

Untersucht werden Kräfte an Ober- bzw. Grenzflächen von Flüssigkeiten und ihre Abhängigkeit von der Temperatur.

1. Theoretische Grundlagen

1.1 Oberflächenspannung, Grenzflächenspannung

Zwischen den Molekülen einer Flüssigkeit wirken sowohl anziehende als auch abstoßende Kräfte geringer Reichweite. Der Abstand r_1 zweier nächster Nachbarn stellt sich so ein, dass die Summe der abstoßenden und der anziehenden Kräfte gerade verschwindet. Wenn der Abstand zwischen zwei Molekülen etwas größer als dieser Normalabstand ist, so überwiegt die Anziehungskraft, ist er dagegen etwas kleiner, dann stoßen sich die Moleküle gegenseitig ab. Ein beliebiges Molekül der Flüssigkeit (*Zentralmolekül*) wird daher von allen Nachbarmolekülen angezogen, deren Abstand vom Zentralmolekül größer als r_1 , aber kleiner als der Radius r_2 der Wirkungssphäre der **Molekularkräfte** ist.

Die Anziehungskräfte zwischen den Bausteinen (*Molekülen, Atomen, Ionen*) eines Stoffes nennt man allgemein **Kohäsionskräfte**, da sie für den Zusammenhalt des Stoffes sorgen. Es existieren aber auch anziehende Kräfte zwischen benachbarten Bausteinen verschiedener Stoffe, die als **Adhäsionskräfte** bezeichnet werden.

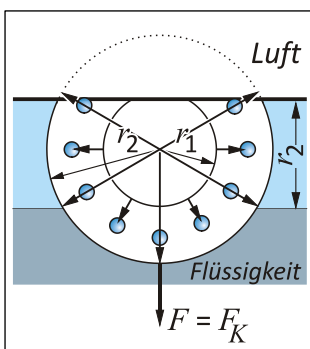


Bild 1: Flüssigkeitsmolekül an einer Oberfläche

Betrachtet man ein Molekül im Inneren einer Flüssigkeit, so ist die Resultierende der Anziehungskräfte Null, da die Nachbarmoleküle über alle Richtungen gleichmäßig verteilt sind. Für ein Flüssigkeitsmolekül in einer Grenzschicht (*Oberfläche*), deren Dicke dem Radius der Wirkungssphäre der Molekularkräfte entspricht, verschwindet dagegen die resultierende Kraft im Allgemeinen nicht (**Bild 1**). Es sind zwei Möglichkeiten zu diskutieren:

Möglichkeit 1: Die Kohäsionskräfte zwischen den Molekülen der Flüssigkeit sind größer als die Adhäsionskräfte zwischen den Flüssigkeitsmolekülen und den Bausteinen des angrenzenden Stoffes (**Bild 2a**). In diesem Fall 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 anderen Stoff zu bilden. Zur Vergrößerung dieser Fläche um ΔA muss der Flüssigkeit eine Arbeit

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

zugeführt werden. Bei einer Verkleinerung der Grenzfläche um ΔA wird eine Arbeit gemäß Gleichung (1) frei. Der Proportionalitätsfaktor σ wird als Oberflächenspannung ($[\sigma] = \text{J} \cdot \text{m}^{-2} = \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$) bezeichnet.

Die Oberflächenspannung ist sowohl von der Natur der Flüssigkeit als auch von der Natur des angrenzenden Stoffes abhängig. Bei Angabe eines 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

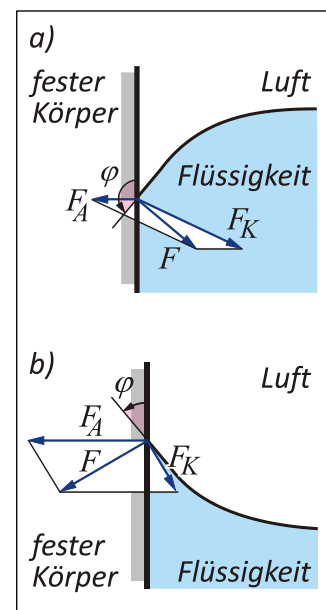


Bild 2: Kräfte auf ein Grenzschichtmolekül

klein gegen die Resultierende der Kohäsionskräfte F_K ist (*Beispiel: Flüssigkeit – Luft*). Die Oberfläche selbst stellt sich immer senkrecht zur Resultierenden F der Adhäsions- und Kohäsionskräfte ein. Im Fall des **Bildes 2a** bezeichnet man die Flüssigkeit als nicht benetzend für den angrenzenden festen Körper. Wird der Randwinkel $\varphi = \pi$, und ist $F_A \ll F_K$, ist die Nichtbenetzung vollständig.

