



PROTOKOLL PHYSIKALISCHE CHEMIE

Binäres Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht (VLE) Isobares Siede-/Tau-Diagramm eines Zweistoffgemisches

Gruppe 3.2 (BCUC4)

Teilnehmer:

Roman-Luca Zank

Protokollführer:	Roman-Luca Zank
Datum der Versuchsdurchführung:	25.06.2020
06 Abgabedatum:	02.07.2020
Status:	Erstabgabe

Merseburg den 02.07.2020

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Versuchsziel	2
2	Versuchsdurchführung	4
3	Ergebnisse	5
4	Fehlerbetrachtung	9
5	Diskussion der Ergebnisse	9
6	Zusammenfassung und Fazit	11
	Literaturverzeichnis	12

1 Einleitung und Versuchsziel

Im Praktikumsversuch „Oberflächenspannung an Grenzflächen“ werden verschiedene, wässrige Proben auf ihre Oberflächenspannung untersucht. Zudem ist die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung mit Hilfe von Wasser zu analysieren.

Die Vorgänge an Grenzflächen sind von großer Bedeutung für Prozesse mit Phasenwechsel. Um diese charakterisieren und weitere rechnerische Vorhersagen treffen zu können, ist die Oberflächenspannung ein entscheidender Bestandteil für diese Beschreibungen.

Theoretische Grundlagen

Kohäsions- und Adhäsionskräfte

Zwischen Teilchen in einer flüssigen Phase herrschen Wechselwirkungskräfte. Diese sind bedingt durch Anziehungskräfte der Teilchen untereinander in der Flüssigkeit. Für homogen verteilte Teilchen innerhalb der flüssigen Phase resultiert, aufgrund der geringen Reichweite dieser Kräfte, eine Gesamtkraft von null. Betrachtet man die Teilchen, welche sich direkt an der Phasengrenze der Flüssigkeit befinden, so ist dieser zuvor beschriebene Zusammenhang ungültig. Da auf diese Grenzteilchen, auch BULK-Teilchen genannt, auch Kräfte aus der benachbarten Phase und nicht nur aus der eigenen Phase wirken, können hier resultierende Kräfte größer oder kleiner null sein. Diese resultierende Kraft steht in diesem Fall senkrecht zur Grenzfläche. Im Folgenden wird für die Beschreibung von Kräften innerhalb der stoffeigenen Phase von Kohäsions- und Kräften zwischen Phasen von Adhäsionskräften gesprochen. Sind die Adhäsionskräfte signifikant größer als die Kohäsionskräfte so maximiert die betrachtete Flüssigkeit ihre Oberfläche der Grenzschicht. Die resultierende Kraft wirkt hierbei entgegengesetzt zum Phaseninneren der Flüssigkeit. Wirkt die resultierende Kraft in das Phaseninnere so sind die Kohäsionskräfte größer als die Adhäsionskräfte und die Grenzfläche der Flüssigkeit ist versucht ihre Oberfläche zu minimieren.

Ringmethode nach Du Noüy

Die Abreißmethode nach DU NOÜY wird zur Bestimmung von Oberflächenspannungen von $v-l$ - sowie $l-l$ -Systemen genutzt. Bei dieser Methode wird mittels Torsionswaage die wirkende Kraft beim langsamen Herausziehen eines Platin-Iridium-Ringes, welcher in die Flüssigkeit eingetaucht wird. Die wirkende Kraft am Ring wird nun solange erhöht bis die Benetzung der Flüssigkeit abreißt. Die letzte maximal wirkende Kraft entspricht dann der Oberflächenspannung.

Das angehobene Flüssigkeitsvolumen durch Ring und Torsionswaage wirkt dabei der angelegten Kraft am Ring entgegen. Für die Oberflächenspannung ergibt sich dann:

$$\sigma = \frac{F_{\max}}{4 \cdot \pi \cdot R_{\text{mittel}}} \quad (1)$$

Zu beachten gilt es, dass für die Gleichung (1) die Annahme getroffen, dass ein idealer Zylinder angehoben wird. In der Realität zeigt sich, jedoch ein gekrümmtes Volumen, welches in die Berechnung mit einbezogen werden muss (siehe Abb. 1).

