

## Определение коэффициента поверхностного натяжения жидкостей.

### Введение.

В данной работе ставится задача измерить коэффициент поверхностного натяжения воды и растворов спирта в воде в зависимости от концентрации. Измерения проводятся двумя методами: методом *компенсации разности давлений поверхностного слоя жидкости* и методом *отрыва пузыря внутри жидкости*.

Концентрация растворов определяется по величине показателя преломления с помощью рефрактометра (описание прилагается). Ниже приводится таблица зависимости показателя преломления раствора  $n$  от концентрации спирта  $C$  (в весовых процентах).

Таблица

$C$ (%)	$n$	$C$ (%)	$n$	$C$ (%)	$n$
0	1,3330	10	1,3479	35	1,3902
2	1,3359	15	1,3557	40	1,3997
4	1,3388	20	1,3639	45	1,4096
6	1,3418	25	1,3723	50	1,4200
8	1,3448	30	1,3811	55	1,4307

### Поверхностное натяжение и некоторые явления, с ним связанные.

#### Коэффициент поверхностного натяжения.

На молекулу жидкости действуют силы притяжения со стороны окружающих молекул. Эти силы имеют значительную величину, но быстро убывают с расстоянием, так что с некоторого расстояния ими можно пренебречь. Это расстояние  $r$  называется *радиусом молекулярного действия*, а сфера радиуса  $r$  называется *сферой молекулярного действия*. Расстояние  $r$  имеет величину порядка нескольких диаметров молекул. Каждая молекула испытывает притяжение со стороны всех соседних с ней молекул, находящихся в пределах сферы молекулярного действия, центр которой совпадает с данной молекулой. Равнодействующая всех этих сил для молекулы, находящейся от поверхности жидкости на расстоянии, превышающем  $r$ , очевидно, в среднем равна нулю. Иначе обстоит дело, если молекула находится около поверхности жидкости. Тогда сфера молекулярного действия окажется лишь частично внутри жидкости, и силы притяжения со стороны окружающих молекул в среднем не будут скомпенсированы. Возникнет равнодействующая сила, направленная внутрь жидкости. Таким образом, поверхностный слой оказывает на всю жидкость давление, называемое *молекулярным давлением*. Молекулярное давление достаточно велико – порядка десяти тысяч атмосфер. Этим объясняется практически малая сжимаемость жидкостей: внешнее давление величиной даже в несколько сот атмосфер является лишь небольшой добавкой к внутреннему давлению.

При переходе молекулы из глубины жидкости в поверхностный слой совершается работа против действующих в поверхностном слое сил. Эта работа совершается молекулой за счет ее запаса кинетической энергии и идет на увеличение ее потенциальной энергии. Таким образом, поверхностный слой жидкости в целом обладает дополнительной, поверхностной, энергией, которая входит составной частью во внутреннюю энергию жидкости. (Более точно речь идет о *свободной энергии*, см. **Н.А.Толстой. Конспект лекций по молекулярной физике**). Поскольку положение равновесия соответствует минимуму энергии, жидкость, предоставленная самой себе, будет принимать форму с минимальной для ее объема поверхностью, т.е. форму шара. Но обычно мы имеем дело с жидкостью, находящейся в поле сил земного тяготения. В этом случае жидкость принимает форму, соответствующую минимуму суммарной энергии – энергии в поле сил тяготения и поверхностной энергии. Жидкость ведет себя так, как если бы она была заключена в упругую растянутую пленку, стремящуюся сжаться.

Выделим мысленно часть поверхности жидкости, ограниченную замкнутым контуром. Тенденция этого участка к сокращению приводит к тому, что он действует на граничащие с ним участки с силами, распределенными по всему контуру. Эти силы называются *силами поверхностного*

натяжения. Направлена сила поверхностного натяжения по касательной к поверхности жидкости перпендикулярно к участку контура, на который она действует. Сила поверхностного натяжения  $f$  пропорциональна длине  $l$  того участка контура, на который она действует:  $f = \alpha l$ . Коэффициент пропорциональности  $\alpha$  – сила, приходящаяся на единицу длины контура – называется *коэффициентом поверхностного натяжения*. Измеряется  $\alpha$  в ньютонах на метр (в системе СИ) или в динах на сантиметр (в СГС-системе). Коэффициент поверхностного натяжения зависит от рода жидкости и от температуры. Для данной жидкости  $\alpha$  убывает с повышением температуры.

