

Oberflächenspannung von leichtem und schwerem Wasser

J. Straub, N. Rosner und U. Grigull, München

Surface Tension of Normal and Heavy Water

Abstract. A Skeleton Table and simple interpolation equation for the surface tension of light water was developed by the Working Group III of the International Association for the Properties of Steam and is recommended as an International Standard.

The Skeleton Table is based on all known measurements of the surface tension and individual data were weighted corresponding to the accuracy of the measurements. The form of the interpolation equation is based on a physical concept. It represents an extension of van der Waals-equation, where the exponent conforms to the "Scaling Laws". In addition for application purposes simple relations for the Laplace-coefficient and for the density difference between the liquid and gaseous phases of light water are given. The same form of interpolation equation for the surface tension can be used for heavy water, for which the coefficients are given. However, this equation is based only on a single set of data.

Zusammenfassung. Für die Oberflächenspannung von leichtem Wasser wurde von der Arbeitsgruppe III der International Association for the Properties of Steam eine Rahmentafel und eine einfache Interpolationsgleichung erarbeitet und als internationaler Standard empfohlen. Die Rahmentafel basiert auf allen bekannten Messungen der Oberflächenspannung, die einzelnen Meßreihen wurden entsprechend der Meßgenauigkeit gewichtet. Die Form der Interpolationsgleichung läßt sich physikalisch begründen. Sie stellt einen erweiterten Ansatz nach van der Waals dar, wobei der Exponent der Gleichung mit den "Scaling-Laws" in Übereinstimmung ist. Weiter wird für den praktischen Gebrauch eine einfache Beziehung für den Laplace-Koeffizienten und die Dichtedifferenz zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase von leichtem Wasser angegeben.

Für schweres Wasser kann die gleiche Form der Interpolationsgleichung verwendet werden, deren Koeffizienten angegeben sind. Allerdings beruht diese Gleichung nur auf einer Meßreihe.

Formelzeichen

A	Oberfläche	c	Koeffizient
	Koeffizient	g	Erdbeschleunigung
B ₀	Koeffizient	α	Exponent der isochoren Wärmekapazität
F	freie Energie	β	Exponent der Koexistenzkurve
S	Entropie	ε	Exponent des Laplace-Koeffizienten
T	Temperatur	ν	Exponent der Korrelationslänge
T _K	kritische Temperatur	μ	Exponent der Oberflächenspannung
U	innere Energie	Δ	Exponent der Oberflächenspannung
V	Volumen	τ	$= \frac{T_K - T}{T_K}$ reduzierte Temperaturdifferenz
W	Arbeit	ξ	Korrelationslänge
a	Laplace-Koeffizient	ρ'	Dichte der flüssigen Phase
a, a ₀	Koeffizient	ρ''	Dichte der gasförmigen Phase
b, b ₁	Koeffizient	σ_0	Koeffizient

1 Einführung

Bei gekrümmten Grenzflächen zwischen einer Flüssigkeit und einem Gas bzw. der gasförmigen Phase der Flüssigkeit spielt die Grenzflächenspannung bzw. die Oberflächenspannung eine wichtige Rolle. Daher ist ihre Kenntnis insbesondere zum Verständnis und zur Berechnung von Siede- und Kondensationsvor-

gängen bei Rieselfilmen und Strömungen von dispersen Systemen notwendig. Aus diesem Grunde wurde die Oberflächenspannung von Wasser als thermodynamische Zustandsgröße des zweiphasigen Gleichgewichts in die 7. Auflage der VDI-Wasserdampf-tafel [1] und deren internationale Ausgabe [2] aufgenommen. Für die darin enthaltene Tafel und die von Grigull und Bach [3] aufgestellte Gleichung exi-

stierte damals bei höheren Temperaturen nur eine einzige Meßreihe von Voljak [4]. Inzwischen wurden von Vargaftik und Mitarbeitern [5-7] und Watanabe [8] neue Messungen durchgeführt, wobei erstere auch Randwinkelkorrekturen bei höheren Temperaturen vornahmen. Darüber hinaus zeigten in den letzten Jahren durchgeführte experimentelle und theoretische Untersuchungen, daß in der Nähe des kritischen Punktes die "Scaling Laws" auf die Temperaturfunktion der Oberflächenspannung anwendbar sind. Man erhält damit eine einfache Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung, die sich auf einen Ansatz von van der Waals [9] zurückführen läßt und die sich bei einfachen Fluiden bewährt hat (z.B. [10 bis 13]. Straub u.a. [14] zeigten, daß der van der Waal'sche Gleichungstyp um einen Term erweitert auch auf leichtes und schweres Wasser anwendbar ist).

Diese Fakten veranlaßten die Arbeitsgruppe III der "International Association for the Properties of Steam" (abgekürzt IAPS) unter Leitung von U. Grigull, die Oberflächenspannung von Wasser neu zu bearbeiten. Aus verschiedenen Vorschlägen der nationalen Arbeitsgruppen [14-20] entstand schließlich nach kritischer Sichtung der Meßwerte ein inzwischen von der IAPS ausgearbeitetes und verteiltes "Release" [21], das eine Rahmentafel und eine Interpolationsgleichung der Oberflächenspannung von H_2O enthält. Diese wird im folgenden, soweit möglich, thermodynamisch begründet und die Prozedur zur Aufstellung der Rahmentafel beschrieben. Es wird auch eine Gleichung der Oberflächenspannung für schweres Wasser angegeben, die allerdings, da das experimentelle Material noch zu dürftig ist, noch nicht internationaler Standard geworden ist.

2 Thermodynamische Beziehungen

Betrachtet man eine Flüssigkeit im Gleichgewichtszustand mit dem eigenen Dampf, dann ist zur Vergrößerung der Grenzfläche A um dA die Arbeit dW erforderlich:

$$dW = \sigma dA \quad (1)$$

Die Oberfläche hat damit den Rang einer extensiven Arbeitsvariablen, deren konjugierte intensive Größe

die Oberflächenspannung ist. Damit lautet für ein Einkomponentensystem mit Phasengrenze die Gibbs'sche Hauptgleichung

$$dU = TdS - pdV + \sigma dA \quad (2)$$

wobei U die innere Energie, S die Entropie, V das Volumen des Gesamtsystems mit dem Druck p ist. Differenziert man Gl. (2) bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen ($dV = 0$) nach der Oberfläche, so ergibt sich

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,V} = T \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,V} + \sigma \quad (3)$$

Führt man die auf die Oberfläche bezogenen neuen Zustandsgrößen, die Oberflächenenergie $U_\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,V}$

$$\text{und} \quad (4)$$

$$\text{die Oberflächenentropie } S_\sigma = \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,V} \text{ ,}$$

ein, dann lautet Gl. (3):

$$\sigma = U_\sigma - TS_\sigma \quad (5)$$

Ein Vergleich mit der Definitionsgleichung der freien Energie F

$$F = U - TS \quad (6)$$

macht deutlich, daß die Oberflächenspannung auch als freie Oberflächenenergie gemäß der Gleichung

