

5.5 Effekte an Flüssigkeitsgrenzflächen

Grenzfläche Flüssigkeit - Gas

Moleküle an der Oberfläche einer Flüssigkeit sind nicht von allen Seiten von Nachbarmolekülen umgeben und erfahren daher eine Kraft in die Flüssigkeit hinein. Ein Molekül an der Oberfläche hat also eine höhere (potenzielle) Energie. Daher ist Energie erforderlich, um die Oberfläche einer Flüssigkeit zu erhöhen:

$$\Delta W = \varepsilon \cdot \Delta A \quad [\varepsilon] = \text{J/m}^2 = \text{N/m}$$

ε : spezifische Oberflächenenergie

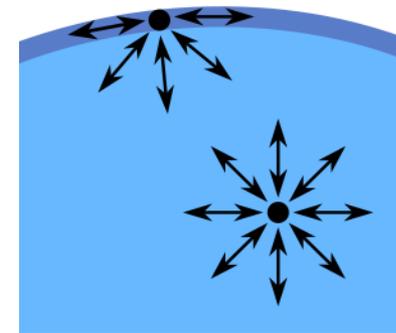
Experimentelle Bestimmung: Messung von Kraft pro Länge bei der Vergrößerung einer Flüssigkeitsoberfläche, z.B. Flüssigkeitsfilm in einem Rahmen mit beweglichem Bügel oder ringförmige Lamelle (s. Bild). Gemessen wird die Kraft F kurz vor dem Abreißen der Lamelle (beachte Faktor 2, weil die Lamelle zwei Seiten hat):

$$\Delta W = F \cdot \Delta s = \varepsilon \cdot \Delta A = \varepsilon \cdot 2L \cdot \Delta s \quad \rightarrow \quad \varepsilon = \frac{F}{2L} = \sigma$$

Die spezifische Oberflächenenergie ist gleich der sogenannten Oberflächenspannung σ , der Kraft/Länge tangential zur Oberfläche.

Effekte der Oberflächenspannung:

- Tropfenbildung, Verbindung von Tropfen zu größeren Tropfen
- Bildung von Seifenblasen
- leichte Gegenstände gehen auf einer Wasseroberfläche nicht unter (z.B. Wasserläufer, ein Insekt, das zur Unterordnung der Wanzen gehört)



Überdruck in Seifenblasen (doppelte Oberfläche)

$$\begin{aligned}\varepsilon \cdot dA &= F \cdot dr = \Delta p \cdot 4\pi \cdot r^2 dr \\ &= \varepsilon \cdot 2 \cdot 4\pi (r^2 - (r - dr)^2) \\ &= \varepsilon \cdot 8\pi (r^2 - r^2 + 2rdr - dr^2) \approx \varepsilon \cdot 16\pi \cdot r \cdot dr\end{aligned}$$

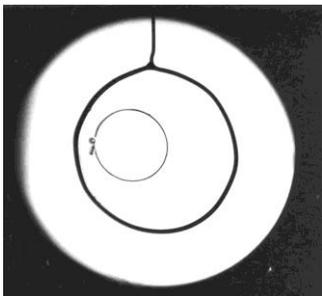
$$\rightarrow \Delta p = \frac{4\varepsilon}{r}$$

Ebenso herrscht in einer Flüssigkeit mit einfachen Oberfläche (z.B. Wassertropfen in Schwerelosigkeit) ein Überdruck:

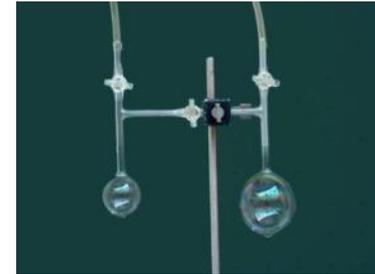
$$\Delta p = \frac{2\varepsilon}{r}$$

Werte für ε :

