

Über die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit mit kugelförmiger Oberfläche

von

K. Fuchs.

(Mit 2 Textfiguren.)

Wenn man die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit berechnet, dann setzt man voraus, dass die Dichte der Flüssigkeit in der Oberflächenhaut ganz dieselbe ist, wie im Innern der Flüssigkeit. Man berechnet die Oberflächenspannung nach folgendem Gedankengang. Die negative Arbeit, welche die Molekularkräfte der Flüssigkeit leisten, wenn die Einheit der Oberfläche gebildet wird, muss dieselbe sein, auf welche Weise immer die Einheit der Oberfläche gebildet wird. Man kann dieselbe aber insbesondere auf zwei Weisen bilden.

1. Man schiebt die Einheit des Randes der Oberfläche um die Einheit des Weges zurück, wodurch die Einheit der Oberfläche gebildet wird. Man überwindet hiebei die Oberflächenspannung p und leistet die Arbeit $1 \times p$ oder p. Die Molekularkräfte leisten also die Arbeit $-p$. Die Oberflächenspannung ist also numerisch gleich der Bildungsarbeit der Einheit der Oberfläche.

2. Man zerreisst die Flüssigkeit dergestalt, dass die Rissfläche gleich der Flächeneinheit ist. Man hat dabei die Cohäsion der Flüssigkeit überwunden, und die Zerreissungsarbeit d geleistet. Da aber dergestalt nicht eine einzige Einheit freier Oberfläche entstanden ist, sondern deren zwei, so fällt auf die Einheit der freien Oberfläche die Bildungsarbeit $^1/_2 d$, und die Molekularkräfte haben hiebei per Flächeneinheit die Arbeit $-^1/_2 d$ geleistet.

Durch Zusammenfassung der Resultate des ersten und zweiten Punktes finden wir die Gleichung

$$p = \frac{1}{2} d,$$

d. h. die Oberflächenspannung ist numerisch gleich der halben Zerreissungsarbeit der Flüssigkeit.

Für eine ebene Flüssigkeitsoberfläche lässt sich die Zerreissungsarbeit kurz folgendermassen rechnen. Je zwei Moleküle ziehen einander innerhalb der Entfernungen r_1 (innere Grenze der Molekularattraction) und r_2 (äussere Grenze der Molecularattraction) mit einer Intensität an, die man, Masseneinheit auf Masseneinheit wirkend gedacht, durch

$$k_r = f(r)$$

ausdrücken kann, wobei $f(r)$ das Gesetz der Molekularattraction ist, welches uns nicht bekannt ist. Gewöhnlich setzt man $r_1 = 0$, $r_2 = \infty$. Wir können uns nun die Molekularattraction durch eine Reihe von unendlich vielen in einander geschachtelten Elementarkräften ersetzt denken, deren jede nur innerhalb eines Intervalles von $r = r$ bis $r = r + \partial r$ mit einer Intensität $f(r)$ wirksam ist, welche wir innerhalb dieses unendlich kleinen Intervalls als constant ansehen können. Wir wollen nun die Zerreissungsarbeit für eine ebene Rissfläche berechnen, wenn die Moleküle, die wir als Massenpunkte ansehen, nur eine einzige Elementarkraft von der Wirkungsweite r und der Amplitude ∂r besitzen.

Das Zerreissen bewerkstelligen wir in der Weise, dass wir durch die Flüssigkeit zwei an einander anliegende mathematische, feste, unbiegsame Flächen legen, und dann die obere Fläche mit der über ihr liegenden Flüssigkeit von der unteren Fläche und der unter derselben liegenden Flüssigkeit abheben.

In Fig. 1 ist senkrecht zum Flächenpaare oo' ein Flüssigkeitsfaden von der Basis do, und in demselben in der Höhe h ein Volumelement $do\,\partial h$ gezeichnet, welches die Flüssigkeitsmasse $\rho\partial o\partial h$ enthält, wenn ρ die Dichte der Flüssigkeit bezeichnet. In diesem Massenelemente befindet sich ein Molekül von der Masse μ, dessen Wirkungsschale vom Radius r durch zwei concentrische Kreise angedeutet ist. Derjenige Theil der Wirkungsschale, welcher unter das Flächenpaar übergreift, ist schwarz ausgezogen. Dieser Theil der Wirkungsschale schliesst mit dem Flächenpaare eine Flüssigkeitsmasse ein, welche schraffirt gezeichnet ist, und die Form einer planconvexen Linse hat. Die Flüssigkeitsmasse hat das Volumen

