

Versuch 107

Oberflächenspannung (Bügel- und Steighöhenmethode)

1. Aufgaben

- 1.1 Bestimmen Sie die Oberflächenspannung von H₂O und von Spülmittellösungen unterschiedlicher Konzentrationen mit der Abreißmethode.
- 1.2 Stellen Sie die Meßergebnisse graphisch dar.
- 1.3 Bestimmen Sie die Oberflächenspannung von Wasser mit der Methode der kapillaren Steighöhe. Vergleichen Sie Ihre Ergebnisse mit Tabellenwerten.

2. Grundlagen

Stichworte:

Oberflächenspannung, Adhäsionskraft, Kohäsionskraft, Benetzung, Kapillarität, Viskosität, Oberflächenenergie

2.1 Kohäsion und Adhäsion

Die Anziehungskräfte zwischen Atomen bzw. 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 Luft bzw. Vakuum oder anderen Stoffen bildet sie eine Oberfläche (bzw. Grenzfläche).

Die Anziehung zwischen den Teilchen wird als *Kohäsion* bezeichnet. Ihr entgegen wirkt die thermische Eigenbewegung der Moleküle. Bei genügend hoher Temperatur können sich die Teilchen voneinander lösen, frei im Raum verteilen und 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, was einige herausragende Eigenschaften zur Folge hat.

Dieselben Kräfte, die eine Flüssigkeit zusammenhalten, wirken in etwas anderer Weise auch zwischen Flüssigkeit und z.B. einer angrenzenden Gefäßwand. Diesen Effekt bezeichnet man als *Adhäsion*.

Es sind vor allem zwei Erscheinungen, durch welche die Molekularkräfte makroskopisch sichtbar werden: die *Viskosität* (*innere Reibung*, vgl. Versuch 109) und die *Oberflächenspannung*.

2.2 Oberflächenspannung

Betrachtet man ein Molekül im Inneren einer Flüssigkeit, so ist die Resultierende der Anziehungskräfte Null, da die Nachbarmoleküle in alle Richtungen gleichmäßig verteilt sind. Für die Flüssigkeitsmoleküle in einer Grenzschicht (z.B. Oberfläche), deren Dicke dem Radius der Wirkungssphäre der Molekularkräfte entspricht, verschwindet dagegen die resultierende Kraft nicht.

Um ein Molekül aus dem unbeeinflussten Inneren der Flüssigkeit an die Oberfläche zu schaffen, muß gegen die nach innen wirkenden Kräfte Arbeit geleistet werden. Daraus folgt, dass alle an der Oberfläche liegenden Moleküle einen gewissen Vorrat an potentieller Energie besitzen. Die freie Energie der Gesamtheit aller in der Oberfläche liegenden Moleküle ist der Größe der Oberfläche proportional und wird als *Grenzflächen- oder Oberflächenenergie* bezeichnet.

Wenn man die Oberfläche einer Flüssigkeit vergrößert, so wird dabei die Oberflächenenergie vergrößert, das heißt, man muss Energie von außen zuführen. Zur Vergrößerung der Oberfläche um ΔA muss an der Flüssigkeit die Arbeit:

$$\Delta W = \sigma \cdot \Delta A \quad (1)$$

geleistet werden. Bei Verkleinerung der Grenzfläche um ΔA wird diese Arbeit wieder frei. Den Proportionalitätsfaktor σ nennt man *spezifische Oberflächenenergie*. Ihre Einheit ist $\text{Jm}^{-2} = \text{Nm}^{-1}$.

Versucht man eine Flüssigkeitslamelle der Länge l aus der Flüssigkeit zu ziehen, so ist dazu eine Tangentialkraft F notwendig. Man definiert das Verhältnis aus Tangentialkraft F und Länge der Oberflächenberandung (hier: zweifache (!) Lamellenlänge) als *Oberflächenspannung* σ und findet

$$\sigma = \frac{F}{2 \cdot l} \quad (2)$$

Der Vergleich zeigt, daß *spezifische Oberflächenenergie* und *Oberflächenspannung* einander gleich sind!

Die Oberflächenspannung ist sowohl von der Flüssigkeit selbst als auch von dem angrenzenden Stoff abhängig. Bei Angabe des Wertes für σ ist daher stets der angrenzende Stoff zu nennen. Die Oberflächenspannung kann nur dann als reine Materialeigenschaft der Flüssigkeit angesehen werden, wenn die Resultierende der Adhäsionskräfte F_A vernachlässigbar klein gegen die Resultierende der Kohäsionskräfte F_K ist (Beispiel: Grenzfläche Flüssigkeit - Luft).

