

В.И. Волков, С.С. Лескова, Е.Р. Кирколуп
Экспериментальное исследование гистерезиса смачивания

Статья посвящена капиллярным явлениям, возникающим при совместном действии межмолекулярных поверхностных сил и внешних сил (например, силы тяжести) и вызывающим искривление жидких поверхностей раздела. Между молекулами стенок сосуда и молекулами поверхности жидкости действуют силы адгезии. Совместно с силами когезии молекул жидкости они приводят к возникновению краевого угла Θ между стенками сосуда и поверхностью жидкости. Величина краевого угла косвенно свидетельствует о смачиваемости стенки сосуда. Если краевой угол $\Theta < 90^\circ$, то жидкость смачивает стенку, $\Theta > 90^\circ$ – не смачивает [1].

Равновесный краевой угол Θ_p находят из условия механического равновесия на линии трехфазного контакта [2]. По закону Юнга,

$$\cos \Theta_p = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{жг}}{\sigma_{жт}},$$

где $\sigma_{тг}$, $\sigma_{жг}$, $\sigma_{жт}$ – удельные свободные энергии поверхностей контакта фаз твердое тело–газ, твердое тело–жидкость, жидкость–газ, краевой угол зависит только от термодинамических параметров $\sigma_{тг}$, $\sigma_{жг}$, $\sigma_{жт}$. Поэтому для каждой системы равновесный угол при заданных термодинамических условиях имеет единственное значение. Однако экспериментальные исследования показывают, что измеряемые краевые углы часто зависят от нескольких дополнительных факторов и принимают разные значения. Зависимость краевых углов от условий их формирования называется гистерезисом смачивания [2].

В данной работе приведены результаты экспериментов по гистерезису смачивания на плоских и цилиндрических капиллярах различного диаметра.

Установка, с помощью которой проводили эксперименты на цилиндрических капиллярах, приведена на рисунке 1. Она состоит из микровинта на стойке, к которому крепились капилляры (диаметр 0,8; 2; 2,5). С помощью микровинта капилляр погружался на определенную глубину в жидкость. На рисунке 1а приведено равновесное положение жидкости в капилляре; на 1б – положение жидкости при максимальном опускании капилляра, на 1в – столбик жидкости при максимальном подъеме капилляра. Максимальное опускание и поднятие определялось

из условия, что при дальнейшем опускании капилляра жидкость не опускалась, а при дальнейшем поднятии – не поднималась. Эксперименты проводились с различными жидкостями. Результаты экспериментов приведены в таблице 1.

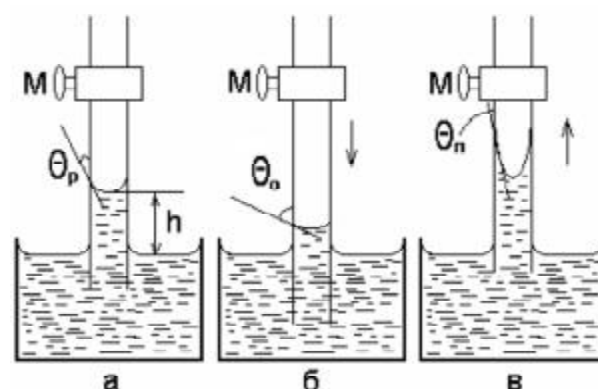


Рис. 1. Схема эксперимента, проводимого с цилиндрическими капиллярами: а – равновесное состояние; б – максимальное опускание капилляра; в – максимальное поднятие капилляра

В таблице 1 первая строка соответствует дистиллированной воде для двух видов капилляров диаметром 0,8 и 2 мм. Заметим, что для $d = 0,8$ мм разница между минимальной и максимальной высотой составила 7,3 мм, при этом краевой угол менялся от 66 до 12°. Для $d = 2$ мм разница между максимальной и минимальной высотой поднятия составила 8 мм, при изменении краевого угла от 79 до 15°. Можно сказать, что равновесный краевой и краевой углы при максимальном поднятии для обоих диаметров близки по значению, и по высоте поднятия отличие менее существенно и составляет 1 мм.

