

Отчет о выполненной лабораторной работе 2.5.1

Котляров Михаил, Б01-402

1 Введение

Цель работы: 1) измерение диаметра иглы с помощью известного коэффициента поверхностного натяжения спирта, измерение температурной зависимости коэффициента поверхностного натяжения дистиллированной воды 2) определение полной поверхностной энергии и теплоты, необходимой для изотермического образования единицы поверхности жидкости при различной температуре.

Оборудование: прибор Ребиндера с термостатом и микроманометром; исследуемые жидкости; стаканы с дистиллированной водой, шприц для промывания; микроскоп; линейка.

2 Теоретические сведения

1. Термодинамика поверхностного натяжения.

Работа, необходимая для обратимого изотермического образования единицы площади поверхности жидкости, называется коэффициентом поверхностного натяжения и обозначается σ . Коэффициент поверхностного натяжения равен силе, действующей на единицу длины контура поверхности жидкости. Эта сила направлена вдоль поверхности перпендикулярно линии контура.

$$\sigma = \frac{f}{L}. \quad (1)$$

Из первого и второго начал термодинамики имеем:

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (2)$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (3)$$

где dS - энтропия, функцией состояния, и поэтому является полным дифференциалом. Работа по увеличению площади поверхности жидкости на величину $d\Pi$ внешними силами равна $\sigma d\Pi$ по определению. Соответственно работа поверхностного слоя жидкости равна $\delta A = -\sigma d\Pi$. Используя первое и второе начала термодинамики получаем

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU_{\Pi} - \sigma d\Pi, \\ dU_{\Pi} &= TdS + \sigma d\Pi, \end{aligned} \quad (4)$$

где dU_{Π} - полная поверхностная энергия. Введем в эту формулу свободную энергию Ψ_{Π} , равную по определению

$$\Psi_{\Pi} = U_{\Pi} - TS. \quad (5)$$

Тогда получим

$$d\Psi_{\Pi} = dU_{\Pi} - SdT - TdS = TdS + \sigma d\Pi - SdT - TdS = -SdT + \sigma d\Pi. \quad (6)$$

Это соотношение между полными дифференциалами, поэтому

$$S = -\left(\frac{\partial \Psi_{\Pi}}{\partial T}\right)_{\Pi}, \quad (7)$$

$$\sigma = \left(\frac{\partial \Psi_{\Pi}}{\partial \Pi}\right)_T. \quad (8)$$

Интегрируя последнюю формулу, полагая, что при $\Psi_{\Pi} = 0$, $\Pi = 0$, получаем

$$\Psi_{\Pi} = \sigma \Pi. \quad (9)$$

Подставив в (7), получим

$$S = -\Pi \frac{d\sigma}{dT}. \quad (10)$$

Находим из (5) и (9) полную поверхностную энергию

$$U_{\pi} = (\sigma - T \frac{d\sigma}{dT}) \Pi. \quad (11)$$

По первому началу термодинамики для увеличения площади поверхности нужно подвести тепло

$$Q = \Delta U_{\pi} - \sigma \Delta \Pi = -T \frac{d\sigma}{dT} \Delta \Pi. \quad (12)$$

Следовательно, на единицу площади подведенное тепло равно

$$q = -T \frac{d\sigma}{dT}. \quad (13)$$

2. Давление под изогнутой поверхностью жидкости.

В общем случае нужно провести две взаимно перпендикулярные плоскости через нормаль к поверхности и найти у полученных в сечении линии радиусы соприкасающихся окружностей r_1 и r_2 . Тогда

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (14)$$

Эта формула называется формулой Лапласа. В частности для сферической поверхности радиуса r получим

$$\Delta P = P_{\text{внутри}} - P_{\text{снаружи}} = \frac{2\sigma}{r}. \quad (15)$$

3 Экспериментальная установка

Исследуемая жидкость (дистиллированная вода) наливается в сосуд (колбу) В (рис.1). Тестовая жидкость (этиловый спирт) наливается в сосуд Е. При измерениях колбы герметично закрываются пробками. Через одну из двух пробок проходит полая металлическая игла С. Этой пробкой закрывается сосуд, в котором проводятся измерения. Верхний конец иглы открыт в атмосферу, а нижний погружен в жидкость. Другой сосуд герметично закрывается второй пробкой. При создании достаточного разрежения воздуха в колбе с иглой пузырьки воздуха начинают пробуживать через жидкость. Поверхностное натяжение можно определить по величине разрежения ΔP (1), необходимого для прохождения пузырьков (при известном радиусе иглы).

