



Die Tolmangleichung

Martin Thomas Horsch

Lehrstuhl für Thermodynamik
Technische Universität Kaiserslautern

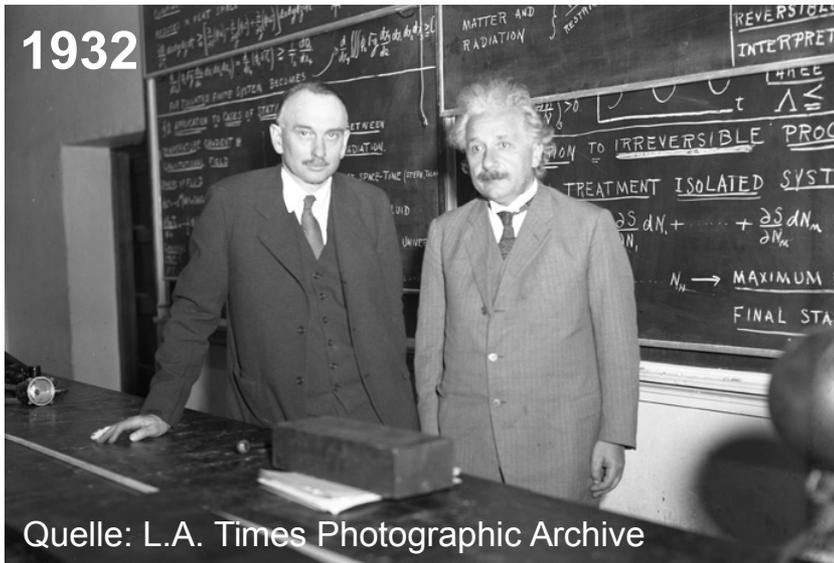
Kaiserslautern, 31. Oktober 2016



**Computational
Engineering**

Richard C. Tolman (1881 – 1948)

Tolman-Paradoxon (1917): *Velocities greater than that of light.*¹



54 Chapter Five.

Velocities Greater than that of Light.

52. In the preceding section we have called attention to the fact that the mere composition of velocities which are not themselves greater than that of light will never lead to a speed that is greater than that of light. The question naturally arises whether velocities which are greater than that of light could ever possibly be obtained in any way.

This problem can be attacked in an extremely interesting manner. Consider two points A and B on the X axis of the system S , and suppose that some impulse originates at A , travels to B with the velocity u and at B produces some observable phenomenon, the starting of the impulse at A and the resulting phenomenon at B thus being connected by the relation of *cause and effect*.

The time elapsing between the cause and its effect as measured in the units of system S will evidently be

$$\Delta t = t_B - t_A = \frac{x_B - x_A}{u}, \quad (28)$$

where x_A and x_B are the coordinates of the two points A and B .

Now in another system S' , which has the velocity V with respect to S , the time elapsing between the cause and effect would evidently be

$$\Delta t' = t'_B - t'_A = \frac{1}{\sqrt{1 - V^2/c^2}} \left(t_B - \frac{V}{c^2} x_B \right) - \frac{1}{\sqrt{1 - V^2/c^2}} \left(t_A - \frac{V}{c^2} x_A \right),$$

where we have substituted for t'_B and t'_A in accordance with equation (12). Simplifying and introducing equation (28) we obtain

$$\Delta t' = \frac{1 - uV/c^2}{\sqrt{1 - V^2/c^2}} \Delta t. \quad (29)$$

Let us suppose now that there are no limits to the possible magnitude of the velocities u and V , and in particular that the causal impulse can travel from A to B with a velocity u greater than that of light. It is evident that we could then take a velocity u great enough so that $\frac{uV}{c^2}$ would be greater than unity and $\Delta t'$ would become negative. In other words, for an observer in system S' the effect which occurs at B would *precede* in time its cause which originates at A . Such a condition of affairs might not be a logical impossibility; nevertheless its extraordinary nature might incline us to believe that no causal impulse can travel with a velocity greater than that of light.

We may point out in passing, however, that in the case of kinematic occurrences in which there is no causal connection there is no reason for supposing that the velocity must be less than that of light. Consider, for example, a set of blocks arranged side by side in a long row. For each block there could be an *independent* time mechanism like an alarm clock which would go off at just the right instant so that the blocks would fall down one after another along the line. The velocity with which the phenomenon would travel along the line of blocks could be arranged to have any value. In fact, the blocks could evidently all be fixed to fall just at the same instant, which would correspond to an infinite velocity. It is to be noticed here, however, that there is no causal connection between the falling of one block and that of the next, and no transfer of energy.

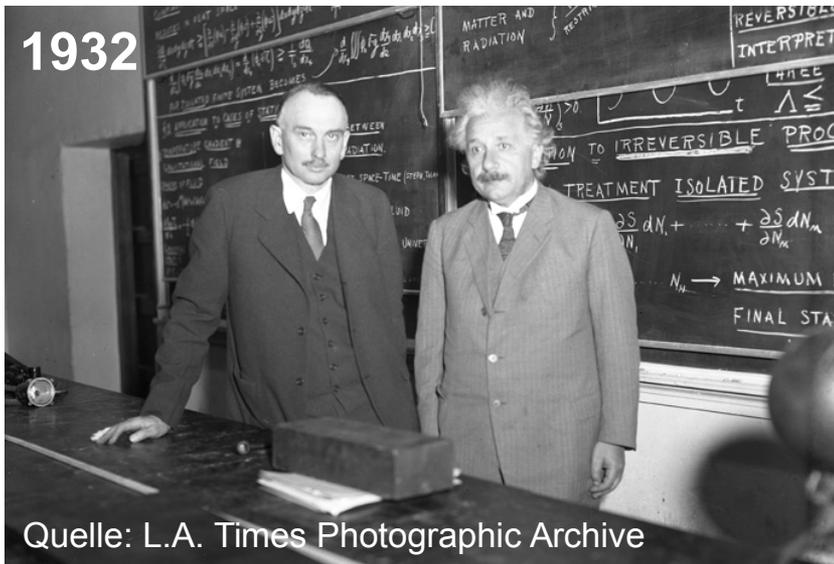
¹R. C. Tolman, *The Theory of the Relativity of Motion*, Univ. of California Press, Berkeley (1917).

L. Pauling, R. C. Tolman, The entropy of supercooled liquids at the absolute zero, *J. Am. Chem. Soc.* **47** (1925) 2148.

Richard C. Tolman (1881 – 1948)

Tolman-Paradoxon¹ (1917)

Manhattan-Projekt (1942 – 1946)



¹R. C. Tolman, *The Theory of the Relativity of Motion*, Univ. of California Press, Berkeley (1917).

L. Pauling, R. C. Tolman, The entropy of supercooled liquids at the absolute zero, *J. Am. Chem. Soc.* **47** (1925) 2148.



Die Tolmangleichung (1949)

Oberflächenspannung nanodisperser Phasen im Gleichgewicht

Oberflächenspannung der planaren Grenzfläche γ_0

Tropfen- oder Gasblasenradius R

Tolmangleichung¹ (“Tolman’s law”)

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = 1 - \frac{2\delta}{R} + \dots$$

Die **Tolmanlänge** δ beschreibt den zur Oberflächenkrümmung $1/R$ proportionalen Beitrag zur Größenabhängigkeit der Oberflächenspannung γ .

Schätzwert von Tolman:¹ $\delta = +1 \text{ \AA}$.

¹R. C. Tolman, The effect of droplet size on surface tension, *J. Chem. Phys.* **17** (1949) 333.



Die Tolmangleichung (1949)

Oberflächenspannung nanodisperser Phasen im Gleichgewicht

Oberflächenspannung der planaren Grenzfläche γ_0

Laplaceradius $R_L = 2\gamma/\Delta p$

$$\frac{d \ln R_L}{d \ln \gamma} = 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta}{R_L} + \left[\frac{\delta}{R_L} \right]^2 + \frac{1}{3} \left[\frac{\delta}{R_L} \right]^3 \right)$$



$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = 1 - \frac{2\delta}{R_L} + O\left(\left[\frac{\delta}{R_L}\right]^2\right)$$

Schätzwert von Tolman:¹ $\delta = +1 \text{ \AA}$.

Die Tolmanlänge δ ist gegeben durch¹

$$\delta = R_N - R_L$$

Äquimolarradius R_N
Laplaceradius R_L

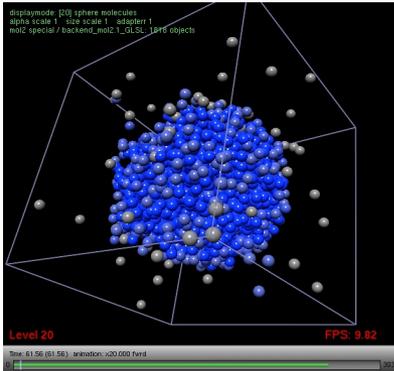
¹R. C. Tolman, The effect of droplet size on surface tension, *J. Chem. Phys.* **17** (1949) 333.



Grenzflächenthermodynamik nach Gibbs



“take some point [...] and **imagine a geometrical surface** to pass through this point and all other points which are similarly situated [...] called the dividing surface”.¹



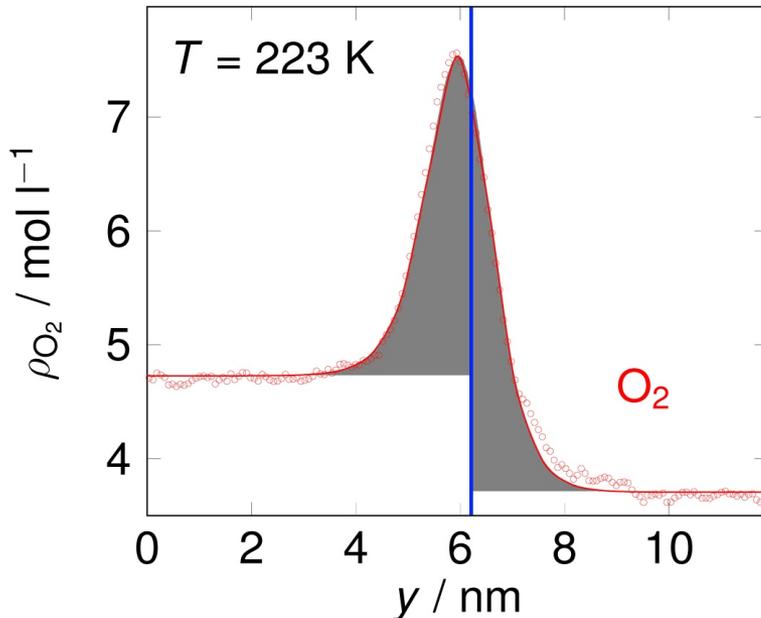
Wo genau ist die Oberfläche?

“Imagine ...”

¹J. W. Gibbs, *Transact. Connecticut Acad. Arts Sci.* **3** (1878) 343.



Grenzflächenthermodynamik nach Gibbs



Absolute Exzessgrößen, z.B. die Adsorption (Exzess der Stoffmenge) mit

$$N_i^{\text{System}} = x_i \rho^I V^I + y_i \rho^{II} V^{II} + \underline{f \Gamma_i},$$

oder die freie Oberflächenenergie als Exzessbeitrag der Phasengrenze mit

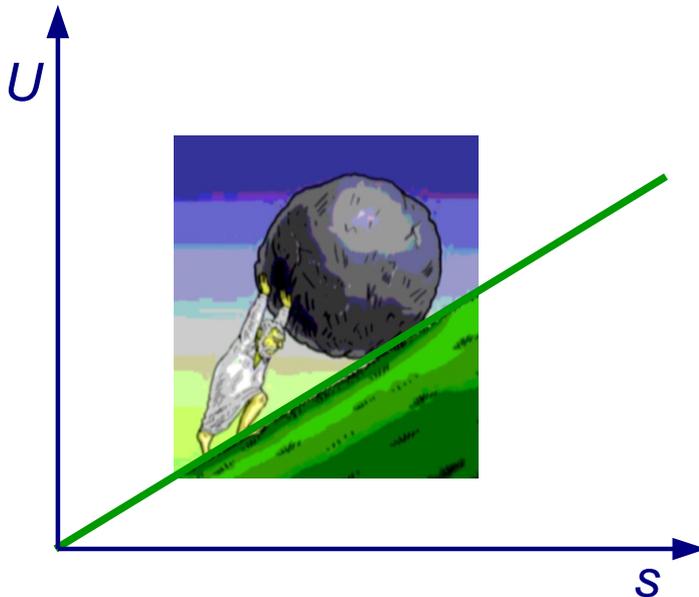
$$A^{\text{System}} = A^I + A^{II} + \underline{A^E}.$$

Differentielle Exzessgrößen, z.B. Oberflächenspannung $\gamma = (\partial A / \partial f)_{N, V^I, V^{II}, T}$

Differentielle und absolute Exzessgrößen stehen im gleichen Verhältnis zueinander wie Kraft (differentielle Arbeit) und Arbeit (integrierte Kraft).



