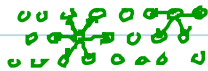


Info Klausur:
2seitig Formelblatt

7. Grenzflächenercheinung

7.1 • Allgemein

Flüchtigkeit, Feststoff im Fokus → Oberfläche



nach innen gerichtete W-W-Kräfte
→ Grenzflächengestalt min. Energie

→ Festkörper: ebene Anordnung (starr)
Flüchtigkeit: Tropfen / Kugelform (beweglich)

→ min. Energie- u. Bindungszustände
→ Grenzflächenerscheinungen

Thermodynamische Beschreibung

! H, U hängen von Oberfläche ab

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,A} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,A} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{V,T} dA \quad \leftarrow \text{Oberf.}$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,A} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,A} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{p,T} dA$$

$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{V,T}$ spez. Oberf. Energie
 $\left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{p,T}$ spez. Oberf. -
enthalpie

7. Grenzflächenercheinung

7.1 • Allgemein

Flüssigkeit, Feststoff im Fokus \rightarrow Oberfläche



- nach innen gerichtete WW-Kräfte
- \rightarrow Grenzflächen-gestalt min. Ausgie
- \rightarrow Festkörper: ebene Anordnung (starr)
 Flüssigkeit: Tropfen / Kugelform (beweglich)
- \rightarrow min. Ausgie- u. Bindungszustände
 \rightarrow Grenzflächenercheinungen

Thermodynamische Beschreibung

! H, U hängen von Oberfläche ab

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,A} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,A} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{V,T} dA \leftarrow \text{Oberfl.}$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,A} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,A} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{P,T} dA$$

$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{V,T}$ spez. Oberfl.-energie $\left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{P,T}$ spez. Oberfl.-enthalpie

7.2 • Oberflächenspannung

$$\left(\frac{\Delta H}{\Delta A}\right)_{V,T} \quad \text{Einheit?} \quad \rightarrow \quad \frac{J}{m^2} = \frac{N}{m}$$

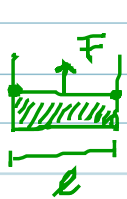
Arbeit, um Oberfl. um $1m^2$ zu vergrößern?

$$\boxed{dW = \gamma \cdot dA}$$

↑
Oberfl. spannung [N/m] $\hat{=}$ zahlenmäßig spezifische Oberfl. energie

Messmethoden

a) Filmmethode



$$\rightarrow \boxed{F = 2 \gamma \cdot l}$$

Experiment: man zieht Film heraus
↑
Factor 2, weil Film auf beiden Seiten öffn. hat!

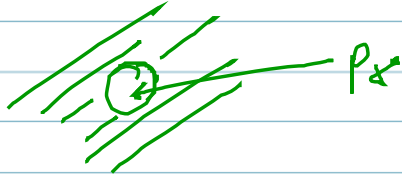
$F >$ Oberfl. spannung \rightarrow Film zerreißt
 $F <$ \rightarrow Film schrumpft

Bsp:

$$20^\circ C \quad H_2O \quad \gamma = 7,27 \times 10^{-2} N/m$$

$$Hg \quad \gamma = 47,6 \times 10^{-2} N/m$$

↳ Kapillarmethode

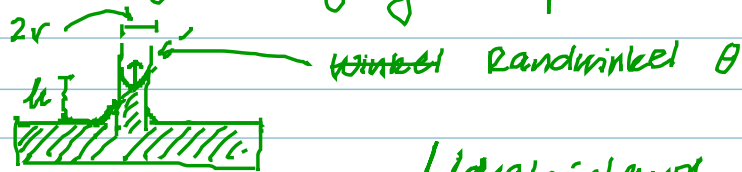


$$p_g dV = \rho dA$$

$$p_g \frac{4}{3} \pi r^2 dr = \rho \pi r^2 dr$$

$$\leadsto p_g = \frac{2\sigma}{r}$$

① ↳ es kommt zu Benetzung - Bsp H₂O in Glaskapillare



! Idealzustand. $\theta = 0$!

