

Versuch 08: Oberflächenspannung von Flüssigkeiten

Ziel des Versuches ist die Bestimmung der Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur wie auch der Konzentration.

1.0 Theorie:

Auf Moleküle, die sich an der Oberfläche einer Flüssigkeit befinden, wirkt eine Kraft, die ins Innere der Flüssigkeit gerichtet ist. Im Inneren der Flüssigkeit herrscht ein Kräftegleichgewicht. Daher muß Arbeit gegen die Kohäsionskräfte aufgewendet werden, um Teilchen aus dem Inneren der Flüssigkeit an die Oberfläche zu bringen und somit eine neue Oberfläche zu schaffen, da diese Kräfte einer Vergrößerung der Oberfläche entgegenwirken. Um die Oberfläche um den Betrag ΔA zu vergrößern muß die Energie ΔE aufgebracht

werden. Der Quotient $\frac{\Delta E}{\Delta A}$ ergibt somit die Oberflächenenergiedichte G^S , die identisch mit der Oberflächenspannung σ ist.

Um Oberflächenspannungen vergleichen zu können, bezieht man sich auf eine Oberfläche, in der stets die gleiche Anzahl Moleküle enthalten ist.

Die molare Oberflächenspannung σ_M ist gegeben durch:

$$\sigma_M = \sigma \cdot V_M^{2/3}$$

Wird die Temperatur erhöht, wird die kinetische Energie größer. Dadurch wird der Abstand zwischen den Molekülen größer, die Kohäsionskräfte werden schwächer. Die Oberflächenspannung nimmt also mit steigender Temperatur ab. Für die Temperaturabhängigkeit der molaren Oberflächenspannung gilt die empirische Gleichung nach Eötvös

$$\frac{\sigma_M}{T_K} = a \left(1 - \frac{T}{T_K} \right)$$

wobei a eine Konstante für nicht assoziierende Stoffe ist und den Wert $2,1 \cdot 10^{-7} \frac{J}{K \cdot mol^{2/3}}$

besitzt. Starke Abweichungen von diesem Wert, deuten auf Molekülassoziationen hin.

Es muß Arbeit aufgewendet werden, um die Oberfläche zu vergrößern. Daher muß die Gibbsche freie Enthalpie von der Oberfläche abhängen, so daß für die das totale Differential

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,A} \cdot dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,A} \cdot dT + \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p} \cdot dA \text{ gilt.}$$

Ist die Temperatur und der Druck konstant, so gilt

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p} \cdot dA$$

wobei dG die Arbeit zur Vergrößerung der Fläche A um dA ist.

Mit $\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p}$ erhält man $dG = \sigma \cdot dA$

Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung bzw. der Oberflächenenergiedichte kann mit dem Guggenheimschen Merkschema abgeleitet werden.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) = -S \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\partial G^S}{\partial T} \right) = -S^S, \quad S^S = \text{molare Grenzflächenentropie}$$

Zwischen σ und T besteht also ein linearer Zusammenhang.

Die Oberflächenspannung ändert sich auch durch Zusatz einer weiteren Komponente. Dabei ändert sie sich bei einigen Stoffen (z.B. anorg. Salze) kaum, bei anderen hingegen (z.B. Alkohole, Tenside) sehr stark.

Die Oberflächenaktiven Substanzen haben einen hydrophilen Kopf und einen hydrophoben Schwanz. Werden sie in eine Lösung gebracht, ordnen sie sich so, daß die Köpfe in die Lösung und der hydrophobe Rest aus der Lösung zeigen. Es bildet sich eine neue Oberfläche, die Oberflächenspannung wird herabgesetzt.