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V} \quad (7)$$

aufgefaßt werden kann. Das vollständige Differential der freien Energie nach Gl. (6) mit Benutzung von Gl. (2) lautet:

$$dF = -SdT - pdV + \sigma dA \quad (8)$$

Aus der Integrabilitätsbedingung folgt durch kreuzweises Differenzieren der rechten Seite von Gl. (8) für ein System konstanten Volumens ($dV = 0$) eine der dritten Maxwell-Beziehung analoge Gleichung:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V,A} = - \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,V} = -S_\sigma \quad (9)$$

Eliminiert man die Oberflächenentropie in Gl.(5) durch Gl.(9) erhält, man die von Kelvin angegebene Beziehung:

$$\sigma = U_\sigma + T \frac{d\sigma}{dT} \quad (10)$$

Die partiellen Differentiale können durch totale ersetzt werden, da im zweiphasigen Gleichgewicht bei einer reinen Substanz nach der Phasenregel von Gibbs die Oberflächenspannung nur noch von einer Variablen - der Temperatur - abhängig sein kann. Die Differentiation der Gl.(10) nach der Temperatur ergibt die Beziehung

$$\frac{dU_\sigma}{dT} = -T \frac{d^2\sigma}{dT^2} \quad (11)$$

Aus Gl.(10 und 11) lassen sich jetzt einige Grenzbedingungen für das Temperaturverhalten am kritischen Punkt ($T = T_K$) und am absoluten Nullpunkt ($T = 0$) herleiten.

Mit Annäherung an den kritischen Punkt verschwinden die Unterschiede zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase, so daß dort auch die Oberflächenspannung σ wie die Oberflächenenergie U_σ verschwinden müssen. Nach Gl.(10) wird für $T \rightarrow T_K$

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{T \rightarrow T_K} = 0 \quad (12)$$

Am absoluten Nullpunkt hängt nach dem dritten Hauptsatz von Nernst die Systementropie nur noch von der Temperatur ab, daher kann eine isotherme Änderung der Oberfläche die Systementropie nicht mehr verändern, so daß nach Gl.(9) gelten muß

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{T \rightarrow 0} = 0 \quad (13)$$

Damit folgt aus Gl.(10), daß am absoluten Nullpunkt die Oberflächenspannung - die freie Oberflächenenergie - und die Oberflächenenergie gleich werden:

$$\text{für } T = 0 \text{ ist } \sigma = U_\sigma \quad (14)$$

und nach Gl.(11) wird

$$\left(\frac{dU_\sigma}{dT}\right)_{T \rightarrow 0} = 0 \quad (15)$$

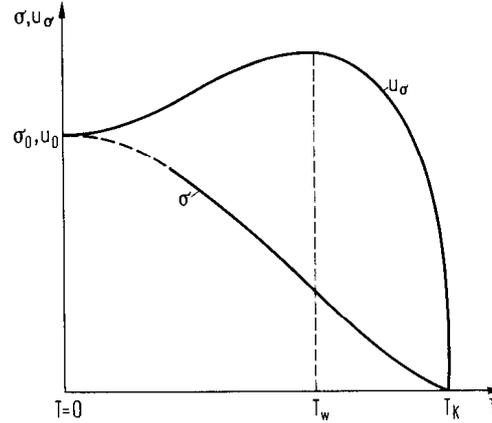


Bild 1. Schematischer Verlauf der Oberflächenspannung und Oberflächenenergie

Die Richtigkeit der Beziehung (13) und damit folgende (14) und (15) wurde für Helium, dem einzigen Stoff, der bis in die Nähe des absoluten Nullpunktes in flüssiger Phase auftritt, mehrfach experimentell bestätigt [22,23].

Nach diesen Ableitungen kann für eine hypothetische Substanz, die bis zum absoluten Nullpunkt flüssig bleibt, ein idealisierter Verlauf der Oberflächenspannung und der Oberflächenenergie vom absoluten Nullpunkt bis zum kritischen Punkt nach Bild 1 gezeichnet werden. Als Ergebnis dieser Betrachtung folgt die wichtige Tatsache, daß die σ , T-Kurve mindestens einen Wendepunkt und folglich die U_σ , T-Kurve nach Gl.(11) mindestens einen Extremwert im betrachteten Temperaturbereich haben muß. Es kann jedoch aus thermodynamischen Betrachtungen allein nicht entschieden werden, ob dieser Wendepunkt der Oberflächenspannung im zweiphasigen Gleichgewichtsgebiet zwischen Tripelpunkt und kritischem Punkt auftritt. Der einfachste Ansatz, der den σ , T-Verlauf nach Bild 1 wiedergibt, ist

$$\sigma = \sigma_0 \tau^\mu [1 + b\tau^\Delta], \quad (16)$$

wobei $\tau = \frac{T_K - T}{T_K}$ die auf die kritische Temperatur T_K reduzierte Temperaturdifferenz ist.

Der erste Term von Gl.(16) geht auf einen Ansatz von van der Waals [9] zurück und beschreibt den asymptotischen Verlauf von σ mit Annäherung

an die kritische Temperatur. Da nach Gl. (12) für $T \rightarrow T_K$ die erste Ableitung $\frac{d\sigma}{dT} = 0$ wird, muß der Exponent $\mu > 1$ sein. Van der Waals leitete aus seiner Zustandsgleichung für μ einen Wert von 1,5 ab, während man bei experimentellen Untersuchungen 1,28 findet. Demnach wird die 2. Ableitung für $T \rightarrow T_K$

$$\frac{d^2\sigma}{dT^2} \rightarrow \infty \quad \text{und} \quad \frac{dU_\sigma}{dT} \rightarrow \infty.$$

Leider liegen nur sehr wenige Meßreihen von Stoffen vor, die den ganzen Temperaturbereich vom Tripelpunkt bis zum kritischen Punkt überdecken. Daher kann man nur mit Vorbehalt die folgende allgemeine Aussage machen, die vor allem auf der Analyse der in der Literatur bekannten Messungen und der Arbeit von Rathjen [13], [24] beruht, der an einigen Fluiden genaue Messungen der Oberflächenspannung vom Tripelpunkt bis zum kritischen Punkt durchgeführt hat.

1. Messungen der Oberflächenspannung von einfachen Fluiden lassen sich vom Tripelpunkt bis zum kritischen Punkt mit dem 1. Term von Gl. (16) approximieren ($b = 0$). Dies bedeutet, daß der Tripelpunkt dieser Stoffe weit rechts vom Wendepunkt T_W der idealisierten σ , T -Kurve nach Bild 1 liegt.

2. Bei polaren Stoffen ist bei niedrigerer Temperatur der 2. Term von Gl. (16) nicht mehr vernachlässigbar. Der Tripelpunkt liegt allerdings auch noch rechts vom Wendepunkt. Dieser tritt also noch nicht im realen zweiphasigen Bereich auf.

