

2 Thermodynamik von Grenzflächen

2.1 Oberflächenenergiegrößen

Gibbs-Konvention: 2 Phasen α und β
sind durch eine unendlich dünne Grenzfläche σ
getrennt.

(man könnte das "ideale Oberflächenmodell" nennen)

$$V = V^\alpha + V^\beta \quad (V^\sigma = 0)$$

$$U = U^\alpha + U^\beta + U^\sigma$$

$$N_i = N_i^\alpha + N_i^\beta + N_i^\sigma$$

$$(S = S^\alpha + S^\beta + S^\sigma \quad \leftarrow \text{Entropie})$$

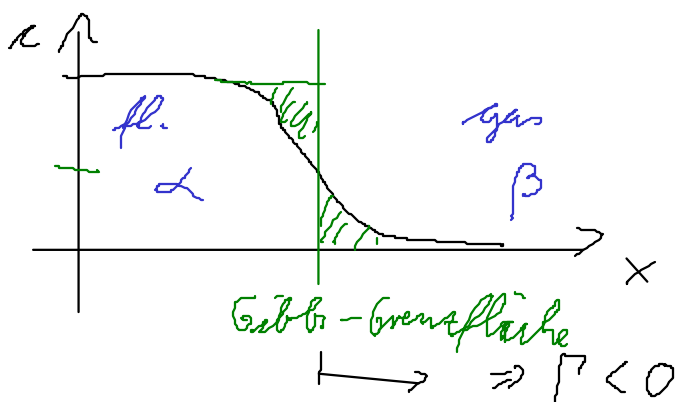
Grenzflächenenergiegröße "Oberflächenkonzentration"

$$\Gamma_i = \frac{N_i^\sigma}{A} \quad \left[\frac{\text{Teilchen}}{\text{Fläche}} \right]$$

Problem: Position der Grenzfläche?

2.1.1 Gibbs-Grenzfläche (Trennfläche)

"dividing surface"



$$\Gamma > 0 \leftarrow$$

2- oder Mehrkomponentensysteme

$$V^\alpha = V - V^\beta$$

$$\rightarrow N_1^\sigma = N_1 - \underbrace{c_1^\alpha V}_{N_1^\alpha} + (c_1^\alpha - c_1^\beta) V^\beta$$

z.B. $\gamma = \text{Lösungsmittel}$

allg. für gelöste Substanzen i :

$$N_i^\sigma = N_i - c_i^\alpha V + (c_i^\alpha - c_i^\beta) V^\beta$$

Eliminiere V^β durch

$$\left| \cdot \frac{c_i^\alpha - c_i^\beta}{c_1^\alpha - c_1^\beta} \right.$$

hängt von Position
der Grenzfläche ab

und subtrahiere $\left| - (N_i^\sigma - N_1^\sigma) \right.$
von N_1^σ

Nach Einführung von Γ_i folgt

$$\Gamma_i^\sigma - \Gamma_1^\sigma \cdot \frac{c_i^\alpha - c_i^\beta}{c_1^\alpha - c_1^\beta} = \Gamma_i^{(1)}$$

relative Adsorption
der Komponente i
bezügl. Komp. 1

↳ experimentell bestimmbar

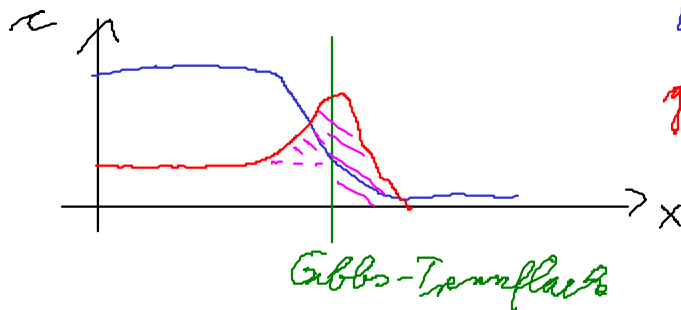
Spezialfall: Komp. 1 \rightarrow Lösungsmittel (LM)

$i \rightarrow$ gelöster Stoff

$$c_i \ll c_1$$

Gibbs-Trennfläche $\Gamma_1^\sigma = 0$

$$\Rightarrow \Gamma_i^\sigma = \Gamma_i^{(1)}$$



Lösungsmittel
gelöster Stoff

\Rightarrow z.B. Oberflächen-
aktive Materialien

2.1.2 Gibbsche Adsorptionsgleichung

$$dG = V dp - S dT + \sum_j \mu_j dn_j + \sigma dA$$

Aufteilen in die entsprechenden Phasen

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta + dG^\sigma$$

$$\begin{aligned} dG &= V^\alpha dp - S^\alpha dT + \sum_j \mu_j^\alpha dn_j^\alpha \\ &+ V^\beta dp - S^\beta dT + \sum_j \mu_j^\beta dn_j^\beta \\ &+ V^\sigma dp - S^\sigma dT + \sum_j \mu_j^\sigma dn_j^\sigma + \sigma dA \\ &= 0 \text{ im Gleichgewicht} \end{aligned}$$

$$dG^\sigma = -S dT + \sum_j \mu_j^\sigma dn_j^\sigma + \sigma dA$$

$$\Rightarrow \sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_T = \frac{\partial G^\sigma}{\partial A} = \frac{\partial G^\alpha}{\partial A} = \frac{\partial G^\beta}{\partial A}$$

wegen $\mu = \frac{\partial G}{\partial n}$ und $\mu_\alpha = \mu_\beta = \mu_\sigma$

