

Lehrveranstaltung

Grenzflächenphänomene

Folien zur Vorlesung

NUR ZUM PERSÖNLICHEN GEBRAUCH!

PD Dr.-Ing. habil. Frank Babick, 1. April 2024

0. Prolog



Gliederung der Vorlesung

1. Grundlegende Konzepte
2. Fluid-Fluid-Grenzflächen
3. Grenzflächenaktive Substanzen
4. Benetzbarkeit von Feststoffen
5. Adsorption grenzflächenaktiver Substanzen auf Feststoffen
6. Adsorption von Gasen und Dämpfen auf Feststoffen
7. Elektrochemische Doppelschicht
8. Elektrokinetische Messmethoden
9. Stabilität von kolloidalen Dispersionen
10. Agglomeration in kolloidalen Dispersionen
11. Relevanz der Grenzflächenphänomene in der Verfahrenstechnik

1. Einführung und grundlegende Konzepte

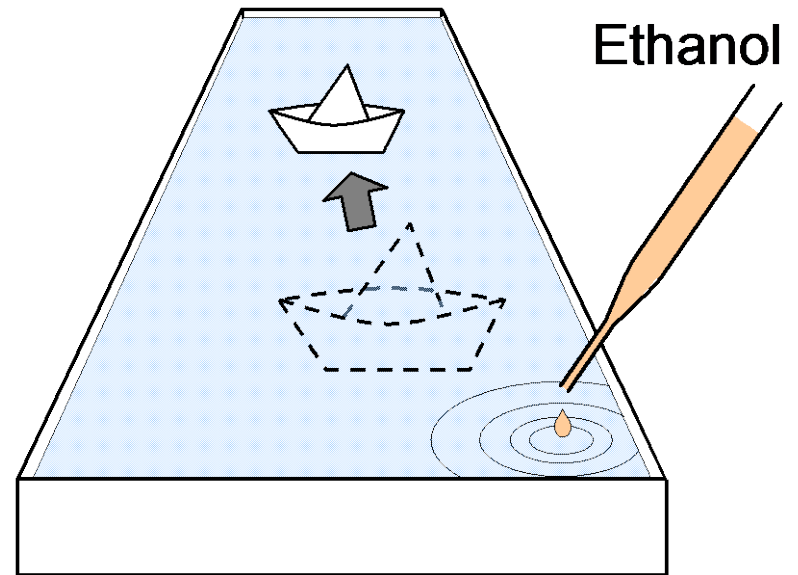
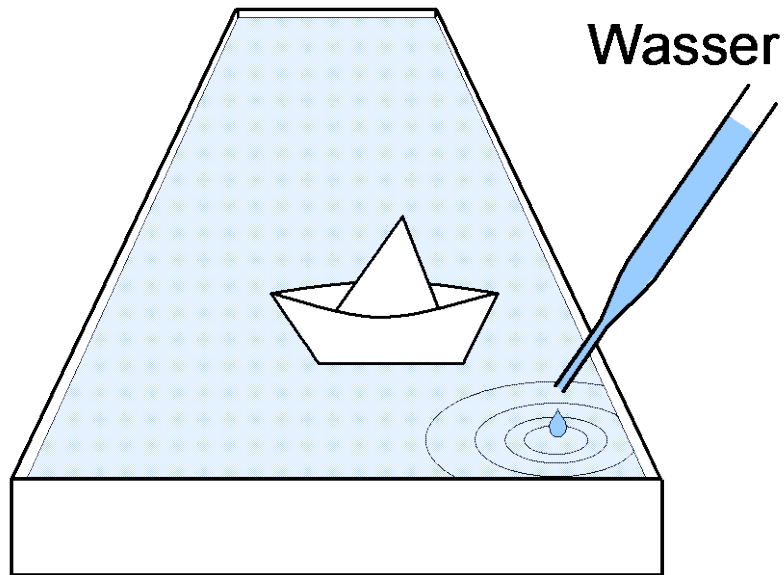
Lernziele zu Kapitel 1

- Wissen:
 - thermodynamische Grundlagen zur Beschreibung von Mehrphasensystemen und deren Phasengrenzen
 - Fundamentalgleichung der Adsorption und Adsorptionsisothermen
 - Kontaktwinkel, Kapillarität und Krümmungsdruck
- Fähigkeiten:
 - Berechnung von Krümmungsdruck und kapillarer Steighöhe