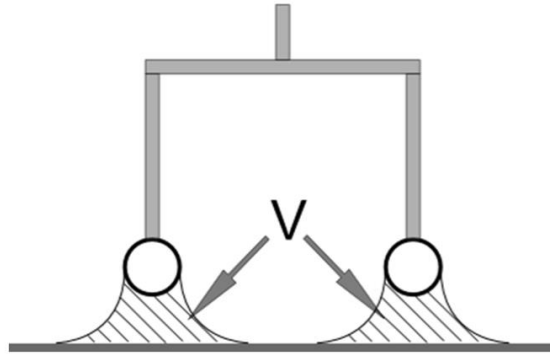


Abb. 1: Schematische Darstellung des tatsächlich angehobenen Flüssigkeitsvolumens

Im Rahmen des Praktikums erfolgt diese Einbeziehung anhand eines Korrekturfaktors. Dafür wird über den Mittelwert der gemessenen Oberflächenspannung, für ein bestimmtes Stoffsystem, einer bestimmten Temperatur σ und dem zugehörigen theoretischen Wert der Oberflächenspannung σ^* ein Verhältnis gebildet. Der Korrekturfaktor K .

$$K_{kal} = \frac{\bar{x}}{x_{\text{theor.}}} \quad (2)$$

$$K_{kal} = \frac{\sigma^*}{\sigma}$$

Mittelwert:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{n=1}^N x_n}{N} \quad (3)$$

Standardabweichung:

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

relative Standardabweichung:

$$s_{rel} = \frac{s}{\bar{x}} \quad (5)$$

Ausreißertest:

$$\text{obere Grenze} = \bar{x} + 3 \cdot s \quad (6)$$

$$\text{untere Grenze} = \bar{x} - 3 \cdot s \quad (7)$$

2 Versuchsdurchführung

Für den Versuch zur Oberflächenspannung-Bestimmung wurde das TENSIO-METER K6 der Firma KRÜSS verwendet. Mithilfe eines bereitgestellten Platin-Iridium-Ringes und mittels Thermostat konstant temperierten Messgefäß wurde die Oberflächenspannung rein mechanisch gemessen.

Vor dem Versuch ist das entsprechende Messgefäß mit Aceton zu spülen gewesen und Geometrie des Ringes zu prüfen. Zu beachten gilt es hierbei keine faserigen Tücher oder vergleichbare Materialien zu nutzen, um Messfehler zu vermeiden. Ist das passiert ist noch auf die Ausrichtung des Messgerätes zu achten. Dies kann mit Hilfe von Stellschrauben in präzise, waagerechte Position gebracht werden. Nach Treffen dieser Vorbereitungen kann die Messung gestartet werden. Hierfür wird der Ring auf die Oberfläche der Probe abgesetzt und die Skala des Messgerätes mittel Stellschrauben und Handrad tariert. Der Proben-tisch wird nun soweit abgesenkt und die Kraft auf die Probe mittels Handrad zusätzlich erhöht bis die am Ring haftende Flüssigkeit abreißt. Es ist zu beachten, dass dabei im Kreuz der schwarz-weißen Markierung des Herstellers gearbeitet wird.

Dieses Vorgehen wird im ersten Versuchsteil für bidestilliertes und auf 20 °C temperiertes Wasser für die Korrekturfaktorbestimmung angewendet. Im zweiten Versuchsteil erfolgt dann die Messung verschiedener selbst an-gesetzter Proben. In diesem Fall umfassen die Proben eine Kochsalzlösung ($0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$), Ethanol ($0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) und eine Natriumdodecylsulfat-Lösung ($0,001 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$). Im dritten Versuchsteil wird dann die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung, zwischen 20 – 60 °C, mittels Thermostat und Wasser analysiert.

