

DK 532.612.4:546.212

Die Oberflächenspannung und verwandte Zustandsgrößen des Wassers

Von **U. Grigull** und **J. Bach**, München*)

Aus den vorliegenden Meßwerten der Oberflächenspannung von Wasser wurde unter Berücksichtigung thermodynamischer Beziehungen eine Interpolationsgleichung zwischen 0 °C und der kritischen Temperatur aufgestellt. Mit ihrer Hilfe konnten Zahlentafeln und Diagramme für die Oberflächenspannung und für einige abgeleitete Größen berechnet werden.

Die Oberflächenspannung, d. i. die Grenzflächenspannung einer Flüssigkeit gegen ihren eigenen Dampf, gehört zu den thermodynamischen Zustandsgrößen des zweiphasigen Gleichgewichts. Ihre Kenntnis ist insbesondere für das Verständnis der Siedevorgänge notwendig, die seit den letzten Jahrzehnten in zunehmendem Maße in vielen Laboratorien der Hochschulen und der Industrie erforscht werden. Aus diesem Grunde wurde von deutscher Seite der Vorschlag gemacht, auch die Oberflächenspannung von Wasser unter jene Zustandsgrößen aufzunehmen, über deren Bestwerte von der Internationalen Konferenz über die Eigenschaften von Wasserdampf Vereinbarungen getroffen werden [1].

Im folgenden werden die vorhandenen Meßwerte der Oberflächenspannung von Wasser kritisch gesichtet, und es wird unter Benutzung thermodynamischer Beziehungen eine Interpolationsgleichung aufgestellt, mit deren Hilfe die Oberflächenspannung und einige aus der Oberflächenspannung abgeleitete Größen berechnet werden.

Thermodynamische Beziehungen

Wir betrachten ein geschlossenes System konstanten Volums, das eine Phasengrenzfläche einer Flüssigkeit gegen ihren eigenen Dampf enthält. Zur Vergrößerung dieser Oberfläche ist erfahrungsgemäß Arbeit A aufzuwenden, die der Änderung der Oberfläche dO proportional ist. Durch die Gleichung

$$dA = \sigma dO \dots \dots \dots (1)$$

ist die intensive Zustandsgröße σ , die Oberflächenspannung, definiert. Werden keine weiteren Arbeiten übertragen, so lautet die Hauptgleichung der Thermodynamik

$$dU = T dS + \sigma dO \dots \dots \dots (2)$$

mit T als der thermodynamischen Kelvin-Temperatur und U und S als der inneren Energie und der Entropie des Gesamtsystems. Wird Gl. (2) bei konstanter Temperatur nach der Oberfläche O differenziert, so erhält man

*) Prof. Dr.-Ing. U. Grigull VDI ist Direktor des Instituts für Technische Thermodynamik der Technischen Hochschule München, Dipl.-Ing. J. Bach VDI ist wissenschaftlicher Mitarbeiter an diesem Institut.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial O}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial O}\right)_T + \sigma \dots \dots \dots (3)$$

Wir führen die spezifischen, hier auf die Oberfläche bezogenen Größen

$$u = (\partial U / \partial O)_T \text{ und } s = (\partial S / \partial O)_T$$

ein, die als Oberflächenenergie u und Oberflächenentropie s bezeichnet werden. Das sind nach ihrer Definition die Änderungen der inneren Energie U und der Entropie S des Gesamtsystems bei der isothermen Bildung einer neuen Oberfläche. Mit diesen Größen erhält Gl. (3) die Form

$$u = T s + \sigma \dots \dots \dots (4)$$

so daß man analog zur Definitionsgleichung der freien Energie F (Helmholtz-Funktion)

$$U = T S + F \dots \dots \dots (5)$$

die Oberflächenspannung σ auch als freie Oberflächenenergie nach der Beziehung

$$\sigma = (\partial F / \partial O)_T \dots \dots \dots (6)$$

auffassen kann. Das vollständige Differential der freien Energie nach Gl. (5) lautet unter Benutzung von Gl. (2)

$$dF = \sigma dO - S dT.$$

Durch kreuzweises Differenzieren entsteht die der dritten Maxwell-Beziehung analoge Gleichung

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_O = - \left(\frac{\partial S}{\partial O}\right)_T = - s \dots \dots \dots (7)$$

Setzen wir diesen Ausdruck für die Oberflächenentropie s in Gl. (4) ein, so entsteht die von Lord Kelvin angegebene Beziehung für die Oberflächenenergie

$$u = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \dots \dots \dots (8)$$

wenn, wie auch im folgenden, der Index O weggelassen und statt der partiellen totale Differentialzeichen benutzt werden. Nach Gl. (8) läßt sich die Oberflächenenergie u , die meist nicht direkt meßbar ist, aus der Oberflächenspannung σ und deren Temperaturgang berechnen.