### Давление под изогнутой поверхностью жидкости.

Рассмотрим поверхность жидкости, опирающуюся на некоторый плоский контур (Рис.1а). Если поверхность жидкости не плоская, то стремление ее к сокращению приведет к возникновению давления, дополнительного к тому, которое испытывает жидкость с плоской поверхностью. В случае выпуклой поверхности это дополнительное давление положительно (Рис.1б), в случае вогнутой поверхности – отрицательно (Рис.1в). В последнем случае поверхностный слой, стремясь сократиться, растягивает жидкость.



Рис. 1.

Величина добавочного давления, очевидно, должна возрастать с увеличением коэффициента поверхностного натяжения и кривизны поверхности. Вычислим добавочное давление для сферической поверхности жидкости. Для этого рассечем мысленно сферическую каплю жидкости радиусом  $R$  диаметральной плоскостью на два полушария. Из-за поверхностного натяжения оба полушария притягиваются друг к другу с силой, равной  $f = l\alpha = 2\pi R\alpha$ . Эта сила прижимает друг к другу оба полушария по поверхности площадью  $S = \pi R^2$  и, следовательно, обуславливает дополнительное давление  $\Delta P = \frac{F}{S} = \frac{2\pi R\alpha}{\pi R^2}$ , т.е.

$$\Delta p = \frac{2\alpha}{R} \quad (1)$$

Аналогичная формула справедлива и для изогнутой поверхности любой формы, если только под  $1/R$  понимать среднюю кривизну поверхности. Средняя кривизна определяется через кривизну нормальных сечений. Нормальным сечением поверхности в некоторой точке называется линия пересечения этой поверхности с плоскостью, проходящей через нормаль к поверхности в рассматриваемой точке. В общем случае различные нормальные сечения, проведенные через одну и ту же точку, имеют разную кривизну. В геометрии доказывается, что полусумма обратных радиусов кривизны  $\frac{1}{2}(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2})$  для любой пары взаимно перпендикулярных нормальных сечений имеет одно и то же значение. Эта величина и есть средняя кривизна поверхности в данной точке. Подставив в (1) значение средней кривизны, получим формулу для добавочного давления под произвольной поверхностью:

$$\Delta p = \alpha \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

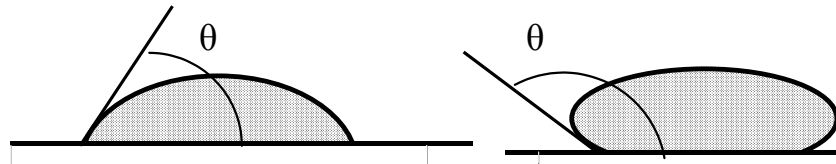
Эта формула называется *формулой Лапласа*.

### Явления на границе жидкости и твердого тела.

Все сказанное об особых условиях, в которых находятся молекулы поверхностного слоя, относится также и к твердым телам. Твердые тела, как и жидкости, обладают поверхностным натяжением (т.е. добавочной поверхностной энергией). При рассмотрении явлений на границе раздела различных сред следует иметь в виду, что поверхностная энергия жидкости или твердого тела зависит не только от свойств данной жидкости или твердого тела, но и от свойств того вещества,

с которым они граничат. Строго говоря, нужно рассматривать суммарную поверхностную энергию двух граничащих друг с другом веществ. Только если одно вещество газообразно, химически не реагирует с другим веществом и мало в нем растворяется, можно говорить просто о поверхностной энергии (или коэффициенте поверхностного натяжения) второго тела.

Если граничат друг с другом сразу три вещества – твердое, жидкое и газообразное, то вся система принимает конфигурацию, соответствующую минимуму энергии (поверхностной, в поле сил тяжести и т.п.). Капля жидкости на поверхности твердого тела может принимать различную форму (**Рис.2**).



