

Versuch M21 - Oberflächenspannung		
Name:	Mitarbeiter:	
Gruppennummer:	lfd. Nummer:	Datum:

1. Aufgabenstellung

1.1. Versuchsziel

Bestimmen Sie die Oberflächenspannung mit verschiedenen Messmethoden.

Beschäftigen Sie sich mit folgenden Schwerpunkten des Versuches:

- Zustandekommen der Oberflächenspannung
- Adhäsionskraft, Kohäsionskraft, Benetzung, Oberflächenenergie
- Verständnis und Anwendung der verschiedenen Messmethoden

1.2. Messungen

- 1.2.1. Bestimmen Sie die Oberflächenspannung von Spiritus und Wasser nach der Tropfenmethode Gl. (4) aus jeweils 3 Messungen mit je 100 Tropfen. Berechnen Sie die Messunsicherheit nach Gl. (15). Die Außenradien der Kapillaren betragen:

$$r_{\text{Wasser}} = r_{\text{Spiritus}} = 1,30 \text{ mm} \pm 0,05 \text{ mm} .$$

$$\rho_{\text{Wasser}} = 998 \text{ kg m}^{-3}, \quad \rho_{\text{Spiritus}} = 813 \text{ kg m}^{-3} \quad (20^\circ\text{C})$$

- 1.2.2. Bestimmen Sie die Oberflächenspannung von Spiritus und Wasser nach der Blasen-druckmethode durch Ermittlung des maximalen Höhenunterschieds der Flüssigkeitssäulen des (mit Spiritus gefüllten) Manometers und Anwendung der Gln. (16) und (17). Berechnen Sie die Messunsicherheit nach Gl. (18). Die Innenradien der Kapillaren betragen:

$$r_{\text{Wasser}} = r_{\text{Spiritus}} = 0,50 \text{ mm} \pm 0,05 \text{ mm} .$$

Achten Sie darauf, dass jede Flüssigkeit immer wieder in das für sie bestimmte Gefäß zurückgelangt.

- 1.2.3. Bestimmen Sie die Oberflächenspannung von Spiritus und Wasser mit dem Tensiometer (Abreißmethode mit Messring) als Mittelwert aus jeweils 10 Einzelmessungen und der Korrektur nach Gl. (19). **Beginnen Sie die Messungen unbedingt mit Spiritus, da diese Flüssigkeit schneller verdunstet als Wasser und man davon ausgehen kann, dass der Messring dann für nachfolgende Messungen trocken ist.**

2. Grundlagen

2.1. Kohäsion und Adhäsion

Die Anziehungskräfte zwischen Atomen und Molekülen in Flüssigkeiten sind verglichen mit denen in Festkörpern deutlich geringer. Während in festen Stoffen die Atome an ihre Plätze gebunden sind und nur Schwingungen um eine Ruhelage ausführen können, lassen sich Flüssigkeitsteilchen im Allgemeinen leicht gegeneinander verschieben. Völlig frei beweglich sind sie dennoch nicht. Die Flüssigkeit kann zwar eine beliebige Form einnehmen, das Volumen bleibt dabei aber unverändert. Gegenüber gasförmigen Stoffen bildet sie eine Oberfläche bzw. Grenzfläche.

Die Anziehung zwischen den Teilchen ein und desselben Stoffes wird als *Kohäsion* bezeichnet. Ihr wirkt die thermische Eigenbewegung der Moleküle entgegen. Bei genügend hoher Temperatur können sich die Teilchen voneinander lösen und frei im Raum verteilen. Sie bilden dann ein Gas. Die Kohäsion beruht in vielen Fällen auf sogenannten „Van-der-Waals-Kräften“. Bei Wasser und einigen anderen Stoffen sind es aber vor allem die wesentlichen stärkeren Wasserstoffbrückenbindungen, welche die Kohäsion verursachen.

Dieselben Kräfte, die eine Flüssigkeit zusammenhalten, wirken in etwas anderer Weise auch zwischen der Flüssigkeit und einer angrenzenden Gefäßwand. Diesen Effekt bezeichnet man als *Adhäsion*. Zwischenmolekulare Kräfte treten makroskopisch vor allem durch die Eigenschaft der *Viskosität* (innere Reibung) und durch die *Oberflächenspannung* in Erscheinung.

2.2. Oberflächenspannung

Betrachtet man ein Molekül in einer Flüssigkeit, so wird deutlich, dass sich die einwirkenden Kohäsionskräfte im Inneren kompensieren, jedoch nicht an der Oberfläche. Dort wirkt eine resultierende Kraft, die senkrecht auf der Flüssigkeitsoberfläche steht und ins Flüssigkeitsinnere zeigt (Abb. 1).