Grenzflächenthermodynamik nach Gibbs



„Der absurde Mensch sagt ja, und seine Anstrengung hört nicht mehr auf. [...]

Wir müssen uns Sisyphos als einen glücklichen Menschen vorstellen.“

Camus, *Mythos des Sisyphos*

$$dU = dW = F ds$$

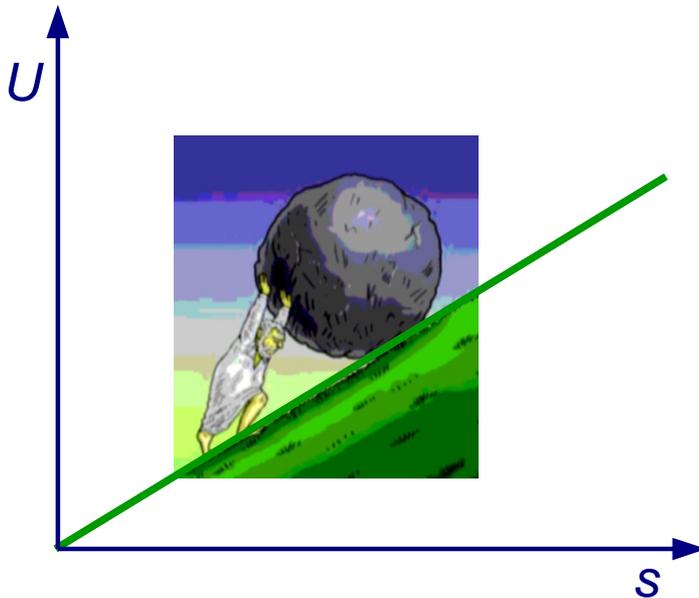
$$\Delta U = W = F \Delta s$$

differentielle Größen $\rightarrow F = dU/ds$

absolute Größen $\rightarrow F = \Delta U/\Delta s$

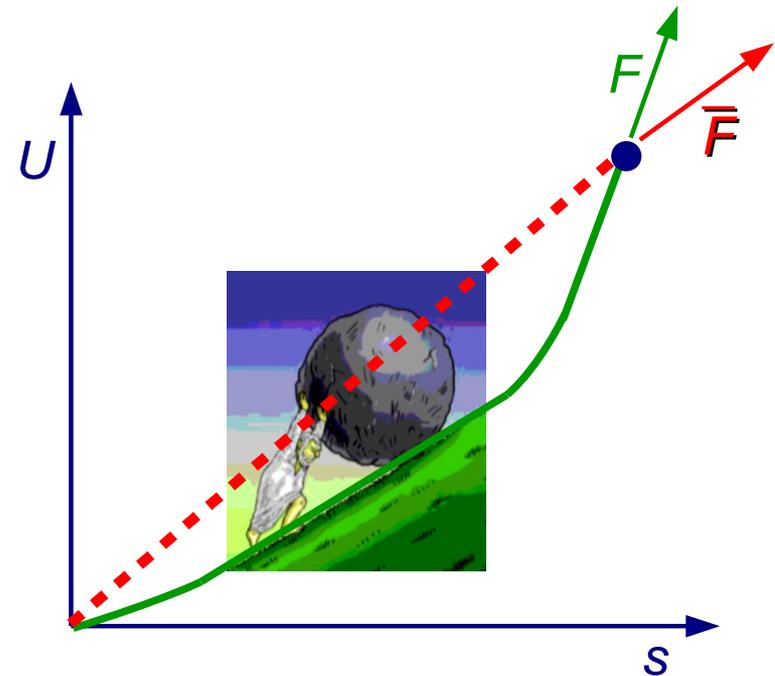


Grenzflächenthermodynamik nach Gibbs



$$dU = dW = F ds$$

$$\Delta U = W = F \Delta s$$



$$dU = dW = F ds$$

$$\Delta U = W = \int F ds = \bar{F} \Delta s$$



Grenzflächenthermodynamik nach Gibbs



“take some point [...] and **imagine a geometrical surface** to pass through this point and all other points which are similarly situated [...] called the dividing surface”.¹

Die innere (dreidimensionale) Struktur der Phasengrenze bestimmt ihre Eigenschaften.

Beziehungen der axiomatischen Thermodynamik gelten für effektive zweidimensionale Grenzflächen.

Die von Gibbs hergeleiteten Gesetze gelten allgemein.

Die **konkreten Werte** können aber davon abhängen, wie genau der Grenzbereich zwischen den Phasen auf zwei Dimensionen abgebildet wird, d.h. von der **Wahl der trennenden Fläche**.

¹J. W. Gibbs, *Transact. Connecticut Acad. Arts Sci.* **3** (1878) 343.



Radius eines Tropfens oder einer Gasblase

Äquimolarradius

$$N^{\text{System}} = N^I + N^{II} + N^E$$

$$N^E = 0$$

Keine Adsorption an der Grenzfläche.

Laplaceradius

$$\Delta p = 2\gamma / R_L$$

(Laplacegleichung)

Für das mechanische Gleichgewicht maßgeblicher Radius.

Die Tolmanlänge δ ist gegeben durch¹

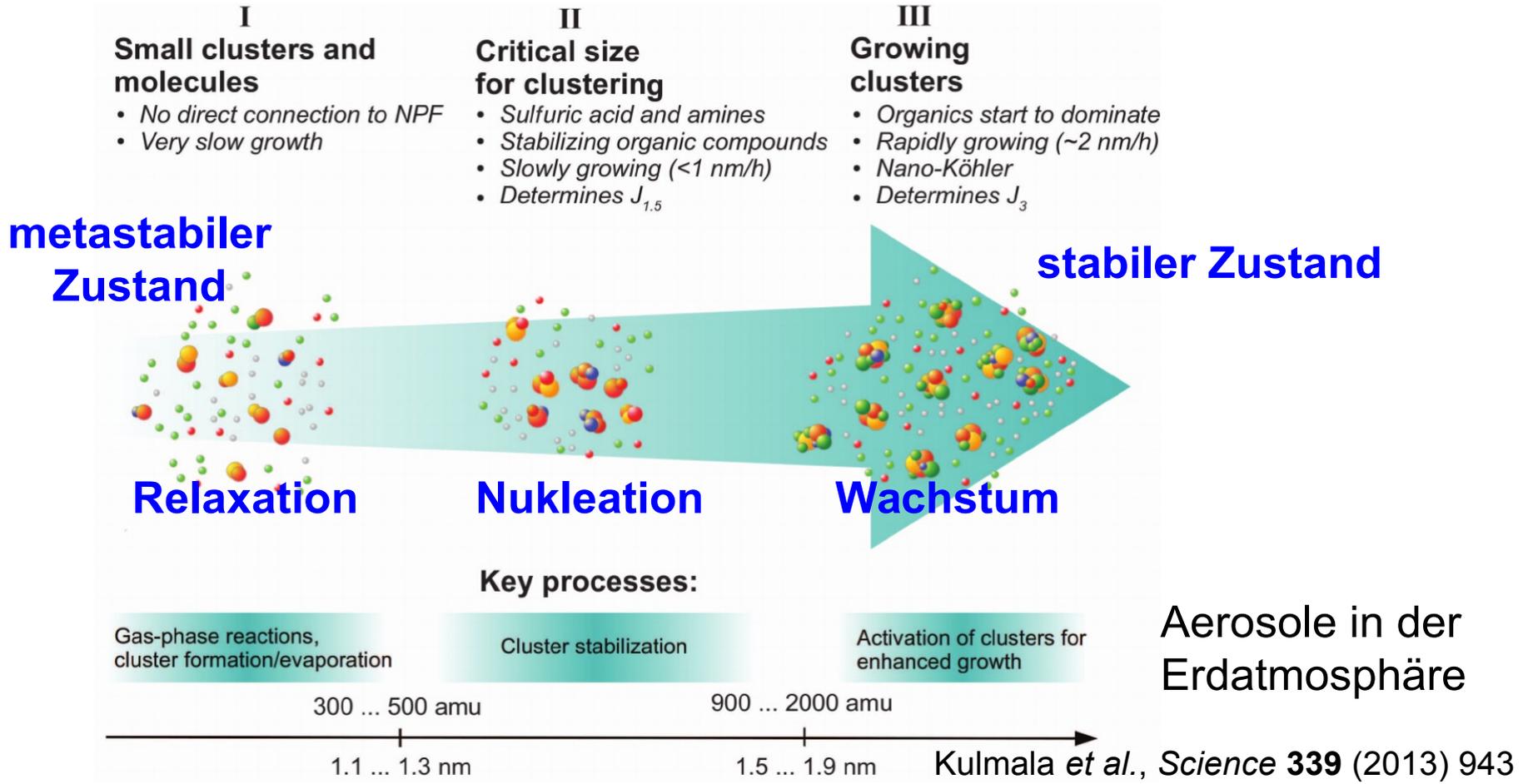
$$\delta = R_N - R_L$$

Äquimolarradius R_N
Laplaceradius R_L

¹R. C. Tolman, The effect of droplet size on surface tension, *J. Chem. Phys.* **17** (1949) 333.



Nukleation: Bildung disperser Phasen

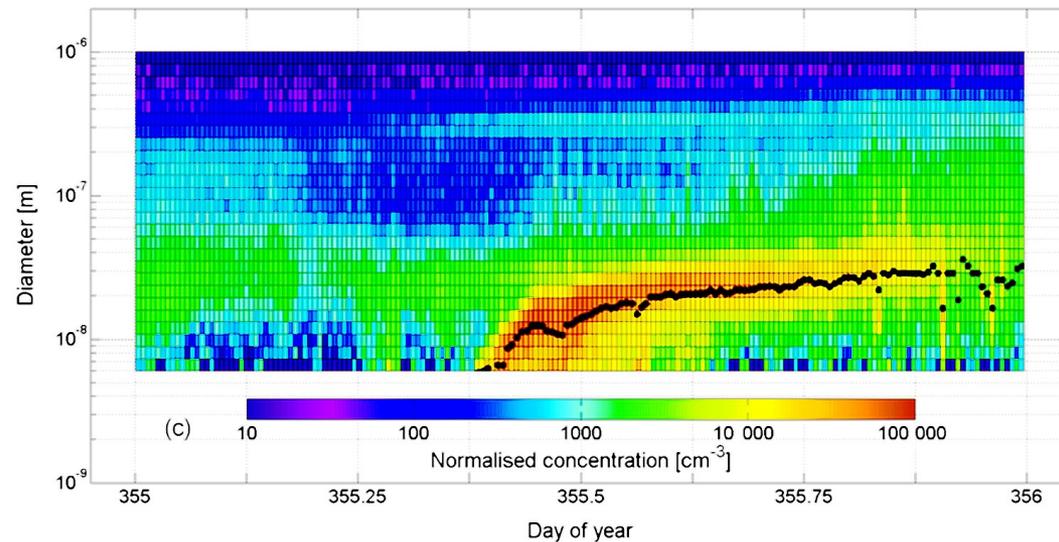
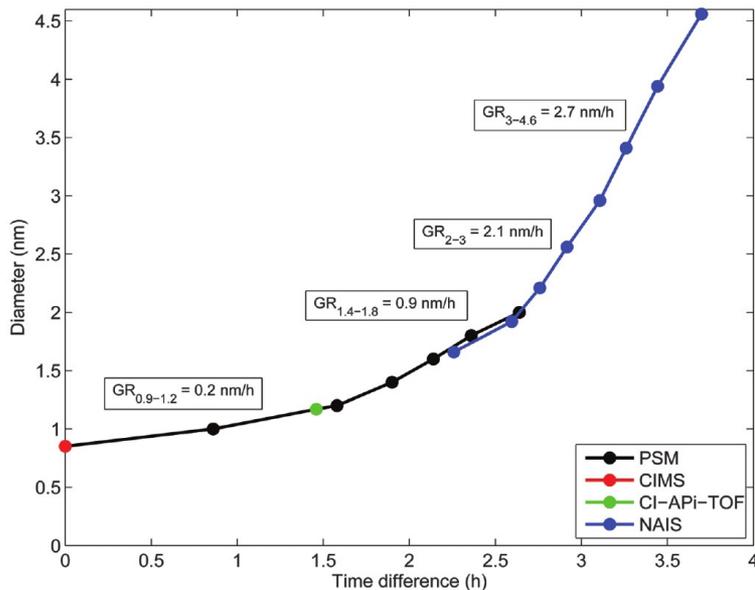




Nukleation: Bildung disperser Phasen

Nukleation durch Überschreitung der **kritischen Größe**, danach **Clusterwachstum**, Übergang vom metastabilen zum stabilen Zustand.

