

В.И. Волков, С.С. Кадышева, А.А. Белаш
Метод исследования определенных физико-химических свойств жидкости

Одним из методов изучения физико-химических свойств жидкостей является исследование их поверхностных слоев, которые описываются коэффициентом поверхностного натяжения. Наиболее важными в практическом отношении являются процессы на границах раздела твердое тело – жидкость и жидкость – газ. Физические особенности этих границ раздела проявляются в явлениях смачивания и растекания. Следует отметить, что поверхностные свойства жидкостей определяются гораздо проще, чем свойства твердых фаз. Фундаментальным свойством границы раздела жидкость – газ, наиболее доступным для измерения, является поверхностное натяжение.

Существует достаточно много различных методов определения поверхностного натяжения: метод капель, метод проволочной рамки, метод кольца, метод капиллярных волн, метод капли и пузырька и другие [1, 2]. Метод проволочной рамки и метод кольца применяются для грубых измерений поверхностного натяжения. На легкоподвижных границах жидкость – газ или жидкость – жидкость поверхностное натяжение можно измерить, например, по массе капли, отрывающейся от конца вертикальной трубки (сталагмометра); по величине максимального давления, необходимого для продавливания в жидкость пузырька газа; по форме капли, лежащей на твердой или жидкой поверхности.

Кроме элементарных методов определения коэффициента поверхностного натяжения жидкостей, которые были приведены выше, существуют многие другие, более точные методы. Например, метод капли и пузырька, основанный на наблюдении крупной капли жидкости на плоской поверхности и воздушного пузырька в той же жидкости [1].

Данная работа посвящена определению коэффициента поверхностного натяжения жидкости, находящейся на плоской поверхности. Благодаря поверхностному натяжению при отсутствии внешних сил жидкость должна принимать форму шара с минимальной поверхностью и минимальным значением свободной поверхностной энергии. Однако кроме внутренних сил взаимодействия между частицами,

из-за которых и возникают силы поверхностного натяжения, на жидкость обычно действуют еще и внешние силы. Это, например, сила тяжести и силы взаимодействия частиц жидкости с частицами твердой поверхности, на которой она находится. Поэтому действительная форма, которую принимает жидкость, определяется соотношением всех действующих сил.

В работе проведены экспериментальные исследования по определению коэффициента поверхностного натяжения. Измерения проводились двумя методами.

Первый метод заключался в определении поверхностного натяжения жидкости на стекле, с измерением объема жидкости, необходимого для полного растекания на определенной площади. Под действием силы тяжести жидкость растекается, центр тяжести жидкой пленки стремится занять как можно более низкое положение (рис. 1).

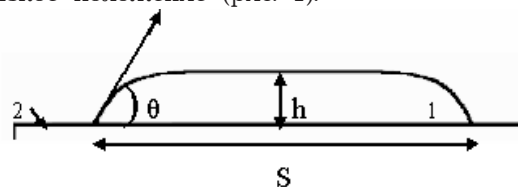


Рис. 1. Форма жидкости

на поверхности твердого тела

1 – растекшаяся капля жидкости;

2 – твердая поверхность; h – толщина слоя;

S – площадь растекания, θ – краевой угол

Для определения поверхностного натяжения используется известное условие, что в положении равновесия потенциальная энергия системы принимает наименьшее значение. Потенциальную энергию пленки можно записать следующим образом:

$$U = mgh/2 + S(\sigma_{\text{тж}} - \sigma_{\text{жг}}), \quad (1)$$

где h – толщина слоя, S – площадь растекания жидкости по поверхности, m – масса жидкости, $\sigma_{\text{тж}}$ – коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела твердое тело – жидкость, $\sigma_{\text{жг}}$ – коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела жидкость – газ, g – ускорение свободного падения.