3 Ergebnisse

Einwaagen der Stoffproben

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung der wässrigen Lösungen mussten diese erst hergestellt werden. Die Einwaagen dazu finden sich in Tabelle 1.

Tab. 1: Einwaagen der Stoffproben

Stoff	c in $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	ρ in $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	M in $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	m in [g]
Ethanol	0,1	0,7995	46,07	0,461
NaCl	0,1	1,0025	58,44	0,584
NaDDS	0,001	1,0002	288,38	0,029

Bestimmung des apparativen Korrekturfaktors

Um die apparativen Abweichungen des Messgerätes zu erfassen, werden Kalibrierpunkte eines bekannten Stoffes, in diesem Fall Wasser bei 20 °C, erfasst. Die Messwerte hierzu finden sich in Tab. 2 Mit dem berechneten, apparativen

Tab. 2: Kalibrierpunkte für die Bestimmung des Korrekturfaktors K_{kal}

T in [°C]	σ in $\frac{\text{mN}}{\text{m}}$
20 °C	69,8
20 °C	69,8
20 °C	69,9
20 °C	69,9
20 °C	70,0
20 °C	70,0
20 °C	70,0
20 °C	70,0
20 °C	70,0
20 °C	70,0
Mittelwert	69,9
Standardabweichung	0,08
relative Standardabweichung	0,12 %
Korrekturfaktor K_{kal}	1,041

Korrekturfaktor lassen sich nun Messdaten korrigieren, die dem System Wasser entsprechen und keine zu hohen Abweichungen in der Dichte aufweisen.

$$\begin{aligned}
 K_{\text{kal}} &= \frac{\sigma^*}{\bar{\sigma}} \\
 &= \frac{72,8 \frac{\text{mN}}{\text{m}}}{69,9 \frac{\text{mN}}{\text{m}}} \\
 &= \underline{1,041}
 \end{aligned} \tag{8}$$

Bestimmung des stofflichen Korrekturfaktors und Korrektur der aufgenommenen Messwerte

Um neben der Korrektur des Apparates auch die Korrektur für wässrige Lösungen mit Fremdstoffen einberechnen zu können, wird mithilfe einer Korrekturtabelle ein zusätzlicher Faktor für die zu untersuchenden Proben eingeführt (siehe Anhang, Abschnitt ??). Eine Berechnung der Oberflächenspannung folgt daher der Gleichung (9). Eine Beispielrechnung ist in Gleichung (10) erläutert und die Mess- und Rechenergebnisse in Tab. 4 zu finden.

$$\sigma = \sigma^* \cdot K_{\text{kal}} \cdot K \quad (9)$$

Tab. 3: Korrekturfaktoren der Stoffproben

Stoff	Dichtefaktor	σ gemessen in $\left[\frac{\text{mN}}{\text{m}}\right]$	K
NaCl	1,0	68,25	0,995
Ethanol	0,8	64,42	1,006
NaDDS	1,0	40,14	0,954

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma^* \cdot K_{\text{kal}} \cdot K \\ \sigma_{\text{Ethanol,1,korr.}} &= 68,80 \frac{\text{mN}}{\text{m}} \cdot 1,041 \cdot 0,995 \\ &= \underline{\underline{71,22 \frac{\text{mN}}{\text{m}}}} \end{aligned} \quad (10)$$

Tab. 4: Oberflächenspannungen und statistische Kennwerte für die zu untersuchenden Proben bei 20 °C