Aerosole in der Atmosphäre
Budapest, 21. Dezember 2014



Salma *et al.*, *Atm. Chem. Phys.* **16** (2016) 7837

Kulmala *et al.*, *Science* **339** (2013) 943

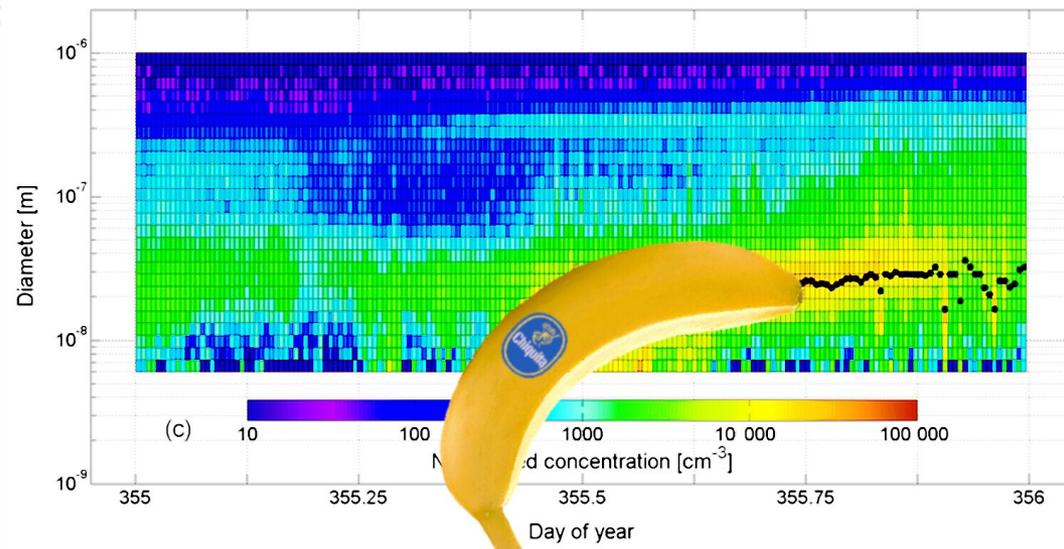


Nukleation: Bildung disperser Phasen



(aktuelle Arbeit, Visualisierung mit *vmd*)

Aerosole in der Atmosphäre Budapest, 21. Dezember 2014



Salma *et al.*, *Atm. Chem. Phys.* **16** (2016) 7837



Nukleationstheorie

Nukleation ist ein aktivierter Vorgang \rightarrow Nukleationsrate $J \sim \exp(-\Delta A^* / kT)$

Klassische Nukleationstheorie¹⁻³ (CNT)

Kapillaritätsapproximation: Oberflächenspannung nanodisperser Phasen wird durch den Wert für eine planare Phasengrenze angenähert.

Der **thermodynamische Faktor** $\exp(-\Delta A^* / kT)$ ergibt sich aus dem Maximum der freien Bildungsenergie $\Delta A(V) \rightarrow$ kritisches Volumen V^* .

$$\Delta A(V) = aV^{2/3} - gV \quad \text{für } a = \gamma \sqrt[3]{36\pi}, \quad g = p^{\text{sat}}(T) - p$$

$$V^* = \left(\frac{2a}{3g} \right)^3$$

$$\Delta A^* = \frac{gV^*}{2}$$

¹M. Volmer, A. Weber, *Z. Phys. Chem.* **119** (1926) 277.

²Ya. B. Zel'dovič, *Ж. Эксп. Теор. Физ.* **12** (1942) 525.

³M. Blander, J. L. Katz, *J. Stat. Phys.* **4** (1972) 55.



Nukleationstheorie

Nukleation ist ein aktivierter Vorgang \rightarrow Nukleationsrate $J \sim \exp(-\Delta A^* / kT)$

Klassische Nukleationstheorie (CNT)

Kapillaritätsapproximation: Oberflächenspannung nanodisperser Phasen wird durch den Wert für eine planare Phasengrenze angenähert.

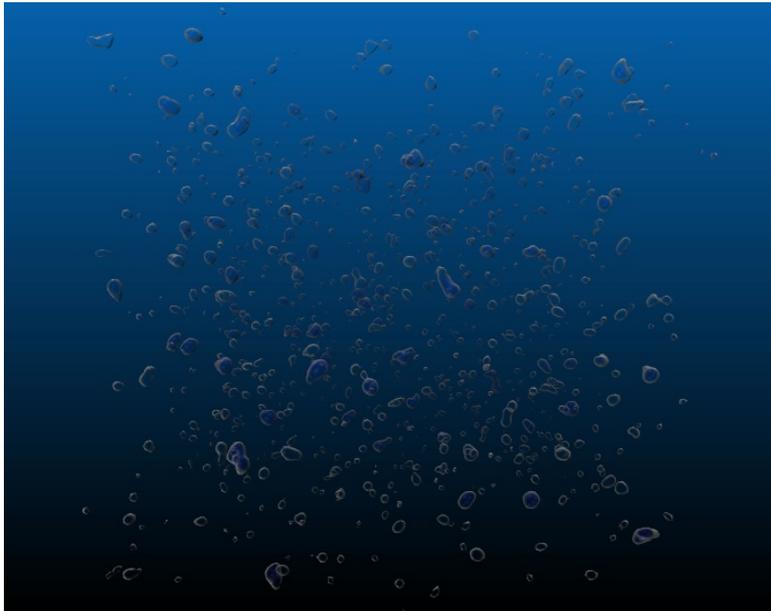
Der **thermodynamische Faktor** $\exp(-\Delta A^* / kT)$ ergibt sich aus dem Maximum der freien Bildungsenergie $\Delta A(V) \rightarrow$ kritisches Volumen V^* .

Der **kinetische Faktor** J_0 ergibt sich aus der kinetischen Gastheorie.

$$\text{Nukleationsrate } J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta A^*}{kT}\right)$$

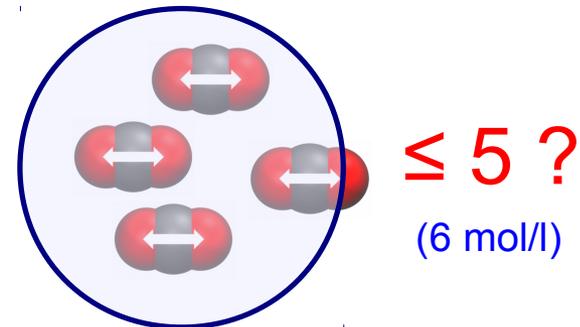


Simulation der Nukleation von Gasblasen



Homogene Nukleation in
 metastabilem flüssigem CO_2 :
 MD-Simulation auf dem ganzen
 Cluster *hermit* (HLRS, Stuttgart).

Auswertung der lokalen Dichte:

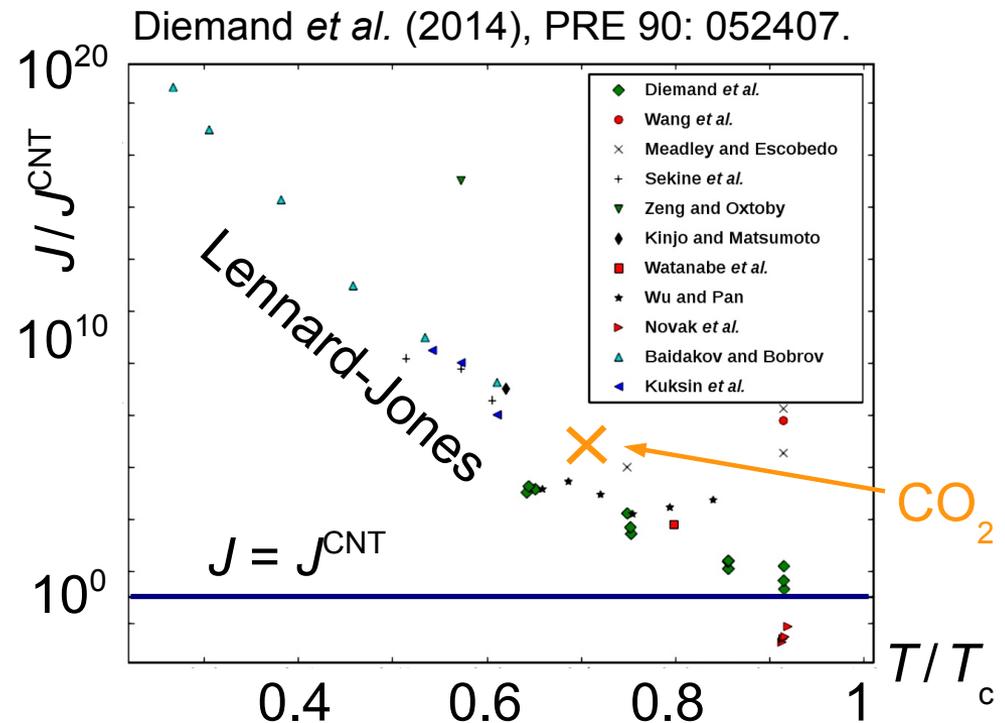
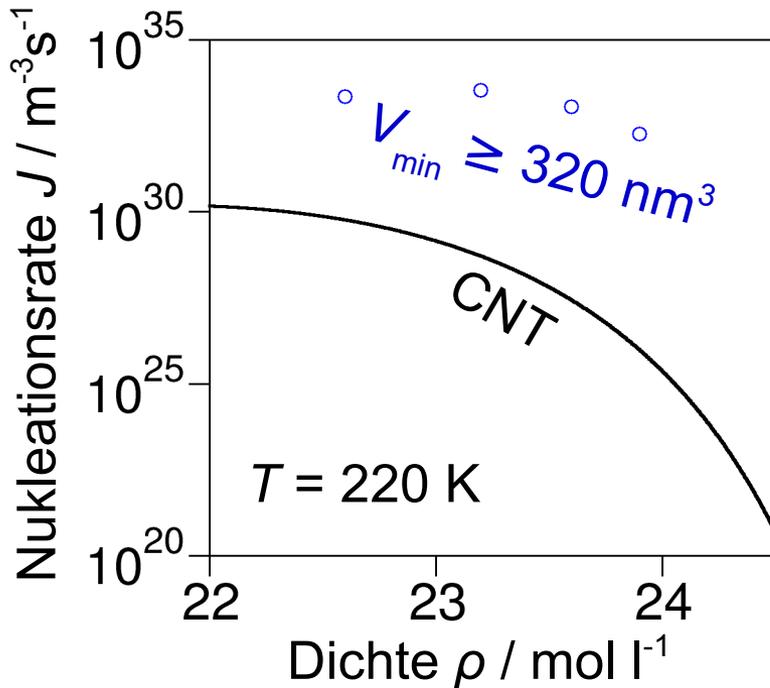


Gasphase wird detektiert, wenn ≤ 5 Moleküle sich in einem Radius von 6.9 \AA um einen der regelmäßig angeordneten Gitterpunkte befinden.



