

PROTOKOLL PHYSIKALISCHE CHEMIE

Oberflächenspannung an Grenzflächen

Gruppe 2.1 (BCUC4)

Teilnehmer:

Willy Messerschmidt

Protokollführer: Willy Messerschmidt

Datum der Versuchsdurchführung: 18.06.2020

Abgabedatum: 18.06.2020

Merseburg den 4. Juli 2020

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Versuchsziel	2
2	Theoretische Grundlagen	2
3	Versuchsdurchführung	3
4	Ergebnisse 4.1 Berechnung des Apparatekorrekturfaktors	5 5
5	Fehlerbetrachtung	7
6	Diskussion der Ergebnisse	8
7	Zusammenfassung und Fazit	9
Lit	teraturverzeichnis	10
Ar	nhang	10

1 Einleitung und Versuchsziel

Die Oberflächenspannung ist ein allgegenwärtiges Phänomen. Sie ist auch in Industrie und Technik von großer Bedeutung, da durch sie Grenzflächen und ihr Verhalten geprägt werden. Sie ist essentiell, um Prozesse mit Phasenübergängen, das Benetzungsverhalten und die Tropfenbildung zu beschreiben.

In diesem Versuch wurden Untersuchungen zum Verhalten der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten unter dem Einfluss von Temperatur und Fremdstoffbeimischungen durchgeführt.

2 Theoretische Grundlagen

Zwischen den Teilchen einer Flüssigkeit wirken Kohäsions- und Adhäsionskräfte. Im Inneren einer Flüssigkeit erfährt jedes Teilchen, von jeder Seite, die gleichen Anziehungs- und Abstoßungskräfte. An der Grenzfläche der Flüssigkeit hin zu einem Gas sieht sich das Flüssigkeitsteilchen unterschiedlichen Abstoßungs- und Anziehungskräften ausgesetzt. Die Anziehungskräfte zwischen den Flüssigkeitsmolekülen wirken dabei stärker als die zu den Gasmolekülen. Es resultiert eine senkrecht auf die Flüssigkeitsoberfläche gerichtete Kraft. Um diese zu überwinden und die Flüssigkeitsoberfläche zu vergrößern, muss eine entsprechend größere Kraft bzw. Arbeit aufgebracht werden. Dabei ist die aufzuwendende Arbeit proportional zur betrachteten Oberflächenänderung (siehe Gl.(1)). Als Proportionalitätsfaktor wird die Oberflächenspannung σ eingeführt. Diese ist stoff- und temperaturabhängig.

$$\Delta W = \sigma \cdot \Delta A \tag{1}$$

Es existieren einige Möglichkeiten die Oberflächenspannung zu bestimmen. Hier wird die Oberflächenspannung mit der Ringmethode nach Du Noüy gemessen. Dabei wird ein Platin-Iridium-Ring aus einer Flüssigkeit herausgezogen. Aus der Kraft, die aufgebracht werden muss um den anhaftenden Flüssigkeitsfilm zum Abriss zu bringen, geht die Oberflächenspannung hervor. Die Kraftmessung erfolgt durch eine Torsionswaage mit einem Waagebalken, an welchem der Ring befestigt ist (vgl. Abb.1). Der erhaltene Messwert muss anschließend korrigiert werden. Dabei werden die Korrekturfaktoren die Einflüsse der Geometrie des Ringes, des angehobenen Flüssigkeitsfilmes und des Apparates berücksichtigt. Die vollständige Formel ist in Gleichung aufgeführt.

$$\sigma = \sigma^* \cdot K_{Ka} \cdot K \tag{2}$$

Die statistischen Berechnungen zur Versuchsauswertung basieren auf dem Mittelwert und der Standardabweichung entsprechend der Formeln (3) und (4).

$$\bar{x} = \frac{\sum_{n=1}^{N} x_n}{N} \tag{3}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{N} (x_n - \bar{x})^2}{N - 1}} \tag{4}$$

Ein Ausreißer ist ein Messwert der überdurchschnittlich stark vom Rest der Messwerte Abweicht, und das Endergebnis dadurch verfälscht. In diesem Fall werden Messwerte dann als Ausreißer angenommen, wenn sie um die dreifache Standardabweichung von berechneten Mittelwert abweichen. Die unteren und oberen Vertrauensgrenzen berechnen sich dann entsprechend der Formeln (5) und (6).