Соотношение сил поверхностного натяжения между твердым телом – жидкостью и

жидкостью – газом описывается соотношением [1]:

$$\sigma_{\text{жж}} \approx 1,5\sigma_{\text{жг}} \quad (2)$$

Минимальной площади растекания жидкости по поверхности соответствует минимум потенциальной энергии. Поэтому с учетом (2) можно записать:

$$dU/dS = -\rho g V^2 / 2S^2 + 0,5\sigma_{\text{жг}} = 0, \quad (3)$$

где V – объем жидкости, ρ – ее плотность.

Из соотношения (3) можно выразить коэффициент поверхностного натяжения $\sigma_{\text{жг}}$:

$$\sigma_{\text{жг}} = V^2 \rho g / S^2. \quad (4)$$

В результате экспериментов определена площадь, после которой высота пленки перестает меняться, и дополнительным экспериментом определена минимальная площадь поверхности, начиная с которой коэффициент поверхностного натяжения меняется в пределах ошибки измерения. В таблице 1 приведены значения поверхностного натяжения в зависимости от радиуса площади поверхности, где $\sigma_{\text{табл}}$ – табличное значение коэффициента поверхностного натяжения. Полученные результаты достаточно близки к истинному значению $\sigma_{\text{табл}}$. Из сравнения результатов для разных площадей поверхностей жидкой пленки можно сделать следующий вывод: при увеличении радиуса площади поверхности значение поверхностного натяжения приближается к табличному значению $\sigma_{\text{табл}}$.

Измеренное значение поверхностного натяжения ближе всего к табличному значению на большей площади, т.е. на площади, где можно пренебречь влиянием на величину поверхностного натяжения границ поверхности жидкой пленки, ее кривизны и краевого угла. При большем радиусе поверхности жидкой пленки определение коэффициента поверхностного натяжения по формуле (4) давало те же самые результаты, близкие к табличным. Таким образом, из таблицы 1 следует, что влиянием радиуса кривизны свободной поверхности и краевого угла на определение коэффициента

поверхностного натяжения по формуле (4) можно пренебречь для воды, начиная с радиуса не менее 0,05 м, для менее полярных жидкостей, спирта и глицерина, радиус площади жидкой пленки должен быть не менее 0,04 м.

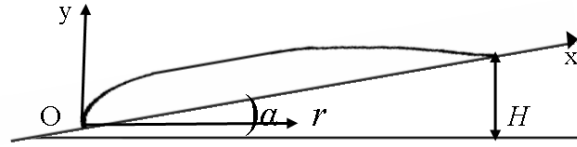


Рис. 2. Форма жидкости на наклонной поверхности

Для подтверждения выбранной методики измерения поверхностного натяжения были проведены эксперименты еще одним методом, заключающимся в определении коэффициента поверхностного натяжения жидкостей с помощью наклонной плоскости. На поверхность, ограниченную квадратным контуром со стороны не менее 0,05 м для спирта и глицерина и со стороны не менее 0,1 м для воды, наливали жидкость до тех пор, пока высота жидкой пленки не переставала меняться. Пластины с жидкостью наклоняли до критического угла (α), начиная с которого нарушалось равновесие сил, и жидкость начинала стекать по плоскости (рис. 2). Из условия равновесия сил, действующих на жидкость, растекающуюся по плоской поверхности, можно определить коэффициент поверхностного натяжения между жидкой и твердой фазой по формуле:

$$\sigma = k \rho g H^2, \quad (5)$$

где H – высота поднятия плоскости, при которой начинается течение, k – коэффициент пропорциональности.