Simulationsergebnisse und Theorie

MD-Simulationen für CO_2 bei einer niedrigen Temperatur ($T = 220 \text{ K}$):

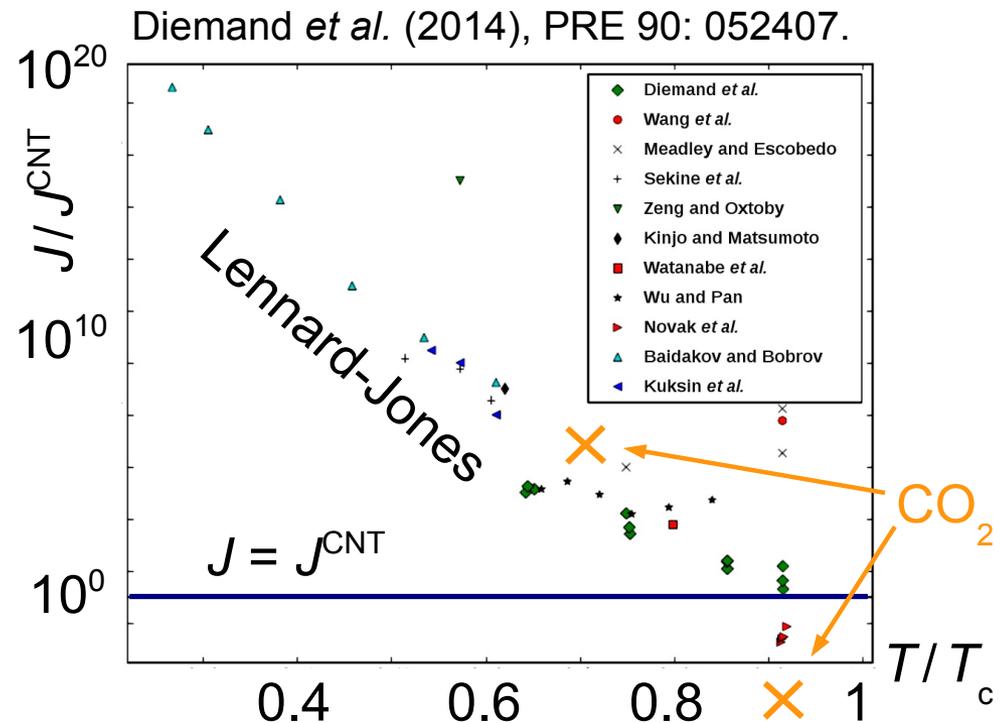
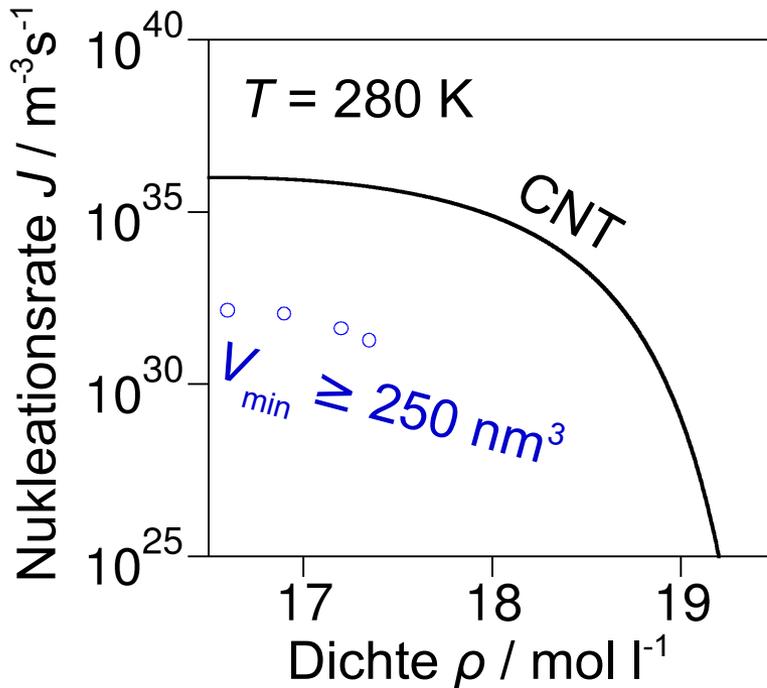


Bei niedrigen Temperaturen unterschätzt die CNT die Nukleationsrate.



Simulationsergebnisse und Theorie

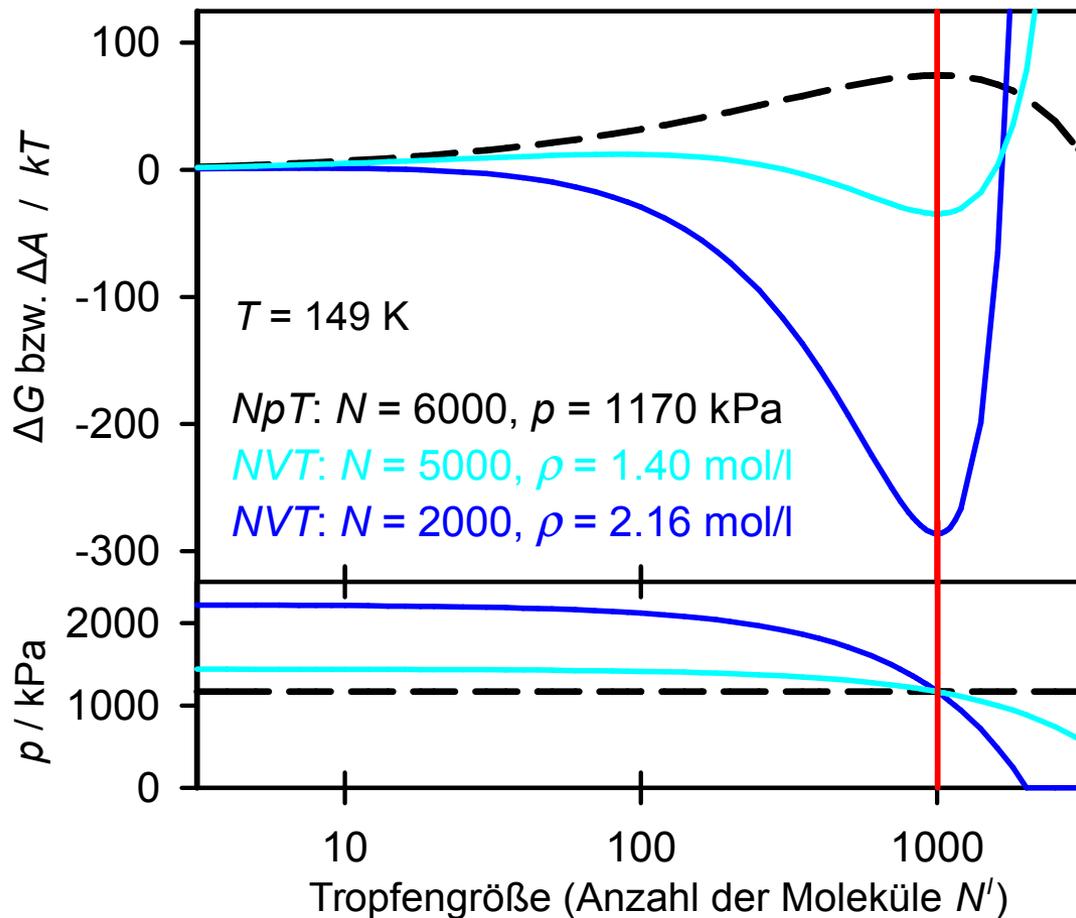
MD-Simulationen für CO₂ bei einer hohen Temperatur ($T = 280$ K):



Aus der CNT folgt eine unphysikalische Temperaturabhängigkeit von J .



Stabile und instabile Phasenkoexistenz



Beispielrechnung:

Übersättigter Methandampf
mit einem Flüssigkeitstropfen

ΔG bei N, p und T konstant:

instabiles Gleichgewicht
(kritischer Nukleus)

ΔA bei N, V und T konstant:

stabiles Gleichgewicht
(von Tolman betrachtet)