Möglichkeit 2: Die Kohäsionskräfte sind kleiner als die Adhäsionskräfte (**Bild 2b**). Dann wirkt auf ein Flüssigkeitsmolekül der Grenzschicht eine resultierende Kraft F senkrecht zur Oberfläche der Flüssigkeit heraus. Die beiden Stoffe bilden daher eine möglichst große Grenzfläche. In diesem Fall bezeichnet man die Flüssigkeit als benetzend für den angrenzenden Stoff. Verschwindet der Randwinkel φ , also $F_A \gg F_K$, spricht man von vollständiger Benetzung.

Taucht man einen festen Körper in eine vollständig benetzende Flüssigkeit (*etwa Glas in Wasser*), so bleibt nach dem Herausziehen ein dünner Flüssigkeitsfilm an ihm haften. Bei nicht benetzenden Flüssigkeiten (*Wasser auf Fettschicht*) bilden sich mehr oder weniger kugelförmige Tropfen.

1.2 Bestimmung der Oberflächenspannung nach der Abreißmethode

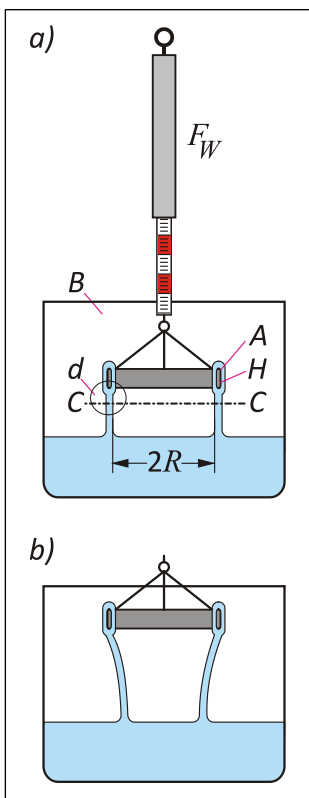


Bild 3: Anordnung zum Messen der Oberflächenspannung

Zur Messung der Oberflächenspannung dient die in **Bild 3** dargestellte prinzipielle Messanordnung. Ein **Ring A** vom Durchmesser $2R$, mit scharfer Schneide, der an einem Federkraftmesser F_W hängt, ist von der Flüssigkeit, deren Oberflächenspannung gemessen werden soll, vollständig benetzt, so dass an der Schneide ein zylindrischer Flüssigkeitsfilm vom mittleren Durchmesser $2R$ (*Schneidendicke sehr klein gegen $2R$*) hängt.

Der Flüssigkeitsfilm hat das Bestreben, seine Oberfläche zu minimieren (*Minimalfläche, Bild 3b*). In gewissem Sinn lässt sich deshalb eine Flüssigkeitsoberfläche mit einer gespannten Gummimembran vergleichen, in der ebenfalls tangential zur Oberfläche eine Kraft wirkt, die sich zu verkleinern sucht. Die Oberflächenspannung unterscheidet sich aber wesentlich von der elastischen Spannung einer Gummimembran, indem sie bei Vergrößerung oder Verkleinerung der Oberfläche den **gleichen Wert** behält, während sich die elastische Spannung mit der Flächenänderung gleichsinnig ändert.

Ist die Oberflächenspannung gering, lassen sich große Oberflächen mit entsprechender Einschnürung erzeugen (**Bild 3b**). Der Film reißt dann an der Stelle mit kleinstem R . Im Versuch gehen wir von $R = \text{konst.}$ aus.

