

## Physikalisch-Chemisches Praktikum

### Oberflächenspannung & Kritische Mizellbildungskonzentration (CMC)

#### Aufgabenstellung:

- 1) Bestimmung des Kapillarradius
- 2) Bestimmung der Oberflächenspannung von SDS-Lösungen
- 3) Bestimmung der Oberflächenentropie von allen Konzentrationen

#### Material:

SDS (Natriumdodecylsulfat), Computer, Data-Box, Druckmesser, MilliQ Wasser, Glas-Apparatur, Thermometer, Thermostat, 8 Messkolben (50 ml=, Peleusball, Vollpipetten (1 ml, 5 ml, 10 ml, 20 ml, 25 ml)

#### Ablauf:

- 1) Herstellung einer Verdünnungsreihe von SDS (8 sinnvolle Konzentrationen, jeweils 50 ml)
- 2) Messung von  $\Delta p$  für MilliQ Wasser bei 20 °C
- 3) Messung der Proben bei 20 °C
- 4) Messung der Proben bei 10 °C
- 5) Messung der Proben bei 40 °C

#### Lernziel:

Oberflächen & Grenzflächen, Oberflächenspannung, Young-Laplace Gleichung, Oberflächenentropie, Tenseideigenschaften, Oberflächenüberschusskonzentration

#### Diskussionspunkte:

- 1) Ist die „Grenzfläche“ eine 2D oder 3D Größe? Begründung!
- 2) Welche Methode zur Bestimmung der CMC ist in Ihren Augen sinnvoller (Begründung), erklären Sie hier mindestens zwei weitere Methoden (z. B. Wilhelmy Platte, *spinning drop*, Messung mittels Pyren). Vor und Nachteile??
- 3) Wie ist die Abhängigkeit der CMC von der Temperatur?
- 4) Wie groß sind die Messfehler bzw. wie genau ist die Messung?
- 5) Ursachen der Mizell Bildung? Hydrophober Effekt?
- 6) Wo liegt die Grenzfläche bei der Bestimmung der Oberflächenüberschusskonzentration?

## Auswertung:

- 1) Herleitung der Young-Laplace Gleichung über einen thermodynamischen Ansatz.
- 2) Berechnung von  $\Delta p$  für Wasser, Bestimmung des Mittelwerts und Standardabweichung und Berechnung des Kapillarradius.
- 3) Berechnung von  $\Delta p$  der Tensid Lösungen, Bestimmung des Mittelwerts und Standardabweichung. Anschließend soll die Oberflächenspannung (mit Standardabweichung) der Lösungen bestimmt werden.
- 4) Tragen Sie  $\sigma$  vs.  $\log(c(\text{Tensid}))$  auf.
- 5) Bestimmen Sie die CMC über zwei verschiedene Methoden: a) Wendestelle b) graphische Methode
- 6) Bestimmen Sie die Oberflächenentropie für alle Konzentrationen graphisch. Fügen Sie hierfür bitte mehrere Konzentrationen (sinnvolle Skala vorausgesetzt) in eine Abbildung.
- 7) Auftragung der Oberflächenentropie gegen Konzentration. (mit Fehler)
- 8) Wie groß ist die Oberflächenüberschusskonzentration bei der geringsten Konzentration, bei der CMC und bei einer Konzentration, welcher höher als die CMC ist. (Formel 7)
- 9) Fehlerbetrachtung und Fehlerrechnung

## Einleitung:

Die Grenzflächen- & Kolloidchemie ist ein Spezialgebiet der Physikalischen Chemie. Sie beschäftigt sich mit den Teilcheneigenschaften in kolloiden Dimensionen (typische Teilchengröße 1-500 nm) sowie mit dem Aufbau und den Eigenschaften verschiedener Grenzflächen. Grenzflächeneffekte haben z. B. große Bedeutung in der Katalyse von Reaktionen, bei Implantaten oder einfach beim Geschirr spülen. Die Kolloidchemie hat auch in der (Auto-)Lack Industrie eine große Bedeutung.

Die CMC ist für die Industrie eine wichtige Größe, da die Tenside/Detergenzien erst ab der CMC ihre volle Waschwirkung oder Lösungsvermittlung bei Zweiphasensystemen erreichen. Sie kann z. B. durch Messung der Oberflächenspannung (SFT), Leitfähigkeit oder Trübung bestimmt werden.

