

Kabinet výuky obecné fyziky, UK MFF

Fyzikální praktikum I

Úloha č. IV

Závislost povrchového napětí na koncentraci povrchově aktivní látky

Měřil a zpracoval: Antonín Baďura, FOF

Měřil dne: 17. dubna 2018

Odevzdal dne: 24. dubna 2018

Poznámky opravujícího:

	Možný počet bodů	Udělený počet bodů
Práce při měření	0–5	
Teoretická část	0–1	
Výsledky měření	0–8	
Diskuse výsledků	0–4	
Závěr	0–1	
Seznam použité literatury	0–1	
Úhrnem	nejvýše 20	

Hodnotil dne

1 Zadání úlohy

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

2 Teoretická část

Jako povrchové napětí σ se označuje síla, jež působí na jednotkovou délku každého myšleného řezu povrchu látky. Pro sílu F a délku rozhraní l tak máme:

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

Zde použitá metoda měření σ — metoda odtrhací — vychází přímo z výše uvedené definice: na drátek o délce l se působí silou $P = 2F$ a měří se síla P_0 , při níž dojde k odtržení drátu z měřené kapaliny [1].

K měření síly P_0 se využívají rovnoramenné torzní váhy Meopta K2: na jednom rameni je zavěšen rámeček o šířce l , který je ponořen do měřené kapaliny, přičemž síla F je realizována pomocí přívažků na druhém rameni a stáčením torzního vlákna vah.

Nejprve dojde k vyvážení rámečku, aby se drátek nacházel těsně pod hladinou, takto určená vyvažovací síla se označí jako P_1 . Dále se rámeček vytahuje zatěžováním vah a neustále vyrovnává. Při zatěžovací síle P_2 dojde k odtržení drátu. Dostaneme tak vztah pro výpočet σ pomocí výše popsané metody [1]

$$\sigma = \frac{P_2 - P_1}{2l}. \quad (2)$$

Přesnější vzorec při započítání tloušťky drátu o poloměru r uvádí [2]:

$$\sigma = \frac{P_2 - P_1}{2l} - r \left(\sqrt{\frac{(P_2 - P_1)\rho g}{l}} - \frac{P_2 - P_1}{l^2} \right), \quad (3)$$

kde ρ je hustota kapaliny.

3 Výsledky měření

Fyzikální podmínky v laboratoři. Měření probíhalo při teplotě $(26,3 \pm 0,4)^\circ\text{C}$, atmosférickém tlaku (999 ± 2) hPa a relativní vlhkosti vzduchu $(40,0 \pm 2,5)\%$.

Nejprve bylo měřeno povrchové napětí destilované vody, pak ethanolu a nakonec směsí těchto dvou látek. Při míšení ethanolu s vodou dochází k vývinu tepla, proto byly potřebné roztoky připraveny na samotném počátku měření tak, aby se jejich teplota vyrovnala s teplotou laboratorní.

Přívažkem byl vždy rámeček podobný rámečku použitému při měření o hmotnosti (313 ± 1) mg (použitý při měření vážil (316 ± 1) mg), dodatečné vyvážení pomocí torzního vlákna tak činí jen několik málo mikrogramů — v tabulce 1 tomu odpovídají hodnoty m_1 . V téže tabulce je m_2 změřená hmotnost při odtržení rámečku od hladiny a m_0 je potom rozdíl $m_2 - m_1$.

Hodnota $\sigma_{(2)}$ je povrchové napětí spočtené podle vztahu 2, čitatel v tomto vzorci odpovídá $m_0 g$ (g je hodnota tíhového zrychlení v Praze, dle [3] $9,8137 \text{ m s}^{-1}$), délka rámečku byla určena posuvným měřítkem jako $(19,95 \pm 0,05)$ mm. V téže tabulce byla veličina $\sigma_{(3)}$ určena ze vztahu 3: rozdíl $P_2 - P_1$ byl spočten stejně jako v předcházejícím případě, hustoty směsi vody a ethanolu ρ jsou

pro různé koncentrace uvedeny v tabulce 2. Hodnoty hustot pro laboratorní teplotu byly získány lineární aproximací hodnot pro 25 °C a 30 °C uvedených v [4]. Poloměr drátu $r = (0,29 \pm 0,01)$ mm.

