

Universität Leipzig – Studiengang Chemie (Bachelor)

Physikalisch-chemisches Grundpraktikum

Wintersemester 2013/2014

Protokoll

Versuch 7: Grenzflächen- und Kolloidchemie

Betreuer: Dr. Heiko Strauß

Praktikanten: Sebastian Blanke
Toshiki Ishii

Tag der Versuchsdurchführung: 14.11.2013
Tag der Protokollabgabe: 21.11.2013

1 Einleitung

2 Theorie

2.1 Oberflächenspannung

Die Oberfläche einer flüssigen (festen) Phase unterscheidet sich in ihrer chemischen Umgebung stark vom Volumen der Flüssigkeit (des Feststoffs). Während sich intermolekulare Wechselwirkungen im Volumen vektoriell kompensieren, entsteht an der Oberfläche eine ins Innere der Flüssigkeit gerichtete anziehende Wechselwirkung, die als Oberflächenspannung σ bezeichnet wird. Physikalisch ist sie die Kraft F , die auf einen Streifen L der Oberfläche wirkt und ihn in das Volumen hineinzieht:

$$\sigma = \frac{F}{L} \quad (1)$$

Die Oberflächenspannung steht einer Vergrößerung der Oberfläche entgegen und ist chemisch-physikalisch die Änderung der GIBBS-Energie G bei Vergrößerung der Oberfläche A :

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T} \quad (2)$$

2.2 Tenside

Tenside sind amphiphile Stoffe, bestehend aus einer polaren Kopfgruppe und einem unpolaren Rest. Bei dem unpolaren Rest handelt es sich um Alkylreste mit in der Regel 6...20 C-Atomen, die polare Kopfgruppe kann anionisch (Carboxylat, Sulfonat), kationisch (Ammoniumion), amphoter (an- und kationisch) und nicht-ionisch (Alkohole) sein.

Polare Medien wechselwirken gut mit der polaren Kopfgruppe von Tensiden, jedoch ungünstig mit ihren unpolaren Resten. Deshalb sammeln sich Tenside, die in ein polares Medium eingebracht werden, zunächst an dessen Ober- und Grenzflächen, wobei sie sich so ausrichten, dass die Kopfgruppe mit dem Medium wechselwirkt und der unpolare Rest mit der unpolaren Umgebung (Gasphase, unpolare Gefäßwand). Ist die Oberfläche bereits stark mit Tensidmolekülen populiert, so beginnen diese zu aggregieren. Sie formen Gebilde, die als Mizellen bezeichnet werden, in denen die Tensidmoleküle so angeordnet sind, dass ihre Kopfgruppen nach außen zeigen und ihre unpolaren Reste ins Innere der Mizelle. Die abstoßende Wechselwirkung zwischen den unpolaren Tensidresten und dem Lösungsmittel wird so minimiert. Die Konzentration, ab der sich Mizellen bilden, wird als kritischen Mizellbildungskonzentration (*critical micelle concentration*, CMC) bezeichnet.

Aufgrund ihrer Eigenschaft, sich bevorzugt an der Oberfläche zu sammeln, sind Tenside stark oberflächenaktive Substanzen. Aufgrund der geringeren Anziehung zwischen den Tensidmolekülen im Vergleich zur Anziehung der Moleküle des polaren Mediums ist die Oberflächenspannung herabgesetzt. Die Kurve der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration fällt dabei typischerweise exponentiell ab.

2.3 Blasendruckmethode

Wird eine Luftblase aus einer Kapillare in eine Flüssigkeit gedrückt, so vergrößert dies die Oberfläche der Flüssigkeit. Die Oberflächenspannung der Flüssigkeit wirkt dieser Vergrößerung der Oberfläche entgegen, so dass der Druck innerhalb der Luftblase gegenüber dem Druck in der Lösung erhöht ist.