1.1 Einführung und grundlegende Konzepte

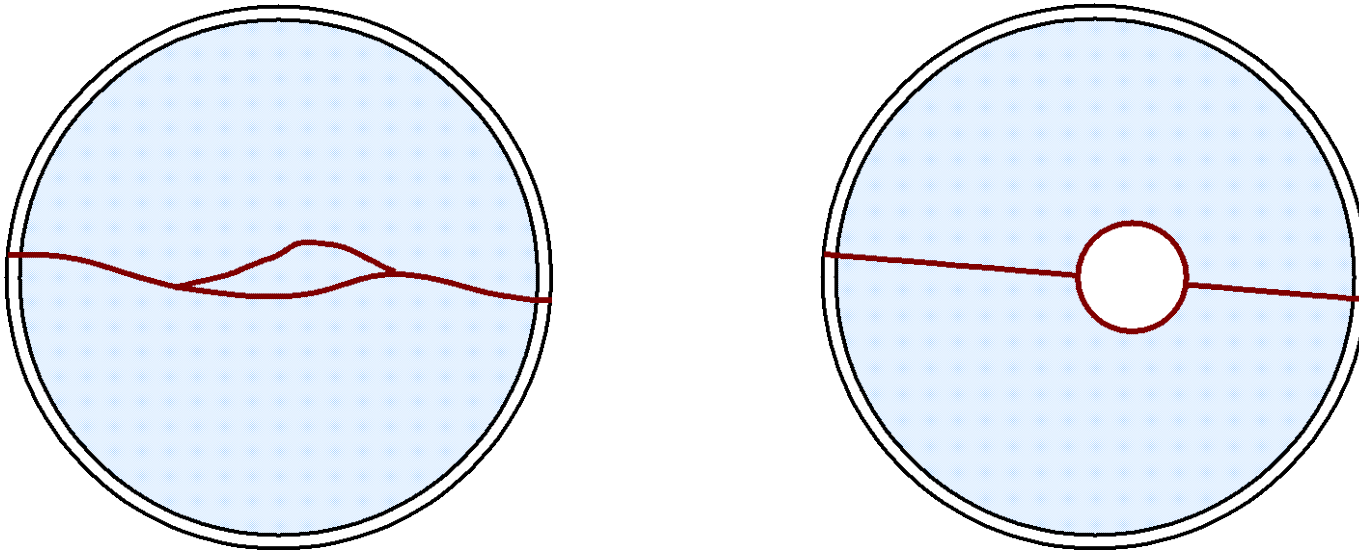
– Beispiele –

Oberflächenströmungen



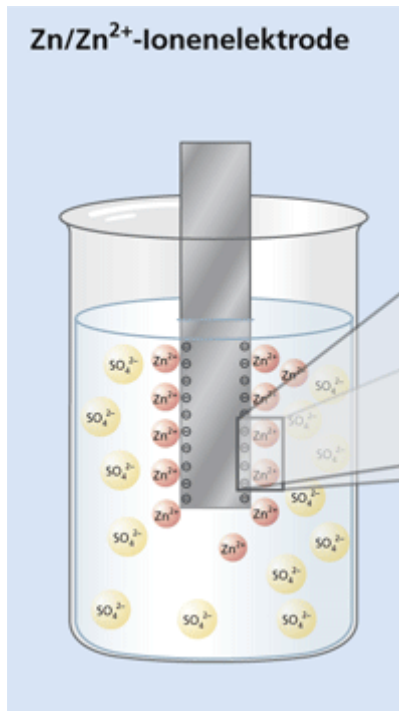
- grenzflächenaktive Substanzen spreiten auf der Flüssigkeitsoberfläche
→ Konvektionsströmung