Nr.	NaCl	NaCl (korr.)	Ethanol	Ethanol (korr.)	NaDDS	NaDDS (korr.)
1	68,80	71,22	65,00	68,06	39,00	38,73
2	68,00	70,39	64,50	67,54	40,00	39,72
3	68,50	70,91	64,40	67,44	40,80	40,51
4	68,10	70,49	63,50	66,49	41,00	40,71
5	68,50	70,91	64,50	67,54	40,80	40,51
6	68,00	70,39	64,60	67,65	41,00	40,71
7	68,00	70,39	63,50	66,49	40,80	40,51
8	68,50	70,91	64,60	67,65	39,00	38,73
9	67,90	70,29	64,80	67,85	39,00	38,73
10	68,20	70,60	64,80	67,85	40,00	39,72
Mittelwert in $\left[\frac{\text{mN}}{\text{m}}\right]$	68,25	70,65	64,42	67,46	40,14	39,86
StaAbW in $\left[\frac{\text{mN}}{\text{m}}\right]$		0,31		0,54		0,86
Ausreißer+ in $\left[\frac{\text{mN}}{\text{m}}\right]$		71,59		69,08		42,43
Ausreißer- in $\left[\frac{\text{mN}}{\text{m}}\right]$		69,71		65,84		37,28
relat. StaAbW in [%]		0,44		0,80		2,15

Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung

In Tabelle 5 sind die Oberflächenspannungen von bidestilliertem Wasser für verschiedene Temperaturen aufgetragen, sowie deren Korrektur mittels apparativen Korrekturfaktor K_{kal} .

Tab. 5: Oberflächenspannungen von Wasser für verschiedene Temperaturen

T in [°C]	σ	$\sigma_{\text{kor.}}$
20	69,8	72,7
20	69,8	72,7
20	69,9	72,8
20	69,9	72,8
20	70,0	72,9
20	70,0	72,9
20	70,0	72,9
20	70,0	72,9
20	70,0	72,9
20	70,0	72,9
20	70,0	72,9
30	69,0	71,8
30	69,0	71,8
30	69,0	71,8
35	68,2	71,0
35	68,4	71,2
35	68,5	71,3
40	67,8	70,6
40	67,8	70,6
40	68,0	70,8
49	66,0	68,7
49	66,5	69,2
49	67,0	69,7

Die daraus berechneten Mittelwerte und statistische Daten sind in Tab. 6 aufgezeigt und bildlich als Diagramm in Abb. 2 zu sehen.

Tab. 6: Mittelwerte der temperaturabhängigen Oberflächenspannungen

T in [°C]	σ in $\left[\frac{\text{mN}}{\text{m}}\right]$	StaAbW in $\left[\frac{\text{mN}}{\text{m}}\right]$	rel. StaAbW in [%]	Ausreißer + in $\left[\frac{\text{mN}}{\text{m}}\right]$	Ausreißer - in $\left[\frac{\text{mN}}{\text{m}}\right]$
20	72,8	0,09	0,12	73,1	72,5
30	71,8	0,00	0,00	71,8	71,8
35	71,2	0,16	0,22	71,6	70,7
40	70,6	0,12	0,17	71,00	70,3
49	69,2	0,52	0,75	70,8	67,7