**Рис.2**

Отсчитываемый внутри жидкости угол  $\theta$  между касательными к поверхности твердого тела и к поверхности жидкости называется *краевым углом*. Если угол  $\theta$  острый (**Рис.2а**), то говорят, что жидкость *смачивает* вещество твердого тела, если тупой (**Рис.2б**) – *не смачивает*. Если угол  $\theta$  равен нулю, имеет место *полное смачивание*. В этом случае жидкость неограниченно растекается по поверхности твердого тела. Если краевой угол равен  $\pi$ , имеет место *полное несмачивание*. В этом случае поверхность, по которой жидкость граничит с твердым телом, стягивается в точку, жидкость отделяется от твердой поверхности. В остальных случаях наблюдается *частичное смачивание (или частичное несмачивание)*. **Чистая** поверхность стекла полностью смачивается водой.

### Капиллярные явления.

Существование краевого угла приводит к тому, что вблизи стенок сосуда наблюдается искривление поверхности жидкости. В узкой трубке (капилляре) искривленной оказывается вся поверхность, которая принимает форму части сферы. Если жидкость смачивает стенки, поверхность имеет вогнутую форму, если не смачивает – выпуклую. Если капилляр погрузить одним концом в жидкость, налитую в широкий сосуд, то под искривленной поверхностью жидкости в капилляре давление будет отличаться от давления под плоской поверхностью в сосуде на величину  $\Delta p$ , определяемую формулой (1):  $\Delta p = \frac{2\alpha}{R}$ , где  $R$  – радиус кривизны поверхности. Радиус

кривизны можно выразить через краевой угол и радиус капилляра  $r$ . Действительно, из **Рис.3** видно, что  $R=r/\cos\theta$  и значит

$$\Delta p = \frac{2\alpha \cos\theta}{r}. \quad (2)$$

При смачивании капилляра уровень жидкости в нем будет выше, чем в сосуде, при несмачивании – ниже. Между жидкостью в капилляре и в широком сосуде устанавливается такая разность уровней, чтобы гидростатическое давление уравновешивало капиллярное давление  $\Delta p$ .

### Определение коэффициента поверхностного натяжения методом компенсации разности давлений поверхностного слоя жидкости.

Опустим конец узкой стеклянной трубочки (капилляра) в исследуемую жидкость, налитую в широкий сосуд. Так как вода, а также раствор спирта в воде, смачивает стекло, то уровень жидкости в капилляре будет выше, чем в широком сосуде. Если теперь тем или иным способом увеличить внешнее давление над поверхностью жидкости в капилляре, то можно достигнуть такого положения, при котором уровни жидкости в широком сосуде и в капилляре сравняются. Положим, что для этого внешнее давление пришлось увеличить на величину  $P$ . Очевидно,  $P=\Delta p$ . Измерив добавочное давление  $P$ , можно вычислить коэффициент поверхностного натяжения.

### Описание прибора.

Капилляр **A** при помощи трубки **B** сообщается с водяным манометром **C** ( см. **Рис.4**).

