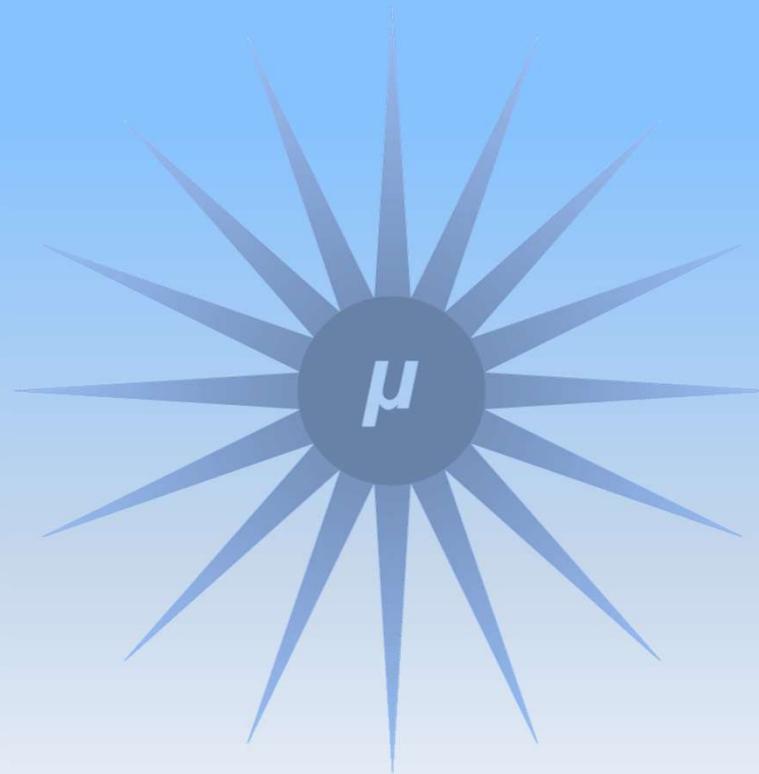
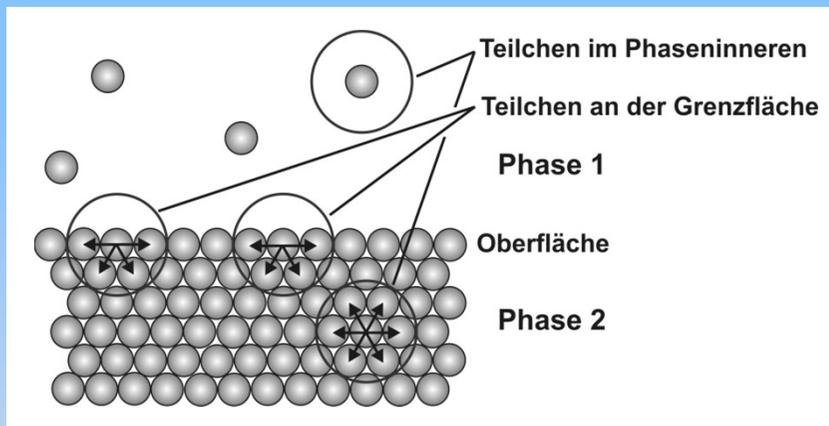


14. Grenzflächenerscheinungen



Oberflächenspannung

Phasengrenzfläche (kurz: **Grenzfläche**): Trennungsfläche zwischen zwei Phasen; Grenzfläche gegenüber Gasphase: **Oberfläche**



an Grenzfläche zwischen zwei Phasen liegende Teilchen anderen zwischenmolekularen Kräften ausgesetzt als die im Phaseninneren (man spricht bei diesen Bindungskräften, die Teilchen zusammenhalten, auch von *Kohäsion*)

es tritt (insbesondere bei Oberflächen) ein einseitiger Zug ins Innere der dichteren Phase auf, was sich in einem Zusammenrücken der Nachbarteilchen und damit verbunden dem Auftreten von Zugspannungen in der Oberfläche (vergleichbar mit einer gedehnten Gummihaut) äußert; Phänomen als **Grenzflächen-** oder auch **Oberflächenspannung σ** bezeichnet

Oberflächenspannung

infolge der Oberflächenspannung sind Flüssigkeitstropfen oder Gasblasen bestrebt, ihre Oberfläche zu minimieren \Rightarrow Kugelgestalt (wenn keine äußeren Kräfte wie z.B. die Schwerkraft wirken)



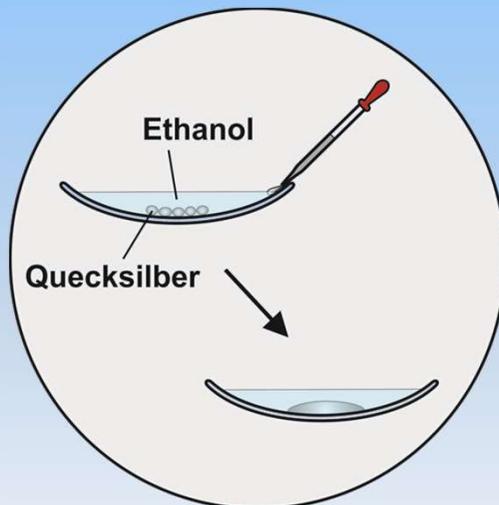
**Flüssigkeitstropfen
im Weltall**

[https://www.youtube.com/
watch?v=bKk_7NIKY3Y](https://www.youtube.com/watch?v=bKk_7NIKY3Y)