Разрежение в системе создается с помощью аспиратора А. Кран К2 разделяет две полости аспиратора. Верхняя полость при закрытом кране К2 заполняется водой. Затем кран К2 открывают и заполняют водой нижнюю полость аспиратора. Разрежение воздуха создается в нижней полости при открывании крана К1, когда вода вытекает из неё по каплям. В колбах В и С, соединённых трубками с нижней полостью аспиратора, создается такое же пониженное давление. Разность давлений в полостях с разреженным воздухом и атмосферой измеряется спиртовым микроманометром (устройство микроманометра описано в Приложении).

Для стабилизации температуры исследуемой жидкости через рубашку D колбы В непрерывно прогоняется вода из термостата.

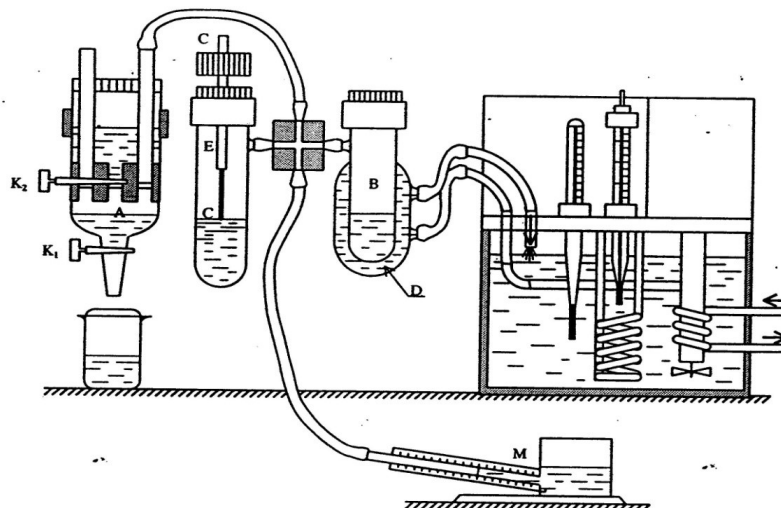


Схема установки для измерения температурной зависимости коэффициента поверхностного натяжения

Обычно кончик иглы лишь касается поверхности жидкости, чтобы исключить влияние гидростатического давления столба жидкости. Однако при измерении температурной зависимости коэффициента поверхностного натяжения возникает ряд сложностей. Во-первых, большая теплопроводность металлической трубки приводит к тому, что температура на конце трубки заметно ниже, чем в глубине жидкости. Во-вторых, тепловое расширение поднимает уровень жидкости при увеличении температуры.

Обе погрешности можно устранить, погрузив кончик трубки до самого дна. Полное давление, измеренное при этом микроманометром, $P = \Delta P + \rho gh$. Заметим, что ρgh от температуры практически не зависит, так как подъём уровня жидкости компенсируется уменьшением её плотности (произведение ρh определяется массой всей жидкости и поэтому постоянно). Величину ρgh следует измерить двумя способами. Во-первых, замерить величину $P_1 = \Delta P'$, когда кончик трубки только касается поверхности жидкости. Затем при этой же температуре опустить иглу до дна и замерить $P_2 = \rho gh + \Delta P''$ ($\Delta P'$, $\Delta P''$ – давление Лапласа). Из-за несжимаемости жидкости можно положить $\Delta P' = \Delta P''$ и тогда $\rho gh = P_2 - P_1$. Во-вторых, при измерениях P_1 и P_2 замерить линейкой глубину погружения иглы h . Это можно сделать, замеряя расстояние между верхним концом иглы и любой неподвижной частью прибора при положении иглы на поверхности и в глубине колбы.