$$\pi\left(\frac{2}{3}r^3-r^2h+\frac{1}{3}h^3\right)$$

wie man leicht berechnet, und die Masse

$$\rho\pi\left(\frac{2}{3}r^3-r^2h+\frac{1}{3}h^3\right).$$

Diese ganze Masse muss beim Abheben der oberen Flüssigkeit die Wirkungsschale des μ passiren, d. h. aus derselben aus-

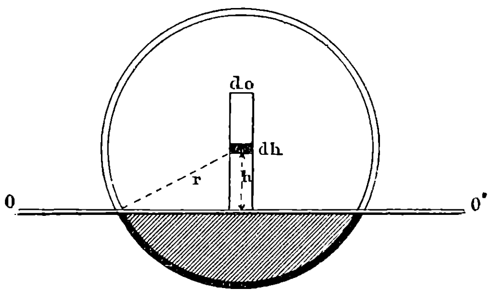

Fig. 1.

treten. Hiebei erleidet jede Masseneinheit der Flüssigkeitslinse über die Strecke ∂r die Anziehung $\mu f(r)$; ihr Austritt aus der Wirkungsschale involvirt also die Arbeit $\mu f(r)\partial r$. Wenn wir also μ abheben, dann leisten wir im Ganzen die Arbeit

$$\mu\rho\pi\left(\frac{2}{3}r^3-r^2h+\frac{1}{3}h^3\right)f(r)\partial r.$$

Wenn wir nicht nur das Molekül von der Masse μ, sondern die Masse $\rho\partial h\partial o$ abheben, dann leisten wir die Arbeit

$$\pi\rho^2\left(\frac{2}{3}r^3-r^2h+\frac{1}{3}h^3\right)\partial h\partial o f(r)\partial r.$$

Die Abhebungsarbeit für alle Flüssigkeitselemente von $h=o$ bis $h=r$, jenseits welcher Entfernung die Anziehung aufhört, finden wir durch Integration nach h. Es ergibt sich dann die Arbeit

$$\frac{1}{4}\pi\rho^2 r^4 f(r)\,\partial r \partial o.$$

Für die Summe aller Elementarattractionen von $r = r_1$ bis $r = r_2$ ergibt sich

$$\frac{1}{4}\pi\rho^2 \int_{r_1}^{r_2} r^4 f(r)\,\partial r \partial o,$$

wobei wir das Integral nicht berechnen können. Für die Einheit der Rissfläche haben wir nach o zu integriren, d. h. $o = 1$ zu setzen, worauf wir die gesuchte Zerreissungsarbeit per Flächeneinheit des Risses finden

$$d = \frac{1}{4}\pi\rho^2 \int_{r_1}^{r_2} r^4 f(r)\,\partial r.$$

Dies ist also der doppelte Werth der Oberflächenspannung, deren einfacher Werth gleich $\frac{1}{2}\,d$ ist. Wenn man annimmt, dass die Oberflächenspannung einer krummen Oberfläche gleich der einer ebenen ist, dann ist für eine Kugelfläche vom Radius R der Oberflächendruck gleich

$$\frac{2\left(\frac{1}{2}\,d\right)}{R}$$

oder

$$\frac{1}{4R}\pi\rho^2 \int_{r_1}^{r_2} r^4 f(r)\,\partial r.$$

Diesen Werth hat Laplace im Anhang an die Mécanique céleste auf total verschiedenem Wege entwickelt.[1]

Im Folgenden soll gezeigt werden, dass die Oberflächenspannung in einer Kugelfläche in mehr als einer Hinsicht von der einer ebenen Oberfläche verschieden ist.

