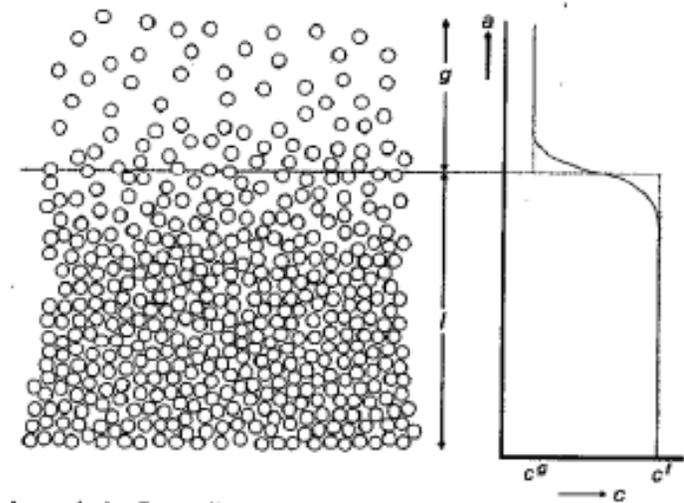
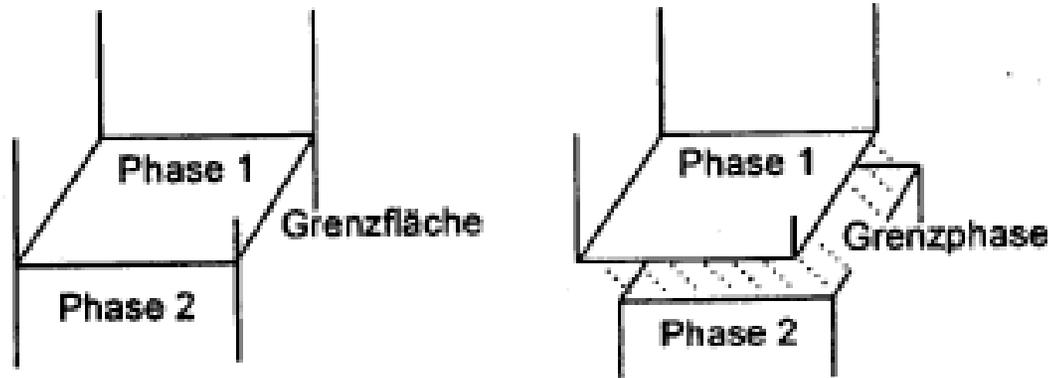


Grenzflächenprofil im Fall der Adsorption einer Komponente aus einer fluiden Lösung an einer festen Oberfläche.



Grenzflächenprofil im Fall der Adsorption einer Komponente an der Grenzfläche zwischen zwei fluiden Phasen (z. B. Flüssigkeit im Gleichgewicht zum eigenen Dampf).



Die Modellvorstellung einer ***zweidimensionalen Grenzfläche***, an der der Übergang von Phase 1 zu Phase 2 stattfindet sowie eine Anreicherung (Adsorption) einzelner Komponenten möglich ist, muss wegen der räumlichen Ausdehnung im molekularen Maßstab zu dem Begriff einer ***dreidimensionalen Grenzflächenphase*** erweitert werden.