Experimente mit Seifenblasen und Lamellen

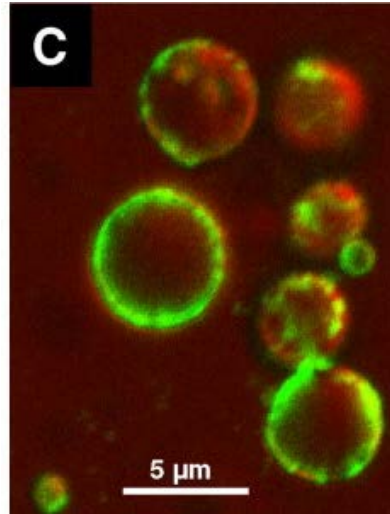


- Flüssigkeitslamellen und Seifenblasen tendieren zur Minimierung ihrer Oberfläche
- Flüssigkeitslamellen: Minimierung der Fläche für gegebene Konturlänge
- Seifenblasen: Oberflächenminimierung konkurriert mit Kompression der eingeschlossenen Luft und der Schwerkraft

Beispiele für Grenzflächen



Elektrochemische Doppelschicht einer Zn/Zn²⁺-Elektrode [1]



lipid-stabilisierte Milchtröpfchen [2]
Lopez, *Food Chem.* 120(1)



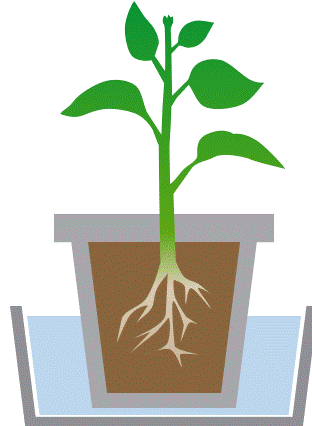
Seifenblasen [3]



Wassertropfen auf hydrophobem Pulver [4]



Einige Grenzflächenphänomene



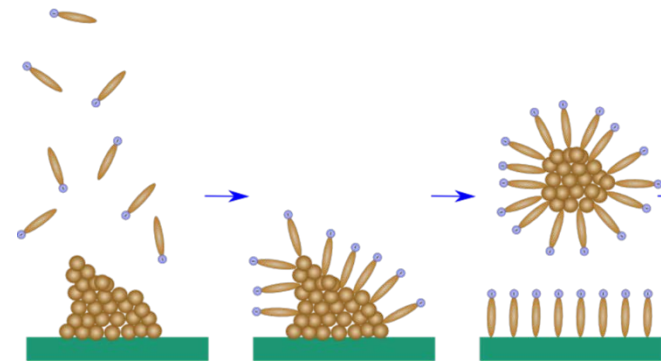
Kapillarität [1]



Schaumbildung [2]
CC BY-SA 3.0 Trexer 2005



Koaleszenz [3]
© Nenad Miljkovic



Solubilisierung von anhaftenden Schmutz [4]

1.2 Einführung und grundlegende Konzepte

– Thermodynamische Grundlagen –

Rückblick auf die Thermodynamik

- 1. Hauptsatz:

- in Formeln:

$$dU + p dV = dQ$$

$$dH - V dp = dQ$$

- Enthalpie:

$$H = U + p \cdot V$$

- 2. Hauptsatz

- in Formeln

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

$$dU + p dV \leq T dS$$

- gewinnbare Arbeit

$$dW \leq -dU + T dS$$

- freie Energie F

$$\Delta W \leq -\Delta(U - T \cdot S) = -\Delta F$$

- freie Enthalpie (Gibbs-Energie) $G = H - T \cdot S$

$$\Delta G = \Delta F - \Delta(p \cdot V)$$

- Mehrphasige Systeme:

- partielle molare Gibbs-Energie:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}$$

$$G = \sum n_i \mu_i$$

- Gibbs-Duheme-Beziehung:

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

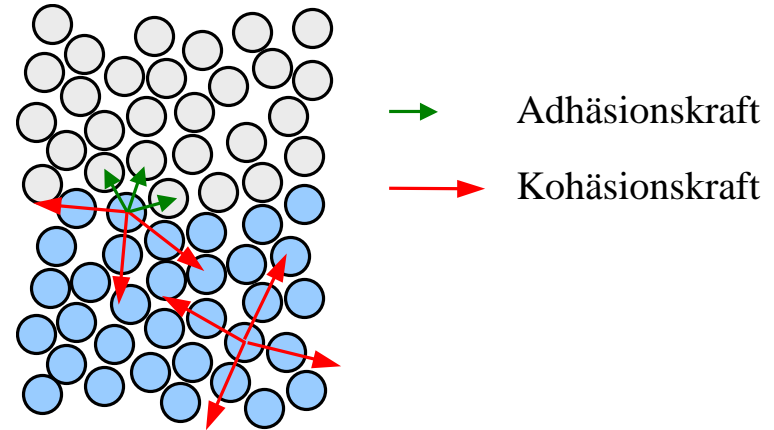
Phasengrenzen – Grenzflächen

- Grenzflächen = Übergang zwischen zwei ineinander nicht lösliche Phasen
- $G F^{en}$ sind energetisch instabil
 - gegenseitige Abstoßung der Moleküle
 - Kohäsion > Adhäsion
Kraft ins Innere der Bulkphase
 - Kraft \rightarrow Energiepotenzial
- freie Energie der Phasengrenze

