ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ) ФАКУЛЬТЕТ ОБЩЕЙ И ПРИКЛАДНОЙ ФИЗИКИ

Лабораторная работа № 2.2.6 Определение энергии активации по температурной зависимости вязкости жидкости

Серебренников Даниил Группа Б02-826

Цель работы: 1) измерение скорости падения шариков при разной температуре жидкости; 2) вычисление вязксоти жидкости по закону Стокса и расчет энергии активации.

В работе используются: стеклянный цилиндр с исследуемой жидкостью (глицерин); термостат; секундомер; горизонтальный компаратор; микроскоп; мелкие шарики (диаметром 1-2 мм).

1 Теоретическая часть

1.1 Энергия активации

Двойственный характер свойств жидкостей связан с особенностя- ми движения их молекул. В газах молекулы движутся хаотично, в их расположении отсутствует порядок. В кристаллических твердых телах частицы колеблются около определенных положений равновесия — узлов кристаллической решетки. В жидкостях, как и в кристал- лах, каждая молекула находится в потенциальной яме электрического поля, создаваемого окружающими молекулами. Молекулы колеблются со средней частотой, близкой к частоте колебаний атомов в кристаллических телах ($\sim 10^{12}~\Gamma$ ц), и с амплитудой, определяемой размерами объема, предоставленного ей соседними молекулами. Глубина потенциальной ямы в жидкостях больше средней кинетической энергии колеблющейся молекулы, поэтому молекулы колеблются вокруг более или менее стабильных положений равновесия. Однако у жидкостей различие между этими двумя энергиями невелико, так что молекулы нередко выскакивают из «своей» потенциальной ямы и занимают место в другой.

Для того чтобы перейти в новое состояние, молекула должна преодолеть участки с большой потенциальной энергией, превышающей среднюю тепловую энергию молекул. Для этого тепловая энергия молекул должна — вследствие флуктуации — увеличиться на некоторую величину W, называемую энергией активации. Температурная зависимость вязкости жидкости при достаточно грубых предположениях можно опистаь формулой

$$\eta \sim Ae^{W/kT}$$
(1)

1.2 Формула Стокса

На всякое тело, двигающееся в вязкой жидкости, действует сила сопротивления. В общем случае величина этой силы зависит от многих факторов: от вязкости жидкости, от формы тела, от характера обтекания и т. д. Стоксом было получено строгое решение задачи о ламинарном обтекании шарика безграничной жидкостью. В этом случае сила сопротивления F определяется формулой

$$F = 6\pi\eta rv \tag{2}$$

1.3 Рассчетная формула вязкости

Измеряя на опыте установившуюся скорость падения шариков v и величины r, ρ, ρ_0 , можно определить вязкость жидкости по формуле

$$\eta = \frac{2}{9}gr^2\frac{\rho - \rho_0}{v} \tag{3}$$

2 Экспериментальная установка

Для измерений используется стеклянный цилиндрчиеский сосуд B, наполненный исследуемой жидкостью (глицерин). Диаметр сосуда ≈ 3 см, длина ≈ 40 см. На стенках сосуда нанесены две метки на некотором расстоянии друг от друга. Верхняя метка должна располагаться ниже уровня жидкости с таким расчетом, чтобы скорость шарика к моменту прохождения этой метки успевала установиться. Измеряя расстояние между метками с помощью линейки, а время падения с помощью секундомера, определяют скорость шарика vyct. Сам сосуд B помещен в рубашку D, омываемую водой из термостата. При работающем термостате температура воды в рубашке D, а потому и температура жидкости 12 равна температуре воды в термостате.

Схема прибора (в разрезе) показана на рис. 1.

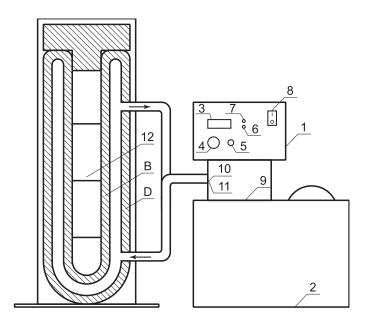


Рис. 1: Установка для определения коэффициента вязкости жидкости.

3 Модель экспермиента

- 1. Отберем 20 шариков различного диаметра и с помощью микроскопа измерим их средние диаметры
- 2. Измерим установившиеся скорости падения шариков и вычислим вязкость по формуле (3). Измерения выполним для 7 значений температуры в интервале от 25-55°C.
- 3. Для каждого из опытов вычислим значение числа Рейнольдса Re, оценим время релаксации τ и путь релаксации S. Проанализируем применимость формулы Стокса в каждом эксперименте.
- 4. Построим график зависимости $\ln \eta/\eta_0$ от 1/T.
- 5. По угловому коэффициенту прямой $\ln \eta/\eta_0(1/T)$ определим энергию активации W.
- 6. Оценим погрешность полученных результатов.