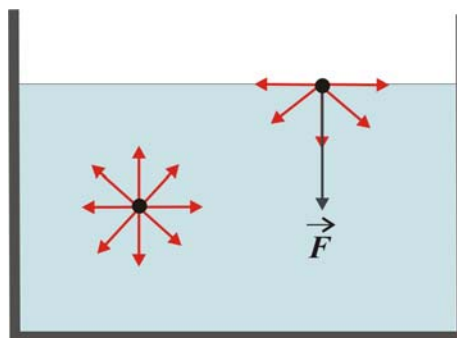


Abb. 1 Unterschiedliche Wirkung der Kohäsionskräfte auf ein Molekül im Inneren und an der Oberfläche einer Flüssigkeit.

Wird demzufolge ein Molekül aus dem Flüssigkeitsinneren an die Oberfläche transportiert, so muss gegen diese Kraft Arbeit verrichtet werden. Das bedeutet, dass alle an der Flüssigkeitsoberfläche liegenden Moleküle eine größere potenzielle Energie als im Inneren der Flüssigkeit haben. Diese Energie nennt man *Oberflächenenergie*.

Die zur Vergrößerung einer Flüssigkeitsoberfläche A um ΔA erforderliche Arbeit ΔW entspricht dem Zuwachs an Oberflächenenergie. Man definiert als Oberflächenspannung σ den Quotienten

$$\sigma = \frac{\text{Zuwachs an Energie}}{\text{Oberflächenzunahme}} = \frac{\Delta W}{\Delta A} \quad (\text{Maßeinheit } \text{Nm}^{-1}) . \quad (1)$$

Da ein stabiles Gleichgewicht einem Minimum an potenzieller Energie entspricht, wird eine Flüssigkeitsoberfläche stets bestrebt sein, einen Minimalwert anzunehmen. Das betrifft z.B. die bekannte Kugelgestalt eines Flüssigkeitstropfens.

Man kann die Verhältnisse an einer Grenzfläche auch durch eine tangentielle Kraft beschreiben, die bestrebt ist, die Oberfläche zu verkleinern. Wird diese Kraft auf eine Längeneinheit der Randlinie der Oberfläche bezogen, so entspricht sie der Oberflächenspannung σ . Sie ist nur eine andere Ausdrucksweise für die mit ihr identischen spezifischen freien Oberflächenenergie ($1 \text{ J m}^{-2} = 1 \text{ N m}^{-1}$). Die Oberflächenspannung nimmt mit zunehmender Temperatur ab und wird bei einer kritischen Temperatur gleich Null.

2.2. Methoden zur Messung der Oberflächenspannung

2.2.1 Die Tropfenmethode (Stalagmometer)

Bildet sich ein Tropfen an einer nicht zu großen kreisförmigen Kapillaröffnung vom Radius r , aus der langsam Flüssigkeit nachströmt (Abb. 2), so wird der Tropfen im Laufe der Zeit schwerer, wodurch sich sein Schwerpunkt um die Strecke Δh nach unten verlagert. Infolgedessen verringert sich seine potentielle Energie um den Betrag

$$\Delta W = V_T \cdot \rho \cdot g \cdot \Delta h \quad (2)$$

(V_T – Tropfenvolumen, ρ – Flüssigkeitsdichte, g – Fallbeschleunigung). Gleichzeitig vergrößert sich die Oberfläche A des Tropfens um

$$\Delta A = f_T \cdot 2\pi \cdot r \cdot \Delta h, \quad (3)$$

wobei sich die Oberflächenenergie nach Gl. (1) um $\sigma \Delta A$ erhöht. Der dimensionslose Faktor $f_T = 0,69$ berücksichtigt dabei, dass sich der Tropfen längs des Umfanges $2\pi r$ der Abtropffläche nicht genau zylindrisch verlängert, sondern die typische Tropfenform annimmt.

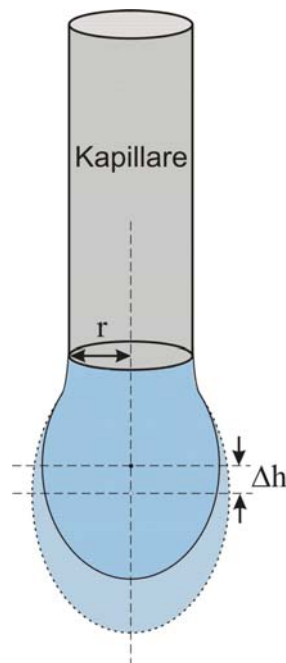


Abb. 2 Bildung eines Tropfens an einer Kapillaröffnung.