$$dG = \gamma \cdot dA$$

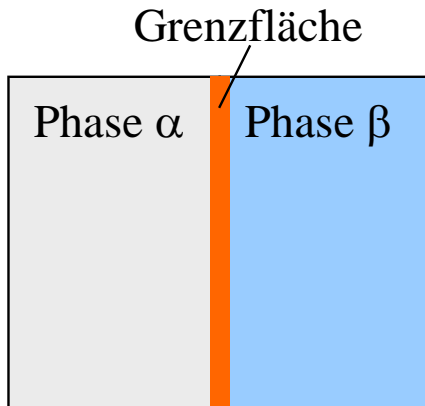
- flächenspezifische freie Grenzflächenenergie γ , auch Grenzflächenspannung
- geringe Flächen der Phasengrenze \rightarrow energetisch günstiger Zustand
 - Koaleszenz von Blasen und Tropfen
 - Agglomeration von festen Partikeln
- Zustandsgrößen der Phasengrenze

$$- \text{Gibbs-Duheme: } S^{if} dT + A_{if} d\gamma + \sum n_i d\mu_i^{if} = 0 \quad d\gamma = S_A^{if} dT - \sum \Gamma_i d\mu_i^{if} \quad \Gamma_i = n_i / A_{if}$$

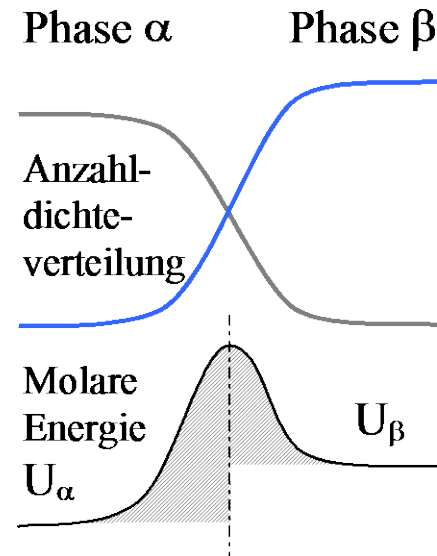
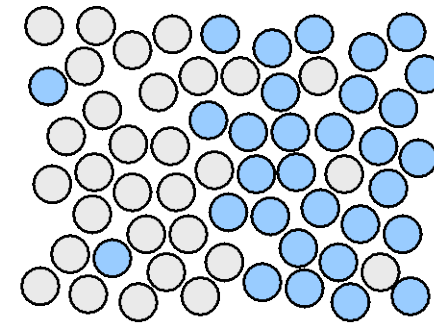


Phasengrenzen - Grenzflächen

- ideale Unlöslichkeit existiert nicht
- Moleküle sind nicht unendlich klein
- Übergangsschicht mit endlicher Dicke
- Modellvorstellung: Grenzfläche



- Energie des System: $U = U_{\alpha} + U_{\beta} + U^{if}$



1.3 Einführung und grundlegende Konzepte

– Adsorption –

Adsorption

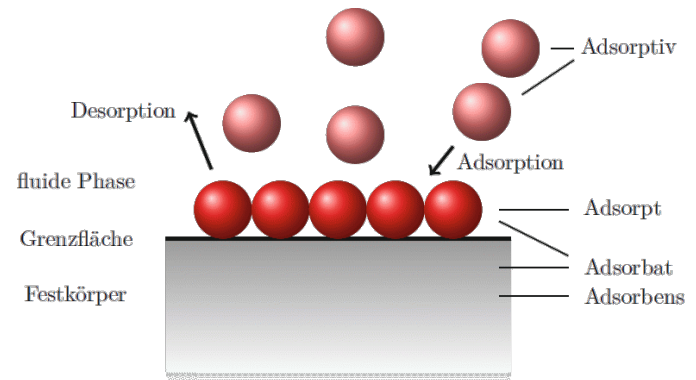
- Adsorption = Anreicherung einer Komponente an der Grenzfläche