Вторая строка таблицы соответствует 96%-му спирту для трех капилляров диаметром 0,8; 2 и 2,5 мм. Здесь разница между минимальной и максимальной высотой поднятия для капилляров диаметрами 0,8 и 2 мм примерно совпала и составляла 1,1 и 1,2 мм, также близки изменения краевого угла, для обоих диаметров краевые углы менялись соответственно от 56 до 25° и от 50 до 20°. Для капилляра $d = 2,5$ мм полученные результаты существенно отличаются:

Таблица 1

Жидкость	Диаметр капилляра d (мм)	Состояние	Высота поднятия жидкости в капилляре (мм)	Краевой угол Θ ($^{\circ}$)
Дистиллированная вода	0,8	равновесное	8,7	45
		опускание	4	66
		поднятие	11,3	12
	2	равновесное	7,3	47
		опускание	1	79
		поднятие	9,3	15
Спирт 96%	0,8	равновесное	7.4	40
		опускание	6.6	56
		поднятие	7.7	25
	2	равновесное	5.3	42
		опускание	4.2	50
		поднятие	5.4	20
	2,5	равновесное	3.8	40
		опускание	3.8	71
		поднятие	3.6	20
Глицерин	0,8	равновесное	8,3	55
		опускание	3,6	69
		поднятие	11,5	13
	2	равновесное	5,6	63
		опускание	4,2	79
		поднятие	9,4	29
	2,5	равновесное	5,8	40
		опускание	4,5	70
		поднятие	6,9	30
Масло РАПС	2	равновесное	6,8	55
		опускание	5,2	71
		поднятие	7,4	17

разница между минимальной и максимальной высотой поднятия – 0,2 мм, при изменении краевого угла от 71 до 20°. Такое отличие капилляров диаметром 2 и 2,5 мм, по-видимому, связано с уменьшением влияния стенок. Если сравнить гистерезис смачивания на спирте и воде, то можно отметить, что на спирте он существенно меньше как по изменению краевого угла, так и по высоте поднятия жидкости. Это связано с тем, что молекулы воды в большей степени проявляют полярные свойства. Заметим, что во всех экспериментальных капиллярах стекло не подвергалось глубокой очистке, поэтому внутренняя поверхность стекла не была идеально чистой, и на ней присутствовал адгезионный слой, который существенно менял высоту поднятия жидкости в капилляре. Кроме дистиллированной воды и спирта, были проведены эксперименты с более вязкими жидкостями – глицерином и мас-

лом (РАПС). В третьей строке таблицы приведены результаты эксперимента, проведенного с глицерином на трех капиллярах диаметрами: 0,8; 2 и 2,5 мм. Здесь заметим, что разница между минимальной и максимальной высотой поднятия уменьшалась с увеличением диаметра капилляра и составила 7,9; 5,2 и 2,4 мм соответственно. Подобное изменение высоты близко к изменению высот дистиллированной воды (первая строка табл. 1). Следует отметить, что глицерин является разновидностью спиртов, но по гистерезису смачивания он оказался ближе к дистиллированной воде, чем к этиловому спирту. Изменение краевых углов оказалось близким друг к другу и менялось соответственно от 69 до 13°, от 79 до 29°, от 70 до 30°. В четвертой строке приведен результат эксперимента для масла РАПС, проведенного на капилляре $d = 2$ мм. Разница минимальной и максимальной высоты поднятия со-

