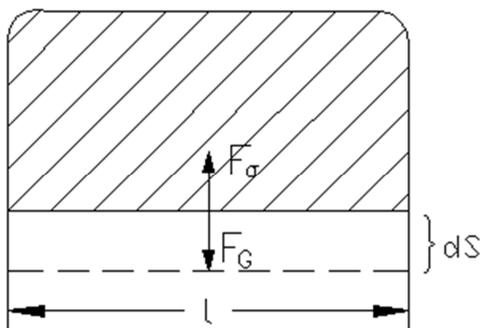


Aufbau der Materie: Oberflächenspannung von Flüssigkeiten
EÖTVÖSSche Regel

In diesem Versuch soll die Oberflächenspannung einer Substanz in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden.

Grundlagen zum Versuch

An den Oberflächen von Flüssigkeiten und Festkörpern herrschen andere Kräfteverhältnisse als im Inneren. Während im Innern jedes Molekül von allen Seiten von anderen umgeben ist, die auf sie Anziehungskräfte ausüben, wirken auf die Moleküle an der Oberfläche nur einseitig nach innen gerichtete Kräfte. Die Oberfläche ist daher bestrebt, sich so weit wie möglich zu verkleinern. Dabei tritt parallel zur Oberfläche eine kontrahierende Kraft auf, deren auf die Längeneinheit bezogener Wert als Oberflächenspannung (N/m) bezeichnet wird. Als Maß für die spezifische Oberflächenenergie gilt die Arbeit, die notwendig ist, um die Oberfläche der Flüssigkeit um 1 m^2 zu vergrößern; ihre Dimension ist Nm/m^2 bzw. J/m^2 . Üblicherweise werden die Ausdrücke Oberflächenspannung und spezifische Oberflächenenergie synonym gebraucht. (N/m) und (J/m^2) stellen die gleiche Dimension dar.



Zur Veranschaulichung der Oberflächenspannung ist in Abb.1 ein Flüssigkeitsfilm dargestellt, der mittels eines U-förmigen Drahtrahmens und eines beweglichen Drahtbügels erzeugt wird. Der Flüssigkeitsfilm hält den Drahtbügel, an dem eine Kraft F_G angreift; mit einer Kraft $F_\sigma = F_G$. Die Kraft F_σ hängt von der Länge des Bügels l ab, nicht aber von der Filmfläche $2A$ (Vorder- und Rückseite). Wird der Bügel aus dem Gleichgewicht um die Strecke ds verschoben, dann wird folgende Arbeit geleistet

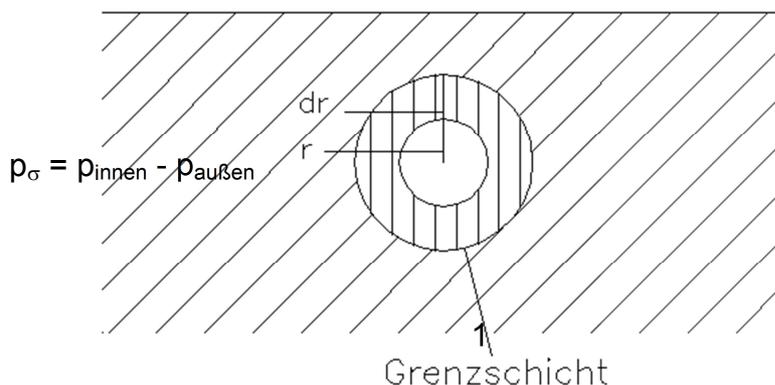
$$dw = F_\sigma ds = \sigma 2 l ds = \sigma dA$$

$$dw = \sigma dA$$

$$\sigma = dw/dA = \text{Oberflächenspannung} = \text{Oberflächenenergie}$$

(1)

Infolge der Oberflächenspannung σ einer Flüssigkeit steigt Luft in Form von definierten Bläschen in dieser Flüssigkeit auf.



