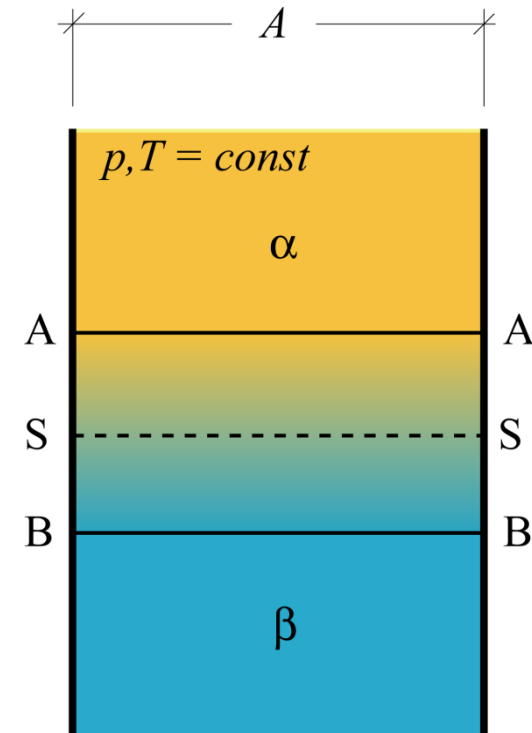




Der Abstand der Grenzebenen A:A bzw. B:B beträgt einige Moleküldurchmesser.

In dieser Schicht ändern sich die Eigenschaften der Phase  $\alpha$  kontinuierlich in die Eigenschaften der Phase  $\beta$ .

Eine beliebige parallele Ebene S:S innerhalb des Bereichs von A:A bis B:B bezeichnen wir als Grenzflächenphase.



Annahme:

Die Eigenschaften der homogenen Phasen bis zu der Fläche S:S seien konstant.

Bilanz für die in der Grenzfläche befindliche Stoffmenge für jede Komponente  $i$  :

$$n_{i,\sigma} = n_i - (n_{i,\alpha} + n_{i,\beta}) \quad \text{mit} \quad n_i = \text{const}, \quad i = 1, \dots, k$$

Die so definierten Stoffmengen  $n_{i\sigma}$  in der Grenzfläche können positiv aber auch negativ sein!

Rechnet man willkürlich bis zur Schicht S:S mit den Konzentrationen der homogenen Phasen und hat sich die Komponente  $i$  in der Grenzfläche angereichert, so wird  $n_{i,\alpha} + n_{i,\beta}$  eine zu kleine Stoffmenge ergeben.

Damit wird  $n_{i,\sigma}$  positiv, also die Anreicherung andeuten.

Im anderen Fall ist  $n_{i,\sigma}$  negativ, was Verarmung der Komponente  $i$  in der Grenzfläche bedeutet.

Dies kann als ein **Grenzflächenexzess der Teilchenzahl** interpretiert werden



Genau wie die Grenzflächenexzess-Teilchenzahl können auch andere Grenzflächenexzessgrößen angegeben werden.

$$\text{Grenzflächenenergie: } U_\sigma = U - (U_\alpha + U_\beta)$$

$$\text{Freie Grenzflächenenergie: } A_\sigma = U - (A_\alpha + A_\beta)$$

$$\text{Grenzflächenenthalpie: } H_\sigma = U - (H_\alpha + H_\beta)$$

$$\text{Grenzflächenentropie: } S_\sigma = S - (S_\alpha + S_\beta)$$

$$\text{Freie Grenzflächenenthalpie: } G_\sigma = G - (G_\alpha + G_\beta)$$

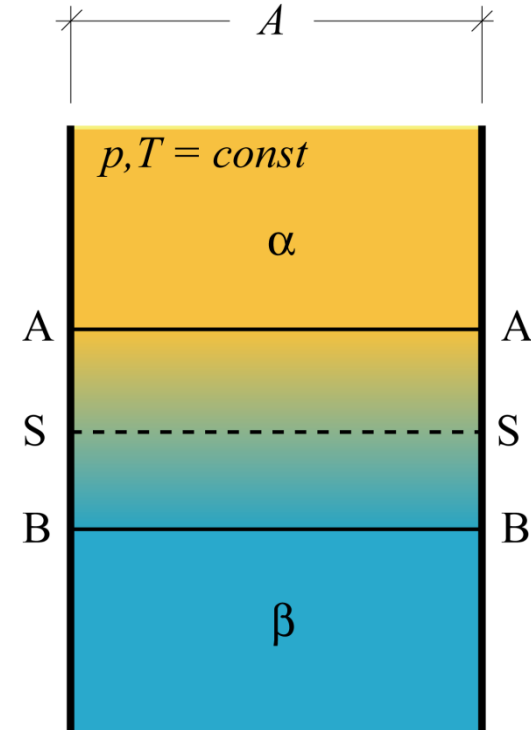
## Berechnung des Grenzflächenexzesses im Gleichgewicht

