3. Zur Thermodynamik der Kapillarität; von A. March.

1. Die Frage nach der Temperaturabhängigkeit der Kapillarkonstante wurde theoretisch auf Grund der verschiedensten Hypothesen so vielfach behandelt, daß eine Untersuchung von Interesse ist, innerhalb welcher Grenzen sich diese Frage rein thermodynamisch beantworten läßt. Wir betrachten dazu ein aus Flüssigkeit und Dampf bestehendes System, dessen Volumen mit V bezeichnet sei, und verkleinern auf isothermem und reversiblen Wege die an den Dampf grenzende Flüssigkeitsoberfläche bei konstant gehaltenem Volumen um die Flächeneinheit. Die bei diesem Prozesse zu gewinnende maximale Arbeit ist die Oberflächenspannung α . Bezeichnen wir die dabei vom Systeme abgegebene Energie mit u und die Änderung der Entropie mit s , so ist

$$\alpha = u + Ts,$$

wenn T die absolute Temperatur bedeutet. Natürlich ist dafür Sorge zu tragen, daß die an die Gefäßwand grenzenden Teile der Oberflächen von Flüssigkeit und Dampf durch den Vorgang nicht geändert werden. Da die Änderungen der Energie und Entropie von dem Wege unabhängig sind, auf dem die Verkleinerung der Flüssigkeitsoberfläche vorgenommen wird, so können wir die Größen u und s auch durch folgenden Prozeß bestimmen. Wir erhitzen zunächst das System in einem durch zwei Stempel verschließbaren Gefäß (Fig. 1) bis zur kritischen Temperatur, wobei wir den unteren Stempel festhalten und den oberen so weit verschieben, als die Ausdehnung des Systems erfordert. Damit die an das Gefäß grenzenden Teile der Oberflächen von Flüssigkeit und Dampf

Fig. 1.

sich durch den Vorgang nicht ändern, denken wir uns die Wände gewellt und verbiegbare, so daß wir die Vergrößerung des Volumens durch Verbiegen der Wände bei ungeänderten Oberflächen vornehmen können. Durch diesen Prozeß gewinnen wir die Arbeit

$$A = \int_T^{\theta} p \frac{dV}{dT} dT$$

und die zuzuführende Wärme beträgt

$$Q = \int_T^{\theta} dQ,$$

wenn dQ die Wärme ist, die man dem Systeme zur Erwärmung von T auf $T + dT$ zuführen muß. Ist die kritische Temperatur erreicht, so verschieben wir bei konstantem Volumen beide Stempel so weit, daß der Querschnitt des späteren Flüssigkeitsraumes um die Flächeneinheit verkleinert wird und beginnen wieder, durch Wärmeentzug und Arbeit gegen den oberen Stempel, das System zu kondensieren. Diese Kondensation leiten wir so, daß wir bei jeder Temperaturerniedrigung von $T + dT$ auf T stets dieselbe Wärmemenge dQ gewinnen, die wir im ersten Teile des Prozesses dem Systeme haben zuführen müssen, so daß alle eingetretenen Änderungen der Entropie wieder rückgängig gemacht werden. Dann muß aber die aufzuwendende Arbeit A' von A verschieden sein, da wir sonst ohne Energie- und Entropieänderung die Oberfläche verkleinert hätten und somit $\alpha = 0$ wäre. Es ist also

$$A' = \int_T^{\theta} p \frac{dV'}{dT} dT,$$

wobei $dV > dV'$. In Fig. 2 bedeute 1 den Anfangs-, 2 den Endzustand des Systems; man erkennt, daß für jede Temperatur $V' > V$. Der Unterschied ist

Fig. 2.

$$\Delta V = V' - V = \left(\frac{\partial V}{\partial F} \right)_{T, p}$$

wenn wir durch angehängte Indizes die Größen andeuten, die bei der Differentiation nach der freien Flüssigkeitsoberfläche F konstant gehalten werden sollen.