Für $T = \text{const}$

$$dG^\sigma = \sum_j \mu_j^\sigma dn_j^\sigma + \sigma dA$$

vollständige Differentiation

$$dG^\sigma = \sum_j [\mu_j^\sigma dn_j^\sigma + n_j^\sigma d\mu_j^\sigma] + \sigma dA + A d\sigma$$

vgl. liefert $\sum_j n_j^\sigma d\mu_j^\sigma + A d\sigma = 0$ Gibbs-Duhem
Gleichung

bzw. $d\sigma = - \sum_j \Gamma_j d\mu_j$ Gibbs Adsorptionsisotherme

\uparrow messbar \downarrow Γ_j -messbar \uparrow einstellbar durch z.B. Konzentration

für Grenzflächen

Bsp 2 Komponenten ($T = \text{const}$)

$$d\sigma = -\Gamma_A d\mu_A - \Gamma_B d\mu_B$$

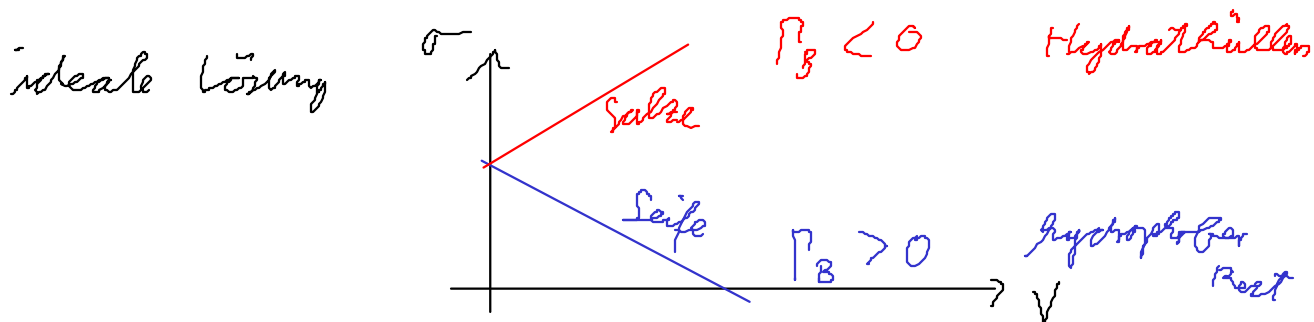
$\Gamma_A = 0$ durch Wahl der Gibbs - Trennfläche
(z.B. $A = LM$)

$$d\sigma = -\Gamma_B d\mu_B = -\Gamma_B d(\mu_B^\ominus + RT \ln a_B)$$

↳ Standardpotential

$$\Rightarrow \Gamma_B = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d \ln(a_B)} \right)_{T,P} = -\frac{a_B}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d a_B} \right)_{T,P}$$

Gibbsche Adsorptionsisotherme
für 2 Komponenten



3. Die elektrische Doppelschicht

— geladene, feste Oberfläche in einer Flüssigkeit
z.B. Wasser (hohe Dielektrizitätskonst. ϵ)

\Rightarrow viele Oberflächen im Wasser sind geladen

einfachstes Modell: elektrische Doppelschicht

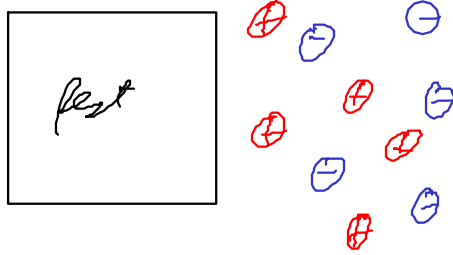
\rightarrow Oberflächenladung erzeugen elektr. Felder,
welche Gegenionen anziehen

\Rightarrow Helmholtz - Schicht

Gouy - Chapman (1910 - 1917)

Berücksichtigung thermischer Bewegung der Ionen
(i.d.R. von Oberfläche weg)

→ diffuse Schicht (\gg molekulare Schicht)



3.1. Poisson - Boltzmann - Theorie der diffusen Doppelschicht

Betrachte el. Potential ϕ an einer planen Oberfläche

Poisson - Gleichung
$$\nabla^2 \phi = - \frac{\rho_e}{\epsilon \epsilon_0}$$

ρ_e lokale elektr. Ladungsdichte

Räumliche Verteilung Boltzmann - Statistik

$$n_i = n_{i,0} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

mit E_i : benötigte Energie um ein Ion in Lösung aus unendl. Entfernung auf bestimmten Abstand zu bringen.