

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Д. ВОЛЯК

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ  
ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ВОДЫ

(Представлено академиком А. В. Винтером 8 VII 1950)

Сведения о поверхностном натяжении воды вплоть до ее критической температуры представляют большой теоретический и технический интерес. Но к настоящему времени в литературе имеются сведения о поверхностном натяжении воды только до  $130^\circ$ . Исследования до критической температуры до сих пор не были доведены, повидимому, из-за двух трудностей: высокого давления (для воды  $P_k = 225 \text{ кг/см}^2$ ) и невозможности пользоваться стеклянной аппаратурой, так как при температурах выше  $200^\circ$  вода выщелачивает и разрушает стекло.

В данной работе приводятся результаты измерения поверхностного натяжения воды по методу двух капилляров в температурном интервале  $20\text{—}354^\circ$ . Дан анализ результатов и расчетным путем установлены значения поверхностного натяжения воды в интервале температур  $355\text{—}374^\circ$  (критическая точка).

Метод и установка. Измерения поверхностного натяжения при высоких температурах и давлениях проводились обычно по методу поднятия в капилляре ( $1^{\text{--}3}$ ). Для этого капилляр укреплялся по оси запаянной стеклянной трубки, содержащей исследуемую жидкость, и измерялась высота мениска в капилляре над уровнем жидкости в трубке. Но, так как в трубке поверхность жидкости обладает значительной кривизной, к измеренной высоте  $h$  мениска следует прибавить некоторую поправку  $\Delta h$  на капиллярный эффект трубки. Ввиду отсутствия точного метода для подсчета капиллярного эффекта трубки, каждый исследователь подсчитывал его по-своему, причем иногда весьма грубо ( $3$ ). Таким образом, результаты всех этих исследований содержали ошибку, не поддающуюся точному учету.

При измерениях с водой, ввиду больших давлений, необходимо пользоваться сравнительно узкими трубками с внутренним диаметром в  $3\text{—}5 \text{ мм}$ . Но капиллярный эффект узкой трубки для воды, обладающей большим поверхностным натяжением, будет особенно значительным. Поэтому в данной работе капиллярный эффект трубки был из расчетов вовсе исключен применением метода двух капилляров (см. схему на рис. 1). Для данного случая капиллярная теория дает соотношение

$$a^2 = \frac{H}{1/b_1 - 1/b_2}, \quad (1)$$

где  $H$  — расстояние между наинизшими точками менисков в капиллярах,  $b_1$  и  $b_2$  — радиусы кривизны менисков в тех же точках,  $a^2$  — капил-

лярная постоянная жидкости, связанная с ее поверхностным натяжением  $\sigma$  соотношением

$$\sigma = \frac{g}{2} a^2 (D - d), \quad (2)$$

где  $D$  и  $d$  — плотности жидкости и ее насыщенного пара.

Радиус кривизны  $b$  мениска в его нижней точке является весьма сложной функцией радиуса  $r$  капилляра и капиллярной постоянной  $a^2$  жидкости. Поэтому для вычислений капиллярной постоянной по формуле (1) применялся метод последовательных приближений при помощи таблицы, дающей отношение  $r/b$  как функцию отношения  $r/a$  (4).

Ввиду разрушающего действия воды на стекло при высоких температурах, в работе применялась кварцевая аппаратура. Это оказалось

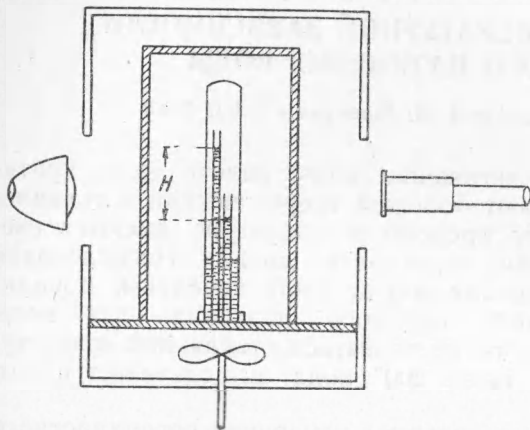


Рис. 1

связанным с рядом трудностей, обусловленных малой прозрачностью кварцевых трубок и капилляров и значительной неоднородностью их внутреннего канала. Проверка однородности сечения капилляров наблюдением длины ртутной капли, перемещаемой внутри капилляра, оказалась неприменимой в силу недостаточной чувствительности этого метода в кварцевых капиллярах. Поэтому мы применили новый, обладающий высокой чувствительностью капиллярный метод калибровки

капилляров (5). Благодаря этому методу оказалось возможным найти два капилляра, содержащих участки длиной в 2 и 3 см с сечением однородным с точностью до 0,5%. Радиусы капилляров были определены взвешиванием ртути, заполнявшей их проверенные участки.