Für die Kugel (Blase) gilt:

$$A = 4 \pi r^2 \qquad dA/dr = 8 \pi r \qquad dA = 8 \pi r dr \qquad (2)$$

$$\text{Druck:} \qquad P = F/A \qquad F = P \cdot A \qquad (3)$$

Bei der Ausdehnung der Blase (Kugel) um dr wird folgende Arbeit geleistet:

$$dw = F dr \quad \text{mit (3)} \qquad dw = P A dr \qquad (4)$$

Aus (1) $dw = \sigma dA$ und (4) folgt:

$$\sigma dA = P A dr \qquad \text{A und dA aus (2) eingesetzt}$$

$$\sigma (8 \pi r dr) = P (4 \pi r^2) dr$$

$$2 \sigma = P r$$

$$P_\sigma = 2 \cdot \sigma / r$$

In der Technik wird σ immer auf 1 m^2 bezogen. Um die Oberflächenspannung verschiedener Flüssigkeiten auf molekularer Ebene miteinander vergleichen zu können, bezieht man sich nicht auf 1 m^2 , sondern auf die Oberfläche, die bei allen Stoffen die gleiche Anzahl von Molekülen enthält. Man multipliziert daher mit der Größe $\bar{V}^{2/3}$, das ist $1/6$ der Oberfläche desjenigen Würfels, der gerade 1 Mol der Substanz umschließt. Die Größe $\sigma_m = \sigma \bar{V}^{2/3}$ wird als freie **molare** Oberflächenenergie bezeichnet. Es ergibt sich somit die mit dem Theorem der übereinstimmenden Zustände zusammenhängende Gleichung:

$$\sigma_m = \sigma \bar{V}^{2/3} \qquad \bar{V} = \text{Molvolumen} \qquad (4)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von normalen (d.h. nicht assoziierten) Flüssigkeiten kann durch die empirische Gleichung

$$\sigma_m = a [(T_K - 6) - T] \quad \text{Eötvösche-Regel} \qquad (5)$$

$T_K =$ kritische Temperatur

$a = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-2/3}$ für nicht assoziierte Flüssigkeiten

Bei Molekülen, die assoziieren, z.B. Wasser, Alkohole, Fettsäuren verliert die Eötvösche Regel ihre Gültigkeit, die Konstante nimmt in diesen Fällen kleinere Werte an. Jedenfalls kann man auf Grund der Eötvöschen Regel mit Hilfe der Oberflächenspannungsmessung Rückschlüsse auf den Molekularzustand einer Flüssigkeit machen. Insbesondere kann man bei den sogenannten normalen Stoffen aus Oberflächenspannung, Dichte und kritischer Temperatur das Molekulargewicht ermitteln oder auch umgekehrt, falls Molgewicht, Oberflächenspannung und Dichte bekannt sind, ihre kritische Temperatur berechnen.

Aufgabenstellung

In der vorliegenden Aufgabe soll die Oberflächenspannung mit Hilfe der Eötvöschens Blasendruckmethode bestimmt werden (Abb.3). Dabei ist der Radius der Bläschen durch den Kapillarradius bestimmt. (Warum?)

- Bestimmen Sie den Radius der Kapillardüse mit Hilfe von Wasser.
- Bestimmen Sie die Oberflächenspannung von einer Substanz in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von 20 °C bis -15 °C (ca. 15 Temperaturen)
- Stellen Sie die Ergebnisse graphisch dar und berechnen Sie die Eötvössche Konstante und die kritische Temperatur der Flüssigkeiten.

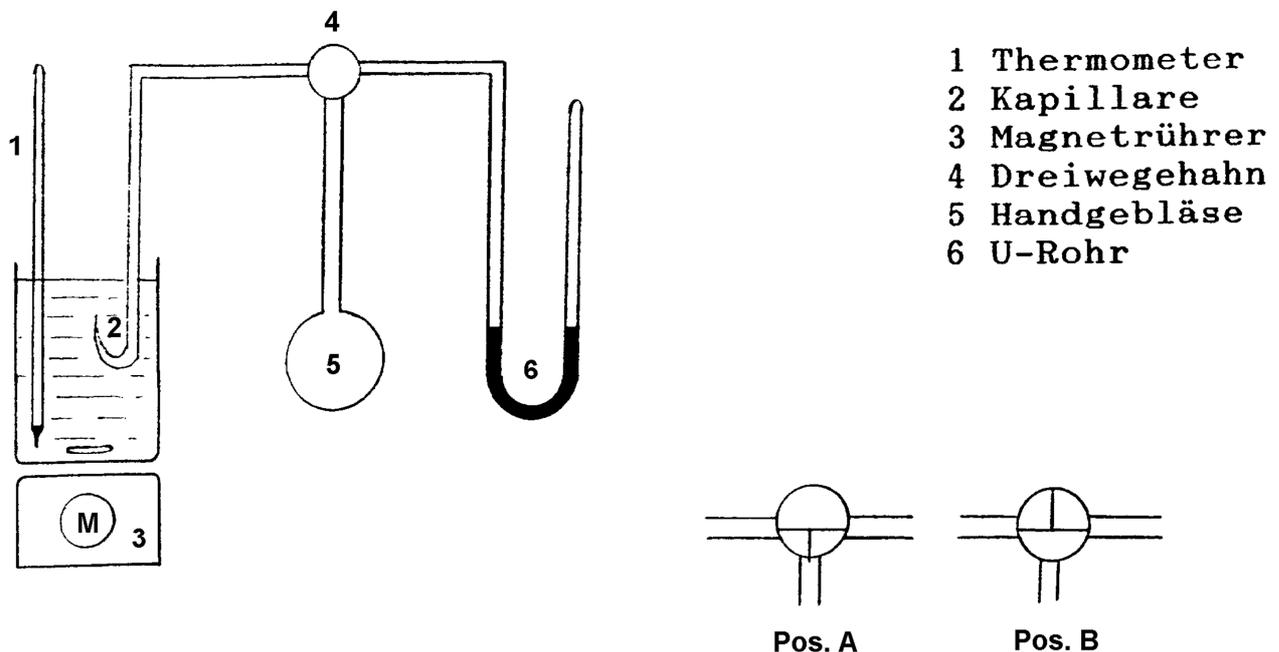
$$\sigma(\text{H}_2\text{O}) = 72,8 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1} (20 \text{ °C})$$