Die Figur 2 zeigt die kugelförmige Oberfläche OO' der Flüssigkeit, und den Mittelpunkt C. Die Flüssigkeitskugel ist in gleichartige Flüssigkeit eingebettet, und wir haben die Arbeit zu berechnen, welche die Molekularkräfte leisten, wenn die

---

[1] Méc. cél. 2e Suppl. à la theorie de l'action capillaire.

umgebende Flüssigkeit abgehoben, d. h. dem Wirkungsbereiche der Molekularkräfte der Kugel entzogen wird. Mit ∂O ist ein Element der Kugeloberfläche bezeichnet. Diesem Oberflächenelement entspricht in der Tiefe h unter der Oberfläche ein Flüssigkeitselement von der Masse

$$\begin{aligned} m &= \rho \partial v \\ &= \rho \left(\frac{R-h}{R}\right)^2 \partial h \partial O \end{aligned}$$

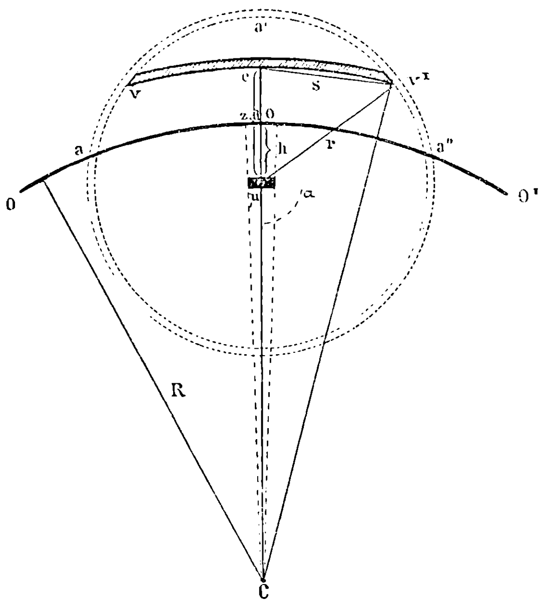

Fig. 2.

Den Molekülen der Masse m schreiben wir wie oben zunächst nur eine Elementarkraft von der Wirkungsweite r und der Amplitude ∂r zu. Diese Wirkungsschale eines in m befindlichen Massenpunktes ist in der Figur punktirt angedeutet.

Diese Wirkungsschale umfasst ausserhalb der Kugel den Flüssigkeitsmeniscus $a a' a''$. Diese Flüssigkeitsmasse muss aus der Sphäre ausgehoben werden, wobei jede Masseneinheit über die Strecke ∂r der Wirkung der Elementarkraft ausgesetzt ist. Um die hiebei geleistete Molekulararbeit ausrechnen zu können, müssen wir das Volumen des Meniscus berechnen, oder können auch folgenden combinirten Weg einschlagen.

Wir zerlegen den Meniscus in Lamellen, welche mit der Kugel concentrisch liegen. Eine solche Lamelle ist $\nu\nu'$ in der Höhe z über m, und von der Dicke ∂z, und wir wollen die Arbeit berechnen, welche bei der Entfernung dieser Lamelle durch die Molekularkräfte von μ geleistet wird. Zu diesem Behufe berechnen wir das Volumen der Lamelle, und somit zunächst den Flächeninhalt der sie unten begrenzenden Calotte. Der Flächeninhalt einer Calotte ist bekanntlich gleich dem Flächeninhalt eines Kreises, dessen Radius gleich ist der vom Mittelpunkt der Calotte zum Radius gezogenen Sehne. Diese Sehne berechnen wir folgendermassen:

Aus dem Dreiecke $\mu c \nu'$ finden wir

$$s^2 = z^2 + r^2 + 2zr \cos\alpha,$$

wobei unter α der Winkel $C\mu\nu'$ gemeint ist. Anderseits finden wir aus dem Dreieck $C\mu\nu'$ für die Seite $C\nu' = R - h + z$

$$(R-h+z)^2 = (R-h)^2 + r^2 - 2(R-h) r \cos\alpha.$$

Wenn wir aus diesen beiden Gleichungen α eliminiren, dann finden wir

$$s^2 = (r^2 - z^2)\left(1 + \frac{z}{R-h}\right).$$

Die in der Lamelle $\nu\nu'$ enthaltene Flüssigkeitsmasse ist $\rho s^2 \pi \partial z$. Wenn wir dieselbe der Wirkungssphäre des Massenpunktes μ entreissen, dann leisten wir die Arbeit

$$\mu \,.\, \rho s^2 \pi \partial z \,.\, f(r) \partial r\,.$$

Eine solche in der Höhe z befindliche Lamelle wird nun jedem einzelnen Massenpunkte der Masse m entrissen, wodurch die Arbeit geleistet wird

$$m \,.\, \rho s^2 \pi \partial z \,.\, f(r) \partial r.$$

Wenn wir nun für m und s^2 die oben gefundenen Werthe einsetzen, dann finden wir für diese Arbeit den Ausdruck (nach einigen Umgestaltungen)

$$\pi\rho^2\left(1+\frac{z-2h}{R}+\frac{h(h-z)}{R^2}\right)(r^2-z^2)f(r)\partial r\partial h\partial z\partial O.$$

