

Flüssigkeiten / Oberflächen

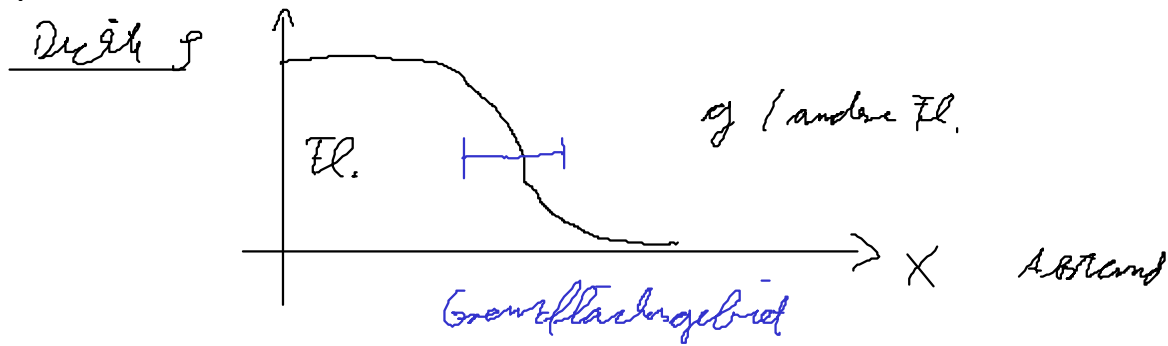
Buch: H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappel
Physics and Chemistry of Interfaces

Teil B: Flüssige Oberflächen

1. Mikroskopische Betrachtung einer Oberfläche

— Fl. Oberflächen sind i. d. R. nicht "scharf"
sondern besitzen eine bestimmte Dicke

Bsp für Observable:



typ. Größenordnung. $\rho = 1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

$d = 1 \text{ nm}$

Ordnung der Moleküle

Ausrichtung der Grenzfläche

⇒ Schichtdicke $\sim 1 \text{ nm}$

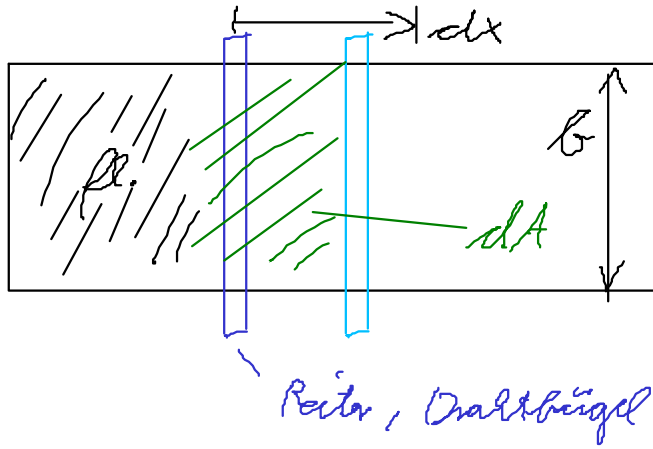
bei Ionen z.B. in Wasser: Debye-Länge

— Flüssige Oberflächen sind "turbulent"

Moleküle verdampfen und kondensieren

Diffusion in und aus der Volumensphase (bulk)

Grenzflächenspannung



Verschieben erfordert Kraft

$$dA = 2 b dx$$

Vorder + Rückseite

$$\delta W = \sigma dA \quad (= \int F dx)$$

σ : Grenzflächenspannung

andererseits $F = - \frac{\delta W}{dx} = - 2 \sigma b$

bzw

$$\sigma = \frac{|F|}{2b}$$

"Messvorschrift"

"Größenordnung":

$$\frac{mN}{m} = \frac{mJ}{m^2}$$

$$\sigma = 20 \dots 80 \frac{mN}{m}$$

$$T \nearrow \Rightarrow \sigma \searrow$$

(außer Quecksilber)

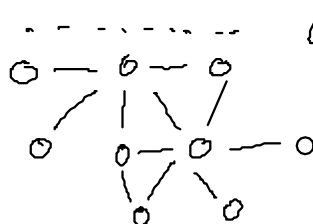
Molekulare Betrachtung der Grenzflächenspannung

Für Moleküle ist es günstiger vor anderen Molekülen umgeben zu sein,

→ versch. WW. z.B. Van-der-Waals, Wasserstoffbrücken

H-Brücken auch in ionischen Flüssigkeiten

Grenzfläche



Grenzfläche

Volumen

Zahl der nächsten Nachbarn sinkt
 ⇒ eneg. ungünstig

Verweilzeit $H_2O \approx 100ms$

Interpretation von σ : Energie, die notwendig ist, um ein Molekül aus dem Bulk an die Oberfläche zu bringen, um eine neue Oberfl. zu schaffen.

$\sigma > 0$, da sonst eine spontane Verdampfung stattfinden würde.

