

3 Grenzflächenspannung und Viskosität



Messung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität. Rechts: Ubbelohde-Viskosimeter in Temperiermantel. Links: Wasserbad mit Thermostat und Ausgleichstabelle.

3.1 Grundlagen

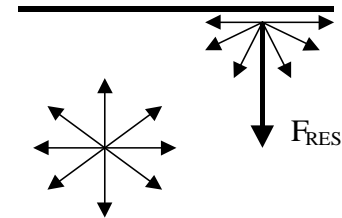
3.1.1 Grenzflächenspannung – Oberflächenspannung; Kohäsion und Adhäsion

Zwischen den Molekülen bzw. Atomen eines Körpers bestehen Wechselwirkungen, die einerseits den Zusammenhalt des Körpers bewirken, zum anderen die Moleküle in dem für den betreffenden Aggregatzustand typischen Abstand halten. Ob die Moleküle sich gegenseitig anziehen oder abstoßen, hängt i.a. von ihrem Abstand ab. Die Reichweite der Anziehungskräfte liegt im Bereich 10^{-8} m, also einige 10 Nanometer. Solche Kräfte, die den Zusammenhalt der Moleküle eines und desselben Stoffes bewirken, heißen *Kohäsionskräfte*.

Kohäsionskräfte treten im Prinzip bei Körpern in allen Aggregatzuständen auf. Sie sind jedoch in ihrer Größe sehr unterschiedlich. In Gasen sind sie zwar nachweisbar, treten aber wegen der kinetischen Energie der Wärmebewegung der Gasmoleküle nach außen hin nicht in Erscheinung. In Flüssigkeiten ist die Wirkung der

Kohäsionskräfte im Vergleich zur kinetischen Energie der Moleküle groß genug, um den Zusammenhalt der Flüssigkeit und damit ein bestimmtes Volumen und eine definierte Oberfläche zu bewirken.

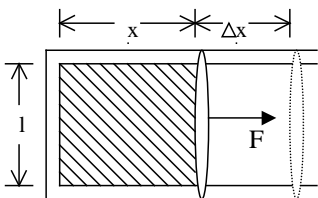
Jedes Molekül im Inneren einer Flüssigkeit ist von allen Seiten von weiteren Molekülen umgeben. Die an einem Molekül innerhalb einer Flüssigkeit angreifenden Molekularkräfte heben sich bei gleichmäßiger Verteilung der Moleküle gegenseitig auf. An der Oberfläche der Flüssigkeit ergibt die Zusammensetzung dieser Kräfte jedoch eine resultierende Kraft, die auf der Oberfläche senkrecht steht und in das Innere der Flüssigkeit hinein gerichtet ist.



Um ein Molekül aus dem Inneren der Flüssigkeit an die Oberfläche zu bringen, muss demnach eine Arbeit gegen diese Kraft verrichtet werden. Moleküle an der Oberfläche besitzen daher eine größere potentielle Energie als die Moleküle im Inneren der Flüssigkeit. Diese Oberflächenenergie strebt zur Einstellung des Gleichgewichts einem Minimum zu. Wenn keine äußeren Kräfte einwirken, nimmt sie diejenige Form an, bei der die Oberfläche am kleinsten ist, d.h. die Kugelform (die typische Tropfenform entsteht durch Reibung der fallenden "Flüssigkeitskugel" an der umströmenden Luft).

Will man die Oberfläche vergrößern, muss man Energie aufwenden. Der Quotient Energie pro Fläche heißt "spezifische Oberflächenenergie" σ .¹

$$\sigma = \frac{\text{Energieaufwand } \Delta W}{\text{Oberflächenzuwachs } \Delta A} \quad (\text{N/m})$$



Eine denkbare (jedoch unpraktische) Möglichkeit zur Messung der spezifischen Oberflächenenergie zeigt die Abbildung: Auf einem kleinen U-förmigen Bügel aus dünnem Draht ist ein an zwei Ösen geführter, in x-Richtung verschiebbarer Draht der Länge l angebracht.

Bringt man einen Tropfen einer Flüssigkeit in die schraffierte Masche, so bildet sich eine Lamelle aus. Mittels einer Kraft F lässt sich der Draht um die Strecke Δx verschieben, so dass die Lamelle auseinander gezogen wird.