$\frac{m_1}{\text{mg}}$	$\frac{m_2}{\text{mg}}$	$\frac{m_0}{\text{mg}}$	$\frac{\sigma_{(2)}}{10^{-3} \text{ N m}^{-1}}$	$\frac{\sigma_{(3)}}{10^{-3} \text{ N m}^{-1}}$					
$c_E = 0$									
2	345	343	$84,33 \pm 0,3$	$76,16 \pm 0,3$					
2	344	342	$84,08 \pm 0,3$	$75,93 \pm 0,3$	$\frac{m_1}{\text{mg}}$	$\frac{m_2}{\text{mg}}$	$\frac{m_0}{\text{mg}}$	$\frac{\sigma_{(2)}}{10^{-3} \text{ N m}^{-1}}$	$\frac{\sigma_{(3)}}{10^{-3} \text{ N m}^{-1}}$
2	346	344	$84,57 \pm 0,3$	$76,40 \pm 0,3$					
4	345	341	$83,83 \pm 0,3$	$75,69 \pm 0,3$	$c_E = 0,5$				
4	346	342	$84,08 \pm 0,3$	$75,93 \pm 0,3$	0	159	159	$39,09 \pm 0,3$	$33,06 \pm 0,3$
2	346	344	$84,57 \pm 0,3$	$76,40 \pm 0,3$	1	159	158	$38,85 \pm 0,3$	$32,83 \pm 0,3$
2	347	345	$84,82 \pm 0,3$	$76,64 \pm 0,3$	0	159	159	$39,09 \pm 0,3$	$33,06 \pm 0,3$
$c_E = 0,05$					1	158	157	$38,60 \pm 0,3$	$32,60 \pm 0,3$
3	275	272	$66,87 \pm 0,3$	$59,39 \pm 0,3$	0	160	160	$39,34 \pm 0,3$	$33,29 \pm 0,3$
5	276	271	$66,63 \pm 0,3$	$59,16 \pm 0,3$	$c_E = 0,7$				
6	276	270	$66,38 \pm 0,3$	$58,92 \pm 0,3$	1	140	139	$34,18 \pm 0,3$	$28,48 \pm 0,3$
4	277	273	$67,12 \pm 0,3$	$59,63 \pm 0,3$	2	140	138	$33,93 \pm 0,3$	$28,25 \pm 0,3$
4	277	273	$67,12 \pm 0,3$	$59,63 \pm 0,3$	2	140	138	$33,93 \pm 0,3$	$28,25 \pm 0,3$
$c_E = 0,1$					2	141	139	$34,18 \pm 0,3$	$28,48 \pm 0,3$
4	253	249	$61,22 \pm 0,3$	$53,99 \pm 0,3$	1	141	140	$34,42 \pm 0,3$	$28,71 \pm 0,3$
4	252	248	$60,97 \pm 0,3$	$53,76 \pm 0,3$	$c_E = 1$				
5	254	249	$61,22 \pm 0,3$	$53,99 \pm 0,3$	2	123	121	$29,75 \pm 0,3$	$24,38 \pm 0,3$
4	254	250	$61,47 \pm 0,3$	$54,22 \pm 0,3$	2	122	120	$29,50 \pm 0,3$	$24,15 \pm 0,3$
4	254	250	$61,47 \pm 0,3$	$54,22 \pm 0,3$	3	123	120	$29,50 \pm 0,3$	$24,15 \pm 0,3$
$c_E = 0,2$					2	122	120	$29,50 \pm 0,3$	$24,15 \pm 0,3$
5	215	210	$51,63 \pm 0,3$	$44,88 \pm 0,3$	2	123	121	$29,75 \pm 0,3$	$24,38 \pm 0,3$
5	213	208	$51,14 \pm 0,3$	$44,41 \pm 0,3$					
5	212	207	$50,89 \pm 0,3$	$44,18 \pm 0,3$					
4	213	209	$51,39 \pm 0,3$	$44,64 \pm 0,3$					
4	212	208	$51,14 \pm 0,3$	$44,41 \pm 0,3$					

Tabulka 1: Tabulka naměřených hmotností vyvážení při odtržení rámu od hladiny měřené kapaliny o objemové koncentraci ethanolu c_E (nejistota měření hmotnosti je ± 1 mg) a spočtené hodnoty povrchového napětí dle vzorce 2 a 3