3. Bei polaren und assoziierenden Stoffen, wie bei Wasser, Essigsäure und den Alkoholen, liegt der Tripelpunkt links vom Wendepunkt, also im realen Bereich der Flüssigkeit. Die Untersuchungen zeigen aber, daß der Ansatz nach Gl. (16) vollauf genügt, um die Messungen approximieren zu können. Extrapoliert man die Gleichungen für diese Stoffe mit dem zwischen Tripelpunkt und kritischem Punkt angepaßten Koeffizienten und Exponenten zum absoluten Nullpunkt hin, so stellt man mit Erstaunen fest, daß die thermodynamischen Bedingungen nach den Gln. (13-15) nahezu erfüllt werden.

Die hier gemachten Betrachtungen sind nur für reine Flüssigkeiten im Gleichgewicht mit dem eigenen Dampf anwendbar. Bei Gemischen ist beispielsweise die Oberflächenspannung noch eine Funktion der Konzentration. Auch der monoton abfallende Ver-

lauf der σ , T -Kurve ist zwar plausibel und offensichtlich für reine Flüssigkeiten zutreffend, jedoch nicht allgemein gültig. Bei Metallen ist z.B. bekannt, daß die Oberflächenspannung zunächst mit der Temperatur ansteigen kann und erst nach Überschreiten eines Maximums zur kritischen Temperatur hin abfällt. Dieses Verhalten widerspricht aber nicht den hier gemachten Aussagen, lediglich Gl. (16) kann zur Approximation nicht mehr ausreichend sein.

Über die hier bis Gl. (15) angeführten Randbedingungen hinaus liefert die phänomenologische Thermodynamik keine weiteren Aussagen über das Temperaturverhalten der Oberflächenspannung. Bei Annahme idealisierter Modelle ist es mit Hilfe der statistischen Mechanik zwar möglich, punktuell mit großem Rechenaufwand Oberflächenspannungswerte zu berechnen, deren Genauigkeit aber mit den experimentellen Werten nicht konkurrieren kann. Voraussagen aber über die Temperaturabhängigkeit konnten bisher nicht gemacht werden.

3 Das Modell von Widom

Van der Waals [9] leitet als erster einen Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung und anderen thermodynamischen Größen des Zweiphasengebietes ab. Danach ist die Oberflächenspannung nahe der kritischen Temperatur

$$\sigma \sim (T_K - T)^{3/2} \quad (17)$$

was dem ersten Term von Gl. (16) mit $\mu = 3/2$ entspricht.

Van der Waals geht davon aus, daß sich die Dichte an der Phasengrenzfläche kontinuierlich ändert und sich die freie Energie in der Grenzfläche als analytische Funktion darstellen läßt. Der Dichteverlauf in der Phasengrenzfläche muß hierbei bekannt sein, oder es müssen darüber Annahmen getroffen werden, was nur in der Nähe des kritischen Punkts möglich ist.

Widom [25] und Fisk und Widom [26] haben die Idee von van der Waal wieder aufgegriffen und die in den letzten Jahren gewonnenen neuen Erkenntnisse über den kritischen Zustand auf die Phasengrenzfläche angewandt. Bekanntlich lassen sich die Zustände in der Nähe des kritischen Punktes durch Potenzgesetze

- Scaling Laws - darstellen, die bei analogen Zustandsvariablen von spezifischen Stoffeigenschaften nahezu unabhängig sind; man spricht von "universellen Exponenten" dieser Potenzgesetze. Diese "universelle" Eigenschaft erklärt sich durch die Zunahme der Fluktuation der Dichte - allgemeiner: des Ordnungsparameters - mit Annäherung an den kritischen Punkt. Diese Fluktuationen erreichen schließlich eine örtliche Ausdehnung, die weit über die Reichweite der normalen Zwischenmolekularenwechselwirkung hinausgeht, so daß die individuellen stoffspezifischen Eigenschaften zurückgedrängt werden und das Verhalten in der Umgebung des kritischen Punktes ausschließlich durch die Größe dieser Fluktuationen bestimmt wird. Die mittlere Größe dieser Fluktuation nennt man die Korrelationslänge. Innerhalb der Abmessung ξ sind die Dichtefluktuationen untereinander korreliert, wogegen bei Abmessungen größer als ξ die Fluktuationen unkorreliert, d.h. statistisch unabhängig voneinander sind. Die Korrelationslänge ξ läßt sich als Potenzgesetz der Temperatur darstellen:

$$\xi \sim (T_K - T)^{-\nu} \quad (18)$$

Der Exponent ν wurde aus verschiedenen Lichtstreuungsexperimenten mehrfach zu $0,60 \pm 0,04$ ermittelt [27], [28].

Widom geht nun von der Überlegung aus, daß die Dicke der Phasengrenzfläche in der Nähe der kritischen Temperatur gleich oder proportional dieser Korrelationslänge werden muß. Dies wird so begründet: Nähert sich ein Fluid vom homogenen einphasigen Zustand der Koexistenzkurve, so wird deren mittlere Dichtefluktuation gleich der Dichtedifferenz zwischen den Phasen, wobei sich an der Koexistenzkurve selbst die zweite Phase aus dem Fluid ausscheidet. So läßt sich die Phasengrenze als ein Ort deuten, an dem die Größe der Fluktuation gleich der Dichtedifferenz zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase ist. Dieses Argument liefert jetzt auch die Basis für die Annahme, daß die Dicke der Phasengrenze gleich oder proportional der Korrelationslänge ξ ist.

Mit dieser Überlegung läßt sich nun eine Verbindung zur Oberflächenspannung herleiten. Die freie Energie einer Phasengrenzschicht der Fläche A ist

$\sigma \cdot A$ und das Volumen dieser Grenzschicht $\xi \cdot A$, so daß die freie Energie auf das Volumen der Grenzschicht bezogen σ/ξ ist. Da auch die Divergenz der isochoren Wärmekapazität am kritischen Punkt auf die spontanen Fluktuationen zurückzuführen ist, wird auch für diese Grenzschicht die isochore Wärmekapazität divergieren, wofür man den Ansatz wählt

$$C_v \sim (T_K - T)^{-\alpha} \quad (19)$$

Aus zweifacher Integration folgt hieraus die auf das Volumen bezogene freie Energie der Grenzschicht:

$$\sigma/\xi \sim (T_K - T)^{2-\alpha} \quad (20)$$

Setzt man für die Oberflächenspannung den ersten Term von Gl.(16) der den asymptotischen Verlauf von σ mit Annäherung an den kritischen Punkt wiedergibt

$$\sigma \sim (T_K - T)^\mu \quad (21)$$

und für ξ Gl.(18) ein, dann folgt aus Gl.(20) ein Skalengesetz, das eine Verknüpfung der Exponenten der Potenzgesetze (18, 19 und 21) darstellt:

$$\mu + \nu = 2 - \alpha \quad (22)$$

Diese Exponenten werden allgemein als kritische Exponenten bezeichnet, da sie den asymptotischen Verlauf der Zustandsvariablen am kritischen Punkt beschreiben. Mit der Koexistenzkurve

$$\rho' - \rho'' \sim (T_K - T)^\beta \quad (23)$$

und der isothermen Kompressibilität

$$\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \sim (T_K - T)^{-\gamma} \quad (24)$$

lassen sich weitere Exponentenbeziehungen angeben, auf deren Herleitung hier verzichtet wird [29], [30]:

$$\mu + \nu = 2 - \alpha = \gamma + 2\beta \quad (25)$$

Alle diese Exponenten können in unabhängigen Experimenten bestimmt werden, womit die hier dargestellten Beziehungen zwischen dem Exponenten der Oberflächenspannung und anderen thermodynamischen

