

Pracovní úkol

1. Určete závislost povrchového napětí σ na objemové koncentraci c roztoku etylalkoholu ve vodě odtrhávací metodou.
2. Sestrojte graf této závislosti.

Teoretický úvod

Povrchové napětí σ je podle [1] definováno jako síla působící kolmo na jednotkovou délku myšleného řezu povrchem látky. U kapalin závisí na plynu, s jakým je hladina kapaliny ve styku, na teplotě a na čistotě kapaliny. Látkám, které povrchové napětí snižují, říkáme *povrchově aktivní*.

V případě vody je takovou látkou např. ethanol. U obou těchto kapalin zajišťují povrchové napětí především vodíkové můstky $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$. Zatímco každá molekula vody se může podílet na dvou takových můstcích, molekula ethanolu jen na jednom. Proto ethanol povrchové napětí snižuje. Dalším důvodem je velikost částic — molekula ethanolu je výrazně větší než molekula vody.

Přímou metodou určení povrchového napětí je měření síly F nutné k odtržení¹ drátku délky l z povrchu kapaliny. Takový drátek je držen tenkou blankou kapaliny, která má dva povrchy, a tedy platí

$$\sigma = \frac{F}{2l}. \quad (1)$$

To vše za předpokladu, že drátek je zanedbatelně tenký. Pokud tomu tak není, je třeba podle [1] použít opravu

$$\sigma = \frac{F}{2l} - r \left(\sqrt{\frac{F\rho g}{l}} - \frac{F}{l^2} \right), \quad (2)$$

kde r je poloměr drátku, ρ hustota kapaliny a g gravitační zrychlení.

Závislost povrchového napětí je podle [2] obecně velmi složitý jev. Pro systém voda–ethanol je dobrým modelem exponenciála. Abychom docílili rovnoměrného pokrytí měřené oblasti, budeme proto objemovou koncentraci ethanolu ve směsi postupným ředěním snižovat právě exponenciálně. Protože vztah musí být symetrický vůči oběma látkám, použijeme k proložení křivku $ae^{bx} + ce^{d(1-x)}$, kde x je koncentrace.

Pro využití vztahu (2) budeme potřebovat znát hustoty připravených roztoků. Hmotnostní zlomek ethanolu w_2 v roztoku vzniklém smísením 25 ml vody a 25 ml roztoku ethanolu o koncentraci w_1 a hustotě ρ_1 dostaneme jako

$$w_2 = \frac{\rho_1 w_1}{\rho_1 + \rho_{\text{voda}}}. \quad (3)$$

¹Myslíme tím tedy sílu změřenou zmenšenou o gravitační a vztlakovou složku.

V_{eth}/V	m_{eth}/m	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
1	100%	790
1/2	44%	927
1/4	21%	967
1/8	10%	982
1/16	5%	989
1/32	3%	993
1/64	1%	996
0	0%	998

Tabulka 1: Hustoty měřených roztoků

Hustotu příslušného roztoku při 20 °C potom získáme z tabulek v [3]. Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 1.

Pro zpracování budeme potřebovat rovněž hodnotu gravitačního zrychlení. Pomocí *International Gravity Formula 1967* a programu *Google Earth* můžeme dospět k hodnotě $g = 9.810 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$.

Statistické zpracování

Hodnotu veličiny změřené opakovaně uvádíme jako $\bar{x} \pm \sqrt{s_{\bar{x}}^2 + \delta^2}$, kde

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_i (x_i - \bar{x})^2}$$

a δ je chyba měřidla. Chybu veličiny $u = f(x_i^{n_i})$ počítáme ze vztahu

$$\delta_u = u \sum_i n_i \frac{\delta_{x_i}}{x_i},$$

kde x_i jsou nezávislé veličiny, n_i jejich mocniny a δ_{x_i} jejich chyby.

Při fitování vztahu na naměřená data používáme program *Gnuplot*. Ten aplikuje metodu nejmenších čtverců. V případě lineárního fitování jsou parametry dopočítány přímo pomocí algebry, v případě nelineárního se hledají pomocí iterativní minimalizace. Chyby parametrů fitu jsou počítány způsobem který je ekvivalentní výpočtu standardní směrodatné odchylky, a proto s nimi budeme zacházet právě tak. Při každém fitování uvádíme hodnotu

$$\chi^2 = \frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - y(x_i))^2}{y(x_i)},$$

kde n je počet dat, p počet fitovaných parametrů, y_i naměřená hodnota a $y(x_i)$ hodnota očekávaná z nafitovaného vztahu. Pro data, která podléhají Gaussovu rozložení, je očekávaná hodnota χ^2 rovna 1. Vyšší hodnota ukazuje na nadceňnou přesnost dat, systematickou chybu nebo špatný model. Nižší hodnota na podceňnou přesnost dat.