Um die Molenbruch- bzw. Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung zu erläutern, betrachtet man in einem Modell ein System aus zwei Phasen α und β mit einer Grenzschicht σ . Man führt nun eine Größe Γ ein, die beschreibt, um wieviele Mole die Grenzschicht angereichert (positiver Wert) oder verarmt (negativer Wert) an einer Komponente i gegenüber der mittleren Konzentration c_i in einer der beiden Phasen ist.

$$\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A}$$

Bei der theoretischen Herleitung wird nun die Änderung der freien Grenzflächenenthalpie G^0 , die von der Temperatur, der Größe der Oberfläche und deren Zusammensetzung abhängt, beschrieben

$$dG^0 = -S^0 \cdot dT + \sigma \cdot dA + \sum \mu_i \cdot dn_i^\sigma$$

und soweit umgeformt (Integration, konst. T), daß sich ein Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung σ und Γ ergibt:

$$d\sigma = -\sum \Gamma_i \cdot d\mu_i$$

Bei einem System mit zwei Komponenten ist die absolute Adsorption damit festgelegt als:

$$\Gamma_i = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu_2}$$

Diese kann aber nicht experimentell bestimmt werden, da μ_2 nicht konstant gehalten werden kann, während μ_1 variiert wird. Daher muß die relative Adsorption definiert werden, bei der die Adsorption einer Komponente in der Grenzschicht 0 gesetzt wird, die dann als Normierung für alle anderen Adsorptionen weiterer Komponenten dient. Da das chemische Potential einer idealen Lösung in Zusammenhang mit dem Molenbruch steht

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$$

und dieser durch den Partialbruch ersetzt werden kann, kommt man zu folgender Formel für die relative Adsorption, die in der Auswertung Verwendung finden kann:

$$\Gamma_{2,1} = -\frac{1}{RT} \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln p_2} \right)_T$$

2.0 Versuchsaufbau und Durchführung:

Die Oberflächenspannung wird mit einem Interfacial-Tensiometer nach Lecomte de Nouy gemessen. Ein dünner horizontal angebrachter Platinring, der an einer Torsionswaage hängt, wird vor jeder Messung in die Flüssigkeit getaucht, die sich in einer kleinen temperierbaren Schale befindet. An der empfindlichen Torsionswaage befindet sich eine Markierung, die in die Mittelstellung austariert werden muß. Die Meßskala muß sich dabei in Position 0 befinden. Nun wird der Ring durch sehr langsames Absenken der Schale aus der Flüssigkeit gehoben, wobei die Oberflächenspannung eine Kraft verrichtet, die die Position der Markierung verändert. Diese wird in sehr kleinen Schritten immer wieder in die Mittelstellung gebracht, wobei die Skalawerte direkt die Oberflächenspannung in dyn/cm abgelesen werden. Zunächst wird der Versuch mit Wasser bei 5°C, 10°C, 15°C, 20°C und 25°C jeweils dreimal durchgeführt. Die 20°C Meßreihe dient dabei als Kalibrierung zur Bestimmung des

Korrekturfaktors, der wegen möglicher Deformation des Platinrings berücksichtigt werden muß.

Der Korrekturfaktor ergibt sich aus:

$$K = \frac{\sigma_{(theoretisch)}}{\sigma_{(praktisch)}}$$

Im zweiten Teil des Versuches werden Ethanol-Wasser-Gemische verschiedenen Molenbrüche zwischen 0,05 und 1,0 (Ethanol) bei 20°C ebenfalls dreimal untersucht.

3.0 Auswertung des Versuches

3.1 Korrekturfaktor

Gemessene Oberflächenspannung σ von Wasser bei 20°C in dyn/cm.

1. 71,7 dyn/cm
2. 71,9 dyn/cm
3. 72,0 dyn/cm

$$\bar{\sigma} = 71,86 \text{ dyn/cm}$$

Der Mittelwert von $\sigma_{(gemessen)}$ beträgt 71,86 dyn/cm.

Der Literaturwert für Wasser bei dieser Temperatur wird mit $\sigma_{(theoretisch)} = 72,75 \text{ dyn/cm}$ angegeben.

Der Korrekturfaktor K berechnet sich aus:

$$K = \frac{\sigma_{(theoretisch)}}{\sigma_{(gemessen)}} = \frac{72,76 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}}{71,85 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}} = 1,012$$

Mit ihm werden alle gemessenen Oberflächenspannungen korrigiert.

