

107 – Oberflächenspannung

1. Aufgaben

- 1.1 Bestimmen Sie die Oberflächenspannung von Wasser mit drei verschiedenen Methoden (kapillare Steighöhe, Bügel-/Abreißmethode, maximaler Blasendruck)!
- 1.2 Untersuchen Sie den Einfluss eines Spülmittels auf die Oberflächenspannung des Wassers! Stellen Sie die Messergebnisse grafisch dar und diskutieren Sie die Wirkung von Tensiden!

2. Grundlagen

Stichworte:

Adhäsionskraft, Kohäsionskraft, Energie, Arbeit, Druck, Oberflächenspannung

2.1 Physikalische Grundlagen

2.1.1 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).

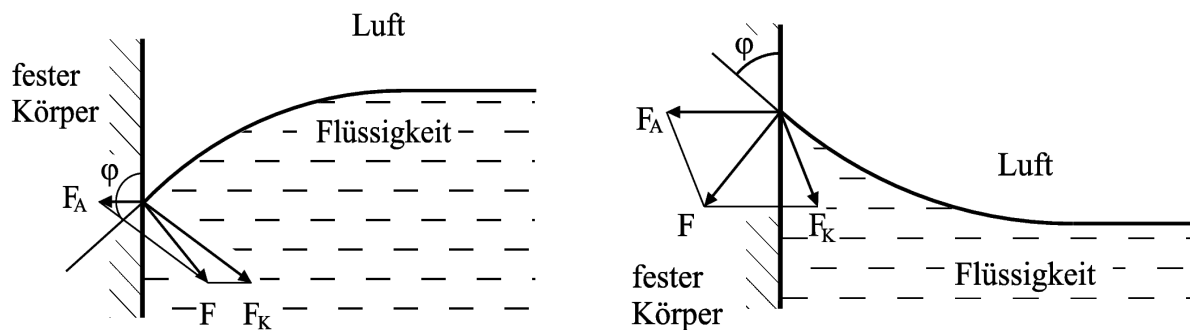
Die Anziehung zwischen den Teilchen wird als *Kohäsion* bezeichnet. Ihr entgegen wirkt die thermische Eigenbewegung der Moleküle. Bei genügend hoher Temperatur können sich die Teilchen voneinander lösen, frei im Raum verteilen und bilden dann ein Gas. Die Kohäsion beruht in vielen Fällen auf sogenannten „*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)* und die *Oberflächenspannung*.

2.1.2 Randwinkel und 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, 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. Man bezeichnet sie als nicht benetzend für den angrenzenden festen Körper.

Bild 1: (a) $F_K > F_A$.(b) $F_K < F_A$.

Ist F_K kleiner als F_A , so wirkt 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. 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.

In einer dünnen Kapillare erfährt eine benetzende Flüssigkeit eine kapillare Erhebung, nichtbenetzende Flüssigkeiten, z.B. Quecksilber, erfahren eine Senkung. Die kapillare Erhebung und Senkung ist umso größer, je enger das Kapillarrohr ist.

2.1.3 Oberflächenenergie und 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.

Wird die Oberfläche einer Flüssigkeit um ΔA vergrößert, vergrößert sich dabei auch die Oberflächenenergie. Die Energiedifferenz ΔW muss in Form von mechanischer Arbeit von außen zugeführt werden. Bei Verkleinerung der Grenzfläche wird diese Arbeit wieder frei. Den Proportionalitätsfaktor zwischen ΔW und ΔA nennt man Oberflächenspannung σ .

Die Oberflächenspannung ist sowohl von der Flüssigkeit selbst als auch von dem angrenzenden Stoff abhängig. Sie 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 (z.B.: Grenzfläche Flüssigkeit - Luft).

2.1.4 Tropfen- und Blasenbildung

Der 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 das Phänomen der *Tropfenbildung*, da eine Kugel bei gegebenem Volumen die kleinste Oberfläche aufweist.

Auch die Entstehung von *Gasblasen* hängt direkt mit der Oberflächenspannung zusammen. Diese Tatsache ermöglicht die Messung der Oberflächenspannung (Blasendruckmethode). Das zugrundeliegende Prinzip kann leicht durch Blasen in ein Trinkröhrchen, das in eine Flüssigkeit getaucht wird, demonstriert werden (vgl. Abschnitt 2.2.3).