untere Vertrauensgrenze =
$$\bar{x} - 3 \cdot s$$
 (5)

obere Vertrauensgrenze =
$$\bar{x} + 3 \cdot s$$
 (6)

3 Versuchsdurchführung

Der Versuch wurde mit dem Einschalten des Thermostaten zur Temperaturegelung des Temperiermantels um das Probengefäßes begonnen. Der Du-Noüy-Ring wurde, wie auch das Probengefäß, in Aceton gespült und in den dafür vorgesehenen Haken am Waagebalken eingehängt. Die Plattform des Tensiometers wurde anhand der eingebauten Libelle auf einen geraden Stand überprüft. Die Nachfolgende Prozedur wiederholt sich bei jeder Messung. Der Probentisch wurde bis zur Markierung nach oben ausgefahren und so eingestellt, dass der sich der Ring am Waagebalken in Nullstellung etwa 5 mm unterhalb des Flüssigkeitspiegels befindet. Gegebenenfalls muss er leicht mit dem Finger nach unten gedrückt werden, da er beim Eintauchen an der Oberfläche haften bleibt. Die Nachfolgende Prozedur wiederholt sich bei jeder Messung. Während der Messungen sind drei Handlungen gleichzeitig auszuführen. Der Probentisch wird behutsam durch Betätigung des Stellrades nach unten gefahren. Dabei wird überwacht, ob der Waagebalken sich aus ddem Weißen bereich der Markierung bewegt. Der eintretenden Bewegung nach unten wird, durch Drehen am Handrad mit dem Zeiger über der Skala, entgegengewirkt. sobald der Flüssigkeitsfilm am Ring abreißt sind alle Drehbewegungen sofort einzustellen. Nun kann die Aufgebrachte Kraft auf der Skala abgelesen werden.

Auf oben genannte Weise wird zuerst die Kalibrierung durchgeführt. Dabei wird die Oberflächenspannung von bidestilliertem Wasser, bei 20 °C mit dem Erwartungswert von 72,8 $\frac{mN}{m}$ verglichen. Daraus ergibt sich, der für spätere Rechnungen bedeutsame Apparatekorrekturfaktor K_{Ka} .

Nach der Kalibrierung sind die wässrigen Lösungen von fit-Geschirrspülmittel, Natriumdodecylsulfat, Ethanol und Natriumchlorid bei 20 °C auf ihre Oberflächenspannung zu untersuchen. Dabei werden in $100\,\mathrm{mL}$ -Maßkolben jeweils 0,1 molare Lösungen von Natriumchlorid und Ethanol hergestellt. Das Natriumdodecylsulfat wird auf eine Konzentration von $0,001\,\mathrm{mol}$ verdünnt. Beim fit reicht es einen Tropfen im Probengefäß mit destilliertem Wasser aufzufüllen. Die berechneten und

verwendeten Massen und Volumina zur Herstellung der Lösungen sind auf dem Vordruck und Deckblatt zur Versuchsdurchführung eingetragen.

Schließlich wird noch die Entwicklung der Oberflächenspannung des Bidestillierten Wassers bei Temperaturen zwischen 20 °C und60 °C durch Fünfach-messung der Oberflächenspannung bei 30 °C, 40 °C und 60 °C untersucht. Dabei können die zur Kalibrierung für die Temperatur von 20 °C aufgenommenen Daten noch einmal verwendet werden. Aus Zeitgründen wurden für die Temperaturen von 40 °C und 60 °C gegebene Werte eines früheren Experiments übernommen.

Das Ablesen an der Skala konnte nicht mit Nachkommastellen erfolgen. Selbige wurden aufgrund der Zeigerstellungen zwischen den Markierungen abgeschätzt.