Größen bestätigt werden. Für die kritischen Exponenten findet man nach [12], [13], [29], [30] folgende Werte:

$\mu = 1,28 \pm 0,02$, $\nu = 0,60 \pm 0,04$, $\alpha = 0,12 \pm 0,04$,
 $\gamma = 1,18 \pm 0,03$, $\beta = 0,345 \pm 0,01$ durch die sich die Skalengesetze (22) und (25) im Rahmen der experimentellen Genauigkeit bestätigen lassen. Die hier gemachten Betrachtungen sind zunächst nur für die nähere Umgebung des kritischen Punktes zutreffend. Es zeigt sich aber, daß bei einfachen Fluiden der asymptotische Ansatz für die Annäherung zum kritischen Punkt mit dem ersten Term der Gl. (16) bis zum Tripelpunkt hin verwendet werden kann. Wasser kann als assoziierender Stoff meist nicht mit üblichen Korrespondenzgesetzen beschrieben werden. So war es zunächst überraschend, daß sich, wie inzwischen mehrfach bestätigt, auch für Wasser dieselben kritischen Exponenten wie für normale Fluide [30], [31] finden.

Der Ansatz nach Gl. (16) kann physikalisch interpretiert werden, daher ist es in jedem Fall sinnvoll, für die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung einen Ansatz dieser Form zu wählen, wobei mangelnde oder mangelhafte Meßdaten durch eine physikalisch begründbare Funktion ersetzt werden.

4 Rahmentafel und Gleichung

Für die Aufstellung der Rahmentafel wurde, soweit irgend möglich, auf die Originalarbeiten zurückgegriffen. Vielfach gibt dies bereits erste Hinweise auf die Genauigkeit und Sorgfalt der Messung und erleichtert die Auswahl und Wertung der Daten. Im Temperaturbereich zwischen 0 und 100°C, insbesondere aber bis 50°C liegen relativ viele Messungen der Oberflächenspannung für Wasser vor [32-54]. Diese sind mit verschiedenen Methoden - Kapillar-, Tropfen-, Ringbügel-, Plattenmethode -, meist aber als Grenzflächenspannung zwischen Wasser und feuchter Luft oder einem anderen Inertgas gemessen worden. Wie sorgfältigste Untersuchungen [50-54] zeigen, vermindert die Anwesenheit von Luft, Argon oder Stickstoff die Oberflächenspannung im Temperaturbereich bis 50°C nur um etwa 0,03%, was weit unterhalb der normalen Meßgenauigkeit von etwa 0,5% liegt. Oberhalb von 100°C werden in [40 und 45]

Werte angegeben; zuverlässige Messungen mit der Kapillarmethode liegen bis hin zum kritischen Punkt nur aus den russischen Arbeiten, die von Voljak, Vargaftik und Volkov [4-7] ausgeführt wurden und bis 200°C aus einer Meßreihe von Watanabe [8] vor.

Die Rahmentafel stellt nach Definition den besten zur Zeit erreichten experimentellen Standard mit Angabe eines Toleranzbereichs dar. Zu ihrer Aufstellung wurden die nach der Meßmethode und der vom Autor angegebenen Genauigkeit gewichteten Daten auf sogenannte Rahmentafelpunkte, das sind in diesem Fall ganzzahlige Temperaturwerte zwischen 0 und 374°C, in Schritten von 5 K errechnet. Die Berechnung erfolgt durch Interpolation von Meßwerten in der Umgebung des jeweiligen Tafelpunktes, wobei die Interpolationsbereiche so gewählt wurden, daß sich benachbarte Bereiche überlappen. Als Interpolationsfunktionen $\sigma(T)$ wurden drei verschiedene Gleichungen gewählt, die zuvor durch Anpassung an die Meßwerte nach der Methode der "kleinsten Fehlerquadratsumme" erstellt worden waren. Diese waren ein Polynom und ein Ansatz nach Gl. (16), sowie eine Gleichung von Vargaftik et al [5].

Aus den in einen Rahmentafelpunkt interpolierten Meßwerten wurde der gewichtete Mittelwert und die Standardabweichung errechnet. Mit Hilfe der Abweichung der interpolierten Meßwerte vom Mittelwert wurde für jeden Meßwert ein individuelles Gewicht errechnet, die Interpolation, wie oben beschrieben, erneut ausgeführt und ein neuer Mittelwert errechnet. Dieser wurde als beste Wiedergabe der Messungen und damit als Rahmentafelpunkt angenommen. Als Toleranzbereich wurde der etwa dreifache Wert der Standardabweichung gewählt, der die meisten Meßwerte einschließt. Von 0 bis 180°C ist die Toleranz etwa gleichbleibend 0,5% und steigt bis 350°C stetig auf etwa 3% an. Mit weiterer Annäherung an den kritischen Punkt geht die relative Genauigkeit der Messung stark zurück, weil der Wert der Oberflächenspannung selbst gegen Null geht. Damit steigt die Toleranz bei 370°C bereits auf 22% an. Dieser Verlauf der Toleranz entspricht in etwa auch der Meßgenauigkeit. Die Rahmentafelwerte und deren Toleranzen sind in Tabelle 1 in Stufen von 10 K wiedergegeben.

Aus den gewichteten Meßwerten wurden die Parameter σ_0 , b , μ und Δ nach Gl. (16) durch Minimierung der Summe der Fehlerquadrate angepaßt.

Tabelle 1. Internationale Rahmentafel der Oberflächenspannung von Wasser gegen Dampf

t °C	σ 10 ⁻³ N/m	Toleranz 10 ⁻³ N/m	$\sigma_{(29)} - \sigma$ 10 ⁻³ N/m	a 10 ⁻³ m
0,01	75,64	0,38	0,01	2,778
10	74,23	0,37	- 0,01	2,752
20	72,75	0,36	- 0,01	2,726
30	71,20	0,36	0,00	2,700
40	69,60	0,35	0,00	2,675
50	67,94	0,34	0,01	2,648
60	66,24	0,33	0,00	2,621
70	64,47	0,32	0,02	2,594
80	62,67	0,31	0,01	2,565
90	60,82	0,30	0,00	2,535
100	58,91	0,29	0,01	2,504
110	56,96	0,28	0,01	2,472
120	54,96	0,27	0,01	2,439
130	52,93	0,26	0,01	2,405
140	50,85	0,25	0,01	2,369
150	48,74	0,24	0,01	2,331
160	46,58	0,23	0,02	2,292
170	44,40	0,22	0,01	2,251
180	42,19	0,22	0,01	2,209
190	39,95	0,22	0,00	2,164
200	37,69	0,22	- 0,01	2,118
210	35,41	0,22	- 0,02	2,069
220	33,10	0,22	- 0,02	2,018
230	30,77	0,22	- 0,02	1,964
240	28,42	0,22	- 0,02	1,907
250	26,06	0,22	- 0,01	1,847
260	23,67	0,21	0,03	1,782
270	21,30	0,20	0,05	1,713
280	18,94	0,20	0,06	1,641
290	16,61	0,19	0,07	1,563
300	14,30	0,18	0,07	1,479
310	12,04	0,17	0,06	1,389
320	9,81	0,16	0,07	1,289
330	7,66	0,14	0,05	1,178
340	5,59	0,12	0,05	1,050
350	3,65	0,10	0,03	0,899
360	1,90	0,10	- 0,01	0,710
370	0,45	0,10	- 0,06	0,430
374,00	0,00		0,00	0,0

Der Laplace-Koeffizient (Spalte 5) wurde nach Gl. (30) berechnet mit σ (Spalte 2), ρ' , ρ'' nach [2] und $g = 9,80665 \text{ m/s}^2$.