Gib zu: Schwerkraft vs Oberflächenspannung

$$\rho = \rho \cdot g \cdot h = \frac{2\sigma}{r}$$

$$\leadsto \sigma = \frac{1}{2} \rho g h r$$

↑
Dichte

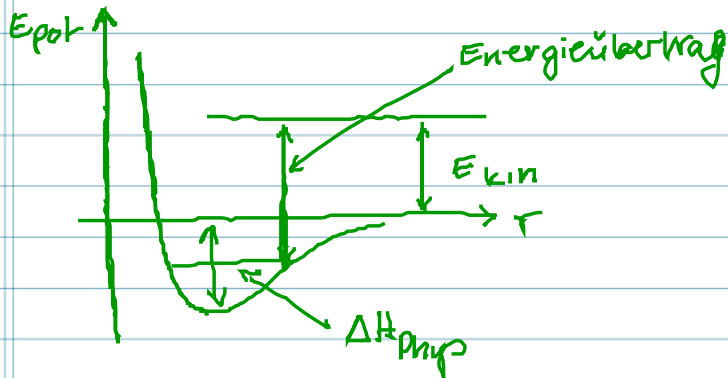
② ↳ es kommt zu keiner Benetzung - Bsp Hg in Gl.kap.



$\theta \approx \pi$ ↳ Kapillardepression

7.3 • Adsorption

a) Physisorption



Adsorptionsvorgang ?

- ↳ Stöße der Moleküle mit Oberfläche
- inelastische Stöße \rightarrow Adsorption
- elastische Stöße \rightarrow sofortige Desorption

Thermodynamische Beschreibung

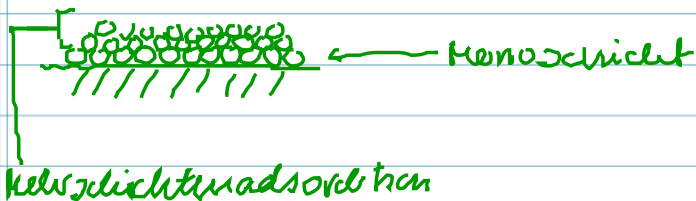
Adsorptionsisotherme

$$V_T = f(p)$$

V = Vol. des Adsorbats bei Druck p
 p = Druck über Adsorbat

BET - Theorie (Brunauer, Emmett, Teller)

Modell



PINGO

1) Oberflächenerscheinungen (Festkörper)

✓ basieren auf koordinativ ungesättigten Stellen an der Oberfläche

x sind materialunabhängig

✓ werden idR durch Teilung von Molekülen (Stichw. Nanopartikel) verstärkt

2) die Oberflächenspannung

x kann im Falle fehlender Benetzung (z.B. Hg) nicht bestimmt werden

✓ kann als Kraft aufgefasst werden, die senkrecht zur Längeneinheit an der Oberfläche wirkt

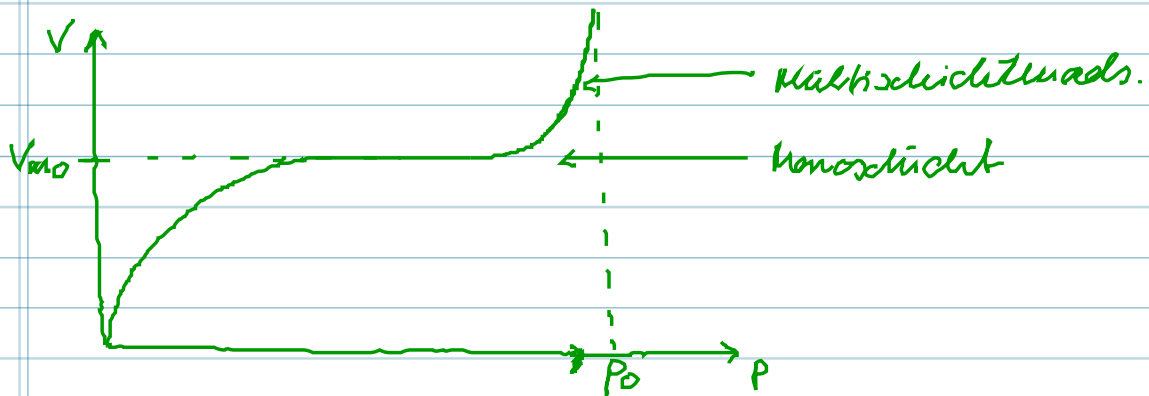
✓ ist zahlenmäßig gleich der spez. Oberflächenenergie

$$V = \frac{V_{mo} \cdot C \cdot p}{(p_0 - p) \left[1 + (C-1) \frac{p}{p_0} \right]}$$