Abb. 1: Das verwendete Tensiometer

4 Ergebnisse

4.1 Berechnung des Apparatekorrekturfaktors

Der Apparatekorrekturfaktor K_{Ka} berechnet sich aus dem Verhältnis des theoretischen Wertes für de Oberflächenspannung des bidestillierten Wasers bei 20 °C zum am Tensiometer abgelesenen Wert. Die Berechnung mit den für diesen Versuch gültigen Werten ist in Gleichung (7) dargestellt. Der abgeleseneWert stammt aus der Messreihe zur Kalibrierung bei 20 °C, welche auf dem Angehängten Deckblatt zum Versuch einzusehen ist.

$$K_{Ka} = \frac{theoretischerWert}{abgelesenerWert}$$

$$= \frac{72.8 \frac{mN}{m}}{70.0 \frac{mN}{m}}$$

$$= 1.04$$
(7)

4.2 Einwaagen und Volumina der hergestellten Lösungen

Tab. 1: Massen und Volumina der zur Herstellung der Lösungen verwendeten Chemikalien

Ct - C	Zielkonzentration	Einwaage	Volumen
Stoff	$\left[\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}\right]$	[g]	[mL]
Ethanol	0,1	-	0,58
Natriumchlorid	0,1	0,58433	-
Natriumdodecylsulfat $(10\frac{g}{L})$	0,001	-	0,28

4.3 Korrektur der abgelesenen Oberflächenspannungen

Die Korrektur der abgelesenen Oberflächenspannungen (σ^*) erfolgt durch die Multiplikation mit dem Apparatekorrekturfaktor (K_{Ka}) und dem Korrekturfaktor nach Harkins & Jordan (K). Letzterer Korrekturfaktor wurde aus der, der Versuchsanleitung angehängten, Tabelle 01 entnommen. In den Fällen, wo ein Wert nicht passend eingetragen war, wurde der dem gesuchten Wert am nächsten liegende genutzt.

Die Korrekturen erfolgten analog der Rechnung in Gleichung (8).

$$\sigma = \sigma^* \cdot K_{Ka} \cdot K$$

$$= 69.8 \frac{mN}{m} \cdot 1,04 \cdot 0,996$$

$$= 72.30 \frac{mN}{m}$$
(8)

4.4 Prüfung auf Ausreißer

Das Kriterium für einen Ausreißer wurde als Abweichung um mehr als die dreifache Standardabweichung vom Mittelwert definiert $(\pm 3 \cdot s)$. Es wurde ein Ausreißer gefunden. Es handelt sich um den dritten Messwert zum Einfluss des Geschirrspülmittels. Dieser wurde daher gestrichen.

4.5 Probe auf linearen Zusammenhang

Durch auftragen der gemessenen und korrigierten Oberflächenspannungen des destillierten Wassers über der Temperatur wird ein Graph erzeugt, welcher es erlaubt, eine Aussage über die Linearität der Messpunkte, zu treffen.

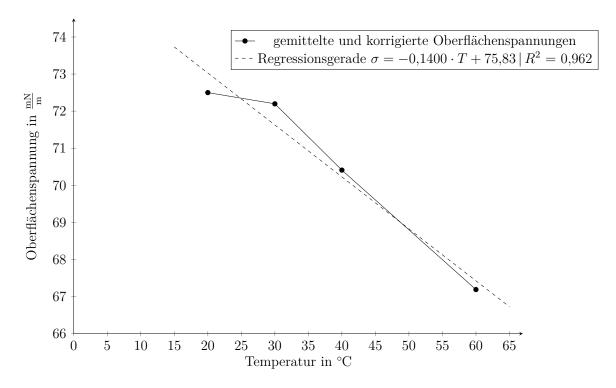


Abb. 2: Oberflächenspannung des Wassers in Abhängigkeit der Temperatur

Die Geradenparameter der Regressionsgerade der Abbildung 2 sind in

Tab. 2: Ermittelte Geradenparameter zur Beschreibung der Oberflächenspannung von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur in °C

a	-0,1400
b	75,8306

Die Oberflächenspannung des Wassers bei 90 °C kann durch Einsetzen in die, aus den Geradenparametern erzeugte Funktion, ermittelt werden. Sie Beträgt 63,23 $\frac{mN}{m}$. Die Rechnung ist als Gleichung (9) nachfolgend aufgeführt.

$$\sigma = -0.1400 \cdot T[^{\circ}C] + 75.8306$$

$$= -0.1400 \cdot 90 + 75.8306$$

$$= 63,23 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$$
(9)