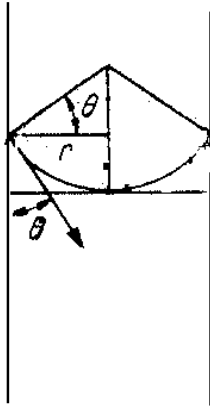


Рис.3

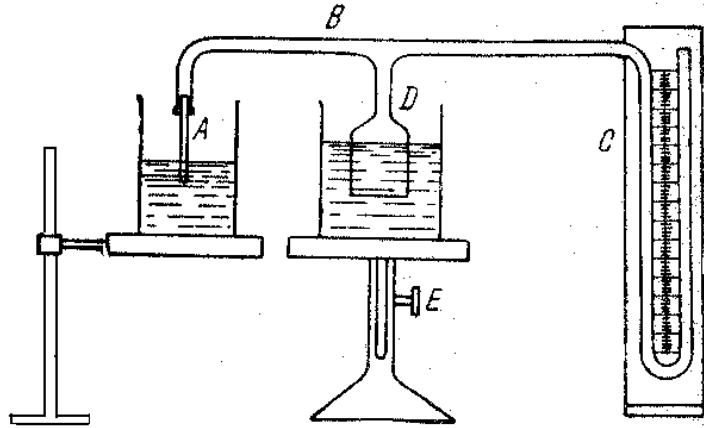


Рис.4

Широкую стеклянную трубку **D** опускают в стакан с водой, помещенный на столике. Столик можно закрепить винтом **E** в любом положении. Опуская и поднимая столик, можно менять давление в рассматриваемой системе.

**Порядок работы.**

Тщательно моют капилляр. Для этого надевают на него резиновую грушу, опускают капилляр в исследуемую жидкость, набирают и выпускают ее несколько раз, пока жидкость не будет двигаться в капилляре совершенно свободно<sup>1</sup>. После этого наливают исследуемую жидкость в стаканчик, опускают туда капилляр, предварительно надев на него пробку, с помощью которой капилляр потом будет присоединяться к трубке **B**. Не вынимая капилляр из стаканчика, с помощью пробки соединяют его с манометром. Жидкость в капилляре поднимается и устанавливается на некоторой высоте. В столбике жидкости не должно быть пузырьков воздуха, если они есть, значит капилляр плохо промыт и надо промыть его еще раз.

Медленно поднимают столик и доводят уровень жидкости в капилляре до уровня жидкости в сосуде. Закрепляют столик и производят отсчет по манометру. Установку и отсчет производят несколько раз.

Если разность уровней в манометре равна **h**, то очевидно, что избыток давления в системе будет  $p = hgd$ , где  $g = 981,9 \text{ см/с}^2$  – ускорение свободного падения на широте Петербурга,  $d$  – плотность жидкости, налитой в манометр. Следовательно, если жидкость полностью смачивает стенки капилляра (а для этого он должен быть хорошо вымыт!), то  $\cos \theta = 0$  и

$$\frac{2\alpha}{r} = hgd,$$

откуда

$$\alpha = \frac{hgdr}{2}.$$

Для каждого раствора опыт проводят несколько раз с разными капиллярами.

**Определение коэффициента поверхностного натяжения по методу отрыва пузыря внутри жидкости.**

Если стеклянный капилляр опустить в вертикальном положении нижним концом в жидкость так, чтобы конец ее находился на глубине **D** под поверхностью, то жидкость поднимется в труб-

<sup>1</sup> Возможно, эта процедура в действительности не вполне достаточна для достижения абсолютной очистки поверхности стекла, обеспечивающей *полное* смачивание; просто приготовьтесь к анализу различия значений коэффициента поверхностного натяжения, полученных двумя способами, и обсуждению систематической погрешности измерений.

ке. Если теперь в эту трубку накачивать воздух, то поверхность жидкости начнет опускаться все ниже и когда он дойдет до нижнего края капилляра, то радиус кривизны поверхности поначалу будет *уменьшаться*, пока, наконец, у конца трубки не возникнет полусферический пузырь того же радиуса, что и отверстие трубки. Давление внутри полусферического пузыря в этот момент максимально и превышает атмосферное на величину

$$P = gdD + \frac{2\alpha}{r} \quad (3)$$

Здесь  $\alpha$  - коэффициент поверхностного натяжения жидкости;  $r$  – радиус отверстия трубки;  $d$  – плотность исследуемой жидкости;  $g$  – ускорение свободного падения. В этом состоянии пузырь делается неустойчивым, так как небольшое увеличение его радиуса уже уменьшает внутреннее давление, необходимое для равновесия. Поэтому если давление  $P$  увеличивается, равновесия далее не может быть и пузырь отделяется от трубки.

### Устройство прибора.

Конец стеклянной трубки изготовлен таким образом, что радиус канала равен приблизительно 0,5 мм. На расстоянии 3 – 4 см от капиллярного отверстия на трубку надевается кольцо из тонкой проволоки или резинки. Трубка зажимается в штативе и опускается в сосуд с исследуемой жидкостью. Устанавливают трубку таким образом, чтобы кольцо находилось на том же уровне, что и поверхность жидкости в сосуде. Таким образом, глубина погружения отверстия на торце капилляра известна и равна расстоянию от конца трубки до кольца.