Im Experiment wird der Druck in der Luftblase mithilfe einer ansteigenden Wassersäule kontinuierlich gesteigert. Anfangs wird die Flüssigkeit aus der Kapillare gedrückt und der hydrostatische Druck der Flüssigkeit überwunden. Wird dann der Kapillardruck weiter erhöht, so wird eine Blase gebildet, die sich daraufhin vergrößert. Diese weist anfangs eine geringe Krümmung und einen hohen Radius auf. Bei weiterer Vergrößerung steigen Volumen, Oberfläche und Krümmung der Luftblase an, der Radius nimmt ab. Der gemessene Druck wird maximal, wenn der Blasenradius den Kapillarradius erreicht. Kurz darauf reißt die Blase ab, der Kapillardruck fällt ab und die Flüssigkeit steigt in die Kapillare zurück.

2.4 Oberflächenspannung und Blasendruck

Nach den Betrachtungen in Abschnitt 2.3 treten maximaler Blasendruck und ein Blasenradius, der dem Kapillarradius entspricht, gleichzeitig auf. Außerdem stellt sich in diesem Punkt ein Gleichgewicht zwischen Volumenarbeit $-p \cdot dV$ und Oberflächenarbeit $-\sigma \cdot dA$ ein:

$$-p \cdot dV = -\sigma \cdot dA \quad (3)$$

Die Luftblase ist kugelförmig, sodass

$$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \quad (4)$$

$$A = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \quad (5)$$

Die Differentiation von V und A nach dem Radius r und Einsetzen in Gleichung 3 liefert

$$-p \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 = -\sigma \cdot 8 \cdot \pi \cdot r \quad (6)$$

Daraus folgt die YOUNG-LAPLACE-Gleichung

$$\sigma = \frac{p \cdot r}{2} \quad (7)$$

2.5 Blasendruck

Der maximale Blasendruck p_{max} setzt sich, wie in Abschnitt 2.3 angedeutet, aus dem hydrostatischen Druck p' der untersuchten Flüssigkeit und dem aus der Oberflächenspannung stammenden Gegendruck p zusammen. Es gilt also:

$$p_{max} = p' + p \quad (8)$$

Der die Oberflächenspannung kompensierende Überdruck p soll bestimmt werden, p' ist der hydrostatische Druck der über der Kapillare stehenden Flüssigkeit, p_{max} wird als hydrostatischer Druck einer Wassersäule gemessen.

Ein hydrostatischer Druck p_h ist allgemein die Gewichtskraft, mit der eine Flüssigkeit auf eine Grundfläche drückt:

$$p_h = \frac{m \cdot g}{A} \quad (9)$$

Dabei ist m über

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (10)$$

gegeben und V ist

$$V = A \cdot h \quad (11)$$

Es folgt

$$p_h = \rho \cdot h \cdot g \quad (12)$$

Einsetzen in Gleichung 8 ergibt

$$p = \left(\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot h_{\text{max}} - \rho' \cdot h' \right) \cdot g \quad (13)$$

mit der maximalen Höhe h_{max} der Wassersäule, der Eintauchtiefe h' der Kapillare in die zu prüfende Flüssigkeit und der Dichte ρ' der zu prüfenden Flüssigkeit. Einsetzen in die YOUNG-LAPLACE-Gleichung (7) ergibt

$$\sigma = \frac{g \cdot r}{2} \cdot \left(\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot h_{\text{max}} - \rho' \cdot h' \right) \quad (14)$$

2.6 Blasenradius

Aus der Messung des Blasendrucks in einer Flüssigkeit bekannter Oberflächenspannung kann der Blasenradius r bestimmt werden. Dazu muss Gleichung 14 umgestellt werden:

$$r = \frac{2\sigma}{g} \cdot \left(\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot h_{\text{max}} - \rho' \cdot h' \right)^{-1} \quad (15)$$

3 Geräte und Chemikalien

- Apparatur zur Druckbestimmung und -regelung
- Kapillare
- Bechergläser
- Wasser/Ethylenglycol-Mischungen mit Molenbrüchen zwischen 0 und 1.