2.2 Messmethoden

2.2.1 Abreißmethode

Zieht man eine Lamelle der Länge l aus einer Flüssigkeit (Bild 2), so ändert sich dabei die Oberflächenenergie (vgl. Abschnitt 2.1.3) um:

$$\Delta W_{\text{OF}} = \sigma \cdot \Delta A = \sigma \cdot 2 \cdot l \cdot \Delta s \quad (1)$$

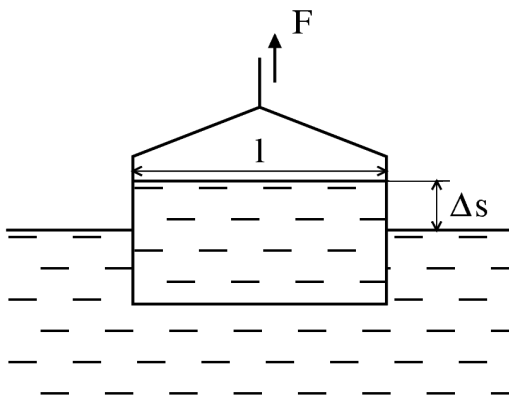


Bild 2: Abreißmethode.

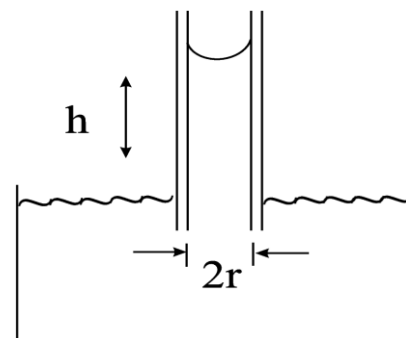


Bild 3: Steighöhenmethode.

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

Die zugehörige mechanische Arbeit beträgt:

$$\Delta W_{\text{mech}} = F \cdot \Delta s \quad (2)$$

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

$$F = \sigma \cdot 2l \tag{3}$$

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 nähert man sich dem Gleichgewichtszustand schrittweise an und misst die Kraft F , bei der die Lamelle gerade noch nicht abreißt.

2.2.2 Steighöhenmethode

Eine Glaskapillare (Innenradius r) soll vollständig von der zu untersuchenden Flüssigkeit benetzt sein. 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 3). Bei vollständiger Benetzung bildet die Flüssigkeitsoberfläche in der Kapillare einen Meniskus, der tangential an der Rohrwand endet (vgl. 2.1.2). An dieser Benetzungsgrenze führt die Oberflächenspannung längs des Umfangs $2\pi \cdot r$ zu einer Zugkraft F_σ , die in der Lage ist, das Gewicht F_G einer Flüssigkeitssäule der Höhe h zu tragen.

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

$$\sigma = \frac{1}{2} \cdot r \cdot \rho \cdot g \cdot h \tag{4}$$

2.2.3 Maximalblasendruckmethode

Das Messprinzip zeigt Bild 4. Bei einem Druck p_1 innerhalb der Kapillare bildet sich eine Grenzfläche flüssig-gasförmig in Form eines Kugelsegments mit dem Radius r_1 . Bei Erhöhung des Drucks vergrößert sich das Volumen der Blase, wobei sich der Radius bis zum Grenzfall der halbkugelförmigen Blase r_2 verringert.

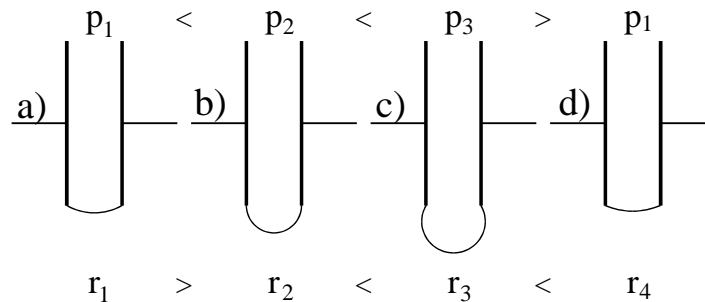


Bild 4: Änderung des Radius r im Vergleich zum Druck p .

Weitere Druckerhöhung vergrößert das Volumen der Blase, wobei sich deren Radius wieder vergrößert. Dieser Zustand ist jedoch instabil, da der aktuelle Druck p_3 größer ist als der Druck, bei dem eine Blase mit dem Radius r_3 existiert. Die Blase löst sich ab und wird vom

Auftrieb an die Oberfläche gedrückt. Bei der Ablösung der Blase sinkt der Druck plötzlich ab, und der beschriebene Vorgang beginnt von neuem, so dass die Blasenbildung bei kontinuierlicher Luftzufuhr periodisch verläuft.

Die Messung des Maximaldrucks ermöglicht bei Kenntnis des Kapillarradius die Berechnung der Oberflächenspannung (Herleitung vgl. Anhang). Ein Vorteil dieser Methode besteht darin, dass jede Blase eine neue Oberfläche bildet und somit bestimmte systematische Fehler (durch Verunreinigungen o.ä.) reduziert werden können. Zusätzlich ermöglicht diese Methode die Messung der Oberflächenspannung, die an der Grenzfläche zweier unterschiedlicher Flüssigkeiten vorliegt.