Nejistoty měření $\sigma_{(2)}$ a $\sigma_{(3)}$ byly určeny standardním vztahem pro přenos nejistoty [5] jako:

$$\sigma_{\sigma_{(2)}} = \sigma_{(2)} \sqrt{\left(\frac{\sigma_m}{m_0}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_l}{l}\right)^2}, \quad (4)$$

$$\sigma_{\sigma(3)} = \sqrt{\left(\frac{\partial\sigma(3)}{\partial m_0}\sigma_m\right)^2 + \left(\frac{\partial\sigma(3)}{\partial l}\sigma_l\right)^2 + \left(\frac{\partial\sigma(3)}{\partial r}\sigma_r\right)^2}, \quad (5)$$

$$\frac{\partial\sigma(3)}{\partial m_0} = \frac{g}{2l} + r \left(\sqrt{\frac{\rho g}{m_0 l}} - \frac{g}{l^2} \right), \quad (6)$$

$$\frac{\partial\sigma(3)}{\partial l} = -\frac{m_0 g}{2l^2} + r \left(\sqrt{\frac{\rho m_0 g}{4l^3}} + 2\frac{m_0}{l^3} \right), \quad (7)$$

$$\frac{\partial\sigma(3)}{\partial r} = \sqrt{\frac{\rho m_0 g}{l}} + \frac{m_0}{l^2}, \quad (8)$$

$$(9)$$

kde σ_m odpovídá 1 mg.

c_E	$\frac{\rho}{\text{kg m}^{-3}}$
0	996,8
0,05	984,6
0,1	976,9
0,2	962,7
0,5	905,9
0,7	859,5
1	781,4

Tabulka 2: Hustota zkoumaných roztoků v závislosti na objemové koncentraci ethanolu ve vodě c_E

Z hodnot v tabulce 1 byly určeny hodnoty povrchového napětí průměrem — vizte tabulku 3. V nejistotě je započtena i statistická nejistota (výsledná nejistota je odmocnina součtu čtverců dílčích nejistot).

c_E	$\frac{\sigma(2)}{10^{-3} \text{ N m}^{-1}}$	$\frac{\sigma(3)}{10^{-3} \text{ N m}^{-1}}$
0	84,3 ± 0,3	76,2 ± 0,3
0,05	66,8 ± 0,3	59,4 ± 0,3
0,1	61,3 ± 0,3	54,0 ± 0,3
0,2	51,2 ± 0,3	44,5 ± 0,3
0,5	39,0 ± 0,3	33,0 ± 0,3
0,7	34,1 ± 0,3	28,4 ± 0,3
1	29,6 ± 0,3	24,2 ± 0,3

Tabulka 3: Výsledné hodnoty povrchového napětí v závislosti na objemové koncentraci ethanolu ve vyšetřované látce

Graficky jsou výsledky z tabulky 3 zobrazeny v grafu 1. Kromě určených hodnot jsou zde uvedeny hodnoty z práce [6] pro 25 °C. Dále byly hodnoty určené dle rovnice 3 proloženy křivkou