Die Freie Enthalpie für das Gesamtsystem lautet

$$G = G_{\alpha} + G_{\beta} + G_{\sigma}$$

bzw. mit den Fundamentalgleichungen <sup>1)</sup>

$$\begin{aligned} dG = & V_{\alpha} dp - S_{\alpha} dT + \sum_{i=1}^k \mu_{i,\alpha} dn_{i,\alpha} \\ & + V_{\beta} dp - S_{\beta} dT + \sum_{i=1}^k \mu_{i,\beta} dn_{i,\beta} \\ & + V_{\sigma} dp - S_{\sigma} dT + \sum_{i=1}^k \mu_{i,\sigma} dn_{i,\sigma} \\ & + \sigma dA \end{aligned}$$



<sup>1)</sup> Es sei darauf hingewiesen, dass die Freie Enthalpie nun keine homogene Funktion vom Grade 1 ist.

Wir untersuchen das Gleichgewicht bei konstanter Temperatur und Druck

$$dG \Big|_{p,T} \stackrel{!}{=} 0$$

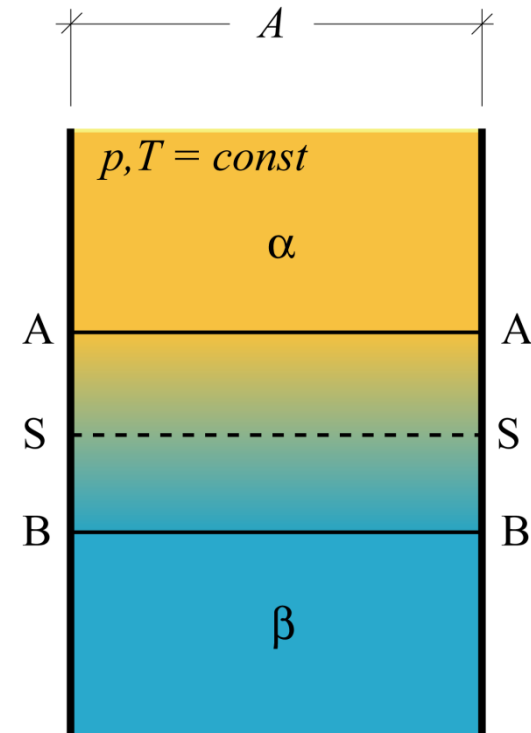
$$\stackrel{(GG)}{\Rightarrow} \sum_{i=1}^k \left( \mu_{i,\alpha} dn_{i,\alpha} + \mu_{i,\beta} dn_{i,\beta} + \mu_{i,\sigma} dn_{i,\sigma} \right) + \sigma dA = 0$$

Für die homogenen Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  gilt im Gleichgewicht

$$\stackrel{(GG)}{\Rightarrow}_{\alpha,\beta} \sum_{i=1}^k \mu_{i,\alpha} dn_{i,\alpha} = \sum_{i=1}^k \mu_{i,\beta} dn_{i,\beta} = 0$$

Deshalb verbleibt als Gleichgewichtsbedingung:

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^k \mu_{i,\sigma} dn_{i,\sigma} + \sigma dA = 0$$



