

B2 Thermodynamik von Grenzflächen

2.1 Oberflächeneigenschaften

Gibbs Konvention: 2 Phasen α und β seien durch ∞ dünne Grenzfläche σ getrennt.

$$V = V_\alpha + V_\beta \quad (\text{kein Eigenvolumen der Grenzfläche})$$

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

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

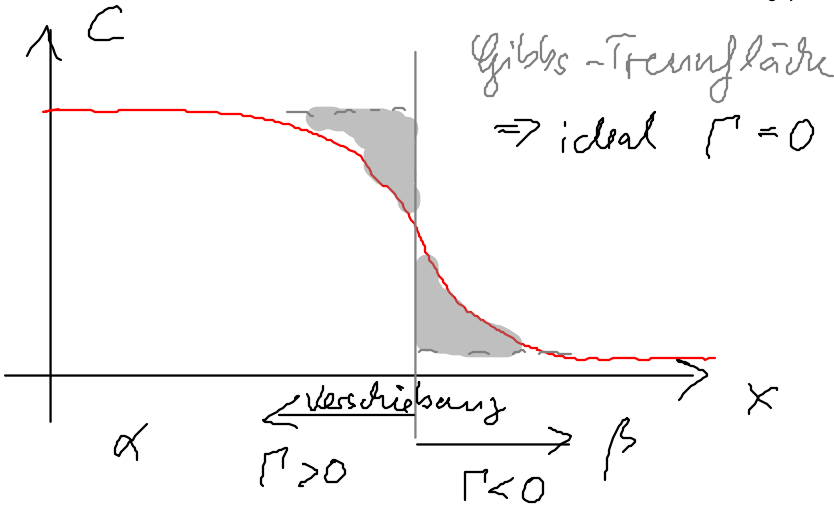
$$S = S_\alpha + S_\beta + S_\sigma$$

Grenzflächeneigenschaften: „Oberflächenkonzentration“

$$\Gamma_i = \frac{N_i^\sigma}{A} \left[\frac{\text{Teilchen}}{\text{m}^2} \right] \quad (\text{oder } \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2} \right] \text{ an der Oberfläche})$$

Problem: Position der Grenzfläche

2.1.1 Gibbs Grenzfläche (Trennfläche zwischen α & β) ≠ dividing surface



2 oder Mehrkomponentensysteme: $V_\alpha = V - V_\beta$

$$N_1^\sigma = N_1 - c_1^\alpha V + (c_1^\alpha - c_1^\beta) V_\beta \quad (1) \quad (N = cV)$$

• Komponente 1: Überschuss an Lösungsmittel

• allgemein für gelöste Substanzen:

$$N_i^\sigma = N_i - c_i^\alpha V + (c_i^\alpha - c_i^\beta) V_\beta \quad (2)$$

• eliminiere β : $(1) \cdot \frac{c_i^\alpha - c_i^\beta}{c_1^\alpha - c_1^\beta}$ und $(2) - (N_i^\sigma - N_1^\sigma)$

• Einführen von Γ_i :

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

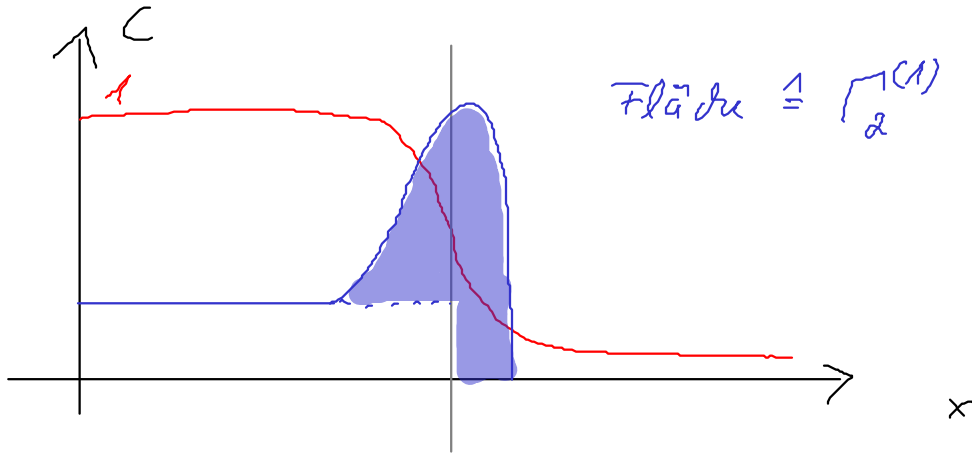
← Nachrechnen

relative Adsorption der Komponente i bezügl. Komponente 1

⇒ experimentell bestimmbar

Spezialfall: Komp. 1 = Lösungsmittel ⇒ $c_i \ll c_1$
 Komp. i = gelöste Stoffe

Gibbs-Trennfläche $\Gamma_1^{\sigma} = 0 \Rightarrow \Gamma_i^{\sigma} = \Gamma_i^{(1)}$



2.1.2 Gibbs'sche Adsorptionsgleichung

$$dG = V dp - S dT + \sum_j \mu_j^{\sigma} dn_j^{\sigma} + \sigma dA \quad G(P, T, \mu_j^{\sigma}, A)$$