Hieraus können wir die Arbeit berechnen, welche die Molekularkräfte des in der Tiefe h liegenden, dem Oberflächenelement ∂O entsprechenden Flüssigkeitselementes m leisten, wenn die Flüssigkeitschale von der Dicke $r-h$ über der Kugeloberfläche abgehoben wird. Wir haben zu diesem Zwecke von $z=h$ bis $z=r$ zu integriren. Wir erhalten dann als Molekulararbeit

$$-\left|\begin{matrix}\left(\frac{2}{3}r^3-r^2h+\frac{1}{3}h^3\right)\\ +\frac{1}{R}\left(\frac{1}{4}r^4-\frac{4}{3}r^3h+\frac{3}{2}r^2h^2-\frac{5}{12}h^4\right)\\ +\frac{1}{R^2}\left(-\frac{1}{4}r^4h+\frac{2}{3}r^3h^2-\frac{1}{2}r^2h^3+\frac{1}{12}h^5\right)\end{matrix}\right|\rho^2\pi f(r)\partial r\partial h\partial O.$$

Alle Flüssigkeitselemente zusammengenommen, welche unter dem Flächenelemente ∂O liegen, liefern eine Molekulararbeit, welche wir finden, wenn wir von $h=o$ bis $h=r$ integriren, da in der Tiefe $h=r$ die Wirkung auf die äussere Flüssigkeit aufhört. Wir finden dann als Arbeit, welche die Molekularkraft von der Wirkungsweite r leistet, wenn die umgebende Flüssigkeit abgehoben wird

$$-\frac{1}{4}\pi\rho^2\left(r^4f(r)\partial r-\frac{1}{18}\frac{r^6}{R^2}f(r)\partial r\right)\partial O.$$

Nun haben wir aber unendlich viele Elementarkräfte, welche zwischen den Entfernungen r_1 und r_2 wirksam sind, wenn wir mit r_1 und r_2 die kleinste und grösste Entfernung verstehen, wo die Wirkung der Molekularkräfte noch merklich ist. Jede einzelne Elementarkraft liefert eine Arbeit, analog der obigen. Die Summe dieser Arbeiten finden wir, wenn wir von $r=r_1$ bis $r=r_2$ integriren. (Gemeinhin nimmt man $r_1=o$, $r_2=\infty$.) Wir finden dann:

$$-\frac{1}{4}\rho^2\pi\left(\int_{r_1}^{r_2}r^4f(r)\partial r-\frac{1}{18}\frac{1}{R^2}\int_{r_1}^{r_2}r^6f(r)\partial r\right)\partial O.$$

Man kann ∂O durch Eins ersetzen. Dann bedeutet dieser Ausdruck die Molekulararbeit, welche per Einheit der Kugeloberfläche geleistet wird, wenn die umgebende Flüssigkeit abgehoben wird. Es ist also die Zerreissungsarbeit per Flächeneinheit. Nun ist aber auch an der abgehobenen Flüssigkeitsmasse je eine Flächeneinheit gebildet worden. Die Bildungsarbeit per Flächeneinheit ist also die Hälfte der Zerreissungsarbeit, und ist gleich (wenn wir nicht die Molekulararbeit, sondern die Arbeit des Zerreissenden betrachten, also das erste Zeichen umkehren)

$$\frac{1}{8}\pi\rho^2\int_{r_1}^{r_2} r^4 f(r)\partial r - \frac{1}{144}\pi\rho^2\frac{1}{R^2}\int_{r_1}^{r_2} r^6 f(r)\partial r.$$