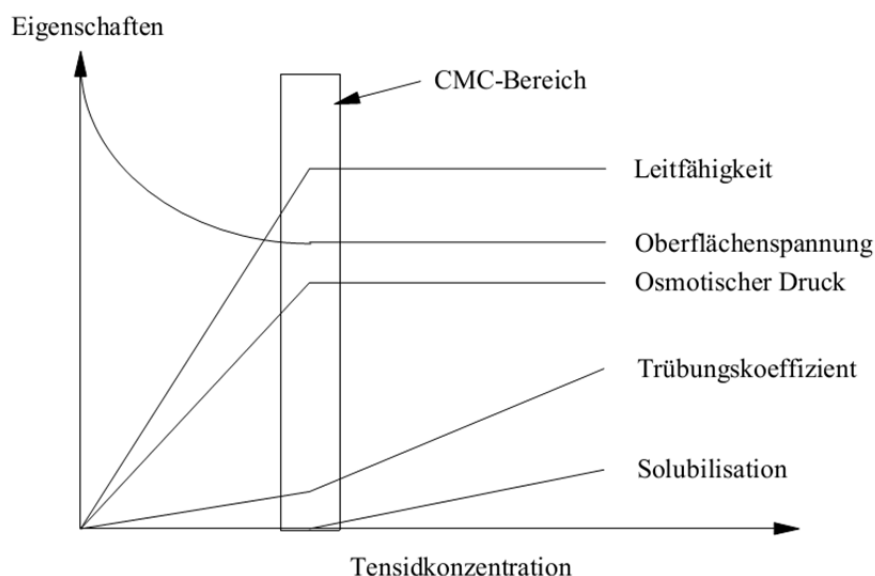


Abb. 1: Die Änderung von verschiedenen Eigenschaften bei der CMC

## Theorie:

Ein Tensid, auch Detergenz genannt, gehört zur Gruppe der Amphiphile und ist ein Molekül, welches sowohl einen hydrophilen Bereich (hydrophiler Kopf), als auch einen hydrophoben Bereich (hydrophober Schwanz) besitzt. Einfache und bekannte Vertreter sind SDS (Natrium dodecylsulfat), DTABr (*N*-Dodecyl-*N,N,N*-trimethylammoniumbromid) und Brij 30 (Polyoxyethylen(4)laurylether).

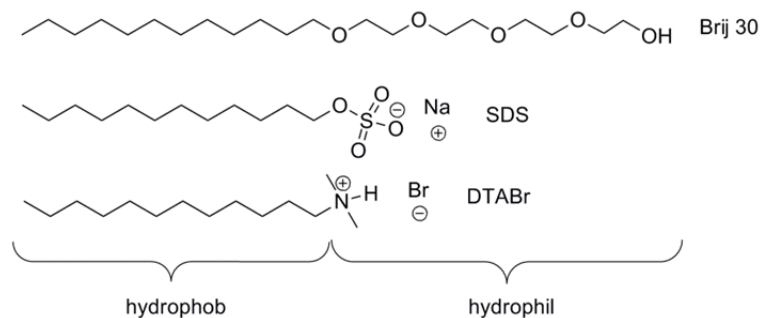


Abb. 2: Verschiedene Tenside

Es gibt 4 verschiedene Klassen von Tensiden: anionische, kationische, nichtionische und amphotere Tenside. SDS gehört zu den anionischen Tensiden und hat somit eine negative Ladung.

Sind nun Tenside in Wasser, so werden diese bevorzugt an der Wasseroberfläche adsorbieren (Wieso?). Hierbei zeigt der hydrophobe Schwanz in die Luft, während der polare Kopf im Wasser ist. Wird die Konzentration des Tensids erhöht, so werden mehr Tenside an die Oberfläche adsorbieren, bis es durch sterische Effekte energetisch sinnvoller für die Moleküle ist, in der Bulk-Phase (Volumen-Phase) zu bleiben. Da es aber entropisch sehr ungünstig ist (durch den hydrophoben Effekt), wenn einzelne Tensidmoleküle in der Bulkphase sind aggregieren diese zu Mizellen. Eine weitere Erhöhung der Konzentration erhöht hier nur noch die Anzahl oder die Größe der Mizellen, jedoch nicht die Oberflächenkonzentration.