Um das ursprüngliche Volumen V herzustellen, haben wir jetzt noch eine gewisse Menge Dampf zu kondensieren, wozu wir

die Arbeit $p \cdot \Delta V$ und die Wärmemenge $-\Delta Q$ aufwenden müssen. Die während des ganzen Prozesses gewonnene Energie beträgt $A - A' - p \Delta V + \Delta Q$ und die Änderung der Entropie

$$-\frac{\Delta Q}{T},$$

somit ist die Oberflächenspannung α

$$\alpha = A - A' - p \cdot \Delta V = \int_T^{\theta} dp \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial F} \right)_{\theta, p},$$

d. h. gleich dem Inhalte der in Fig. 2 schraffierten Fläche. Es ist

$$-\frac{d\alpha}{dT} = \Delta V \cdot \frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial V}{\partial F} \right)_{\theta, p} \frac{dp}{dT}.$$

Errichten wir über der Strecke 12 ein Rechteck bis zur Höhe des kritischen Punktes K , so ergibt sich aus der Figur, daß die schraffierte Fläche kleiner ist als der Inhalt dieses Rechteckes, daß also

$$\alpha < \left(\frac{\partial V}{\partial F} \right)_{\theta, p} \cdot (\pi - p)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial F} \right)_{\theta, p} > \frac{\alpha}{\pi - p}.$$

Somit wird

$$-\frac{d\alpha}{dT} > \frac{\alpha}{\pi - p} \frac{dp}{dT},$$

oder mit Benutzung der Clausius-Clapeyronschen Beziehung

$$-\frac{d \log \alpha}{dT} > \frac{1}{\pi - p} \frac{T(V_d - V_l)}{r},$$

wenn r die gesamte Verdampfungswärme und V_d, V_l die spezifischen Volumina von Dampf und Flüssigkeit bedeuten. Die Thermodynamik gibt also eine untere Grenze für den Wert von $-\frac{d\alpha}{dT}$.

2. Der Einfluß der Oberflächenspannung auf den Druck des gesättigten Dampfes wurde für den Fall gekrümmter Oberflächen von verschiedenen Forschern theoretisch untersucht. Lord Kelvin war der erste, der Formeln für den

Druck eines Flüssigkeitstropfens angab, und die bekannte Gleichung bewies, daß

$$p_i - p_a = \frac{2\sigma}{r}$$

(p_i , p_a Druck der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, r Radius des Tropfens). Es soll im folgenden gezeigt werden, daß die von Kelvin angegebenen Beziehungen sich aus viel allgemeineren Gleichungen ableiten lassen, die sich aus der Betrachtung des thermodynamischen Gleichgewichtes eines aus Flüssigkeit und Dampf bestehenden Systemes ergeben. Dieses Gleichgewicht ist dann vorhanden, wenn für alle mit den gegebenen äußeren Bedingungen verträglichen virtuellen Zustandsänderungen die Entropie S des Systemes ein Maximum ist.¹⁾ Die äußeren Bedingungen sind dabei die von gegebenen Werten der Masse, des Volumens und der Energie. Bedeuten M_1 , M_2 die Massen von Flüssigkeit und Dampf, v_1 , v_2 die spezifischen Volumina (der Index 1 soll sich stets auf die Flüssigkeit beziehen), so muß also für alle virtuellen Änderungen gelten:

$$(1) \quad \begin{cases} \delta M_1 + \delta M_2 = 0, \\ v_1 \delta M_1 + M_1 \delta v_1 + v_2 \delta M_2 + M_2 \delta v_2 = 0, \end{cases}$$

ferner seien F , G_1 , G_2 die Flächen, in denen Flüssigkeit und Dampf aneinander bzw. an die Gefäßwand grenzen, u' , u_1' , u_2'' die Energien dieser Flächen bezogen auf die Flächeneinheit und α , α_1 , α_2 die bezüglichen Oberflächenspannungen. Dann gibt die Bedingung der Konstanz der Energie, wenn u_1 , u_2 die spezifischen Energien von Flüssigkeit und Dampf bedeuten:

$$(2) \quad \begin{cases} u_1 \delta M_1 + M_1 \delta u_1 + u_2 \delta M_2 + M_2 \delta u_2 + u' \delta F + u_1' \delta G_1 \\ + u_2' \delta G_2 + F \delta u' + G_1 \delta u_1' + G_2 \delta u_2' = 0. \end{cases}$$

Die auf den Dampf bezüglichen Glieder $u_2' \delta G_2$ und $G_2 \delta u_2'$ können vernachlässigt werden. Im Falle des Gleichgewichtes muß nun $\delta S = 0$ sein. Wir schreiben für S

$$S = M_1 s_1 + M_2 s_2 + S',$$

worin s_1 , s_2 die spezifischen Entropien von Flüssigkeit und Dampf bedeuten.