4 Экспериментальные данные

В таблице 1 приведены параметры установки и случайные ошибки измерения величин, определяемых в ходе эксперимента.

Таблица 1: Некоторые параметры установки и ошибки измерений.

| | Температура | Диаметр шарика | Плотность | Плотность | Плотность |
|-------------------|-----------------------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| | $T = \frac{1}{V} \int_{V}^{V} dx$ | диаметр шарика d, мм | глицерина | стекла | стали |
| | 1,11 | α , with | $ ho_0$, кг $/	ext{m}^3$ | $ ho_1$, кг $/{ m M}^3$ | $ ho_2$, k $_{ m I}/_{ m M}^3$ |
| Величина | 293,0 | 1,50 | 1260 | 2500 | 7800 |
| Погрешность | 0,1 | 0,05 | 0 | 0 | 0 |
| ε , % | 0,03 | 3,3 | 0 | 0 | 0 |

В следующих таблицах 2 - 3 представлены результаты измерений и вычислений физических величин, значения которых необходимы для анализа прмиенимости формулы Стокса в каждом эксперименте.

Таблица 2: Стеклянный шарик.

| T, K | t_1 , c | t_2 , c | d, mm | η, мПа∙с | $σ_η$, м Π a·c | Re | τ , MC | S, mm |
|-------|-----------|-----------|-------|----------|---------------------|--------|-------------|-------|
| 297,8 | 26,16 | 52,72 | 2,06 | 770 | 40 | 0,0063 | 0,8 | 2,9 |
| 303,3 | 23,06 | 46 | 2,06 | 660 | 30 | 0,0085 | 0,94 | 3,8 |
| 308,2 | 17,69 | 34,4 | 2,08 | 490 | 20 | 0,0159 | 1,2 | 7,3 |
| 313,2 | 11,68 | 23,25 | 2,04 | 326 | 16 | 0,0340 | 1,8 | 15 |
| 318,2 | 9,56 | 17,06 | 2,2 | 245 | 11 | 0,0754 | 2,7 | 36 |
| 328 | 4,38 | 8,74 | 2,1 | 129 | 6 | 0,2356 | 4,7 | 108 |

Таблица 3: Железный шарик.

| T, K | t_1 , c | t_2 , c | d, mm | η, мПа∙с | σ_{η} , м $\Pi a \cdot c$ | Re | τ , MC | S, mm |
|-------|-----------|-----------|-------|----------|-------------------------------------|--------|-------------|-------|
| 297,9 | 29,52 | 59,91 | 0,84 | 770 | 90 | 0,0022 | 0,4 | 1,3 |
| 303,3 | 22,08 | 43,94 | 0,92 | 660 | 70 | 0,0040 | 0,6 | 2,5 |
| 308,2 | 18,74 | 37,2 | 0,84 | 470 | 60 | 0,0061 | 7 | 3,5 |
| 313,2 | 12,43 | 25,36 | 0,9 | 380 | 40 | 0,0116 | 0,9 | 7,1 |
| 318,1 | 7,73 | 15,27 | 0,9 | 220 | 20 | 0,0343 | 1,6 | 21 |
| 323,1 | 5,72 | 11,3 | 0,88 | 155 | 18 | 0,0642 | 2,2 | 38 |
| 328,0 | 4,07 | 8,26 | 0,9 | 122 | 14 | 0,1120 | 2,9 | 68 |

На рис. 2 изображен график зависимости $\ln \eta/\eta_0$ от 1/T, где $\eta_0=1480$ м $\Pi a\cdot c$ - табличное значение вязкости глицерина при T=293 K.

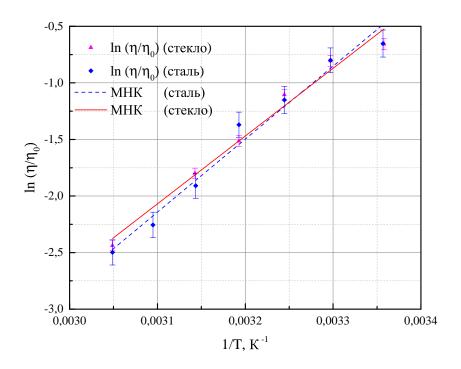


Рис. 2: Зависимость $\ln \eta/\eta_0$ от 1/T.

Наклоном графика (рис. 2) будет являться величина W/k. Значения экспериментальных точек и значение энергии активации представлены в таблицах 4 - 5.