Durch ihre Oberflächenspannung ist jede Flüssigkeit bestrebt eine möglichst kleine Oberfläche zu besitzen. Um eine Flüssigkeits-Oberfläche zu vergrößern, müssen Moleküle unter Arbeitsaufwand aus dem Innern an die Oberfläche gebracht werden. Die dabei erzielte Energiezunahme - unter isobaren und isothermen Bedingungen: Zunahme an Gibbsenergie  $dG$  - bezogen auf die Flächeneinheit heißt:

$$\sigma = \left( \frac{dG}{A} \right)_{p,T} \quad [1]$$

Die Oberflächenspannung hat die Dimension eines zweidimensionalen Druckes und wird als Kohäsionsdruck bezeichnet (ein Druck der bestrebt ist, die Oberfläche zu verkleinern).

Reines Wasser hat bei 20 °C eine Oberflächenspannung von 72,69 mN/m. Wird nun eine geringe Menge Tensid zugegeben, sinkt durch die Tenside die Oberflächenspannung. Erhöht sich die Tensid Konzentration, so sinkt die Oberflächenspannung weiter, bis typischerweise im Bereich von 20 mN/m die CMC erreicht ist. Eine weitere Erhöhung der Tensid Konzentration verändert die

Oberflächenspannung nicht mehr. Die Oberflächenspannung sinkt im Verlauf der Konzentrationserhöhung durch die Adsorption der Tensid Moleküle und deren Spreitungsdruck (Oberflächendruck)  $\pi$ , da sich die Moleküle an der Grenzfläche infolge der Wärmebewegung wie ein zweidimensionales Gas verhalten. Dieser wirkt dem Kohäsionsdruck entgegen, verkleinert also die Oberflächenspannung gemäß:

$$\sigma = \sigma_0 - \pi \quad [2]$$

Liegt eine gekrümmte Grenzfläche Flüssigkeit/Gas oder Flüssigkeit/Flüssigkeit vor, dann ist im Gleichgewicht der Druck auf der konkaven Seite (nach innen gebogen) der Grenzfläche größer als auf der konvexen Seite (nach außen gebogen). Für ein System mit den Hauptkrümmungsradien  $r_1$  und  $r_2$  gilt:

$$\Delta p = \sigma \cdot \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad [3]$$

Unter der Annahme, dass die Grenzfläche mit dem Radius  $r$  sphärisch gekrümmt ist, gilt die vereinfachte Young-Laplace Gleichung, da  $r_1 = r_2 = r$ :

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} \quad [4]$$

Wird ein Gas durch eine Kapillare vom Radius  $r$  in eine Flüssigkeit der Dichte  $\rho^l$  gedrückt, dann bildet sich am Kapillarende eine sphärische Fläche zwischen Gas und Flüssigkeit aus. Bezeichnen wir den Druck an der Flüssigkeitsoberfläche mit  $p_a$  (Außendruck) und taucht die Kapillare bis zur Tiefe  $a$  in die Flüssigkeit ein, dann gilt nachfolgende Abbildung:

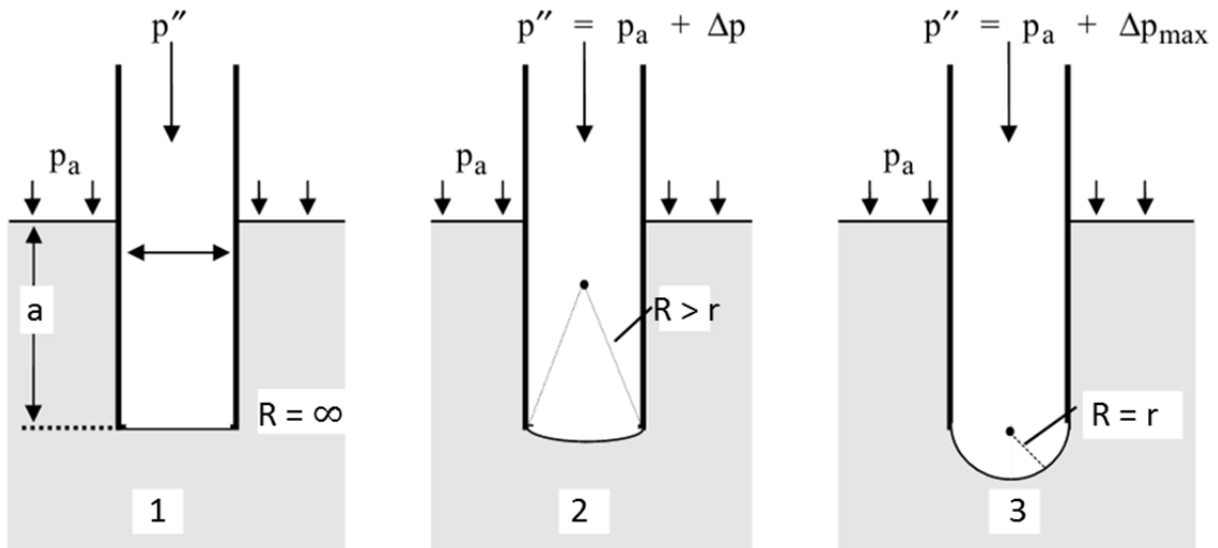


Abb. 3: Schematische Darstellung der Kapillare und des Krümmungsradius während des Messzyklus

Wobei  $\Delta p$  der messbar einstellbare Überdruck des Gases ist. Mit zunehmendem Überdruck wird  $R$  immer kleiner, bis  $R = r$  erreicht ist (Abb. 3.3). Danach kann der Krümmungsradius bei weiterer Druckerhöhung nicht kleiner werden: die Blase reißt ab. Es gibt also einen maximalen Überdruck  $p_{max}$ , bei dem gilt:

$$\Delta p_{max} - \rho^l \cdot g \cdot a = \frac{2\sigma}{r} \quad [5]$$

Diese Beziehung ist die Grundlage der Blasenmethode zur Messung der Oberflächenspannung  $\sigma$  einer Flüssigkeit (oder auch einer Schmelze).

Die Oberflächenentropie ist definiert als der negative Quotient aus der Änderung der Oberflächenspannung und der Änderung der Temperatur unter konstantem Volumen und konstanter Fläche:

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{V,A} = -S_\sigma \quad [6]$$

Die Oberflächenentropie lässt sich einfach aus einer Auftragung der Oberflächenspannung gegen die Temperatur berechnen, indem die Steigung bestimmt wird.

Eine zentrale Frage der Grenzflächenadsorption ist die Verarmung oder Anreicherung einer Substanz in der Grenzfläche. Die Oberflächenüberschusskonzentration (*Surface Excess*) beschreibt diese Anreicherung bzw. Verarmung einer Komponente an der Oberfläche mit Formel 7. Hierbei stellt  $a$  die Aktivität der Komponente 2 dar. Bei geringer Konzentration  $c$  entspricht die Konzentration der Aktivität der Komponente.

$$\Gamma_2 = -\frac{a}{RT} \cdot \frac{\partial\gamma}{\partial a}\Big|_T \approx -\frac{c}{RT} \cdot \frac{\partial\gamma}{\partial c}\Big|_T = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{\partial\gamma}{\partial \ln c_2}\Big|_T \quad [7]$$

Für kapillaraktive Substanzen gilt:  $\Gamma_2 > 0$

Für kapillarinaktive Substanzen gilt:  $\Gamma_2 < 0$

## Literatur:

[1] Hans-Jürgen Butt, Karlheinz Graf, Michael Kappl, „Physics and Chemistry of Interfaces“, VCH.

[2] P. Atkins, Physikalische Chemie, 8. Edition, Chapter 19.14 Mizellen und biologische Membranen & div. Andere

[3] A. M. Khan, S. S. Shad, *J. Chem. Soc. Pak.* **2008**, 30, 2, 186

[4] C. C. Ruiz, Micelle formation and microenvironmental properties of sodium dodecyl sulfate in aqueous urea solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, 147, 349 – 35

[4] Lehrbücher der Physikalischen Chemie