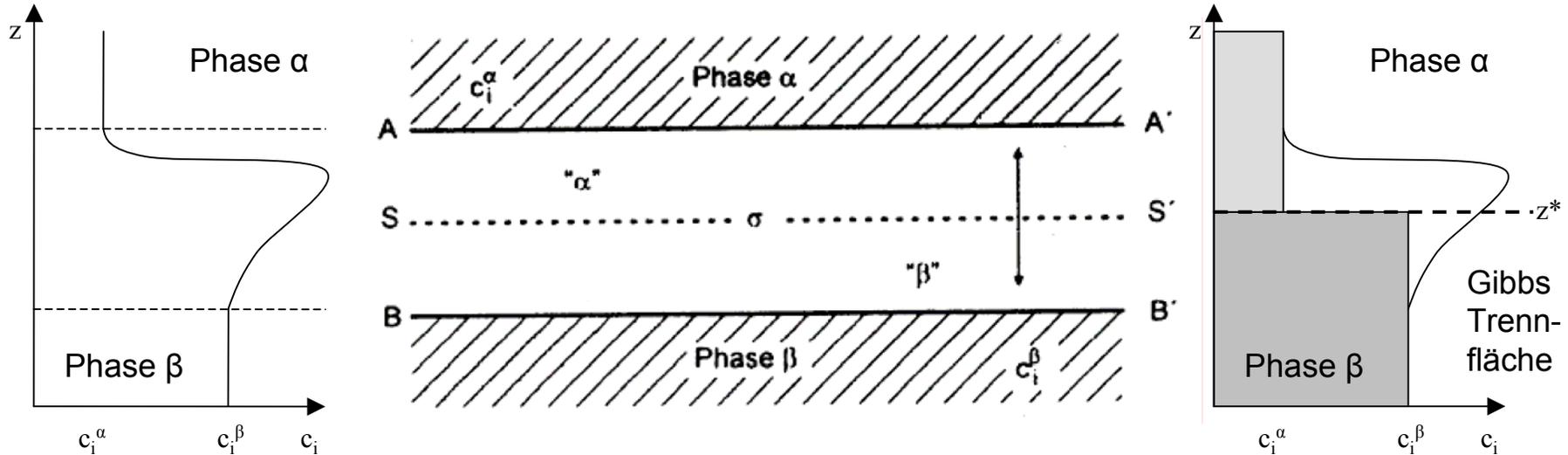


Definition der Grenzflächenphase geht auf **W. Gibbs** zurück, der diese Phase im Sinne der klassischen Thermodynamik beschrieb und ihr - neben der charakteristischen Grenzflächenkonzentration einer adsorbierten Komponente in dieser Phase - thermodynamische Eigenschaften zuwies.

Auf Basis dieser Theorie können Grenzflächenphänomene wie z. B.

- *Adsorption*
- *Spreitung*
- *Grenzflächenkrümmung*
- *Dampfdruck kleiner Tropfen*

quantitativ beschrieben werden.



- Die Eigenschaften der beiden Phasen α und β sind bis zu den Flächen AA' und BB' homogen.
- Die Konzentration der Komponente i in der Phase α ist bis zur Fläche AA' einheitlich c_i^α und in der Phase β bis zur Fläche BB' einheitlich c_i^β .
- Innerhalb der Grenzschicht ändert sich die Eigenschaft des Systems kontinuierlich von der Phase α bis zur Phase β .
- Die Phasen α und β werden **willkürlich** durch die Grenzfläche $S-S'$ getrennt. Die Trennlinie innerhalb der Grenzschicht, parallel zu den Flächen AA' und BB' , stellt die zweidimensionale Grenzflächenphase (**Gibbssche Trennfläche**) dar.

Gesamtmenge der Komponente i in diesem System:

$$n_i = n_i^\alpha + n_i^\beta + n_i^\sigma \quad \text{bzw.} \quad n_i^\sigma = n_i - (n_i^\alpha + n_i^\beta)$$

mit $n_i^\alpha = c_i^\alpha V^\alpha$, $n_i^\beta = c_i^\beta V^\beta$ und $V = V^\alpha + V^\beta$ folgt:

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

und mit $V = V^\alpha + V^\beta$ weiter:

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



Definition (nach W. Gibbs): Die (Grenzflächen-)Überschusskonzentration Γ_i^σ gibt die Menge an Molen der Komponente i , die in der Grenzschicht gegenüber der mittleren Konzentration c_i in einer der beiden Phasen überwiegen oder fehlen:

$$\Gamma_i^\sigma = n_i^\sigma / A_s$$

Die Stoffmenge n_i^σ bzw. die Überschusskonzentration Γ_i^σ der Komponente i hängt jedoch von der Lage der Gibbsschen Trennfläche z^* ab:

$$\Gamma_i^\sigma = \int_{z < z^*} (c_i - c_i^\alpha) dz + \int_{z > z^*} (c_i - c_i^\beta) dz$$

und ist demnach keine physikalisch relevante Größe des Systems.