Der hierdurch bewirkte Oberflächenzuwachs ΔA beträgt $2l \Delta x$ (Faktor 2, weil die zusätzliche Oberfläche auf beiden Seiten entsteht), die aufgewendete Energie ist $\Delta W = F \Delta x$. Damit erhält man:

$$\sigma = \frac{\Delta W}{\Delta A} = \frac{F \Delta x}{2l \Delta x} = \frac{F}{2l} \quad (1)$$

Das Verhältnis

$$\frac{F}{2l} = \sigma \quad (\text{N/m})$$

wird als Oberflächenspannung bezeichnet. Gl. (1) zeigt, dass die spezifische Oberflächenenergie und die Oberflächenspannung identische Größen sind.

¹ Bemerkung: σ bedeutet hier nicht die Standardabweichung der Einzelmessung. Es tritt (nicht nur) in der Physik häufig der Fall auf, dass ein und derselbe Buchstabe für mehrere ganz unterschiedliche Größen steht. Welche jeweils gemeint ist, muss natürlich eindeutig aus dem Zusammenhang hervorgehen.

Als störend erweist sich bei dieser Messmethode die unvermeidliche Reibung an den Ösen des beweglichen Drahtes. Man verwendet daher besser die sogenannte "Abreißmethode" (siehe unten).

Unter der "Oberfläche" einer Flüssigkeit ist die Grenzfläche zwischen der Flüssigkeit und der Luft zu verstehen. Grenz eine Flüssigkeit an eine andere (z.B. Öl an Wasser), so spricht man nicht von Oberfläche, sondern von "Grenzfläche" und dementsprechend von spezifischer Grenzflächenenergie bzw. Grenzflächenspannung. Die zur Vergrößerung der Grenzfläche erforderliche Energie wird als spezifische Grenzflächenenergie bezeichnet. Es zeigt sich, dass die Grenzflächenspannung zweier Flüssigkeiten gleich der Differenz ihrer Oberflächenspannungen gegen Luft ist.

Während der Zusammenhalt der Flüssigkeitsmoleküle untereinander durch die Kohäsionskräfte bedingt ist, bewirken die *Adhäsionskräfte* u.a. das Anhaften von Flüssigkeiten an festen Körpern. Ist die Adhäsionskraft zwischen einer Flüssigkeit und einem Festkörper größer als die Kohäsionskraft, so wird die Grenzfläche des Festkörpers *benetzt* (z.B. Wasser an sauberem Glas); im umgekehrten Fall "perlt" die Flüssigkeit von der Grenzfläche ab (z.B. Quecksilber an Glas).

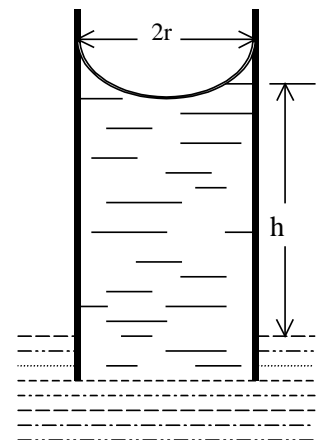
In engen Kapillarröhrchen bildet eine Flüssigkeit je nach dem Verhältnis zwischen Adhäsion und Kohäsion entweder eine konvexe oder konkave Oberfläche aus. Bei der Kombination Wasser – Glas ist die Adhäsion größer als die Kohäsion, daher benetzt das Wasser die Glaswand und bildet eine konkave, halbkugelförmige Oberfläche.

Wenn man eine Kapillare senkrecht in eine Flüssigkeit taucht und Adhäsion vorliegt, steigt die Flüssigkeit in der Kapillare bis zu einer Höhe h über den äußeren Spiegel an. Diese Steighöhe berechnet sich zu

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

Dabei ist ρ die Dichte, g die Fallbeschleunigung, r der Kapillarradius.

Die Steighöhe ist demnach umgekehrt proportional zum Kapillarradius. Je dünner das Röhrchen ist, desto höher kann die Flüssigkeit in ihm steigen. Mit der Gl. (2) können Sie nun den Radius einer Kapillare berechnen, in der das Wasser 15 m hoch steigen kann, z.B. in einem Baum vom Wurzelbereich bis in die Spitze. Setzen Sie hierzu ein: $\sigma = 73 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$, $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$.