Gl. (8) hat die Form der Gibbs-Helmholtz-Gleichungen für die freie Reaktionsenergie und -enthalpie.

Bei Annäherung an den kritischen Punkt werden die beiden Phasen immer ähnlicher, und das System verliert dadurch die Fähigkeit, eine Phasengrenzfläche zu bilden. Im kritischen Punkt müssen daher sowohl σ wie u Null werden. Das bedeutet nach Gl. (8), daß die σ, T -Kurve bei der kritischen Temperatur mit waagerechter Tangente den Wert $\sigma = 0$ erreicht.

Für die Neigung der u, T -Kurve läßt sich aus Gl. (8) die Beziehung

$$\frac{d u}{d T} = - T \frac{d^2 \sigma}{d T^2} \dots \dots \dots (9)$$

ableiten, die später bei der Aufstellung der Diagramme nützlich sein wird.

Am absoluten Nullpunkt kann nach dem Nernstschen Wärmesatz eine isotherme Zustandsänderung, hier eine Oberflächenänderung, die System-Entropie nicht beeinflussen. Daher muß nach Gl. (7) die σ, T -Kurve bei $T = 0$ eine waagerechte Tangente haben, was für Helium als der einzigen Substanz, die in der Nähe des absoluten Nullpunkts flüssig ist, experimentell bestätigt worden ist [2; 3]. Außerdem haben am absoluten Nullpunkt nach Gl. (8) σ und u die gleichen Werte und nach Gl. (9) die gleiche waagerechte Tangente als Funktion von T .

Nach diesen Betrachtungen kann man ein idealisiertes Diagramm für σ und u als Funktion der Temperatur T zwischen $T = 0$ und der kritischen Temperatur T_k aufstellen, **Bild 1**. Aus den abgeleiteten Beziehungen folgt die wichtige Tatsache, daß die σ, T -Kurve mindestens eine

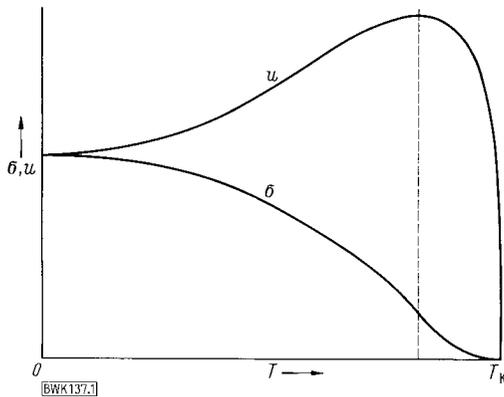


Bild 1. Schematischer Verlauf der Oberflächenspannung σ und der Oberflächenenergie u als Funktion der Temperatur T zwischen absolutem Nullpunkt ($T = 0$) und kritischem Punkt (T_k).

Wendetangente und die u, T -Kurve nach Gl. (9) mindestens einen Extremwert, hier ein Maximum, im betrachteten Bereich haben müssen.

Es kann nicht aus thermodynamischen Betrachtungen allein entschieden werden, ob diese Wendetangente der Oberflächenspannung σ im allein zugänglichen Temperaturbereich des zweiphasigen Gleichgewichts, nämlich zwischen Tripeltemperatur und kritischer Temperatur, auch wirklich auftritt. Bei Wasser scheint das der Fall zu sein. Empirische oder halbempirische Interpolationsgleichungen müssen darauf Rücksicht nehmen.

Meßwerte und Interpolationsgleichung

Besonders sorgfältig ist das Gebiet zwischen 0 und 100 °C untersucht worden. Hierbei wurde vorzugsweise die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und feuchter Luft gemessen, aber es ließ sich im Rahmen der Meßgenauigkeit kein Unterschied zur eigentlichen Oberflächenspannung

feststellen. Die heutigen Bestwerte der Oberflächenspannung von Wasser zwischen 0 und 100 °C sind in einer neueren Zusammenstellung enthalten [2]. Diese Werte wurden den folgenden Betrachtungen zugrunde gelegt.