Верхний конец трубки соединен с резервуаром сжатого воздуха. Резервуар представляет собой большую бутылку, закрытую пробкой с двумя трубками. Через одну из них воздух выпускается из сосуда, через другую – накачивается в него при помощи насоса. Прибор снабжен масляным манометром, поставленным между резервуаром со сжатым воздухом и капиллярной трубкой. Манометр указывает давление воздуха в пузыре (Рис.5).

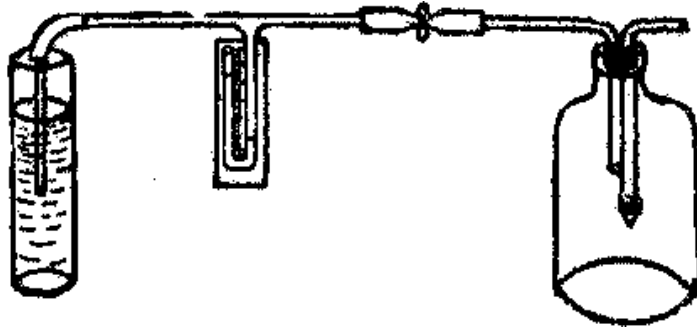


Рис.5

Если разность высот жидкости в двух коленях манометра равна  $H$ , то  $P = gd_1H$ , где  $d_1$  – плотность жидкости в манометре.

Тогда, принимая во внимание формулу (3), можно записать:

$$gd_1H = gdD + \frac{2\alpha}{R},$$

откуда коэффициент поверхностного натяжения

$$\alpha = \frac{g(d_1H - dD)R}{2}.$$

### Порядок работы.

Прежде чем приступить к работе, определяют радиус капиллярного отверстия трубки при помощи отсчетного микроскопа (см.ниже). Трубку тщательно промывают, как было указано выше, и надевают кольцо на желаемую высоту<sup>2</sup>. Измеряют расстояние от кольца до конца трубки стальной линейкой, снова подставляют трубку под кран, промывают несколько минут и укреп-

<sup>2</sup> Если провести описываемые измерения при **двух разных** глубинах погружения торца капилляра, то можно избежать сомнительных вычислений плотности спиртового раствора в воде в зависимости от его концентрации.

ляют на штативе, избегая дотрагиваться пальцами до нижней части трубочки. Соединяют трубку с манометром, накачивают воздух в сосуд и, медленно открывая зажим, регулируют истечение воздуха таким образом, чтобы пузырь образовывались примерно каждые две секунды.

Отсчитывают давление, которое указывает манометр. Давление поднимается, пока пузырь не сделается неустойчивым, затем сразу падает. В этот момент радиус пузырька равен радиусу капилляра, после чего равновесие нарушается, и пузырек отделяется от трубки. Если по шкале манометра трудно наблюдать давление, то вставляют между манометром и его неподвижной шкалой два указателя, которые двигают по шкале до тех пор, пока не отметят наибольшую разность уровней жидкости. Меняют высоту кольца<sup>3</sup> и повторяют опыт.

### Определение радиуса капилляра.

Радиус капилляра определяют с помощью отсчетного микроскопа. Капилляр помещают в штатив горизонтально и освещают лампой. Микроскоп наводят на конец капилляра и отмечают, какому количеству делений окулярной шкалы микроскопа соответствует диаметр капилляра. Затем в той плоскости, где находился конец капилляра, устанавливают шкалу, разделенную на десятые доли миллиметра, и определяют цену деления окулярной шкалы микроскопа. Измерение проводят несколько раз, вращая трубу микроскопа и вместе с ней окулярную шкалу на различные углы.