4 Durchführung

Zur Bestimmung der Blasendrücke wurden für jede Flüssigkeit die folgenden Schritte befolgt:

Ein Becherglas wurde mit der zu prüfenden Flüssigkeit befüllt und auf einen Dreifuß mit Drahtnetz gestellt. Die Kapillare wurde an die Apparatur zur Druckbestimmung angeschlossen und so in ein Stativ eingespannt, dass es eine definierte Eintauchtiefe in die zu bestimmende Flüssigkeit aufwies. Dann wurde der Hahn zur Erhöhung des Wasserstandes langsam aufgedreht bis sich langsam erste Luftblasen bildeten. Der maximale Unterschied zwischen Kapillardruck und Umgebungsdruck wurde als Höhenunterschied zweier Wassersäulen für aufeinander folgende Luftblasen solange abgelesen, bis ein konstanter Wert erreicht wurde. Dieser wurde notiert.

5 Messwerte

Für die gegebenen Lösungen mit den angegebenen Dichten $\rho_{20\text{ }^\circ\text{C}}$ und Molenbrüchen χ an Etylenglycol (Versuchsaufbau A) wurden die Eintauchtiefen h' eingestellt und bei 22 °C die maximalen Höhenunterschiede h_{max} der Wassersäulen gemessen:

Tabelle 1: Gegebene und gemessene Werte

Molenbruch von Ethylenglycol	Dichte der Lösung	Höhe der Wassersäule	Eintauchtiefe
$\frac{\chi}{1}$	$\frac{\rho_{20\text{ }^\circ\text{C}}}{\text{g cm}^{-3}}$	$\frac{h_{max}}{\text{mm}}$	$\frac{h'}{\text{mm}}$
0	0,9982	34,5	8,5
0,1029	1,03305	31,5	8,5
0,1998	1,05082	30,0	8,5
0,29733	1,07461	28,0	8,5
0,3961	1,08318	27,5	8,5
0,5001	1,09616	27,0	8,5
0,6003	1,1021	26,8	8,5
0,69535	1,1058	26,5	8,5
0,800386	1,10924	26,3	8,5
0,9028	1,11178	26,0	8,5
1	1,11384	26,0	8,5

6 Auswertung

6.1 Blasenradius

Zunächst wird aus der ersten Messung und der bekannten Oberflächenspannung von H₂O der Kapillarradius bestimmt. Da die Prüfflüssigkeit ebenfalls H₂O war, vereinfacht sich Gleichung 15 zu:

$$r = \frac{2\sigma}{g \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot (h_{max} - h')^{-1}$$

Einsetzen der gemessenen und der im Hinweisblatt gegebenen Werte (Dichte von H_2O : $998,2 \text{ kg m}^{-3}$; Oberflächenspannung von H_2O : $0,0727 \text{ mN m}^{-1}$) liefert

$$r = \frac{2 \cdot 0,0727 \text{ N m}^{-1}}{9,81 \text{ m s}^{-2} \cdot 998,2 \text{ kg m}^{-3}} \cdot (34,5 \text{ mm} - 8,5 \text{ mm})^{-1}$$

$$= 0,571 \text{ mm}$$

6.2 Oberflächenspannungen

Die Oberflächenspannungen der untersuchten Lösungen berechnen sich nach Gleichung 14. Exemplarisch sei dies für die zweite Messung veranschaulicht:

$$\sigma = \frac{g \cdot r}{2} \cdot (\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot h_{\text{max}} - \rho' \cdot h')$$

$$= \frac{9,81 \text{ m s}^{-2} \cdot 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}}{2} \cdot (0,9982 \text{ g cm}^{-3} \cdot 31,5 \text{ mm} - 1,03305 \text{ g cm}^{-3} \cdot 8,5 \text{ mm})$$

$$= 63,5 \text{ mPa m}$$

Analog ergeben sich die Oberflächenspannungen aller Lösungen:

Tabelle 2: Berechnete Oberflächenspannungen σ für die Molenbrüche χ an Ethylenglycol

χ	σ	χ	σ
1	mPa m	1	mPa m
0,1029	63,5	0,6003	48,6
0,1998	58,9	0,69535	47,8
0,29733	52,7	0,800386	47,0
0,3961	51,1	0,9028	46,2
0,5001	49,4	1	46,2

Die berechneten Oberflächenspannungen lassen sich gut mit einer Exponentialfunktion der Form

$$\sigma = A + B \cdot e^{-C \cdot \chi}$$

beschreiben. Dabei sind

$$A = (45,8 \pm 0,5) \text{ mPa m}$$

$$B = (26,9 \pm 0,7) \text{ mPa m}$$

$$C = 4,05 \pm 0,24$$

Der Korrelationskoeffizient R^2 beträgt 0,995. Für $\chi = 1$ ergibt sich nach der Fit-Funktion ein Wert von $46,3 \text{ mPa m}$.

