Teil B

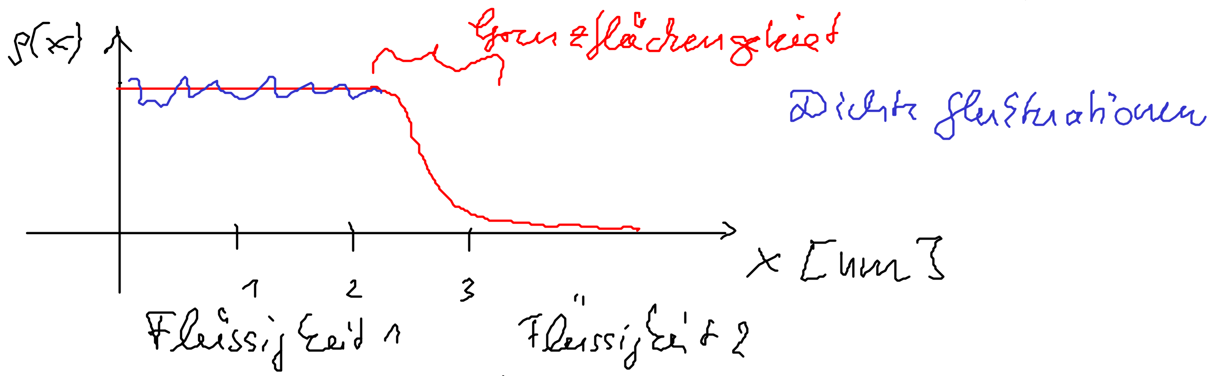
Flüssige Oberflächen

Literatur: „Physics and Chemistry of Interfaces", Butt
„Interfacial science – An introduction"

B1 Mikroskopische Betrachtung einer flüssigen Oberfläche

- Flüssige Oberflächen sind in der Regel nicht „scharf" sondern besitzen eine bestimmte Dicke

$\Rightarrow$ Beispiel für Observable: Dichte $\rho(x)$ $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$



- Orientierung der Moleküle, Ausrichtung der Grenzfläche

$\Rightarrow$ Schichtdicke $\approx$ 1nm

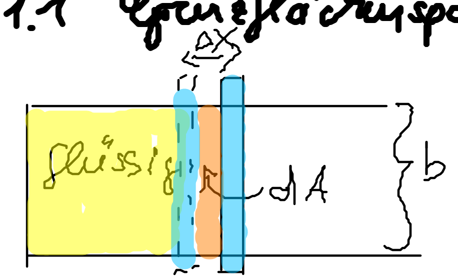
Ionen im Wasser: Debye-Länge

- Flüssige Oberflächen sind „turbulent":

(laminare, turbulente Strömung ist etwas anders)

Moleküle verdampfen und kondensieren, Diffusion in und aus der Volumenphase (bulk phase)

B1.1 Grenzflächenspannung



$\hookrightarrow$ Reiter (Drahtbügel)

Fläche: $dA = 2\, b\, dx$

Vorder und Rückseite des Films

Arbeit: $\delta W = \sigma\, dA$

- Grenzflächenspannung σ $\left[\frac{N}{m} = \frac{J}{m^2}\right] \sim 20-80\ \frac{mN}{m}$ (Flüssigkeiten)

• Es gilt: $F = -\frac{d}{dx}\delta W = -2\sigma b$, $\boxed{\sigma = \frac{|F|}{2b}}$ **Messerschnitt**

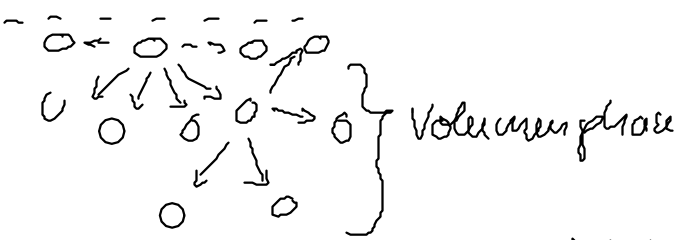
Molekulare Betrachtung der Grenzflächenspannung:

Für Moleküle ist es günstiger von anderen Molekülen umgeben zu sein

⇒ verschiedene Wechselwirkungen

z.B. Van-der-Waals oder Wasserstoffbrücken Bindungen

Grenzfläche



• An der Grenzfläche sinkt die Zahl der nächsten Nachbarn

⇒ energetisch ungünstiger

• Verweilzeit der Moleküle an Oberfläche ~ 100 ns

Interpretation von σ: Energie die notwendig ist, um ein Molekül aus der Volumenphase an die Oberfläche zu bringen, um eine neue Oberfläche zu schaffen. $\sigma > 0$, da sonst sofortige Verdampfung stattfindet. σ ist Energie pro Fläche.

