

Übungen in physikalischer Chemie für B. Sc.-Studierende	
Versuch Nr.: S 03	Version 2019 (060319)
Kurzbezeichnung: Oberflächenspannung	

Oberflächenspannung

Aufgabenstellung

Die Oberflächenspannung von Wasser und Ethanol ist bei Raumtemperatur nach der Kapillarmethode zu bestimmen und mit Literaturwerten zu vergleichen.

Danach ist die Oberflächenspannung an Mischungen beider Stoffe über den gesamten Mischungsbereich nach der Tropfmethode zu ermitteln.

Die Ergebnisse sind in einem Diagramm Oberflächenspannung über Stoffmengenanteil darzustellen, und die Oberflächenkonzentration von Ethanol ist für einen vorgegebenen Stoffmengenanteil zu berechnen.

Welche Schlussfolgerungen können Sie aus dem Verlauf der Kurven bezüglich der Grenzflächenaktivität ziehen?

Grundlagen

Bei Systemen, bei denen die Wechselwirkungen an den Phasengrenzen nicht mehr vernachlässigt werden können (z.B. kleine Tropfen, Kapillaren, poröse Körper), wird die Fundamentalgleichung der freien Enthalpie um einen entsprechenden Term ergänzt:

$$dg = -sdT + vdp + \sum \mu_i dn_i + \left(\frac{\partial g}{\partial A} \right)_{T,p,n_i} dA$$

Der partielle Differentialquotient $\left(\frac{\partial g}{\partial A} \right)_{T,p,n_i}$ wird als „Oberflächenspannung“ σ der

betrachteten Phase bezeichnet, wenn sie an das Vakuum oder eine Gasphase grenzt, als „Grenzflächenspannung“, wenn sie an eine flüssige oder feste Phase grenzt.

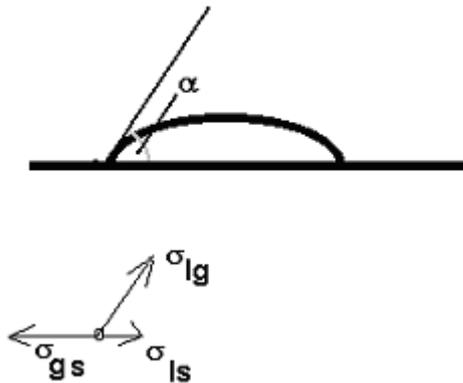
Das Produkt

$$\sigma dA = dw_A$$

entspricht der Arbeit, die zur Oberflächenvergrößerung verrichtet werden muss.

Die Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung wirkt sozusagen wie eine Federspannung zur Verringerung der Oberfläche.

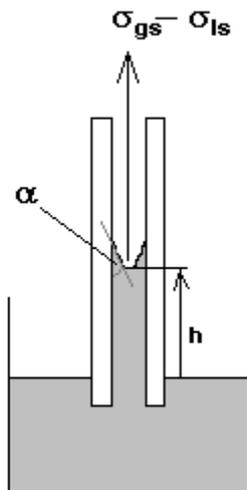
Wird eine flüssige Phase mit einer festen Phase in Kontakt gebracht, dann „möchte“ die Oberflächenspannung σ_{gs} zwischen der festen und der Gasphase die Oberfläche der festen Phase verringern, die Grenzflächenspannung σ_{ls} zwischen der flüssigen und der festen Phase diese Grenzfläche verringern und die Oberflächenspannung σ_{lg} der flüssigen Phase deren Oberfläche verringern.



Die vektorielle Addition dieser Größen führt im Gleichgewicht zur Ausbildung eines Kontaktwinkels α , für den (vgl. Abbildung) die YOUNG-Gleichung gilt:

$$\sigma_{gs} - \sigma_{ls} = \sigma_{lg} \cos \alpha \quad (1)$$

In einer Kapillare beobachtet man den Anstieg einer Flüssigkeitssäule, wenn diese die Kapillaroberfläche benetzt.



Zur Ermittlung der Steighöhe h geht man von infinitesimal kleinen Verschiebungen um die Gleichgewichtslage aus.