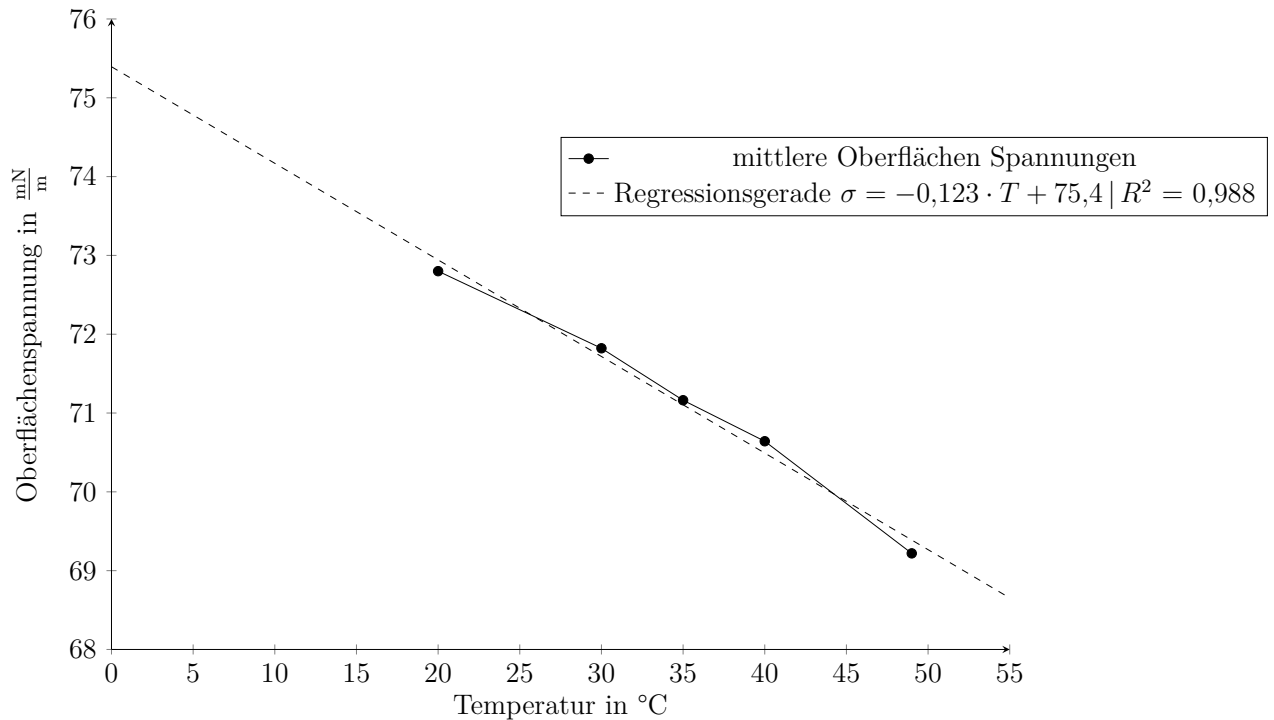


Abb. 2: Oberflächenspannung des Wassers in Abhängigkeit der Temperatur

Im Graph des Diagramm in Abb. 2 lässt sich ein linearer Verlauf zwischen Oberflächenspannung σ und Temperatur T erkennen. Aufgrund eines Bestimmungsmaßes von $R^2 = 0,998$ sind die aufgenommen Messdaten als angemessen-genau vertretbar. Das zeigt sich auch in den relativen Standardabweichungen in den Tabellen Tab. 4 und Tab. 6, welche jeweils unter 1 % liegen.

Somit lässt sich über die Regressionsgerade auch die Oberflächenspannung bestimmen, welche bei 90 °C theoretisch vorherrschen würde (siehe Gleichung (11))

$$\begin{aligned}
 \sigma &= f(T) \\
 &= -0,123 \frac{\text{mN}}{\text{m} \cdot ^\circ\text{C}} \cdot T [^\circ\text{C}] + 75,4 \frac{\text{mN}}{\text{m}} \\
 \sigma(90^\circ\text{C}) &= -0,123 \frac{\text{mN}}{\text{m} \cdot ^\circ\text{C}} \cdot 90^\circ\text{C} + 75,4 \frac{\text{mN}}{\text{m}} \\
 &= \underline{\underline{64,33 \frac{\text{mN}}{\text{m}}}} \quad (11)
 \end{aligned}$$

4 Fehlerbetrachtung

Anhand der sehr sensiblen Größe der Oberflächenspannung können sich schnell systematische Fehler in der Arbeitsweise dieses Versuches auftun, welche nicht in den Messergebnissen wieder zu finden sind. So gilt es zu beachten, dass kein Bruchteil von Fasern durch, beispielsweise Papiertücher bei Trocknen, in das Messgefäß gelangen. Diese können bereits das Messergebnis verfälschen. Stattdessen sollte auf das flüchtige Aceton als Lösungsmittel zurückgegriffen werden, um Wasser-, Ethanol- oder Tensidrückstände zuverlässig zu entfernen.