• Aufteilung in Phase und Grenzfläche

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

$$= V^{\alpha} dp - S^{\alpha} dT + \sum_j \mu_j^{\alpha} dn_j^{\alpha} + V^{\beta} dp - S^{\beta} dT + \sum_j \mu_j^{\beta} dn_j^{\beta} + V^{\sigma} dp - S^{\sigma} dT + \sum_j \mu_j^{\sigma} dn_j^{\sigma} + \sigma dA$$

Im Gleichgewicht $dG = 0$

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

• im chemischen Gleichgewicht $\mu_j^{\alpha} = \mu_j^{\beta} = \mu_j^{\sigma} = \mu_j$

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

(Bei Messungen kann auch $\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_T$ als Messvorschrift gelten)

• Für $T = \text{const}$: $G^{\sigma} = \sum_j \mu_j^{\sigma} n_j^{\sigma} + \sigma A$

vollst. Differentiation: $dG^{\sigma} = \sum_j (\mu_j^{\sigma} dn_j^{\sigma} + n_j^{\sigma} d\mu_j^{\sigma}) + \sigma dA + A d\sigma$

• Vergleich liefert:

$$\sum_j n_j^{\sigma} d\mu_j^{\sigma} + A d\sigma = 0$$

Gibbs'sche Gleichung für Grenzflächen

$$d\sigma = - \sum_j \Gamma_j d\mu_j$$

Gibbsche Adsorptionsisotherme

$d\sigma$ ist messbar, μ_j über Konzentration einstellbar

$\Rightarrow \Gamma_j$ bestimmbar

Beispiel 2 Komponenten und $T = \text{const}$

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

• Annahme: $\Gamma_A = 0$ durch Wahl der Gibbschen Fremdstoffe
(z.B. A = Lösungsmittel)

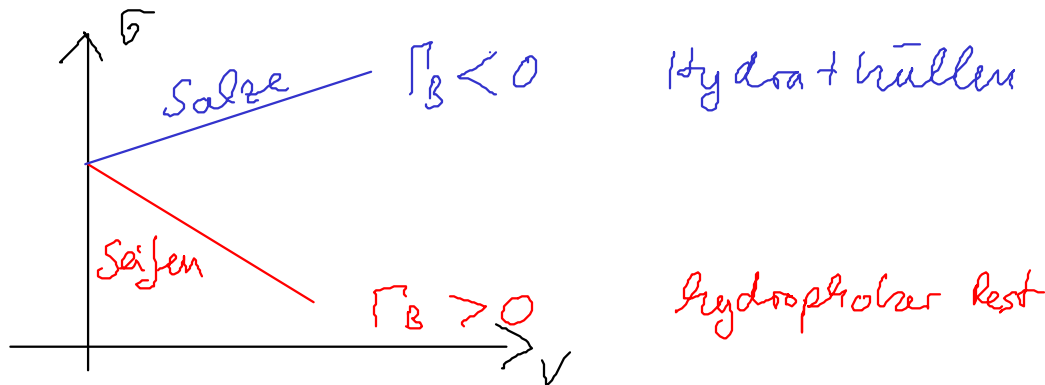
$$d\sigma = -\Gamma_B d\mu_B = -\Gamma_B d(\mu_B^\ominus + RT \ln a_B)$$

\uparrow Standard chem. potential

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

Gibbsche Adsorptionsisotherme
für 2 Komponenten

Iduelle Lösung:



3 Elektrische Doppelschicht

• glatte feste Oberfläche in einer Flüssigkeit, z.B. Wasser

Dielektrizitätskonstante $\epsilon \approx 80$ von Wasser ist groß

\Rightarrow viele Oberflächen in Wasser sind geladen

einfachstes Modell: elektrische Doppelschicht

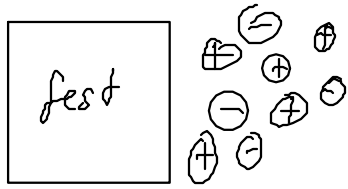
\Rightarrow Oberflächenladungen erzeugen elektrische Felder, welche Gegenionen anziehen

\Rightarrow Helmholtz-Schicht ($\hat{=}$ Plattenkondensator)

Young-Lippman (1910-1917):

Berücksichtigung thermischer Bewegung der Ionen
(in der Regel von Oberflächen weg)

⇒ diffuse Schicht (> molekulare Schicht)



3.1 Poisson-Boltzmann-Theorie der diffusen Doppelschicht

Betrachte elektr. Potential ψ an einer planaren Oberfläche

Poisson-Gleichung: $\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{\rho_e}{\epsilon \epsilon_0}$

- Lokale elektrische Ladungsdichte ρ_e [$\frac{C}{m^3}$]
- Räumliche Verteilung: Boltzmann-Statistik

$$c_i = c_{i,0} \exp\left[-\frac{z_i e \psi}{k_B T}\right]$$

- Arbeit $e\psi$ um ein Ion in Lösung aus unendl. Entfernung auf bestimmten Abstand bringen.