4 Приборы и данные

- Микроманометр ММН-2400(5)-160, погрешность 6 Па.
- Микроскоп, погрешность 0,05 мм.
- Термостат LT 100, погрешность измерения температуры 1,5 К.
- Линейка, погрешность 0,5 мм.

5 Выполнение

1. Убедившись в герметичности, начнем измерения. Откроем кран К1. Подберем частоту падения капель из аспиратора так, чтобы максимальное давление микроманометра не зависело от этой частоты (не чаще, чем 1 капля в 5 секунд)
2. Измерим максимальное давление $\Delta P_{\text{спирт}} = C \times h \times K \times 9,80655 \times \frac{\gamma_{\text{спирт в манометре}}}{\gamma_{\text{исслед. жид.}}}$ при пробулькивании пузырьков воздуха через спирт ($C = 1,00$; $K = 0,2$; $\gamma_{\text{спирт в манометре}} = 0,81351 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, h - количество делений на шкале манометра). По разбросу результатов оценим случайную погрешность измерения.

Таблица №1 Измерение максимального давления $\Delta P_{\text{спирт}}$

№	h	ΔP , Па
1	51 ± 3	$100,03 \pm 6$
2	51 ± 3	$100,03 \pm 6$
3	50 ± 3	$98,07 \pm 6$
4	51 ± 3	$100,03 \pm 6$
5	51 ± 3	$100,03 \pm 6$

Получаем $\langle \Delta P \rangle = 99,64$ Па, $\sigma_{\Delta P}^{\text{случ}} = 0,88$ Па, полная погрешность давления $\sigma_{\Delta P} = 6,01$ ($\varepsilon_{\Delta P} = 6,0\%$). По табличному значению коэффициенту поверхностного натяжения спирта $\sigma_{\text{спирта}} = 22,78 \frac{\text{мН}}{\text{м}}$ и формуле (15) рассчитаем диаметр иглы

$$\sigma_d = \frac{4\sigma_{\text{спирта}}\sigma_{\Delta P}}{\Delta P^2} = 0,055 \text{ мм}$$

$$d_{\text{иглы}}^{\text{exp}} = \frac{4\sigma_{\text{спирта}}}{\Delta P} = 0,915 \pm 0,055 \text{ мм } (\varepsilon_d = 6,0\%)$$

Диаметр, измеренный на микроскопе равен $d = 1,10 \pm 0,05$ мм ($\varepsilon = 4,5\%$)

3. Промоем иглу 3 раза дистиллированной водой и перенесем в колбу с ней. Измерим максимальное давление P_1 при пробулькивании пузырьков, когда игла лишь касается поверхности воды.

Среднее давление $\langle \Delta P_1 \rangle = 205,51$ Па, $\sigma_{\Delta P}^{\text{случ}} = 0,40$ Па. Расстояние от верхней точки крышки с иглой до закручивающего элемента, измеренное линейкой, равно $H_1 = 2,25 \pm 0,5$ см.

4. Утопим иглу практически до самого дна. Среднее давление $\langle \Delta P_2 \rangle = 297,24$ Па. $H_2 = 0,65 \pm 0,5$ см. Таким образом рассчитаем ΔH и сравним с измеренным значением

Таблица №2 Измерение максимального давления ΔP_1 на поверхности

№	h	ΔP_1 , Па
1	129 ± 3	$206,15 \pm 6$
2	129 ± 3	$206,15 \pm 6$
3	129 ± 3	$206,15 \pm 6$
4	$127,5 \pm 3$	$203,75 \pm 6$
5	$128,5 \pm 3$	$205,35 \pm 6$
6	129 ± 3	$206,15 \pm 6$