Für ein Zwei- oder Mehrkomponentensystem lassen sich folgende Gleichungen formulieren:

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

$$n_1^\sigma = n_1 - c_1^\alpha V + (c_1^\alpha - c_1^\beta) V^\beta$$

Durch geschicktes Gleichsetzen lässt sich V^β eliminieren:

$$n_i^\sigma - n_1^\sigma \frac{c_i^\alpha - c_i^\beta}{c_1^\alpha - c_1^\beta} = (n_i - c_i^\alpha V) - (n_1 - c_1^\alpha V) \frac{c_i^\alpha - c_i^\beta}{c_1^\alpha - c_1^\beta}$$

Da auf der rechten Seite dieser Gleichung nur eindeutig definierte Größen stehen, ist auch die linke Seite invariant bzgl. der Wahl der Gibbsschen Trennfläche. Bezogen auf die Flächeneinheit der Grenzfläche wird diese Größe relative Adsorption der Komponente i bzgl. der Komponente 1 genannt:

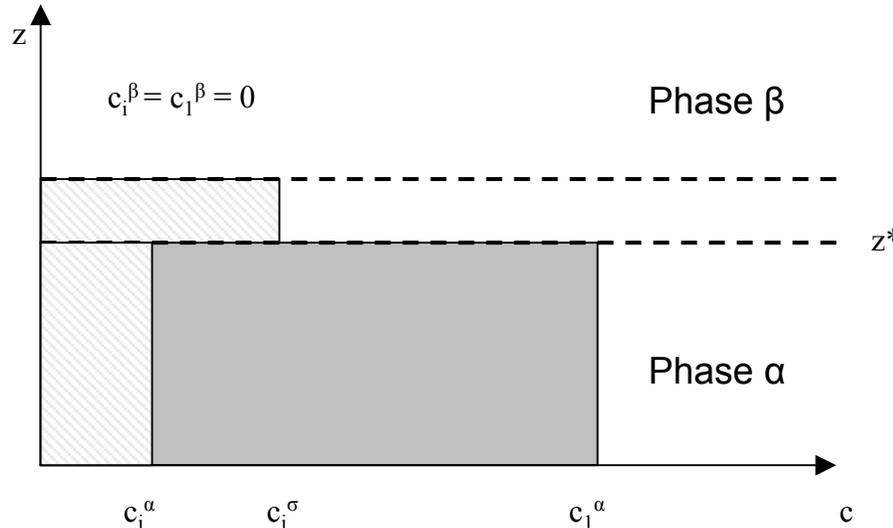
$$\Gamma_i^{(1)} = \Gamma_i^\sigma - \Gamma_1^\sigma \frac{c_i^\alpha - c_i^\beta}{c_1^\alpha - c_1^\beta}$$



Relative Adsorption

Γ_i^σ und Γ_1^σ beziffern die Grenzflächenkonzentrationen für eine beliebige Wahl der Gibbsschen Trennfläche. Wählt man z. B. die Trennfläche gerade in Höhe z_1 , so dass $\Gamma_1^\sigma = 0$ gilt, so lässt sich die (relative) Grenzflächenkonzentration für die Komponente i angeben:

$$\Gamma_i^{(1)} = \left(\Gamma_i^\sigma \right)_{z^*=z_1}$$





Fundamentalgleichungen der Grenzflächenthermodynamik

	Gesamtsystem	Grenzphase
Innere Energie $H = U + pV$	$U = TS - pV + \sigma A + \sum \mu_i n_i$ $dU = TdS - pdV + \sigma dA + \sum \mu_i dn_i$	$U^\sigma = TS^\sigma - pV^\sigma + \sigma A + \sum \mu_i n_i^\sigma$ * $dU^\sigma = TdS^\sigma - pdV^\sigma + \sigma dA + \sum \mu_i dn_i^\sigma$
Enthalpie $H = U + pV$	$H = TS + \sigma A + \sum \mu_i n_i$ $dH = TdS + Vdp + Ad\sigma + \sum \mu_i dn_i$	$H^\sigma = TS^\sigma + \sum \mu_i n_i^\sigma$ * $dH^\sigma = TdS^\sigma + V^\sigma dp + Ad\sigma + \sum \mu_i dn_i^\sigma$
Helmholtz-Energie $F = U - TS$	$F = -pV + \sigma A + \sum \mu_i n_i$ $dF = -SdT - pdV + \sigma dA + \sum \mu_i dn_i$	$F^\sigma = -pV^\sigma + \sigma A + \sum \mu_i n_i^\sigma$ * $dF^\sigma = -S^\sigma dT - pdV^\sigma + \sigma dA + \sum \mu_i dn_i^\sigma$
Gibbs-Energie $G = U - TS + pV$	$G = \sigma A + \sum \mu_i n_i$ $dG = -SdT + Vdp + Ad\sigma + \sum \mu_i dn_i$	$G^\sigma = \sum \mu_i n_i^\sigma$ * $dG^\sigma = -S^\sigma dT + V^\sigma dp + Ad\sigma + \sum \mu_i dn_i^\sigma$

* Integration bei konstantem p, T, σ, μ_i .

Fundamentalgleichungen der Grenzflächenthermodynamik



Gibbs-Duhem-Gleichung

Bei konstantem p , T , σ , μ_i gilt:

$$G^\sigma = \sum \mu_i n_i^\sigma$$

Durch Differenzieren folgt daraus:

$$dG^\sigma = \sum \mu_i dn_i^\sigma + \sum n_i^\sigma d\mu_i$$

Fundamentalgleichung:

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + V^\sigma dp + Ad\sigma + \sum \mu_i dn_i^\sigma$$

$$S^\sigma dT - V^\sigma dp + Ad\sigma + \sum n_i^\sigma d\mu_i = 0$$

Gibbs-Duhem-Gleichung für die Grenzphase



Bei konstanter Temperatur T und konstantem Druck p ergibt sich aus der Gibbs-Duhem-Gleichung:

$$d\sigma + \Sigma(n_i^\sigma/A)d\mu_i = d\sigma + \Sigma\Gamma_i^\sigma d\mu_i = 0$$

Gibbssche Gleichung



Druckabhängigkeit von σ

Bei konstanter Temperatur T und konstantem chemischen Potential μ ergibt sich aus der Gibbsschen-Gleichung:

$$d\sigma = (V^\sigma/A)dp$$

D. h. bei einer Dicke der Grenzschicht (V^σ/A) von einigen Nanometern (10^{-7} cm) ist selbst bei relativ großen Druckunterschieden dp von z. B. 100 bar $d\sigma$ vernachlässigbar klein. Daraus folgt weiterhin, dass die Grenzflächenspannung weitestgehend unabhängig von der Krümmung der Oberfläche ist (s. Young-Laplace-Gleichung).



Temperaturabhängigkeit von σ

Mit der Grenzflächenentropie $S_A^\sigma = S^\sigma/A$ und der Dicke $\delta = V^\sigma/A$ der Grenzschicht lässt sich folgende Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung aus der Gibbs-Duhem-Gleichung herleiten:

$$-d\sigma = S_A^\sigma dT - \delta dp + \sum \Gamma_i^\sigma d\mu_i$$

Beispiel: Grenzfläche zw. reiner Flüssigkeit und gesättigter Dampfphase

Einstoffsystem: $-d\sigma = S_A^\sigma dT - \delta dp_s + \Gamma_i^\sigma d\mu_i$ mit Dampfdruck p_s