- Begriffe

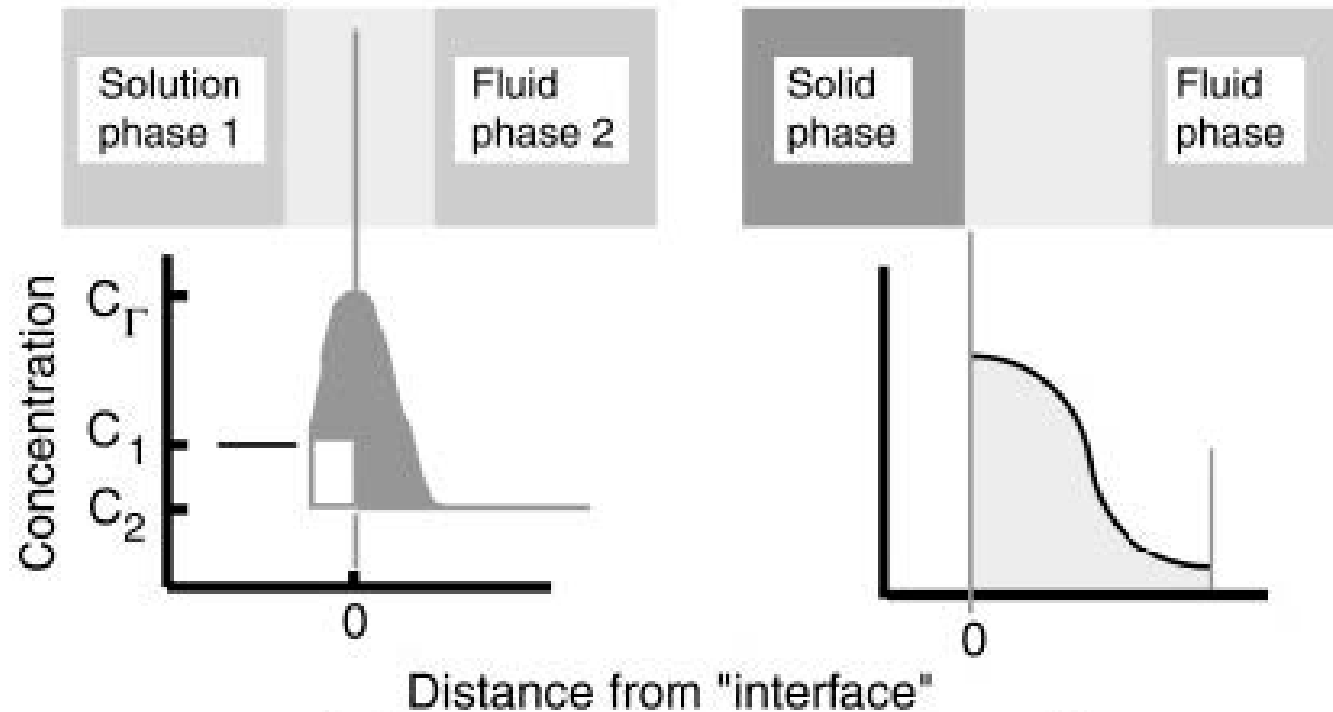
- Adsorptiv / Adsorpt (wird/ist adsorbiert)
- Adsorbens (Adsorptionsmittel)
- Adsorbat

- Formen

- aus Gas-/Dampfphase an Feststoffoberflächen
(Gasmoleküle, „Kondensation“ an Oberfläche; mehrlagige Schichten möglich)
- aus Flüssigphase an Feststoffoberflächen
(Ionen, grenzflächenaktive Substanzen; komplexe Strukturen möglich)
- aus Flüssigphase an flüssige Grenzflächen
(grenzflächenaktive Substanzen; i.d.R. als Monoschicht, d.h. einlagig;
Überlagerung mit Absorption möglich)



Adsorption an Fluid-Fluid und Fest-Fluid GFen



- Fluid-Fluid: adsorbierte Substanz in beiden Phasen, homogen & einlagig
- Fest-Fluid: adsorbierte Substanz nur in fluider Phase, inhomogen & mehrlagig