Die Gleichgewichtsbedingung

$$\sum_{i=1}^k \mu_{i,\sigma} dn_{i,\sigma} + \sigma dA = 0$$

können wir in der Fläche S:S integrieren

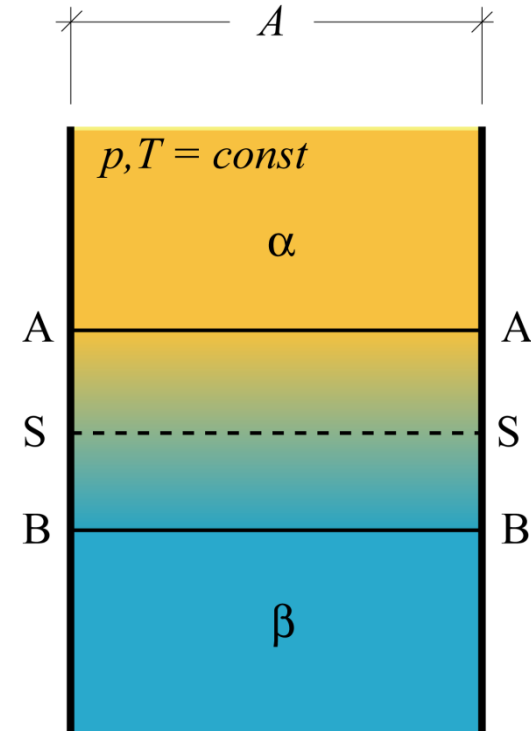
$$\Rightarrow \sum_{i=1}^k \mu_{i,\sigma} n_{i,\sigma} + \sigma A = \text{const} = G_\sigma^{1)}$$

und anschließend differenzieren:

$$\sum_{i=1}^k d\mu_{i,\sigma} n_{i,\sigma} + A d\sigma + \sum_{i=1}^k \mu_{i,\sigma} dn_{i,\sigma} + \sigma dA = 0$$

Mit der Gleichgewichtsbedingung gilt dann aber auch

$$\sum_{i=1}^k d\mu_{i,\sigma} n_{i,\sigma} + A d\sigma = 0$$



Nach Division durch die Fläche  $A$  erhalten wir mit der Grenzflächenkonzentration

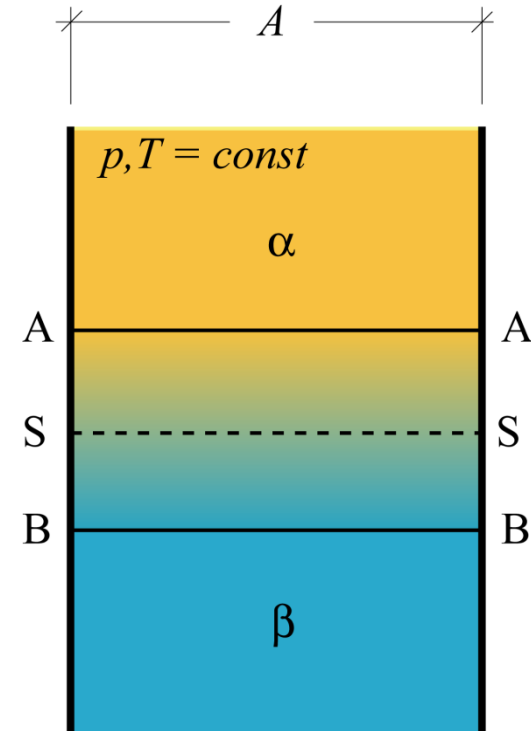
$$\gamma_{i,\alpha} = \frac{n_{i,\sigma}}{A_\sigma} \quad \text{mit der Einheit} \quad [\gamma_i] = \frac{\text{mol}}{\text{m}^2}$$

die Gibbsche Gleichung für den Zusammenhang zwischen Grenzflächenspannung und den Grenzflächenkonzentrationen:

$$d\sigma = - \sum_{i=1}^k \gamma_i d\mu_i$$

Wir diskutieren diese Gleichung für ein binäres System:

$$d\sigma = -\gamma_1 d\mu_1 - \gamma_2 d\mu_2$$



Die Lage der Schicht S:S ist noch unbestimmt.