### Определение показателя преломления жидкости с помощью рефрактометра.

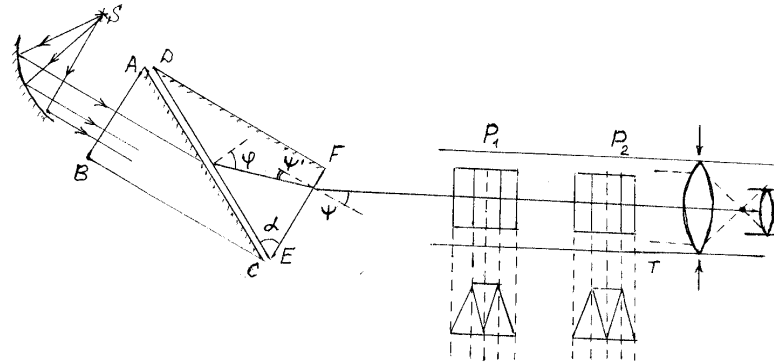


Рис. 6.

В данной работе по показателю преломления раствора определяется его плотность.

Большинство методов определения показателя преломления жидкостей основаны на измерении угла полного внутреннего отражения или предельного угла преломления лучей света при падении на границу раздела исследуемой жидкости и стекла с известным показателем преломления.

В нашей лаборатории применяется рефрактометр РЛУ (рефрактометр лабораторный универсальный) типа Аббе. Оптическая схема прибора показана на **Рис.6**.

Основной его частью являются две стеклянные призмы *ABC* и *DFE*. Призмы вращаются вокруг оси, перпендикулярной плоскости рисунка, и угол поворота отсчитывается по лимбу. Призма *ABC* называется осветительной; свет от источника *S* направляется зеркалом на эту призму и через ее матовую грань *AC* выходит в исследуемую жидкость, которая в количестве нескольких капель заполняет узкий зазор между гранями *AC* и *DE*. На матовой поверхности *AC* свет рассеивается, так что в жидкости распространяется свет всевозможных направлений. Из жидкости лучи света проходят через полированную грань *DE* во вторую, измерительную призму *DFE*, сделанную из стекла с большим показателем преломления (он должен быть больше, чем показатель преломления исследуемой жидкости). В призме *DFE* уже не будет лучей, составляющих с нормалью к грани *DE* угол, больше предельного, т.е. больше угла преломления для лучей, падающих из жидкости на грань *DE* под углом  $90^\circ$  (скользящий луч). Предельный угол  $\varphi$  находится из ус-

<sup>3</sup> Для оценки плотности раствора (т.е. для экстраполяции к нулевой глубине погружения кончика капилляра).

ловия:  $\sin \varphi = n / N$ , где  $n$  и  $N$  – показатели преломления жидкости и стекла. На **Рис.6** показан один из лучей, распространяющихся под предельным углом. Падая на грань **FE** под углом  $\psi' = \varphi - \alpha$ , где  $\alpha$  - преломляющий угол призмы, этот луч выходит из измерительной призмы под углом  $\psi$ , определяемым из уравнения  $\sin \psi = \sin \psi' \cdot N$ .

Измеряя угол выхода предельного луча из призмы **D<sub>1</sub>FE**, нетрудно вычислить показатель преломления жидкости (постарайтесь вывести эту формулу самостоятельно):

$$n = \sin \alpha \sqrt{N^2 - \sin^2 \psi} \pm \sin \psi \cos \alpha$$

Для измерения угла  $\psi$ , под которым предельный луч выходит из измерительной призмы,

руется на бесконечности. В каждой точке фокальной плоскости ее объектива собираются лучи, выходящие из измерительной призмы по какому-либо определенному направлению. Легко видеть, что направления предельных лучей образуют в фокальной плоскости границу между освещенной и неосвещенной частями поля зрения. Поворачивая призмы так, чтобы эта граничная линия совпала с расположенным в фокальной плоскости объектива крестом нитей, можно отсчитать по лимбу угол  $\psi$ , а затем вычислить показатель преломления жидкости.

В рефрактометре РЛУ на лимбе нанесены не значения углов  $\psi$ , а непосредственно значения показателей преломления.