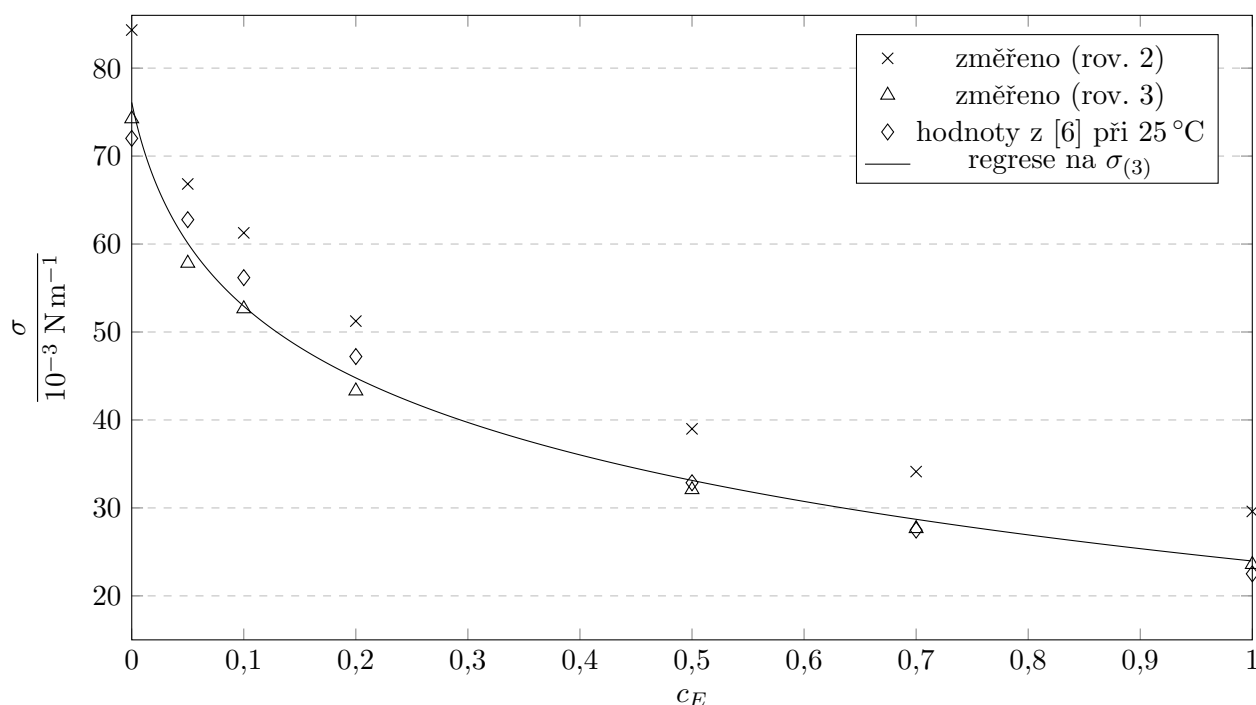
Szyszkowského rovnice, která popisuje koncentrační závislost povrchového napětí vodních roztoků organických látek [7], ve tvaru:

$$\sigma(c_E) = \sigma_v \left(1 - \alpha \ln \left(1 + \frac{c_E}{\beta} \right) \right), \quad (10)$$

kde σ_v je povrchové napětí čisté vody, α a β jsou materiálové konstanty, přičemž β je úměrná hustotě a molární hmotnosti ethanolu i vody, c_E je objemová koncentrace ethanolu.

Koeficienty závislosti σ_v , α a β byly určeny pomocí metody nejmenších čtverců v programu Excel, a to jako:

$$\begin{aligned} \sigma_v &= 76,1 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}, \\ \alpha &= 0,18, \\ \beta &= 0,022. \end{aligned}$$



Graf 1: Závislost povrchového napětí na objemové koncentraci c_E ethanolu ve studovaných roztocích změřená odtrhávací metodou (nejistoty i rovnice regresní křivky jsou uvedeny v textu — pro nízké hodnoty nebylo možno vynést chybové úsečky)

4 Diskuse výsledků

Z grafu 1 i uvedených číselných výsledků lze vidět, že v případě dat analyzovaných dle rovnice 2 se naměřené hodnoty od uvedených [6] liší až o 30 %. Při použití vztahu 3 se relativní chyba snížila a to na nejvyšší hodnotu 8 % (vizte tabulku 4). Přesto se stále hodnoty liší od tabelovaných o více než tři standardní odchylky — přítomna tak musela být systematická chyba.

Změřený rozměr rámečku l odpovídá hodnotě uvedené ve studijním textu. Nástroje i rámeček byly před použitím očištěny lihem a omyty destilovanou vodou, použité nádoby byly před použitím

vypláchnuty. Proto je možno usoudit, že chyba pochází buď z měření hmotnosti na torzních vahách nebo přímo ze znečištění použitých kapalin.

Pomineme-li případnou závažnou chybu samotného mechanismu vah, již by nebylo v možnostech této práce vyšetřit, zbývá možnost špatného vyvážení vah před měřením či vůbec systematicky špatného zacházení s vahami. Faktem však zůstává, že přívažkem byl rámeček, jehož hmotnost oproti rámečku použitému při měření byla jen o několik miligramů nižší a samotné vyvážení torzním vláknem se polybovalo jen od 0 do 6 mg. Navíc (jak ukazuje tabulka 4) není absolutní ani relativní odchylka měřených hodnot od hodnot v [6] s měnící se koncentrací stejná.

