

Bestimmung der Oberflächenspannung

von Flüssigkeiten durch Messung des Maximaldruckes bei der Bildung von Blasen

1 Ziel des Versuchs

Im Rahmen dieses Versuches soll die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten mittels der Kapillar-Methode untersucht werden.

2 Motivation

Dieser Versuch behandelt die Oberflächenspannung, die in der Natur eine wichtige Rolle spielt. Sie ermöglicht z.B. dem Wasserläufer auf der Oberfläche von Gewässern zu leben und hilft den Wasservögeln, nicht nass zu werden. Geringfügige Verschmutzungen des Wassers können die Oberflächenspannung schon drastisch reduzieren. Wasserläufer findet man deshalb nur auf sauberen Teichen und Tümpeln, da sie bei verringerter Oberflächenspannung im Wasser versinken würden.

3 Grundlagen

Die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit lässt sich durch folgendes Modell beschreiben: Man stellt sich kleine, harte Kugeln in einem Gefäß vor, die ihre unmittelbaren Nachbarn stark anziehen und im Gefäß eine Brownsche Bewegung ausführen. Im Inneren des Gefäßes befinden sich auf jeder Seite einer Kugel gleich viele andere Kugeln, so dass sich die Anziehungskräfte gegenseitig aufheben. Bei einer Kugel an der Oberfläche ist das anders, da nur auf einer Seite Nachbarkugeln und damit Anziehungskräfte vorhanden sind. Diese addieren sich zu einer resultierenden Kraft, die senkrecht auf der Oberfläche steht und nach innen zeigt. Im Gleichgewicht wirkt dieser Anziehungskraft der Druck entgegen, denn jede Kugel nimmt ein Mindestmaß an Raum ein. Wirken keine weiteren Kräfte auf eine Flüssigkeit (oder ist die Menge klein genug, um diese zu vernachlässigen, Tropfen am Wasserhahn), ist es für sie am günstigsten, Kugelform anzunehmen, denn bei einer Kugel ist die Oberfläche am kleinsten und somit wird am wenigsten Energie in den Oberflächenmolekülen gespeichert (d.h. die potentielle Energie ist minimal). Soll die Oberfläche der Flüssigkeit vergrößert werden, so sind dafür Moleküle aus dem Inneren an die Oberfläche zu transportieren. Hierfür muss man entgegen der Anziehungskraft eine

$$\text{Arbeit} = \text{Kraft} \times \text{Weg} \quad |$$

leisten. Die Arbeit ΔW [J], die zu leisten ist, um die Oberfläche um ΔA [m²] zu vergrößern, ist einer Spannung proportional. Diese Spannung wird Oberflächenspannung genannt und mit dem Buchstaben σ bezeichnet.

$$\sigma = \frac{\Delta W}{\Delta A} \quad [\text{Jm}^{-2}]. \quad (1)$$

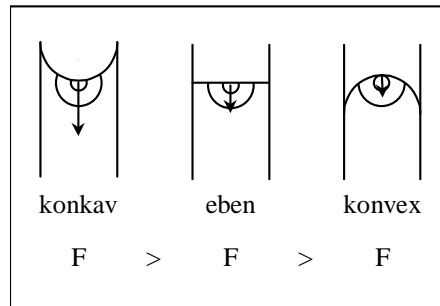
Diese Größe hängt ab:

1. Von der betreffenden Flüssigkeit, vor allem von der Stärke der Anziehungskräfte zwischen den Molekülen. σ ist also eine Stoffkonstante.
2. Von der angrenzenden Phase: Luft, Gas, Dampf des Stoffes oder Vakuum. Wegen der geringen Dichte der genannten Stoffe macht sich ihr Einfluss wenig bemerkbar. Er wird aber wesentlich, wenn zwei Flüssigkeiten aneinandergrenzen.