Для исправления небольших случайных изменений направления оси трубы ее объектив можно смещать в направлении стрелок (**Рис.6**) с помощью специального ключа. Перед измерениями правильность положения объектива проверяется по какой-либо жидкости с известным показателем преломления (обычно по воде).

Описанный метод применяется при измерении показателя преломления прозрачных жидкостей. Для исследования непрозрачных веществ измерительная призма освещается через матовую грань **DF**, для чего в оправе этой призмы имеется специальное окошко, обычно закрытое крышкой. Граница света и тени соответствует в этом случае полному внутреннему отражению на грани **DE**.

Все сказанное выше относилось к случаю, когда призмы рефрактометра освещаются монохроматическим светом. Рефрактометр РЛУ имеет приспособление, позволяющее измерять показатель преломления для желтой линии натрия (линия D,  $\lambda=589,0$  нм), пользуясь белым светом. Для этой цели служит компенсатор дисперсии, состоящий из двух призм прямого зрения Амичи **P1** и **P2**. Каждая из этих призм склеена из трех призмочек; средняя из них имеет большой показатель преломления и большую дисперсию, а крайние – меньший показатель преломления и совсем малую дисперсию. Показатели преломления подобраны так, чтобы луч с длиной волны  $\lambda=589,0$  нм (D-линия натрия), падающий на призму параллельно ее основанию, выходил из призмы по тому же направлению, не отклоняясь. Лучи других длин волн будут отклоняться так, что белый свет разложится в спектр. Вторая призма при такой установке, как показано на **Рис.6**, вновь соберет лучи разных длин волн в один параллельный пучок. Если же повернуть призмы вокруг оси трубы в противоположных направлениях, то вся система из двух призм будет иметь дисперсию, величина которой зависит от поворота призм. При этом луч длиной волны  $\lambda=589,0$  нм, идущий вдоль оси трубы, не отклоняется.

При освещении рефрактометра белым светом граница света и тени в фокальной плоскости трубы будет окрашена из-за дисперсии в исследуемой жидкости и в измерительной призме: углы выхода предельного луча (углы  $\psi$ ) будут разными для разных длин волн. Но поворотом призмы компенсатора можно добиться того, что окраска практически исчезнет. Поскольку призма прямого зрения отклоняет лучи всех длин волн, кроме луча D-линии, граница света и тени в лучах D-линии не будет смещаться при повороте призмы компенсатора. Таким образом, положение границы света и тени в момент исчезновения окраски определяет величину  $n$ .

### Порядок работы с рефрактометром РЛУ.

На матовую поверхность осветительной призмы стеклянной палочкой (или пипеткой с закругленным концом) наносят несколько капель исследуемой жидкости и плотно прижимают призмы одну к другой; наблюдают в окошко, через которое свет выходит из измерительной

призмы, хорошо ли исследуемая жидкость заполнила зазор между измерительной и осветительной призмами.

Осветительное зеркало устанавливают так, чтобы свет от источника (дневной свет или лампа накаливания) через окно в осветительной призме равномерно освещал ее матовую поверхность. Меняя наклон призм и наблюдая в зрительную трубу, находят границу света и тени и вращением компенсатора добиваются устранения ее окраски. После этого точно совмещают границу раздела светлого и темного полей с крестом и снимают отсчет по шкале показателя преломления.

Перед началом работы следует проверить установку прибора на «ноль». Для этого используют жидкость с известным показателем преломления, например, дистиллированную воду<sup>4</sup> ( $n=1,333$ ).

Студентам не разрешается самим исправлять установку прибора. Если прибор дает неверные показания, то только **с разрешения преподавателя** следует с помощью специального ключа исправить положение креста нитей.

Окончив работу с одной жидкостью, тщательно вытирают поверхность призм мягкой тряпочкой, чтобы удалить остатки жидкости.

По окончании всех измерений нужно очистить поверхности призм и проложить между ними фильтровальную бумагу или мягкую тряпочку.

**Нужно с большой осторожностью обращаться с полированной поверхностью измерительной призмы, чтобы не поцарапать ее.**

---

<sup>4</sup> Свойства водопроводной воды существенно отличаются от свойств дистиллированной.