Bemerkungen:

- Der sichere (stabile) Gleichgewichtszustand irgendeines Systems ist dann erreicht, wenn die potentielle Energie des Systems am kleinsten ist; folglich ist eine Flüssigkeitsoberfläche dann im sicheren Gleichgewicht, wenn ihre Oberfläche den kleinstmöglichen Wert hat. Auf dieser Tatsache beruht auch das Phänomen der *Tropfenbildung*, da eine Kugel bei gegebenem Volumen die kleinste Oberfläche aufweist.
- Eine weitere Wirkung der Oberflächenspannung ist die Erscheinung der *Kapillarität*. Eine benetzende Flüssigkeit erfährt eine kapillare Erhebung (Kapillarattraktion); nichtbenetzende Flüssigkeiten, z.B. Quecksilber, erfahren eine Senkung (Kapillardepression). Die kapillare Erhebung und Senkung ist umso größer, je enger das Kapillarrohr ist. Sie wird durch die Grenzflächen- spannung und den hierdurch bedingten Normaldruck der Grenzflächenspannung verursacht.

2.3. Randwinkel, Benetzung

Wenn die Kohäsionskräfte F_K zwischen den Molekülen der Flüssigkeit größer sind als die Adhäsionskräfte F_A zwischen den Flüssigkeitsmolekülen und den Bausteinen des angrenzenden Stoffes (Bild 1), wirkt auf ein Flüssigkeitsmolekül eine resultierende Kraft F senkrecht zur Oberfläche in das Innere der Flüssigkeit hinein. Die Flüssigkeit ist daher bestrebt, eine möglichst kleine Grenzfläche mit dem angrenzenden Stoff zu bilden. Im Falle des Bildes 1 bezeichnet man die Flüssigkeit als nicht benetzend für den angrenzenden festen Körper. Wird der Randwinkel φ gleich π , das heißt $F_A \ll F_K$, ist die Nichtbenetzung vollständig.

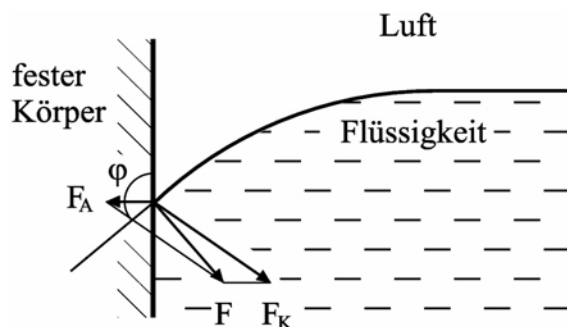


Bild 1: Kohäsionskräfte $F_K >$ Adhäsionskräfte F_A

Sind die Kohäsionskräfte F_K kleiner als die Adhäsionskräfte F_A (Bild 2), so wirkt auf ein Flüssigkeitsmolekül der Grenzschicht eine resultierende Kraft F senkrecht zur Oberfläche aus der Flüssigkeit heraus. Die beiden Stoffe bilden daher eine möglichst große Grenzfläche. In diesem Falle bezeichnet man die Flüssigkeit als benetzend für den angrenzenden Stoff. Verschwindet der Randwinkel φ , das heißt $F_K \ll F_A$, spricht man von vollständiger Benetzung. Taucht man einen festen Körper in eine ihn vollständig benetzende Flüssigkeit (etwa Glas in Wasser), so bleibt nach dem

Herausziehen ein dünner Flüssigkeitsfilm an ihm haften, dessen Entfernung unter Umständen schwierig sein kann.

