

Stoffwerte von Flüssigkeiten

Oberflächenspannung (PHYWE)

Ziel des Versuches ist, den Platzbedarf eines Ethanol-Moleküls in der Grenzfläche zwischen Dampfphase und Lösung aus der Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung bei wässrigen Ethanol-Lösungen zu ermitteln sowie die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung reiner Flüssigkeiten und deren Eötvös-Konstante zu bestimmen.

Vorbereitung:

-
- Grenzflächenthermodynamik und Grenzflächeneigenschaften
- Oberflächenüberschuß, Gibbssche Gleichung der Oberflächenspannung
- Bedeckungsgrad und Langmuirsche Adsorptionstheorie (Adsorptionsisotherme)

- Oberflächenaktive Substanzen
- Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung, kritischer Punkt
- Molare Oberflächenspannung, Eötvössche Konstante

Literatur:

P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Auflage, VCH-Verlag, Weinheim, 1996, Seiten 216 – 219, 907 – 916, 929 – 933.

G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, 1997, Seiten 329 – 336, 411 – 425.

a) Theoretische Grundlagen der Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung:

Man betrachte eine flüssige Mischphase α mit den beiden Komponenten A und B, die mit ihrer Dampfphase β im chemischen Gleichgewicht steht. Die beiden Phasen α und β seien durch die Grenzfläche $A^{\alpha\beta}$ voneinander separiert. Man kann sich nun vorstellen, dass die beiden Phasen α und β den Raum vollständig mit Stoffmenge ausfüllen, so dass das Volumen V des Gesamtsystems sich aus den Volumina V^α und V^β der beiden Phasen α und β gemäß $V = V^\alpha + V^\beta$ zusammensetzt. Wenn die Konzentrationen der beiden Komponenten in der Phase α sowie β bis an die Grenzfläche konstant wären, dann würde sich auch die Freie Enthalpie G des Gesamtsystems additiv aus den Freien Enthalpien G^α und G^β der beiden Phasen zusammensetzen. Dadurch, dass die Stoffmengen von A und B jedoch im allgemeinen nicht gleichmäßig über die beiden Phasen verteilt sind, sondern sich z.B. an der Phasengrenzfläche anreichern können, unterscheidet sich die Freie Enthalpie G des Gesamtsystems von $G^\alpha + G^\beta$ um einen Beitrag $G^{\alpha\beta}$

$$G^{\alpha\beta} = G - (G^\alpha + G^\beta) \quad (1)$$

der als Freie Grenzflächenenthalpie bezeichnet wird.

Bei den nachfolgenden Überlegungen wird vorausgesetzt, dass zwischen den beteiligten Volumenphasen α bzw. β sowie der Grenzflächenphase $\alpha\beta$ thermisches und mechanisches Gleichgewicht herrscht, d.h. $T^\alpha = T^\beta = T^{\alpha\beta} = T$ und $p^\alpha = p^\beta = p^{\alpha\beta} = p$.

Darüber hinaus sollen die beiden Komponenten A und B sich auch im chemischen Gleichgewicht befinden, d.h. $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta = \mu_A^{\alpha\beta} = \mu_A$ und $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \mu_B^{\alpha\beta} = \mu_B$. Die Freie Enthalpie G des Gesamtsystems hängt nun neben dem Druck p , der Temperatur T und den Stoffmengen n_A und n_B auch von der Grenzfläche $A^{\alpha\beta}$ ab, so dass sich für die Änderung der Freien Enthalpie

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial p} dp + \sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i} dn_i + \frac{\partial G}{\partial A} dA^{\alpha\beta} = -SdT + Vdp + \sum_{i=A}^B \mu_i dn_i + \sigma dA^{\alpha\beta} \quad (2)$$

ergibt, wobei σ die sogenannte Oberflächenspannung der Lösung ist. Die Oberflächenspannung gibt somit an, wie sich die Freie Enthalpie G des Gesamtsystems verändert, wenn Druck, Temperatur und Zusammensetzung konstant bleiben. Nach einigen Umformungen erhält man für konstante Temperatur einen Ausdruck, der die Änderung der chemischen Potentiale von A und B mit der Änderung der Oberflächenspannung verknüpft.