Des Weiteren geben die statistischen Kennwerte in den Tabellen 2, 4 und 6 Aussagen über die Präzision der Messdaten. Im Vergleich mit dem Ausreißerkriterium ist kein Messwert dieser Messreihen auszuschließen. Weiterhin spricht die relative Standardabweichung von weniger als 1 % für die Präzision der Messwerte. Dennoch ist es nicht zu verachten, dass durch Arbeitsweise oder fehlerhafte Kalibrierung nicht dennoch Abweichungen gegenüber Literaturwerten vorkommen. Möchte man diese Unsicherheiten vermeiden, so sollte die in diesem Versuch überprüften Zusammenhänge und Messdaten nochmals mit einem anderen Messverfahren durchgeführt werden.

5 Diskussion der Ergebnisse

Bezieht man sich lediglich auf die statistischen Kennwerte erscheinen die Messwerte im Versuch als hinreichend genau und mit geringen Abweichungen versehen. So zeigt sich, dass die Kalibrierkonstante K_{kal} als hinreichend plausibel erscheint und somit apparative Messabweichungen von rund 4 % vermieden werden können. Die stofflichen Korrekturfaktoren K wurden mittels literarischer Quelle bestimmt, welche durch die Praktikumsanleitung zur Verfügung gestellt wurde und wirken daher ebenfalls vertraulich [1]. Es ist jedoch möglich, dass inzwischen aktuellere Quellen und Methoden zu genaueren Messergebnissen führen könnten. Aus den Mittelwerten der verschiedenen Proben in Tab. 4 lassen sich die Einwirkung von Fremdstoffen in einer wässrige Lösung auf die Oberflächenspannung erkennen. Die Fremdstoffe Natriumchlorid und Ethanol weisen mit $70,7 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ und $67,5 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ geringe Abweichungen von reinem Wasser mit $72,8 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ bei 20°C auf. Dennoch verringern beide Fremdstoffe die Oberflächenspannung des Wassers. Grund dafür sind die gestörten Wasserstoffbrückenbindungen in der Lösung. Durch Zugabe der Fremdstoffe bilden sich diese starken Anziehungskräfte zum Phasen inneren der Lösung weniger stark aus und die Oberflächenspannung sinkt. Da Natriumchlorid polar ist als Salz und fügt sich demnach vergleichsweise gut in die Struktur des Wassers ein. Die Abweichungen fallen demnach gering aus, das die Anziehungskräfte der Wasserstoffbrückenbindungen nicht zu stark beeinflusst werden. Ethanol hingegen besitzt bereits einen unpolaren Anteil im Molekül. Zwar löst sich Ethanol im Wasser durch den polaren Anteil, der durch die Hydroxid-Gruppe repräsentiert wird, jedoch sinkt durch die weiter abweichende Struktur auch die Anziehung zwischen den Wassermolekülen.

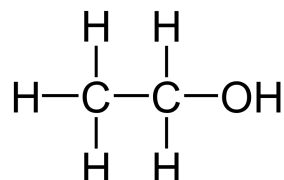


Abb. 3: LEWIS-Formel für Ethanol [2]

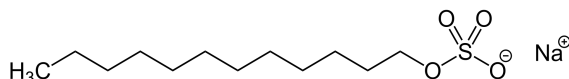


Abb. 4: LEWIS-Formel für NaDDS [3]

NaDDS als anionisches Tensid besitzt einen langen, hydrophoben Alkylrest, welcher dazu führt, dass sich der hydrophobe Rest in Richtung der Grenzoberfläche der Lösung ausrichtet. Dieser hydrophobe Film senkt die Oberflächenspannung des Wassers massivst (siehe Tab. 4). Deshalb werden Tenside im Regelfall als oberflächenaktive Substanzen charakterisiert.

