

Oberflächenaktivität

Theorie

Unter Oberflächenaktivität versteht man das Phänomen, dass die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit durch Zusatz anderer Komponenten verändert wird. Bei einer reinen Flüssigkeit sind die Moleküle durch die Einwirkung der von ihnen ausgehenden anziehenden elektrischen Kräfte bestrebt, aus der Oberfläche ins Flüssigkeitsinnere zu gelangen; daraus resultiert aufgrund der eintretenden Oberflächenverkleinerung eine Kugel- bzw. Tropfenform. In Lösungen, deren gelöste Komponenten Kraftfelder haben, die sich von denen des reinen Lösemittels unterscheiden, wird die Molekülarart mit den stärkeren Anziehungskräften im Flüssigkeitsinneren angereichert, während die schwächer miteinander gebundenen Moleküle in die Oberflächengrenzschicht gedrängt werden. Diese Anreicherung einer Komponente der Lösung an der Oberfläche nennt man Adsorption; sie wird als positiv definiert, wenn die Konzentration der gelösten Komponente zunimmt. Der Ausbildung einer scharf lokalisierten Grenzphase an der Flüssigkeitsoberfläche wirkt die thermische Bewegung der Moleküle entgegen.

Die Oberflächenspannung σ entspricht der Energie, die aufgebracht werden muss, um in einem isobaren und isothermen Prozess eine infinitesimale Oberfläche dw neu entstehen zu lassen:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial w} \right)_{T,p} . \quad (1)$$

Die Zusammenhänge zwischen der adsorbierten Menge eines Stoffes i und der Oberflächenspannung wurde von Gibbs aufgestellt. Es gilt der zweite Hauptsatz der Thermodynamik:

$$dU = T \cdot dS + \sigma \cdot dw - p \cdot dV + \sum \mu_i \cdot dn_i . \quad (2)$$

Nach dem Satz von Euler über homogene Funktionen und anschließendem Differenzieren folgt:

$$w \cdot d\sigma = -S \cdot dT + V \cdot dp + \sum n_i \cdot d\mu_i . \quad (3)$$

Für einen isothermen und isobaren Prozess gilt somit:

$$d\sigma = -\sum \Gamma_i \cdot d\mu_i; \quad \Gamma_i = n_i / w . \quad (4)$$

Unter der Voraussetzung eines heterogenen stofflichen Gleichgewichtes, lassen sich die chemischen Potentiale von Grenzflächenphase und Lösungsinneeren gleichsetzen:

$$\mu_i(\text{Grenzphase}) = \mu_i(\text{flüssige Phase}) .$$

Mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Beziehung ergibt sich die Flächenkonzentration Γ für konstante Temperatur und konstanten Druck in verdünnten Lösungen einer Komponente zu

$$\Gamma = -\frac{x}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dx} \right)_{p,T} . \quad (5)$$

Unter der Annahme, dass die Adsorption in der Grenzschicht nach dem Langmuir-Modell gedeutet werden kann, fand von Szyszkowski 1908 empirisch für die Oberflächenspannung

$$\sigma_0 - \sigma = B \cdot \ln \left(1 + \frac{c}{b} \right); \quad B = a \cdot R \cdot T , \quad (6)$$

wobei σ_0 die Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels und a der Sättigungsadsorptionswert der gelösten Komponente im Lösungsmittel ist. Somit ergibt sich die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration c der Lösung wie folgt:

$$-\frac{d\sigma}{dc} = \frac{b}{b+c} \Rightarrow c = -B \frac{1}{d\sigma/dc} - b . \quad (7)$$

In einer homologen Reihe von Kettenmoleküle mit CH₂-Gruppen ändert sich der Wert von B kaum, während für b die Traube-Regel gilt:

$$(\sigma_0 - \sigma_{c(n+1)}) = (\sigma_0 - \sigma_{c(n)}) \Rightarrow b_{n+1} = \frac{1}{3} b_n. \quad (8)$$

Für zwei aufeinander folgende Glieder einer homologen Reihe von chemischen Verbindungen wird die gleiche Abnahme der Oberflächenspannung gegenüber der des Lösemittels erzielt, wenn die Konzentration des Gliedes mit $(n+1)$ CH₂-Gruppen dreimal geringer ist, als die Konzentration desjenigen mit n CH₂-Gruppen.