Beim Anstieg der Flüssigkeit in der Kapillare wird eine Hubarbeit verrichtet:

$$dw_H = mgdh = \rho\pi r^2 h dh$$

Zugleich wird die Oberfläche der Kapillare um dA verringert und die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Kapillare um dA vergrößert:

$$dA = 2\pi r dh$$

Die hieraus resultierende Arbeit beträgt

$$dw_A = -\sigma_{gs} 2\pi r dh + \sigma_{ls} 2\pi r dh = -(\sigma_{gs} - \sigma_{ls}) 2\pi r dh$$

und nach Gleichung 1

$$dw_A = -\sigma_{lg} \cos \alpha 2\pi r dh$$

Im Gleichgewicht wird aber keine Arbeit verrichtet, daher

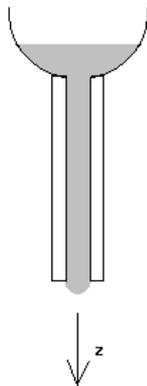
$$dw_H + dw_A = 0 = \rho g \pi r^2 h dh - \sigma_{lg} \cos \alpha 2\pi r dh$$

$$\sigma_{lg} = \frac{\rho g r}{2 \cos \alpha} h$$

Bei hinreichender Benetzung geht der Kontaktwinkel gegen Null (die Flüssigkeit „schmiegt“ sich vollständig an die Kapillarwand an), und dann gilt:

$$\boxed{\sigma_{lg} = \frac{\rho g r}{2} h} \quad (2)$$

Bei einem Stalagmometer bestimmt man die Oberflächenspannung aus der mittleren Masse von Tropfen, die aus einer Kapillare austreten und dem Kapillarradius.



Bei einem gerade noch hängenden Tropfen der Masse m ergibt sich dieser Zusammenhang folgendermaßen:

Die Bewegung des Tropfens in z -Richtung um dz vergrößert die Tropfenoberfläche um

$$dA = 2\pi r dz$$

Dabei muss eine Oberflächenarbeit verrichtet werden

$$dw_A = \sigma_{lg} dA = \sigma_{lg} 2\pi r dz .$$

Zugleich verringert sich die potentielle Energie des Tropfens (im Gravitationsfeld) um

$$dw_H = -mgdz .$$

Das Gleichgewicht erfordert dann wieder, dass

$$0 = dw_A + dw_H = \sigma_{lg} 2\pi r dz - mgdz = (\sigma_{lg} 2\pi r - mg) dz$$

und daraus erhält man für die Oberflächenspannung:

$$\boxed{\sigma_{lg} = \frac{mg}{2\pi r}} \quad (3)$$

Wenn das Gewicht des Tropfens auch nur minimal größer ist als $\sigma_{lg} 2\pi r$, findet die Ablösung statt.

In Mischphasen kann die Ausbildung der Oberflächenspannung durch eine Anreicherung einer Substanz an der Phasenoberfläche begleitet sein. Um diese zu erfassen, geht man von der erweiterten GIBBS' schen Fundamentalgleichung unter isotherm-isobaren Verhältnissen aus:

$$dg_{T,p} = \sum \mu_i dn_i + \sigma dA$$

Nach EULER gilt für solche totalen Differentiale:

$$g_{T,p} = \sum \mu_i n_i + \sigma A$$

Formales Differenzieren ergibt

$$dg_{T,p} = \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i + \sigma dA + Ad\sigma$$

Der Vergleich mit der Fundamentalgleichung zeigt, dass zusätzliche Terme auftreten, deren Summe folglich Null ergeben muss:

$$0 = \sum n_i d\mu_i + Ad\sigma$$

Die Division durch die Oberfläche A führt zu den Oberflächenkonzentrationen $\Gamma_i = n_i/A$:

$$0 = \sum \Gamma_i d\mu_i + d\sigma$$

Ist die Substanz S an der Oberfläche stärker angereichert, vereinfacht sich dies zu:

$$0 = \Gamma_S d\mu_S + d\sigma$$

Da im Gleichgewicht die chemischen Potentiale der Substanzen an der Oberfläche und in der Volumenphase („Bulk“) übereinstimmen müssen, kann man die bekannten Abhängigkeiten verwenden:

$$\begin{aligned}\mu_s &= \mu_s^\ominus + RT \ln x_s \\ d\mu_s &= \frac{RT}{x_s} dx_s \\ 0 &= \frac{RT\Gamma_s}{x_s} dx_s + d\sigma\end{aligned}\quad (4)$$

$\frac{d\sigma}{dx_s} = - \frac{RT\Gamma_s}{x_s}$

Diese als GIBBS' sche Adsorptionsisotherme bezeichnete Beziehung erlaubt nun die Berechnung der Oberflächenkonzentration aus der Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Zusammensetzung.