Berechnungsgrundlagen der Adsorption

- Adsorption ist i.d.R. eine Gleichgewichtsreaktion, d.h. Adsorption und Desorption stehen im Gleichgewicht
 - adsorbierte Menge ist eine Funktion des Partialdrucks bzw. der Konzentration des Adsorptivs
 - Gibbs-Duhem vereinfacht sich zu: $\sum n_i d\mu_i^{if} = 0$ wobei $dT = 0$ und $d\mu_i^{if} = R \cdot T \cdot d \ln a_i$
 - Adsorptionsvorgänge verlaufen exotherm

- Gibbs'sche Fundamentalgleichung der Adsorption

$$\Gamma_{\text{ads}} = -\frac{1}{RT} \cdot \left(\frac{d\gamma}{d \ln a_{\text{ads}}} \right)_T$$

mit Γ_{ads} = GF-Konzentration des Adsorpt, γ = GF-Spannung, a_{ads} = Konzentration des Adsorptivs

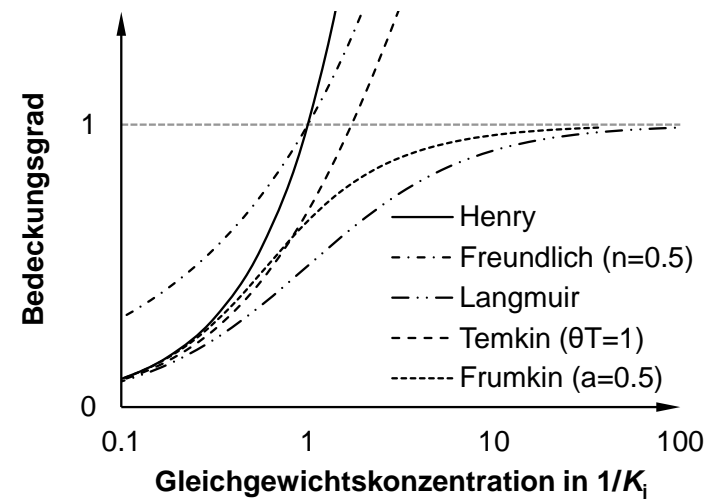
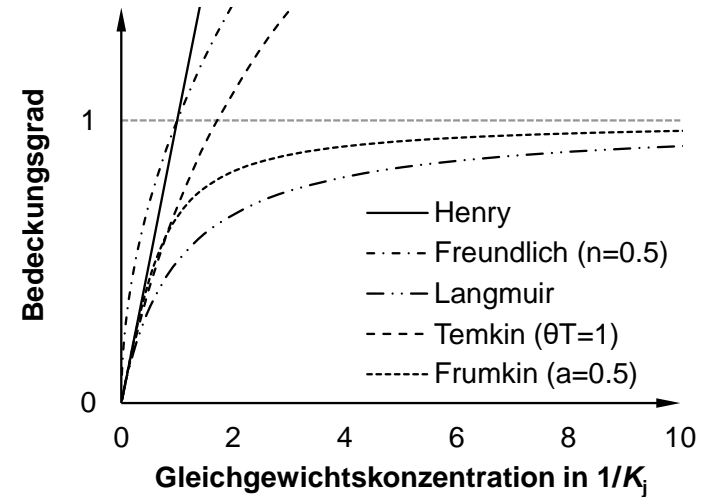
- van't Hoff-Regel für die Adsorptionseenthalpie ΔH_{ads}

$$\left(\frac{\partial K}{\partial (T)^{-1}} \right)_\theta = -\Delta H_{\text{ads}} / R$$

mit K = Gleichgewichtskonstante und R = Gaskonstante

Ausgewählte Adsorptionsisothermen

- Henry-Isotherme: $\theta = K_H \cdot c_{\text{ads,eq}}$
 - unabh. Adsorption, unbegrenzte Kapazität
- Freundlich-Isotherme: $\theta = K_F \cdot c_{\text{ads,eq}}^n$
 - empir., unbegrenzte Kapazität, lokale Anziehung variiert
- Langmuir-Isotherme: $\theta = \frac{K_L \cdot c_{\text{ads,eq}}}{1 + K_L \cdot c_{\text{ads,eq}}}$
 - keine Wechselwirkung zw. Adsorpten, Sättigung bei Monoschicht
- Temkin- Isotherme: $\theta = \theta_T \cdot \ln(1 + K_T \cdot c_{\text{ads,eq}})$
 - Gleichverteilung der Bindungsenergie, z.B. reversible Proteinadsorption
- Frumkin-Isotherme: $K_{\text{Fr}} c_{\text{ads,eq}} = \frac{\theta}{1-\theta} \cdot e^{-2\alpha \cdot \theta}$
 - wie Langmuir aber mit Wechselwirkung, für $\alpha > 0$ Anziehung zw. Adsorpten