1) Vgl. M. Planck, Thermodynamik, 4. Aufl. p. 130ff.

Es ist

$$\delta \varepsilon = \frac{\delta u + p \delta v}{T}.$$

$$\delta S' = \frac{F \delta u' + G_1 \delta u_1' - (\alpha - u') \delta F - (\alpha' - u_1') \delta G_1}{T}.$$

Die Gleichgewichtsbedingung $\delta S = 0$ gibt also:

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} & s_1 \delta M_1 + s_2 \delta M_2 + M_1 \frac{\delta u_1 + p_1 \delta v_1}{T_1} + M_2 \frac{\delta u_2 + p_2 \delta v_2}{T_2} \\ & + \frac{F \delta u' + G_1 \delta u_1' - (\alpha - u') \delta F - (\alpha' - u_1') \delta G_1}{T} = 0. \end{aligned} \right.$$

Sei nun V_1 das Gesamtvolumen der flüssigen Phase; dann können wir die Variationen δF und δG je in zwei Bestandteile zerlegen, von denen sich der erste auf Veränderungen bei konstantem Volumen V_1 bezieht, der zweite solche Variationen bedeutet, die durch die Änderung $\delta V_1 = v_1 \delta M_1 + M_1 \delta v_1$ hervorgerufen werden. Wir setzen demnach

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} \delta F &= \delta' F + \frac{\partial F}{\partial V_1} (v_1 \delta M_1 + M_1 \delta v_1), \\ \delta G &= \delta' G + \frac{\partial G}{\partial V_1} (v_1 \delta M_1 + M_1 \delta v_1). \end{aligned} \right.$$

Unter Berücksichtigung von (1), (2) und (4) gibt nun Gleichung (3) folgende Beziehungen:

$$(5) \quad T_1 = T_2 = T,$$

$$(6) \quad p_1 = p_2 + \alpha \frac{\partial F}{\partial V_1} + \alpha' \frac{\partial G}{\partial V_1},$$

$$(7) \quad s_1 - s_2 = \frac{1}{T} \left(u_1 - u_2 + p_2 (v_1 - v_2) + \alpha \frac{\partial F}{\partial V_1} v_1 + \alpha' \frac{\partial G}{\partial V_1} v' \right),$$

$$(8) \quad \alpha \delta' F + \alpha' \delta' G = 0.$$

Die Gleichung (8) drückt aus, daß im Gleichgewicht die freie Oberflächenenergie $\alpha F + \alpha' G$ bei gegebenem Flüssigkeitsvolumen ein Minimum ist. Die Kelvinsche Formel ist ein spezieller Fall der Gleichung (6). Für einen Flüssigkeitstropfen wird nämlich nach (8) $\delta' F = 0$, d. h. der Tropfen hat im Gleichgewichte Kugelgestalt. Es ist dann

$$F = 4\pi r^2, \quad G = 0, \quad V_1 = \frac{4\pi r^3}{3},$$

$$\delta F = 8\pi r \delta r; \quad \delta V_1 = 4\pi r^2 \delta r,$$

somit

$$\frac{\partial F}{\partial V_1} = \frac{2}{r} \quad \text{und} \quad p_1 = p_2 + \frac{2\sigma}{r}$$

Zur Berechnung von p_1 und p_2 betrachten wir Gleichung (7) und beachten, daß

$$s_1 - s_2 = \int_2^1 \frac{du + p dv}{T}.$$

Integrieren wir auf isothermem Wege, so wird

$$s_1 - s_2 = \frac{u_1 - u_2}{T} + \frac{1}{T} \int_2^1 p dv$$

und daher

$$(9) \quad \int_2^1 p dv = p_2 (v_1 - v_2) + \alpha \frac{\partial F}{\partial V_1} v_1 + \alpha' \frac{\partial G}{\partial V_1} v_1.$$

Fig. 3.