Alternativ: Gibbs freie Energie:

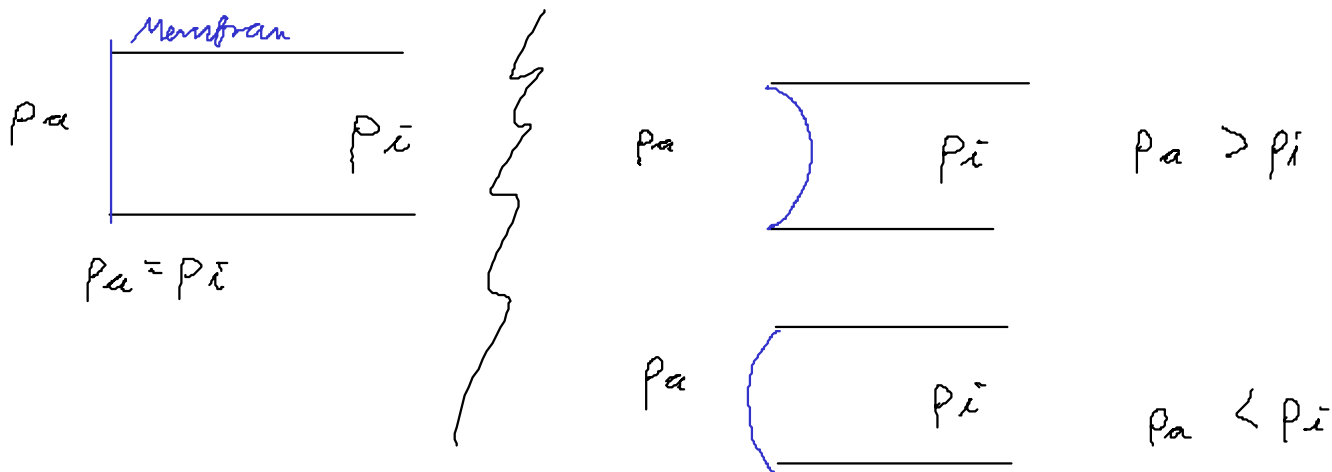
Suche reversible Arbeit W_{rev} (ohne $p-V$ Arbeit bei Bewegung um Δx)

$$W_{rev} = \Delta G^\sigma = \int F_\sigma dx = 2\sigma l \int dx = 2\sigma \Delta A$$

$$\sigma = \frac{\Delta G^\sigma}{2 \cdot \Delta A} \quad \left[\frac{J}{m^2} \right] \text{ Energiedichte}$$

ng. Fläche oben und unten am Drahtbügel $dA = l dx$

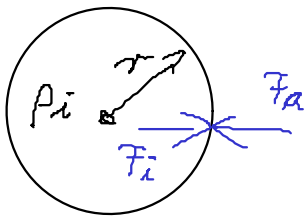
1.2 Young - Laplace - Gleichung



gekrummte Oberflächen sorgen für eine Druckdifferenz

Oberflächenspannung \rightarrow Minimierung der Grenzfläche

"einfachster" Fall: kugelförmige Tropfen



p_a

$\Rightarrow p_i$ steigt

$$F_i = F_a$$

$$p_i \cdot 4\pi r^2 = p_a \cdot 4\pi r^2 + \underline{F_\sigma}$$

andrerseits $F_\sigma = \sigma \frac{dA}{dr} = 8\pi r \sigma$ Grenzfläche

$$\Rightarrow \frac{1}{2} r p_i = \frac{1}{2} r p_a + \sigma$$

ergibt $\Delta p = p_i - p_a$

$$p_i - p_a = \Delta p = \frac{2\sigma}{r}$$

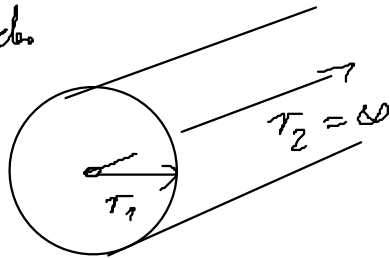
Sonderfall Young-Laplace-Gl. für Kugel

Allgemein

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

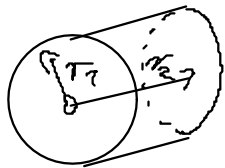
Bsp 1

Zylinder



$$\Rightarrow \Delta p = \frac{\sigma}{r_1}$$

Bsp 2



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

$$r_1 = r_2 = r$$

Anwendung: bei bekannter Oberflächenform kann auf Δp geschlossen werden

\Rightarrow ist p_a bekannt, dann p_i berechnet werden

ohne externe Felder ist p_i im Tropfen überall gleich
Die Berechnung der Gleichgewichtsform einer Flüssigkeit in der Realität ist nicht trivial.

Berechnung der Oberflächenform:

$$z = z(x, y)$$

Krümmung: 2. Ableitung \rightarrow DGL 2. Ordnung

Annahme: rotationsymmetrische Struktur:

$z(r)$ r : Radialkoordinate

7.3 Dampfdruck eines Tropfen / Kelvin-Gleichung

\rightarrow Dampfdruck einer Flüssigkeit ändert sich bei gekrümmter Oberfläche (bzgl. p_a)

Ursache: Laplace-Druck

Annahme: - konstantes molares Volumen
- inkompressible Flüssigkeit

Fundamentalgleichung $dG = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T dp + \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p dT$
 $V dp - S dT$

für $T = \text{const}$

$$\Delta G_m = \int_0^{\Delta p} V_m dp = \sigma V_m \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

Bsp Kugelförm. Tropfen ($r_1 = r_2$)

$$\Delta G_m = \frac{2\sigma V_m}{r} \quad \text{molare Gibbs-Energie } G_m^\phi$$

bekannt: $G_m = G_m^\phi + RT \ln(p_0)$ gilt für plane Oberfläche

bei gekrümmter Oberfläche

$$G_m^K = G_m^\phi + RT \ln(p_0^K) \quad \text{Krümmung } K$$

$$\Delta G_m = G_m^K - G_m = RT \ln\left(\frac{p_0^K}{p_0}\right) = \frac{2\sigma V_m}{r}$$

oder $p_0^K = p_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{r RT}\right)$