5 Fehlerbetrachtung

Die Ableseungenauigkeit wurde im Kapitel 3 bereits angesprochen. Die Nachkommastellen unterliegen daher einer geschätzten Abweichung von $\pm 0.2 \, \frac{\text{mN}}{\text{m}}$. Im laufe des Versuches wurde die Apparatur, durch auflegen der Handballen beim vorsichtigen Hantieren an den Stellschrauben, zwei mal zum Kippeln gebracht. Dabei könnten sich die Einstellungen geringfügig verändert haben. Es waren aber keine Abweichungen festzustellen. Nach jedem Probenwechsel muss einige Zeit gewartet werden, bis der Temperiermantel die Probe gleichmäßig auf die am Thermostat eingestellte Temperatur gebracht hat. Die Einstellung des thermischen Gleichgewichts konnte nur geschätzt werden. Es ist wahrscheinlich, dass mit den Messungen begonnen wurde, bevor das Medium die gewünschte Temperatur hatte. Zur Herstellung der Natriumdodecylsulfatlösung wurde der falsche Ausgangsstoff verwendet. Das Natriumdodecylsulfat setzt sich mit der Zeit am Boden des Gefäßes ab. Aus diesem Grund befindet sich stets eine kleinere Menge auf dem Laborschüttler. In diesem Falle stammte die Reagenz aber aus der Vorratsflasche. Diese wurde nur kurz aufgeschüttelt. Es muss angenommen werden, dass die erhaltene Lösung eine etwas geringere Konzentration aufwies. Des weiteren wurde im Zusammenhang mit den Natriumdodecylsulfat festgestellt, dass verhältnismäßig große Abweichungen zwischen den einzelnen Messergebnissen auftraten. Als entscheidende Einflussgröße auf das Abrissverhalten wurde die Hebegeschwindigkeit des Ringes ermittelt. Je langsamer die Spannung gesteigert wurde, desto geringer war die gemessene Kraft, bei der der Film abriss. Die rundheit des Ringes wirkt sich auf die Messergebnisse aus. Es ist zu beachten, dass der Ring nie ideal kreisförmig sein wird, auch wenn durch Sichtprüfung keine Formfehler festgestellt werden konnten. Im Probengefäß kommen auch Lösungen zum Einsatz. Rückstände selbiger könnten trotz des gründlichen Spülens die nachfolgenden Messungen beeinflusst haben. Die verwendeten Korrekturfaktoren nach HARKINS & JORDAN sind aus einer Tabelle abgelesen und nur für die jeweiligen Messwerte angenähert. Die Beschreibung selbiger durch eine Funktion, hätte vermutlich zu präziseren Ergebnissen geführt. Zur Herstellung der Lösungen, hätte die Dosierung der Volumina, durch zusätzliches Einwiegen der Flüssigkeiten, abgesichert werden können. Die Positionierung des Ringes im Probengefäß wirkt sich auch auf das Versuchsergebnis aus. In den Randbereichen unterliegt der Ring auch Wechselwirkungen mit dem Meniskus an der Gefäßwand. Wäre das Gefäß größer dimensioniert, könnte diesem Einfluss besser entgegengewirkt werden. Die Kalibrierung oder die Korrektur der Messwerte muss fehlerbehaftet sein, weil die korrigierte Oberflächenspannung nicht auf den Erwartungswert von 72,8 $\frac{mN}{m}$ kommt. Es stellt sich heraus dass ein Korrekturfaktor K von 1, anstatt der aus der Tabelle abgelesenen 0,996, zum gewünschten Ergebnis führen würde. Diese Änderung verbessert außerdem den Bestimmtheitsgrad der Regressionsgerade im Kapitel 4

6 Diskussion der Ergebnisse

Aus der Abbildung 2 ist eindeutig zu ersehen, dass die OberflächenSpannung mit steigender Temperatur linear abnimmt. Der Bestimmtheitsgrad der Regressionsgerade von 0,962 wird als hinreichend hoch erachtet. Eine Ursache für die Abweichungen zwischen dem ersten und dem zweiten Teil der Messpunkte, liegt darin, dass jeweils andere Messreihen, aus zu verschiedenen Zeiten durchgeführten Messungen, zugrunde liegen.