Bei Änderung von T ändern sich gleichzeitig p_s und μ_i . Unter der Voraussetzung, dass das chemische Potential stets gleich bleiben muss, ergibt sich ($^\alpha$ flüssige Phase, $^\beta$ Gasphase):

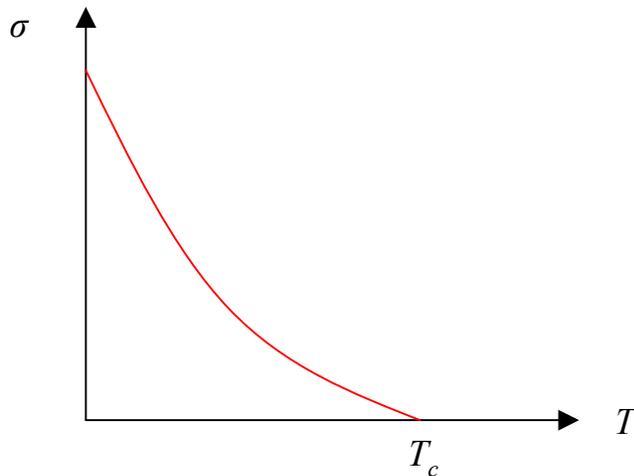
$$d\mu_i = V^\beta dp_s - S^\beta dT = V^\alpha dp_s - S^\alpha dT$$

$$-\frac{d\sigma}{dT} = \left(S_A^\sigma - \Gamma S^\alpha \right) - \left(\delta - \Gamma V^\alpha \right) \frac{S^\beta - S^\alpha}{V^\beta - V^\alpha}$$

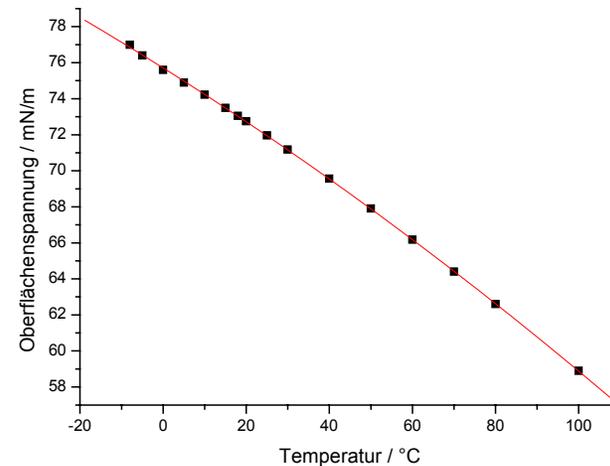
In der Regel nimmt die Oberflächenspannung einer reinen Flüssigkeit monoton mit der Temperatur ab und erreicht bei einer kritischen Temperatur T_c den Wert Null. Hierfür findet man die empirische Formel:

$$\sigma = \sigma_0(T_c - T)^m$$

mit einem universellen Wert für m von ca. 1,25.



Schematischer Verlauf der Oberflächenspannung einer reinen Flüssigkeit als Funktion der Temperatur.



Experimentelle Messwerte für Wasser im Bereich zwischen 0 °C und 100 °C bei Atmosphärendruck.



Adsorption in flüssigen Grenzphasen

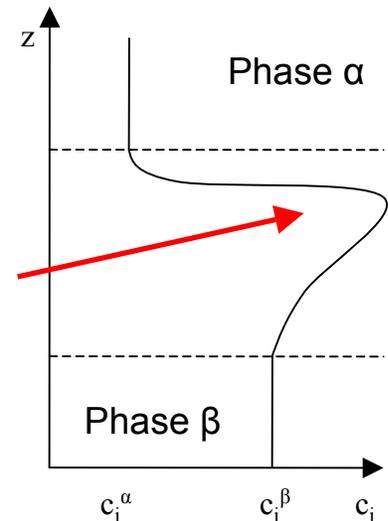
Als Adsorption (lat. *adsorbere* = ansaugen) bezeichnet man die Anreicherung von Stoffen oder Stoffgemischen in der Grenzphase.