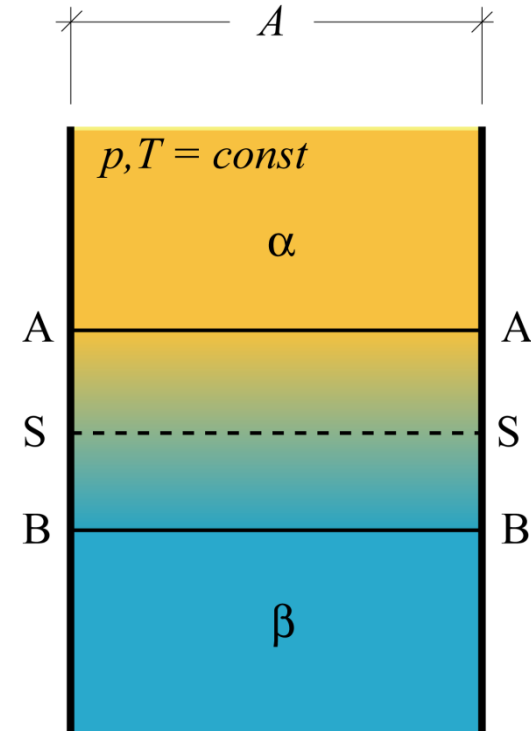
Festsetzung:

Die Schicht S:S soll nun dort liegen wo die  
Flächenkonzentration des Lösungsmittels verschwindet.

Diese Schicht wird **Gibbs-Dividing-Surface** genannt.

Sei das Lösungsmittel mit 1 bezeichnet, so ergibt sich in der  
Schicht S:S :

$$d\sigma = -\gamma_2 d\mu_2$$



Für eine ideal verdünnte Lösung gilt für das Chemische Potential des gelösten Stoffes:

$$\mu_2 = \mu_2^* + \mathcal{R}T \ln X_2$$

Daher gilt

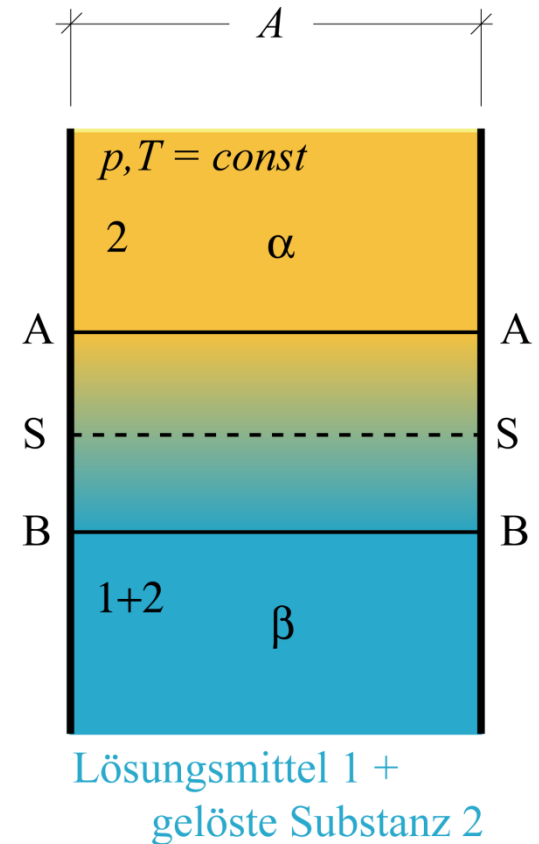
$$d\sigma = -\gamma_2 \mathcal{R}T d(\ln X_2), \quad p, T = const$$

und für die Flächenkonzentration:

$$\gamma_2 = -\frac{1}{\mathcal{R}T} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \ln X_2} \right)_{p,T} = -\frac{X_2}{\mathcal{R}T} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial X_2} \right)_{p,T}$$

Dies ist die **Gibbssche Adsorptionsisotherme**.

Eine Anreicherung des gelösten Stoffes in der Grenzfläche geht einher mit einer Abnahme der Grenzflächenspannung.



**Oberflächenaktive** oder **kapillaraktive** Stoffe sind Stoffe, die sich in der Grenzfläche anreichern.

Sie verringern damit also die Oberflächenspannung des Lösungsmittels.

Beispiel: Wasser und Seife - Die Konzentration der Seife in Seifenlauge ist an der Grenzfläche größer als im Inneren der wässrigen Lösung.

Gegenbeispiel: Wasser und Kochsalz - Die Konzentration des Kochsalzes ist an der Grenzfläche deutlich kleiner als im Inneren der wässrigen Lösung.

Tritt bereits bei geringen Konzentrationen eine starke Abnahme der Oberflächenspannung auf, so spricht man von **Tensiden** (auch „**Detergentien**“, engl. „**surfactants**“).