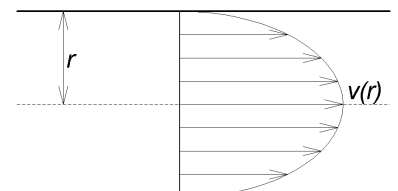
3.1.2 Viskosität von Flüssigkeiten

In strömenden Flüssigkeiten tritt als Folge der beschriebenen Kohäsionskräfte eine "innere Reibung" auf. Diese Reibungskräfte hängen entscheidend von der *Zähigkeit* oder *Viskosität* der strömenden Flüssigkeit ab. Ohne eine strömungserzeugende Kraft würde ein Flüssigkeitsstrom infolge der Reibungskräfte sehr schnell zur Ruhe kommen.

Definition, Hagen-Poiseuillesches Gesetz

Zur Definition des Begriffs Viskosität gehen wir vom Modell einer *laminaren* Strömung einer Flüssigkeit aus.

Eine laminare Strömung (Schichtenströmung) liegt vor, wenn man den Flüssigkeitsstrom als ein aneinander Gleiten sehr dünner Flüssigkeitsschichten auffassen kann. Im Gegensatz dazu steht die sog. *turbulente* Strömung, bei der nicht Flüssigkeitsschichten parallel aneinander vorbeigleiten, sondern



sich Wirbel bilden.

Beim laminaren Durchströmen einer Kapillare bleibt längs der Rohrwand eine Flüssigkeitsschicht infolge der Reibungskraft (Adhäsion) in Ruhe ($v=0$). Die Geschwindigkeit nimmt parabelförmig zur Mitte der Kapillare hin zu und erreicht dort ihr Maximum. Man kann berechnen, dass das Volumen dV , das in der Zeit dt laminar durch die Querschnittsfläche der Kapillare fließen kann, gegeben ist durch

$$dV = \frac{\pi r^4}{8\eta l} \Delta p dt \quad (3)$$

Δp ist die zwischen den Enden der Kapillare herrschende Druckdifferenz; l ist die Länge, r der innere Radius der Kapillare; η ist die Viskosität bzw. die Zähigkeit der Flüssigkeit.

Die Beziehung (3) heißt *Hagen - Poiseuillesches Gesetz*, da sie etwa gleichzeitig, jedoch unabhängig voneinander, von dem französischen Arzt *Poiseuille* und dem deutschen Ingenieur *Hagen* gefunden wurde. Sie gilt nur unter den Voraussetzungen

- dass die Temperatur während der Fließdauer konstant bleibt (die Viskosität η hängt stark von der Temperatur ab), und
- dass die Strömung in der Kapillare laminar und nicht turbulent erfolgt.

Der Ausdruck $\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta p \pi r^4}{8\eta l}$

heißt *Volumenstromstärke* und gibt das pro Zeiteinheit durch die Querschnittsfläche der Kapillare fließende Volumen an.

Der Zähler der Hagen-Poiseuilleschen Beziehung enthält den Faktor r^4 . Geringfügige Änderungen des Kapillardurchmessers haben erhebliche Auswirkungen auf die Volumenstromstärke: Wird r z.B. um 10 % kleiner, so wird die Volumenstromstärke auf ca. $2/3$ reduziert ($0,9^4 \approx 0,66$).

Obwohl die Voraussetzungen für die Gültigkeit des Hagen-Poiseuilleschen Gesetzes für den Blutkreislauf nur annähernd erfüllt sind, gibt es auch in diesem Fall eine starke Abhängigkeit der Volumenstromstärke vom Kapillarradius und entsprechend einen großen Einfluss auf z.B. die Durchblutung der Körperoberfläche und damit auf die Oberflächentemperatur der Haut.

Bestimmung der Viskosität mit dem Ausflussviskosimeter

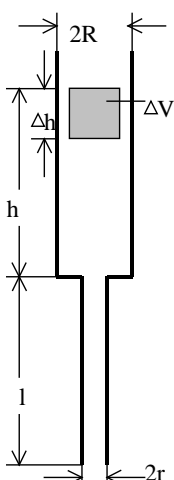
Aus einem zylindrischen Gefäß mit dem Radius R fließt die Probenflüssigkeit über eine Kapillare mit dem Radius r aus. Bei dieser Versuchsanordnung ist der Druck der Kapillaren durch den hydrostatischen Druck der Flüssigkeitssäule über der Einlauföffnung bestimmt:

$$\Delta p = \rho g h$$

(ρ = Dichte der Flüssigkeit, g = Fallbeschleunigung). Fließt aus der Kapillare das Volumen ΔV aus, sinkt der Flüssigkeitsspiegel im Vorratsgefäß um Δh :

$$\Delta V = -\pi R^2 \Delta h \Leftrightarrow R = \sqrt{\frac{\Delta V}{\pi |\Delta h|}} \quad (3a)$$