Vorbereitungsfragen

Welcher Unterschied besteht zwischen Oberflächen- und Grenzflächenspannung?
Informieren Sie sich über deren Einheiten.
Informieren Sie sich über die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung.

Was versteht man unter einer molaren Oberflächenspannung?
Wann verhält sich in einer binären Mischphase ein Stoff gegenüber seinem Mischungspartner grenzflächenaktiv?

LITERATUR:

- C. Czeslik, H. Seemann, R. Winter, Basiswissen Physikalische Chemie, 4., aktualisierte Auflage, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2010, Kap. 5.2
P.W. Atkins, J.de Paula, Kurzlehrbuch Physikalische Chemie, 4., vollständig überarbeitete Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2008
G. Adam, P. Läger und G. Stark: Physikalische Chemie und Biophysik, 5., überarb. Aufl, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2009

Durchführung

Versuchsaufbau:

Ethanol, VE- Wasser, 2 Glaskapillaren unterschiedlichen Durchmessers, 2 fixierbare Markierringe, 1 kleine und eine größere Petrischale, 2 Pipettengummis, Messschieber, 2 Tropfpipetten, 2 Stative, Stalagmometer, Saugball, 2 Büretten, 9 Maßkölbchen (50 ml)

Die kleinere Petrischale (mit Auskerbung) wird in die größere gestellt und bis zum Überlaufen mit Ethanol gefüllt. Dann wird eine Kapillare mit aufgeschraubtem Markierring vertikal in die Kapillarhalterung am Stativ eingespannt, in die Flüssigkeit bis auf den Boden der Petrischale getaucht und mit Hilfe eines oben aufgesetzten Pipettengummis vorsichtig Flüssigkeit ohne Luftblasen eingesaugt und ausgedrückt. Nach mehrmaligem Wiederholen lässt man nach dem Hochsaugen der Flüssigkeit bis etwa 2 bis 3 cm vor dem oberen Kapillarende den Meniskus auf den Gleichgewichtswert absinken. Nach Einstellung stationärer Verhältnisse wird die Strichmarke am Markierring mit dem tiefsten Punkt des

Flüssigkeitsmeniskus genau in Übereinstimmung gebracht und mittels Stellschraube fixiert. Danach wird die Kapillare aus der Versuchsanordnung entfernt und mit Hilfe des Messschiebers der Abstand zwischen Unterkante des Markierringes und dem Kapillarende gemessen und notiert. Die Einstellung und Bestimmung der Steighöhe der Flüssigkeit wird in dieser Weise mindestens dreimal wiederholt.

Es ist bei allen Bestimmungen stets darauf zu achten, dass die innere Petrischale vollständig mit Flüssigkeit gefüllt ist (Nachfüllen mit Hilfe der Tropfpipette, Flüssigkeit muss über den Rand der Auskerbung der inneren Petrischale laufen!) und dass die jeweils bei der Messung herrschende Temperatur mittels eines ebenfalls in Halterung eingespannten, und in die Flüssigkeit hineinragenden Thermometers $0,1\text{ °C}$ genau gemessen und notiert wird. In gleicher Weise wird mit der zweiten Kapillare verfahren. Anschließend wird Ethanol aus den Kapillaren (Ausdrücken mit Hilfe der Pipettengummis!) sowie aus den Petrischalen entfernt, fünfmal mit destilliertem Wasser gespült und die Messungen, wie oben beschrieben mit Wasser fortgesetzt. Beim Wechsel der Flüssigkeiten sind auch die Pipettengummis zu wechseln. Wenn die Experimente zum ersten Aufgabenteil abgeschlossen sind, wird noch die Flüssigkeitshöhe in der inneren Schale mit dem Messschieber ausgemessen, d.h. es ist an Auskerbung die Randhöhe zu bestimmen. Der ermittelte Wert ist zur Korrektur der Steighöhen zu verwenden.