Der erste Theil, welcher für ebene Oberflächen gilt, ist alt,[1] während der zweite Theil neu ist. Wir können die beiden Integrale nach den Exponenten von r das vierte und sechste Capillaritätsintegral nennen, und mit J_4 und J_6 bezeichnen. Wir haben dann für die Bildungsarbeit per Flächeneinheit, oder was dasselbe bedeutet, für die Oberflächenspannung der Kugelfläche den Ausdruck

$$\frac{1}{8}\pi\rho^2 J_4 - \frac{1}{144}\pi\rho^2 J_6\frac{1}{R^2}.$$

Nachdem für das erste Glied der Buchstabe a üblich ist, so wollen wir für den constanten Theil des zweiten Gliedes den Buchstaben α verwenden, und die Bildungsarbeit der Oberflächeneinheit bezeichnen mit

$$a - \frac{\alpha}{R^2}.$$

Wir wollen nun die gefundene Formel der Discussion unterziehen.

Zunächst sei darauf hingewiesen, dass das zweite Glied gegen das erste sehr klein ist. Das erste Glied ist namentlich die Summe von vielen Gliedern von der Form

$$\partial a = \frac{1}{8}\pi\rho^2 r^4 f(r)\partial r.$$

---

[1] Insofern er dem obigen Laplace'schen Oberflächendrucke entspricht.

Das zweite Glied aber setzt sich aus correspondirenden Gliedern zusammen von der Form

$$\partial\alpha = \frac{1}{144}\pi\rho^2\frac{r^2}{R^2}r^4 f(r)\partial r$$
$$= \frac{1}{18}\left(\frac{r}{R}\right)^2\partial a.$$

Der Factor $r^2 : R^2$ macht, dass die $\partial\alpha$ je viel kleiner sind, als die correspondirenden ∂a, und somit ist auch ihre Summe entsprechend kleiner.

Interessant ist folgendes Resultat. R ist ein Mass der Krümmung der Kugeloberfläche. Ein bequemeres Mass aber ist der Winkel, den zwei Tangenten mit einander bilden, deren Berührungspunkte auf die Kugel um die Längeneinheit von einander entfernt sind. Dieser Winkel ist natürlich gleich dem Winkel, den zwei Radien mit einander machen, welche auf der Kugeloberfläche die Längeneinheit des Bogens zwischen sich fassen. Wenn wir diesen Winkel mit φ bezeichnen, dann ist $R\varphi = 1$ oder

$$\varphi = \frac{1}{R}$$

Dies eingesetzt, wird unsere Formel der Oberflächenbildungsarbeit gleich

$$A = a - \varphi^2\alpha.$$

Die Bildungsarbeit der Flächeneinheit ist also um so kleiner, je krummer die Oberfläche ist. Das heisst aber, dass Arbeit gewonnen wird, wenn man die Oberfläche krümmt, ohne sie dabei grösser oder kleiner zu machen. Arbeit kann aber nur dann gewonnen werden, wenn in der Richtung der Bewegung eine Kraft thätig ist. In der Oberflächenhaut muss also ausser der contractiven tangentialen Spannung noch eine Krümmungsspannung vorhanden sein, welche die Oberfläche zu krümmen trachtet. Ein Mass dieser Kraft gewinnen wir, wenn wir die Änderung der Bildungsarbeit bei einer sehr kleinen Änderung der Krümmung berechnen, d. h. wenn wir obige Bildungsarbeit nach φ differenziren. Wir finden

$$\frac{\partial A}{\partial \varphi} = -2\varphi\alpha.$$

Die Krümmungsspannung ist also für eine ebene Oberfläche ($\varphi = 0$) gleich Null, wächst aber der Krümmung φ proportional. Die Spannung trachtet die Oberfläche krummer zu machen, als sie bereits ist, und zwar ist es hiebei gleichgiltig, ob die Oberfläche convex oder concav ist. Für eine convexe Oberfläche ist nämlich φ positiv, und ein die Krümmung verstärkendes $\partial\varphi$ ist ebenfalls positiv, und die Formel zeigt Arbeitsgewinn an. Für eine concave Oberfläche ist φ negativ, und ein die Concavität vermehrendes $\partial\varphi$ muss auch negativ sein. Dann zeigt die Formel aber abermals Arbeitsgewinn an, da die Seiten wieder entgegengesetzte Zeichen erhalten.