Für den Bereich über 100 °C bis zur kritischen Temperatur liegen die Werte von *W. Fritz* [4] und *L. D. Voljak* [5] vor, die untereinander sehr gut übereinstimmen bis auf die Werte dicht unterhalb der kritischen Temperatur. Als Interpolationsgleichung wurde ein Polynom mit der unabhängigen Variablen $(T_k - T)$ benutzt, das schrittweise den vorliegenden Meßwerten angepaßt wurde. Dabei leisteten die Ergebnisse der thermodynamischen Betrachtungen gute Dienste, denn das Polynom mußte nicht nur für die Oberflächenspannung σ , sondern auch für die Oberflächenenergie u einen glatten Verlauf ergeben. Auch war es wichtig zu wissen, daß ein Wendepunkt der σ, T -Kurve und damit ein Maximum der u, T -Kurve den thermodynamischen Erwartungen nicht widersprach.

Trägt man die Oberflächenenergie u über der Temperatur T auf, so zeigt sich, daß die u, T -Kurve sehr steil dem Wert $u = 0$ für $T = T_k$ zustrebt und daß der wahrscheinlichste Verlauf eine senkrechte Tangente bei der kritischen Temperatur hat. Das bedeutet nach Gl. (9), daß die Oberflächenspannung σ mit zunehmender Krümmung den Wert $\sigma = 0$ bei $T = T_k$ erreicht und daß bei der kritischen Temperatur der Grenzwert $d^2\sigma/dT^2 \rightarrow \infty$ zu vermuten ist. Die Meßwerte von *Voljak* [5] entsprachen diesem Verlauf und wurden daher im kritischen Gebiet bevorzugt.

Die folgende Interpolationsgleichung, die für den Gebrauch in Rechenautomaten gedacht ist, gab die vorliegenden Meßwerte am besten wieder:

$$\sigma = \frac{a_1 (T_k - T)^2}{1 + \beta (T_k - T)} + \sum_{n=2}^{n=5} a_n (T_k - T)^n \dots (10)$$

Man erhält die Oberflächenspannung σ in der Einheit dyn/cm = erg/cm², wenn T in °K eingesetzt und der Wert $T_k = 647,30$ °K benutzt wird. Die Konstanten haben folgende Werte:

- $a_1 = -1,160\ 936\ 807 \cdot 10^{-1}$
- $a_2 = +1,121\ 404\ 688 \cdot 10^{-3}$
- $a_3 = -5,752\ 805\ 180 \cdot 10^{-6}$
- $a_4 = +1,286\ 274\ 650 \cdot 10^{-8}$
- $a_5 = -1,149\ 719\ 290 \cdot 10^{-11}$
- $\beta = +0,83$

Die nach dieser Gleichung berechneten Werte für σ , $-d\sigma/dT$ und u sind in **Zahlentafel 1** als Funktion der Celsius-Temperatur t und der Kelvin-Temperatur T wiedergegeben und in **Bild 2** als Funktion von t aufgetragen. Die weiterhin berechneten Größen a und M werden im nächsten Abschnitt behandelt. Der Wendepunkt der σ, T -Kurve liegt bei ungefähr 260 °C entsprechend einer reduzierten Temperatur $\vartheta = T/T_k = 0,82$. Für einen Vergleich mit anderen Stoffen fehlen zur Zeit noch genügend zahlreiche Meßwerte der Oberflächenspannung im kritischen Gebiet.

Die nach Gl. (10) berechneten Werte von σ geben die Meßwerte zwischen 0 und 100 °C nach [2] mit einer größten Abweichung von 0,11% wieder, in weiten Bereichen liegt die Abweichung unter 0,05%. Die größte Abweichung zu den Meßwerten bei höheren Temperaturen nach [5] beträgt 0,89%, in weiten Bereichen liegt die Abweichung unter 0,1%. Die einzige Ausnahme ist der Meßwert bei 355 °C mit der Abweichung von 1,99%. Dieser Meßwert scheint unsicher zu sein. Zu den Meßwerten nach [4] weichen die nach Gl. (10) berechneten Werte meist weniger als 0,5% ab, von der Umgebung des kritischen Punkts abgesehen.