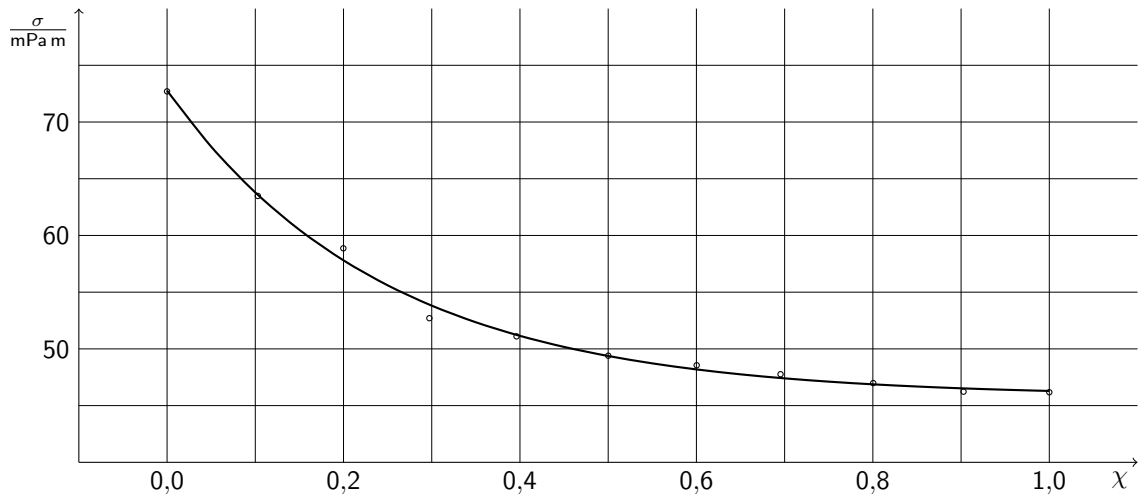


Abbildung 1: Exponentieller Fit an die berechneten Oberflächenspannungen in Abhängigkeit des Molenbruchs χ von Ethylenglycol

6.3 Tensid

Anpassen einer Kurve der Form

$$\sigma = A + B \cdot e^{-C \cdot \omega}$$

an die gegebenen Messwerte der Oberflächenspannung σ einer wässrigen APG-Tensid-Lösung für verschiedene Massenanteile ω des Tensids liefert die Fit-Parameter

$$A = (0,0303 \pm 0,0015) \text{ Pa m}$$

$$B = (0,0438 \pm 0,0039) \text{ Pa m}$$

$$C = (9,3 \pm 2,0) \cdot 10^4$$

mit einem Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0,9487$. Zu beachten ist, dass diese Werte nicht direkt mit denen von Ethylenglycol in Wasser vergleichbar sind, da hier der Gehalt des Tensids als Massenanteil gegeben ist.

Aufgrund der hohen Abweichung des Wertes der Fit-Funktion bei $\omega = 0$ von der gegebenen Oberflächenspannung des Wassers bietet sich eine andere Parametrisierung an. Die Form

$$A + B \cdot (e^{C \cdot (1-\omega)} - e^C)$$

ermöglicht es, den Parameter $A = 0,0727 \text{ Pa m}$ vorzugeben und nur B und C anzupassen. Damit ergeben sich

$$B = (5,8 \pm 9,4) \cdot 10^{-6} \text{ Pa m}$$

$$C = 8,9 \pm 1,6$$

mit einem Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0,9478$.