Zur Aufstellung der Gleichgewichtsbedingungen denken wir uns den Flüssigkeitszylinder in der **Ebene C-C** aufgeschnitten und bringen an der Schnittfläche die vor dem Aufschneiden vorhandenen inneren Spannungen als Ersatzkräfte F an. Mit der Innen- und Außenseite des Rings hat der Flüssigkeitsfilm zwei Grenzschichten der Länge $2\pi \cdot R$. Die Ersatzkräfte ergeben sich nach der Gleichung (1), wenn man Arbeit verrichtet, indem man den Ring ein Stückchen der Länge Δs nach oben zieht:

$$\Delta W = \delta \cdot \Delta A = F \cdot \Delta s \quad (2)$$

mit $\Delta A = 2 \cdot 2\pi \cdot R \cdot \Delta s$ ist dann:

$$F = 4\pi \cdot R \cdot \sigma . \quad (3)$$

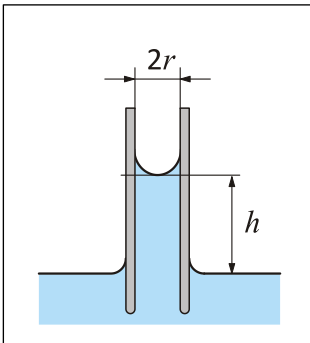
Es ist $F \approx \text{konst.}$ entlang der Länge s .

Um einen Spannungszustand mit dieser Ersatzkraft F zu erzeugen, muss F durch äußere Kräfte kompensiert werden. Im Versuch werden diese durch die Kraft F_W eines Torsionskraftmessers abzüglich der Gewichtskraft F_G des Ringes aufgebracht. Da der Ring sich nur sehr wenig über die Flüssigkeit anheben lässt (**Bild 3aw** überzogen dargestellt), nimmt man für F_W den Maximalwert beim Abriss des Films.

$$\text{Dann ist } F = F_W - F_G \quad \text{und} \quad \sigma = \frac{F_W - F_G}{4\pi \cdot R} . \quad (4)$$

Hinweis: Im Versuch wird F_G durch Justierung am Torsionskraftmesser kompensiert!

1.3 Bestimmung der Oberflächenspannung aus der kapillaren Steighöhe



Taucht man eine Kapillare vom Durchmesser $2r$ in eine Flüssigkeit der Dichte ρ , so dass sie ganz von dieser benetzt ist, so steigt diese in der Kapillare bis zu einer Höhe h hoch. Die Flüssigkeitssäule h hat die Gewichtskraft

$$F_G = \rho \cdot V \cdot g = \rho \cdot \pi \cdot r^2 \cdot h \cdot g \quad (5)$$

und hängt an einer ringförmigen Lamelle, die im Schnitt die Kraft

$$F_S = \sigma \cdot 2\pi \cdot r \quad (6)$$

überträgt. Im Gleichgewichtszustand folgt aus den Gleichungen (5) und (6)

$$\sigma = \frac{1}{2}\rho \cdot g \cdot r \cdot h . \quad (7)$$

Bild 4: Steighöhe einer benetzenden Flüssigkeit in einem engen Rohr

Ergänzung: Bisher war von Oberflächen einer Flüssigkeit Luft gegen Luft die Rede. Auch Grenzflächen zwischen beliebigen Stoffen i und k haben jeweils eine Grenzflächenspannung σ_{ik} . Sie kann auch negativ sein, wenn z.B. ein Festkörper die Moleküle einer Flüssigkeit stärker anzieht als diese miteinander. Dann tritt mindestens teilweise Benetzung ein. Negative Grenzflächenenergie zwischen zwei Flüssigkeiten führt zur Durchmischung.

Wo eine Flüssigkeitsoberfläche an eine Gefäßwand grenzt, wirken drei Randspannungen. In **Bild 5** ist σ_{23} (fest – flüssig) als negativ, d. h. aufwärts zeigend dargestellt. Ein Gleichgewicht verlangt aber

$$\sigma_{12} - \sigma_{13} = -\sigma_{23} \cdot \cos \varphi \quad (8)$$

Wenn die **Haftspannung** $\sigma_{13} - \sigma_{12}$ größer ist als σ_{23} , so ist $\varphi = 0^\circ$. Die Flüssigkeit kriecht ganz an der Wand hoch.

Ist σ_{12} positiv und größer als σ_{13} , also die Haftspannung negativ, dann wird $\varphi > 90^\circ$ (bei Quecksilber – Glas $\varphi=138^\circ$).