$$\sum_{i=A}^B n_i^{\alpha\beta} d\mu_i + A^{\alpha\beta} d\sigma = 0 \quad (3)$$

was nach Einführung des sogenannten Oberflächenüberschusses der beiden Komponenten

$$\Gamma_i = \frac{n_i^{\alpha\beta}}{A} \quad (4)$$

bezeichnet man die Gleichung (5) auch als die Gibbssche Adsorptionsisotherme oder auch als die Gibbssche Gleichung der Oberflächenspannung.

$$d\sigma = - \sum_{i=A}^B \Gamma_i d\mu_i \quad (5)$$

Wir wollen nun den speziellen Fall betrachten, dass sich eine der beiden Komponenten, z.B. B, bevorzugt in der Grenzfläche anreichert. Dann kann man in Gleichung (5) den Oberflächenüberschuss der andere(n) Komponente(n) vernachlässigen und erhält $d\sigma = -\Gamma_B d\mu_B$. Wenn man nun weiß, wie sowohl das chemische Potential μ_B von B in der Lösung als auch der Oberflächenüberschuß Γ_B von der Konzentration c_B abhängen, dann kann man die Konzentrationsabhängigkeit von σ berechnen.

Dazu muss man beachten, dass viele oberflächenaktive Substanzen (das sind die Substanzen, die sich bevorzugt in der Grenzfläche anreichern) meistens nur eine Monolage ausbilden. Daher bietet sich an, den sogenannten Bedeckungsgrad Θ einzuführen, der angibt, welcher Bruchteil der Monolage bereits mit oberflächenaktiver Substanz besetzt ist. Bei vorgegebener Grenzfläche $A^{\alpha\beta}$ ist der Bedeckungsgrad Θ gemäß

$$\Theta = \frac{\Gamma_B}{\Gamma_B^{\max}} = \frac{n_B}{n_B^{\max}} \quad (7)$$

mit dem Oberflächenüberschuss Γ_B (bzw. der Anzahl der OF-Teilchen n_B) verknüpft, wobei Γ_B^{\max} den Oberflächenüberschuss für die vollständig belegte Monolage bezeichnet und n_B^{\max} die Anzahl der Plätze.

$$\Gamma_B^{\max} = \frac{n_B^{\max}}{A} = \frac{1}{N \cdot a_B} \quad \text{bzw.} \quad a_B = \frac{1}{N \Gamma_B^{\max}} \quad (8)$$

Diese Größen sind wiederum mit dem Flächenbedarf a_B verbunden, die ein einzelnes Molekül B in der gefüllten Monoschicht einnimmt. Dabei ist N die Avogadro-Konstante.

Für das einfachste Adsorptionsmodell (für die Adsorption von Teilchen aus der Gasphase auf einer völlig einheitlichen Grenzfläche) nach Langmuir

$$k_{ads} \cdot p_B \cdot (1 - \Theta) = k_{des} \cdot \Theta \quad (9)$$

hängt der Bedeckungsgrad über

$$\Theta = \frac{K \cdot p_B}{1 + K \cdot p_B} = \frac{K \cdot c_B}{1 + K \cdot c_B} = \frac{K \cdot x_B}{1 + K \cdot x_B} \quad (10)$$

vom Partialdruck, von der Konzentration c_B , bzw. hier dem Molenbruch ($x_B = c_B / c^0$) des gelösten Stoffes ab. Hierbei ist K die thermodynamische Gleichgewichtskonstante für den Anreicherungs- bzw. Adsorptionsvorgang ($K = k_{ads} / k_{des}$). Hat man es mit einer ideal verdünnten Lösung von B in A zu tun, dann kann man das chemische Potential von B durch

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln x_B \quad (11)$$

beschreiben. Somit kennt man alle Abhängigkeiten, um die Gibbssche Adsorptionsisotherme $d\sigma = -\Gamma_B d\mu_B$ zu integrieren. Man erhält dann für die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration an gelöster Substanz B

$$\sigma = \sigma^* - RT \Gamma_B^{\max} \ln(1 + K x_B), \quad (12)$$

wobei σ^* die Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels, d.h. der reinen Komponente A, bezeichnet. Durch experimentelle Untersuchung des Verlaufs von $\sigma = f(x_B)$ ist man in der Lage, neben der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten auch Γ_B^{\max} zu bestimmen und erhält daraus den Flächenbedarf a_B eines Moleküls B in der vollständig gefüllten Monolage.