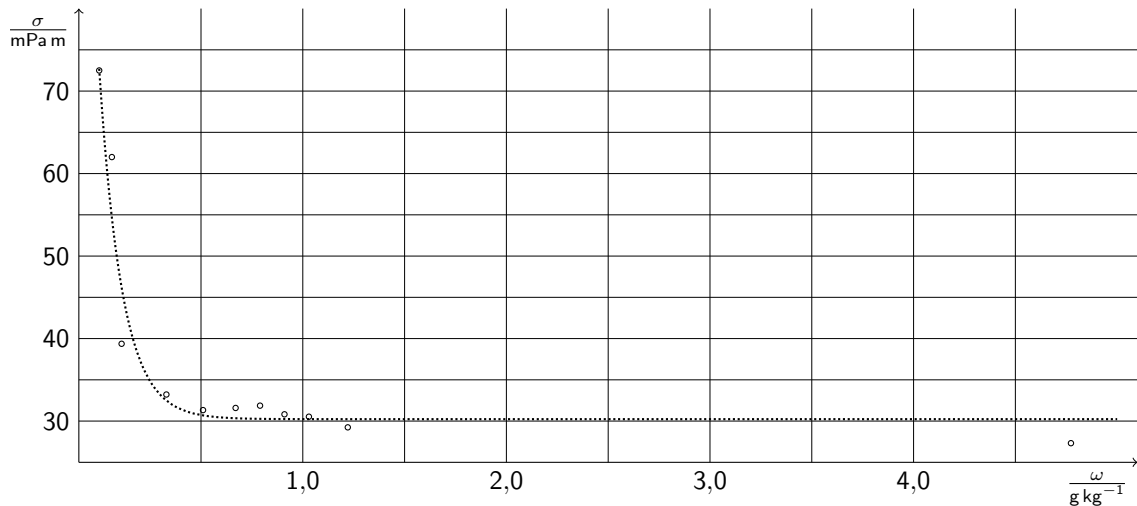


Abbildung 2: Exponentieller Fit an die gegebenen Oberflächenspannungen σ in Abhängigkeit vom Massenanteil ω des APG-Tensids

7 Fehler

7.1 Fehlerquellen

Folgende experimentelle Einflüsse haben zu Fehlern in Ergebnissen geführt:

- Die Eintauchtiefe wurde bestimmt, indem die Unterkante der Kapillare auf eine Graduierung des Becherglases und der Flüssigkeitsstand auf die nächsthöhere Graduierung eingestellt wurden. Beide Höhenbestimmungen waren mit einem Parallaxenfehler verbunden.
- Die Bestimmung des Höhenunterschiedes h_{max} der Wassersäulen erfolgt mit einer kleinen Papierkarte, deren Unterkante während des Versuchs dem Wasserstand der niedrigeren Wassersäule folgte. Eine ständig exakt horizontale Ausrichtung der Karte war dabei nicht gewährleistet.
- Während des Experiments wurde ein Trockenschrank direkt neben dem experimentellen Aufbau in Betrieb genommen. Dadurch wurden die letzten Werte möglicherweise bei erhöhter Temperatur aufgenommen.
- Während des Experiments standen die untersuchten Flüssigkeiten zeitweise an der Luft. Während dieser Zeit konnten sie teilweise verdampfen und Stoffe (insbesondere CO_2) aus der Luft aufnehmen, wodurch sich die Zusammensetzung verändern konnte.
- Die Apparatur war undicht, wodurch die niedrigere Wassersäule ebenfalls anstieg, was die genaue Ablese erschwerte.

Folgende Näherungen wurden bei der Auswertung gemacht:

- Es wurden die für 20 °C angegebenen Dichten verwendet, obwohl das Experiment bei 22 °C durchgeführt wurde.

7.2 Größtfehlerabschätzung: Blasenradius

Bei der Berechnung von r nach Gleichung 15 sind vor allem die Fehler von h_{max} und h' groß. Unter Vernachlässigung der anderen Fehler ergibt sich für die Unsicherheit von r :

$$u(r) = \frac{2\sigma}{g \cdot \rho_{H_2O}} \cdot (h_{max} - h')^{-2} \cdot (u(h_{max}) + u(h'))$$

Unter der Annahme, dass h_{max} und h' jeweils mit einem Fehler von $\pm 1,0$ mm behaftet sind, ergibt sich:

$$\begin{aligned} u(r) &= \frac{2 \cdot 0,0727 \text{ N m}^{-1}}{9,81 \text{ m s}^{-2} \cdot 998,2 \text{ kg m}^{-3}} \cdot (34,5 \text{ mm} - 8,5 \text{ mm})^{-2} \cdot (\pm 1,0 \text{ mm} \pm 1,0 \text{ mm}) \\ &= \pm 0,044 \text{ mm} \end{aligned}$$