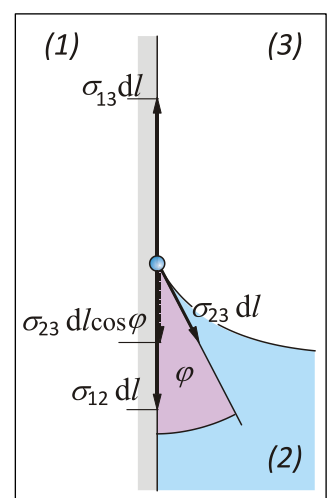


Bild 5: Zusammenhang zwischen der Haftspannung und dem Randwinkel

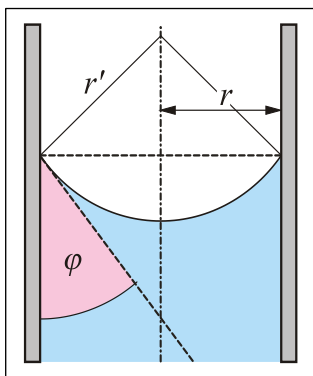


Bild 6: Steighöhe einer unvollständig benetzenden Flüssigkeit in einem Rohr

Bei unvollständiger Benetzung (**Bild 6**) in einem Rohr (*Kapillare*) ist die Steighöhe h vom Randwinkel φ abhängig. r' sei der Krümmungsradius der Flüssigkeitsoberfläche. Dann liefert Gleichsetzung des hydrostatischen und des **Kapillardruckes** $p = 2\sigma/r' = 2\sigma \cdot \cos \varphi / r$ eine Steighöhe

$$h = \frac{2\sigma \cdot \cos \varphi}{\rho \cdot g \cdot r} \quad \text{oder mit (8)} \quad h = \frac{2(\sigma_{13} - \sigma_{23})}{\rho \cdot g \cdot r} \quad (9)$$

Schreibt man dies als

$$2\pi \cdot r \cdot (\sigma_{13} - \sigma_{23}) = \pi \cdot \rho \cdot g \cdot r^2 \cdot h,$$

so sieht man deutlich, wie die Differenz der Randkräfte die Flüssigkeitssäule $\pi \cdot r^2 \cdot h$ hochzieht.

2. Versuch

2.1 Vorbetrachtung

Aufgabe 1: Warum treten Oberflächenspannungen an einer Grenzschicht eines festen Körpers und einer Flüssigkeit (z.B.: *Wasser*) auf? Welche Kräfte wirken auf ein Grenzschichtmolekül und in welchem Zusammenhang stehen diese zueinander (*stichpunktartige Erläuterung*)?

Aufgabe 2: Wie hoch steigt Wasser in einer Röhre mit einem Innendurchmesser von $d_i=0,5$ mm bei einer Raumtemperatur von $\vartheta_{RT}=25^\circ\text{C}$, wenn der Kontaktwinkel $\varphi_K=0^\circ$ ist. Die Oberflächenspannung von Wasser beträgt $\sigma=0,073$ N/m.

Aufgabe 3: Welche Effekte treten bei einer benetzenden bzw. einer nicht benetzenden Flüssigkeit auf? Wie kann man die Benetzung beeinflussen?

2.2 Versuchsdurchführung

2.2.1 Verwendete Geräte

Torsionskraftmesser, 2 Messringe mit $d=(19,5 \pm 0,1)$ mm, höhenverstellbarer Labortisch, Heizplatte mit Ölgefäß, Thermometer, Kapillare, Küvette,

2.2.2 Versuchshinweise

Aufgabe 1: Bestimmung der Oberflächenspannung nach der **Abreißmethode** für **zwei** unterschiedliche Flüssigkeiten.

- Entfetteten Sie sorgfältig den Messring 1 (*Wasser, Ethanol*).
- Spülen Sie den Messring dann gründlich mit destilliertem Wasser ab.
- Befestigen Sie ihn nach dem Abtropfen mit dem Faden am linken Arm des Torsionskraftmessers.
- Stellen Sie den Zeiger des Kraftmessers auf „0“.
- Kompensieren Sie das Gewicht des Messringes mit dem hinteren Drehknopf des Kraftmessers so, dass sich der Hebelarm im weißen Zwischenfeld der Schneidenanzeige befindet.
- Reinigen und spülen Sie die Küvette gründlich.

Hinweis: Zur Verhinderung einer Verwässerung des Ethanolts empfiehlt es sich die Küvette zuerst mit Ethanol zu befüllen und beide Messmethoden (Aufgabe 1 und 2) durchzuführen!

