

**ИЗМЕРЕНИЕ МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКИХ ГРАНИЦ
РАЗДЕЛА ПО ФОРМЕ ВИСЯЧЕЙ КАПЛИ
1. РТУТЬ В ВАКУУМЕ****В. И. МЕЛИК-ГАЙКАЗЯН, В. В. ВОРОНЧИХИНА, Э. А. ЗАХАРОВА**

(Представлена научным семинаром каф. физической
и коллоидной химии)

Измерение поверхностного натяжения σ жидкости по форме ее покоящихся лежачих или висячих капель или образуемых в жидкости пузырьков газа, обладающих осевой симметрией, позволяет в статических условиях бесконтактно находить абсолютные значения этой величины и регистрировать возможные ее изменения во времени. Определение σ при этом основано на оценке изменения кривизны поверхности капли* с высотой, которая производится посредством различных несложных в принципе измерений [1—4], проводимых на контуре меридионального сечения рассматриваемой капли. По результатам этих измерений и при помощи специально составленных таблиц, соотношений или графиков вычисляются значения σ жидкости и коэффициент β , знак и величина которого однозначно характеризуют форму рассматриваемой поверхности. Точность определения σ зависит, при прочих равных условиях, от рациональности выбранной методики оценки формы капли, от высоты участка ее контура, координаты точки которого используются в измерениях, и от погрешностей, допускаемых при измерениях. С целью уменьшения относительной величины последних измерения стремятся проводить на сравнительно больших каплях. Так, в случае ртути измерения в вакууме обычно проводят на лежачих каплях с экваториальным диаметром 4 см. Техника проводимых при этом измерений отработана в исследованиях [5—8] настолько тщательно, что значения σ , получаемые в настоящее время многими авторами, различаются между собой и отличаются от данных, полученных другими методами, не более, чем на одну дину [9—11], т. е. примерно на 0,2% от абсолютного значения измеряемой величины (485 дин/см при 25°C). При этом «полезная» высота поверхности ртутной капли, обычно используемая в измерениях и определяющая в какой-то мере точность получаемых значений σ , составляет 0,28 см при четырехсантиметровом экваториальном диаметре лежачей капли. Следует отметить, что в случае висячих капель такая же высота может быть легко реализована при диаметре капли всего в 0,25 см (рис. 1). Кроме того, при проведении измерений на висячих каплях автоматически устраняются некоторые экспериментальные трудности, неизбежные при работе с лежачими каплями, например, проще придать капле симметричную форму, четче получается контур капли из-за большей кривизны ее поверх-

* Далее будут упоминаться только капли, хотя все в равной мере относится и к пузырькам.

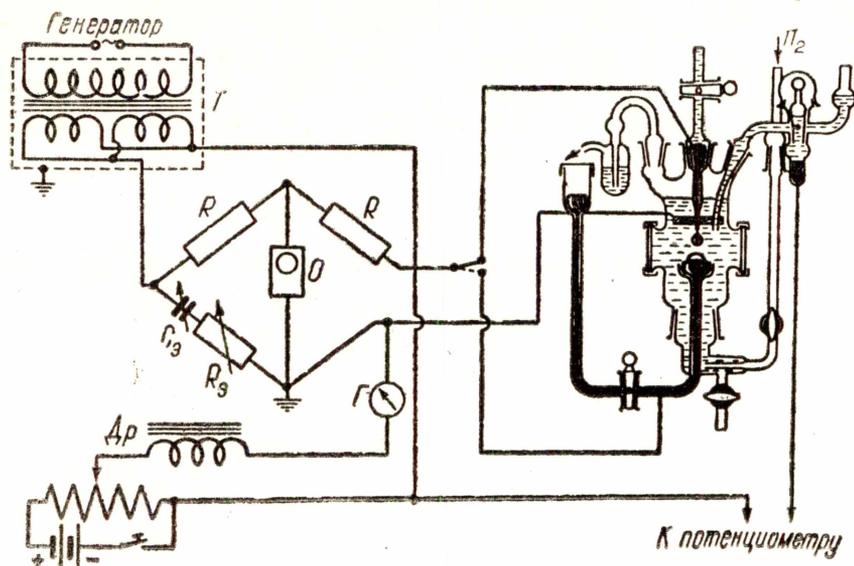


Рис. 1. Формы висячих капель ртути в вакууме при 25°C, вычисленные по уравнению Лапласа.

ности [6, 8], результаты измерений становятся независимыми от возможной клиновидности оптического стекла в окне ячейки, через которое производится фотографирование или измерение размеров капли [7]), более округлая форма капли уменьшает отрицательное влияние дисторсии и т. д.

Оценку формы висячих капель лучше всего, как мы в этом убедились, проводить по методу [3], существо которого состоит в определении величины отношения $S = d_s / d_e$, где d_e и d_s соответственно диаметры экваториального сечения и сечения, проведенного согласно [3] на уровне, для которого $K=1$ (рис. 2). Посредством специальной таблицы, по найденным значениям S , d_e и известной разности плотностей капли и среды определяется величина σ . Таблица [3], охватывающая интервал значений β от $-0,26$ до $-0,60$, была впоследствии скорректирована [12], а нижний предел ее расширен до $\beta = -0,150$ [13] и позже до $\beta = -0,037$ [14].