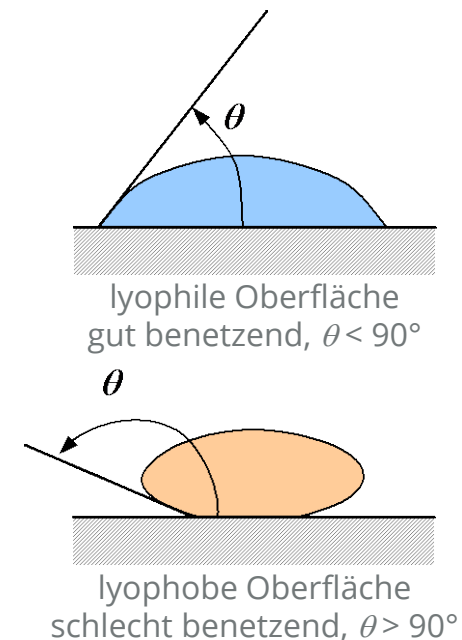
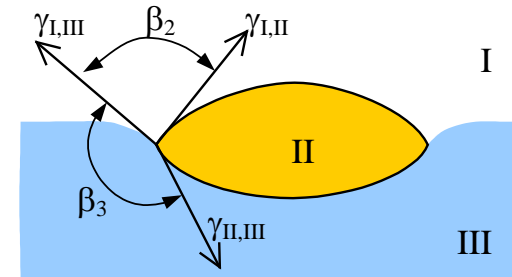
1.4 Einführung und grundlegende Konzepte

– Kontaktwinkel, Kapillarität und Krümmungsdruck –

Kontaktwinkel

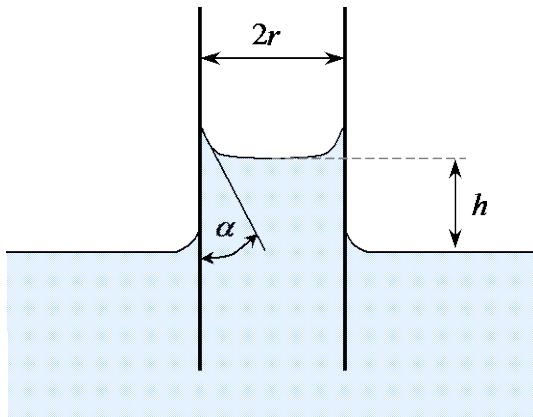
- Kräftegleichgewicht:

$$\gamma_{I,III} = \gamma_{I,II} \cdot \cos(\pi - \beta_2) + \gamma_{II,III} \cdot \cos(\pi - \beta_3)$$
 - muss gelten! $\rightarrow \beta_2$ und β_3
- lyophober Tropfen auf Flüssigkeit:
 - $\gamma_{I,III}, \gamma_{II,III} \gg \gamma_{I,II} \rightarrow \beta_3 \approx \pi$ (d.h. Kugel)
- sehr gute Benetzung der Oberfläche
 - $\gamma_{I,III} > \gamma_{II,III} + \gamma_{I,II} \rightarrow$ kein Kräfte-GG
 - d.h. Phase II spreitet auf Oberfläche
- Tropfen auf Feststoff
 - Feststoff nicht verformbar ($\beta_3 = \pi$)
 - d.h. $\gamma_{I,III} = \gamma_{I,II} \cdot \cos(\pi - \beta_2) + \gamma_{II,III}$
 - Kontaktwinkel: $\cos \theta = \cos(\pi - \beta_2) = \frac{\gamma_{I,III} - \gamma_{II,III}}{\gamma_{I,II}}$