$$\sigma_m(\text{H}_2\text{O}) = \sigma \bar{V}^{2/3} = 72,8 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1} (1/55,5)^{2/3} (\text{l/mol})^{2/3} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ J mol}^{-2/3}$$

Versuchsdurchführung:

Die Apparatur (Abb.) besteht im Wesentlichen aus dem Temperiergefäß, der Kapillardüse, dem Wassermanometer und dem Handgebläse. Die zu bestimmende Flüssigkeit wird in das Temperiergefäß gefüllt.

Anschließend wird die Kapillare in die Flüssigkeit eingetaucht und der Magnetrührer zur gleichmäßigen Durchmischung der zu untersuchenden Flüssigkeit eingeschaltet (geringe Drehzahl).



Die Messung erfolgt, indem mit dem Handgebläse (Dreiwegehahn in Pos. A) ein Blasenstrom in der Flüssigkeit erzeugt wird. Während der Blasenbildung wird der Dreiwegehahn in Pos. B gedreht.

Nach Abreißen des Blasenstroms wird der Stand des Wassermanometers notiert. Von dem so ermittelten Druck muss der hydrostatische Druck der Flüssigkeit über der Kapillare ab-

gezogen werden. Bei einer sauberen Apparatur hört die Bläschenbildung bei einem Druck auf, der bis auf 0,5mm Wassersäule reproduzierbar ist. Die Messung wird pro Temperatur 3-mal wiederholt und zunächst zur Bestimmung des Kapillarradius mit Wasser durchgeführt. Die Oberflächenspannung von Wasser beträgt bei 20 °C $\sigma = 72,8 \text{ mN m}^{-1}$ (Milli Newton/m). Weiterhin wird der Versuch mit Essigsäureethylester im Temperaturbereich +20 °C bis -15 °C durchgeführt. Nach Beendigung der Messung werden die Geräte gesäubert und getrocknet.

Auswertung

Für eine eingestellte Temperatur wird $P_{\bar{u}}$ am Wassermanometer abgelesen (Abb.3). Mit

$$P_{\sigma} = P_{\bar{u}} - P_h$$

ergibt sich P_{σ} . Nach Gleichung (3) und (4) werden σ und σ_m ermittelt.

Die Berechnung der Eötvösschen Konstanten und der kritischen Temperatur erfolgt aus der graphischen Darstellung der Ergebnisse gemäß Gleichung 5

$$\sigma_m = a [(T_K - 6) - T] \quad \text{bzw.} \quad \sigma_m = -a T + a(T_K - 6)$$

Bei der Auswertung der Messergebnisse ist zu beachten, dass eine Berechnung der kritischen Temperatur T_K aus der EÖTVÖSschen Konstanten nur einen Sinn hat, wenn sich für die Konstante a der normale Wert ergibt.

Zubehör

1 U-Rohr-Manometer	1 Handgebläse
1 Magnetrührer mit Rührfisch	1 Kryostat
1 Laborboy	1 T-Stück
1 Temperiergefäß	1 Kapillare
1 Thermometer	Essigsäureethylester (p.a.)

Dichte Essigsäureethylester in g/cm^3	Temperatur in K
0,9495	257,5
0,9446	261
0,9419	263
0,9378	266
0,9336	269
0,9281	273
0,9253	275
0,9219	277,5
0,9208	278,5
0,9122	284,5
0,9074	288