3.2 Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung

T[K] ± 0,5	σ_1 [dyn/cm]	σ_2 [dyn/cm]	σ_3 [dyn/cm]	σ_i [dyn/cm]	$\sigma = \sigma_i \cdot K$	$\Delta\sigma$ [dyn/cm]
278,15	73,8	73,7	73,7	73,73	74,62	0,63
283,15	73,1	73	73	73,03	73,91	0,62
288,15	72,6	72,6	72,6	72,6	73,47	0,62
293,15	71,7	71,9	72	71,86	72,73	0,62
298,15	71,3	71,2	71,2	71,23	72,09	0,61

Da die Temperatur an einem Digitalthermometer mit lediglich ganzzahliger Celsiusanzeige abgelesen wurde, wird ΔT mit 0,5 K angenommen. σ konnte an der Skala auf 0,1 dyn/cm genau abgelesen werden.

Der Fehler des Mittelwertes ist durch die Standardabweichung gegeben:

$$\Delta\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (\sigma - \sigma_i)^2}{n \cdot (n-1)}}$$

Die im Theorieteil beschriebene Proportionalität zwischen Temperatur und Oberflächenspannung lässt sich in der Auswertung des Experimentes am leichtesten durch graphische Auftragung bestätigen. Dies geschieht mit Hilfe von Excel, welches auch gleich eine lineare Regression mit Angabe der Gradengleichung und des Korrelationskoeffizienten durchführt. Die Gradengleichung beträgt:

$$y = -0,1248 (\pm 0,005) x + 109,33 (\pm 1,433)$$

Der Korrelationskoeffizient lautet:
 $R = 0,9953$

Die Fehler der Gradengleichung wurden mittels der RGP-Funktion von Excel ausgerechnet.

3.3 Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung

Für die Molenbrüche χ gilt:

$$\chi(\text{EtOH}) = \frac{n(\text{EtOH})}{n(\text{EtOH}) + n(\text{H}_2\text{O})}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\varphi \cdot V}{M}$$

n = Stoffmenge
 M = molare Masse
 φ = Dichte

Für ein Gemisch aus Wasser und Ethanol gilt also:

$$\chi(\text{EtOH}) = \frac{\frac{\varphi(\text{EtOH}) \cdot V(\text{EtOH})}{M(\text{EtOH})}}{\frac{\varphi(\text{EtOH}) \cdot V(\text{EtOH})}{M(\text{EtOH})} + \frac{\varphi(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})}}$$

$$M(\text{EtOH}) = 46,069 \text{ g/mol}$$

$$\varphi(\text{EtOH}) = 0,79 \text{ g/cm}^3$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18,0152 \text{ g/mol}$$

$$\varphi(\text{H}_2\text{O}) = 0,998203 \text{ g/cm}^3$$

Es wurden gemische mit folgenden Molenbrüchen hergestellt:

V(EtOH) [ml]	V(H ₂ O) [ml]	$\chi(\text{EtOH})$	$\Delta\chi(\text{EtOH}) \cdot 10^{-4}$
10 ± 0,1	39 ± 0,1	0,074	6,69
10 ± 0,1	21 ± 0,1	0,128	11,52
10 ± 0,1	12 ± 0,1	0,205	19,58
12 ± 0,1	10 ± 0,1	0,271	24,05
16 ± 0,1	10 ± 0,1	0,331	24,85
19 ± 0,1	4 ± 0,1	0,595	60,90
14,3 ± 0,2	1 ± 0,1	0,816	150,90
20	0,0	1,0	---

$$\Delta\chi = \sqrt{\left(\frac{\partial\chi}{\partial V(\text{EtOH})}\right)^2 \cdot \Delta V(\text{EtOH})^2 + \left(\frac{\partial\chi}{\partial V(\text{H}_2\text{O})}\right)^2 \cdot \Delta V(\text{H}_2\text{O})^2}$$