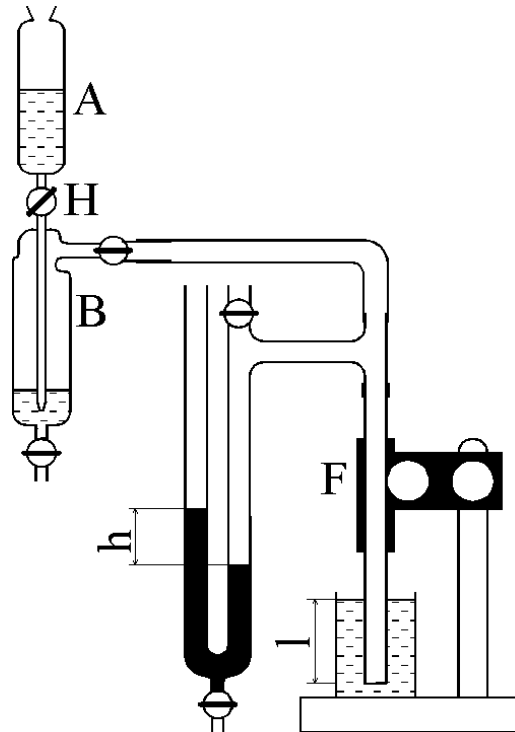


Bild 5: Apparatur zur Messung des Maximalblasendrucks.

Die Messungen erfolgen mit der in Bild 5 skizzierten Anordnung. Die zu untersuchende Flüssigkeit befindet sich in einem Becherglas. Mit Hilfe eines Feintriebs F wird das Messröhrchen in die Flüssigkeit eingetaucht. Die langsame kontinuierliche Druckerhöhung in der Kapillare erfolgt durch Wasserzufluss aus dem Behälter A in den Behälter B . Der Wasserzufluss kann durch den Hahn H geregelt werden. Der Maximaldruck in der Kapillare wird mit einem U-Rohr-Manometer gemessen.

2.3 Tenside

Tenside (Seife, Wasch- und Spülmittel) bestehen aus Molekülen, welche einen hydrophoben (wasserabweisenden) und einen hydrophilen (wasserliebenden) Teil besitzen.

An der Wasseroberfläche ordnen sie sich so an, dass die hydrophilen Enden in Richtung des Wassers und die hydrophoben Enden in Richtung der Luft zeigen. Dadurch verringert sich die Oberflächenspannung. Weil die entstehende Schicht sehr dünn ist, genügt bereits eine geringe Menge des Tensids, um diesen Effekt zu erzeugen.

Die Reinigungswirkung beruht darauf, dass der hydrophobe Teil die Ablösung von Schmutz, Fett o.ä. von einer Festkörperoberfläche unterstützt, indem die *Grenzflächenspannung* zwischen dem Wasser und der festen Oberfläche herabgesetzt wird. Anschließend werden die Schmutzteilchen komplett von Tensidmolekülen umhüllt und damit im Wasser gelöst.

Durch Herabsetzen der Grenzflächenspannung ändert sich auch die Benetzung, d.h. Wasser bildet keine Tropfen mehr, sondern fließt von der Oberfläche ab.

3. Versuchsdurchführung

3.1 Bügel-/Abreißmethode

Ein Platindraht der Länge l ist entsprechend Bild 2 in einen Bügel eingelötet. Dieser wird an eine Spiralfederwaage gehängt, deren Zugkraft kontinuierlich verändert werden kann. Die Länge l ist vorgegeben. Nachdem der Bügel 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 nach Gl.3 zu

$$\sigma = \frac{(m - m_0) \cdot g}{2l} \quad (5).$$

Der Drahtbügel ist mit größter Vorsicht zu behandeln (Pinzette verwenden, Platindraht nicht berühren!). Alle Messungen sind mehrmals durchzuführen!

Für genaue Messungen muss an Gl.5 eine Korrektur angebracht werden, die das Gewicht der Lamelle sowie Randeffekte des Bügels berücksichtigt (vgl. /1/):

$$\sigma = \frac{F}{2l} - K \quad \text{mit} \quad K = r \left[\sqrt{\frac{F \cdot \rho \cdot g}{l}} - \frac{F}{l^2} \right] \quad (6).$$

Hierbei ist r der Radius des Drahtes ($r = 0.1 \text{ mm}$) und ρ die Dichte der Flüssigkeit.

3.2 Steighöhenmethode

Zur Messung des Innendurchmessers der Kapillaren dient ein Messmikroskop. Man stellt die Kapillaröffnung im Mikroskop scharf ein und misst den Innendurchmesser mit der Okularskala (mehrmals durchführen und Mittelwert bilden!). Anschließend wird die Skala mit Hilfe eines Objektmikrometers kalibriert. Bitte beachten: $r = d/2$!