Die Oberflächenspannung σ der verschiedenen Lösungen wird mit der Ringmethode nach Du Nuoy untersucht. Dazu wird mit einer Torsionswaage die Kraft gemessen, die notwendig ist, um eine Flüssigkeitslamelle, die sich beim Herausziehen des Ringes aus der Lösung bildet, abzureißen. Die Änderung der Freien Enthalpie dG , die benötigt wird, um den Ring mit dem Radius r bei konstanter Temperatur, Druck und Zusammensetzung um ein kleines Stückchen dz nach oben zu ziehen, ist gegeben durch

$$dG = \sigma dA^{\alpha\beta} = \sigma \left(\frac{\partial A^{\alpha\beta}}{\partial z} \right)_{T, p, n_i} dz = -F_{\sigma} dz \quad (13)$$

Bis zum Abreißen ist der Kraft F_{σ} , die auf die Oberfläche wirkt, immer eine entsprechende Federkraft $F_f = -F_{\sigma}$ entgegengerichtet. Da beim Bügelring in unserem Experiment die Änderung der Oberfläche konstant ist :

$$\left(\frac{\partial A^{\alpha\beta}}{\partial z} \right)_{T, p, n_i} = 2 \cdot 2\pi r, \quad (14)$$

erhält man die Oberflächenspannung direkt aus der gemessenen Federkraft $F_{f,max}$ beim Abreißen

$$\sigma = \frac{F_{f,max}}{2 \cdot 2\pi r}. \quad (15)$$

Dabei ist berücksichtigt worden, dass der Ring eine Innen- und Außenseite besitzt.

b) Theoretische Grundlagen der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung

Zur Berechnung der Oberflächenspannung selbst gelten dieselben Voraussetzungen wie unter a), d.h. Benutzung der Gleichungen (14) bzw. (15).

Zum Vergleich der Oberflächenspannungen reiner Stoffe wählt man zweckmäßigerweise nicht die Einheit cm^2 für die Oberflächenvergrößerung, sondern die Seitenfläche eines Würfels, in dem gerade 1 mol der betrachteten Substanz Platz findet. Es lässt sich zeigen, dass in einer solchen Fläche $V_m^{2/3} \text{ cm}^2$ (Molvolumen V_m) immer $N^{2/3}$ Moleküle vorliegen. Die Definitionsgleichung für die molare Oberflächenspannung σ_m lautet:

$$\sigma_m = \sigma \cdot V_m^{2/3} \quad (16)$$

Nach Eötvös fällt die Oberflächenspannung σ bzw. σ_m für die meisten Flüssigkeiten linear mit steigender Temperatur nach folgender Beziehung ab:

$$\sigma_m = k \cdot (T_K' - T) \text{ bzw.} \quad (17)$$

$$-\left(\frac{\partial \sigma_m}{\partial T} \right) = k \quad (18)$$

Dabei sind T_K' die um etwa 6 K verminderte kritische Temperatur der jeweiligen Flüssigkeit und k ihre Eötvössche Konstante, wobei die Oberflächenspannung verständlicherweise in Richtung der kritischen Temperatur gegen Null läuft.

Die Konstante k liegt für viele Flüssigkeiten bei $2,1 \dots 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2/3}$, kleinere Werte zeigen Assoziation in der Flüssigkeit an, größere Werte weisen auf Dissoziation hin. Für die Berechnung von k reicht es auch hin, den Zahlenwert der Oberflächenspannung σ in $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ und den Zahlenwert des Molvolumens V_m in cm^3 zu benutzen.

Bei der Berechnung von σ_m beachte man, dass sich das Molvolumen

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (19)$$

(ρ = Dichte) mit steigender Temperatur vergrößert, d.h., das Molvolumen muss für jede untersuchte Temperatur mittels des kubischen Ausdehnungskoeffizienten α zuvor berechnet werden:

$$V_{v2} = V_{v1} + V_{v1} \cdot \alpha \cdot (v_2^3 - v_1^3) \quad (20)$$

Das bedeutet natürlich, dass die Dichte der Flüssigkeit bei irgendeiner Temperatur und ihr kubischer Ausdehnungskoeffizient bekannt sein müssen.