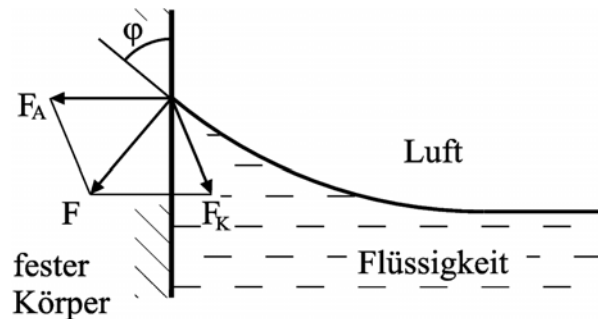


Bild 2: Kohäsionskräfte $F_K < \text{Adhäsionskräfte } F_A$

2.4 Abreißmethode

Ein Platindraht der Länge l ist in einem Bügel eingelötet. Dieser wird an eine geeignete Zugvorrichtung (z.B. Spiralfederwaage) gehängt. Der Bügel soll soweit in die Flüssigkeit eintauchen, daß sich der ganze Platindraht unmittelbar unter der Oberfläche befindet. Es wird vorausgesetzt, dass die Flüssigkeit den Draht vollständig benetzt. Läßt man eine Kraft auf den Bügel wirken, so ist er bestrebt, eine Lamelle aus der Flüssigkeit herauszuziehen (Bild 3). Die dazu notwendige mechanische Arbeit beträgt:

$$\Delta W_{\text{mech}} = F \cdot \Delta s \quad (3)$$

Die Oberflächenenergie ändert sich dabei um:

$$\Delta W_{\text{OF}} = \sigma \cdot 2l \cdot \Delta s \quad (4)$$

(!Faktor 2, da die Lamelle Vorder- und Rückseite besitzt!)

Der Gleichgewichtsfall ($\Delta W_{\text{mech}} = \Delta W_{\text{OF}}$) tritt dann ein, wenn gilt:

$$F = \sigma \cdot 2l \quad (5)$$

Ist die Kraft F kleiner, so wird die Oberfläche nur deformiert, ohne dass eine voll ausgebildete Lamelle entstehen kann. Sobald jedoch der Gleichgewichtszustand einmal erreicht ist, kann sich die nun entstandene Lamelle beliebig vergrößern (das Gleichgewicht existiert unabhängig von Δs), d.h. sie zerreißt innerhalb kurzer Zeit. Im Experiment nähern wir uns dem Gleichgewichtszustand schrittweise an und messen die Kraft F , bei der die Lamelle gerade noch nicht abreißt.

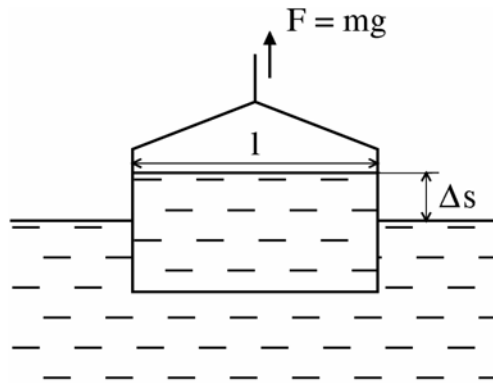


Bild 3: Abreißmethode

Die Oberflächenspannung berechnet sich dann aus:

$$\sigma = \frac{F}{2l} \quad (6)$$

Für genaue Messungen muß eine korrigierte Formel verwendet werden, die das Gewicht der Lamelle sowie Randeffekte des Bügels berücksichtigt (vgl. /1/):

$$\sigma = \frac{F}{2l} - r \left[\sqrt{\frac{F \cdot \rho \cdot g}{l}} - \frac{F}{l^2} \right] \quad (7)$$

r ... Radius des Drahtes, ρ ... Dichte der Flüssigkeit

2.5 Steighöhenmethode

Eine Glaskapillare (Innenradius r) sei vollständig von der zu untersuchenden Flüssigkeit benetzt. Taucht man die Kapillare senkrecht in eine mit Flüssigkeit (hier Wasser) gefüllte Schale, steigt die Flüssigkeit in dem Kapillarrohr bis zu einer Höhe h über den äußeren Spiegel an.

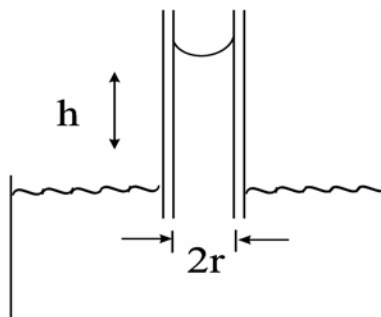


Bild 4: Steighöhenmethode

Bei vollständiger Benetzung bildet die Flüssigkeitsoberfläche in der Kapillare einen Meniskus, der tangential an der Rohrwand endet. An dieser Benetzungsgrenze führt

die Oberflächenspannung längs des Umfangs $2\pi r$ zu einer Zugkraft F_σ , die in der Lage ist, das Gewicht F_G einer Flüssigkeitssäule der Höhe h zu tragen.