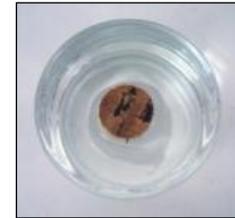
Quecksilber bei 20° C:	0,476 N/m
Wasser bei 20° C:	0,073 N/m
Wasser bei 80° C:	0,063 N/m
Ethanol bei 20° C:	0,023 N/m



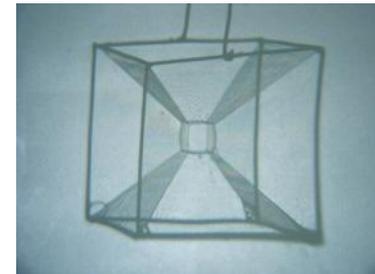
Versuch zur Oberflächenspannung:
Fadenschlinge auf einer Lamelle (Seifenlösung in einem Ring). Wird die Lamelle innerhalb der Schlinge zerstört, bildet die Schlinge einen Kreis (größte Fläche bei gegebenem Umfang).



Versuch zur Oberflächenspannung: Wird das Ventil zwischen den Seifenblasen geöffnet, verschwindet die kleinere Blase, da in ihr der Druck höher ist. Sie bläst die größere auf.



Versuch zur Oberflächenspannung: Der Korken im Wasserglas schwimmt immer zum Rand und bleibt dort. Ausnahme: Das Wasserglas ist über den Rand gefüllt und die Oberfläche ist konvex (nach oben gewölbt). In beiden Fällen schwimmt der Korken zum obersten Punkt der Oberfläche.



Versuch zur Oberflächenspannung: Verschiedene Rahmen werden in Seifenwasser getaucht, es bilden sich Minimalflächen, z.B. hier ein kleiner Würfel mit Querflächen, deren Fläche kleiner ist als die des durch den Rahmen definierten Würfels. Minimalflächen wurden vom belgischen Physiker Joseph Plateau (1801-1883) experimentell und mathematisch untersucht.

Überdruck in einem Tropfen – anders betrachtet

Zwei Hälften eines kugelförmigen Tropfens mit Radius r : Grenzfläche πr^2 , Grenzlinie $2\pi r$

$$F = \text{Druck} \cdot \text{Fläche} = \Delta p \cdot \pi \cdot r^2 = \text{Länge} \cdot \text{Spannung} = 2\pi \cdot r \cdot \varepsilon$$

$$\Delta p = \frac{2\varepsilon}{r}$$

Die Dosis eines Medikaments wird oft als Zahl der Tropfen angegeben. Das scheint also eine definierte Stoffmenge zu sein. Ein Tropfen mit Radius r aus einer Pipette mit Radius R reißt, wenn

$$\text{Länge} \cdot \text{Spannung} = 2\pi \cdot R \cdot \varepsilon < \text{Gewicht} = \rho \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot g$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 R \cdot \varepsilon}{2 \rho \cdot g}}$$

Grenzfläche Flüssigkeit - Festkörper

Spezifische Grenzflächenenergie oder Grenzflächenspannung: ε_{ij} oder σ_{ij} ($i, j = \text{fest, flüssig, gasförmig}$)

Einfluss des Gases ist gering im Vergleich zum Zusammenhang zwischen Flüssigkeit und fester Grenze. Der Energieaufwand, um die Grenzfläche zwischen Phase i und j zu vergrößern ist

... negativ: benetzend, Adhäsion (Anziehung fest-flüssig) $>$ Kohäsion (Anziehung flüssig-flüssig)

... positiv: nicht benetzend, Adhäsion $<$ Kohäsion

Anders ausgedrückt: Grenzflächenspannung tangential zu einer senkrechten festen Oberfläche

... nach oben: benetzend

... nach unten: nicht benetzend

Benetzend → konkave Oberfläche in der Nähe einer festen Wand (z.B. Wasser-Glas)