Für die Beurteilung der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung zeigt sich in Abb. 2 ein linearer Zusammenhang. Dieser beschreibt, dass mit steigender Temperatur die Oberflächenspannung der Lösung sinkt. Dies deckt sich mit dem theoretischen Verhalten aus Literaturquellen, sowie der Praktikumsanleitung [4]. Als Begründung für die sinkende Oberflächenspannung mit Temperaturanstieg lässt sich auf die kinetische Energie der Moleküle in der Flüssigkeit verweisen. Diese steigt mit der Temperatur zusammen und sorgt dafür, dass mehr Teilchen die benötigte Energie aufweisen, um die Anziehungskräfte zum Flüssigkeitsinneren zu überwinden. Somit nimmt die Oberflächenspannung an der Phasengrenze ab. Im Diagramm (Abb. 2) ist über die lineare Regression ebenfalls der Messpunkte durchzuführen. Diese lässt, laut Gleichung (11), bei einer Temperatur von $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Oberflächenspannung von $64,3 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ bestimmen. Vergleicht man diesen Wert mit einer Literaturquelle so zeigen sich Unterschiede. Die Literaturquelle gibt für $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Oberflächenspannung von $60,8 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ an [5]. Da dieser Wert eine Abweichung zum Messwert aufweist, sollten die entweder engere Temperaturintervalle für die Aufnahme der Regressionsgerade gewählt werden bzw. müssen im äußersten Fall die Messungen wiederholt werden.

6 Zusammenfassung und Fazit

Im Versuch für die Charakterisierung der Oberflächenspannungen ließen sich die Einwirkung von Fremdstoffen, sowie die Temperaturabhängigkeit gut untersuchen. Die Messwerte scheinen im Vergleich zu Literaturwerten plausibel zu sein, weisen aber dennoch Abweichungen auf, welche durch eine genauere Arbeitsweise untersucht werden sollte.

Als Erkenntnis lässt sich feststellen, dass die Struktur der Fremdstoffe, die einer wässrigen Lösung zugegeben wird von massiver Bedeutung für den Einfluss auf Oberflächenspannungen ist. Somit könnten anhand bestimmter chemischer Strukturen Voraussagen getroffen, welche experimentell zu erwarten sind. Natriumdodecylsulfat als anionisches Tensid bewies sich in diesem Versuch als sehr wirkungsvoll, wenn es um die Verringerung der Oberflächenspannung geht.

Ebenfalls positiv auf die Oberflächenspannungsverringering wirkte sich die Temperaturerhöhung aus. Zwar wiesen für 90 °C der Literaturwert und der Wert für die Regression Unterschiede auf, jedoch ist die allgemeine Tendenz der Temperaturabhängigkeit eindeutig erkennbar.

Möchte man also die Oberflächenspannung von wässrigen Flüssigkeiten für Phasenübergänge beeinflussen, so sollte für eine niedrige Oberflächenspannung die Temperatur hochgehalten und auf den Einsatz von Tensiden gesetzt werden.

Literatur

- [1] HARKINS, William D. ; JORDAN, Hubert F.: A METHOD FOR THE DETERMINATION OF SURFACE AND INTERFACIAL TENSION FROM THE MAXIMUM PULL ON A RING. In: *Journal of the American Chemical Society* 52 (1930), Nr. 5, S. 1751–1772. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01368a004>. – DOI 10.1021/ja01368a004. – ISSN 0002–7863
- [2] WIKIPEDIA (Hrsg.): *Ethanol*. Version: 2020. <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Ethanol&oldid=200091209>, Abruf: 2020-06-23
- [3] WIKIPEDIA (Hrsg.): *Sodium dodecyl sulfate*. Version: 2020. https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Sodium_dodecyl_sulfate&oldid=959612478, Abruf: 2020-06-23
- [4] HÜLSENBERG, Dagmar: *Oberflächenspannung*. Thieme Gruppe, 2010 <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-15-00042>
- [5] CHEMIE.DE: *Wasser_ (Stoffdaten)*. Version: 23.06.2020. https://www.chemie.de/lexikon/Wasser_%28Stoffdaten%29.html, Abruf: 2020-06-23