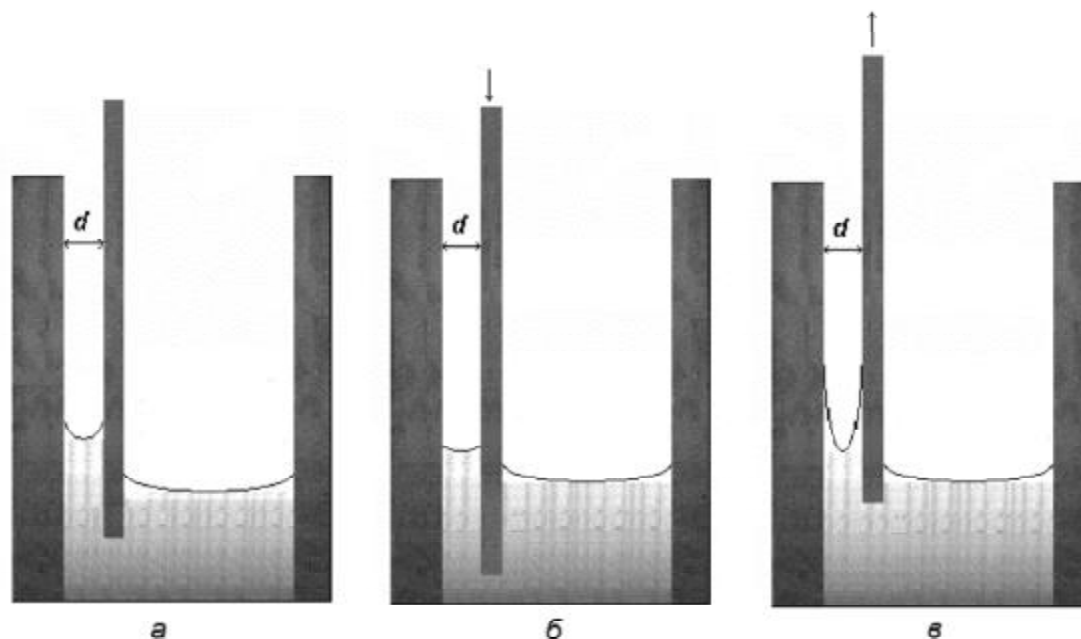


Рис. 2. Схема эксперимента, проводимого с прямоугольными капиллярами:
 а – равновесное состояние; б – опускание пластинки; в – максимальное поднятие пластинки

ставила 3,2 мм, при этом краевой угол изменился от 71 до 17°. Можно заметить, что гистерезис смачивания для РАПСа отличается как от глицерина, так и от спирта. Максимальное изменение высоты поднятия у масла РАПС составило 2,2 мм, а у спирта для этого же диаметра капилляра – 1,2 мм. Изменение же краевого угла у масла РАПС при этом составило 54°, что близко к значению глицерина для диаметра 2 мм.

Кроме экспериментов с цилиндрическими капиллярами, были проведены эксперименты на плоских капиллярных щелях. Установка, с помощью которой проводили эксперименты на плоских капиллярных щелях, представляет собой стеклянный сосуд в виде прямоугольного параллелепипеда длиной 2 см, шириной 1,8 см, высотой 2,4 см. В сосуд помещается стеклянная пластинка, плотно прилегающая к двум взаимнопараллельным сторонам и образующая с одной из оставшихся сторон прямоугольный капилляр с шириной d .

Жидкость в образовавшемся капилляре поднимается на некоторую высоту h с краевым углом Θ_p (рис. 2а). При дальнейшем опускании пластинки высота поднятия жидкости и значение краевого угла меняются. Краевой угол увеличивается (рис. 2б). При поднятии пластинки происходит обратное изменение краевого угла, его значение уменьшается (рис. 2в). Значение высоты и краевого угла фиксируется во всех трех положениях. Для удобства снятия показаний установку проецировали с увеличением на экран. Особенностью эксперимента с плоским капилляром

было то, что жидкость при опускании не находилась в равновесии, а сразу возвращалась в исходное положение. Поэтому данные приведены только для равновесного и поднятого состояния пластины.

Эксперимент проводился с различной шириной d капилляра (1 и 2 мм) и с различными жидкостями. Результаты проводимых многократно экспериментов приведены в таблице 2.

В таблице 2 первая строка соответствует дистиллированной воде. Для капилляра шириной 1 мм уровень мениска опустился на 1,7 мм от равновесного положения, а краевой угол изменился от 38 до 7°. Для капилляра шириной 2 мм уровень мениска поднялся на 0,27 мм от равновесного положения, при этом краевой угол изменился от 45 до 21°. Заметим, что изменения краевых углов для обоих капилляров примерно одинаковы, а по высоте поднятия отличие составляет примерно 2 мм. Во второй строке таблицы 2 приведены результаты эксперимента с водопроводной водой. Здесь разница между равновесной и максимальной высотой поднятия жидкости для капилляра шириной 1 мм составляет 1 мм, а для капилляра шириной 2 мм высота поднятия осталась неизменной, при этом изменение краевых углов было примерно одинаково и менялось от 44 до 12° и от 45 до 15° соответственно. В третьей строке приведены результаты для 96%-го спирта. Для капилляра шириной 1 мм уровень мениска опустился на 0,1 мм от равновесного положения, при этом краевой угол изменился от 46 до 16°. Для капилляра шириной 2 мм он под-