In Fig. 3 sollen die Punkte 1 2 die Zustände von Flüssigkeit und Dampf bedeuten; würden die Kapillarkräfte nicht wirken, so wäre

$$\int_{2'}^{1'} p dv = p_0 (v_1^0 - v_2^0)$$

und es würden sich die Zustände 1' und 2' mit dem gemeinsamen Drucke p_0 und den Volumina v_1^0 und v_2^0 ausbilden. Wir schreiben nun für

$$\begin{aligned} \int_2^1 p dv &= \int_2^{2'} + \int_{2'}^{1'} + \int_{1'}^1 = \frac{v_2^0 - v_2}{2} \cdot (p_2 + p_0) + p_0 (v_1^0 - v_2^0) \\ &\quad + \frac{v_1 - v_1^0}{2} (p_0 + p_1). \end{aligned}$$

Diese Gleichung gibt zusammen mit (9) und (6)

$$(10) \quad \begin{cases} p_1 = p_0 + \frac{v_2 + v_2^0}{v_2 + v_2^0 - (v_1 + v_1^0)} \left(\alpha \frac{\partial F}{\partial V_1} + \alpha' \frac{\partial G}{\partial V_1} \right), \\ p_2 = p_0 + \frac{v_1 + v_1^0}{v_2 + v_2^0 - (v_1 + v_1^0)} \left(\alpha \frac{\partial F}{\partial V_1} + \alpha' \frac{\partial G}{\partial V_1} \right). \end{cases}$$

Setzt man statt $v_2 + v_2^0$ und $v_1 + v_1^0$ die Größen $2v_2^0$ und $2v_1^0$ ein und vernachlässigt im Nenner v_1^0 gegen v_2^0 , so wird

$$(11) \quad \begin{cases} p_1 = p_0 + \alpha \frac{\partial F}{\partial V_1} + \alpha' \frac{\partial G}{\partial V_1}, \\ p_2 = p_0 + \frac{v_1^0}{v_2^0 - v_1^0} \left(\alpha \frac{\partial F}{\partial V_1} + \alpha' \frac{\partial G}{\partial V_1} \right). \end{cases}$$

Als Beispiel betrachten wir den Fall, daß in die Flüssigkeit zwei parallele Platten von gleichem Materiale eingetaucht seien. Es sei l die Breite, e der Abstand der beiden Platten und h die Höhe, bis zu der die Flüssigkeit zwischen den Platten ansteigt. Dann ist das Volumen der zwischen den Platten befindlichen Flüssigkeit

$$\gamma_1 = e \cdot l \cdot h, \quad \delta V_1 = e \cdot l \cdot \delta h.$$

Ferner ist

$$\frac{\partial F}{\partial V_1} = 0; \quad \delta G = 2(l + e) \delta h = 2 \left(\frac{1}{l} + \frac{1}{e} \right) \delta V_1.$$

Somit ist

$$\frac{\partial G}{\partial V_1} = 2 \left(\frac{1}{l} + \frac{1}{e} \right).$$

Ist l sehr groß gegenüber e , so wird der Dampfdruck nach der zweiten Gleichung (11)

$$p_2 = p_0 + \frac{2\alpha'}{e} \frac{v_1^0}{v_2^0 - v_1^0} = p_0 + \frac{2\alpha'}{e} \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2},$$

wenn ε_1 ε_2 die Dichten von Flüssigkeit und Dampf bedeuten. Ist das System der Schwere unterworfen, so entspricht der Differenz $p_2 - p_0$ eine Höhendifferenz h und es ist, wenn wir die Dichte des Dampfes als annähernd konstant betrachten

$$h \varepsilon_2 g = p_2 - p_0,$$

also

$$h = \frac{2\alpha'}{e} \frac{1}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)g}.$$

Ebenso leicht bestimmt sich die Steighöhe zwischen zwei Platten von verschiedenem Materiale, ferner in zylindrischen und konischen Röhren.

Wir betrachten noch den Fall eines von einem Netz von Poren und Kanälen durchzogenen Stoffes. Ist das Netz mit Flüssigkeit gefüllt, so ist $\partial F/\partial V_1$ verschwindend klein gegen $\partial G/\partial V_1$. Findet nun Benetzung statt, so ist α' negativ und der Druck des gesättigten Dampfes sehr viel kleiner als p_0 . Bezeichnen wir die durchschnittliche Oberfläche G der Volumeneinheit als „spezifische Oberfläche“ 0 , so ist unter Benetzung von (11)

$$p_2 - p_0 = \frac{v_1^0}{v_2^0 - v_1^0} \alpha' \cdot 0.$$

Für vollkommene Benetzung ist $-\alpha' = \alpha$; die Druckverminderung ist dann proportional dem Produkte aus spezifischer Oberfläche mal Oberflächenspannung.

(Eingegangen 16. September 1918.)