Einsetzen der beiden letzten Gleichungen in die Hagen-Poiseuillesche Gleichung (3) ergibt nach Umformung:



$$\frac{\Delta h}{h} = -\frac{\rho g r^4}{8\eta R^2} \Delta t = -k \Delta t \quad (4)$$

Die zur Abkürzung eingeführte Konstante k enthält neben den Geräteparametern r und R sowie der Fallbeschleunigung g die Dichte ρ der Flüssigkeit und ihre Viskosität η . Umstellen der letzten Gleichung bringt

$$\frac{\Delta h}{\Delta t} = -kh$$

Diese Gleichung gilt auch für differenziell kleine Zeitintervalle (und damit differenziell kleine Höhenunterschiede). Also folgt

$$\frac{dh}{dt} = -kh \quad \text{oder} \quad \dot{h} = -kh \quad \text{mit} \quad \dot{h} \equiv \frac{dh}{dt} \quad (5)$$

Mit h_0 als Höhe des Flüssigkeitsspiegels über der Einlauföffnung zu Versuchsbeginn $t=0$ ergibt sich

$$h = h_0 \cdot e^{-kt},$$

also eine Exponentialfunktion. Beweis:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{d}{dt} h_0 e^{-kt} = h_0 \frac{d}{dt} e^{-kt} = h_0 (-k) e^{-kt} = -k \cdot h_0 \cdot e^{-kt} = -kh$$

Zur graphischen Auswertung wird logarithmiert:

$$\ln h = \ln h_0 - kt \quad (6)$$

3.2 Aufgaben

3.2.1 Oberflächenspannung von Wasser und Netzmittellösungen

Geräte: Petrischale, Torsionswaage, höhenverstellbarer Tisch, destilliertes Wasser, Messzylinder, Netzmittellösung

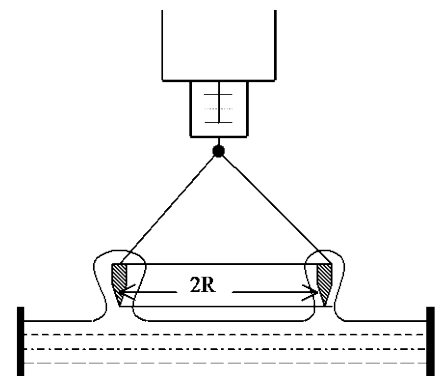
Ein gut gereinigter Ring aus Aluminium mit scharfer Schneide, der an der Waage hängt, ist von der Probeflüssigkeit vollständig benetzt. Hebt man die Waage an (bzw. senkt man die Schale mit der Flüssigkeit ab), so wird aus der Flüssigkeitsoberfläche ein *doppelwandiger* Flüssigkeitsfilm herausgezogen.

Schließlich reißt bei weiterem Anheben der Waage bzw. beim Absenken der Schale der Flüssigkeitsfilm ab. Bei Verwendung der Torsionswaage wird das Gewicht des Ringes durch eine Verdrehung des Torsionsdrahtes vor der Messung kompensiert (Stellschraube an der Rückseite der Waage).

Der Wert der Kraft unmittelbar vor dem Abreißen ist für jede Probe 10mal zu messen. Berechnen Sie daraus die Mittelwerte und die Standardabweichungen der Oberflächenspannungen.

Da sich die Oberflächenspannung schon bei geringen Spuren von Beimengungen erheblich ändern kann, müssen der Ring und die Schale vor der Befüllung sorgfältig mit destilliertem Wasser gespült und getrocknet werden.

Zur Bedienung der Torsionswaage: Es ist darauf zu achten, dass der Waagebalken während der Messung stets in horizontaler Stellung verbleibt (d.h. die auf den Ring wirkende Oberflächenspannung und die Gegenkraft der Waage müssen im Gleichgewicht bleiben). Deshalb: Schale mit der Probeflüssigkeit absenken und *gleichzeitig* und erschütterungsfrei die Gegenkraft an der Waage vergrößern.