Таблица 4: Стеклянный шарик.

| $1/T, K^{-1}$ | $\ln \eta/\eta_0$ | $\sigma_{\ln \eta/\eta_0}$ | W/k, K | W, зДж | σ_W , зДж |
|---------------|-------------------|----------------------------|--------|--------|------------------|
| 0,00336 | -0,66 | 0,05 | | | |
| 0,0033 | -0,81 | 0,05 | | | |
| 0,00324 | -1,11 | 0,05 | 6000 | 83 | 5 |
| 0,00319 | -1,51 | 0,05 | 0000 | 00 | 9 |
| 0,00314 | -1,80 | 0,05 | | | |
| 0,00305 | -2,44 | 0,05 | | | |

Таблица 5: Железный шарик.

| $1/T, K^{-1}$ | $\ln \eta/\eta_0$ | $\sigma_{\ln \eta/\eta_0}$ | W/k, K | W, зДж | σ_W , зДж |
|---------------|-------------------|----------------------------|--------|--------|------------------|
| 0,00336 | -0,65 | 0,12 | | | |
| 0,0033 | -0,80 | 0,11 | | | |
| 0,00324 | -1,15 | 0,12 | | | |
| 0,00319 | -1,37 | 0,11 | 6400 | 89 | 7 |
| 0,00314 | -1,91 | 0,11 | | | |
| 0,0031 | -2,26 | 0,11 | | | |
| 0,00305 | -2,50 | 0,11 | | | |

5 Обсуждение результатов

Обсуждение результатов хотелось бы начать с анализа формулы Стокса. В каждом опыте значение числа Рейнольдса Re было очень маленьким (меньше 0.5), поэтому можно считать, что обтекание шарика жидкостью действительно имело ламинарный характер и формула Стокса праведлива в данной лабораторной работе. Более того, время релаксации $\tau < t_1$ и путь релаксации S < l в каждом из опытов, поэтому от второй до третьей отметки шарики однозначно двигались с установившейя скоростью. Значения вязкости в каждом из опытов или совпадают с табличными значениями в пределах погрешности, или незначительно отличаются. При $T = 298 \mathrm{K}$ вязкость 99% водного раствора глицерина $\eta = 772 \mathrm{~M}\Pi\mathrm{a}\cdot\mathrm{c}$, а при $T = 303 \mathrm{K}$ вязкость 100% водного раствора глицерина $\eta = 662 \mathrm{~M}\Pi\mathrm{a}\cdot\mathrm{c}$, исходя из этих данных, можно заключить, что у исследуемой нами жидкости весовой процент глицерина равен 99 - 100%.

Наибольший интерес представляет собой анализ конечного результата энергии активации W - энергии, приходящейся на одну молекулу глицерина для преодолевания потенциального барьера, препятствующего занять «соседнее положение равновесия». Рассчитаем энергию, приходящую на один моль глицерина $w = W N_A$. Для рассчета воспользуемся значением энергии активации, полученным при анализе графика зависимости $\ln \eta/\eta_0$ от 1/T для стальных шариков $w \approx 54$ кДж/моль. Можно предположить, что перемещение молекулы в «другую» потенциальную яму может произойти благодаря разрыву химических связей с соседними молекулами. Глицерин $C_3H_5(OH)_3$ – простейший представитель трёхатомных спиртов, в которых естественным образом возникают межмолекулярные водородные связи. Действительно, следствием полярности связи О-Н и наличия неподеленных электронных пар на атоме кислорода является способность гидроксосоединений к образованию водородных связей. Среднее табличное значение энергии водородной связи $O \cdots H w_0 = 20$ кДж/моль. Грубой оценкой w/w_0 получается, что в среднем одна молекула глицерина образует 3 водородные связи. Однако, рассматривая пространственную структуру молекулы глицерина, можно сказать, что она может образовать больше 3 водородных связей. Является ли наше предположение о том, на что идёт энергия активация ошибочным? Конечно, нет. Ведь можно ожидать, что энергия активации молекулы близка к энергии кипения жидкости, приходящейся на одну молекулу, которая однозначно связана с разрывом водородных связей. Табличное значение $\Delta H = 61$ кДж/моль, откуда следует, что на 1 молекулу глицерина в среднем приходится 3 водородные связи.

Выводы

- Проверили справедливость закона Стокса в условиях эксперимента.
- Вычислили вязкость исследуемой жидкости по закону Стокса, например при $T=298~{\rm K}~\eta=(770~\pm~40)~{\rm m}\Pi{\rm a\cdot c},$ что соотвествует табличному значению 99% раствора глицерина.
- Вычислили энергию активации глицерина $W = (89 \pm 7)$ зДж.
- Оценили сколько в среднем водородных связей приходится на одну молекулу глицерина 3.