$\chi(\text{EtOH})$	σ_1 [dyn/cm]	σ_2 [dyn/cm]	σ_3 [dyn/cm]	σ_i [dyn/cm]
$0,074 \pm 6,69 \cdot 10^{-4}$	43,2	43,2	43,3	43,23
$0,128 \pm 11,52 \cdot 10^{-4}$	34,5	34,5	34,6	34,53
$0,205 \pm 19,58 \cdot 10^{-4}$	30,2	30,2	30,3	30,23
$0,271 \pm 24,05 \cdot 10^{-4}$	28,9	29	29	28,96
$0,331 \pm 24,85 \cdot 10^{-4}$	28,2	27,9	27,8	27,96
$0,595 \pm 60,90 \cdot 10^{-4}$	24,9	25	24,9	24,93
$0,816 \pm 150,90 \cdot 10^{-4}$	23,2	23,2	23,3	23,23
1,0	22	22,2	22,3	22,16

Wie im ersten Versuchsteil wird hier der Mittelwert mit dem Korrekturfaktor korrigiert. Der Fehler des Mittelwertes wird durch die Standardabweichung berechnet.

$\chi(\text{EtOH})$	$\ln \chi$	$\sigma = \sigma_i \cdot K$	$\Delta\sigma$ [dyn/cm]
$0,074 \pm 6,69 \cdot 10^{-4}$	-2,61	43,75	0,37
$0,128 \pm 11,52 \cdot 10^{-4}$	-2,05	34,95	0,29
$0,205 \pm 19,58 \cdot 10^{-4}$	-1,58	30,60	0,26
$0,271 \pm 24,05 \cdot 10^{-4}$	-1,31	29,31	0,25
$0,331 \pm 24,85 \cdot 10^{-4}$	-1,11	28,30	0,27
$0,595 \pm 60,90 \cdot 10^{-4}$	-0,52	25,23	0,21
$0,816 \pm 150,90 \cdot 10^{-4}$	-0,20	23,51	0,20
1,0	0	22,43	0,21

Die Gradengleichung beträgt:

$$y = -7,3899 (\pm 0,826) x + 21,096 (\pm 1,196)$$

Der Korrelationskoeffizient lautet:

$$R = 0,9303$$

Die Fehler der Gradengleichung wurden mittels der RGP-Funktion von Excel ausgerechnet.

Die relative Oberflächenspannung von Ethanol lässt sich mit der Gibbsschen Adsorptionsisothermen aus der Änderung der Oberflächenspannung für drei verschiedene Konzentrationsintervalle berechnen.

$$\begin{aligned} \Gamma_{2,1} &= -\frac{1}{RT} \left(\frac{\Delta\sigma}{\Delta \ln \chi} \right)_T \\ &= -\frac{1}{RT} \left(\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\ln \chi_1 - \ln \chi_2} \right) \end{aligned}$$

Konzentrationsintervall	$\Delta \ln \chi$	$\Delta \sigma$ [dyn/cm]	$\Gamma_{2,1}$ [mol·m ⁻²]
0,816 - 0,595	0,32	-1,72	2,24·10 ⁻³
0,331 - 0,271	0,20	-1,01	2,06·10 ⁻³
0,205 - 0,128	0,47	-4,35	3,82·10 ⁻³

$$R = 8,314 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$= 8,314 \frac{N \cdot m}{mol \cdot K}$$

$$T = 293,15 \pm 0,2 \text{ K}$$

$$\Delta \Gamma_{2,1} = \sqrt{\left(\frac{\partial \Gamma_{2,1}}{\partial T}\right)^2 \cdot (\Delta T)^2 + \left(\frac{\partial \Gamma_{2,1}}{\partial \Delta \sigma}\right)^2 \cdot (\Delta \Delta \sigma)^2 + \left(\frac{\partial \Gamma_{2,1}}{\partial \Delta \ln \chi}\right)^2 \cdot (\Delta \Delta \ln \chi)^2}$$

$$= \sqrt{\left(\frac{\Delta \sigma}{RT^2 \Delta \ln \chi}\right)^2 \cdot (\Delta T)^2 + \left(-\frac{1}{RT \ln \chi}\right)^2 \cdot (\Delta \Delta \sigma)^2 + \left(\frac{\Delta \sigma}{RT(\Delta \ln \chi)^2}\right)^2 \cdot (\Delta \Delta \ln \chi)^2}$$

Bei sehr kleiner Konzentration ist die relative Anreicherung am größten, da sich die Ethanolmoleküle zuerst an der Oberfläche anreichern, bis diese gesättigt ist. Dann fangen sie an sich auch in der Lösung zu verteilen. Der zweite Wert ist hierbei ein Ausreißer.