Der Vergleich der Oberflächenspannungen in Tabelle 3 ergibt, dass alle Beimischungen von Fremdstoffen die Oberflächenspannung des Wassers verringern. Die Kennzeichnung mit dem Asterisk weist darauf hin, dass nicht der Reinstoff untersucht, sondern jener Stoff dem Wasser untergemischt wurde. Die Senkung der Oberflächenspannung beruht dabei auf der Störung der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen. Der Vergleichsweise Geringe Effekt des Natriumchlorids ist dadurch zu begründen, dass es sich dabei um ein relativ kleines, polares Molekül handelt, welches sich vergleichsweise gut in das "Gitter" der Wassermoleküle einfügt. Ethanol ist dagegen weniger polar und zudem auch noch deutlich größer als das Wasser. Das führt zu einer noch stärkeren Störung der Wasserstoffbrückenbindungen. Das Natriumdodecylsulfat und das fit-Spülmittel repräsentieren die Gattung der Tenside. Diese zeichnen sich durch eine lange Kohlenstoffkette aus, welche durch ihre Unpolarität hydrophob wirkt. Der hydrophobe Teil der Moleküle ist daher bestrebt sich in Kontakt mit der Luft zu begeben und sich so an der Oberfläche anzureichern. Damit werden die bindenden Wechselwirkungen zwischen den oberflächennahen Wassermolekülen entscheidend gestört, was sich in einer massiven Verringerung der Oberflächenspannung niederschlägt. Diese wird, wie auch in Tabelle 3 zu erkennen ist quasi halbiert. Die aus dem gefundenen linearen Zusammenhang hervorgehende

Oberflächenspannung des Wassers bei 90 °C von 63,23 $\frac{mN}{m}$ weicht nur relativ wenig vom Literaturwert⁽¹⁾ 60,82 $\frac{mN}{m}$ ab. Es ist dabei zu beachten, dass zurFormulierung der verwendten Geradengleichung nur 4 Datenpunkte Verwendung fanden und Daten aus verschiedenen Messreihen kombiniert wurden. Die abweichung betragt knapp 4%. Die Messdaten sind recht präzise. Die vermuteten Wirkungen auf die

Grenzflächen konnten bestätigt werden. Es ergab sich nur ein Messwert als Ausreißer. Auch die Abweichung der berechneten Oberflächenspannung für Wasser bei 90°C von nur 4% spricht für die Glaubwürdigkeit des Datensatzes.

⁽¹⁾Ulrich Grigull, Johannes Staub, Peter Schiebener (1990): Steam Tables in SI-Units - Wasserdampftafeln. Springer-Verlagdima Gmbh

Tab. 3: Der Größe nach sortierte Mittelwerte der gemessenen Oberflächenspannungen bei 20 °C

Stoff	Oberflächenspannung $\left[\frac{mN}{m}\right]$
reines Wasser	$72,\!509$
Natriumchlorid*	72,343
Ethanol*	71,394
Natriumdodecylsulfat*	44,180
fit-Spülmittel*	33,173

7 Zusammenfassung und Fazit

Der Einfluss von Temperatur und Fremdstoffen konnte zufriedenstellend untersucht werden. Fremdstoffe und erhöhte Temperaturen senken die Oberflächenspannung von Wasser. Die Wirkung des Zusatzstoffes hängt dabei von seiner Struktur ab. Besonders tun sich dabei die Tenside als oberflächenaktive Substanzen hervor. Es wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung und der Temperatur nachgewiesen. Die Genauigkeit der Daten ist gut. Durch eine größere Datenbasis und Experimente unter einer breiteren Variation der Umgebungsbedingungen könnten noch belastbarere und ggf. noch präzisere Aussagen getroffen werden.

Anhang



Praktikum Chemistry

Datum: Matrikel:

Oberflächenspannung an Grenzflächen

1. Einwaagen

Stoff	Konzentration	Dichte bei 20°C *1	Einwaage
	М	g/cm ³	g
Ethanol	0,1	0,7995	0.46371
Natriumchlorid	0,1	1,0025	0,58433
Natriumdodecylsulfat 10g/l	0,001	1,0002	

(aus 0,58 ml) 0,28 ml/100 ml

2. Bestimmung des Apparaturkorrekturfaktors Kraf Oberflächenspannu

				Kat	
ing σ von re	einem	Wasser	bei	20°	C:

Versuchsauswertung

Messung	σ*
Nr	mN/m
1	70
2	70
3	70
4	H
5	70
6	70
7	120
8	70
9	70
10	70
Mittelwert:	70
abweichung:	0