Interessanterweise kann die Fläche F , die ein Molekül, dessen Achse senkrecht zur Flüssigkeitsfläche orientiert ist, näherungsweise bestimmt werden:

$$F = \frac{1}{a \cdot N_A}. \quad (9)$$

Versuch

Es wurde für drei Systeme – Ethanol, 1-Propanol und 1-Butanol jeweils mit Wasser – jeweils die Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Lösungskonzentration gemessen. Die Oberflächenspannung wurde nach der Steighöhenmethode mit einer Kapillare gemessen, es gilt:

$$\sigma = \frac{1}{2} h \cdot r \cdot \rho \cdot g_n, \quad (10)$$

wobei h die Steighöhe der Flüssigkeit, r der Kapillarradius, ρ die Dichte der Flüssigkeit und g_n die Fallbeschleunigung ist. Alle relevanten Daten und Diagramme befinden sich im Anhang.

Auswertung

Zuerst wurde der Radius der verwendeten Kapillaren mittels (10) bestimmt, als Eichflüssigkeit, deren Oberflächenspannung bekannt war, wurde Wasser verwendet:

$$r = \frac{2 \cdot \sigma(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot h \cdot g_n} = \frac{2 \cdot 7,275 \cdot 10^{-2} \cdot \text{N} \cdot \text{m}^{-1}}{998,2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 0,148 \cdot \text{m} \cdot 9,80665 \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}} = \underline{\underline{1,0043 \cdot 10^{-4} \text{ m}}}.$$

In Abhängigkeit von der Konzentration wurde für jedes System die Größe $(\sigma_0 - \sigma)$ aufgetragen, mittels Derivimeter wurde die Steigung dieser Kurven bestimmt und gemäß (7) gegen die Konzentration aufgetragen. Aus dem Achsenabschnitt der resultierenden Geraden ergibt sich b und aus der Steigung B . Beim Vergleich der b -Werte zeigt sich eine annähernd gute Übereinstimmung mit der Traube-Regel (8). Nach (6) und (9) wurden die Flächen berechnet, die die Ethanol-, Propanol- und Butanolmoleküle im Mittel auf der Flüssigkeitsoberfläche einnehmen; wie erwartet steigt der Platzbedarf in der homologen Reihe leicht an.

Werte

System	$\frac{c}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{h}{\text{mm}}$	$\frac{\sigma}{10^{-2} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}}$	$\frac{\sigma_0 - \sigma}{10^{-2} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}}$
Ethanol	2,00	101	4,9631	2,3119
	1,00	111	5,4545	1,8205
	0,50	126	6,1916	1,0834
	0,25	135	6,6339	0,6411
1-Propanol	1,00	87	4,2752	2,9998
	0,50	104	5,1106	2,1644
	0,25	119,5	5,8722	1,4028
	0,125	129,5	6,3636	0,9114
1-Butanol	0,50	71	3,4889	3,7861
	0,25	90	4,4226	2,8524
	0,125	107	5,2579	2,0171
	0,0625	122	5,9951	1,2799

System	$\frac{c}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$	φ	$\tan \varphi$	$f^{1)}$	$\frac{1}{\tan \varphi}$
Ethanol	0,40	46,3	1,0464	2	0,4778
	0,50	43,2	0,9391	2	0,5324
	0,60	40,3	0,8481	2	0,5896
	0,70	37,4	0,7646	2	0,6540
	0,80	34,9	0,6976	2	0,7167
1-Propanol	0,40	34,9	0,6976	4	0,3584
	0,50	29,5	0,5658	4	0,4419
	0,60	26,9	0,5073	4	0,4928
	0,70	23,5	0,4348	4	0,5750
1-Butanol	0,10	48,0	1,1106	10	0,0900
	0,15	39,6	0,8273	10	0,1208
	0,20	31,7	0,6176	10	0,1319
	0,25	27,5	0,5206	10	0,1921
	0,30	25,0	0,4663	10	0,2145

¹⁾ Korrekturfaktor zum Ausgleich der Maßstabsverzerrung in den Diagrammen, damit die trigonometrische Beziehung gilt.

System	$\frac{b}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{B}{\text{N} \cdot \text{m}^{-1}}$	$\frac{a}{\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}}$	$\frac{F}{\text{m}^2}$
Ethanol	0,39	$1,68 \cdot 10^{-2}$	$6,89 \cdot 10^{-6}$	$2,41 \cdot 10^{-19}$
1-Propanol	0,13	$1,63 \cdot 10^{-2}$	$6,69 \cdot 10^{-6}$	$2,48 \cdot 10^{-19}$
1-Butanol	0,05	$1,50 \cdot 10^{-2}$	$6,15 \cdot 10^{-6}$	$2,70 \cdot 10^{-19}$