Таблица №3 Измерение максимального давления ΔP_2 на дне

№	h	ΔP_2 , Па
1	215 ± 3	$297,24 \pm 6$
2	215 ± 3	$297,24 \pm 6$
3	215 ± 3	$297,24 \pm 6$

$$\sigma_H = \frac{2\sigma_P}{\rho_{\text{воды}}g} = 0,12 \text{ см},$$

$$\Delta H^{\text{exp}} = \frac{\Delta P_2 - \Delta P_1}{\rho_{\text{воды}}g} \approx 0,94 \pm 0,12 \text{ см} (\varepsilon = 13,1\%).$$

$$\Delta H^{\text{real}} = H_1 - H_2 = 1,60 \pm 0,05 \text{ см},$$

Значительное расхождение в значениях можно объяснить тем, что возможно игла была загрязнена. Также температуры спирта и иглы не одинаковые.

5. Включим термостат и подождём, пока температура для первой серии измерений установится. После этого подождём 5-7 минут для того, что исследуемая жидкость успела нагреться. Теперь проведем измерение давлений через каждые 5°C с 20 до 60°C .

Таблица №4 Измерение ΔP от температуры

T , К	Плотность воды*, $\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$	$\langle h \rangle$	$\langle \Delta P \rangle$, Па	σ , $\frac{\text{мН}}{\text{м}}$	$\Delta\sigma$, $\frac{\text{мН}}{\text{м}}$	ε_σ , %
$292,3 \pm 1,5$	0,99843	215 ± 3	$297,24 \pm 6$	81,74	4,54	5,55
$298,5 \pm 1,5$	0,99707	213 ± 3	$291,25 \pm 6$	80,09	4,47	5,58
$303,4 \pm 1,5$	0,99567	212 ± 3	$288,45 \pm 6$	79,32	4,43	5,59
$308,1 \pm 1,5$	0,99406	211 ± 3	$285,71 \pm 6$	78,57	4,40	5,60
$313,1 \pm 1,5$	0,99225	211 ± 3	$283,01 \pm 6$	77,83	4,36	5,61
$318,2 \pm 1,5$	0,99025	210 ± 3	$280,36 \pm 6$	77,10	4,33	5,62
$323,0 \pm 1,5$	0,9881	208 ± 3	$277,74 \pm 6$	76,38	4,30	5,63
$329,2 \pm 1,5$	0,9853	205 ± 3	$275,29 \pm 6$	75,71	4,27	5,64
$333,0 \pm 1,5$	0,9832	204 ± 3	$271,01 \pm 6$	74,53	4,21	5,65

6. Построим по МНК график зависимости $\sigma(T)$ и определим по нему температурный коэффициент $\frac{d\sigma}{dT}$.

*Данные для измерений с 1 по 4 взяты из книги Лабораторный практикум по общей физике Том 1 Термодинамика и молекулярная физика, остальные с сайта in-chemistry.ru, ссылка <https://in-chemistry.ru/plotnost-vody-v-zavisimosti-ot-temperaturey-tablitsa>