В окончательном виде установка для измерения поверхностного натяжения воды состояла из следующих частей.

1. Кварцевый прибор с двумя капиллярами.
2. Толстостенный алюминиевый блок для выравнивания температурного поля, внутри которого помещался кварцевый прибор.
3. Воздушный термостат с окнами для наблюдения и освещения, внутрь которого помещался алюминиевый блок с кварцевым прибором.
4. Катетометр для измерения расстояния  $H$  между менисками в капиллярах.

Температура внутри алюминиевого блока возле кварцевого прибора измерялась термопарой хромель—алюмель.

Измерения. Кварцевый прибор был сначала проверен в процессе измерений поверхностного натяжения чистого бензола ( $n = 1,5008$ ); точность измерений была 1%. Вода для исследования была взята из котла высокого давления (140 кг/см<sup>2</sup>) системы Л. К. Рамзина. Эта вода-конденсат обладает высокой степенью чистоты, общее содержание солей в ней не превосходит 0,3 мг/л и ее можно считать химически чистой.

В процессе опытов поверхностное натяжение воды было измерено до температуры 354°. В табл. 1 приведены значения капиллярной постоянной  $a^2$  и поверхностного натяжения  $\sigma$ , вычисленные соответственно по формулам (1) и (2). При этом значения  $a^2$  и  $\sigma$  до 120° приведены по данным справочника (6), значения  $\sigma$  при 360 и 370°

установлены расчетным путем, описанным ниже. Детали эксперимента и расчетов описаны в (7).

Таблица 1

$t^\circ$	$a^2, \text{мм}^2$	$(D-d) \cdot 10^4$	$\sigma$ эрг/см <sup>2</sup>	$c$	$t^\circ$	$a^2, \text{мм}^2$	$(D-d) \cdot 10^4$	$\sigma$ , эрг/см <sup>2</sup>	$c$
0	15,44	1	75,64	75,64	200	8,98	8568	37,73	70,0
10	15,16	1	74,22	74,4	210	8,57	8432	35,40	70,1
20	14,88	9982	72,75	73,25	220	8,18	8287	33,20	70,3
30	14,59	9956	71,18	72,43	230	7,76	8132	30,97	70,6
40	14,31	9922	69,56	71,9	245	7,32	7968	28,57	70,8
50	14,03	9879	67,91	71,27	250	6,86	7783	26,20	71,1
60	13,74	9831	66,18	70,9	260	6,40	7603	23,85	71,4
70	13,44	9775	74,42	70,5	270	5,92	7397	21,46	71,75
80	13,15	9715	62,61	70,3	280	5,44	7175	19,13	72,2
90	12,84	9651	60,75	70,0	290	4,96	6931	16,86	73,0
100	12,53	9577	58,85	70,0	300	4,41	6663	14,40	73,1
110	12,21	9503	56,89	69,75	310	3,87	6363	12,07	73,6
120	11,88	9420	54,89	69,7	320	3,33	6022	9,84	74,6
130	11,54	9334	52,84	69,6	330	2,78	5630	7,68	76,4
140	11,20	9241	50,70	69,6	340	2,24	5167	5,67	79,7
150	10,86	9144	48,63	69,6	350	1,70	4589	3,82	86,2
160	10,51	9041	46,55	69,6	355	1,42	4243	2,95	91,0
170	10,15	8933	44,45	69,75	360	—	—	2,02	96,0
180	9,78	8817	42,25	70,0	365	—	—	1,21	105
190	9,38	8696	40,00	70,0	370	—	—	0,47	123,5
					374,2	—	—	0	

### Обсуждение результатов

1. Ван-дер-Ваальс показал (8), что поверхностное натяжение жидкостей является универсальной функцией приведенной температуры:

$$\sigma = T_k^{1/3} P_k^{2/3} \varphi(m),$$

$m = T/T_k$ ,  $T$  — абсолютная температура,  $P_k$  и  $T_k$  — критические величины. Функцию  $\varphi(m)$  Ван-дер-Ваальс не определил, но опыт показывает, что для многих жидкостей ее можно положить пропорциональной  $(1 - T/T_k)^n$ . При этом для нормальных жидкостей  $n = 1, 2$  и

$$\sigma = k T_k^{1/3} P_k^{2/3} (1 - T/T_k)^{1,2}, \quad (3)$$

$k$  — константа, значения которой для различных жидкостей заключены между 0,63 и 0,7.

Формула (3) к воде — ассоциированной жидкости — вообще неприменима, но, как показывают наши опыты, при температурах выше 250° поверхностное натяжение воды с удовлетворительной точностью описывается уравнением

$$\sigma = k T_k^{1/3} P_k^{2/3} (1 - T/T_k)^{1,19}, \quad (4)$$

$P_k = 217$  ат,  $T_k = 647,3^\circ$  и  $k = 0,60$ .