3. Von der Temperatur T : Mit steigender Temperatur wird die Eigenbewegung der Moleküle stärker, die Wirksamkeit der Anziehungskräfte läßt nach: σ nimmt mit der Temperatur ab und verschwindet, kurz bevor die Verdampfungstemperatur erreicht wird.
4. Bestimmte Stoffe, die man Tenside nennt, reichern sich an der Oberfläche an. Schon bei geringen Zusätzen solcher Substanzen kann sich σ stark ändern, bei wachsender Konzentration nähert man sich der Oberflächenspannung des Tensids.

Bei der Messung der Oberflächenspannung ist also auf konstante Temperatur und besondere Sauberkeit zu achten.

Die Form der Oberfläche hat einen Einfluss auf die zu leistende Oberflächenarbeit, da die resultierende Kraft auf ein Molekül mit der Zahl der umgebenden Moleküle im gezeichneten angrenzenden Bereich wächst.



4 Maximaldruck bei der Bildung von Blasen in einer Flüssigkeit

Lässt man aus einer (dünnwandigen, scharfrandigen) Kapillare eine Blase in eine Flüssigkeit eintreten, so ist dazu ein Überdruck p_k , der so genannte Kapillardruck, erforderlich. Wegen der sich mit dem Blasenradius ändernden Oberflächengestalt ist die Oberflächenspannung hierbei als Differentialquotient

$$\sigma = \frac{dW}{dA} \quad (2)$$

anzusetzen. In differentieller Form lautet die Definition für Arbeit

$$dW = F \cdot dr \quad (3)$$

Aus *Druck = Kraft / Fläche* folgt

$$p_k = F / A \Rightarrow F = p_k \cdot A \quad (4)$$

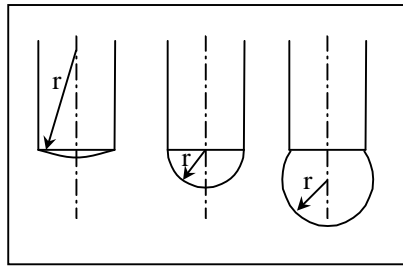
Setzt man Gl. 3 und 4 in Gl. 2 ein, so ergibt sich

$$\sigma = \frac{dW}{dA} = \frac{p_k \cdot A \cdot dr}{dA} \quad (5)$$

Ist die Blase klein genug, so ist der hydrostatische Druck an ihrer Ober- und Unterseite fast gleich, und die Blase hat annähernd Kugelgestalt. Die Fläche A beträgt dann $A = 4 \cdot \pi \cdot r^2$, womit sich für das Differential ergibt: $dA = 8 \cdot \pi \cdot r \cdot dr$. Setzt man dieses in Gl. 5 ein und löst nach p_k auf, erhält man:

$$p_k = \frac{2 \cdot \sigma}{r} \quad (6)$$

Für einen bestimmten Stoff ist σ bei konstanter Temperatur T konstant. Steigert man langsam den Druck in der Kapillare, folgt daraus, dass der Überdruck p_k in der Blase für $r_{\text{Kapillare}} = r_{\text{Blase}}$ einen Maximalwert erreicht, denn vor- und nachher ist $r_{\text{Blase}} > r_{\text{Kapillare}}$, wie man auf der Zeichnung erkennen kann.



Durch einen Überdruck in der Kapillare, der größer als p_k ist, oder einem entsprechendem Unterdruck im Außenraum erzeugt man einen Blasenstrom, der aus der Kapillare austritt. Bei sinkendem Überdruck (bzw. Unterdruck) hört dieser Blasenstrom auf, sobald

$$\frac{2 \cdot \sigma}{r_{\text{Kapillare}}} + h_E \cdot g \cdot \rho_F \quad (7)$$

gerade nicht mehr erreicht wird. Dabei ist $h_E \cdot g \cdot \rho_F$ der hydrostatische Druck, der h_E tief in die Flüssigkeit der Dichte ρ_F eintauchenden Kapillare. Er muss zusätzlich zu p_k überwunden werden. Es gilt in dem Zustand, bei dem der Blasenstrom gerade abreißt:

$$\Delta h \cdot g \cdot \rho_W = \frac{2 \cdot \sigma}{r_{\text{Kapillare}}} + h_E \cdot g \cdot \rho_F, \quad (8)$$

wenn Δh die Differenz der Menisken in einem Wassermanometer ist, mit dem der Überdruck in der Kapillare bzw. der Unterdruck im Außenraum gemessen wird. ρ_W ist die Dichte des Wassers bei Raumtemperatur. g ist die Erdbeschleunigung. Diese Beziehung kann benutzt werden, um mit einer Flüssigkeit bekannter Oberflächenspannung, z. B. Wasser, den Kapillarenradius $r_{\text{Kapillare}}$ zu bestimmen. Das ist einfacher als die Kapillarmündung unter dem Mikroskop auszumessen.

Sind $r_{\text{Kapillare}}$ und ρ bekannt, dann kann die Oberflächenspannung einer anderen Flüssigkeit durch die Messung von h und h_E bestimmt werden.

Für Wasser gilt: $\sigma_{\text{Wasser}} = 72,9 - 0,155(T - 18) [\text{mJ/m}^2]$, mit T [°C]

5 Versuchsdurchführung

1. Das innere, mit einer Skala versehene Rohr R wird sorgfältig gereinigt und anschließend soweit mit destilliertem Wasser gefüllt. **Achtung!** Die Skala ist in ml geeicht. Anschließend setzt man den Gummistopfen ohne T-Stück gerade auf. Man muss aufpassen, dass alles Dicht wird, sonst klappen die Messungen nicht.
2. Eine Kapillare wird aus einem Glasrohr von etwa 5 mm Durchmesser AR-Glas folgendermaßen hergestellt: Man dreht ein etwa 15 - 20 cm langen Abschnitt des Rohres gleichmäßig etwa 1 cm oberhalb des inneren Kegels der farblosen (heißen) Flamme des Bunsenbrenners, bis es gut erweicht ist. Außerhalb der Flamme zieht man dann das Rohr schnell bis auf einen Durchmesser von etwa 1/10 mm Innendurchmesser aus. Zu weite Kapillaren führen zu ungenauen Messungen, bei zu engen Kapillaren reicht der erzeugbare Unterdruck des Wassermanometers nicht mehr aus. Die Kapillare wird an einer passenden Stelle mit einem Diamanten o. Ä. vorsichtig angeritzt und gebrochen. Die Mündung ist von allen Seiten und von vorn mit der Lupe zu kontrollieren: Es muss sich eine kreisrunde dünnwandige scharfrandige Mündung zeigen, ggf. Planschleifen. Die andere Seite des Glasrohres in der Flamme wird rund geschmolzen.
3. Die Kapillare wird mit dem dicken Ende zuerst von unten in das Schlauchstück des T-Rohres geschoben und zwar so weit, dass die Mündung später beim Aufsetzen des T-Rohres zunächst nicht eintaucht.