Для получения коэффициента пропорциональности k предполагалось, что течение жидкости начинается при нарушении условия равновесия сил, действующих на жидкость, которое можно записать следующим образом:

$$\sigma \sin \alpha / r = \rho g H, \quad (6)$$

Таблица 1

Результаты эксперимента
(условия эксперимента: $t = 22,4^\circ\text{C}$; влажность = 40%)

Радиус площади жидкой пленки	Глицерин ($\sigma_{\text{табл}} = 60 \cdot 10^{-3}$ Н/м)	Дистиллированная вода ($\sigma_{\text{табл}} = 72,5 \cdot 10^{-3}$ Н/м)	Спирт ($\sigma_{\text{табл}} = 22 \cdot 10^{-3}$ Н/м)
R=0.032м	$\sigma = (56,8 \pm 8,0) \cdot 10^{-3}$ Н/м	$\sigma = (73,4 \pm 5,8) \cdot 10^{-3}$ Н/м	$\sigma = (22,2 \pm 2,3) \cdot 10^{-3}$ Н/м
R=0.046м	$\sigma = (58,4 \pm 7,6) \cdot 10^{-3}$ Н/м	$\sigma = (73,0 \pm 1,6) \cdot 10^{-3}$ Н/м	$\sigma = (21,6 \pm 1,2) \cdot 10^{-3}$ Н/м
R=0.066м	$\sigma = (60,4 \pm 6,0) \cdot 10^{-3}$ Н/м	$\sigma = (72,0 \pm 3,2) \cdot 10^{-3}$ Н/м	$\sigma = (21,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$ Н/м
капилляр ($r=0,0005$ м)	$\sigma = (61,3 \pm 4,4) \cdot 10^{-3}$ Н/м	$\sigma = (64,0 \pm 4,5) \cdot 10^{-3}$ Н/м	$\sigma = (26,0 \pm 3,2) \cdot 10^{-3}$ Н/м

где r – радиус кривизны поверхности жидкости в тройной точке, $\alpha = \pi/2 - \theta$.

Из данного предположения (5) для воды можно качественно определить значение высоты H , при котором начинается течение жидкости и, соответственно, угол α . Из эксперимента был найден коэффициент k , который составил $k = 0,56$. Зная коэффициент пропорциональности k , можно определить радиус кривизны r в тройной точке O (рис. 2)

$$r = k H \sin \alpha. \quad (7)$$

Экспериментальные значения поверхностного натяжения приведены в таблице 2.

Результаты, полученные при измерении жидкостей с точно известным поверхностным натяжением, достаточно близки к табличным значениям, о чем свидетельствует график (рис. 3).

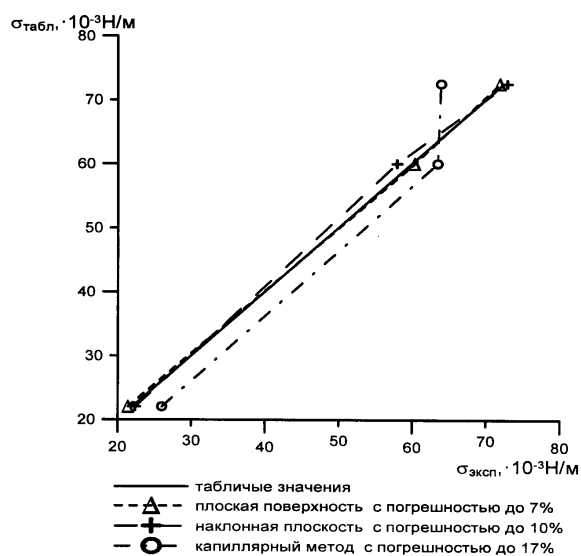


Рис. 3. Зависимость табличного значения коэффициента поверхностного натяжения от экспериментальных значений

На графике (рис. 3) изображены экспериментальные значения, полученные тремя методами: измерением поверхностного натяжения с использованием плоской и наклонной поверхности, а также известным капиллярным методом.

На оси абсцисс приведены экспериментальные значения коэффициента поверхностного натяжения, а на оси ординат – табличные значения поверхностного натяжения. Прямая, соответствующая точным табличным значениям, проведена на графике в виде биссектрисы прямого угла. С этой прямой в пределах ошибки измерения совпала прямая, проведенная по экспериментальным точкам, полученным при измерении поверхностного натяжения на горизонтальной плоскости.