Im Weiteren werden zunächst mit Hilfe der Büretten Ethanol-Wasser- Mischungen (mit einem Gesamtvolumen von 20 ml!) mit 10, 30, 50,70, 90 Vol- % Ethanol hergestellt. Das Stalagmometer wird in das Stativ eingespannt, mit einer kleinen Menge der Untersuchungslösung gespült und am oberen Ende eine Pipettierhilfe (Saugball) aufgesetzt. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird vorsichtig bis über die obere Marke des Stalagmometers mit Hilfe des Saugballes gesaugt. Entweder hält man das Auslassventil des Saugballes durch ständiges Drücken offen, oder man zieht schnell die Saughilfe vom Stalagmometer ab.

Wenn der Flüssigkeitsmeniskus während des Ausfließens die obere Marke erreicht, werden die Tropfen gezählt, bis die untere Marke erreicht ist. Die Zahl der Tropfen wird notiert. Dann wird erneut Flüssigkeit eingesaugt und die Messung mindestens zweimal wiederholt. Danach wird das Stalagmometer mit einer geringen Menge der nächsten Mischung gespült und diese Flüssigkeitsmenge verworfen.

Erst dann wird das Stalagmometer mit der Messflüssigkeit in gleicher Weise, wie oben beschrieben, gefüllt und die Messung ausgeführt.

Die reinen Stoffe (Ethanol und Wasser) sind ebenfalls zu untersuchen!

Alle Ethanol und Ethanol-Wasser-Reste sind in der bereitgestellten Rückstandsflasche zu sammeln!

Hinweise zur Versuchsauswertung

Zunächst ist die Oberflächenspannung σ aus der gemessenen Steighöhe h , der gegebenen Dichte der Stoffe [ρ (20 °C): $0,79\text{ g/ml}$ (Ethanol); $0,998\text{ g/ml}$ (H_2O)], dem Kapillarradius [siehe Notiz] sowie der Erdbeschleunigung [g : $9,80665\text{ m/s}^2$] nach der Kapillarmethode über die Beziehung (2) absolut zu berechnen. Die Steighöhe h erhält man aus der Distanz Kapillarende – Unterkante Markierring a und der inneren Randhöhe b der als Flüssigkeitsreservoir verwendeten Petrischale:

$$h = a - b$$

Anstelle einer Absolutbestimmung nach Gl. (3) werden dann die nach der Tropfenmethode ermittelten Oberflächenspannungen der Mischungen mit den Werten für Wasser als Referenzsubstanz (Index ref) über die Tropfenzahl z mit der Gleichung

$$\sigma = \sigma_{\text{ref}} \frac{z_{\text{ref}}}{z} \frac{\rho}{\rho_{\text{ref}}}$$

berechnet, wobei σ_{ref} der Tabelle auf dieser Seite zu entnehmen ist, *nicht* aus den Ergebnissen der Kapillarmethode. Wird die Temperatur der Flüssigkeiten gemessen, dann sind für 20 °C gegebenen Dichten nach der Beziehung

$$\rho = \rho(20^{\circ}\text{C}) * [1 - \gamma(\vartheta - 20^{\circ}\text{C})]$$

auf die jeweils vorliegende Temperatur zu korrigieren. Der Ausdehnungskoeffizient γ für Wasser beträgt $2,56 * 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, der für Ethanol $11 * 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

Die Ergebnisse sind in SI- Einheiten anzugeben.

Die Ergebnisse werden graphisch in mN/m als Funktion des Stoffmengenanteils (Molenbruchs) aufgetragen. Die eigenen Messwerte sind also von Vol-% in Mol-% bzw. den Stoffmengenanteil (Molenbruch) x umzurechnen.

In diese Graphik werden die entsprechenden Daten aus der Tabelle zum Vergleich eingetragen.