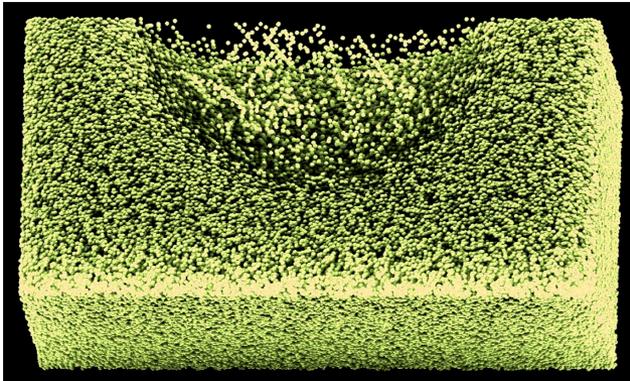
Nanodisperse Phasen im Gleichgewicht

Tropfen

Gasblase

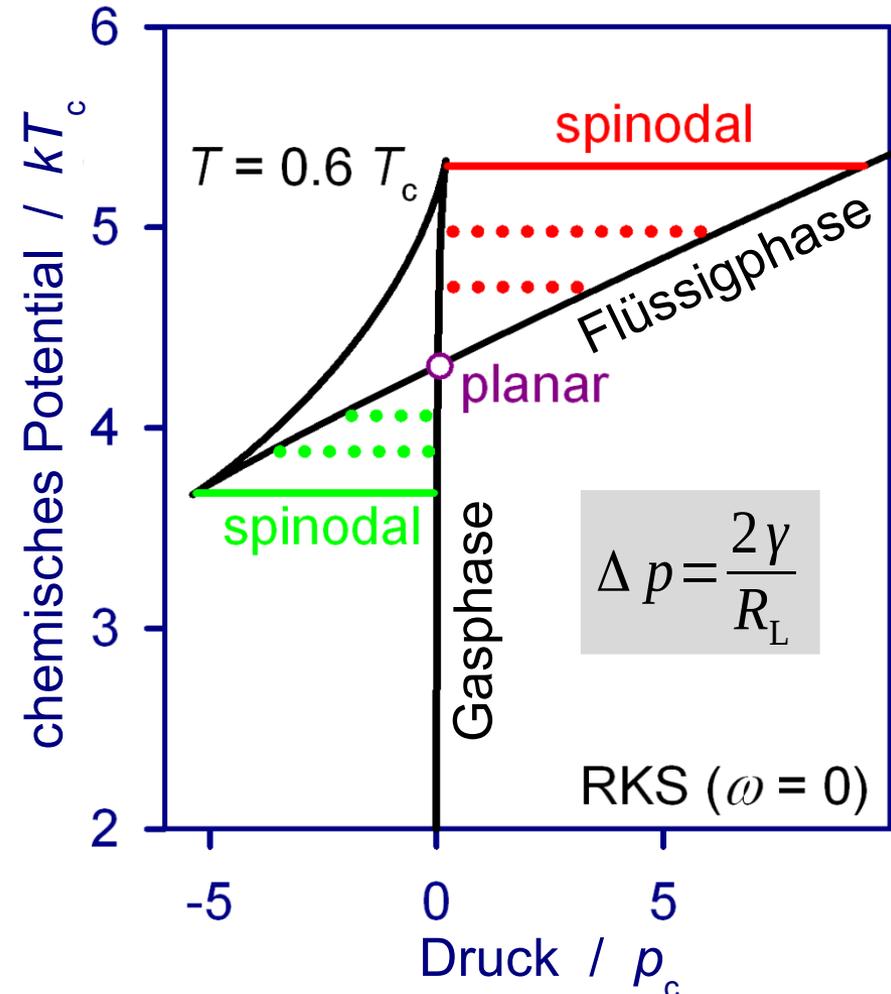
metastabile
Gasphase

metastabile
Flüssigphase

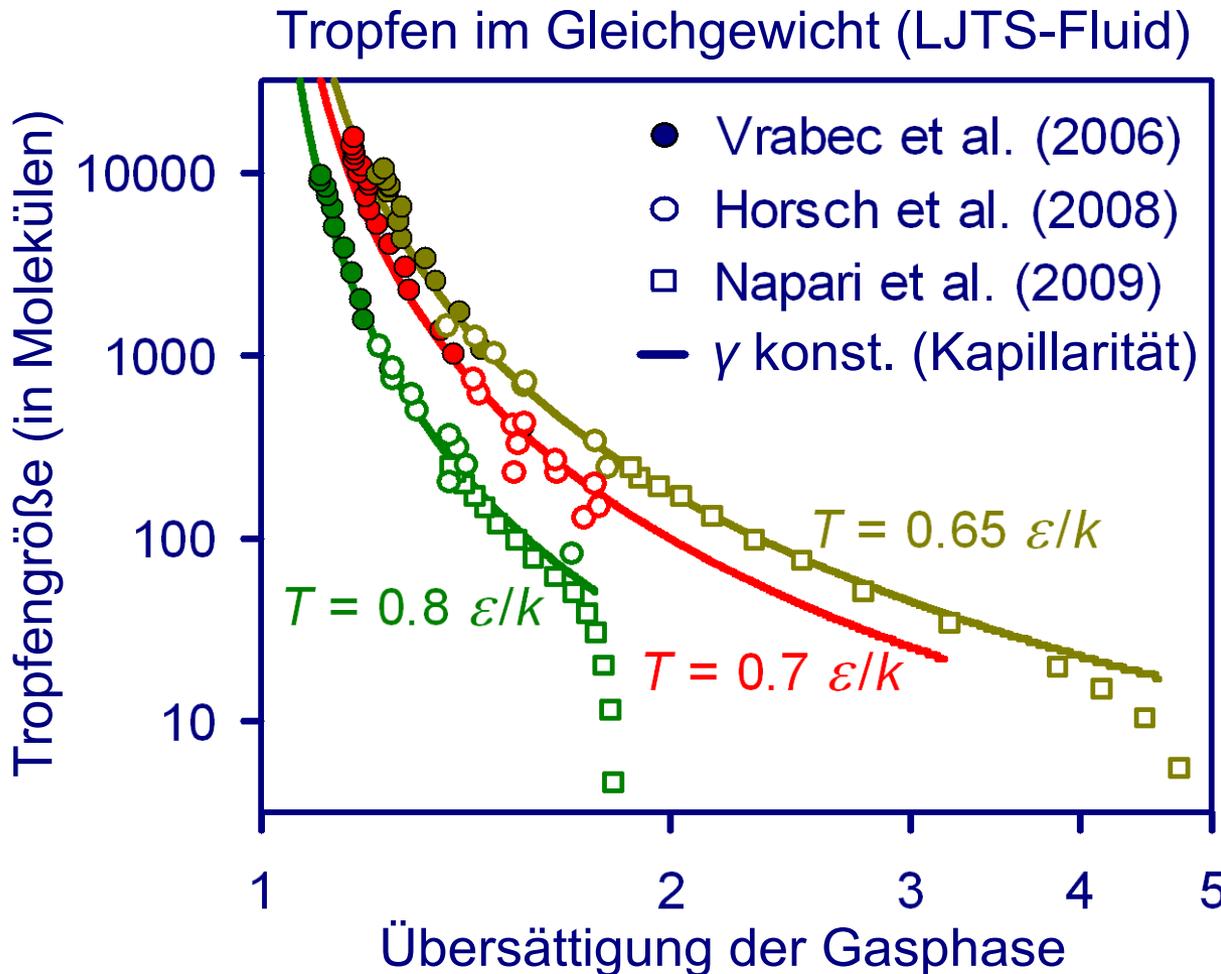


Planarer Grenzfall: Der Druck in beiden Phasen ist gleich, $R_L \rightarrow \infty$.

Spinodaler Grenzfall: Die äußere Phase wird instabil. Ist dann $R_L \rightarrow 0$?



Kritische Größe im spinodalen Grenzfall



Spinodaler Grenzfall:

Maximal mögliche
Übersättigung erreicht

Gasphase wird instabil

Kritische Größe $R_L \rightarrow 0$

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R_L}$$

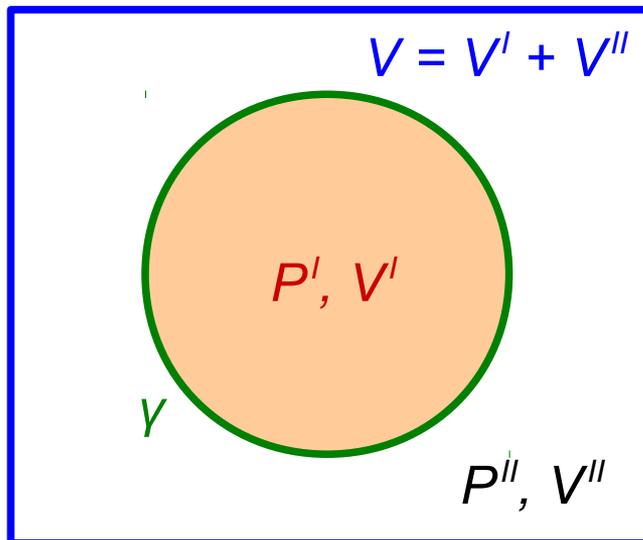
Daraus folgt ... $\gamma \rightarrow 0$



Herleitung der Laplacegleichung

Mechanische Herleitung der Laplacegleichung:

Oberflächenspannung als Arbeit bei (differentieller) Flächenvergrößerung



$$dW = \gamma df - p' dV' - p'' dV'' = \gamma df - (p' - p'') dV'.$$

Zusammenhang von Volumen und Fläche:

$$\frac{dV'}{df} = \frac{4\pi R_L^2 dR_L}{8\pi R_L dR_L} = \frac{R_L}{2}$$

Mechanischer Gleichgewichtszustand

$$(p' - p'') dV' = \gamma df,$$

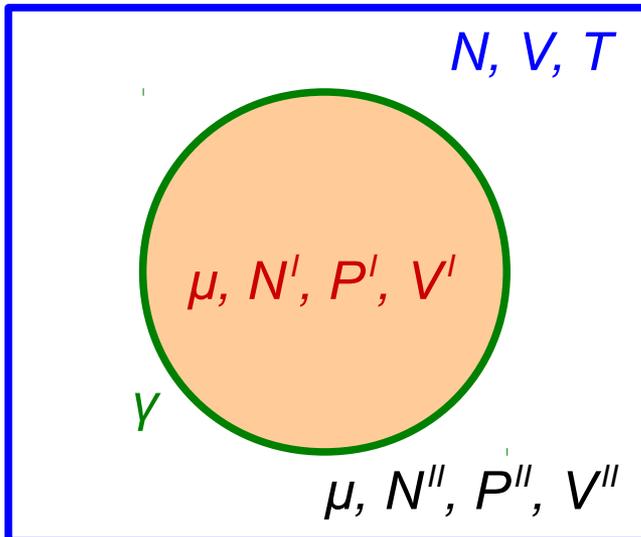
$$p' - p'' = 2\gamma / R_L.$$

$R_L = 2\gamma / \Delta p$ ist der Laplaceradius.

Herleitung der Laplacegleichung

Thermodynamische Herleitung der Laplacegleichung:

Oberflächenspannung als (differentielle) freie Oberflächenexzessenergie



$$dA = \gamma df - (p' - p'') dV' - S dT + (\cancel{\mu'} - \cancel{\mu''}) dN'$$

Zusammenhang zwischen df und dV' durch

$$R_L df = 2 dV'$$

Thermodynamischer Gleichgewichtszustand

$$\begin{aligned} (p' - p'') dV' &= \gamma df, \\ p' - p'' &= 2 \gamma / R_L. \end{aligned}$$

$R_L = 2\gamma / \Delta p$ ist der Laplaceradius.



Herleitung der Tolmangleichung¹

Gibbs-Adsorptionsgleichung

$$d\gamma = -\Gamma d\mu - \zeta dT$$

↓ Reinstoff,
isotherm

$$d\gamma = -\Gamma d\mu$$

$$\text{Adsorption } \Gamma = N^E / f$$

Notation für Gemisch mit ν Komponenten:

$$\Gamma d\mu = \sum_{1 \leq i \leq \nu} \Gamma_i d\mu_i$$

Wahl des **Laplaceradius** als trennende Fläche

Adsorption eines Reinstoffs an der Phasengrenzfläche ist $\Gamma \neq 0$, falls gilt:

trennende Fläche \neq äquimolare Grenzfläche

¹R. C. Tolman, The effect of droplet size on surface tension, *J. Chem. Phys.* **17** (1949) 333.



Herleitung der Tolmangleichung

Gibbs-Adsorptionsgleichung

$$d\gamma = -\Gamma d\mu - \zeta dT$$

↓ Reinstoff,
isotherm

$$d\gamma = -\Gamma d\mu$$

↓

$$d\gamma = -\Gamma \frac{d(p' - p'')}{\rho' - \rho''}$$

Gibbs-Duhem-Gleichung

$$N d\mu = V dp - S dT$$

↓ Reinstoff,
isotherm

$$\rho d\mu = dp$$

↓ $\mu = \mu' = \mu''$

$$\rho' d\mu = dp'$$

$$\rho'' d\mu = dp''$$

$$(\rho' - \rho'') d\mu = d(p' - p'')$$





Herleitung der Tolmangleichung¹

(Gibbs-Adsorptionsgl. + Gibbs-Duhem-Gl.)

$$d\gamma = -\Gamma \frac{d(p' - p'')}{\rho' - \rho''}$$

Laplacegleichung

$$p' - p'' = \frac{2\gamma}{R_L}$$

$$d\gamma = -2 \times \frac{\Gamma}{\rho' - \rho''} \times \frac{R_L d\gamma - \gamma dR_L}{R_L^2}$$

$d(\gamma/R_L)$

$$\delta = R_N - R_L \quad (\text{Schätzwert von Tolman:}^1 \delta = +1 \text{ \AA.})$$

Zusammenhang zwischen Adsorption Γ
und der Differenz der Radien R_N und R_L

¹R. C. Tolman, The effect of droplet size on surface tension, *J. Chem. Phys.* **17** (1949) 333.



Herleitung der Tolmangleichung¹

(Gibbs-Adsorptionsgl. + Gibbs-Duhem-Gl.)

$$d\gamma = -\Gamma \frac{d(p' - p'')}{\rho' - \rho''}$$

Laplacegleichung

$$p' - p'' = \frac{2\gamma}{R_L}$$

$d(\gamma/R_L)$

$$d\gamma = -2\delta \left(1 + \left[\frac{\delta}{R_L} \right] + \frac{1}{3} \left[\frac{\delta}{R_L} \right]^2 \right) \frac{R_L d\gamma - \gamma dR_L}{R_L^2}$$

$-2\Gamma / (\rho' - \rho'')$

sphärisches Dichteprofil:

$$\frac{\Gamma}{\rho' - \rho''} = \delta \left(1 + \left[\frac{\delta}{R_L} \right] + \frac{1}{3} \left[\frac{\delta}{R_L} \right]^2 \right)$$

Tolmangleichung

$$\frac{d \ln R_L}{d \ln \gamma} = 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta}{R_L} + \left[\frac{\delta}{R_L} \right]^2 + \frac{1}{3} \left[\frac{\delta}{R_L} \right]^3 \right)$$

¹R. C. Tolman, The effect of droplet size on surface tension, *J. Chem. Phys.* **17** (1949) 333.



Voraussetzungen der Tolmangleichung

Die Tolmangleichung ...

(für beliebige Definition von R)

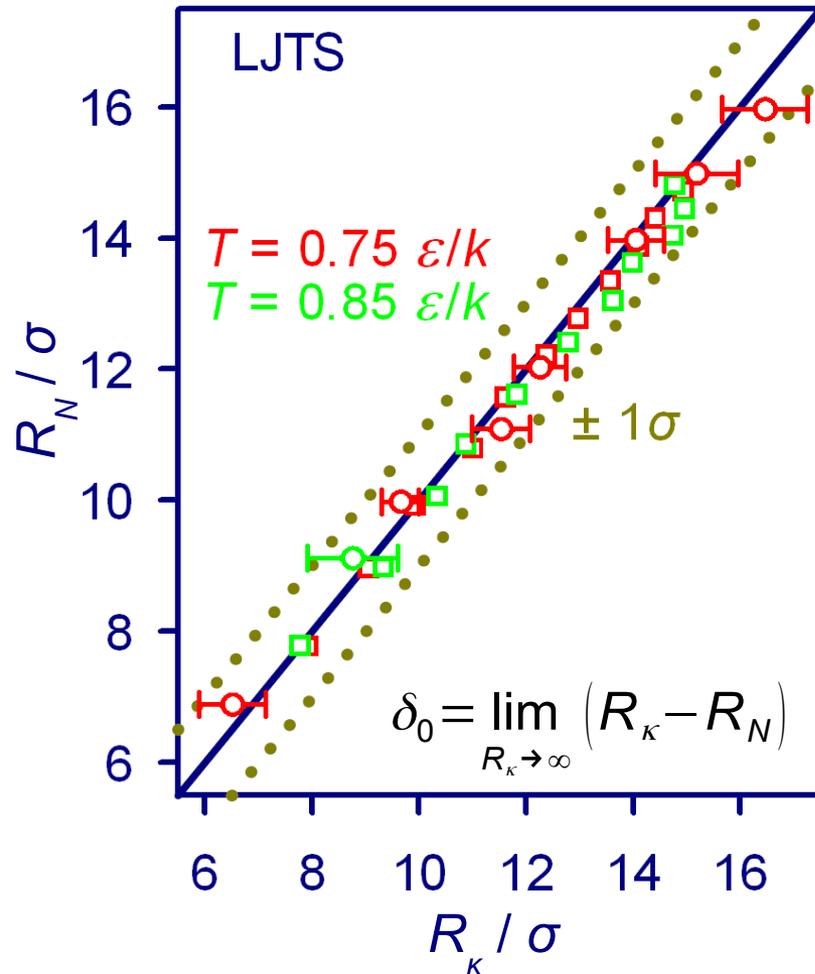
$$\frac{d \ln R_L}{d \ln \gamma} = 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta}{R_L} + \left[\frac{\delta}{R_L} \right]^2 + \frac{1}{3} \left[\frac{\delta}{R_L} \right]^3 \right)$$

$$\begin{array}{c} R \rightarrow \infty \\ \hline 1/R \rightarrow 0 \end{array} \rightarrow$$

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = 1 - \frac{2 \delta_0}{R} + O \left(\left[\frac{\delta_0}{R} \right]^2 \right)$$

- (1) ... setzt einen näherungsweise **linearen Verlauf von γ in $1/R$** voraus oder ersetzt nur die Suche nach $\gamma(R_L)$ durch die Suche nach $\delta(R_L)$;
- (2) ... schreibt inhärent **alle größenabhängigen Einflüsse** dem Radius bzw. **der Krümmung** der Oberfläche zu; krümmungsunabhängige Einflüsse können nicht als solche berücksichtigt werden;
- (3) ... beruht auf der **Gibbs-Adsorptionsgleichung** für isotherme Zustandsänderungen, d.h. $d\gamma = -\Gamma d\mu$, und setzt deren Gültigkeit auch für nanodisperse Phasen voraus.