1. Spalte: Temperatur in °C
2. Spalte: Rahmentafelwert der Oberflächenspannung 10⁻³ N/m
3. Spalte: Toleranz des Rahmentafelwertes 10⁻³ N/m
4. Spalte: Differenz, Gl. (29) - Rahmentafelwert 10⁻³ N/m
5. Spalte: Laplace-Koeffizient in 10⁻³ m

Zum Vergleich wurde ein Polynom

$$\sigma = \sum_{i=1}^n a_i (T_K - T)^i \quad (26)$$

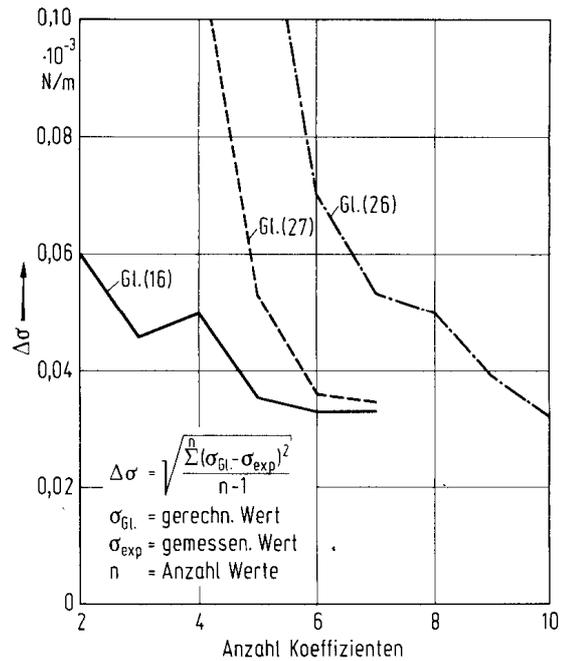


Bild 2. Einfluß der Entwicklungs-Koeffizienten auf die Gln. (16, 26 und 27)

und ein Ansatz nach der Gleichung von Grigull und Bach [3]

$$\sigma = A_1 \frac{(T_K - T)^2}{1 + \beta(T_K - T)} + \sum_{i=2}^5 A_i (T_K - T) \quad (27)$$

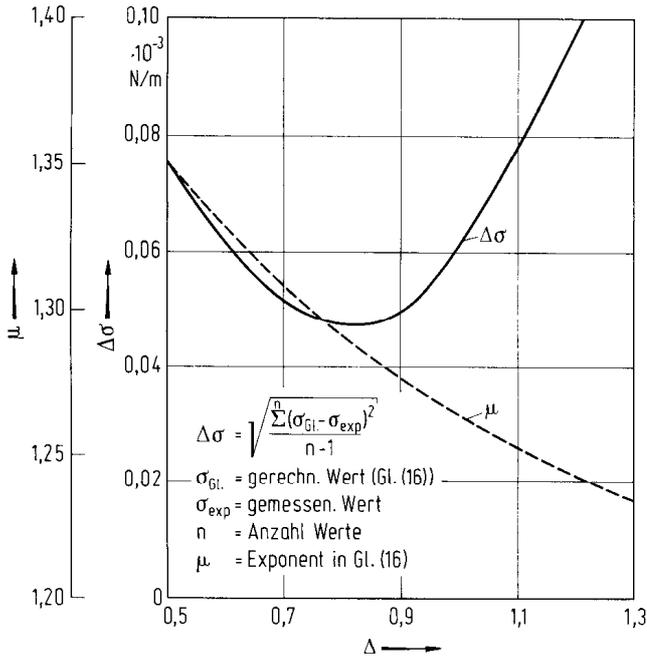
an die Meßwerte angepaßt [14]. Wie Bild 2 zeigt, konvergiert die mittlere Standardabweichung

$$\Delta\sigma = \sqrt{\frac{\sum \Delta\sigma_i^2}{n-1}} \quad (28)$$

bei Gl. (16) mit Zunahme weiterer Terme b_i sehr schnell.

Erst mit 5 bzw. 6 Termen erreichen Gln. (27 und 26) die Standardabweichung wie Gl. (16) bei nur zwei Termen, was für die Wiedergabe der Meßwerte voll ausreichend ist. Bei dieser Betrachtung wurde der zweite Exponent in Gl. (16) $\Delta = 1$ angenommen.

In einer weiteren Untersuchung wurde der Exponent Δ variiert, um seinen Einfluß auf die Standardabweichung und den ersten Exponenten μ herauszufinden. Aus Bild 3 ist zu erkennen, daß bei dem zweigliedrigen Ansatz das Minimum der Standardabweichung bei $\Delta = 0,85$ liegt, was einem Wert von $\mu = 1,28$



entspricht. Da die Abweichung gegenüber dem ganzzahligen Wert des Exponenten $\Delta = 1$ unbedeutend ist, wurde zur Vereinfachung der Gleichung im folgenden dieser Wert beibehalten.

Nach dieser Untersuchung bestätigte sich, daß ein Ansatz nach Gl. (16) optimal die Temperaturabhängigkeit von Wasser wiedergibt, wobei mit $\Delta = 1$ Gl. (16) in die Form übergeht:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \tau^\mu (1 + b \cdot \tau) \quad (29)$$

Hierbei ist $\tau = \frac{T_K - T}{T_K}$ mit $T_K = 647,15 \text{ K}$.