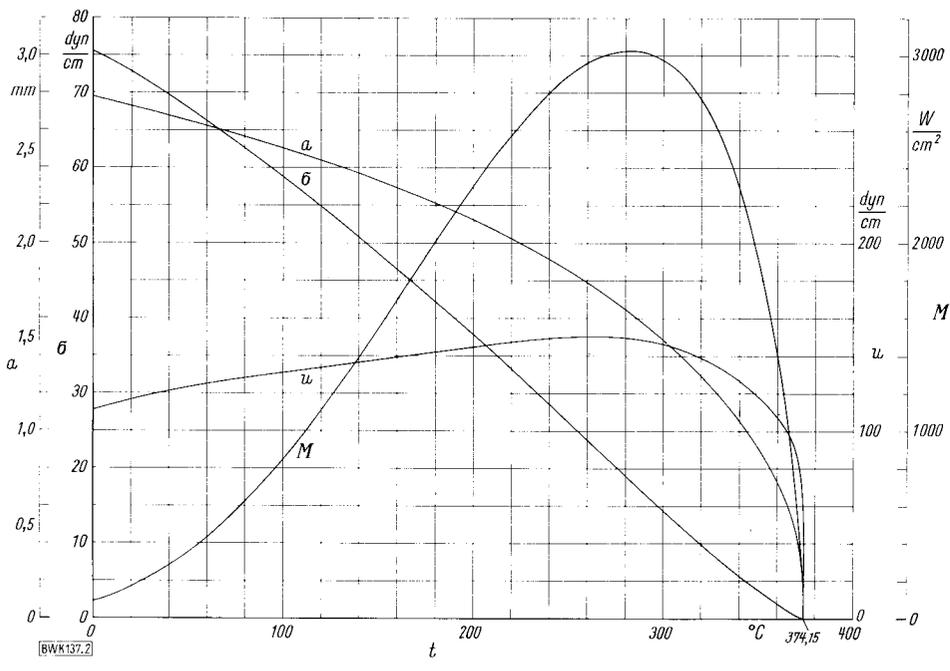


Bild 2. Oberflächenspannung σ , Oberflächenenergie u , Laplace-Konstante a und Funktion M nach Gl. (13) als Funktion der Temperatur t .

Abgeleitete Größen

Für die Theorie der Blasen und Tropfen im zweiphasigen System Flüssigkeit/Dampf spielt die Laplace-Konstante a mit der Dimension einer Länge eine Rolle, die durch die Gleichung

$$a = \sqrt{\frac{\sigma}{g(\rho' - \rho'')}} \dots \dots \dots (11)$$

definiert ist. Hierin bedeuten g die örtliche Fallbeschleunigung

und ρ' und ρ'' die Sättigungswerte der Dichten von Flüssigkeit und Dampf. Die Laplace-Konstante a wurde mit den Werten der Oberflächenspannung nach Gl. (10) und den Sättigungsdichten nach den VDI-Wasserdampf-tafeln [6] berechnet und in Zahlentafel 1 und Bild 2 in der Einheit mm wiedergegeben. Für die Fallbeschleunigung wurde der Normwert $9,80665 \text{ m/s}^2$ benutzt. Beim Vergleich mit Literaturwerten ist zu beachten, daß häufig auch die Laplace-Konstante nach der Gleichung

$$a^* = \sqrt{\frac{2\sigma}{g(\rho' - \rho'')}} = \sqrt{2} \cdot a \dots \dots \dots (12)$$

definiert ist. Auch die Laplace-Konstante erreicht im kritischen Punkt den Wert Null.

Zahlentafel 1. Oberflächenspannung σ , Temperaturgradient $-d\sigma/dT$, Oberflächenenergie u , Laplace-Konstante a und Funktion M nach Gl. (13).