4. Herstellen des Unterdrucks im Außenraum:
Man füllt das auf dem ganz hochgestellten Tisch stehende Niveaugefäß (dabei den Schlauch zwischen den Niveaugefäßen abknicken, und abgeknickt lassen (geht besser zu zweit), setzt den Stopfen wieder auf und stellt das andere Gefäß unten ab (falls noch nicht geschehen). Die Kapillare kann jetzt in die zu untersuchende Flüssigkeit geschoben werden. Wenn sie kurz vor dem Eintauchen ist, muss der Schlauch losgelassen werden, damit die Flüssigkeit nicht in die Kapillare steigt.
5. Die Plattform mit dem Niveaugefäß wird nun langsam nach unten gedreht bis der Blasenstrom eben versiegt, nicht weiter. Die Niveaudifferenz h im Manometerrohr wird abgelesen, ebenso die Eintauchtiefe der Kapillare h_E und die Temperatur T . Anschließend bringt man den Blasenstrom erneut in Gang. Insgesamt soll für eine Eintauchtiefe h_E etwa 10-mal Δh gemessen werden. Für die Rechnung wird später der gemittelte Wert von Δh benutzt. Die Messung wird bei zwei weiteren Eintauchtiefen h_E wiederholt.
6. Die vom Assistenten ausgegebene Untersuchungsflüssigkeit (zum Beispiel Ethanol), von der man sich die Dichte angeben lässt, wird dann in das Messgefäß gefüllt und etwa 15 min temperiert. Dann wird die unbeschädigte Kapillare eingesetzt.
7. Die Messung von σ wird wie eben beschrieben vorgenommen. Es werden bei drei verschiedenen h_E -Werten etwa je 10 Δh -Werte gemessen.

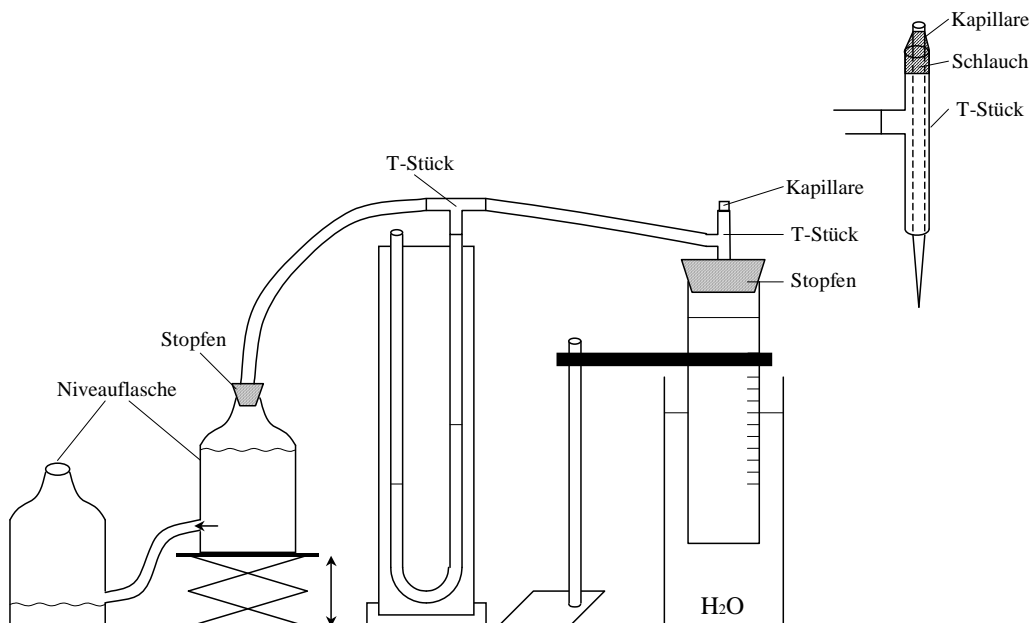
6 Auswertung

Für die Δh -Werte benutzt man die Mittelwerte. Der Fehler hierfür ist der mittlere Fehler des Mittelwertes. Der Fehler der Eintauchtiefe wird geschätzt. Mit Hilfe des Fehlerfortpflanzungsgesetzes wird der Fehler von r für eine Eintauchtiefe berechnet.

Aus den drei r -Werten, die für die verschiedenen Eintauchtiefen ermittelt wurden, ist der gewichtete Mittelwert und der entsprechende Fehler zu berechnen.

Bei der Berechnung von σ der gegebenen Flüssigkeit werden Δh und h_E wie oben beschrieben behandelt. Für r wird der Mittelwert eingesetzt.

Orientieren Sie sich bitte über weitere Methoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung!



Versuchsaufbau zur Ermittlung der Oberflächenspannung