Die Koeffizienten sind in ihrer Stellenzahl soweit reduziert, wie es ohne Einbuße an Genauigkeit zulässig ist.

$$\sigma_0 = 235,8 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$$

$$b = -0,625$$

$$\mu = 1,256$$

Bild 3. Einfluß des Exponenten Δ in Gl. (16) auf die Standardabweichung

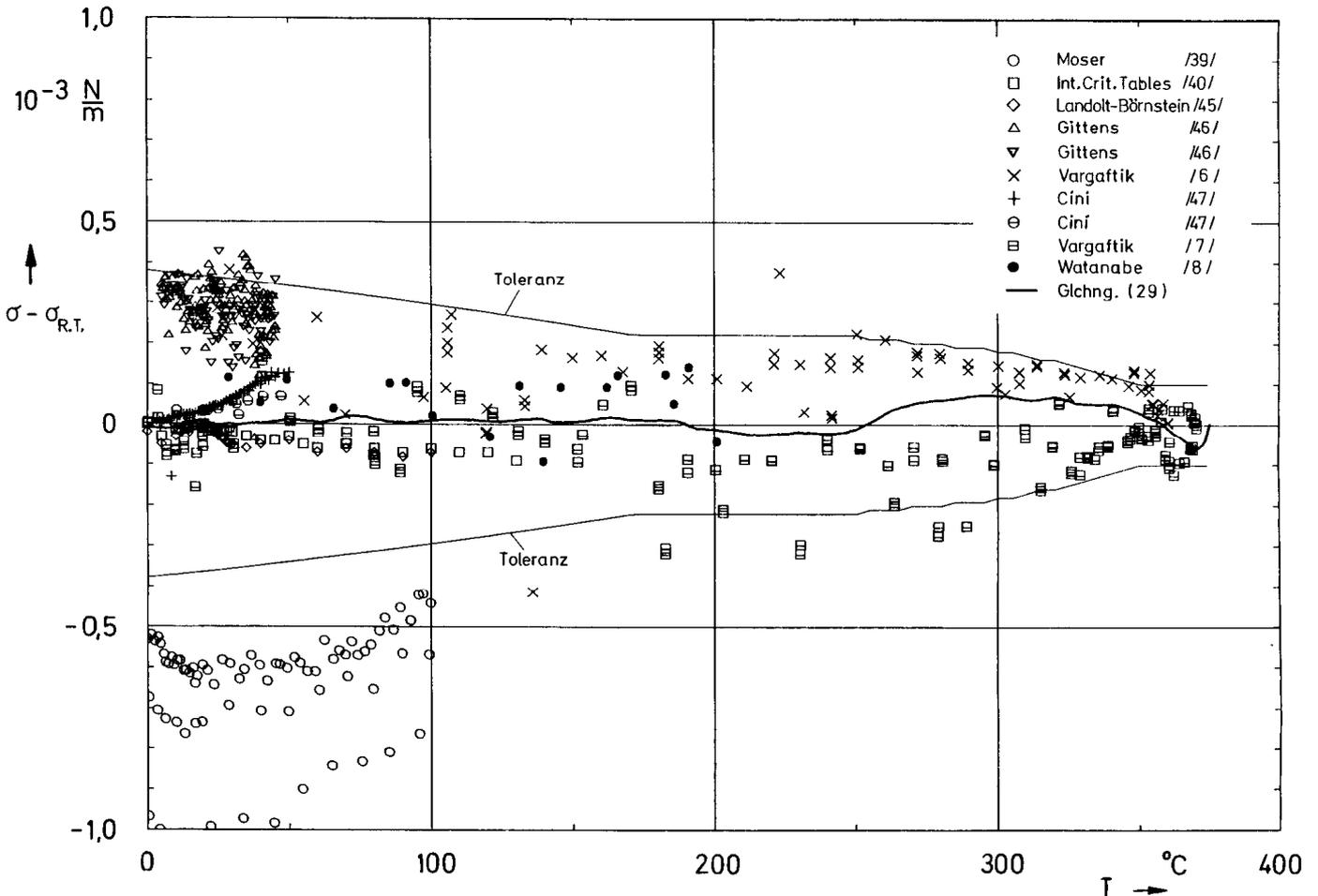


Bild 4. Vergleich der Meßwerte und Gl. (29) mit den Werten der Rahmentafel (Tabelle 1)

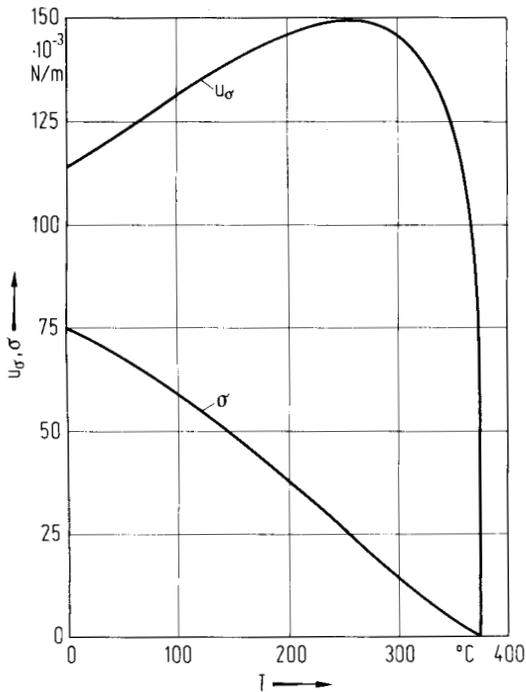


Bild 5. Oberflächenspannung und Oberflächenenergie von Wasser als Funktion der Temperatur

Die Abweichung dieser Gleichung von den Rahmentafelwerten ist bis 250 °C maximal $0,02 \cdot 10^{-3}$ N/m und nur bei 300 °C $0,07 \cdot 10^{-3}$ N/m. Die absolute Genauigkeit der Oberflächenspannung kann natürlich nicht besser als die der Messungen selbst sein und entspricht der angegebenen Toleranz der Rahmentafel, siehe Tabelle 1. In Bild 4 sind die Abweichungen der wesentlich verwendeten Meßreihen und die Gleichungswerte nach Gl. (29) von den Rahmentafelwerten als Basis eingegangen. Einige Meßpunkte und die Messungen von Moser [39] fallen ganz aus dem Toleranzband. Der Verlauf der Oberflächenspannung und der Oberflächenenergie über der Temperatur ist in Bild 5 eingetragen.

5 Laplace-Koeffizient und Dichtedifferenz von Wasser

Sehr häufig wird bei Berechnungen nicht die Oberflächenspannung selbst, sondern der Laplace-Koeffizient - wir bevorzugen die Bezeichnung Laplace-Koeffizient gegenüber der meist üblichen Laplace-Konstante - gebraucht. Er ist definiert durch die Gleichung:

$$a = \sqrt{\frac{\sigma}{g(\rho' - \rho'')}} \tag{30}$$

mit g als der örtlichen Erdbeschleunigung und ρ' und ρ'' den Dichten der flüssigen und gasförmigen Phasen. Setzt man für deren Differenz am kritischen Punkt Gl. (23) und für σ Gl. (29) ein, so erhält man:

$$a^2 \sim \frac{\sigma_0}{g} \tau^{\mu-\beta} [1 + C \cdot \tau + R(\tau)] \tag{31}$$

Bei der Anpassung der Koeffizienten an die Rahmentafelwerte der Oberflächenspannung und der Dichtedifferenz an der Phasengrenze [2] zeigt sich, daß eine Restfunktion $R(\tau)$ nicht notwendig ist und ein einfacher Ansatz für die Wiedergabe genügt:

$$a^2 = a_0^2 \cdot \tau^\epsilon (1 + C \cdot \tau) \tag{32}$$

mit den Koeffizienten:

$$a_0^2 = 16,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$$

$$C = -0,408$$

$$\epsilon = 0,91$$

$$T_K = 647,15 \text{ K}$$

Die aus den Rahmentafelwerten und der Dichtedifferenz errechneten Laplace-Koeffizienten sind in Tabelle 1 eingetragen. Gl. (32) gibt diese Werte bis zu Temperaturen von 350 °C mit Abweichung kleiner 0,2 % wieder.