Oberflächenspannung

auch wachsen große Tropfen auf Kosten kleiner, da dies ebenfalls zu einer Verkleinerung der Gesamtoberfläche führt

Versuch 15.1: kleine Quecksilbertröpfchen, die beim Eintropfen von Quecksilber in ein mit Flüssigkeit gefülltes Uhrglas gebildet werden, schließen sich nach und nach zu einem großen Tropfen zusammen



Oberflächenspannung

insbesondere an Oberflächenrändern auftretende Zugkräfte F_σ sind der Randlänge l proportional

$$F_\sigma \sim l$$



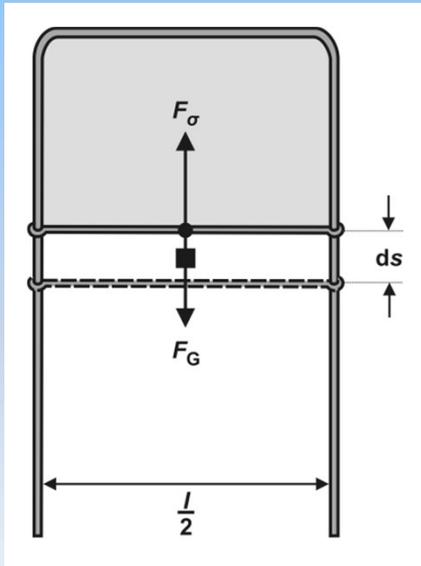
Oberflächenspannung := $\frac{\text{Zugkraft}}{\text{Randlänge}}$ bzw. $\sigma := \frac{F_\sigma}{l}$

Oberflächenspannung *stoffspezifische Größe*, liegt für viele organische Flüssigkeiten bei 298 K im Bereich von 15 bis 30 mN m⁻¹; höherer Wert von $\sigma = 72$ mN m⁻¹ für Wasser auf hohe Polarität der Wassermoleküle (\Rightarrow *Wasserstoffbrückenbindung*) zurückzuführen; beim Quecksilber Oberflächenspannung noch sechsmal höher als beim Wasser, was auf metallischer Bindung beruht

Oberflächenspannung nimmt mit steigender Temperatur ab, da heftigere Bewegung der Molekeln zur Verringerung der zwischenmolekularen Kräfte führt; sie verschwindet am kritischen Punkt

Oberflächenenergie

Oberfläche um ΔA vergrößert \Rightarrow wegen σ Energie $W_{\rightarrow A}$ erforderlich
 atomistisch gedeutet werden Molekeln unter Energieaufwand gegen
 die Zugkräfte aus dem Phaseninneren in die Oberfläche transportiert
 \Rightarrow Oberflächenmolekeln besitzen eine um die **Oberflächenenergie**
 $W_{\rightarrow A}$ höhere Energie als Molekeln im Innern



Veranschaulichung: um Flüssigkeitsoberfläche des
 Films um kleinen Betrag $dA = l \cdot ds$ zu vergrößern,
 wird Bügel mit gegenüber F_σ nur geringfügig
 vergrößerter Kraft nach unten verschoben
 erforderliche Energie ergibt sich zu

$$dW_{\rightarrow A} = F_\sigma ds = \sigma \cdot l \cdot ds$$



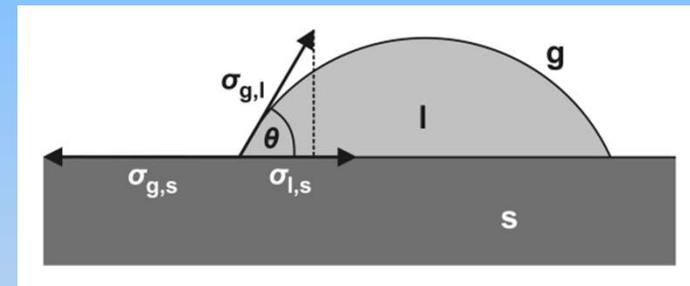
$$dW_{\rightarrow A} = \sigma dA$$

Hauptgleichung für „Grenzflächenphase“: $dW = \sigma dA + TdS + \sum_i \mu_i dn_i$

Benetzung

Benetzung: vollständiges Überziehen einer Festkörperoberfläche mit Flüssigkeitsfilm, Ursache: Auftreten von anziehenden Kräften zwischen unterschiedlichen Stoffen an gemeinsamer Grenzfläche (sog. *Adhäsion*)

Flüssigkeitstropfen auf Festkörperoberfläche: drei Phasen grenzen aneinander: gasig (g), flüssig (l) und fest (s) \Rightarrow entsprechende Grenzflächenspannungen



Rand- oder *Kontaktwinkel* θ ändert sich so lange, bis Kräftegleichgewicht herrscht:

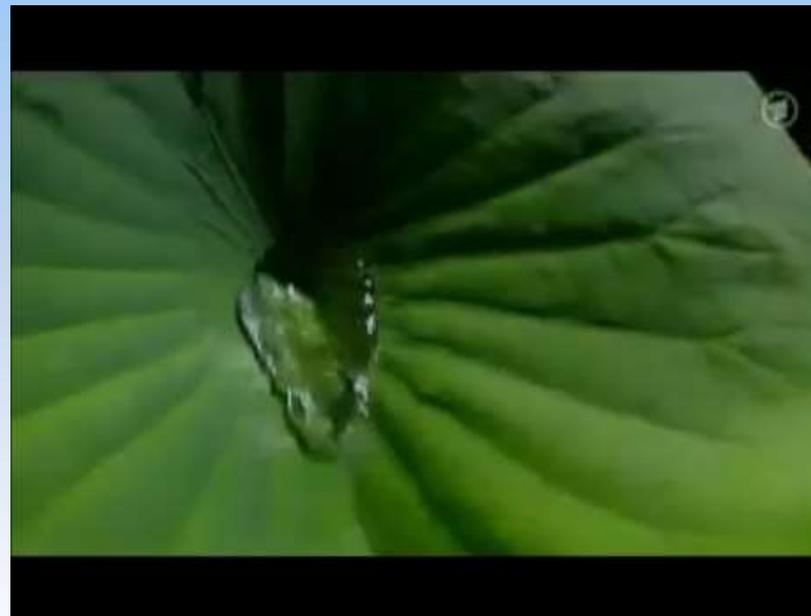
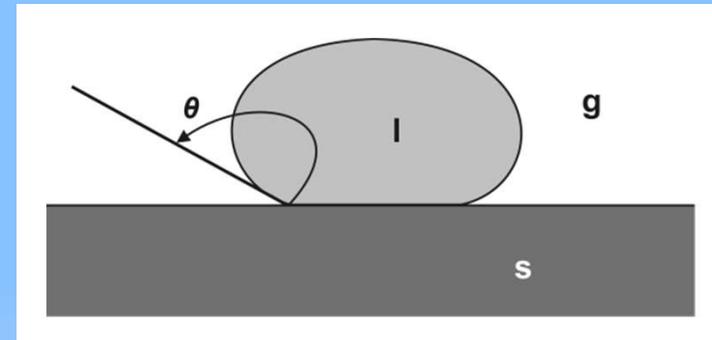
$$\sigma_{g,s} = \sigma_{l,s} + \sigma_{g,l} \cdot \cos \theta \quad \text{YOUNGSche Gleichung}$$

$\theta < 90^\circ$: Flüssigkeit breitet sich auf Festkörper aus, sie *benetzt* ihn (Adhäsion stärker als Kohäsion); vollständige Benetzung liegt vor, wenn $\theta = 0$ ist (oder $\sigma_{g,s} > \sigma_{l,s} + \sigma_{g,l} \Rightarrow$ Kräftegleichgewicht unmöglich);
 Beispiel: Wasser auf fettfreiem Glas zeigt Randwinkel von $\approx 0^\circ$

Benetzung

$\Theta > 90^\circ$ (im Idealfall 180°): es findet keine Benetzung statt (Kohäsionskräfte stärker als Adhäsionskräfte)

Beispiele: Quecksilber auf Glas, Wasser auf Polytetrafluorethen-Gewebe (Gore-Tex[®]), Wasser auf Lotusblättern (Lotuseffekt)



<https://www.youtube.com/watch?v=D3VvOUFesLE>

Benetzung

Exkurs: Liquid Ping Pong in Space

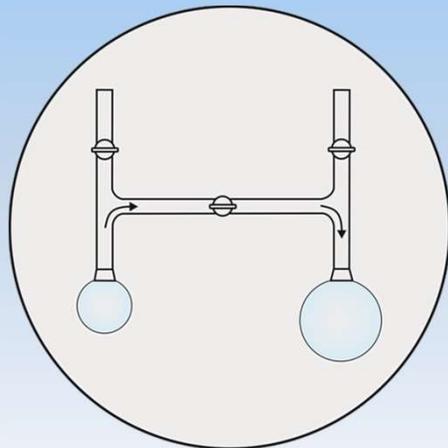


https://www.youtube.com/watch?v=TLbhrMCM4_0

Kapillardruck

Kapillardruck: Überdruck p_σ in einer Gasblase oder einem Tropfen als Folge der Grenzflächenspannung

Versuch 15.3: verbindet man zwei unterschiedlich große Seifenblasen miteinander, so „bläst“ die kleinere Blase die größere weiter auf und verschwindet selbst



<https://www.youtube.com/watch?v=xS3D4epI-Q4>



Kapillardruck nimmt offenbar mit größerem Radius ab

Kapillardruck

Erklärung: im Innern einer Blase herrscht ein Überdruck p_σ , der sich mit der Grenzflächenspannung die Waage hält

wird durch weiteres Aufblasen der Radius r um dr und damit das Volumen V um $dV = 4\pi r^2 dr$ vergrößert, ist die Energie

$$dW = p_\sigma dV = p_\sigma \cdot 4\pi r^2 dr$$

aufzuwenden; gleichzeitig wächst die Oberfläche der Blase um $dA = 8\pi r dr$ und damit die Oberflächenenergie um

$$dW_{\rightarrow A} = \sigma dA = \sigma \cdot 16\pi r dr$$

(da bei Seifenblase innere und äußere Oberfläche auftritt)

im Gleichgewicht gilt:

$$p_\sigma \cdot 4\pi r^2 dr = \sigma \cdot 16\pi r dr$$



Kapillardruck p_σ in einer Seifenblase:

$$p_\sigma = \frac{4\sigma}{r}$$



Kapillardruck

Gasblase in einer Flüssigkeit wie z.B. „Perlen“ in Champagner oder auch Flüssigkeitstropfen
 ⇒ nur eine Grenzfläche zu berücksichtigen