Aufgaben:

- 1) Man bestimme die maximale Abreißkraft $F_{f, \max}$ bei den verschiedenen vorhandenen Ethanol-Wasser-Mischungen und berechne daraus die Oberflächenspannung σ . Man vergleiche die σ -Werte mit Literaturdaten.
- 2) Man trage die gemessenen Oberflächenspannungen σ gegen die Molenbrüche von Ethanol x_B auf. Mit Hilfe eines nicht-linearen Kurvenregressionsprogramms muss man die Messdaten an Gleichung (12) anpassen. Man bestimme aus den Regressionsparametern den Oberflächenüberschuss Γ_B^{\max} , und daraus weiter den Flächenbedarf eines einzelnen Ethanol-Moleküls in der vollständig gefüllten Monolage a_B . Durch Betrachtung der Gleichgewichtskonstanten K schätze man ab, ob es zu einer Anreicherung der Ethanol-Moleküle an der Oberfläche kam.
- 3) Man schätze den Wert des Platzbedarfs a_B eines Ethanol-Moleküls im Rahmen eines einfachen geometrischen Modells ab, das von einer dichtesten Packung und einer vollständig gefüllten Monolage und von kugelförmigen Molekülen ausgeht und vergleiche diesen Wert mit dem aus der Konzentrationsabhängigkeit von σ experimentell bestimmten Wert so wie Literaturdaten.
- 4) Es ist die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung σ von Wasser oder Ethanol zwischen 20 und maximal 50 °C zu ermitteln. Der funktionale Zusammenhang der molaren Oberflächenspannungen mit der Temperatur ist graphisch darzustellen. Aus den Geradenparametern der linearen Regression ist die Eöt-vössche Konstante zu berechnen und mit Literaturdaten zu vergleichen.

a) Durchführung (Konzentrationsabhängigkeit):

Es sind Proben mit den Konzentrationen 0; 10; 20; 40; 75 und 100 Mol-% Ethanol zu vermessen.

Die Versuchsanordnung ist entsprechend Abb. 1 aufzubauen; das Tensiometer wird mit der kurzen Stativstange im V-förmigen Fuß verankert.

In die Kristallisierschale gibt man mittels Messzylinder ausreichend Flüssigkeit (~ 80 ml), stellt den Zeiger des Tensiometers auf Null mN und hängt den Messring mit dem Seidenfaden an die linke Seitenstange des Tensiometers. Mittels der Stellschraube hinten am Tensiometer (Torsionswaage) wird die bewegliche Querstange so eingestellt, dass sie sich auf beiden Seiten im weißen Feld zwischen den schwarzen Markierungen befindet.

Man taucht den Ring vollständig in die Flüssigkeit ein, indem man mit dem Labor-Hub-Boy die Kristallisierschale in die richtige Höhe bringt.

Dann wird die Kristallisierschale mittels des Hub-Boys langsam abgesenkt und an der Torsionswaage der Zeiger gleichzeitig so verstellt, dass der Querbalken ständig zwischen den Markierungen im weißen Feld verbleibt, bis der Kontakt des Ringes mit der Flüssigkeitsoberfläche reißt. Die jetzt abzulesende Einstellung am Tensiometer entspricht der maximalen Federkraft $F_{f,max}$ beim Abreißen für die entsprechende Mischung.

Allerdings ist der so erhaltene Wert noch etwas ungenau. Um die Abreißkraft exakt zu ermitteln, wird das Tensiometer nochmals um etwa 0,1 mN zurückgestellt und der Ring an der Querstange vorsichtig in die Flüssigkeit gedrückt, so dass er teilweise wieder eintaucht. Dann stellt man am Tensiometer ganz langsam wieder höhere Werte ein, ohne die Kristallisierschale zu bewegen. Da dabei die Flüssigkeitsoberfläche nicht mehr erschüttert wird, weil man die Kristallisierschale nicht mehr mittels des Hub-Boys bewegt, ist der so ermittelte Wert genauer.