Danach wird die Steighöhe h (Bild 3) mit einem Lineal gemessen. Die Kapillare muss dafür innen vollständig mit Wasser benetzt sein (Wasser vor der Messung nach oben saugen). Die Berechnung von σ erfolgt mit Gl.4.

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

$$\sigma = \frac{1}{2} \cdot r \cdot \rho \cdot g \cdot h \cdot K \quad \text{mit} \quad K = \frac{1}{1 - r \left(\frac{a+b+\pi R}{ab - \pi R^2} \right)} \quad (7).$$

3.3 Maximalblasendruckmethode

Die Kapillare wird am Feintrieb befestigt (vgl. Bild 5) und grob zur Flüssigkeitsoberfläche justiert. Danach senkt man sie langsam ab, bis sie in die Oberfläche eintaucht. Nun wird durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes H ein leichter Überdruck in der Apparatur erzeugt. Es bilden sich Blasen. Regulieren Sie den Druck so, dass möglichst große Zeitabstände (mehrere Sekunden) zwischen den Blasen bestehen!

Wichtig ist, den Einfluß der Eintauchtiefe auf die gemessenen Druckwerte (Höhendifferenzen h am Manometer) zu beachten. Dafür gibt es verschiedene Varianten:

- Kapillare nur sehr wenig eintauchen,
- Eintauchtiefe am Feintrieb messen und vom gemessenen Druckwert subtrahieren &
- Druck für verschiedene Eintauchtiefen l messen und auf $l = 0$ extrapolieren.

Für die Oberflächenspannung erhält man (vgl. Anhang)

$$\sigma = \frac{1}{2} \cdot r \cdot \rho_M \cdot g \cdot h_0 \quad (8)$$

mit r ... Kapillarradius, ρ_M ... Dichte der Manometerflüssigkeit (Wasser), h_0 ... korrigierte bzw. extrapolierte Höhendifferenz am Manometer.

Die Bestimmung des Kapillarradius erfolgt wie in 3.2 beschrieben.

3.4 Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Spülmittelkonzentration c

Nehmen Sie eine Messreihe $\sigma(c)$ mit Methode 3.1 auf! Eine Ausgangslösung (2%ig) 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. Stellen Sie $\sigma(c)$ graphisch dar!

3.5 Hinweise zur Genauigkeitsabschätzung

In allen drei Fällen ergibt sich die Genauigkeit des Endergebnisses aus der Addition der relativen Fehler der Einzelgrößen, d.h.

$$\text{für 3.1)} \quad \frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\Delta(m - m_0)}{(m - m_0)} + \frac{\Delta l}{l} \quad \text{mit} \quad \Delta(m - m_0) = \Delta m + \Delta m_0 \quad (9)$$

$$\text{für 3.2 \& 3.3)} \quad \frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\Delta r}{r} + \frac{\Delta h}{h} \quad (\rho \text{ und } g \text{ werden als fehlerlos betrachtet}) \quad (10).$$

Vergleichen Sie Ihre Ergebnisse mit dem Tabellenwert ($\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 0.073 \text{ N/m}$)!

Anhang: Herleitung der Formel für die Blasendruckmethode:

Zunächst wollen wir folgende Überlegung anstellen: Der Druck in einer stabilen Gasblase vom Radius r ist im Gleichgewicht mit dem Druck der umgebenden Flüssigkeit. Jetzt wollen wir die Blase etwas vergrößern. Die dabei zu leistende Arbeit ist $dW = p \cdot dV$. Da sich bei der Volumenvergrößerung nur der Kugelradius ändern soll, können wir dV durch $A \cdot dr$ ersetzen (A Kugeloberfläche). Damit erhalten wir

$$dW = p \cdot dV = p \cdot 4\pi r^2 dr \quad (11).$$

Die zur Vergrößerung der Kugel notwendige Arbeit dient der Erhöhung der Oberflächenenergie dE durch Vergrößerung der Oberfläche um dA . Wegen $dE = \sigma \cdot dA$ erhält man

$$dE = \sigma \cdot dA = \sigma \cdot \left(\frac{dA}{dr} \right) dr \quad (12),$$

also

$$dE = 8\pi \cdot r \cdot \sigma \cdot dr \quad (13).$$

Damit die Blase stabil bleibt, muss die Gleichgewichtsbedingung $dE = dW$ für die Blase erfüllt sein. Daraus folgt

$$p = \frac{2}{r} \cdot \sigma \quad (14).$$

Der Druck in einer stabilen Gasblase ist also proportional der Oberflächenspannung und umgekehrt proportional dem Blasenradius.