Der Tropfen reißt ab, wenn die frei werdende potenzielle Energie größer als diejenige ist, die bei der damit verbundenen Vergrößerung der Oberfläche aufgezehrt wird. Der kritische Zustand ist bei Gleichheit beider Energien erreicht.

Aus der Gleichheit der Energien ΔW und $\sigma \Delta A$ folgt für die Oberflächenspannung die Beziehung:

$$\sigma = \frac{\Delta W}{\Delta A} = \frac{V_T \cdot \rho \cdot g}{2\pi \cdot r \cdot f_T} \quad (4)$$

Das Tropfenvolumen V_T wird dadurch bestimmt, indem man ein bestimmtes Flüssigkeitsvolumen V_F aus dem sog. Stalagmometer abtropfen lässt und die Tropfen zählt:

$$V_T = \frac{V_F}{N} \quad (N - \text{Anzahl der Tropfen}) \quad (5)$$

2.2.2. Die Blasendruckmethode

Wird in einer die Flüssigkeitsoberfläche berührenden Kapillare mit dem Radius r ein Innendruck p_i erzeugt, so wird eine kugelförmige Luftblase ausgetrieben (Abb. 3).

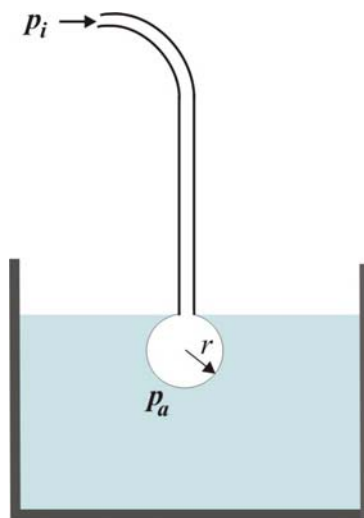


Abb. 3 Austritt einer Luftblase aus einer Kapillare.

Der Betrag der innerhalb der Blase nach außen gerichteten, in jedem Punkt der Kugelfläche ($A = 4\pi r^2$) radial wirkenden Kraft ist $F_i = p_i A$. Die nach innen zum Blasenmittelpunkt gerichtete Kraft setzt sich zusammen aus der durch den Außendruck (Schweredruck der Flüssigkeit) verursachten Kraft $F_a = p_a A$ und einer Kraft F_σ , die durch das Wirken der Oberflächenspannung resultiert. Letztere folgt aus Gl. (1), indem man annimmt, dass sich die Kugelfläche bei einer kleinen Zunahme des Kugelradius Δr um $\Delta A = 8\pi r \Delta r$ vergrößert. Hierzu ist die Arbeit

$$\Delta W = F_\sigma \cdot \Delta r = \sigma \cdot \Delta A = \sigma \cdot 8\pi \cdot r \cdot \Delta r \quad (6)$$

erforderlich. Somit folgt für die der Blasenvergrößerung entgegenwirkende Kraft

$$F_\sigma = 8\pi \cdot \sigma \cdot r \quad (7)$$

Im Gleichgewicht der von innen und außen wirkenden Kräfte gilt demzufolge:

$$p_i \cdot 4\pi \cdot r^2 = p_a \cdot 4\pi \cdot r^2 + 8\pi \cdot \sigma \cdot r$$

$$\text{bzw. } p_i = p_a + 2 \cdot \frac{\sigma}{r} \quad (8)$$

Unter Voraussetzung einer Kugelgestalt der Luftblase, deren Zentrum sich im Abstand r unter der Flüssigkeitsoberfläche befindet, gilt für den mittleren Schweredruck

$$p_a = f_B \cdot \rho \cdot g \cdot r \quad (9)$$

(ρ - Dichte der Flüssigkeit, g - Erdbeschleunigung, $f_B = 2/3 \approx 0,67$ - Korrekturfaktor). Somit folgt für die Oberflächenspannung aus Gl. (8)

$$\sigma = \frac{r}{2} \cdot (p_i - p_a) = \frac{r}{2} \cdot (p_i - f_B \cdot \rho \cdot g \cdot r) . \quad (10)$$

2.2.3. Die Abreißmethode

Eine Anordnung zur Messung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten gegenüber Luft zeigt Abb. 4.