Tolmanlänge: Extrapolation $\delta(R \rightarrow \infty)$



- R_K aus Irving-Kirkwood-Drucktensor¹⁻³
- R_K aus der Dichte in beiden Phasen⁴

Auftragung: Paritätsplot für den Äquimolarradius und den Kapillaritätsradius $R_K = 2\gamma_0 / \Delta p$.

Die Abweichung ist gering:⁴

$$|R_K - R_N| \leq 1 \text{ \AA}$$

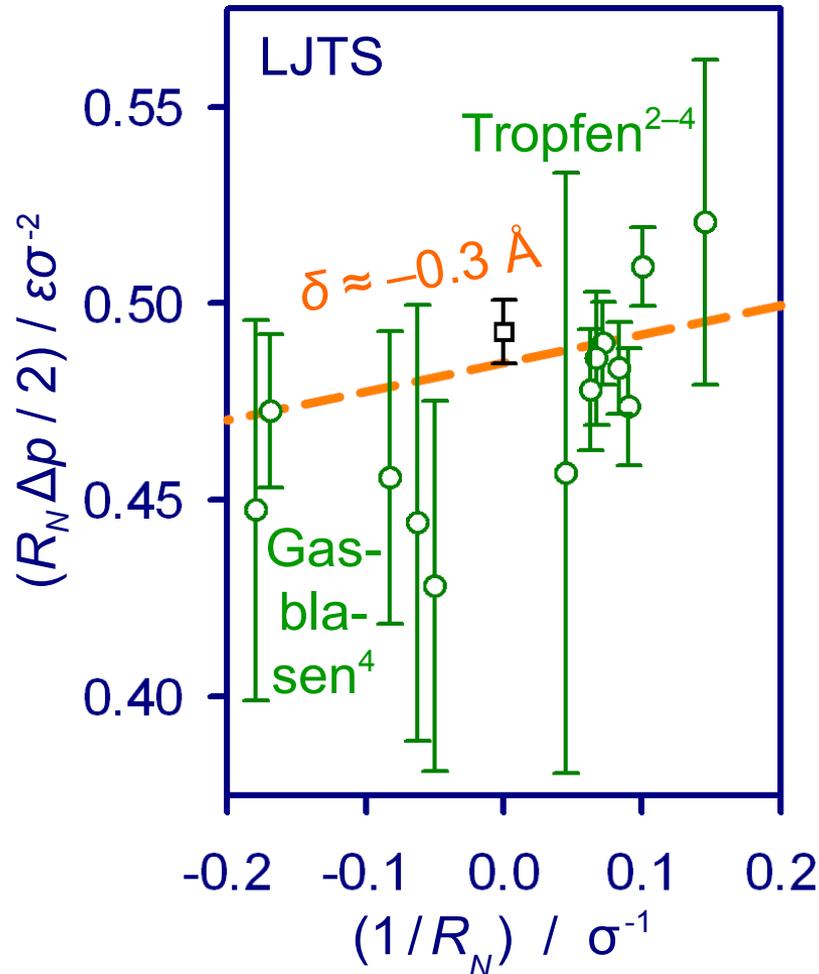
¹J. H. Irving, J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **17** (1949) 338.

²J. Vrabec *et al.*, *Mol. Phys.* **104** (2006) 1509.

³M. Horsch *et al.*, *Phys. Rev. E* **78** (2008) 011603.

⁴M. Horsch *et al.*, *Phys. Rev. E* **85** (2012) 031605.

Tolmanlänge: Interpolation $\delta(1/R \rightarrow 0)$



Auftragung nach Nijmeijer *et al.*¹

Konvention: Tropfen mit positiver, Gasblasen mit negativer Krümmung.

Der Einfluss erster Ordnung von $1/R_N$ auf $R_N \Delta p / 2$ ist der gleiche wie der von $1/R_L$ auf $\gamma = R_L \Delta p / 2$.

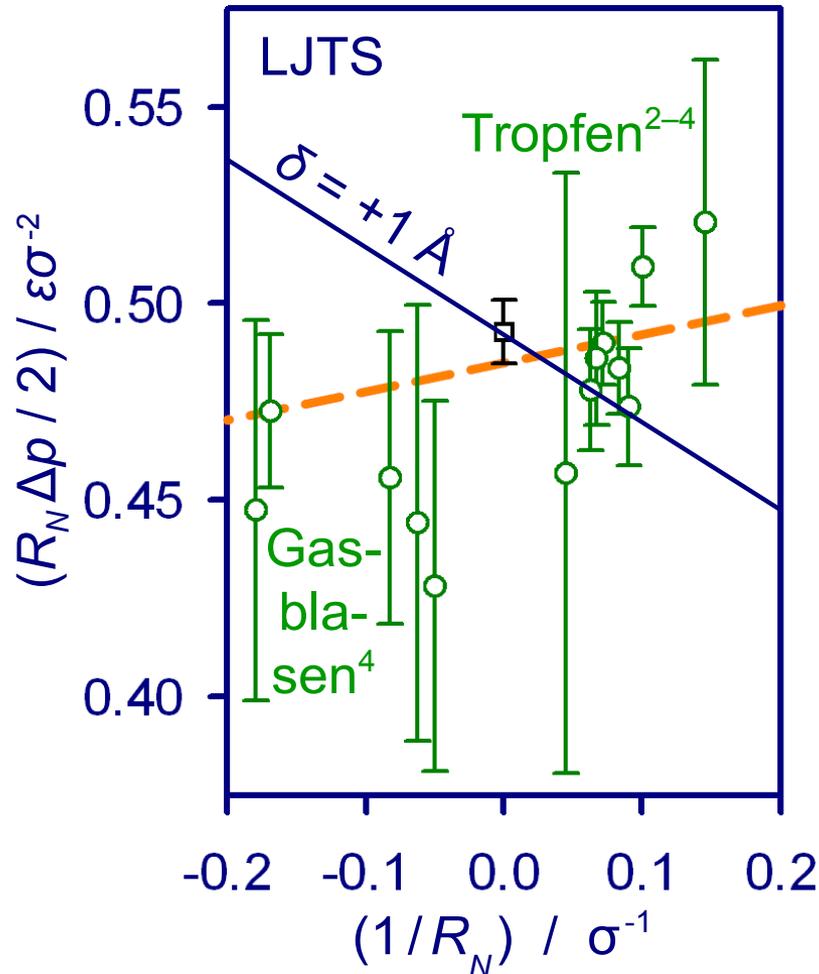
¹M. J. P. Nijmeijer, C. Bruin, A. B. van Woerkom, A. F. Bakker, J. M. J. van Leeuwen, *J. Chem. Phys.* **96** (1991) 565.

²J. Vrabec, G. K. Kedia, G. Fuchs, H. Hasse, *Mol. Phys.* **104** (2006) 1509.

³M. Horsch, J. Vrabec, H. Hasse, *Phys. Rev. E* **78** (2008) 011603.

⁴M. Horsch, H. Hasse, *Chem. Eng. Sci.* **107** (2014) 235.

Tolmanlänge: Interpolation $\delta(1/R \rightarrow 0)$



Auftragung nach Nijmeijer *et al.*¹

Konvention: Tropfen mit positiver, Gasblasen mit negativer Krümmung.

Der Einfluss erster Ordnung von $1/R_N$ auf $R_N \Delta p / 2$ ist der gleiche wie der von $1/R_L$ auf $\gamma = R_L \Delta p / 2$.

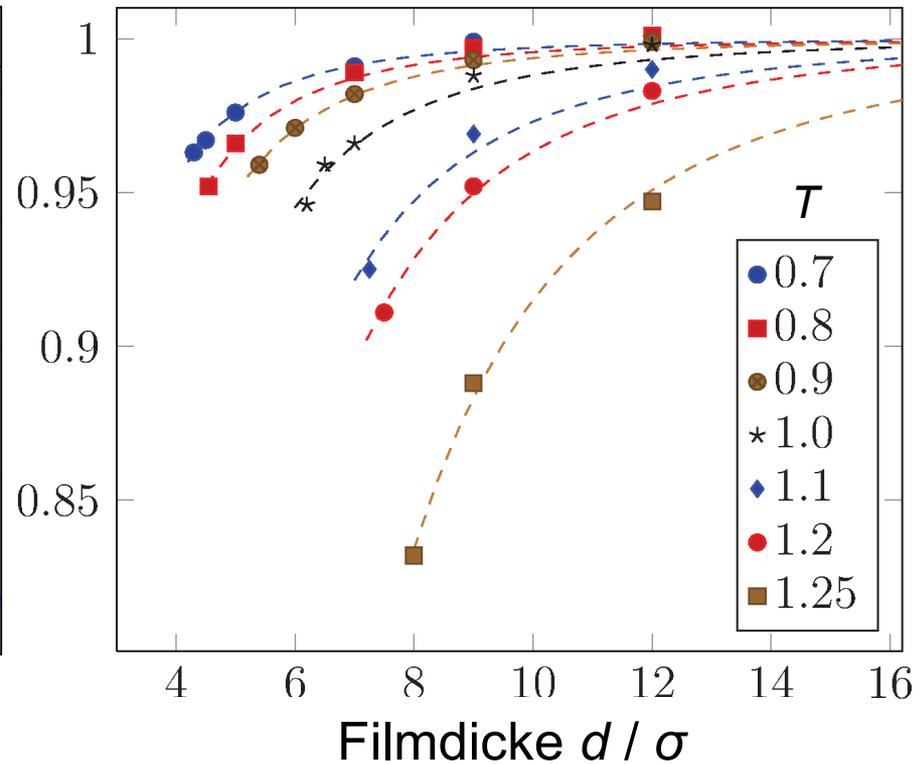
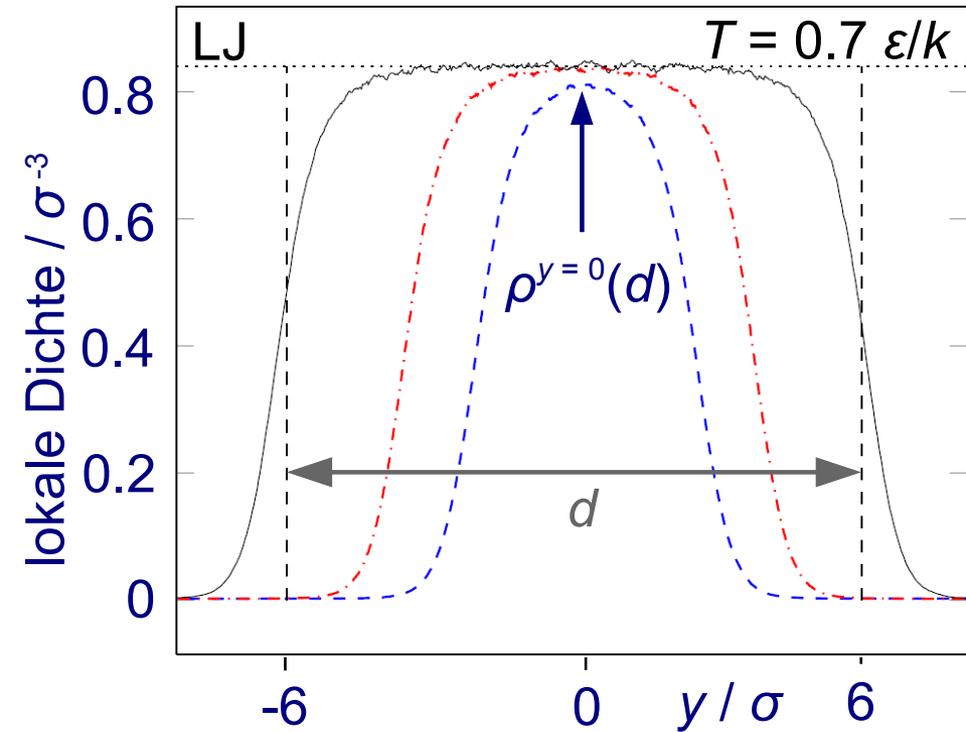
¹M. J. P. Nijmeijer, C. Bruin, A. B. van Woerkom, A. F. Bakker, J. M. J. van Leeuwen, *J. Chem. Phys.* **96** (1991) 565.