Kapillardruck p_σ :

$$p_\sigma = \frac{2\sigma}{r}$$



bei ebenen Oberflächen ($r \rightarrow \infty$) verschwindet Kapillardruck, bei sehr kleinen Tropfen fällt er jedoch stark ins Gewicht

Beispiel: bei einem Wassertropfen mit einem Radius von 1 μm findet man einen Kapillardruck von 146 kPa

Dampfdruck kleiner Tropfen

kompakte Flüssigkeit steht unter Sättigungsdampfdruck $p_{lg,r=\infty}$;
infolge des Kapillardruckes ist das chemische Potenzial eines
Flüssigkeitstropfens um

$$\Delta\mu_l = p_\sigma \cdot \beta = \frac{2\sigma}{r} V_m$$

höher als das der kompakten Flüssigkeit, d. h., mit abnehmender
Tropfengröße steigt die Verdampfungsneigung;

Gleichgewicht mit dem Dampf stellt sich ein, wenn auch dessen
chemisches Potenzial durch Druckerhöhung von $p_{lg,r=\infty}$ auf $p_{lg,r}$ um
gleichen Betrag $\Delta\mu_g$ angewachsen ist:

$$\Delta\mu_g = RT \ln \frac{p_{lg,r}}{p_{lg,r=\infty}} = \frac{2\sigma}{r} V_m = \Delta\mu_l$$



$$p_{lg,r} = p_{lg,r=\infty} \exp(2\sigma V_m / rRT)$$

KELVIN-Gleichung

Dampfdruck kleiner Tropfen

kleine Tropfen, z. B. Wassertropfen, haben also höheren Dampfdruck $p_{lg,r}$ verglichen mit dem der kompakten Flüssigkeit ($p_{lg,r=\infty}$)

Radius nm	Teilchenzahl	$p_{lg,r}/p_{lg,r=\infty}$
10^3	$1,4 \cdot 10^{11}$	1,001
10^2	$1,4 \cdot 10^8$	1,011
10	140000	1,111
1	140	2,88

sehr kleine Tröpfchen demnach sehr instabil \Rightarrow wie kann die Kondensation von Wasserdampf in Luft überhaupt einsetzen?

notwendig ist die Anwesenheit von „Kondensationskeimen“, d. h. von Staubpartikeln usw., mit denen sich schon wenige Wassermoleküle zu Aggregaten verbinden können, die dann weiter anwachsen (siehe Kondensstreifen);
fehlen solche Keime oder Flächen, auf denen sich Wasser niederschlagen könnte, so kann übersättigter Wasserdampf lange existieren

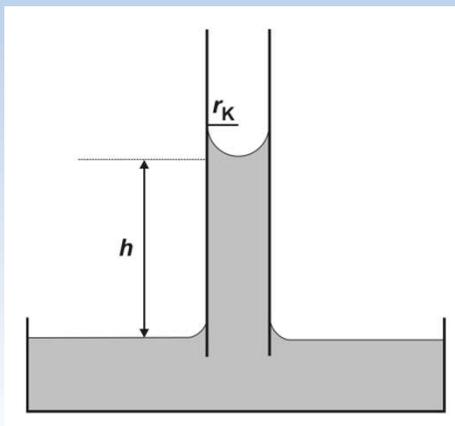


Kapillarwirkung

taucht man eine Kapillare in eine benetzende Flüssigkeit, so steigt diese darin bis zu einer bestimmten Höhe auf

Versuch 15.4: in kommunizierendes System aus mehreren Kapillaren mit verschiedenen Durchmessern gefärbtes Wasser gefüllt

⇒ je enger die Kapillare ist, desto höher steigt offenbar das Wasser aufgrund der Kapillarwirkung nach oben



Benetzung der Kapillareninnenwand durch Flüssigkeitsfilm vergrößert Flüssigkeitsoberfläche, dem wirkt Oberflächenspannung entgegen; Verkleinerung der Oberfläche nur dadurch, dass Flüssigkeit bis zur Höhe h in Kapillare mit Radius r_k aufsteigt; dort Ausbildung eines *Meniskus*

Kapillarwirkung

quantitative Erfassung: Flüssigkeit steigt so lange in der Kapillare, bis die Gewichtskraft $F_G = mg = \rho Vg$ der heraufgezogenen Flüssigkeitssäule gerade die von der Oberflächenspannung entlang des Kapillarenumfangs ausgehende Kraft F_σ kompensiert:

$$F_\sigma = 2\pi r_K \sigma = \rho \pi r_K^2 h g = F_G$$

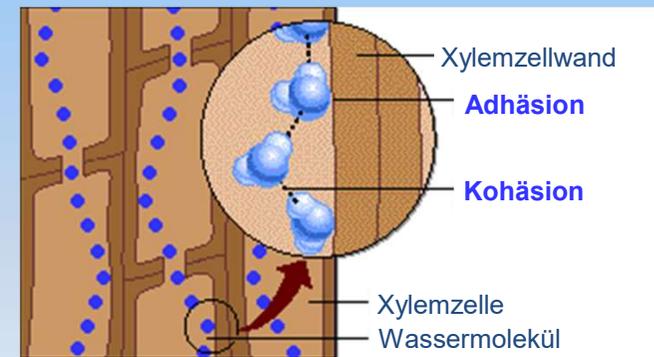
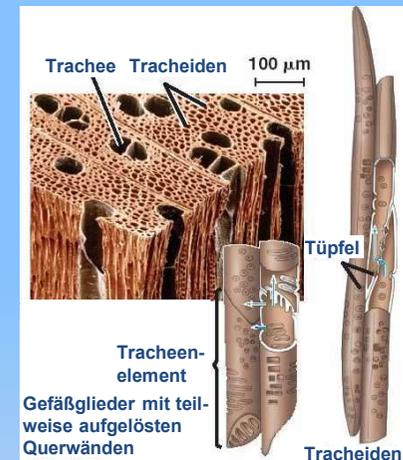