$C = \text{konst}$

$V_{mo} = \text{für Monoschicht benötigte Gasvol.}$

$p_0 = \text{Sättigungsdampfdruck}$



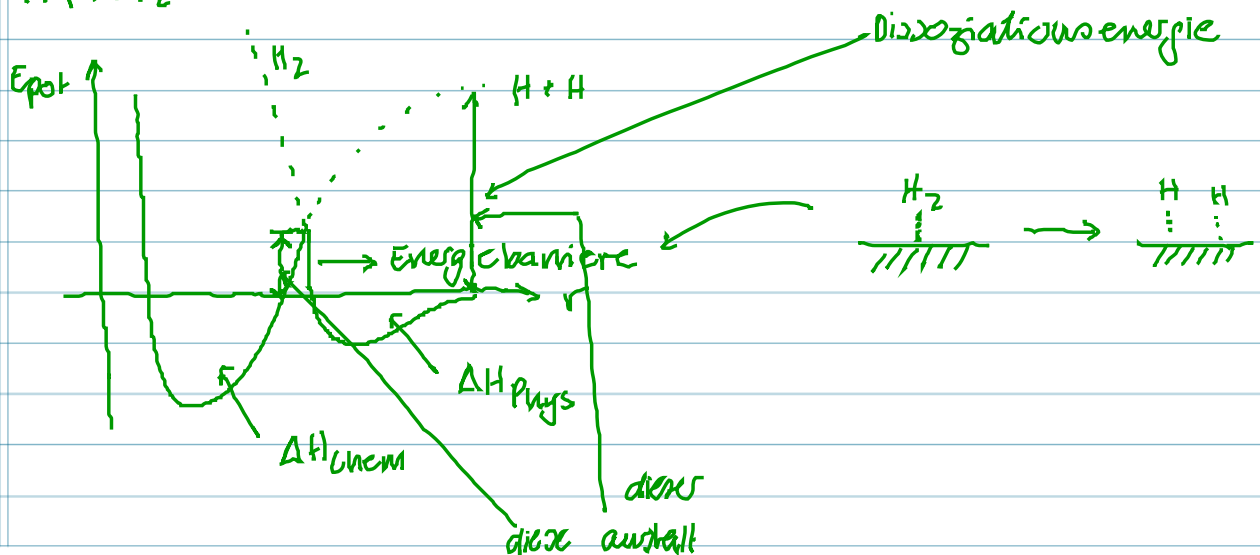
Anwendung - Oberflächenbestimmung

Bsp Aktivkohle $\approx 100 \text{ m}^2/\text{g}$

nano SiO_2 (SBA-15) $\approx 800 \text{ m}^2/\text{g}$

Chemisorption

Bsp: H_2

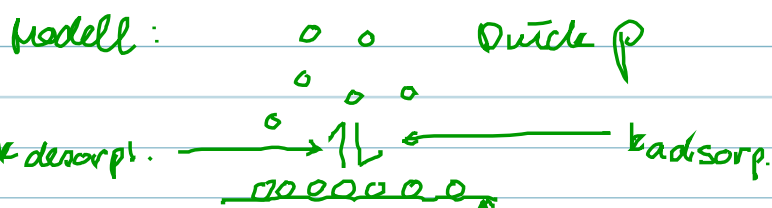


Anwendung: + Chemisorption von H_2 an Metalloberfl.

↓ Modellübertragung an Oberfläche ↓ Katalyse

Thermodyn. Bechr.

Langmuir - Isotherme



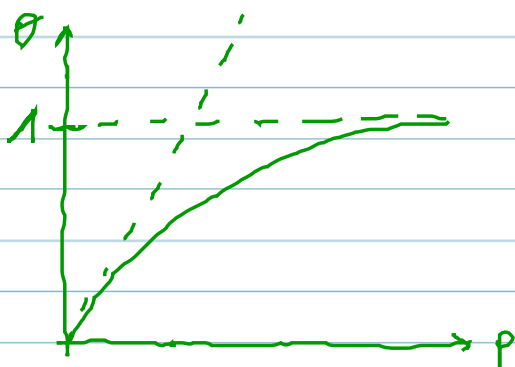
Bedeckungsgrad $\theta = \frac{N_{ads}}{N_{ads, max}}$

$$\theta = \frac{k_p p}{k_p + 1}$$

$k = G, G$ konst

$k = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$

! $k \cdot p$



p sehr klein $\rightarrow \theta \approx k \cdot p$
 — " — groß $\rightarrow \theta \approx 1$

$G G : J_{ads} = J_{des}$

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