Vyjma měření povrchového napětí čisté vody, lze v případě relativní odchylky pozorovat její zvyšování (včetně znaménka) s rostoucí koncentrací ethanolu. Je tak možné, že použité látky byly znečištěny, přičemž měření povrchového napětí u čisté vody bylo zatíženo systematickou chybou odlišného charakteru. Další případné vlivy jako například případné nepřesné mísení roztoků jsou (množství vody i lihu bylo odměřováno za pomoci pipety) jsou v porovnání s výše popsanou systematickou chybou zanedbatelné.

c_E	$\Delta_{(2)}$	$\delta_{(2)}$	$\Delta_{(3)}$	$\delta_{(3)}$
0	12,3	17 %	4,2	6 %
0,05	4,1	6 %	-3,4	-5 %
0,1	5,1	9 %	-2,1	-4 %
0,2	4,0	9 %	-2,7	-6 %
0,5	6,1	19 %	0,1	0 %
0,7	6,7	24 %	1,0	3 %
1	7,1	31 %	1,7	8 %

Tabulka 4: Absolutní (Δ) a relativní (δ) odchylky naměřených hodnot a přepočtených dle vztahů 2, resp. 3 od hodnot uvedených v [6]

Určená závislost 10 dobře reprezentuje naměřené hodnoty, což ukazuje koeficient determinace R , jež byl určen jako 0,9986 ze vztahu $R = 1 - S_{\text{res}}/S_{\text{tot}}$ (S_{res} je residuální suma čtverců a S_{tot} je suma čtverců odchylek od průměru).

Kdyby bylo vyvažování provedeno pouze zvažováním přívažků a rámu na laboratorních vahách, došlo by k zanedbání vztlakové síly, která činí přibližně 2 % síly P_0 .

5 Závěr

Při přibližně 26 °C bylo určeno povrchové napětí vody $\sigma = (76,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ (rel. nejistota 0,4 %) a ethanolu $(24,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ (rel. nejistota 1 %) a jejich vzájemných poměrů, jak ukazuje tabulka 3.

Závislost povrchového napětí na koncentraci ethanolu byla vyjádřena logaritmickou funkcí:

$$\sigma(c_E) = \sigma_v \left(1 - \alpha \ln \left(1 + \frac{c_E}{\beta} \right) \right), \quad (11)$$

s koeficienty $\sigma_v = 76,1 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$, $\alpha = 0,18$ a $\beta = 0,022$.

Uvedené hodnoty odpovídají hladině pravděpodobnosti $\approx 99,7\%$.

Literatura

- [1] *Studijní text k základnímu fyzikálnímu praktiku I, úloha IV* [online]. KVOF MFF UK [cit. 2018-03-03]. Dostupné z: http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/_media/zadani/texty/txt_104.pdf
- [2] HORÁK, Zdeněk a František KRUPKA. *Fyzika*. 3. Praha: SNTL, 1981, kap. 2.8.4.
- [3] *Matematické, fyzikální a chemické tabulky a vzorce pro střední školy*. Praha: Prometheus, 2003, s. 216–217. ISBN 978-80-7196-264-9.
- [4] *Perry's chemical engineers' handbook*. 8. New York: McGraw-Hill, 2008, s. 3–89. ISBN 0-07-142294-3.
- [5] ENGLICH, Jiří. *Úvod do praktické fyziky*. Praha: Matfyzpress, 2006, ISBN 80-86732-93-2.
- [6] VAZQUEZ, Gonzalo, Estrella ALVAREZ a Jose M. NAVAZA. Surface Tension of Alcohol Water from 20 to 50 °C. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1995, **40**(3), 611-614. DOI: 10.1021/je00019a016. ISSN 0021-9568. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je00019a016>
- [7] BARTOVSKÁ, Lída a Lidmila BARTOVSKÁ. Szyszkowského rovnice. *Co je co v povrchové a koloidní chemii* [online]. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2005 [cit. 2018-04-18]. Dostupné z: https://vydavatelstvi-old.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/szyszkowskeho_rovnice.html