V_{eth}/V	m/mg	$\sigma/\text{mN}\cdot\text{m}$
1	122 ± 1	22.2 ± 0.3
1/2	155 ± 1	28.6 ± 0.3
1/4	200 ± 1	38.3 ± 0.4
1/8	248 ± 1	48.8 ± 0.4
1/16	287 ± 1	57.6 ± 0.5
1/32	315 ± 1	63.9 ± 0.5
1/64	320 ± 1	65.0 ± 0.5
0	367 ± 1	75.7 ± 0.6

Tabulka 2: Naměřené hmotnosti a dopočítaná napětí

Výsledky měření

Sílu potřebnou k odtržení drátku jsme měřili pomocí torzních vah vždy 4krát. Na opačné rameno vah jsme zavěsili závaží, které přesně vyvážilo gravitační a vztlakovou sílu působící na rámeček s odtrhávaným drátkem. Síla F je proto přímo mg , kde m je hmotnost odečtená na stupnici torzních vah. Pro výpočet povrchového napětí využijeme vztahu (2), protože se ukáže že korekce je rozhodně nezanedbatelná.

Pro ředění jsme používali pyknometr. Při ředění ethanolu vodou dochází k uvolnění *rozpouštěcího tepla*. Z toho důvodu by různě koncentrované roztoky měly různou teplotu, proto jsme pomocí vodní lázně s ledem temperovali roztoky na $(20.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$.

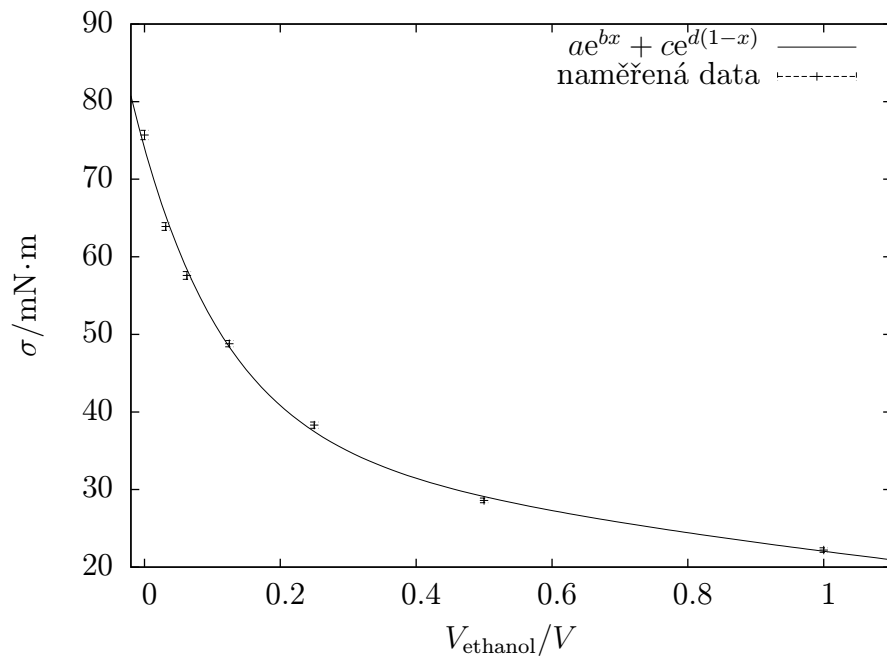
Použitý drátek měl délku $l = (2.03 \pm 0.01)$ cm a průměr $2r = (0.79 \pm 0.01)$ mm. Naměřené hmotnosti s dopočítanými napětími shrnuje Tabulka 2.

Při prokládání jsme vynechali hodnotu pro poslední zředění 1/64, hodnota je zřejmě odlehlá. Pravděpodobně došlo k chybě při ředění. Graf závislosti i s proloženou křivkou je na Obrázku 1. Kvalita fitu byla $\chi^2 = 9$.

Diskuse výsledků

Tabelované hodnoty povrchových napětí při 20°C jsou podle [4] $72.8 \text{ mN}\cdot\text{m}$ pro vodu a $22.3 \text{ mN}\cdot\text{m}$ pro ethanol. V případě ethanolu máme tedy shodu v rámci chyby, v případě vody jsme naměřili vyšší hodnotu. Zde se nabízí vysvětlení v podobě znečištění použité destilované vody. I absolutně čistá voda stáním absorbuje sodík ze skla a oxid uhličitý ze vzduchu a tak se mineralizuje. Navíc destilační kolona použitá k přípravě naší vody už je výrazně zanesená. Konečně pražská voda obsahuje velké množství minerálů. A podle [2] potom anorganické soli způsobují zvýšení povrchového napětí.

Hodnota $\chi^2 = 9$ naznačuje, že použitý model je zhruba ale ne zcela správný. Pokud bychom proložili křivkou $ae^{bx} + c$, dostali bychom $\chi^2 = 24$, tedy výrazně



Obrázek 1: Graf závislosti σ na koncentraci

horší.

Závěr

Naměřili jsme závislost povrchového napětí systému voda–ethanol na objemové koncentraci při teplotě 20°C . Data shrnuje Tabulka 2 a zobrazuje Obrázek 1.

Reference

- [1] *Studijní texty Praktika I* [online]. <http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/>.
- [2] *Wikipedia, The Free Encyclopedia* [online]. <http://en.wikipedia.org/>.
- [3] Perry, R. H. – Green, D. W. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7. vydání. 1997.
- [4] Brož, J. – Roskovec, V. – Valouch, M. *Fyzikální a matematické tabulky*. 1980.