Tabelle aus: I.G. Vazquez, E. Alvarez, J.M. Navaza, J. Chem. Eng. Data 40 (1995)611-614

σ in mN/m bei θ in °C							
x_{Ethanol}	20	25	30	35	40	45	50
0	72,75	72,01	71,21	70,42	69,52	68,84	67,92
0,02	56,41	55,73	55,04	54,36	53,63	52,96	52,16
0,042	48,14	47,53	46,88	46,24	45,48	44,97	44,26
0,065	42,72	42,08	41,49	40,88	40,27	39,64	38,96
0,089	38,56	37,97	37,38	36,83	36,28	35,71	35,12
0,115	36,09	35,51	34,96	34,41	33,86	33,31	32,76
0,144	33,53	32,98	32,43	31,94	31,42	30,89	30,34
0,207	30,69	30,16	29,68	29,27	28,77	28,28	27,82
0,281	28,51	27,96	27,53	27,11	26,64	26,21	25,78
0,37	26,72	26,23	25,81	25,43	24,97	24,54	24,11
0,477	25,48	25,01	24,6	24,21	23,76	23,33	22,92
0,61	24,32	23,82	23,39	23,01	22,54	22,12	21,71
0,779	23,23	22,72	22,32	21,94	21,53	21,13	20,71
1	22,31	21,82	21,41	21,04	20,62	20,22	19,82

Aus den in der Regel 3 Messdaten zwischen $x \approx 0,1$ und $x \approx 0,4$ wird über die Excel-Trendlinienfunktion ein Polynom 2. Grades *ermittelt und angegeben*, dessen erste Ableitung

$\left(\frac{d\sigma}{dx}\right)$ gebildet und für $x=0,2$ berechnet (Einheitsbetrachtung!). Daraus kann dann die

gesuchte Oberflächenkonzentration *in mol/m²* für $x=0,2$ nach der Gibbs'schen Adsorptionsisotherme (4) ermittelt werden:

$$\Gamma = - \frac{x}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)_{p,T}$$

Nachbereitungsfragen

Die Fläche, die ein einzelnes Ethanol-Molekül bedeckt, beträgt $a = 28,3 \text{ \AA}^2$.
Berechnen Sie die Fläche $A = a \cdot N_A$, die ein Mol bedeckt, und den Anteil $r = \Gamma A$ der Oberfläche, der zusätzlich durch Ethanol bedeckt wird.

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung
g	freie Enthalpie
s	Entropie
v	Volumen
p	Druck
μ	chemisches Potential
A	Oberfläche
σ	Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung
w	Arbeit
α	Kontaktwinkel
s (Index)	fest
l (Index)	flüssig
g (Index)	gasförmig
m	Masse
g	Erdbeschleunigung
h	Steighöhe
r	Kapillarradius
H (Index)	Hub(arbeit)
ρ	Dichte
z	Ortskoordinate (Fallrichtung)
Γ	Oberflächenkonzentration
n	Stoffmenge
R	Gaskonstante
x	Stoffmengenanteil (Molenbruch)
z	Tropfenzahl

Übungen in physikalischer Chemie für Bsc.-Studierende

Datenblatt: Oberflächenspannung

Gruppe:.....

Datum:.....

 *Anmeldung nicht vergessen!***Kapillare 1:** r/mm=.....**Kapillare 2:** r/mm=.....

Oberflächenspannung nach der Kapillarmethode (Ethanol)						
	Kapillare 1			Kapillare 2		
Versuch	a/mm	b/mm	(a-b)/mm	a/mm	b/mm	(a-b)/mm
1						
2						
3						
Mittlere Nettohöhen mm						
a:	Höhe Uk. Markierring					
b:	Höhe Kerbe Ps.					
Oberflächenspannung nach der Kapillarmethode (Wasser)						
	Kapillare 1			Kapillare 2		
Versuch	a/mm	b/mm	(a-b)/mm	a/mm	b/mm	(a-b)/mm
1						
2						
3						
Mittlere Nettohöhen mm						
a:	Höhe Uk. Markierring					
b:	Höhe Kerbe Ps.					

(Uk.=Unterkante, Ps.=Petrischale)

Oberflächenspannung nach der Tropfenmethode					
	Tropfenzahl z				θ °C
Volumenanteil C ₂ H ₅ OH Vol-%	Versuch 1	Versuch 2	ggf. Versuch 3	Mittelwert	
10					
30					
50					
70					
90					
(reines Ethanol) 100					
(reines Wasser) 0					

Der Versuch wurde ordnungsgemäß durchgeführt, die Daten in das Excel-Formular eingetragen und der Arbeitsplatz übergeben.

Unterschrift:.....

 Abmeldung nicht vergessen!