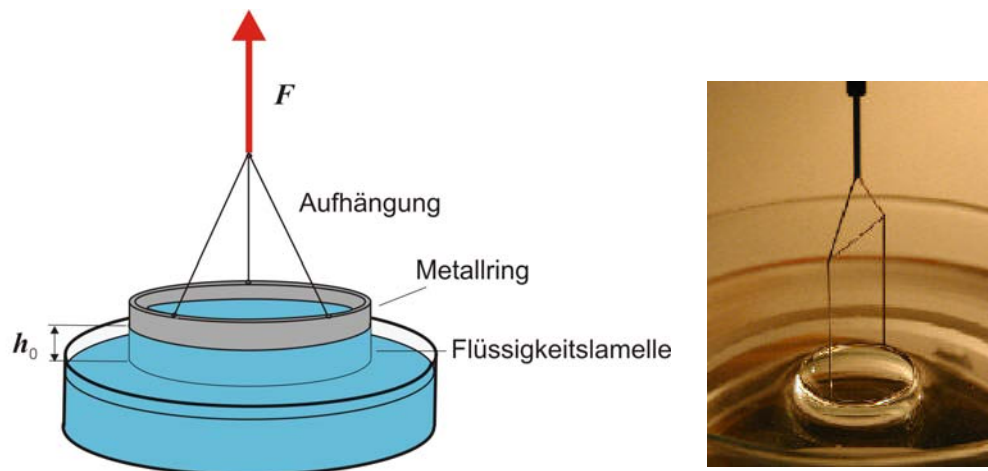


Abb. 4 Schematische Darstellung und fotografische Aufnahme der Abreißmethode

Ein dünnwandiger zylindrischer Ring (Radius r , Masse m) wird an eine Federwaage gehängt, in die Flüssigkeit getaucht und anschließend aus der Flüssigkeit herausgezogen, wobei eine Flüssigkeitslamelle entsteht (Abb. 4). Um den Ring in der Höhe h zu halten, ist eine Kraft $F(h)$ erforderlich. Wird der Ring um ein Stück Δh bis auf die Höhe h_0 herausgezogen, soweit, dass die Lamelle gerade noch nicht abreißt (Gleichgewichtsbedingung), dann ist hierzu die Arbeit

$$\Delta W = F(h_0) \cdot \Delta h, \quad (11)$$

notwendig, durch welche die zylindrische Lamellenoberfläche um

$$\Delta A = 2 \cdot 2\pi \cdot r \cdot \Delta h \quad (12)$$

vergrößert wird. Der Faktor 2 tritt auf, weil die näherungsweise zylindrische Lamelle 2 Grenzflächen hat. Damit folgt für die Oberflächenspannung:

$$\sigma = \frac{\Delta W}{\Delta A} = \frac{F(h_0) \cdot \Delta h}{4\pi \cdot r \cdot \Delta h} = \frac{F(h_0)}{4\pi \cdot r} . \quad (13)$$

Bei der Bestimmung der Kraft F ist zu berücksichtigen, dass die verwendete Federwaage die Gesamtkraft F_G

$$F_G = F + m \cdot g \quad (14)$$

anzeigt, wobei m die Masse des Ringes und g die Erdbeschleunigung sind.

3. Experimente

3.1. Messung nach der Tropfenmethode (Stalagmeter)

3.1.1. Geräte und Materialien

- Versuchsanordnung mit Kapillaren (Stalagmeter)
- Flaschen mit Probeflüssigkeiten



Abb. 5 Stalagmeter

3.1.2. Hinweise zum Experimentieren und Auswerten

Die Kapillaren werden mit den entsprechenden Flüssigkeiten gefüllt. Das abgetropfte Flüssigkeitsvolumen kann an der jeweiligen Skala (in ml) abgelesen werden.

Die Berechnung der Oberflächenspannung erfolgt nach Gl. (4) unter Berücksichtigung von Gl. (5). Da der Einschnürradius des Tropfens nicht messbar ist, wird er durch den Außenradius der Kapillare ersetzt.

Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz folgt aus Gl. (4) :

$$\Delta\sigma = \sqrt{\left(\frac{\partial\sigma}{\partial V_F} \cdot \Delta V_F\right)^2 + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial r} \cdot \Delta r\right)^2} \quad (15)$$

mit $\frac{\partial\sigma}{\partial V_F} = \frac{\rho \cdot g}{2\pi \cdot f_T \cdot N \cdot r}$ und $\frac{\partial\sigma}{\partial r} = -\frac{V_F \cdot \rho \cdot g}{2\pi \cdot f_T \cdot N \cdot r^2}$

3.2. Messung nach der Blasendruckmethode

3.2.1. Geräte und Materialien

- der Aufbau besteht aus einem (austauschbaren) Kolben mit Probeflüssigkeit und Kapillare, einem Aspirator zur Erzeugung des nötigen Unterdrucks sowie einem Flüssigkeitsmanometer (U-Rohr mit Alkohol), die mit Schläuchen verbunden sind.
- Glaskolben mit Probeflüssigkeiten (dest. Wasser und Spiritus)

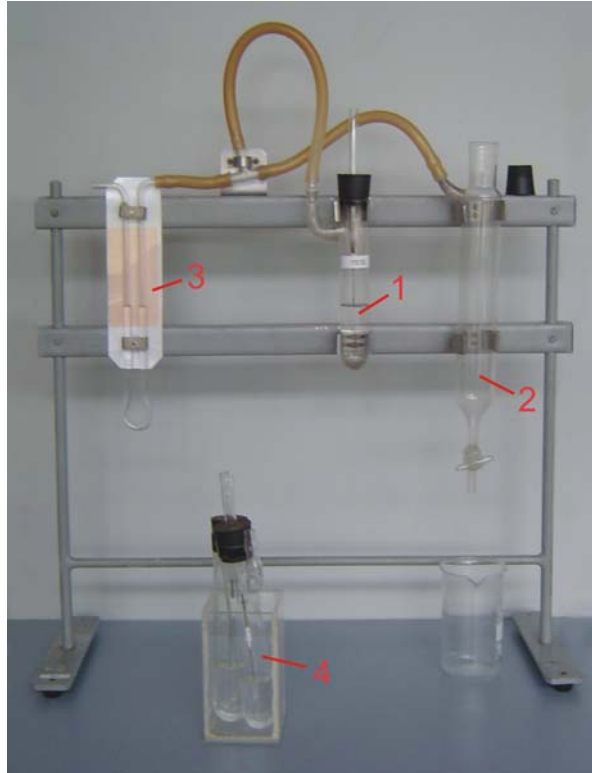


Abb. 6 Versuchsaufbau zur Blasendruckmethode, 1 - Kolben mit Probeflüssigkeit und Kapillare, 2 - Aspirator zur Erzeugung eines Unterdrucks, 3 - Manometer zur Bestimmung des Maximaldrucks, 4 - Behälter mit weiteren Probeflüssigkeiten.

Das in den Versuchsaufbau integrierte Flüssigkeitsmanometer (U-Rohr, s. Abb. 7) ist mit Spiritus gefüllt und dient der Bestimmung des Innendruckes p_i . Dieser entspricht dem Schweredruck der Flüssigkeitssäule des Manometers und kann daher aus dem maximalen Höhenunterschied h_{max} beider Flüssigkeitssäulen abgelesen werden.

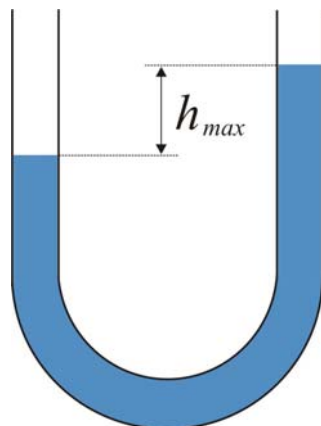


Abb. 7 Flüssigkeitsmanometer

3.2.2. Hinweise zum Experimentieren und Auswerten

Der Aspirator wird mit Wasser gefüllt. Daraufhin wird der Hahn **geringfügig** geöffnet, so dass das Wasser langsam abtropfen kann. Dadurch werden innerhalb der Anordnung ein Unterdruck erzeugt und Luftblasen in die Probenflüssigkeit getrieben (ca. 3 Blasen in 10 Sekunden). An dem mit Spiritus gefüllten Manometer wird der maximale Höhenunterschied h_{max} (maximaler Ausschlag) zwischen beiden Flüssigkeitssäulen der U-Rohres ermittelt, woraus der vorliegende Innendruck berechnet werden kann:

$$p_i = \rho_{\text{Spiritus}} \cdot g \cdot h_{max} \quad (16)$$

In Gl. (10) eingesetzt folgt dann

$$\sigma = \frac{g \cdot r \cdot \rho_{\text{Spiritus}}}{2} \cdot \left(h_{max} - \frac{\rho}{\rho_{\text{Spiritus}}} \cdot f_b \cdot r \right) \quad (17)$$

und nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz für die Messunsicherheit

$$\Delta\sigma = \frac{g \cdot r \cdot \rho_{\text{Spiritus}}}{2} \cdot \sqrt{\Delta h_{max}^2 + \left(\frac{h_{max}}{r} - \frac{2 \cdot f_b \cdot \rho}{\rho_{\text{Spiritus}}} \right)^2 \cdot \Delta r^2} \quad (18)$$