(Nicht zu verwechseln mit der **Absorption** (lat. *absorbere* = verschlucken), unter der man in Bezug auf Materie das Eindringen eines Gases in Flüssigkeiten oder Festkörpern versteht und bei der Oberflächeneffekte eine untergeordnete Rolle spielen.)

Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ergibt sich für die Abhängigkeit der Oberflächenspannung bei Variation des Mischungsverhältnisses (Molenbruch x) aus der Gibbschen Gleichung mit dem konzentrationsabhängigen chem. Potential $\mu = \mu_0 + RT \ln a_i$:

$$-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial x}\right)_{p,T} = \Gamma_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x} + \Gamma_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial x} = RT \left(\Gamma_1 \frac{\partial \ln a_1}{\partial x} + \Gamma_2 \frac{\partial \ln a_2}{\partial x} \right)$$

Adsorption der Komponente i in der Grenzschicht zw. Phase α und β .





Adsorption in flüssigen Grenzphasen

Bei Wahl der Gibbsschen Trennfläche derart, dass $\Gamma_1 = 0$ ergibt sich die daraus die **Gibbssche Adsorptionsisotherem**:

$$d\sigma = -RT\Gamma_2 d\ln a_2$$

bzw. für verdünnte Lösungen in denen $a_2 = c_2$ gilt:

$$d\sigma = -RT\Gamma_2 d\ln c_2$$

Empirisch lässt sich die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung erfolgreich mit Hilfe der **Szyskowski-Gleichung** beschreiben:

$$\sigma_0 - \sigma = \pi = A RT \ln(1 + c/B)$$

Diese lässt sich für den Grenzfall sehr kleiner Konzentrationen ($c \ll B$) durch Reihenentwicklung vereinfachen:

$$\pi = A RT[(c/B) - 1/2 (c/B)^2 + 1/3 (c/B)^3 \dots] = A RT (c/B) \quad \Rightarrow \quad \Gamma_2 = Ac_2/B$$

Für den Fall $c \gg B$ ergibt sich:

$$\pi = A RT \ln(c/B) \quad \Rightarrow \quad \Gamma_2 = A$$



Allgemein lässt sich durch Kombination der Gibbsschen Adsorptionsisotherme und der Szyskowski-Gleichung ableiten:

$$\Gamma_2 = \frac{Ac_2}{B + c_2}$$

Der Parameter A stellt also eine Art Sättigungswert für die Grenzflächenkonzentration Γ_2 dar.

Allgemein ist eine positive Adsorption (Anreicherung) bei $\Gamma_2 > 0$ gegeben, wohingegen für eine negative Adsorption (Verarmung) $\Gamma_2 < 0$ gilt.

Unlösliche **amphiphile Verbindungen** (Moleküle mit polarer Kopfgruppe und apolarer Kohlenwasserstoffkette, z. B. Tenside) bilden auf Wasser und anderen Flüssigkeitsoberflächen bereits bei sehr geringen Konzentrationen **monomolekulare Filme**. Diese Eigenschaft wird als **Spreitung** bezeichnet.

Thermodynamisch lassen sie sich also mit Hilfe von

$$\pi = A RT(c_2/B) = \Gamma_2 RT = (n_2/A_s) RT$$

beschreiben bzw. umgeformt

$$\pi A_s = n_2 RT$$

Der monomolekulare Oberflächenfilm verhält sich also analog einem zweidimensionalen idealen Gas.