7.3 Größtfehlerabschätzung: Oberflächenspannungen

Bei der Berechnung von σ nach Gleichung 14 sind die Fehler von g , ρ_{H_2O} und ρ' vernachlässigbar. Für Unsicherheit von σ ergibt sich damit näherungsweise

$$u(\sigma) = \frac{g}{2} \cdot \left(u(r) \cdot (\rho_{H_2O} \cdot h_{max} - \rho' \cdot h') + r \cdot (\rho_{H_2O} \cdot u(h_{max}) + \rho' \cdot u(h')) \right)$$

Damit ergeben sich für die berechneten Oberflächenspannungen Unsicherheiten von etwa

$$u(\sigma) = 10 \text{ mPa m}$$

7.4 Statistische Fehlerauswertung

Das 95 %-Konfidenzintervall umspannt einen Bereich von $\pm 1,6$ mPa m um die Fit-Funktion und ist damit wesentlich kleiner als der abgeschätzte Größtfehler. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die tatsächliche Streuung der Messwerte wesentlich geringer ist als die in der Größtfehlerabschätzung angenommene Unsicherheit der Messwerte.

7.5 Einschätzung der Fehlerbetrachtung

Mit insgesamt zehn Messwerten scheint die statistische Fehlerauswertung aussagekräftig genug, um sie als Grundlage für den statistischen experimentellen Fehler zu verwenden. Die Fehler der Einzelmessungen werden deshalb abgeschätzt als Summe des Konfidenzintervalls und der y -Abweichung von der Fitkurve:

Tabelle 3: Geschätzte Fehler der Oberflächenspannungen

$\frac{\chi}{1}$	$\frac{u(\sigma)}{\text{mPa m}}$	$\frac{\chi}{1}$	$\frac{u(\sigma)}{\text{mPa m}}$
0,1029	$\pm 1,7$	0,6003	$\pm 2,0$
0,1998	$\pm 2,7$	0,69535	$\pm 2,0$
0,29733	$\pm 2,8$	0,800386	$\pm 1,8$
0,3961	$\pm 1,8$	0,9028	$\pm 1,9$
0,5001	$\pm 1,7$	1	$\pm 1,8$

8 Zusammenfassung

Bestimmt wurde die Abhängigkeit der Oberflächenspannung σ einer Mischung aus Wasser und Ethylenglycol in Abhängigkeit vom Molenbruch χ des Glycols.

Tabelle 4: Berechnete Oberflächenspannungen mit Unsicherheiten

χ	σ
1	mPa m
0,1029	$63,5 \pm 1,7$
0,1998	$58,9 \pm 1,7$
0,29733	$52,7 \pm 2,7$
0,3961	$51,1 \pm 2,8$
0,5001	$49,4 \pm 1,8$
0,6003	$48,6 \pm 2,0$
0,69535	$47,8 \pm 2,0$
0,800386	$47,0 \pm 1,8$
0,9028	$46,2 \pm 1,9$
1	$46,2 \pm 1,8$

9 Diskussion

9.1 Kurvenverlauf

Der theoretisch erwartete exponentielle Verlauf deckt sich gut mit den experimentellen Daten. Da die anderen Datenpunkte sehr gut auf der Kurve liegen, stellt sich jedoch die Frage, ob die Abweichungen der Werte bei $\chi = 0,2$ und $\chi = 0,3$ zufällige Fehler sind, eine systematische Abweichung von der Kurve darstellen oder auf eine falsche Zusammensetzung der Lösung zurückzuführen sind.

9.2 Literaturwerte

In der Literatur findest sich für reines Ethylenglycol eine Oberflächenspannung von $47,99 \text{ mN m}^{-1}$ [1]. Der experimentelle Wert von $46,2 \pm 1,8$ im Konfidenzintervall von 95 % schließt diesen Literaturwert mit ein.