3.3. Messung mit dem Tensiometer TD1

3.3.1. Geräte und Materialien

- Tensiometer TD 1
- Messzubehör: Platin-Iridium-Messbügel und Messring



Abb. 5 Frontansicht des TD 1E und Ansicht des TD 1M, 1 - Messartschalter, 2 - Tarierungspotentiometer, 3 - Messtisch mit Messbecher, 4 - Drehknopf für die manuelle Bedienung.

3.3.2. Hinweise zum Experimentieren und Auswerten

Das Tensiometer TD 1 besteht aus der Elektronikkomponente TD 1E und der Mechanikkomponente TD 1M. Es dient zur Messung von Grenzflächenspannungen anorganischer und organischer Flüssigkeiten, Lösungen, Dispersionen und Emulsionen

sowie der Untersuchung von oberflächenaktiven Substanzen (Tenside, Emulgatoren) und deren Nachweis in Gewässern und Abwässern.

Die Bestimmung der Oberflächenspannung erfolgt durch Messung der maximalen vertikalen Kraft, die durch die benetzende Flüssigkeit an der wirksamen Randlinie des Messrings auftritt, bevor der Flüssigkeitsfilm abreißt. Um die Messflüssigkeit im Messgefäß vibrationsfrei nach oben oder nach unten zu bewegen, verfügt das TD 1M über eine hochwertige manuelle Mechanik.

Nach dem Kontakt des Messkörpers mit der Flüssigkeit wird durch vorsichtiges Drehen am Bedienungsknopf die Maximalkraft vor dem Abreißen der Flüssigkeitslamelle bestimmt. Diese wird über ein empfindliches Messsystem ermittelt, das die vom Messkörper auf den Waagebalken übertragene Kraft elektromagnetisch kompensiert, wobei der Kompensationsstrom zur Kraft direkt proportional ist. Das Tensiometer muss daher erschütterungsfrei aufgestellt werden. Zwei Stellfüße ermöglichen die Justage. Die Aufstellung wird mittels einer Libelle kontrolliert.

Bei der Messung mit dem Messring ist folgendes zu beachten:

1. Der Messring hängt in der Ausgangsposition am Haken des Messsystems ohne Kontakt zur Flüssigkeit. **Er darf unter keinen Umständen mit den Fingern berührt bzw. verunreinigt werden!**
2. Das TD 1E wird am rückseitigen Schalter eingeschaltet. Der Messartschalter 1 wird auf das Symbol „Ring“ eingestellt.
3. Mit dem Tarierungspotentiometer 2 wird der angezeigte Wert auf „0.00“ gestellt.
4. Die aufwendige Kalibrierung des Messsystems bei Verwendung des Messringes ist bereits erfolgt. **Das Kalibrierpotentiometer deshalb nicht verstellen!**
5. Zur Messung wird zunächst der Probenstisch soweit wie möglich nach unten bewegt und das Becherglas mit der Messflüssigkeit auf den Probenstisch gestellt.
6. Der Probenstisch wird langsam nach oben bewegt bis der Messring ca. 3 mm in die Messflüssigkeit eintaucht und dann feinfühlig nach unten gedreht, wobei der Ring eine Lamelle aus der Flüssigkeitsoberfläche zieht. Die registrierte Kraft erreicht vor dem Abreißen ihren Maximalwert als Maß für die Oberflächenspannung, die auf der Grundlage von Gl. (13) und Gl. (14) vom Gerät intern berechnet und direkt in $mN m^{-1}$ (Milli-Newton pro Meter) angezeigt wird.
7. Für den vorhandenen Messring ist der angezeigte Wert noch mit dem Faktor $f_A = 0,88$ zu korrigieren,

$$\text{d.h. } \sigma_{\text{korr}} = f_A \cdot \sigma_{\text{unkorr}} \quad (19)$$

4. Literatur

KOHLRAUSCH, Praktische Physik I
GRIMSEHL, Lehrbuch der Physik I
ILBERG, Phys. Praktikum