Из графика (рис. 3) видно, что экспериментальные значения на горизонтальной плоскости с точностью до ошибки измерения 7% совпадают с табличным значением поверхностного натяжения. Следовательно, измерения коэффициента поверхностного натяжения на горизонтальной и наклонной плоскости дают достаточно близкие результаты. Наибольшей ошибкой, до 17%, обладает капиллярный метод.

Для того чтобы исследовать жидкость с поверхностным натяжением, близким к биологическим жидкостям (например, у желчи $\sigma = 0,048$ Н/м, σ мочи $\sigma = 0,066$ Н/м, у сыворотки крови $\sigma = 0,06$ Н/м), необходимо иметь жидкости с большим разбросом значений коэффициента поверхностного натяжения. Для этих целей использовалась вода с различной концентрацией спирта.

Приведем величины поверхностного натяжения раствора спирта в воде при различном процентном содержании, полученные с помощью описанных выше методов в диапазоне от 0 до

Таблица 2

Результаты эксперимента

(условия эксперимента: $t = 26,4$ °С; влажность = 57%).

Исследуемая жидкость	Поверхностное натяжение, Н/м
глицерин ($\sigma_{\text{табл}} = 60 \cdot 10^{-3}$ Н/м)	$(58.0 \pm 5.6) \cdot 10^{-3}$
дистиллированная вода ($\sigma_{\text{табл}} = 72.5 \cdot 10^{-3}$ Н/м)	$(73.0 \pm 2.3) \cdot 10^{-3}$
спирт (10%)	$(68.0 \pm 4.2) \cdot 10^{-3}$
спирт (20%)	$(65.0 \pm 5.4) \cdot 10^{-3}$
спирт (25%)	$(37.0 \pm 2.6) \cdot 10^{-3}$
спирт (30%)	$(33.0 \pm 4.0) \cdot 10^{-3}$
спирт (40%)	$(24.0 \pm 4.0) \cdot 10^{-3}$
спирт (60%)	$(22.9 \pm 1.6) \cdot 10^{-3}$
спирт (96%) ($\sigma_{\text{табл}} = 22 \cdot 10^{-3}$ Н/м)	$(22.4 \pm 3.9) \cdot 10^{-3}$

100% (см. таблицу 2). По данным поверхностного натяжения различных концентраций спирта построен график зависимости поверхностного натяжения от концентрации спирта (рис. 4).

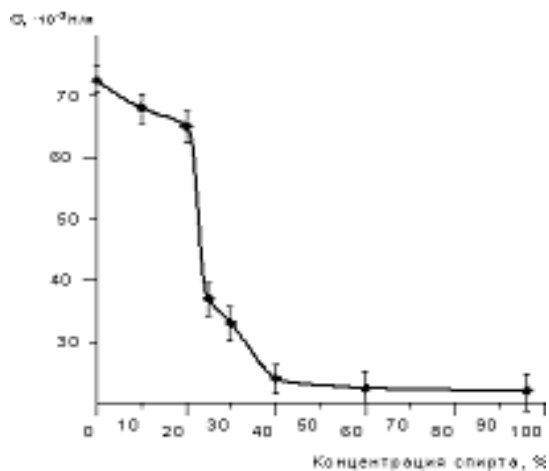


Рис. 4. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации спирта

Из графика видно, что с помощью разбавления спирта водой можно получить широкий диапазон коэффициента поверхностного натяжения. Результаты эксперимента свидетельствуют о том, что данным методом с большой достоверностью можно измерять поверхностное натяжение жидкостей с коэффициентом не менее 0,024Н/м. Но наиболее точно коэффициент поверхностного натяжения определяется в диапазоне концентрации спирта от 20 до 40%, что позволяет предложить еще одну методику быстрого определения процентного содержания спирта в воде.

Вывод: предложены экспресс-методы определения коэффициента поверхностного натяжения жидкости с помощью плоской и наклонной поверхности, обладающие простотой и позволяющие определять коэффициент поверхностного натяжения наряду с уже известными методами.

Литература

1. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М., 1978.
2. Захарченко В.Н. Коллоидная химия. М., 1989.