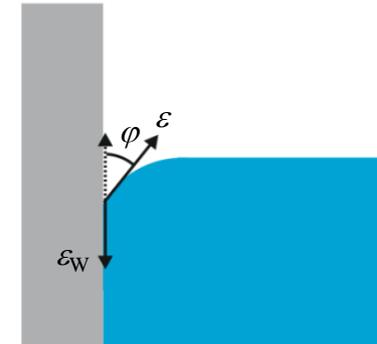
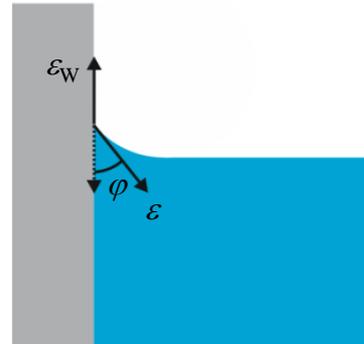
Nicht benetzend → konvexe Oberfläche in der Nähe einer festen Wand (z.B. Quecksilber-Glas)

Kräftegleichgewicht:

ϵ : Grenzflächenspannung flüssig-flüssig

ϵ_w : Grenzflächenspannung flüssig-Wand

$$\epsilon \cdot \cos \vartheta = |\epsilon_w|$$



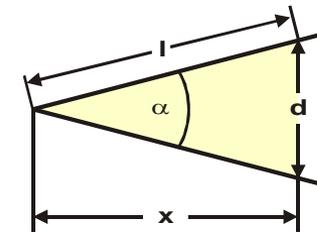
Die Flüssigkeitsoberfläche stellt sich so ein, dass die Grenzflächenspannungen (tangential zur jeweiligen Grenzfläche) im Gleichgewicht sind.

Kapillarität in einem engen Rohr (Radius R)

Flüssigkeit steigt hoch (hier: benetzend), solange "Kapillarkraft" (Spannung · Umfang der Kapillare) > Gewicht

$$\epsilon \cdot 2\pi \cdot R = m \cdot g = \rho \cdot V \cdot g = \rho \cdot \pi \cdot R^2 \cdot h \cdot g$$

$$h = \frac{2\epsilon}{\rho \cdot g} \cdot \frac{1}{R}$$



Beispiel: Experiment mit zwei verkippten Glasplatten

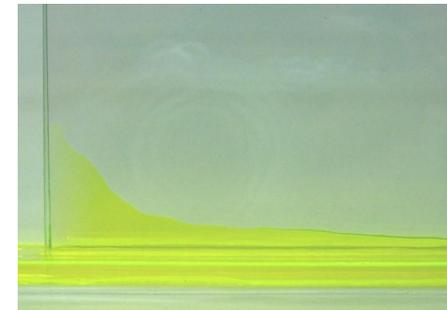
$$h = \frac{2\epsilon}{\rho \cdot g} \cdot \frac{1}{d(x)}$$

R im obigen Ausdruck wird vereinfachend durch $d(x)$ ersetzt

$$d(x) = 2x \cdot \tan(\alpha / 2)$$

$$h = \frac{\epsilon}{\rho \cdot g \cdot \tan(\alpha / 2) \cdot x}$$

Die Flüssigkeitsoberfläche bildet eine Hyperbel



6 Thermodynamik

6.1 Einleitung



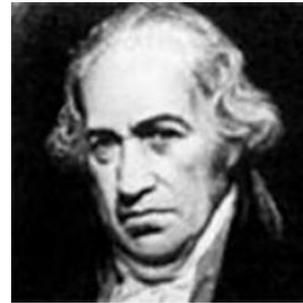
Robert Boyle
1626-1691



Joseph Gay-Lussac
1778-1850



Guillaume Amontons
1663-1705



Daniel Gabriel Fahrenheit
1686-1736



Anders Celsius
1701-1744

Feste Stoffe dehnen sich i.d.R. mit zunehmender Temperatur aus, wobei α und β thermische Ausdehnungskoeffizienten sind

$$\frac{\Delta L}{L} = \alpha \cdot \Delta T \quad \frac{\Delta V}{V} = \beta \cdot \Delta T$$

Bei Festkörpern wird der lineare Koeffizient α , bei Flüssigkeiten und Gasen eher β angegeben. Für isotrope Medien gilt

$$V + \Delta V = (L + \Delta L)^3 = L(1 + \alpha \cdot \Delta T)^3 \approx L(1 + 3\alpha \cdot \Delta T) \quad \beta \approx 3\alpha$$

Allerdings hängen α und β sowohl vom Material als auch von der Temperatur ab, sodass die Ausdehnung unterschiedlich und nur näherungsweise linear von der Temperatur abhängt. Das ist bei Gasen anders, solange man die endliche Größe der Gasatome/moleküle vernachlässigen kann.