$$h = \frac{2\sigma}{\rho r_K g}$$

Steighöhe einer Flüssigkeit also Oberflächenspannung direkt und Kapillarenradius umgekehrt proportional \Rightarrow Beziehung kann genutzt werden, um Oberflächenspannung von Flüssigkeiten zu bestimmen für nicht benetzende Flüssigkeiten (z.B. Quecksilber/Glas) wirkt Kraft in entgegengesetzte Richtung: Flüssigkeitsspiegel wird herabgedrückt: man spricht in diesem Fall von einer „*Kapillardepression*“

Exkurs: Wassertransport im Baumstamm

Kapillareffekt beim Wassertransport der Pflanze lediglich unterstützende Funktion: erleichtert zum einen gegen Schwerkraft gerichtete Transportvorgänge; so steigt Wasser innerhalb dünner Kanäle (Xylemleitelemente) im Holz wie von selbst nach oben, und zwar desto höher, je dünner die Kanäle sind. Starker Zusammenhalt der Wassermoleküle untereinander (Kohäsion) hält Wassersäule beim Wassertransport zusammen; Adhäsion der Wassermoleküle an Innenwänden der Leitelemente trägt zusätzlich dazu bei, Abreißen der Wasserfäden zu verhindern.

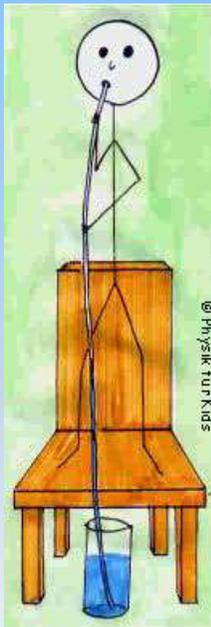
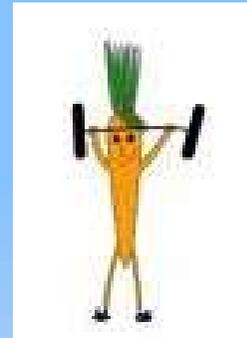


Xylemsaft physikalisch instabiler als reines Wasser, zusätzlich Unebenheiten in Wänden der Xylemelemente: Wassersäule kann reißen, auch können Gasblasen entstehen (*Kavitation*) \Rightarrow *Embolie*

Exkurs: Wassertransport im Baumstamm

Zusammenfassung

Wurzeldruck „drückt“



Transpiration „zieht“



Kapillarität „klettert“

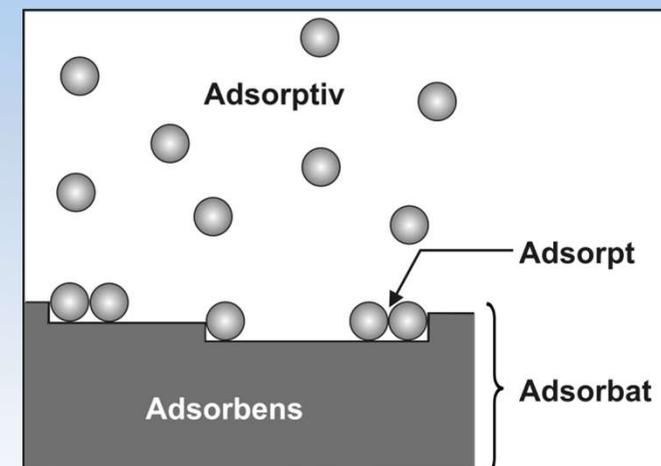
Adsorption an Festkörperoberflächen

Versuch 15.6: mit Lebensmittelfarbstoff ange-
färbtes Erfrischungsgetränk durch Filter mit
Aktivkohle laufen gelassen \Rightarrow klares Filtrat
reales Adsorptionsgeschehen bewegt sich
zwischen zwei extremen Adsorptionsformen,
die sich vor allem durch die Festigkeit der
Bindung des *Adsorptivs* (freie Teilchen vor der
Adsorption z. B. Gasmolekeln) an *Adsorbens*
(Molekeln der Feststoffoberfläche z. B. Ak-
tivkohle, aber auch Holz) unterscheiden:

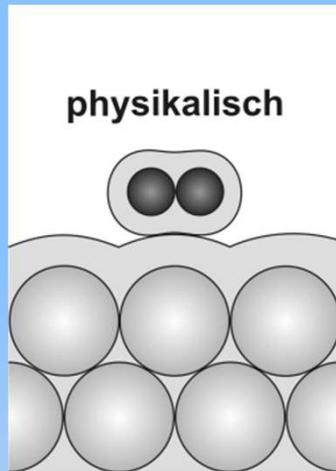


- *physikalische Adsorption*
- *chemische Adsorption*

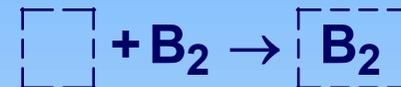
Adsorptionsvermögen von Größe der
Oberfläche des Adsorbens abhängig