t °C	T °K	σ dyn/cm	$-\frac{d\sigma}{dT}$ dyn/cm grad	u dyn/cm	a mm	M W/cm ²
0	273,15	75,60	0,1313	111,5	2,777	90,8
10,00	283,15	74,24	0,1417	114,4	2,752	124,7
20,00	293,15	72,78	0,1506	116,9	2,727	166,7
30,00	303,15	71,23	0,1584	119,3	2,701	217,4
40,00	313,15	69,61	0,1652	121,4	2,675	277,6
50,00	323,15	67,93	0,1712	123,3	2,648	347,6
60,00	333,15	66,19	0,1765	125,0	2,620	427,6
70,00	343,15	64,40	0,1812	126,6	2,592	517,6
80,00	353,15	62,57	0,1854	128,1	2,563	617,5
90,00	363,15	60,69	0,1894	129,5	2,533	726,9
100,00	373,15	58,78	0,1930	130,8	2,502	845,2
110,00	383,15	56,83	0,1965	132,1	2,470	971,7
120,00	393,15	54,85	0,1999	133,4	2,437	1 105,8
130,00	403,15	52,83	0,2032	134,8	2,403	1 246,3
140,00	413,15	50,79	0,2065	136,1	2,368	1 391,9
150,00	423,15	48,70	0,2098	137,5	2,331	1 541,6
160,00	433,15	46,59	0,2131	138,9	2,293	1 693,9
170,00	443,15	44,44	0,2164	140,3	2,253	1 847,5
180,00	453,15	42,26	0,2196	141,8	2,211	2 000,5
190,00	463,15	40,05	0,2228	143,2	2,167	2 151,5
200,00	473,15	37,81	0,2259	144,7	2,121	2 297,6
210,00	483,15	35,53	0,2288	146,1	2,073	2 438,5
220,00	493,15	33,23	0,2315	147,4	2,022	2 569,9
230,00	503,15	30,90	0,2338	148,6	1,969	2 690,5
240,00	513,15	28,56	0,2357	149,5	1,912	2 797,6
250,00	523,15	26,19	0,2371	150,2	1,852	2 888,1
260,00	533,15	23,82	0,2378	150,6	1,787	2 959,0
270,00	543,15	21,44	0,2376	150,5	1,719	3 007,6
280,00	553,15	19,07	0,2364	149,9	1,646	3 028,2
290,00	563,15	16,71	0,2341	148,6	1,568	3 019,1
300,00	573,15	14,39	0,2305	146,5	1,484	2 973,9
310,00	583,15	12,11	0,2253	143,5	1,393	2 888,6
320,00	593,15	9,89	0,2183	139,4	1,293	2 758,0
330,00	603,15	7,75	0,2094	134,0	1,184	2 563,6
340,00	613,15	5,71	0,1981	127,2	1,061	2 295,5
350,00	623,15	3,79	0,1844	118,7	0,918	1 933,3
355,00	628,15	2,89	0,1764	113,7	0,835	1 704,8
360,00	633,15	2,03	0,1674	108,0	0,738	1 433,4
365,00	638,15	1,22	0,1571	101,5	0,617	1 100,4
370,00	643,15	0,47	0,1448	91,7	0,439	652,7
374,15	647,30	0	0	0	0	0

Für die dimensionslose Wiedergabe der maximalen Wärmestromdichte beim Blasensieden (burn-out-Punkt) und für die Theorie des Filmsiedens ist die durch folgende Gleichung definierte Temperaturfunktion

$$M = r \sqrt{q''} [\sigma g (\rho' - \rho'')]^{1/4} \dots \dots \dots (13)$$

mit der Dimension einer Wärmestromdichte von Bedeutung. Hierin ist r die Verdampfungsenthalpie, die zur Berechnung von M ebenfalls den VDI-Wasserdampf-tafeln [6] entnommen wurde. Die Funktion M wurde auch in Zahlentafel 1 und Bild 2 in der Einheit W/cm^2 aufgenommen. Auffällig ist der steile Anstieg von M im Bereich oberhalb von $100 \text{ }^\circ\text{C}$ und das ausgeprägte Maximum bei etwa $280 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei der kritischen Temperatur ist $M = 0$.

BWK 137

Schrifttum

- [1] *Mayinger, F., u. U. Grigull:* Viskosität und Wärmeleitfähigkeit des Wasserdampfes. BWK 17 (1965) Nr. 2, S. 53/60.
- [2] *Landolt-Börnstein:* Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. 6. Aufl. II. Band 3. Teil. Berlin/Göttingen/Heidelberg: Springer 1956.
- [3] *Wilks, J.:* Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik. Braunschweig: Vieweg u. Sohn 1963.
- [4] *Fritz, W. in: Gröber/Erk/Grigull:* Die Grundgesetze der Wärmeübertragung. 3. Aufl. 3. Neudruck. Berlin/Göttingen/Heidelberg: Springer 1963.
- [5] *Foljak, L. D.:* Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung bei Wasser (Orig. russisch). Dokl. Akad. Nauk USSR 74 (1950) Nr. 2, S. 307/10.
- [6] VDI-Wasserdampf-tafeln. 6. Aufl. Bearb. von E. Schmidt. Berlin/Göttingen/Heidelberg und München: Springer u. Oldenbourg 1963.