Формула (4) удовлетворяет опыту в интервале температур 250—355° и в критической точке ( $T = 647,3^\circ$ ), для которой  $\sigma = 0$ , поэтому с большой надежностью она была применена для расчета поверхностного натяжения воды в промежуточных точках 360 и 370°. Вместе с тем сопоставление формулы (4) с формулой (3) для поверхностного натяжения нормальных жидкостей дает основания заключить, что при температурах выше 250° вода уподобляется нормальной жидкости.

2. Приложение к воде формулы Этвеша. Как известно из опыта, молярная поверхностная энергия нормальных жидкостей

в большом интервале температуры, не доходящем, однако, до критической, является линейной функцией температуры:

$$\sigma (M/D)^{2/3} = 2,12 (T_k - T - \delta),$$

$\delta \approx 6-8^\circ = \text{const}$ ,  $M$  — мол. вес.

Молярная поверхностная энергия ассоциированных жидкостей не является линейной функцией температуры. Но еще Рамзей и Чилдс<sup>(1)</sup> высказали предположение, что при учете степени ассоциации  $x$  жидкости ее молярная поверхностная энергия может быть также представлена линейной функцией температуры. Для ассоциированных жидкостей, таким образом, можно написать

$$\sigma (xM/D)^{2/3} = 2,12 (T_k - T - \delta). \quad (5)$$

При помощи формулы (5) нами был выполнен расчет степени ассоциации воды в интервале температур  $0-320^\circ$ , полагая  $\delta = 6,2^\circ$ , как это приблизительно имеет место для большинства нормальных жидкостей. При более высоких температурах применение формулы Этвеша весьма ненадежно.

Вычисленные по формуле (5) значения степени ассоциации воды можно представить формулой

$$x = 2,56e^{-1,26 \cdot 10^{-3} T}. \quad (6)$$

Из формулы (6) следует, что около  $300^\circ$  степень ассоциации воды уже близка к единице и вода уподобляется нормальной жидкости, как это было установлено также приложением к ней формулы (3). Этот расчет степени ассоциации нельзя считать точным, он скорее качественный, так как выражение (5) является только предположением.

3. Приложение к воде формулы Бачинского. А. И. Бачинский<sup>(3)</sup> предложил эмпирическое соотношение, устанавливающее связь между поверхностным натяжением  $\sigma$  и плотностью жидкости  $D$  и ее пара  $d$ :

$$\sigma = c (D - d)^4, \quad (7)$$

$c$  — постоянная, различная для разных жидкостей. Эта формула применима ко всем жидкостям в широкой области температур. При приближении к критической точке (за  $40-50^\circ$ ) формула (7) уже опыту не удовлетворяет, так как коэффициент  $c$  начинает сильно возрастать и при  $T \rightarrow T_k$   $c \rightarrow \infty$ .

В табл. 1 приведены значения коэффициента  $c$  для воды, вычисленные по формуле:  $c = \sigma / (D - d)^4$ . Как видно из табл. 1, в очень широком интервале температур  $50-300^\circ$  коэффициент  $c$  имеет весьма постоянное значение  $c \approx 70$ . Этим может быть оправдана эмпирическая формула  $\sigma = 70 (D - d)^4$  эрг/см<sup>2</sup>, применяемая в теплотехнике для расчета поверхностного натяжения воды. При приближении к критической точке коэффициент  $c$  для воды быстро возрастает.

Выражаю глубокую благодарность моему научному руководителю проф. М. Ф. Широкову, а также Н. Б. Варгафтику и А. С. Лапушкину за помощь в создании экспериментальной установки и ценные советы.

Поступило  
19 VI 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ramsay and Childs, Phil. Trans., 617 (1893). <sup>2</sup> Verschaffelt. Communications from the Physical Laboratory at the Univ. of Leiden, No. 18 (1895); No. 28 (1896). <sup>3</sup> E. Quin, Journ. Am. Chem. Soc., 49, 10 (1927). <sup>4</sup> Н. Адам, Физика и химия поверхностей, М., 1947, гл. 9. <sup>5</sup> Л. Д. Воляк, Зав. лабор., № 11, 1394 (1949). <sup>6</sup> Справочник физ.-техн. величин, 10, стр. 23. <sup>7</sup> Л. Д. Воляк, Диссертация, 1950. <sup>8</sup> И. Д. Ван-дер-Ваальс и Ф. Констамм, Курс термостатики, 1936. <sup>9</sup> А. И. Бачинский, Изв. Физ. ин-та и Ин-та биол. физ., № 2, 60 (1922).