²J. Vrabec, G. K. Kedia, G. Fuchs, H. Hasse, *Mol. Phys.* **104** (2006) 1509.

³M. Horsch, J. Vrabec, H. Hasse, *Phys. Rev. E* **78** (2008) 011603.

⁴M. Horsch, H. Hasse, *Chem. Eng. Sci.* **107** (2014) 235.

Ungekrümmte Grenzfläche: Planarer Film

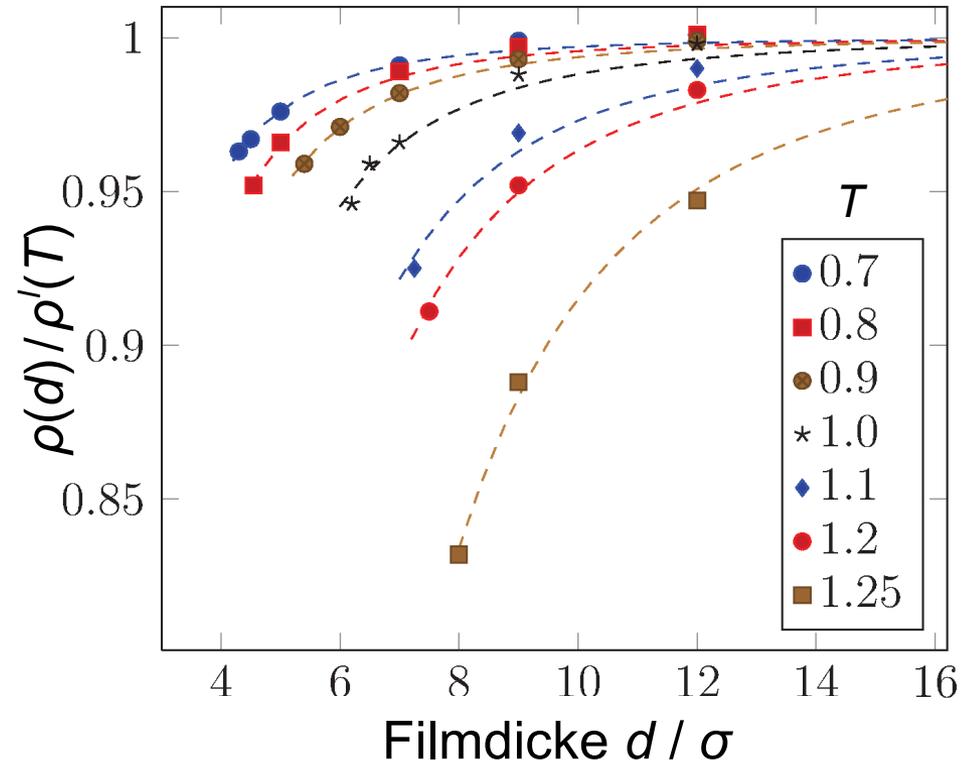
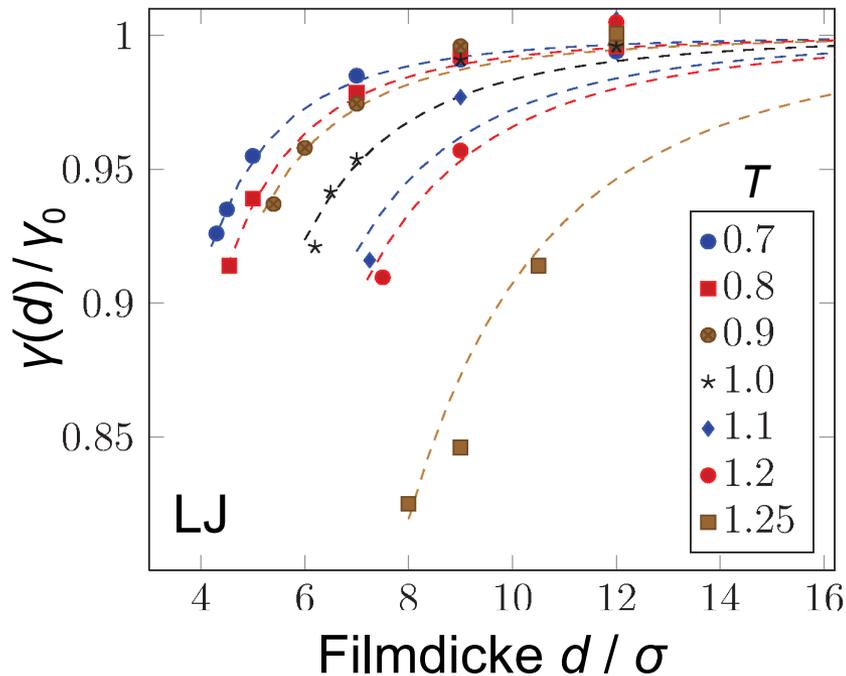


Tendenz (vgl. Korrelation):

$$1 - \frac{\rho^{y=0}(d)}{\rho^l(T)} \sim \frac{1}{d^3}$$

Ungekrümmte Grenzfläche: Planarer Film

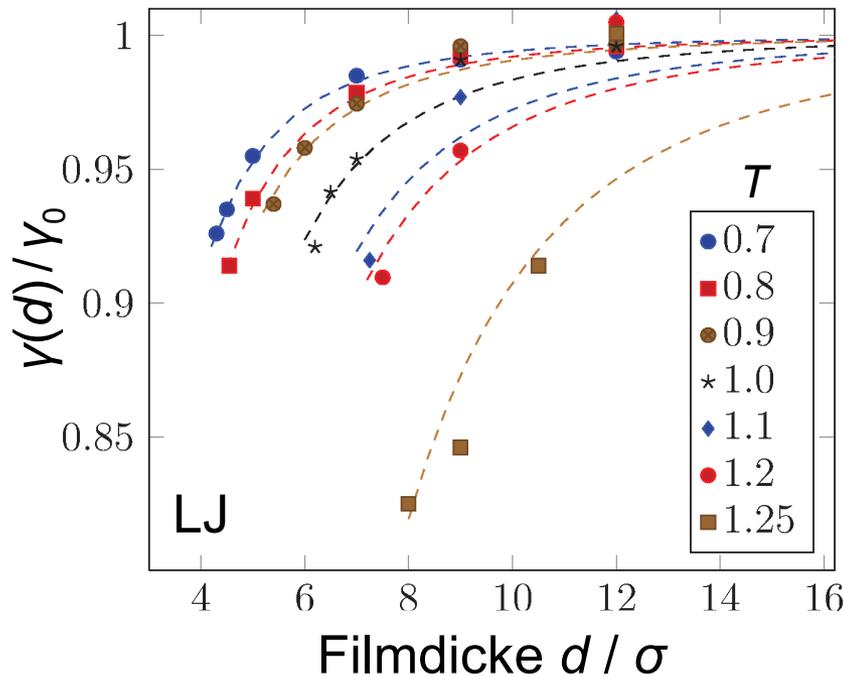
$\gamma(d) / \gamma_0$ für planare Filme



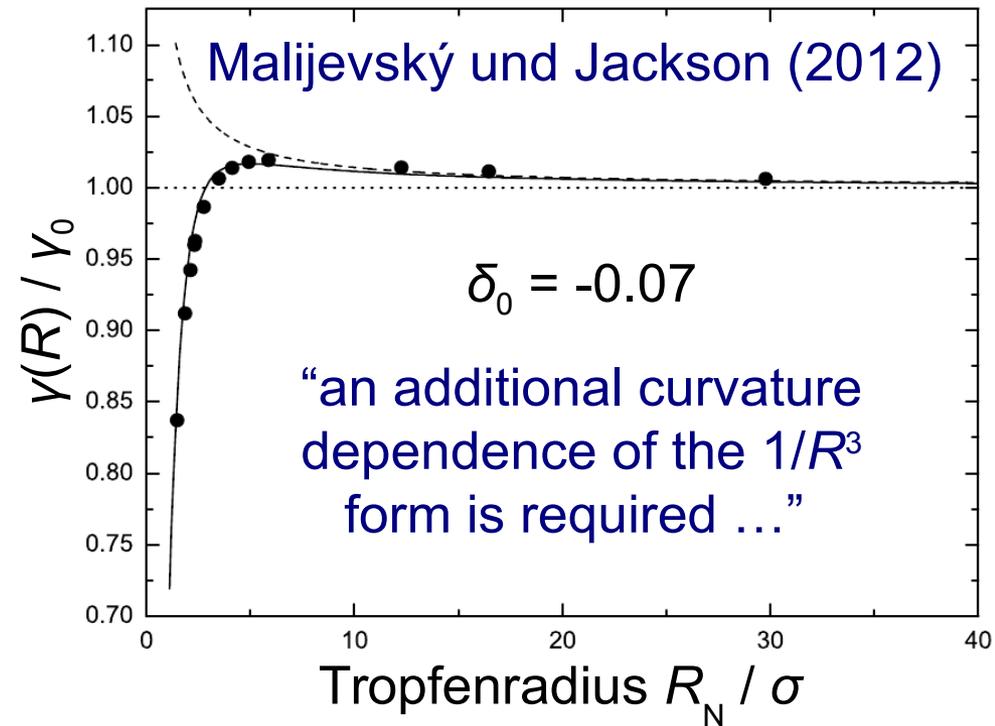
Sowohl die Dichte in der Mitte des Flüssigkeitsfilms als auch die Oberflächenspannung sinkt. Beide Effekte skalieren mit $1/d^3$.