Aufgaben:

Die Oberflächenspannung (= Grenzflächenspannung gegen Luft) soll für

- a) Wasser bei Zimmertemperatur,
- b) Wasser mit einigen Tropfen Spülmittel

mit Hilfe der "Abreißmethode" gemessen werden.

3.2.2 Bestimmung der Viskosität mit dem Ausflussviskosimeter

Geräte: Ausflussviskosimeter mit auswechselbaren Kapillaren, Stoppuhr, Probesubstanz (z.B. Wasser), Bechergläser, Stativmaterial

Man befestigt eine gut gereinigte und freigeblasene Kapillare am Ausflussviskosimeter. Dann wird die Probesubstanz in das Viskosimeter gegeben; die Kapillaröffnung ist dabei mit dem Finger zu verschließen. Die Füllhöhe soll etwas größer als die Marke h_0 sein (nicht zu knapp!).

Nach Freigabe der Öffnung fließt die Probeflüssigkeit in ein Becherglas; sobald die Marke h_0 erreicht ist, beginnt die Zeitmessung. Die jeweilige Füllhöhe h wird nun in geeigneten Zeitintervallen abgelesen und notiert (ca. 10 Werte). Nach Erreichen einer festen, vorgewählten Höhenmarkierung kann die Messung abgebrochen werden. Zwecks größerer Genauigkeit sollen etwa 20 ml der Probe ausfließen.

Anschließend wird die Restflüssigkeit aus dem Viskosimeter ausgegossen. Der Versuch ist für eine Kapillare mit einem anderen Radius zu wiederholen. Für den Beginn und das Ende der Messung sollen die gleichen Höhenmarkierungen benutzt werden.

Zur Auswertung trägt man die jeweilige Höhe des Flüssigkeitsspiegels logarithmisch gegen die Zeit auf (also den natürlichen Logarithmus der gemessenen Höhe gegen die Zeit; vgl. Gleichung (6)). Berechnen Sie aus der Steigung der gemittelten Geraden die Konstante k . Wie groß ist der Fehler bei der Ermittlung der Steigung?

Berechnen Sie mit (4) die Viskosität η . Die Innendurchmesser der beiden Kapillaren (0,8 und 0,4 mm) weisen eine Ungenauigkeit von $\pm 0,08$ mm auf. Wie groß ist der gesamte Fehler bei der Bestimmung der Viskosität? Diskutieren Sie eventuelle Abweichungen vom Literaturwert.

Aufgaben:

Mit einem Ausflussviskosimeter soll

- a) die Abhängigkeit der Volumenstromstärke vom Kapillarradius
- b) die Viskosität einer Probesubstanz für konstante Temperatur

gemessen werden.

Hinweise zur Auswertung:

- Gl. (3a) benutzen zur Bestimmung von R
- Aus Auftragung von $\ln h$ über t kann k bestimmt werden
- Viskosität bestimmen nach Gl. (4)

3.2.3 Temperaturabhängigkeit der Viskosität

Geräte: Ubbelohde-Viskosimeter in Temperiermantel (befüllt mit der Probesubstanz), Thermostat, Thermoelement, Schläuche, Glasröhrchen, Schlauchmaterial, Stoppuhr

Das Viskosimeter (siehe Bild) befindet sich in einem Temperiermantel und wird von Wasser umspült, dessen Temperatur mit einem Thermostaten zwischen Raumtemperatur und ca. 80° C eingestellt und reguliert wird. Nach Einstellen einer Temperatur muss darauf geachtet werden, dass zwischen Probe und Temperierbad kein Temperaturgefälle mehr besteht (Zeitverhalten beobachten).

Durchführung der Messung: Die Öffnung des Rohres (2) wird mit dem Finger verschlossen. Mit Hilfe eines aufgesetzten Schlauches saugt man an Rohr (1), wodurch sich nacheinander das Niveaufäß (5), die Kapillare (7), die Messkugel (8) und die kleine Vorlaufkugel (9) füllen.

Jetzt wird das Saugen beendet und die Öffnung des Rohres (2) wieder freigegeben; dabei reißt die Flüssigkeitssäule am unteren Ende der Kapillare (7) ab. Gemessen wird die Zeitspanne (Durchlaufzeit t), in der der untere Rand des Meniskus der Probe von der oberen Kante der Ringmarke M_1 zur oberen Kante der Ringmarke M_2 absinkt.