9.3 Vergleich mit einem Tensid

In Abbildung 3 ist zu sehen, dass die Oberflächenaktivität des Ethylenglycols wesentlich geringer ist als die des Tensids. Einerseits entfaltet das Tensid bei Massenanteilen von etwa 100 ppm praktisch seine volle Aktivität, andererseits senkt es die Oberflächenspannung auf weniger als 30 mPa m herab. Im Ethylenglycol-Wasser-Gemisch wird die minimale Oberflächenspannung dagegen erst im reinen Ethylenglycol erreicht und liegt mit 46 mPa m auch wesentlich höher.

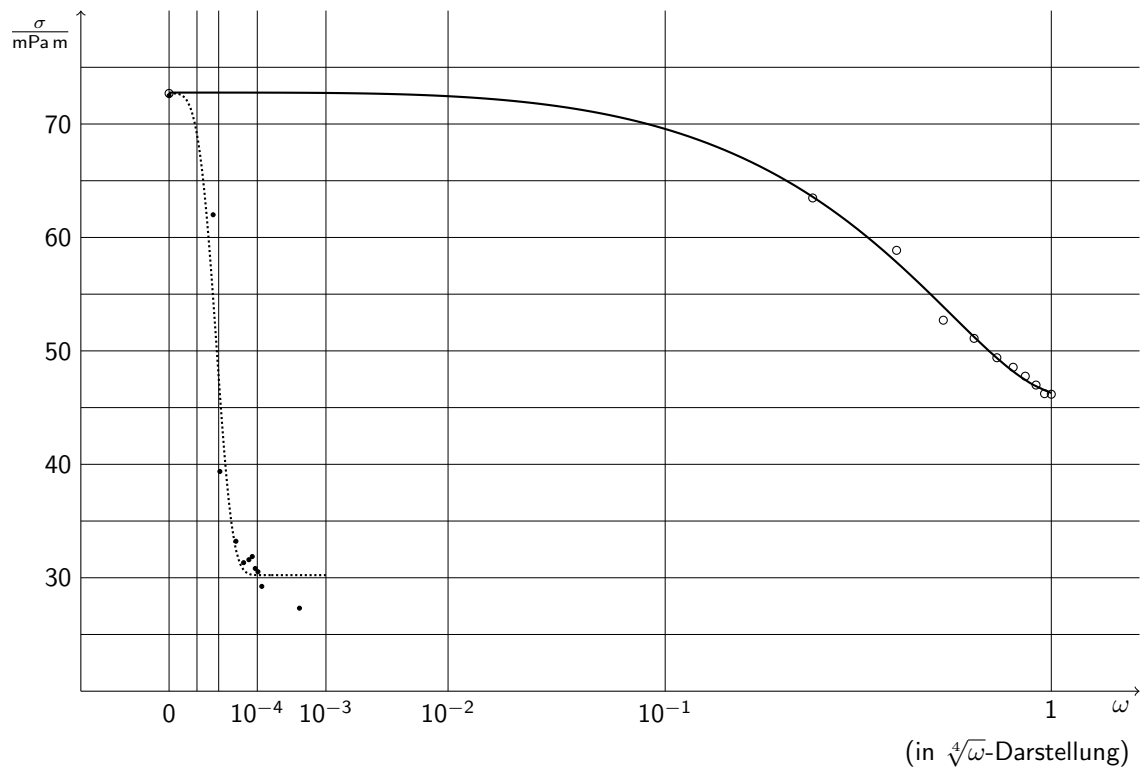


Abbildung 3: Vergleich der Oberflächenaktivität von Ethylenglycol und dem APG-Tensid Alkyldiglucoosid

Da Ethylenglycol und das Tensid bei sehr verschiedenen Massengehalten ihre Wirkung entfalten, ist der Vergleich der beiden Kurven in einem Diagramm schwierig. In Abbildung 3 ist deshalb für die Abszisse die $\sqrt[4]{\omega}$ -Darstellung gewählt, die Beschriftung entspricht den tatsächlichen Werten von ω .

10 Literatur

- [1] David R. LIDE (Herausgeber): CRC Handbook of Chemistry and Physics. 77. Auflage 1996. ISBN 0849304776.