Vergleich mit Literaturdaten und Fehlerdiskussion

Um die gemessenen Werte für σ mit Literaturangaben vergleichen zu können, muß σ aus der molaren Oberflächen σ_M für jede Temperatur nach

$$\frac{\sigma_M}{T_K} = a \cdot \left(1 - \frac{T}{T_K}\right)$$

berechnet werden und mit den experimentellen Daten verglichen werden.

Da allersings Wasser durch die relativ starken Wasserstoffbrücken eine assoziierende Flüssigkeit ist, muß dazu zunächst der Faktor a für Wasser berechnet werden, da er in der zur Verfügung stehenden Literatur nicht zu finden ist.

Aus dem Atkins kann der direkte Wert für $\sigma(\text{H}_2\text{O})$ bei 20°C verwendet werden.

Zunächst muß die Gleichung nach a umgestellt werden:

$$a = \frac{\frac{\sigma_M}{T_K}}{1 - \frac{T}{T_K}} = \frac{\sigma \cdot V_M^{2/3}}{T_K \left(1 - \frac{T}{T_K}\right)} = \frac{\sigma \cdot V_M^{2/3}}{T_K - T}$$

Folgende Werte müssen eingesetzt werden:

$$T_K(\text{H}_2\text{O}) = 647,7 \text{ K}$$

$$T = 293,15 \text{ K}$$

$$\sigma(\text{H}_2\text{O bei } 20^\circ\text{C}) = 72,75 \text{ dyn/cm} = 72,15 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$$

$$V_M^{2/3} = \left(18,01528 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}\right)^{2/3} = 6,8722 \frac{\text{cm}^2}{\text{mol}^{2/3}} = 6,8722 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{mol}^{2/3}}$$

Als Ergebnis erhält man:

$$a = 1,4101 \cdot 10^{-7} \frac{J}{\text{mol}^{2/3} \cdot K}$$

In der folgenden Tabelle werden die experimentell ermittelten Werte für σ bei den verschiedenen Temperaturen den berechneten gegenübergestellt und die prozentuale Abweichung bestimmt.

σ lässt sich nach der folgenden abgeleiteten Formel berechnen:

$$\sigma = \frac{a \cdot T_K - a \cdot T}{V_M^{2/3}}$$

T[K]	$\sigma_{\text{(gemessen)}}$ [dyn/cm]	$\sigma_{\text{(berechnet)}}$ [dyn/cm]	Abweichung [%]
283,15	73,91	74,80	1,20
293,15	72,73	72,75	0,03
298,15	72,09	71,72	0,51

Daneben kann aber auch der experimentelle Wert des Ethanols bei 20°C direkt mit dem dazugehörigen Literaturwert verglichen werden.

$\sigma_{\text{(Literaturwert)}}$ [dyn/cm]	$\sigma_{\text{(korr. experimenteller Wert)}}$ [dyn/cm]	Abweichung [%]
22,3	22,43	0,58

Bei Betrachtung der Fehlerquellen, die zu solchen Abweichungen führen können ergeben sich folgende Punkte:

- Temperaturschwankungen während der gerade laufenden Messung, die man aufgrund der recht ungenauen Anzeige nicht erfassen kann.
- Durch Erschütterung und Luftstöße kann es manchmal schwierig werden, die stark schwankende Markierung genau zu tarrieren. Kräfte Erschütterungen(z.B. des Arbeitsplatzes) können sogar zu einem frühzeitigen Abeißen des Oberflächenfilmes sorgen.
- Fehler bei der Messung können verunreinigtes Wasser und/oder Ethanol verursachen.
- Andere Fehlerquellen, wie ein deformierter Platinring können durch den Korrekturterm beseitigt werden.