График зависимости коэффициента поверхностного натяжения воды от температуры

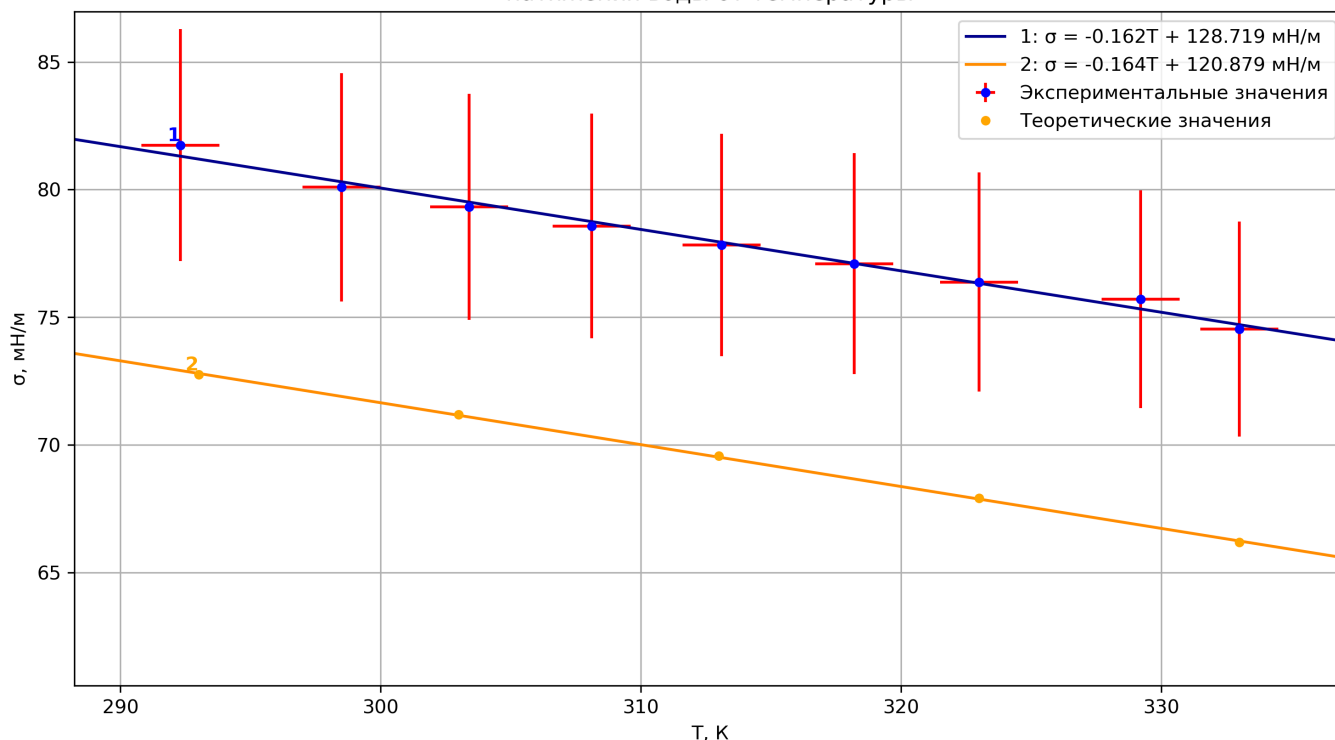


График №1 Зависимость $\sigma(T)$

Температурный коэффициент $\frac{d\sigma}{dT}^{\text{эксп}} = -0,162 \pm 0,062 \frac{\text{мН}}{\text{м} \cdot \text{К}}$ ($\varepsilon = 38,8\%$). Высокая погрешность связана опять же с отличающейся температурой иглы, а также с неуставившейся нужной температурой системы, т.к. для этого требуется больше времени (мы ждали по 5 минут для каждой температуры). На графике также отмечены точки, соответствующие табличным значениям коэффициента. Построив по МНК прямую, получим, что $\frac{d\sigma}{dT}^{\text{теор}} = -0,164 \pm 0,067 \frac{\text{мН}}{\text{м} \cdot \text{К}}$ ($\varepsilon = 40,7\%$).

Обратившись к учебнику Кикоиных "Молекулярная физика", в параграфе 103 можно обнаружить зависимость

$$\frac{d\sigma}{dT} = -B\left(\frac{\rho}{\mu}\right)^{\frac{2}{3}},$$

где B - постоянный коэффициент, равный 2,1 в СГС, μ - молекулярный вес жидкости. Отмечается приближенный характер этой формулы, однако экспериментально она проявляет себя с высокой точностью. С ее помощью даже считают молекулярный вес.

- Построим график зависимости теплоты образования единицы поверхности жидкости $q = -T \frac{d\sigma}{dT}$ и поверхностной энергии U единицы площади Π : $\frac{U}{\Pi} = (\sigma - T \frac{d\sigma}{dT})$ от температуры для наших значений температуры и коэффициентов поверхностного натяжения.