Auch für die Dichtedifferenz $\rho' - \rho''$ allein läßt sich ein zweigliedriger Potenzansatz nach Gl. (23) angeben:

$$\rho' - \rho'' = B_0 \cdot \tau^\beta (1 + b_1 \cdot \tau) \tag{33}$$

Mit den Koeffizienten:

$$B_0 = 1,469 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$$

$$b_1 = -0,292$$

$$\beta = 0,348$$

ist die Abweichung im Temperaturbereich von 20 bis 370 °C maximal 0,3 %. Da die Dichteanomalie mit dieser Gleichung nicht wiedergegeben werden kann, steigt die Abweichung bei 0 °C auf 0,9 % an. Bei Dichtewerten über 370 °C dürften die Rahmentafelwerte nicht genügend genau sein. Es gibt sicher genauere Gleichungen für die Dichtedifferenz, für man-

che praktischen Zwecke dürfte dieser Ansatz jedoch hinreichend sein. a_0^2 und ε nach Gl.(32) lassen sich natürlich über Gl.(30, 29 und 33) berechnen. Da die Gleichungen nicht untereinander korreliert, sondern jeweils den einzelnen Daten angepaßt wurden, ergeben sich geringfügige Abweichungen ($a_0^2 = 16,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$; $\varepsilon = 0,908$).

6 Die Oberflächenspannung von schwerem Wasser

Obwohl für schweres Wasser nur wenige Meßdaten vorhanden sind [5], [45] und nur die Meßreihe [5] bis zum kritischen Punkt reicht, wurde Gl.(16) auch hier erprobt. Mit $\Delta = 1$ wurden für Gl.(29) die folgenden Koeffizienten gefunden, wobei als kritische Temperatur $T_K = 644,65 \text{ K}$ eingesetzt wurde:

$$\sigma_0 = 245,3 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$$

$$b = -0,663$$

$$\mu = 1,27$$

Die mittlere Standardabweichung ergibt sich hier zu $\Delta\sigma = 0,16 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$, während sie bei leichtem Wasser bei $0,06 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$ liegt, siehe Bild 2 und 3. Diese Gleichung, wie auch eine Rahmentafel, wurden von der IAPS wegen der geringen Anzahl von Meßdaten noch nicht zum internationalen Standard erhoben.

7 Schlußbemerkung

Aus Überlegungen, die aus der phänomenologischen Thermodynamik und der "Scaling Law"-Theorie folgen, läßt sich eine einfache Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung angeben. Um diese für Wasser zwischen Tripelpunkt und kritischem Punkt darstellen zu können, müssen nur zwei Koeffizienten und ein Exponent an experimentelle Daten angepaßt werden. Der Exponent ist mit den "Scaling Laws" in Übereinstimmung und kann im Rahmen der experimentellen Genauigkeit als "universell" betrachtet werden.

Basis für die Gleichung bildeten alle verfügbaren Meßdaten der Oberflächenspannung, die von der Arbeitsgruppe 3 der International Association for the Properties of Steam gesammelt und in einer Rahmentafel verarbeitet wurden. Gleichung und Rahmentafel können als derzeit beste Wiedergabe der Oberflächen-

spannung von Wasser betrachtet werden; sie sind als internationaler Standard anerkannt und werden zur Benützung empfohlen. Für schweres Wasser erwies sich derselbe Gleichungstyp mit etwas unterschiedlichen Koeffizienten als geeignet.

Diese Arbeit wurde im Rahmen der "Wasserdampfforschung" vom Bundesminister für Forschung und Technologie gefördert.

Literatur

- Schmidt, E.: VDI-Wasserdampf-tafel. Berlin, Heidelberg, New York: 7. Aufl., 1968 Springer
- Schmidt, E.: Properties of Water and Steam in SI-Units. Berlin, Heidelberg, New York: Springer; München: Oldenbourg 1969
- Grigull, U.; Bach, J.: Die Oberflächenspannung und verwandte Zustandsgrößen des Wassers. BWK 18 (1966) 73-75
- Voljak, L.D.: Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung bei Wasser (Orig. russisch) Dokl. Akad. Nauk USSR 74 (1950) 307-310
- Vargaftik, N.B.; Voljak, L.D.; Volkov, B.N.: Experimental Research on the Surface Tension of Water at High Temperature. Proceedings VII Internat. Conf. on Water and Steam Properties, Tokyo 1968
- Vargaftik, N.B.; Voljak, L.D.; Volkov, B.N.: Temperature Dependence of Surface Tension of Water (Orig. russisch). Results of the Confederation of the Physical-Technical Thermodynamic Conference (USSR) 1969
- Vargaftik, N.B.; Voljak, L.D.; Volkov, B.N.: Determination of Surface Tension of H_2O and D_2O Near the Critical Point (Orig. russisch) Teplo-energetika, Vol. 20 (1973) 80
- Watanabe, K.: Messungen der Oberflächenspannung von Wasser. Private Mitteilung
- van der Waals, J.D.: Thermodynamische Theorie der Kapillarität unter Voraussetzung stetiger Dichteänderung. Z. Phys. Chemie 13, (1894) 657-725
- Ferguson, A.; Kennedy, S.J.: Free and Total Surface Energies and Related Quantities. Trans. Faraday Soc. London 32 (1936) 1474-1481
- Guggenheim, A.E.: The Principle of Corresponding States. J. Chem. Phys. 13 (1945) 253-26
- Grigull, U.; Straub, J.: Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung insbesondere im kritischen Gebiet. Progress in Heat and Mass Transfer Vol. 2 edited by T. Irvine and W.E. Ible, Pergamon Press - Oxford, New York (1971)
- Rathjen, W.: Experimentelle Untersuchung zur Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung reiner Fluide vom Tripelpunkt bis zum kritischen Punkt. Dissertation, Technische Universität München, 1978
- Straub, J.; Rosner, N.; Grigull, U.: A Simple Equation for the Temperature Dependence of the