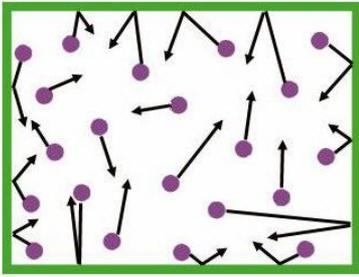
Gesetz von Gay-Lussac

$$V(T) = V_0(1 + \beta \cdot T_C) \quad \beta = 1/273,15^\circ\text{C}$$

$$p(T) = p_0(1 + \gamma \cdot T_C) \quad T_C: \text{Temperatur in Grad Celsius}$$

Gesetz von Boyle und Mariotte

$$p \cdot V = \text{const.} \quad p_0 \cdot V(T) = p(T) \cdot V_0 \quad \gamma = \beta$$



Daniel Bernoulli
1700-1782



Rudolf Clausius
1822-1888



James Clerk Maxwell
1831-1879

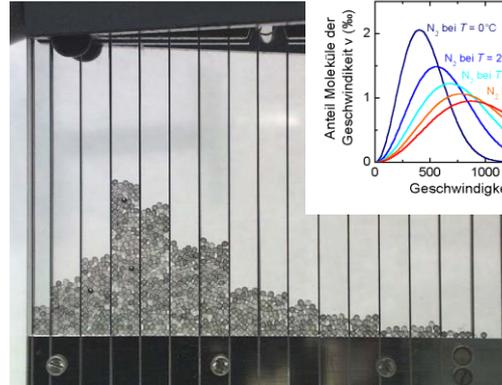


Ludwig Boltzmann
1844-1906

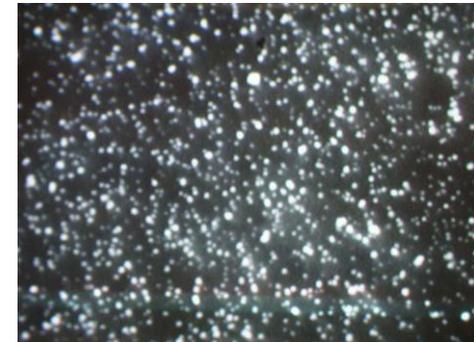
Zur kinetischen Gastheorie

Bereits im 18. Jh formuliert (Bacon, Bernoulli), in der heutigen Form 2. Hälfte des 19. Jh., obwohl damals die Existenz von Atomen noch umstritten war.

Ideales Gas: besteht aus Molekülen, die viel kleiner als der Abstand untereinander sind, und die untereinander und mit den umgebenden Wänden elastische Stöße ausführen, d.h. die Ausdehnung der Moleküle und die Energieaufnahme durch Vibration, Rotation etc. ist vernachlässigbar.



Modell"gas", bestehend aus mehreren 100 Glaskugeln die durch ein Rüttelgerät (links) Bewegung gesetzt werden. Die Kugel treten durch eine Öffnung der Kammer aus und landen entsprechend ihrer Geschwindigkeit in verschieden weit entfernten Zellen (rechts). Die Verteilung der Kugeln nähert sich nach ca. 1/4 Stunde (und ständigem Nachfüllen von Kugeln) einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung.



Ein gutes Indiz dafür, dass Temperatur ein Ausdruck der Bewegung von Atomen oder Molekülen ist, ist die Brownsche Molekularbewegung, unter dem Mikroskop sichtbar z.B. als Zitterbewegung von TiO_2 -Pulver in Wasser.