Таблица 2

Жидкость	Ширина капилляра d (мм)	Состояние	Высота поднятия жидкости в капилляре (мм)	Краевой угол Θ (°)
Дистиллированная вода	1	равновесное	4,8	38
		поднятие	3,1	7
	2	равновесное	2,6	45
		поднятие	2,87	21
Водопроводная вода	1	равновесное	4,4	44
		поднятие	5,4	12
	2	равновесное	4,4	45
		поднятие	4,4	15
Спирт 96%	1	равновесное	6,7	46
		поднятие	6,6	16
	2	равновесное	2,31	33
		поднятие	2,7	13
Спирт 40%	1	равновесное	5,4	40
		поднятис	6,1	8
	2	равновесное	2,9	53
		поднятия	3,4	15
Глицерин	1	равновесное	5,7	32
		поднятие	6,9	7
	2	равновесное	2,9	32
		поднятие	3,2	8
Масло РАПС	1	равновесное	4,3	8,5
		поднятие	5,5	6
	2	равновесное	2,5	14
		поднятие	3,4	7

нялся на 0,39 мм от равновесного положения, а краевой угол изменился от 33 до 13°. Можно сказать, что по высоте поднятия различие несущественно и равно примерно 0,5 мм, а изменения краевых углов при этом более существенны и составили 10°. В четвертой строке таблицы 2 приведены результаты для 40%-го спирта. Сразу отметим, что для обоих капилляров разность между равновесной и максимальной высотой поднятия примерно одинакова и составляла 0,7 и 0,5 мм для капилляров шириной 1 и 2 мм соответственно, причем изменение краевых углов также было близким и менялось от 40 до 8° и от 53 до 15° соответственно. В пятой строке приведены результаты эксперимента для глицерина. Для обоих капилляров разность между равновесной и максимальной высотой поднятия отличалась друг от друга на 0,9 мм, при этом изменения краевых углов практически совпали по значению. Краевые углы менялись для капилляров 1 и 2 мм соответственно от 32 до 7° и от 32 до 8°. В шестой строке результаты приведены для масла РАПС. Здесь тоже можно отметить, что для обоих капилляров разность между равно-

весной и максимальной высотой поднятия примерно одинакова и составляла 1,2 и 0,9 мм для капилляров шириной 1 и 2 мм соответственно, причем изменение краевых углов также было близким и менялось от 8,5 до 6° и от 14 до 7° соответственно. Из таблицы 2 можно выделить еще одну особенность, что изменение краевого угла для капилляра шириной 1 мм практически совпадает у дистиллированной воды, водопроводной воды, 96%-го спирта, 40%-го спирта и глицерина. А для капилляра 2 мм изменение краевого угла примерно одинаково у дистиллированной воды, 96%-го спирта и глицерина.

Следует отметить, что для высоты поднятия жидкости не соблюдается прямая пропорциональная зависимость от краевого угла, как это подразумевается формулой Лапласа:

$$pgh = \frac{2\sigma_{\text{жсг}} \cos \Theta}{r},$$

кроме того, и сами высоты поднятия существенно меньше, чем требуется согласно приведенной выше формулой при подстановке табличных значений поверхностного натяжения.

Вывод. Эксперименты по гистерезису смачивания на различных жидкостях и капиллярах разной геометрии выявили, что высота поднятия жидкости в капиллярах определяется не только поверхностным натяжением, но и адсорб-

ционным слоем, покрывающим внутреннюю поверхность капилляра. Поэтому не выполняется прямая пропорциональная зависимость высоты поднятия от краевого угла.

Литература

1. Богословский С.В. Физические свойства газов и жидкостей: Учеб. пособие. СПб., 2001.

2. Сумм Б.Д. Гистерезис смачивания // Соросовский образовательный журнал. 1999. №7.