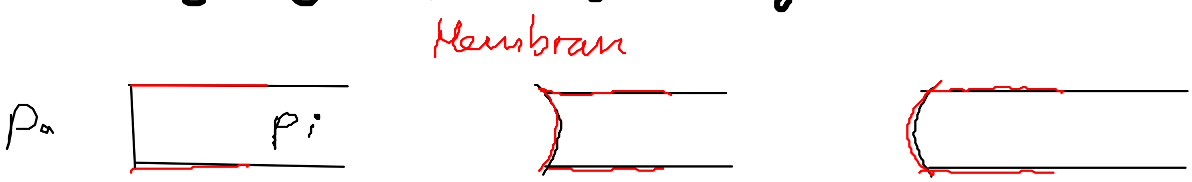
• alternative Sichtweise: Suche $w_{reversibel}$ (ohne p-V-Arbeit) bei Bewegung um Δx

$$w_{rev} = \Delta G_\sigma = \int F_\sigma \, dx = 2\sigma b \int dx = 2\sigma \Delta A$$

Gibbssche Energie

⇒ $\boxed{\sigma = \frac{\Delta G_\sigma}{2\Delta A}}$ $\left[\frac{J}{m^2}\right]$ „Energiedichte"

B1.2 Young-Laplace-Gleichung



$p_a = p_i$ $p_a > p_i$ $p_a < p_i$

• gekrümmte Oberflächen sorgen für Druckunterschied $\Delta p = p_i - p_a$

Grenzflächenspannung: Minimierung der Grenzfläche

„einfachster" Fall: kugelförmiger Tropfen

$F_i = F_a$

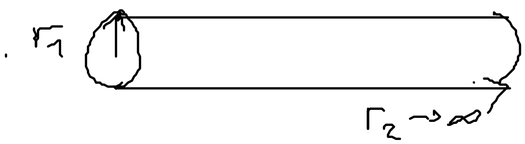
$p_i \, 4\pi r^2 = p_a \, 4\pi r^2 + F_\sigma$ mit $F_\sigma = \sigma \frac{d}{dr} A = 8\pi r \sigma$

$= p_a \, 4\pi r^2 + 8\pi r \sigma$

- Laplace-Druck $\boxed{\Delta p = p_i - p_a = \frac{2\sigma}{r}}$ Young-Laplace-Gl. für Tropfen

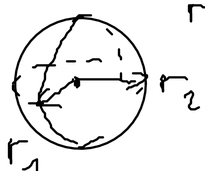
- allgemein $\boxed{\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)}$

Beispiel 1



$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = \frac{1}{r}$

Beispiel 2



$r_1 = r_2$ $\quad \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = \frac{2}{r}$

Anwendung

- Bei bekannter Oberflächenform kann auf Δp geschlossen werden
- ohne externe Felder: p ist in der Flüssigkeit überall gleich
- Berechnung einer Gleichgewichtsform einer Flüssigkeit realität: nicht trivial Oberflächenform zu berechnen

$z(x,y)$

Krümmung: 2. Ableitung von z ⇒ DGL 2. Ordnung

Annahme: rotationssymmetrische Strukturen $z(r)$

Koordinatentrafo: Radialkoordinate r

B1.3 Kelvin-Gleichung

- Dampfdruck einer Flüssigkeit ändert sich bei gekrümmter Oberfläche. Ursache: Laplace-Druck

Annahmen

- konstantes molares Volumen ($\Delta T = 0$)
- inkompressible Flüssigkeit (ca. 5% kompressibilität)

Fundamentalgleichung $dG = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T}_{V} dp + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p}_{-S} dT$

- Für T konstant

$$\Delta G_m = \int_0^{\Delta p} V_m \, dp = \sigma V_m \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad \text{(mit Young-Laplace-Gl.)}$$

molar

Beispiel kugelförmiges Tropfen $\Delta G_m = 2 \sigma V_m \frac{1}{r}$

- bekannt $G_m = G_m^{\emptyset} + RT \ln p_0$ Thermodyn Gleichgewicht p_0 für eine plane Oberfläche

gekrümmte Oberfläche: $G_m^K = G_m^{\emptyset} + RT \ln p_0^K$

Standardbed.

$$\Rightarrow \boxed{\begin{aligned} \Delta G_m = G_m^K - G_m = RT \ln\left(\frac{p_0^K}{p_0}\right) &= 2\sigma \frac{V_m}{r} \\ \text{oder} \qquad &= p_0 \cdot \exp\left[\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right] \end{aligned}}$$