- Füllen Sie die Küvette bis zur Hälfte mit der zu untersuchenden Flüssigkeit.
- Schieben Sie die Küvette auf dem höhenverstellbaren Tisch unter den Messring.
- Tauchen Sie durch Anheben der Tischfläche den Messring **etwa 3 mm** tief in die Flüssigkeit ein.
- Senken Sie zur Messung den Tisch langsam und ohne die Flüssigkeit zu erschüttern ab.
- Verstellen Sie dabei gleichzeitig den Messknopf des Kraftmessers so, dass der Hebelarm seine Nulllage praktisch beibehält.
- Lesen Sie beim Abreißen der Verbindung zwischen Flüssigkeit und Schneide des Messringes die Messknopfeinstellung ab.
- Nehmen Sie dazu Messreihen mit **mindestens 10 Messungen** auf.

Aufgabe 2: Bestimmung der Oberflächenspannung nach der **Kapillarmethode** für zwei unterschiedliche Flüssigkeiten

- Reinigen Sie die Kapillare sorgfältig mit Fettlösungsmittel und destilliertem Wasser (*Laborpersonal verständigen!*). Selbst geringfügige Fettsuren können die Benetzung verhindern.
- Tauchen Sie das Röhrchen vollständig in die zu untersuchende Flüssigkeit, bis sich die Kapillare vollständig und luftblasenfrei gefüllt hat.
- Stellen Sie die Kapillare senkrecht in die Flüssigkeit und warten Sie die Einstellung der Steighöhe h von oben her ab.
- Messen Sie die Steighöhe h als Differenz aus der Höhe des Flüssigkeitsspiegels und des Flüssigkeitsspiegels in der Kapillare mit einem am Gefäß befindlichen Maßstab.
- Nehmen Sie dazu Messreihen mit **mindestens 10 Messungen** auf.
- Der Kapillarinne Durchmesser ist gegeben.
- Entnehmen Sie die benötigten Flüssigkeitsdichten den Tabellenwerken.

Aufgabe 3: Bestimmung der Oberflächenspannung nach der Abreißmethode für Olivenöl in Abhängigkeit von der Temperatur (*Aufnahme der Abkühlungskurve*)

- Diese Messung erfolgt analog zur **Aufgabe 1**.
- Füllen Sie das Olivenöl in das Ölgefäß und stellen Sie dieses auf die Heizplatte (*befestigen*).
- Führen Sie die Kraftmessung **mindestens 10-mal** bei Raumtemperatur durch.
- Schalten Sie nun die Heizplatte ein.
- Schalten Sie die Heizplatte ein. Bei Erreichen von **ca. (100 bis 110)°C** schalten Sie die Heizplatte wieder aus und warten Sie das Nachheizen ab.
- Beginnen Sie die Kraftmessung bei der sich einstellenden Temperatur von $\vartheta=150\text{ °C}$.
- Nehmen Sie beim Abkühlen **in Schrittwerten von $\Delta T = 10\text{ K}$** jeweils eine Kraftmessung vor.
- Beenden Sie die Messung bei $\vartheta=30\text{ °C}$.

2.3 Versuchsauswertung

Aufgabe 1 und 2: Bestimmung der Oberflächenspannung nach der *Abreiß-* und der *Kapillarmethode* für zwei unterschiedliche Flüssigkeiten

- Berechnen Sie die Oberflächenspannungen nach der **Abreiß-** bzw. der **Kapillarmethode** für zwei unterschiedliche Flüssigkeiten.
- Ermitteln Sie die dazugehörigen Messunsicherheiten der Oberflächenspannung σ , in dem Sie aus den Messwerten der Kräfte F die Mittelwerte sowie die Messabweichungen aus den Summen der systematischen und der zufälligen Fehler (*Mittelwert, Standardabweichung, t-Verteilung*) bestimmen.
- Vergleichen Sie die ermittelten mit den tabellarischen Werten.
- Diskutieren Sie die Ergebnisse.

Aufgabe 3: Bestimmung der Oberflächenspannung nach der Abreißmethode für Olivenöl in Abhängigkeit von der Temperatur

- Stellen Sie die Temperaturabhängigkeit in einem Diagramm der Funktion $\sigma = f(\vartheta)$ graphisch dar und bestimmen Sie den Anstieg des Graphen. Welchen funktionalen Zusammenhang erkennen Sie?
- Tragen Sie die Fehlerbalken in das Diagramm ein und schätzen Sie die relativen Messabweichungen der Oberflächenspannung σ sowie der Temperatur ϑ ab.