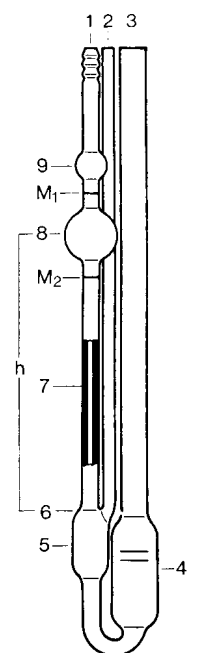
Von der ermittelten Durchflusszeit ist der Zeitbetrag für die sog. Hagenbach-Korrektur abzuziehen (Tabelle liegt im Praktikum aus). Die Viskosität beträgt dann $\nu = K_V (t - \vartheta)$.

Dabei bedeutet ν die kinematische Viskosität ($= \eta / \rho$), t die gemessene Zeit, ϑ die Hagenbach-Korrektur; die Konstante K_V (Viskosimeterkonstante) fasst wesentliche Parameter zusammen und hat hier den Wert $K_V = (2,89 \pm 0,03) \cdot 10^{-3} \frac{\text{mm}^2}{\text{s}^2}$.

Zur Hagenbach-Korrektur: Das Hagen-Poiseuille-Gesetz gilt exakt nur für unendlich lange Kapillaren. Die Hagenbach-Korrektur (eigentlich Hagenbach-Couette-Korrektur) berücksichtigt Randstörungen (z.B. Druckverlust) beim Ein- und Auslauf der Flüssigkeiten in die bzw. aus der Kapillare. Diese Störungen führen zu einer zu großen Ausflusszeit und täuschen so eine zu große Viskosität vor. Die Hagenbach-Korrektur behebt diesen Fehler.

Die kinematische Viskosität von Wasser im Temperaturbereich von 20 °C und 90 °C lässt sich in guter Näherung beschreiben durch ein Polynom 4. Grades (T in °C):

$$\nu_{H_2O}(T) = \left(1,781 - 5,562 \cdot 10^{-2} \{T\} + 1,007 \cdot 10^{-3} \{T^2\} - 9,372 \cdot 10^{-6} \{T^3\} + 3,385 \cdot 10^{-8} \{T^4\} \right) \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad (7)$$



Aufgabe:

Für verschiedene Temperaturen zwischen Raumtemperatur und ca. 80° C soll die Viskosität der Probe gemessen und graphisch dargestellt werden (1-2 Messungen pro Team, wobei die Teams in gegenseitiger Absprache jeweils eine unterschiedliche Temperatur wählen). Messwerte aller Teams sammeln und grafisch darstellen. In das gleiche Diagramm wird auch der theoretische Verlauf nach Gl.(7) eingezeichnet. Diskutieren Sie das erhaltene Ergebnis.

3.2.4 Viskosität von Glycerin – Wasser - Mischungen

Geräte: Drei Ostwald-Viskosimeter mit versch. Messbereichen, Bechergläser, Stativmaterial, Stoppuhr, Messzylinder, Pyknometer, Glycerin

Es stehen drei Viskosimeter mit verschiedenen Messbereichen (d.h. mit verschiedenen Kapillardurchmessern) zur Verfügung:

Kennfarbe (am Gerät)	Gelb	grün	blau
für Glycerin - Konzentration	>75 %	50 – 75 %	10 – 50 %

Durchführung und Auswertung: Füllen des Viskosimeters: Von der Probe werden ca. 15 ml durch das weite Rohr (3) in das Vorratsgefäß gefüllt. Die maximale Füllmenge ist durch die Marken am Vorratsgefäß (4) begrenzt. Aus der Stammlösung werden durch Verdünnen mit Reinstwasser mehrere Lösungen bekannter Konzentration hergestellt. Die Viskosität wird gemessen und in einem Konzentrations-Viskositäts-Diagramm graphisch dargestellt.

Beim Wechsel der Probenkonzentration und nach Beendigung der Messungen: Probesubstanz ausgießen, Gerät mit destilliertem Wasser bis zur Füllmarke füllen, durch Ansaugen und Freiblasen das Wasser mehrmals durch die Kapillare strömen lassen, ausgießen und im Luftstrom trocknen.

Aufgaben:

Für verschiedene Konzentrationen, beginnend bei 85%, soll die Viskosität mit Ostwald - Viskosimetern ohne Temperiermantel (d.h. also bei Zimmertemperatur) bestimmt werden (2-3 Messungen pro Team, Messwerte aller Teams sammeln und grafisch darstellen) .