Physisorption



Physisorption (physikalische Adsorption): am festen Adsorbens angelagerte Molekeln des gasigen oder gelösten Stoffes B locker „physikalisch“ gebunden wie z.B. durch VAN DER WAALSSche Kräfte



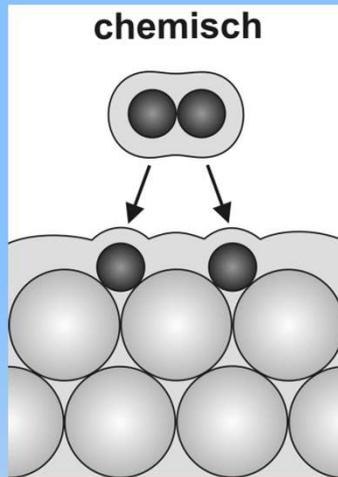
\square : Oberflächenplatz

physikalische Adsorption mit Antrieb \mathcal{A} in der Größenordnung von 8 bis 10 kG hat Charakter einer *Kondensation*

Antrieb praktisch nur von Art des adsorbierten Stoffes bestimmt
angelagerte Teilchen können in mehreren übereinanderliegenden Schichten haften und behalten im Wesentlichen ihre Struktur

Beispiel für Physisorption: Edelgase bei tiefen Temperaturen

Chemisorption



Chemisorption (chemische Adsorption): es bildet sich feste „chemische“ Bindung aus \Rightarrow chemische Adsorption hat Charakter einer *chemischen Reaktion*, wobei Werte für Antrieb \mathcal{A} typischerweise zwischen 40 und 800 kJ liegen können

Antrieb hängt maßgeblich auch vom adsorbierenden Feststoff ab

Molekülbindung des höchstens in einer einfachen Schicht (Monoschicht) angelagerten Adsorpts häufig stark verändert, sodass sich Teilchen in sehr reaktionsfähigem Zustand befinden, ja sogar zerfallen typische Chemisorption liegt vor bei der für katalytische Reaktionen wichtigen adsorptiven Bindung von Wasserstoff an Oberflächen von Übergangsmetallen, wie z. B. Pd oder Fe; Wasserstoff nicht in molekularer, sondern in atomarer Form adsorbiert:



15.7



Temperaturanstieg bei Adsorption

Versuchsdurchführung:

Aceton wird über Aktivkohle gegossen.

Beobachtung:

Die Temperatur steigt deutlich an.



Erklärung:

Der Adsorptionsvorgang wird von einem „Wärmeeffekt“ begleitet. Auch hier sind – wie bei chemischen Reaktionen sonst auch – zwei Effekte im Spiel. Es wird Energie frei gesetzt und unter Entropieerzeugung verheizt, $S_e = \mathcal{A} \cdot \Delta\xi / T$. Dieser exotherme Beitrag wird durch die meist ebenfalls exotherme latente Entropie $S_\ell = \Delta_\square S \cdot \Delta\xi$ ergänzt, weil die Anlagerung an eine feste Fläche den Bewegungsspielraum der Teilchen einengt, was sich in einer Entropieabgabe äußert.

Adsorptionsisotherme

bei konstanter Temperatur stellt sich *Adsorptionsgleichgewicht* ein: Anlagerung von Teilchen B an (*Adsorption*) bzw. ihre Abspaltung von den Adsorptionsplätzen (*Desorption*) läuft gerade gleich schnell ab adsorbierte Menge n_B bei gasigem Adsorptiv von Druck p bzw. bei gelöstem Adsorptiv von Konzentration c abhängig \Rightarrow unter **Adsorptionsisotherme** versteht man den Zusammenhang

$$n_B = f(p) \quad \text{bzw.} \quad n_B = f(c) \quad T = \text{const}$$

zur Kennzeichnung des Adsorptionsausmaßes verwendet man bei Ausbildung einer *monomolekularen Adsorptionsschicht* anstelle der adsorbierten Menge n_B häufig den **Bedeckungsgrad** Θ :

$$\Theta = \frac{n_B}{n_{B,\text{mono}}} = \frac{m_B}{m_{B,\text{mono}}}$$

einfachste theoretische Beschreibung einer Isotherme, sog. **LANGMUIR-Isotherme**, beruht auf Modell einer Lage voneinander unabhängiger Adsorptionsplätze auf einer homogenen Oberfläche

Adsorptionsisotherme

Adsorptionsgleichgewicht eingestellt, wenn Geschwindigkeit r_{ads} der Adsorption gleich Geschwindigkeit r_{des} der Desorption ist

Adsorptionsgeschwindigkeit proportional Produkt der Konzentrationen der Reaktionspartner, hier also des Adsorptivs und der freien Plätze an der Oberfläche; Maß für Adsorptivkonzentration: Druck p , aber auch Konzentration c , Konzentration der freien Plätze proportional zum freien Oberflächenanteil, $1 - \Theta$:



$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} \cdot p \cdot (1 - \Theta)$$

mit k_{ads} als Geschwindigkeitskoeffizient der Adsorption

Desorptionsgeschwindigkeit proportional Konzentration der bereits besetzten Plätze und damit Bedeckungsgrad Θ :



$$r_{\text{des}} = k_{\text{des}} \cdot \Theta$$

mit k_{des} als Geschwindigkeitskoeffizient der Desorption

Adsorptionsisotherme

im dynamischen Gleichgewicht gilt:

$$k_{\text{ads}} \cdot p \cdot (1 - \Theta) = k_{\text{des}} \cdot \Theta$$



$$\Theta = \frac{k_{\text{ads}} \cdot p}{k_{\text{des}} + k_{\text{ads}} \cdot p}$$

mit $\overset{\circ}{K} = k_{\text{ads}}/k_{\text{des}}$ erhält man *LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme*:

$$\Theta = \frac{\overset{\circ}{K} \cdot p}{1 + \overset{\circ}{K} \cdot p}$$

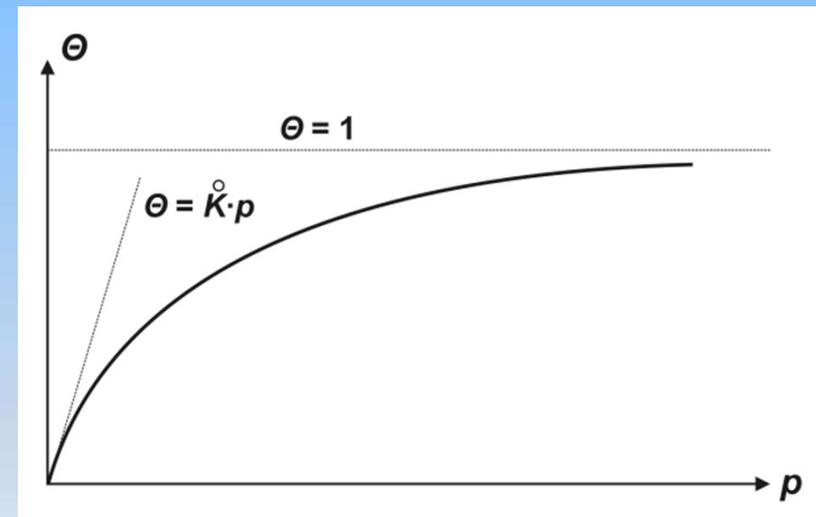
$\overset{\circ}{K}$ kann als *Gleichgewichtskonstante* für das Adsorptionsgeschehen interpretiert werden; hängt entsprechend auch von Temperatur ab

Adsorptionsisotherme

$$\Theta = \frac{\overset{\circ}{K} \cdot p}{1 + \overset{\circ}{K} \cdot p}$$

für niedrige Drücke gilt $\overset{\circ}{K} \ll 1 \Rightarrow$
Isotherme steigt proportional zu p
an

für hohe Drücke ($\overset{\circ}{K} \gg 1$) strebt
Bedeckungsgrad Θ asymptotisch
Grenzwert 1 zu



Exkurs: Sorptionsverhalten von Holz

Holz hat große spezifische innere Oberfläche, z.B. Fichte mit etwa $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; Holz ist hygroskopisch und nimmt Wasser aus Luft durch Sorption auf bzw. gibt dieses durch Desorption an Luft ab; gilt bis zu relativer Luftfeuchte von 100 %; bei dieser Luftfeuchte ist sog. *Fasersättigungsbereich* erreicht; einer bestimmten Temperatur und relativen Luftfeuchte ist holzartenspezifische (Gleichgewichts-)Holzfeuchte u zugeordnet

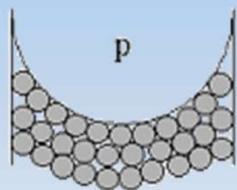
Feuchtaufnahme und –bindung wird dabei beim Holz getrennt in

- *Chemisorption* (Bildung einer monomolekularen Wasserschicht) im trockensten Bereich (Holzfeuchte u von 0 bis 6 %)
- *Physisorption* (Bildung einer polymolekularen Wasserschicht aus bis zu fünf Wasserschichten) im Holzfeuchtebereich von 6 bis 15 %
- *Kapillarkondensation* (Kondensation des Wassers in Kapillaren) im Bereich zwischen $u = 15 \%$ und Fasersättigung

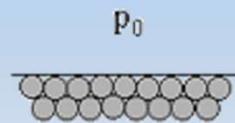
Kapillarkondensation

Prinzip: erreicht die durch Mehrschichtadsorption gebildete Adsorbatschicht bestimmte Dicke, kommt es zu Überlagerung mit den Adsorbatschichten an gegenüberliegenden Seiten der Pore, flüssige Adsorbatschicht bildet konkaven Meniskus aus

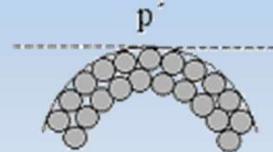
mit dieser konkaven Oberfläche im Gleichgewicht stehendes Gas zeigt nach der KELVIN-Gleichung einen geringeren Dampfdruck als über der freien Flüssigkeitsoberfläche, d.h. Kondensation tritt schon bei niedrigeren Gasdrücken p ein