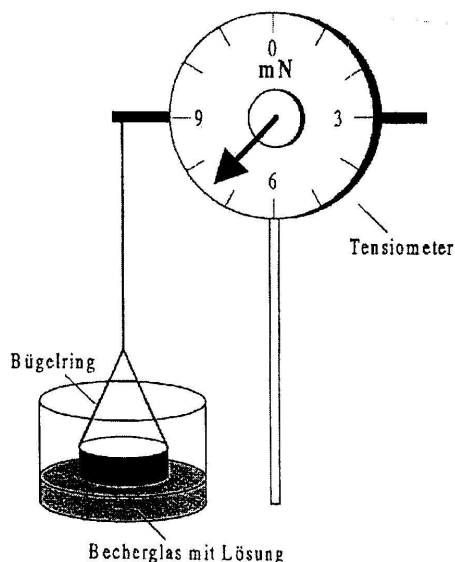


Abb. 1: Prinzipskizze der Apparatur nach Du Nuoy

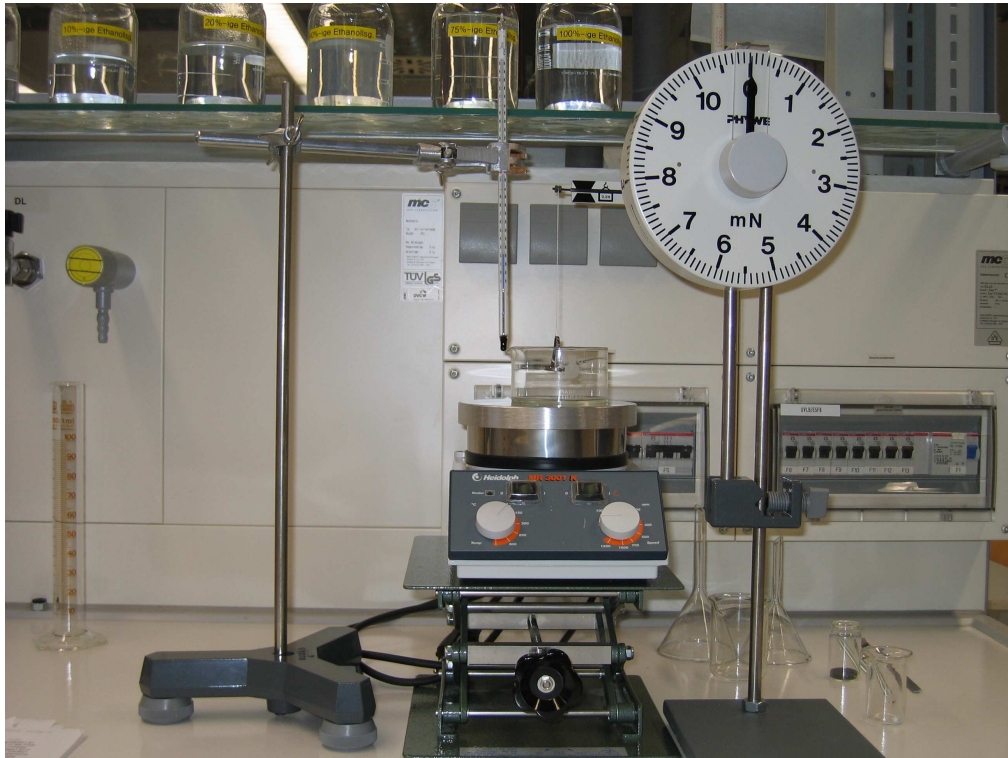


Abb. 2: Apparatur zur Bestimmung der Oberflächenspannung nach Du Nuoy

Diese Messung wird für alle Lösungen mehrmals durchgeführt (3...5- mal) und anschließend die jeweilige Lösung zur Wiederverwendung in die richtige Vorratsflasche zurückgegossen. Die Kristallisierschale und der Ring sind vor jeder neuen Füllung mit destilliertem Wasser abzuspülen und vorsichtig abzutrocknen.

b) Durchführung (Temperaturabhängigkeit)

Auf den Hub-Boy wird ein Magnetrührer mit Heizplatte gesetzt. Die Messungen erfolgen wie oben beschrieben, nur dass man hier dafür Sorge tragen muss, dass das Rührwerk auf dem Hub-Boy sicher steht und man in die Flüssigkeit einen Magnetrührstab gibt sowie zusätzlich ein Laborthermometer anbringt, mit dem man die Temperatur in der Flüssigkeit misst.

Es werden bei 10 gut verteilten Temperaturen im Bereich von Raumtemperatur bis 50°C jeweils die Abreißkräfte bestimmt. Vor jeder Messung ist die Flüssigkeit zu erwärmen und zu rühren. Sobald die benötigte Temperatur fast erreicht ist, schaltet man die Heizplatte aus und lässt die Temperatur sich durch die Restwärme der Heizplatte stabilisieren. Dann wird der Rührer abgeschaltet und nach Beruhigung der Flüssigkeit die Messung der Oberflächenspannung wie oben angegeben durchgeführt. Anschließend wird auf die nächste Temperatur hochgeheizt.

c) Reinigung:

Zum Schluss muss eine besonders sorgfältige Reinigung aller mit der Flüssigkeit in Berührung gekommenen Teile erfolgen (ausspülen der Schale mit Aceton, entfetten des Ringes mit Spülmittel, abspülen mit Aceton und abtrocknen).