Adsorption in flüssigen Grenzflächen

Anreicherung von Stoffen oder Stoffgemsichen in der Grenzphase
Binäre Mischphase flüssig(l)/gasförmig(g), Molenbruch x:

$$-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial x}\right)_T = \Gamma_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x} - \Gamma_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial x}$$

Standard-(μ_i^θ) und konzentrationsabhängiges Restpotential

$$\mu_i = \mu_i^\theta + RT\, d \ln a_i$$

$p_{1/2}^\sigma$ Dampfdruck der Komponenten 1/2 In der Mischung

Aktivität a_i

$$a_1 = \frac{p_1^\sigma}{p_{01}^\sigma} \quad ; \quad a_2 = \frac{p_2^\sigma}{p_{02}^\sigma}$$

$p_{01/02}^\sigma$ Dampfdruck der reinen Komponenten 1/2 in der Mischung

Adsorption in flüssigen Grenzflächen

$$-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial x}\right)_T = RT\left(\Gamma_1 \frac{\partial \ln a_1}{\partial x} + \Gamma_2 \frac{\partial \ln a_2}{\partial x}\right)_T$$

$$= RT\left(\Gamma_1 \frac{\partial \ln p_1^\sigma}{\partial x} + \Gamma_2 \frac{\partial \ln p_2^\sigma}{\partial x}\right)_T$$

Anwendung der idealen Gasgleichung:

$$-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial x}\right)_T = RT\left(\Gamma_1 \frac{\partial \ln p_1}{\partial x} + \Gamma_2 \frac{\partial \ln p_2}{\partial x}\right)_T$$

Gibbs-Duhem-Gleichung für binäre Mischungen

Adsorption in flüssigen Grenzflächen

$$d\ln a_1 = -\frac{x}{1-x}\,d\ln a_2$$

$$-\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial x}\right)_T = \left[(1-x)\Gamma_2 - x\,\Gamma_1\right]\frac{1}{1-x}\left(\frac{\partial\ln p_2}{\partial x}\right)_T$$

$$= \left[(1-x)\Gamma_2 - x\,\Gamma_1\right]\frac{1}{x}\left(\frac{\partial\ln p_1}{\partial x}\right)_T$$

Gültigkeit der Raoultschen Gesetzes: $p_2 = x\,p_{02}$; $p_1 = (1-x)p_{01}$

bei einer idealen Mischung

$$\boxed{-\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial x}\right)_T = \frac{\Gamma_2}{x} - \frac{\Gamma_1}{1-x}}$$

Adsorption in flüssigen Grenzflächen

$$Z \equiv (1-x)\Gamma_2 - x\,\Gamma_1$$

Parameter Z aus Messung von σ und den Partialdrücken über den Molenbruch x!

Keine Einzelwerte Γ_1 und Γ_2 der Überschusskonzentration in der Grenzphase!

Γ_1 und Γ_2 variieren zwischen den Ebenen AA‘ und BB‘

Extrembedingung $$\lim_{x\to 1} Z = \Gamma_1 \quad bzw. \quad \lim_{x\to 0} Z = \Gamma_2$$

$\left.\begin{array}{l}\Gamma_2 \text{ für kleine Werte von } x \\ \Gamma_1 \text{ für kleine Werte von } (1-x)\end{array}\right\}$ Wo liegt SS‘ Zwischen AA‘ und BB‘

Adsorption in flüssigen Grenzflächen

Def.: positive Adsorption und negative Adsorption

$\uparrow$ $\uparrow$

$\Gamma_2 > 0$ oder $\Gamma_2 < 0$

SS‘ so gewählt, dass Komponente 1 (Lösungsmittel) Γ_1=0 hat

Gibbsche Adsorptionsisotherme $$\boxed{d\sigma = -RT\,\Gamma_2\, d\ln a_2}$$

bzw. $$\boxed{\Gamma_2 = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial \ln a_2}\right)_{P,T}}$$

Adsorption in flüssigen Grenzflächen

Verdünnte Lösung: $a_2 = x_2$; $a_2 = c_2$

$$\boxed{\Gamma_2 = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln x_2}\right)_{P,T}}$$

$$\boxed{\Gamma_2 = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln c_2}\right)_{P,T}}$$

Verknüpfte Anreicherung oder Verarmung der Grenzphase an dem gelösten Stoff mit der Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung!

Ist die gelöste Komponente grenzflächenaktiv oder grenzflächeninaktiv?

Adsorption in flüssigen Grenzflächen

Empirische Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit von σ:

$$\sigma_0 - \sigma = a \log\left(1 - bc_2\right)$$

σ_0: Grenzflächenspannung des reinen Lösungsmittels

a,b: Stoffspezifische Konstanten

$$\frac{\partial \sigma}{\partial c_2} = -\frac{ab}{2{,}303\,\left(1 - bc_2\right)}$$

Adsorption in flüssigen Grenzflächen

$$\Gamma_2 = -\frac{abc_2}{2{,}303\,RT\left(1-bc_2\right)} \equiv \frac{Bc_2}{\frac{1}{b}+c_2}$$

mit $$B \equiv \frac{a}{2{,}303RT}$$

Sättigungswert der Grenzphasenkonzentration 1/b « x_2

Thermodynamik der Spreitung

$$\Gamma_2 = -\frac{abc_2}{2{,}303\,RT\left(1-bc_2\right)} \equiv \frac{Bc_2}{\frac{1}{b}+c_2} \qquad \text{mit} \qquad B \equiv \frac{a}{2{,}303RT}$$

Thermodynamik der Spreitung

$$\sigma_0 - \sigma = \pi_s = a \log \frac{B}{B - \Gamma_2} = -a \log\left(1 - \frac{P_2}{A}\right)$$

Für kleine Werte von Γ_2: $$\log\left(1 - \frac{\Gamma_2}{B}\right) \approx -\frac{\Gamma_2}{2{,}303\, B}$$

$$\pi_s = \Gamma_2\, RT \quad \text{mit} \quad \Gamma_2 = \frac{n_2^\sigma}{A}$$

Thermodynamik der Spreitung

$$\boxed{\pi_s A = n_2^{\sigma} RT = \text{const.}T}$$

Monomolekulare Spreitungsfilme und Adsorptionsfilme, welche durch positive Adsorption aus der Lösung gebildet werden, unterscheiden sich in ihren Eigenschaften grundsätzlich voneinander.