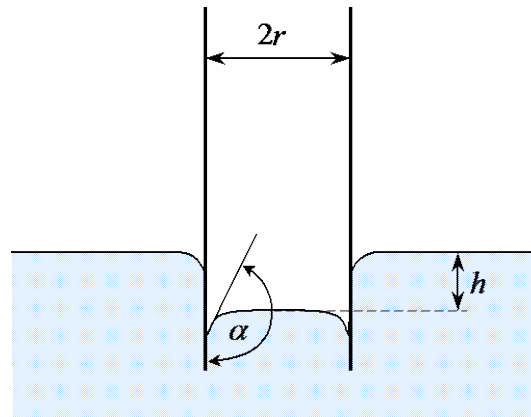


Kapillarität

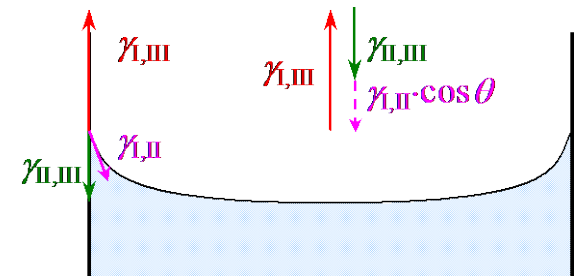
Kapillaraszension



Kapillardepession



Kräfteverhältnisse



- Randkraft: $F = \gamma \cdot L \cos \theta$

(auch: Benetzungskraft)

- kapillare Steighöhe: $h = \frac{2\gamma \cos \theta}{g\Delta\rho \cdot r}$

(aus Kräfte-GG aus Rand+Gewichtskraft)

Krümmungsdruck

- Überdruck im Inneren eines Tropfens oder einer Gasblase im Vergleich zur äußeren Umgebung
 - „Überdruck führt zur Ausdehnung, wobei die verrichtete Volumenarbeit als hinzugewonnene GF-Energie gespeichert wird → Gleichgewichtszustand“
 - „im Sinne der Energieminimierung tendiert die Grenzfläche zum Schrumpfen, wodurch der Druck im Inneren zwangsläufig erhöht wird“

- im Gleichgewicht gilt für einen sphärischen Tropfen / sphärische Blase

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad (\text{Young-Laplace-Gleichung})$$

mit Δp = Krümmungsdruck, r = Krümmungsradius, γ = GF-Spannung

- nicht-kugelige Tropfen/Blasen
 - Krümmung und Druckdifferenz variieren entlang der Oberfläche
 - Krümmung wird durch zwei Radien beschrieben, in der Young-Laplace-Gleichung wird ihr harmonisches Mittel genutzt

1.5 Einführung und grundlegende Konzepte

– *Selbsttest und Literatur* –

Selbsttest zu den Grundlagen der GF-Wissenschaften

- Formulieren sie mit eigenen Worten den ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik!
- Ein anorganischer Feststoff soll als rheologisch wirksamer Füllstoff in wässrigen und in nicht-wässrigen Medien genutzt werden und wird zu diesem Zweck unbehandelt und mit einer angemessenen Beschichtung verkauft. Wie unterscheiden sich diese beiden Produkte in Hinblick auf ihre Adsorptionseigenschaften bei offener Lagerung an Luft?
- Eine Seifenlösung besitzt eine Oberflächenspannung von 4 mN/m . Berechnen Sie den Krümmungsdruck für eine 2 cm große Seifenblase!
- Laut [Handojo et al. 2009](#) beträgt der Kontaktwinkel von Kakaomilch auf Glas 21° , ihre OF-Spannung 50 mN/m und ihre Dichte 1074 kg/m^3 . Berechnen Sie die kapillare Steighöhe in Glastrinkröhrchen mit einem Innendurchmesser von 4 mm ?

Literatur zur Weiterbildung

Lehrbücher:

- H.-D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*; Kap. 1, S. 1-12; VCH-Verlag, Weinheim, **1994**.
- Lauth & Kowalczyk, *Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide*, Kap. 1 & 2; Springer, **2016**; [doi:10.1007/978-3-662-47018-3](https://doi.org/10.1007/978-3-662-47018-3)
- Butt, Graf & Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*; Ch. 3; Wiley-VCH, Weinheim, **2003**; [doi: 10.1002/3527602313.ch3](https://doi.org/10.1002/3527602313.ch3)