Wir können die Resultate folgendermassen zusammenfassen:

Die Bildungsarbeit (halbe Zerreissungsarbeit) der Flächeneinheit der Oberflächenhaut einer homogenen Flüssigkeitskugel ist

$$A = a - \frac{\alpha}{R^2}$$

$$= a - \varphi^2\alpha.$$

Hieraus folgt, dass die Oberflächenspannung für eine ebene Oberfläche ($R = \infty$) ein Maximum und gleich a ist. Diese Tangentialspannung nimmt mit steigender Krümmung der Oberfläche ab, und zwar ist diese Abnahme dem Quadrate der Krümmung φ proportional. Bei gleicher Krümmung ist sie für convexe und concave Oberflächen gleich.

Ausser dieser Tangentialspannung ist noch eine Krümmungsspannung vorhanden, welche die vorhandene, sei es convexe, sei es concave Krümmung der Oberfläche steigern will, und zwar mit einer der vorhandenen Krümmung proportionalen Energie. In einer ebenen Oberfläche ist diese Krümmungsspannung also nicht vorhanden.

Eine praktische Consequenz dieser Sache liegt darin, dass ein hängender Tropfen spitzer, ein liegender Tropfen aber flacher erscheinen muss, als wenn die Oberflächenspannung für alle Krümmungen gleich wäre.

Wir lassen nun die Kugel von der Flüssigkeit *A* in eine Flüssigkeit *B* getaucht sein, und suchen die Spannung in der Contactdoppellamelle.

Die Einheit der Contactfläche bilden wir folgendermassen:

1. Durch Zerreissen von Flüssigkeit *A* bilden wir die Einheit seiner Oberfläche. Wir leisten hiebei die Arbeit

$$a-\varphi^2\alpha.$$

2. Durch Zerreissen von Flüssigkeit *B* bilden wir ebenfalls eine Flächeneinheit, und leisten hiebei die Arbeit

$$b-\varphi^2\beta.$$

3. Die beiden so gebildeten Flächeneinheiten fügen wir aneinander. Da die Flüssigkeiten einander vermöge der Adhäsionskräfte anziehen, so gewinnen wir hiedurch Arbeit, welche sich folgendermassen bestimmen lässt. Wir haben oben bei der Berechnung der Zerreissungsarbeit vorausgesetzt, dass ausserhalb der Kugel dieselbe Flüssigkeit sich befindet, wie innerhalb der Kugel. Wenn wir die äussere Flüssigkeit aber eine andere sein lassen, dann bleibt die Rechnung ganz dieselbe, nur bedeutet $f(r)$ nicht das Gesetz der Cohäsion, sondern das Gesetz der Adhäsion, und wir erhalten als constante Factoren nicht ρ^2, sondern $\rho_1\rho_2$, wobei ρ_1 und ρ_2 die Dichten der beiden Flüssigkeiten sind. Die Zerreissungsarbeit hat dann also wieder die Form

$$2(c-\varphi^2\gamma).$$

Wenn wir nicht trennen, sondern vereinen, dann leisten wir diese Arbeit negativ, d. h. wir gewinnen sie. Sie ist doppelt genommen, weil zwei Flächeneinheiten ausser oder in Contact gebracht werden.

Die Bildungsarbeit der Einheit der Contactfläche ist also

$$(a+b-2c)-(\alpha+\beta-2\gamma)\varphi^2.$$

Das erste Glied ist alt,[1] das zweite Glied ist neu. Es besagt, dass die Krümmungsspannung die Krümmung steigern will, wenn

[1] Es ist bereits in Lehrbücher übergegangen und ist beispielsweise entwickelt in Annalen der Ph. u. Ch., neue Folge, Bd. XXIX, 1886, S. 143.

γ kleiner ist, als das arithmetische Mittel von α und β, d. h. wenn der Klammerausdruck positiv ist. Im entgegengesetzten Falle trachtet die Krümmungsspannung die Contactfläche zu strecken, d. h. abzuflachen, eben zu machen.

Ferner ist im ersteren Falle die Tangentialspannung der krummen Oberfläche kleiner, als die der ebenen Oberfläche, während im letzteren Falle die gekrümmte Oberfläche stärkere Tangentialspannung zeigt, als die ebene.