Mit $F_\sigma = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \sigma$ und $F_G = \pi \cdot r^2 \cdot \rho \cdot g \cdot h$ folgt nach Gleichsetzung ($F_\sigma = F_G$)

$$h = \frac{2\sigma}{r \cdot \rho \cdot g} \quad \text{bzw.} \quad \sigma = \frac{\rho \cdot g \cdot r \cdot h}{2} \quad (8)$$

Bei Berücksichtigung des Außenradius (R) der Kapillare und der Abmessungen der Schale (Kantenlängen a , b) erhält man folgende Formel (vgl. /1/):

$$\sigma = \frac{\rho \cdot g \cdot r \cdot h}{2 \left(1 - \frac{r (a + b + \pi R)}{a b - \pi R^2} \right)} \quad (9)$$

3. Versuchsdurchführung

3.1 Ansetzen der Lösungen

Eine Ausgangslösung (1 ... 10 %) aus einem handelsüblichen Spülmittel und destilliertem Wasser ist am Versuchsplatz vorhanden. Durch Zugabe von destilliertem Wasser können die erforderlichen geringen Konzentrationen c der Versuchslösungen hergestellt werden. Die genauen Werte werden vom Assistenten vorgegeben bzw. liegen am Versuchsplatz aus.

3.2 Abreißmethode

Die Messung erfolgt mit einer Spiralfederwaage, deren Zugkraft kontinuierlich verändert werden kann. Der Drahtbügel ist mit größter Vorsicht zu behandeln (Pinzette verwenden, Platindraht nicht berühren!). Die Länge l ist vorgegeben. Nachdem der Bügel an die Waage gehängt und in die zu untersuchende Flüssigkeit eingetaucht wurde (der Draht muß sich merklich in der Flüssigkeit, nicht direkt an der Oberfläche befinden), wird die Kraft $m_0 \cdot g$, die sich aus der Summe von Bügelgewicht und Auftrieb ergibt, bestimmt. Anschließend wird der Draht an die Oberfläche gebracht und vorsichtig aus der Flüssigkeit herausgezogen. Die Zugkraft $m \cdot g$ vor dem Abreißen der Lamelle wird gemessen. Die Oberflächenspannung der Flüssigkeit ergibt sich dann nach folgender Gleichung:

$$\sigma = \frac{(m - m_0) \cdot g}{2l} \quad (10)$$

Alle Messungen sind mehrmals durchzuführen. Stellen Sie die Abhängigkeit $\sigma(c)$ grafisch dar und diskutieren Sie die Ergebnisse!

3.3 Steighöhenmethode

Der Innendurchmesser $2r$ der Glaskapillare wird mit einem Meßmikroskop bestimmt. Zur Kalibrierung der Okularskala des Mikroskops benutzt man ein vorhandenes Objektmikrometer, dessen Skala im Mikroskop betrachtet und mit der Okularskala in Deckung gebracht wird. Durch geeignetes Ablesen, z.B.: 100 Skalenteile der Okularskala entsprechen ... mm in der Objektebene, wird die Skala kalibriert, und die Durchmesserwerte können entsprechend umgerechnet werden.

Danach taucht man die Kapillare senkrecht in die mit destilliertem Wasser gefüllte Küvette und bestimmt die Steighöhe (mehrmals wiederholen!) Dabei ist darauf zu achten, daß die Kapillare vor der Messung vollständig benetzt sein muß (Wasser nach oben saugen und Einstellung der Steighöhe von oben her abwarten). Die Berechnung von σ erfolgt nach Gl. 8. Wiederholen Sie die Messung mit Kapillaren anderen Durchmessers!

Alle Meßwerte und Ergebnisse sind mit Genauigkeitsangaben zu versehen.

3.4 Korrektur systematischer Fehler

Schätzen Sie ab, ob die Verwendung der korrigierten Gleichungen (Gl. 7 und 9) erforderlich ist, und korrigieren Sie gegebenenfalls Ihre Ergebnisse!

Der Radius des Platindrahtes beträgt: $r = 0,1$ mm.

Tabellenwert für H_2O : $\sigma = 0.073 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$