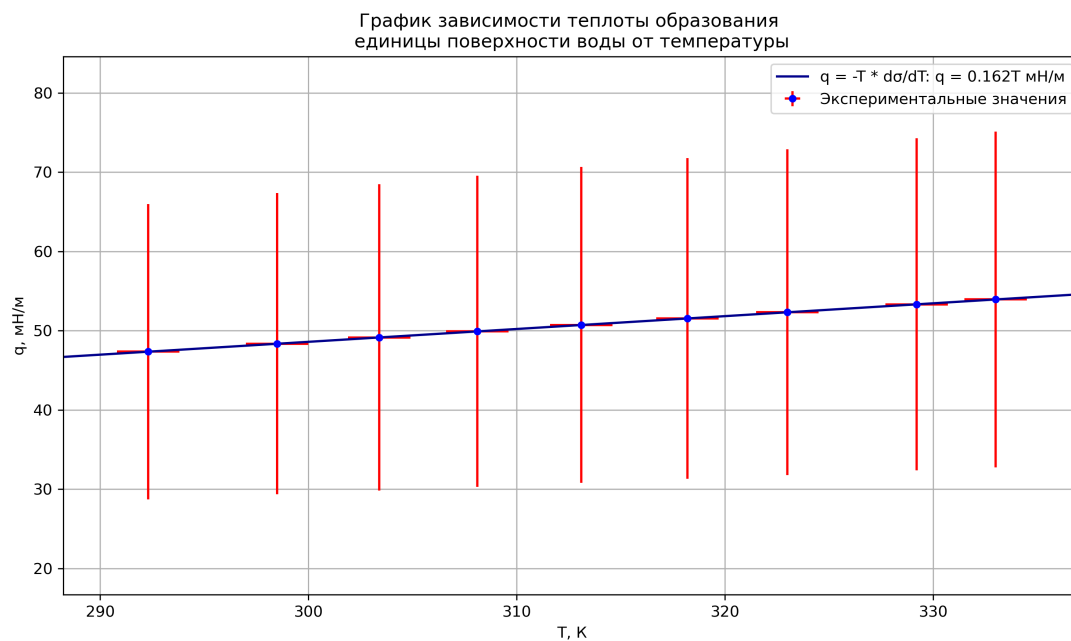


График №2 Зависимость $q(T)$

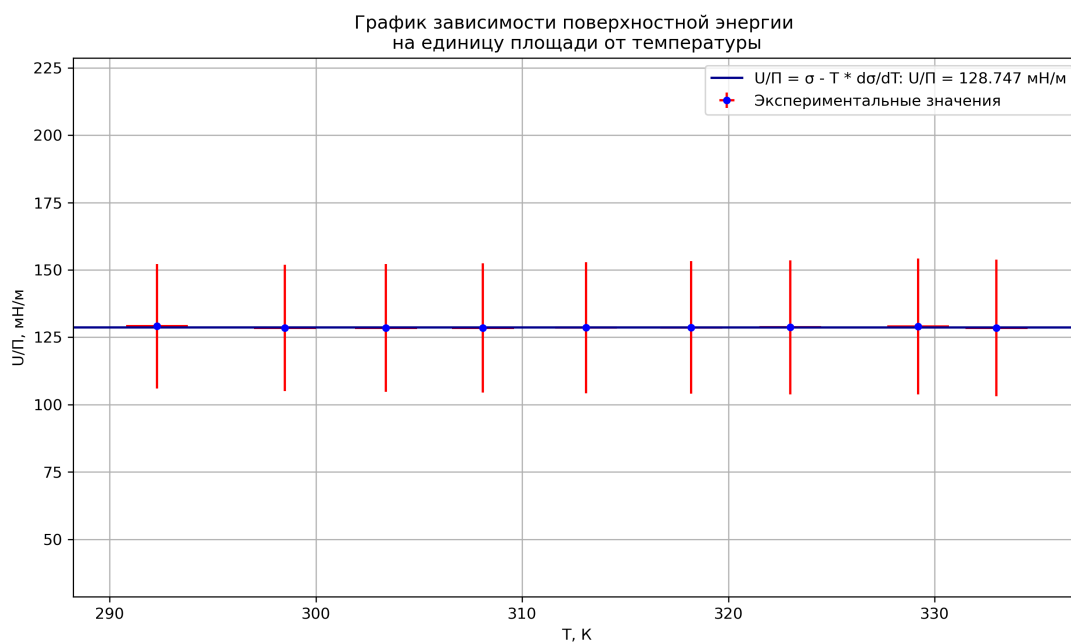


График №3 Зависимость $\frac{U}{\Pi}(T)$

6 Результаты и обсуждения

Проведя серию измерений разницы давлений от температуры, мы получили следующие значения коэффициентов поверхностного натяжения:

Таблица №5 Сравнение табличных и экспериментальных значений коэффициентов поверхностного натяжения воды

$T, \text{ К}$	$\sigma_{\text{эксп}}, \frac{\text{мН}}{\text{м}}$	$\sigma_{\text{табл}}, \frac{\text{мН}}{\text{м}}$	$\Delta\sigma_{\text{эксп}}, \frac{\text{мН}}{\text{м}}$	$\Delta\sigma_{\text{табл}}, \frac{\text{мН}}{\text{м}}$	$\varepsilon_{\text{эксп}}, \%$	$\varepsilon_{\text{табл}}, \%$
$292,3 \pm 1,5$	81,74	72,86	4,54	8,89	5,55	12,20
$298,5 \pm 1,5$	80,09	71,88	4,47	8,20	5,58	11,42
$303,4 \pm 1,5$	79,32	71,12	4,43	8,21	5,59	11,54
$308,1 \pm 1,5$	78,57	70,35	4,40	8,22	5,60	11,68
$313,1 \pm 1,5$	77,83	69,54	4,36	8,28	5,61	11,91
$318,2 \pm 1,5$	77,01	68,70	4,33	8,40	5,60	12,22
$323,0 \pm 1,5$	76,38	67,91	4,30	8,47	5,63	12,47
$329,2 \pm 1,5$	75,71	66,84	4,27	8,87	5,64	13,27
$333,0 \pm 1,5$	74,53	66,18	4,21	8,35	5,65	12,61

Данные табличных коэффициентов были взяты из книги Лабораторный практикум по общей физике Том 1 Термодинамика и молекулярная физика и рассчитаны с учетом линейной аппроксимации. Т.е. если температура T лежит в пределах ближайших температур в таблице T_1 и T_2 , то $\sigma = \sigma_1 + \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{T_2 - T_1}(T - T_1)$ Погрешность коэффициента обусловлена загрязнением оборудования (иглы, трубок), неравновесностью системы, погрешностью оборудования и случайными погрешностями эксперимента.

7 Выводы

В данной работе проведено измерение диаметра иглы с помощью известного коэффициента поверхностного натяжения спирта. $d_{\text{иглы}}^{\text{exp}} = 0,915 \pm 0,055$ мм ($\varepsilon_d = 6,0\%$). Также диаметр был измерен с помощью микроскопа, $d = 1,10 \pm 0,05$ мм ($\varepsilon = 4,5\%$). Погрешность измерения с помощью микроскопа меньше, поэтому в дальнейшем мы использовали именно это значение. Проверили установку, измерив разницу высот столбов исследуемой жидкости и вычислив по разнице давлений. $\Delta H^{\text{real}} = H_1 - H_2 = 1,60 \pm 0,05$ см, $\Delta H^{\text{exp}} = 0,94 \pm 0,12$ см ($\varepsilon = 13,1\%$). Большая разница обусловлена загрязнением оборудования. Получили значения коэффициентов поверхностного натяжения дистиллированной воды при различных температурах, сравнили с табличными (см. таблицу №5). Определили полную поверхностную энергию и теплоту, необходимую для изотермического образования единицы поверхности жидкости при различной температуре. Убедились, что с ростом температуры коэффициент поверхностного натяжения уменьшается, теплота увеличивается, а полная поверхностная энергия не меняется. Высокая погрешность величин обусловлена тем, что для установления теплового равновесия требуется больше времени (более 5 минут), чем мы ждали, а также погрешностью приборов.