konkav



eben



konvex

$$p < p_0 < p'$$

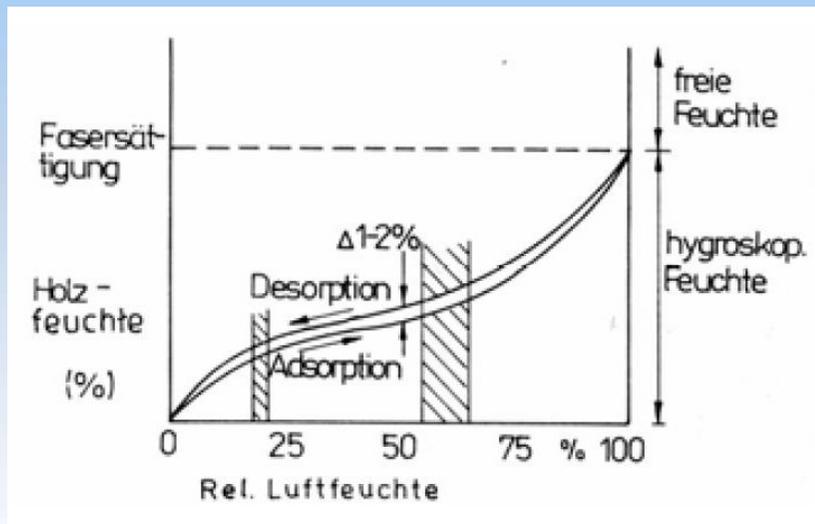
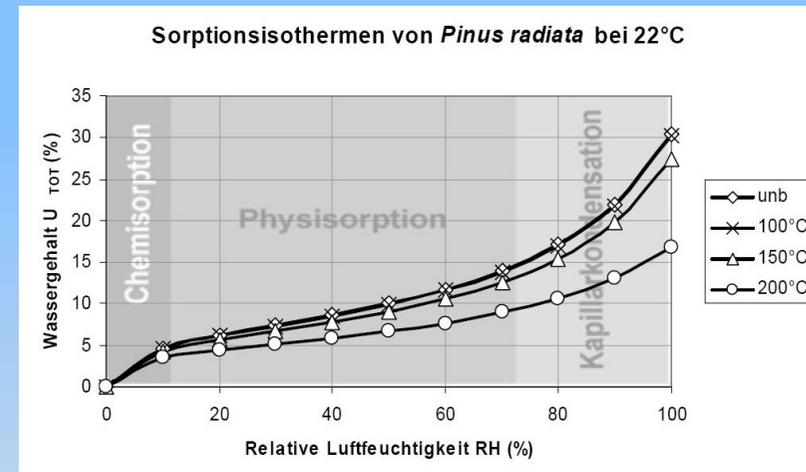
$$p = -p_0 \exp(2\sigma V_m / r_p RT)$$

r_p : Porenradius

Sorptionsisothermen von Holz

Auftragung der (Gleichgewichts-)Holzfeuchte u (in %) gegen die relative Luftfeuchtigkeit φ (in %) für bestimmte konstante Temperatur

drei Phasen des Sorptionsvorganges am Beispiel der Monterey-Kiefer (*Pinus radiata*)



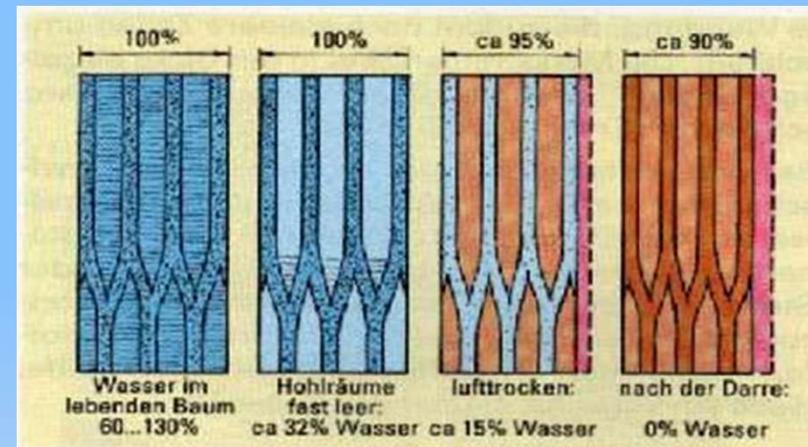
Holzfeuchte liegt bei Desorption um 1 bis 2 % höher als bei Adsorption = *Hysterese-Effekt*

Gleichgewichtsholzfeuchte

Gleichgewichtsfeuchte für Holz und Holzwerkstoffe muss in Abhängigkeit vom umgebenden Klima experimentell ermittelt werden, z.B. im Klimaschrank oder in einem Exsikkator in einem Raum mit kontrollierter Temperatur, in unteren Teil des Exsikkators wird wässrige, gesättigte Salzlösung gefüllt, über der sich bestimmter, vom verwendetem Salz abhängiger Wasserdampfdruck einstellt

Trocknung von Holz

oberhalb von 50 % Holzfeuchte ist Holz in Zellwänden und Hohlräumen mit Wasser gesättigt; bei Trocknung beginnt zunächst „freies“ Wasser aus Hohlräumen zu entweichen; bei Fasersättigung befindet sich nur noch gebundenes Wasser in den Zellwänden



während bei Adsorption und Kapillarkondensation Entropie freigesetzt wird, muss zur Desorption Entropie zugeführt werden (zusätzlich zur Verdampfungsentropie des Wassers); zur Überwindung der Bindungskräfte muss immer mehr Energie je Kilogramm Wasserentzug aufgewendet werden, um die Trocknung fortzuführen

Beispiele: bei $u = 12 \%$ ca. 130 kJ kg^{-1} , bei $u = 7 \%$ ca. 410 kJ kg^{-1} , bei $u = 2 \%$ ca. 950 kJ kg^{-1}