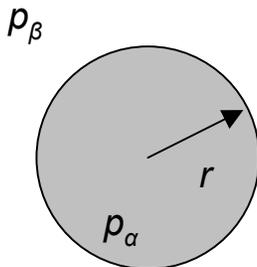


Zur Beschreibung des mechanischen Gleichgewichts an einer gekrümmten Oberfläche, z. B. einer Blase oder eines Tropfens, muss sowohl die Volumenarbeit ($dw_V = p dV$) als auch die Oberflächenarbeit ($dw_A = \sigma dA$) berücksichtigt werden:

$$dw_V = (p_\alpha - p_\beta) dV = \Delta p \cdot 4\pi r^2 dr = \sigma \cdot 8\pi r dr = \sigma dA = dw_A$$

$$(p_\alpha - p_\beta) = \Delta p = \frac{2\sigma}{r}$$

für sphärische Oberflächen



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

für allgemein gekrümmte
Oberflächen



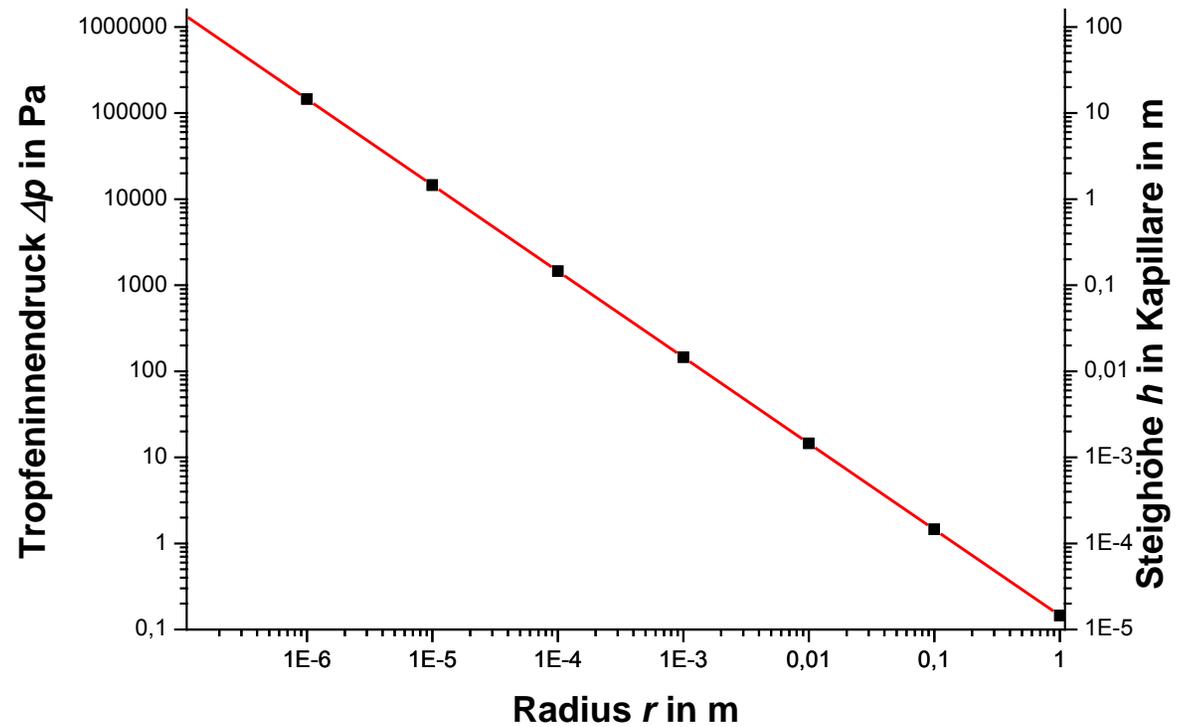
Young-Laplace-Gleichung

1. Beispiel:

Innendruck eines
Wassertropfens in
Abhängigkeit seiner
Größe

2. Beispiel:

Steighöhe von
Wasser in einer
Kapillare





Kelvin-Gleichung

Aufgrund des erhöhten Innendrucks kleiner Tropfen steigt auch der Dampfdruck an deren Oberfläche:

Im Gleichgewicht sind die chemischen Potentiale $\mu(g)$ und $\mu(l)$ gleich. Erhöht man den Druck, so ändert sich das chem. Potential der Flüssigkeit um $V_m(l)dp(l)$, das des Dampfes um $V_m(g)dp(g)$

$$V_m(l)dp(l) = V_m(g)dp(g) = \frac{RT}{p(g)} dp(g) \qquad \frac{dp(g)}{p(g)} = \frac{V_m(l)dp(l)}{RT}$$

$$p = p_0 \exp\left(\frac{V_m(l)\Delta p}{RT}\right)$$

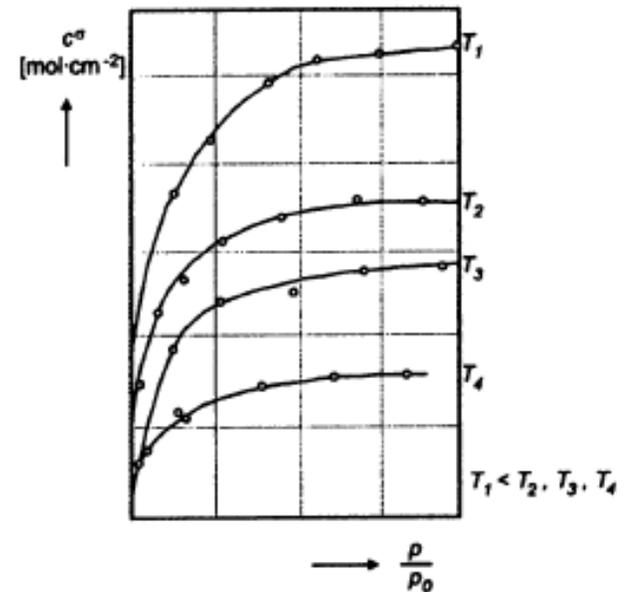
$$p = p_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_m(l)}{rRT}\right)$$

Da der Festkörper oft in pulverisierter bzw. poröser Form mit unbekannter Oberfläche vorliegt, wird anstatt der Grenzflächenkonzentration $\Gamma = n^\sigma/A$ die spezifische Belegdichte n_a eingeführt

$$n_a = n^\sigma/m \quad m: \text{Masse des Absorbers/Festkörpers}$$

Die spezifische Belegdichte ist i. a. eine Funktion der Temperatur T , des Drucks p und der Konzentration c :

$$n_a = n_a(T, p, c)$$



Prinzipieller Verlauf der Adsorptionsisotherme für CO an Glas bei verschiedenen Temperaturen und monomolekularer Bedeckung



Der Absorptionsvorgang ist weitestgehend reversibel, d. h. es liegt ein thermodynamisches Phasengleichgewicht zwischen der Gasphase (g) und der Grenzphase (σ) vor, das sich im Sinne der klassischen Thermodynamik wie folgt ausdrücken lässt:

$$\mu^\sigma = \mu^g \text{ bzw. } d\mu^\sigma = d\mu^g$$

Bei konstanter Bedeckung bzw. Grenzflächenspannung ergibt sich aus der Gibbs-Duhem-Gleichung:

$$\frac{d\mu^\sigma}{T} = \frac{v^\sigma}{T} dp - \frac{s^\sigma}{T} dT = \frac{V^g}{T} dp - \frac{S^g}{T} dT = \frac{d\mu^g}{T}$$

mit den molaren Größen für Volumen v^σ , V^g und Entropie s^σ , S^g .

$$\frac{s^\sigma - S^g}{T} dT = \frac{V^g - v^\sigma}{T} dp$$



Unter Vernachlässigung von v^σ gegenüber V^g und $V^g = RT/p$ folgt:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_\sigma = \frac{s^\sigma - S^g}{T}$$

bzw. da im Gleichgewicht auch gilt $h^\sigma - Ts^\sigma = H^g - TS^g$

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_\sigma = \frac{h^\sigma - H^g}{T^2}$$

Diese Gleichung ist analog zur Clausius-Clapeyron-Gleichung, die das thermische Gleichgewicht eines Zweiphasensystems beschreibt. Der Ausdruck $h^\sigma - H^g$ wird als partielle molare Adsorptionsenthalpie bezeichnet und ist vom Bedeckungsgrad bzw. Grenzflächenkonzentration abhängig.