- Surface Tension of Water. Proc. of the 8th Internat. Conf. on the Properties of Water and Steam, published by Editions Européennes Thermiques et Industries with the Contribution of Delegation Générale à la Recherche Scientifique et Technique
15. Vargaftik, N.B.; Voljak, L.D.; Volkov, B.N.: A Project of International Tables on Water Surface Tension. Paper submitted to the Meeting of the Working Group III of the IAPS, Schliersee, Germany 1975
 16. Watanabe, A.; Watanabe, H.; Watanabe, K.: Data Survey and Correlation of Surface Tension of Water with Saturation Temperature. Paper submitted to the Meeting of the Working Group III of the IAPS, Schliersee, Germany 1975
 17. Straub, J.; Watanabe, K.: Draft Skeleton Table Values of Surface Tension for Light Water. Paper submitted to the Meeting of the Working Group III of the IAPS, Schliersee, Germany 1975
 18. Straub, J.; Rosner, N.; Grigull, U.: Proposal for the Representation of the Surface Tension of Water. Paper submitted to the Working Group III of the IAPS, Schliersee, Germany 1975
 19. Straub, J.; Rosner, N.; Grigull, U.: Representation of the Surface Tension of Saturated Water Paper submitted to the Working Group III of the IAPS, Ottawa, Canada 1975
 20. Straub, J.; Rosner, N.; Grigull, U.: Table of the Surface Tension of Water. Paper submitted to the Meeting of the Working Group III of the IAPS, Kyoto, Japan, 1976
 21. Release on Surface Tension of Water Substance Issued by the Internat. Association for the Properties of Steam, 1976
 22. Allen, J.F.; Misener, A.D.: The Surface Tension of Liquid Helium. Proc. Phil. Soc. Cambridge 34 (1938) 299-300
 23. Zinov'eva, K.N.: The Surface Tension of Liquid He³ in the Region of Very Low Temperatures (1.0-0.35 K). JETP 2 (1956) 774-775
 24. Rathjen, W.; Straub, J.: Surface Tension and Refractive Index of Six Refrigerants from Triple Point up to the Critical Point. Proc. 7th Symposium on Thermophysical Properties, American Society of Mechanical Engineers, New York 1977
 25. Widom, B.: Surface Tension and Molecular Correlations Near the Critical Point. J. Chem. Phys. 41 (1965) 3892-3897
 26. Fisk, S.; Widom, B.: Structure and Free Energy of the Interface between Fluid Phases in Equilibrium Near the Critical Point. J. Chem. Phys. 50 (1969) 3219-3227
 27. Giglio, M.; Benedek, G.B.: Angular Distribution of the Intensity of Light scattered from Xenon near its critical point. Phys. Rev. Letters 23 (1969) 1145
 28. Swinieg, H.L.; Cummins, H.Z.: Thermal Diffusivity of CO₂ in the Critical Region. Phys. Rev. Letters 171 (1968) 152
 29. Levelt-Sengers, J.M.H.; Greer, W.L.; Sengers, J.V.: Scaled Equation of State Parameters for Gases in the Critical Region. J. Phys. Chem. Ref. Data 5 (1976) 1-51
 30. Straub, J.: Kritische Phänomene in Fluiden. Habilitationsschrift, Techn. Universität München, 1977
 31. Levelt-Sengers, J.M.H.: A Scaled Fundamental Equation for the Critical Region of Steam. Proc. of 7th Symposium on Thermophysical Properties, Washington, 1977
 32. Kalähne, A.: Über die Benutzung stehender Capillarwellen auf Flüssigkeiten als Beugungsgitter und die Oberflächenspannung von Wasser und Quecksilber. Ann. Phys., 7 (1902) 440
 33. Bohr, N.: Determination of the Surface Tension of Water by the Method of Jet-Vibration. Proc. Roy. Soc. London, 82 (1909) 146
 34. Livingston, J.; Morgan, R.; McD. McAfee, A.: The Weight of a Falling Drop and the Laws of Tate. J. Am. Chem. Soc., 33, No. 8 (1911) 1275
 35. Jäger, F.M.: Über die Temperaturabhängigkeit der molekularen freien Oberflächenenergie von Flüssigkeiten im Temperaturbereich von -80 bis +1650°C. Zeitschr. Anorg. Allgem. Chem., 100 (1917) 53
 36. Harkins, W.D.; Brown, F.E.: The Determination of Surface Tension (Free Surface Energy), and the Weight of Falling Drops: The Surface Tension of Water and Benzene by the Capillary Height Method. J. Am. Chem. Soc., 41 (1919) 499
 37. Sudgen, S.: The Determination of Surface Tension from the Rise in Capillary Tubes. J. Chem. Soc. London, 119, Part 2 (1921) 1483
 38. Richards, T.W.; Speyers, C.L.; Carver, E.K.: The Determination of Surface Tension with Very Small Volumes of Liquids, and the Surface Tension of Octanes and Xylenes at Several Temperatures. J. Am. Chem. Soc., 46 (1924) 1196
 39. Moser, H.: Der Absolutwert der Oberflächenspannung des reinen Wassers nach der Bügelmethode und seine Abhängigkeit von der Temperatur. Ann. Phys., 82, (1927) 993
 40. Intern. Crit. Tables, 4 (1928) 446
 41. Sementschenko, W.K.; Davidowskaja, E.A.: Über das oberflächliche Aussalzen durch Elektrolyte. Kolloid-Zeitschr., 73 (1935) 24
 42. Cockett, A.H.; Ferguson, A.: The Surface Tension of Water and Heavy Water. Phil. Mag. J. Sci., 70 (1939) 685
 43. A comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, 1, London: Longmans, Green and Co. 1952
 44. Heiks, J.R., et al.: The Density, Surface Tension and Viscosity of Deuterium Oxide at Elevated Temperatures. J. Phys. Chem., 58 (1954) 488
 45. Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. 6. Auflage, 2, Teil 3 (1956)
 46. Gittens, G.J.: Variation of Surface Tension of Water with Temperature. J. Colloid. Int. Sci., 30 (1969) 406
 47. Cini, R.; Loglio, G.; Ficalbi, A.: Temperature Dependence of the Surface Tension of Water by the Equilibrium Ring method. J. Colloid. Int. Sci., 41 (1972) 287
 48. Jaspers, J.J.: The Surface Tension of Pure Liquid Compounds. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1 (1972) 841
 49. Wilkinson, M.C.: Extended Use of, and Comments on, the Drop-Weight (Drop-Volume) Technique for the Determination of Surface Tension and Interfacial Tensions. J. Colloid. Int. Sci., 40 (1972) 14
 50. Thakur, D.K.; Hickman, K.: Surface Tension of Water at 100°C. J. Colloid. Int. Sci., 50 (1974) 525
 51. Masterton, W.L.; Bianchi, J.; Slowinski jr., E.J.: Surface Tension and Adsorption in Gas-Liquid Systems at Moderate Pressures. J. Phys. Chem., 67 (1963) 615

52. Massoudi, R.; King jr., A.D.: Effect of Pressure on the Surface Tension of Water Adsorption of Low Molecular Weight Gases on Water at 25°C. J. Phys. Chem., 78 (1974) 2262
53. Slowinski jr., E.J.; Gates, E.E.; Waring, C.E.: The Effect of Pressure on the Surface Tension of Liquids. J. Phys. Chem., 61 (1956) 808
54. Hough, E.W.; Wood jr., B.B.; Rzasa, M.J.: Adsorption at Water-Helium-Methane and -Nitrogen. Interfaces at Pressures to 15,000 P.S.I.A. J. Phys. Chem., 56 (1952) 996

Prof. Dr.-Ing. habil. J. Straub
Dipl.-Ing. N. Rosner
Prof. Dr.-Ing. U. Grigull

Lehrstuhl A für Thermodynamik
Technische Universität München
Postfach 20 24 20
8000 München 2

Eingegangen am 17. Dezember 1979