Standarda Apparaturkorrekturfaktor K_{kal} : 1,04

72,8 mN/m

σ* ... abgelesene Oberflächenspannung

3. Oberflächenspannung o verschiedener Lösungen bei 20°C

Messung	N	latriumchloi	rid		Ethanol		Natr	iumdodecyl	sulfat
Nr.	σ*	K	σ	σ*	K	σ	σ*	K	σ
	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m
1	69.8	0,995	72,30	67,8	1,014	71,49	424	0,957	42,2
2	69.8	0,996	72,30	67,7	1,014	74,39	44,0	0,260	43,92
3	69,9	0,996	72,40	67,6	1,014	71,29	45,2	0,962	45,22
4		0,996	72,30			21,49	45.3	0,962	45.32
5			72,40	67.6		71,29	11413	0,960	144,23
6				0.1.					
7									
8									
9									
10									
		Mittelwert:	72,34		Mittelwert	71,39		Mittelwert	: 44,18
		abweichung:		Standar	dabweichung	0,11	Standa	rdabweichung	1,26

- σ* ... abgelesene Oberflächenspannung
- K ... Korrekturfaktor nach Harkins & Jordan siehe Tabelle im Anhang der Versuchsanleitung
- σ ... Oberflächenspannung

^{*1:} bestimmt mit DEMettler Toledo DE40

4. Temperaturabhänigkeit der Oberflächenspannung σ von Wasser

Temperatur T	Dichte ρ von H2O *2
°C	g/cm ³
20	0,99821
25	0,99705
30	0,99565
35	0,99404
40	0,99222
45	0,99022
50	0,98805
55	0,98570
60	0,98321

anfgenommene Menus de

Messung		T = 20	٠,	Messung		T= 30	٠,٤	Messung		T = ((2°C
Nr.	σ*	K		Nr.	σ*	K	σ	Nr.	σ*	K	σ
	mN/m	mN/m	mN/m		mN/m	mN/m	mN/m		mN/m	mN/m	mN/m
1	70	0,996	72,51	1	A8.77	0,996		1	68,2	0,993	70,43
2	70		72,51	2	1018	0,996		2	68,2	9993	70,43
3	70	0,996	72,51	3	112	0,996		3	68,1	0,993	70,33
4	70	0,996	72,57	4	184.7	0,996	72,20	4	68,3	01993	70,53
5			7451	5	09.8	9996	72,30	5	6811	01993	70,33
6			•	6	65.6		72.09	6	4		
7				7	69,7	0,996	72,20	7			
8				8	69.7	0,996	72,20	8			
9				9	69.8	0,996	72,30	9			
10				10				10			
		Mittelwert:	72,51			Mittelwert:	72,20			Mittelwert:	
	Standard	labweichung:	0		Standard	labweichung:	0,073		Standard	dabweichung:	0,086

Messung		T = 60	200	Messung		T =		Messung		T =	
Nr.	σ*	К	σ	Nr.	σ*	K	σ	Nr.	σ*	K	σ
	mN/m	mN/m	mN/m		mN/m	mN/m	mN/m		mN/m	mN/m	mN/m
1	6512	0,990	67,13	1				1			
2	65,3	0,990	67,23	2				2			
3		0,930	67,23	3				3			
4	6512	0,990	67,13	4				4			
5	6513	0,990	67,23	5				5			
6				6				6			
7				7				7			
8				8				8			
9				9				9			
10				10				10			
		Mittelwert:	67,19			Mittelwert:				Mittelwert:	
		labweichung:			Standard	dabweichung:			Standard	dabweichung:	

Messung		T = Me	Messung	FIT	T=20	·c	Messung	T =			
Nr.	σ*	К	σ	Nr.	σ*	K	σ	Nr.	σ*	K	σ
	mN/m	mN/m	mN/m		mN/m	mN/m	mN/m		mN/m	mN/m	mN/m
1				1	33,0	0,941	3430	1			
2				2	32,9	0,941	34 20	2			
3				-3	3216	0,941	31,90	3			
4				4	32,8	0,941	32,10	4			
5				5	32,8	0,941	32, 10	5			
6				6				6			
7				7				7			
8				8				8			
9				9				9			
10				10			/ \	10			
	Mittelwert:					Mittelwert:	32,12			Mittelwert:	
		Standardabweichung:				dabweichung			Standard	dabweichung:	

 $\bar{x} = 32,17$ 0 = 0,094

^{*2} aus Operating Manual Mettler Toledo DE\$0, DE\$0 and DE\$1 Density Meters