Nichtlineare Größenabhängigkeit von γ

$\gamma(d) / \gamma_0$ für planare Filme



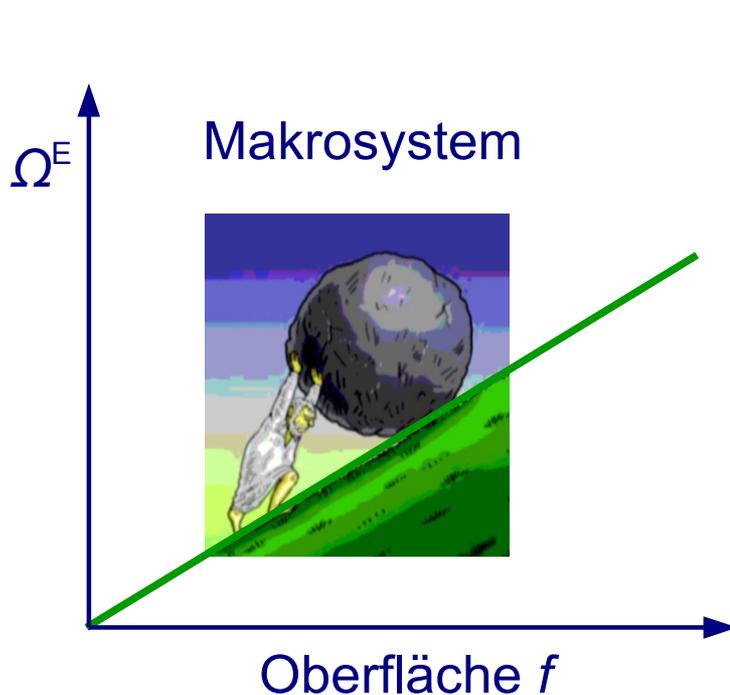
$\gamma(R) / \gamma_0$ für sphärische Tropfen



Effekt proportional zu d^{-3} oder R^{-3} bewirkt $\gamma \rightarrow 0$ für extrem kleine nanodisperse Phasen

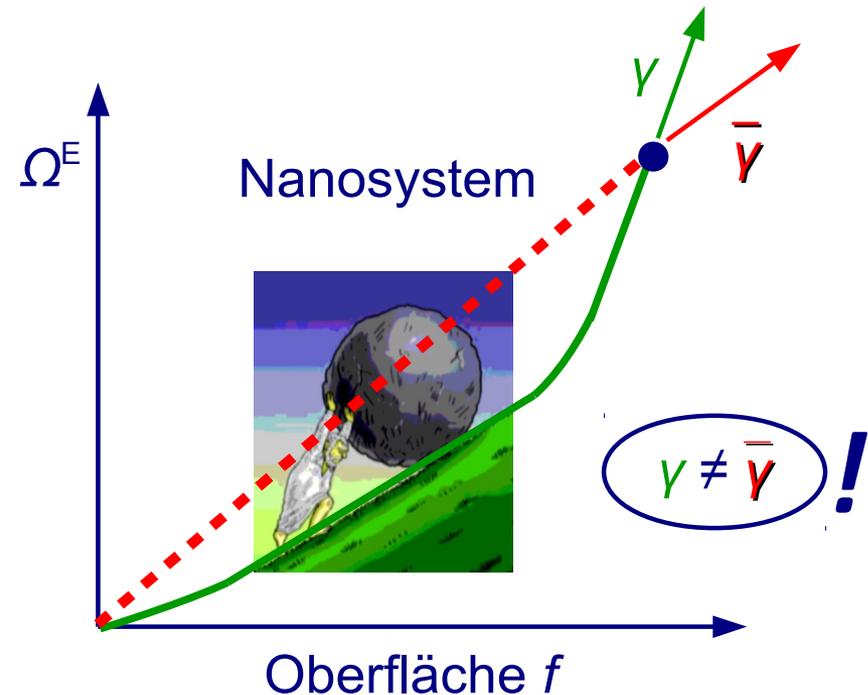
Differentielle und absolute Exzessgrößen

Exzessbeitrag Ω^E der Grenzfläche zum großkanonischen Potential Ω



$$d\Omega^E = \gamma df$$

$$\Delta\Omega^E = \gamma f$$



$$d\Omega^E = \gamma df$$

$$\Delta\Omega^E = \int \gamma df = \bar{\gamma} f$$



Gibbs-Adsorptionsgleichung: Makrosystem

Vergleich des totalen Differentials der freien Energie

$$dA = \mu dN - p' dV' - p'' dV'' - S dT + \gamma df$$

mit dem Absolutbetrag $A = \mu N - p' V' - p'' V'' + \gamma f$ ergibt:

$$dA = \mu dN - p' dV' - p'' dV'' - S dT + \gamma df$$

$$dA = \mu dN + N d\mu - p' dV' - V' dp' - p'' dV'' - V'' dp'' + \gamma df + f d\gamma$$

$$0 = -N d\mu + V' dp' + V'' dp'' - S dT - f d\gamma$$



Gibbs-Adsorptionsgleichung: Makrosystem

Vergleich des totalen **Differentials** der freien Energie

$$dA = \mu dN - p' dV' - p'' dV'' - S dT + \gamma df$$

$(d\Omega^E = \gamma df)$

mit dem **Absolutbetrag** $A = \mu N - p' V' - p'' V'' + \gamma f$ ergibt:
 $(\Omega^E = \gamma f)$

$$f d\gamma = -N d\mu + V' dp' + V'' dp'' - S dT$$

$$0 = -N' d\mu + V' dp' - S' dT$$

$$0 = -N'' d\mu + V'' dp'' - S'' dT$$

$$f d\gamma = -N^E d\mu - S^E dT$$

Für isotherme Zustandsänderungen ($dT = 0$) folgt mit $N^E = \Gamma f$:

$$d\gamma = -\Gamma d\mu$$



Gibbs-Adsorptionsgleichung: Nanosystem

Vergleich des totalen **Differentials** der freien Energie

$$dA = \mu dN - p' dV' - p'' dV'' - S dT + \gamma df$$

$$\gamma \neq \bar{\gamma} !$$

mit dem **Absolutbetrag** $A = \mu N - p' V' - p'' V'' + \bar{\gamma} f$ ergibt:

$$f d\bar{\gamma} + (\bar{\gamma} - \gamma) df = -N d\mu + V' dp' + V'' dp'' - S dT$$

$$0 = -N' d\mu + V' dp' - S' dT$$

$$0 = -N'' d\mu + V'' dp'' - S'' dT$$

$$f d\bar{\gamma} + (\bar{\gamma} - \gamma) df = -N^E d\mu - S^E dT$$

Für isotherme Zustandsänderungen ($dT = 0$) folgt mit $N^E = \Gamma f$:

$$d\bar{\gamma} + (\bar{\gamma} - \gamma) d \ln f = -\Gamma d\mu$$



Herleitung der Tolmangleichung (1949)

Gibbs-Adsorptionsgleichung

$$d\gamma = -\Gamma d\mu - \zeta dT$$

↓ Reinstoff,
isotherm

$$d\gamma = -\Gamma d\mu$$

↓

$$d\gamma = -\Gamma (\rho' - \rho'')^{-1} d(p' - p'')$$

Gibbs-Duhem-Gleichung

$$N d\mu = V dp - S dT$$

↓ Reinstoff,
isotherm

$$\rho d\mu = dp$$

↓ $\mu = \mu' = \mu''$

$$\rho' d\mu = dp'$$

$$\rho'' d\mu = dp''$$

$$(\rho' - \rho'') d\mu = d(p' - p'')$$

←



Überarbeitung der Herleitung

Gibbs-Adsorptionsgleichung

$$f d\gamma + (\bar{\gamma} - \gamma) df = -N^E d\mu - S^E dT$$

↓ Reinstoff,
isotherm

$$f d\gamma + (\bar{\gamma} - \gamma) df = -N^E d\mu$$

↓

$$f d\bar{\gamma} + (\bar{\gamma} - \gamma) df = -N^E (\rho' - \rho'')^{-1} d(p' - p'')$$

Gibbs-Duhem-Gleichung

$$N d\mu = V dp - S dT$$

↓ Reinstoff,
isotherm

$$\rho d\mu = dp$$

↓ $\mu = \mu' = \mu''$

$$\rho' d\mu = dp'$$

$$\rho'' d\mu = dp''$$

$$(\rho' - \rho'') d\mu = d(p' - p'')$$

←



Herleitung der Tolmangleichung

$$f d\gamma = -N^E \overbrace{(\rho' - \rho'')^{-1} d(p' - p'')}^{= d\mu}$$

(Gibbs-Adsorptionsgleichung + Gibbs-Duhem-Gleichung)

$$\downarrow N^E = \Gamma f$$

$$d\gamma = -\Gamma (\rho' - \rho'')^{-1} d(p' - p'')$$

$$\frac{\Gamma}{\rho' - \rho''} = \delta \left(1 + \left[\frac{\delta}{R_L} \right] + \frac{1}{3} \left[\frac{\delta}{R_L} \right]^2 \right)$$

Gesucht $\gamma(R_L)$ bei T konstant ...

$$-d\gamma = \delta \left(1 + \left[\frac{\delta}{R_L} \right] + \frac{1}{3} \left[\frac{\delta}{R_L} \right]^2 \right) d(2\gamma/R_L)$$

Überarbeitung der Herleitung



$$f d\bar{y} + (\bar{y} - y) df = -N^E \overbrace{(\rho' - \rho'')^{-1} d(p' - p'')}^{= d\mu}$$

(Gibbs-Adsorptionsgleichung + Gibbs-Duhem-Gleichung)

Oberflächenspannung, differentielle Exzessgröße:

$$y = \left(\frac{\partial A}{\partial f} \right)_{N, V', V'', T} = \left(\frac{\partial A^E}{\partial f} \right)_{N^E, T}$$

Freie Oberflächenenergie, absolute Exzessgröße:

$$A^E = \Omega^E + \mu N^E = \bar{y} f + \mu N^E$$

Gesucht $y(R_L)$, $\bar{y}(R_L)$ und $\mu(R_L)$ bei T konstant ...

$$(y - \bar{y}) df = f d\bar{y} + N^E d\mu$$

$$0 = 0$$

Revision der Tolmangleichung

Gesucht $\gamma(V', V'')$ und $\bar{\gamma}(V', V'')$ bei T konst.

- Volumen des Nukleus $V' = 4\pi(R_L)^3/3$
- Volumen der zweiten Phase $V'' = V - V'$

Ausgangspunkt von Tolman:¹

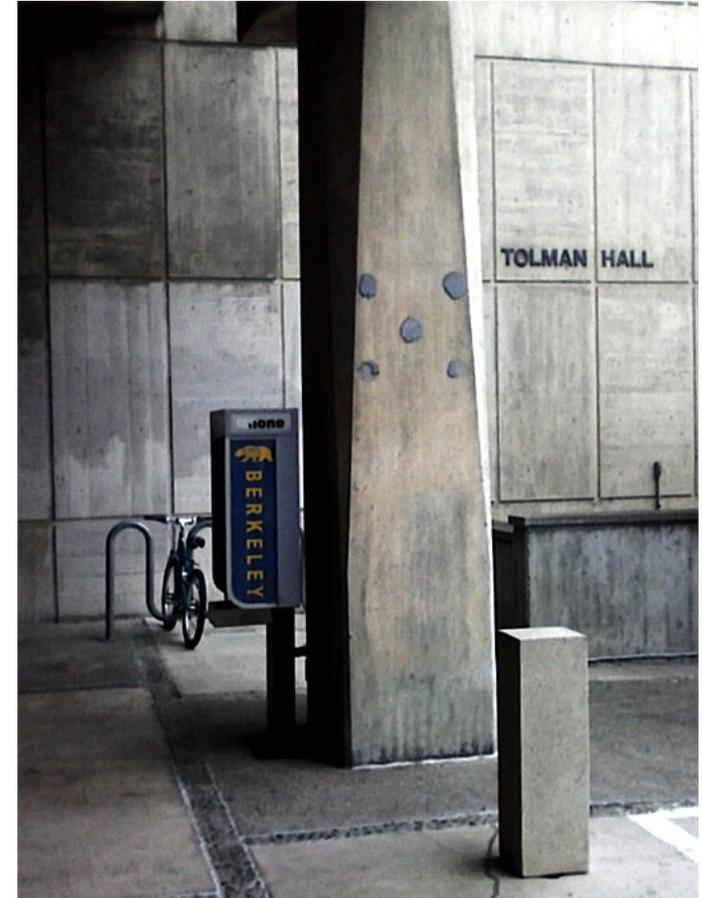
$$d\gamma = -\Gamma d\mu \quad \text{bei } T \text{ konst.}$$

Revision: $d\bar{\gamma} = -\Gamma d\mu$ bei T und V' konst.

$$-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \bar{\gamma}}{\partial \gamma} \right)_{T, V'} = \frac{\delta}{R_L} + \left(\frac{\delta}{R_L} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{R_L} \right)^3$$

Variation von V''

¹R. C. Tolman, *J. Chem. Phys.* **17** (1949) 333.





Zusammenfassung

Die **Kapillaritätsapproximation** (Oberflächenspannung γ unabhängig von Größe der Oberfläche f) versagt für kleine Tropfen und Gasblasen, z.B. für den Übergang von homogener Nukleation zur Spinodaldekomposition.

Die Abhängigkeit $\gamma(f)$ bzw. $\gamma(R)$ muss berücksichtigt werden. Eine thermodynamische Betrachtung legt nahe, dass $\gamma \rightarrow 0$ für $R \rightarrow 0$ gilt. Der Diskussion dieses Effekts dient die **Tolmangleichung**.

Zur Gültigkeit und Anwendbarkeit der Tolmangleichung:

- (1) Der lineare Beitrag in $1/R$ genügt nicht.
- (2) Auch ohne Krümmung gibt es Größeneffekte.
- (3) Die theoretische Herleitung ist fehlerhaft.



**Computational
Engineering**