Метод [3] был развит для многих фиксированных уровней (рис. 2), причем найденные для каждого из них значения S пересчитывались посредством специальных пятизначных таблиц [15], к значению β , которое, естественно, должно быть постоянным для данной формы, независимо от того, по какому из уровней оно определено. Это позволяет контролировать правильность получаемых таким образом значений β , определять, насколько равновесна рассматриваемая форма, оценивать возможные ошибки, допущенные при измерениях, и проводить их как на вытянутых, так и на утолщенных каплях. Кривые на рис. 3 графически иллюстрируют интервал форм и характер зависимости (S, β) , содержащейся в таблицах [15].

Из измерений, проведенных ранее на изображении лежащих капель, было известно, что неточность, допускаемая при совмещении оси симметрии изображения капли с отсчетной осью измерительного микроскопа на один градус, приводит к ошибке в величине σ на 1% [4]. Расчеты, проведенные нами на примере висячей капли с $\beta = -0,2$ для уровней 0,7; 1,0 и 1,2, показали (рис. 4), что даже заметные на глаз погрешности в совмещении оси симметрии капли с отсчетной осью измерительного микроскопа не оказывают в случае метода [3] заметного влияния на точность определения формы поверхности, а следова-

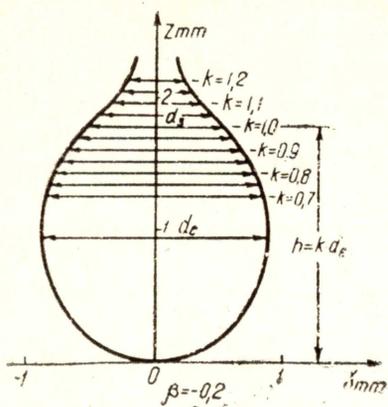


Рис. 2. График, поясняющий методику оценки формы поверхности капли по величине отношения диаметров двух горизонтальных сечений: экваториального (d_e) и любого (d_s) из проверенных на фиксированных уровнях K .

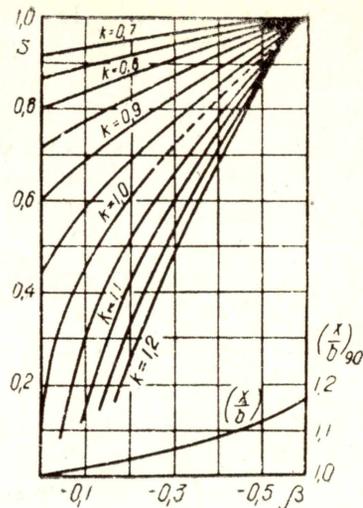


Рис. 3. Кривые для нахождения величины β по значениям S , найденным из измерений, проведенных на различных уровнях висячей капли (рис. 2).

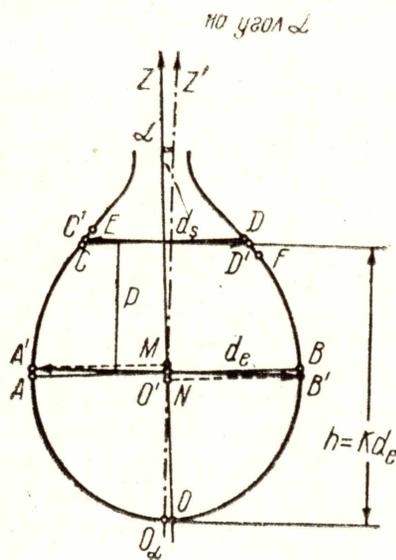
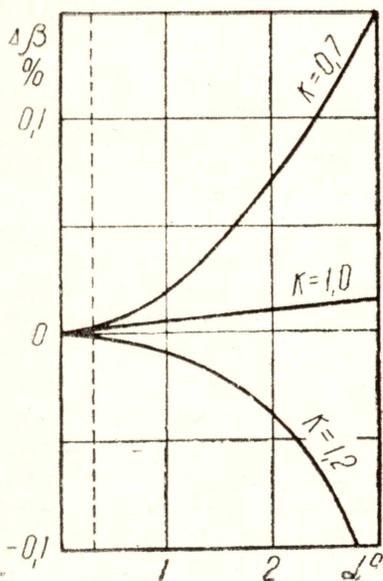


Рис. 4. Погрешности, допускаемые при определении формы висячей капли по методу [3] и обусловленные несовпадением оси симметрии капли oz' измерительного микроскопа.

тельно, и на точность определения σ . Этот вывод нашел свое полное подтверждение в результатах, полученных для капель ртути с β от $-0,15$ до $-0,25$, изображения которых при измерениях на микроскопе поворачивались на различные углы. Вертикальная пунктирная линия на графике рис. 4 ограничивает область максимальных погрешностей, допускаемых нами при проведении рассматриваемой операции совмещения осей.

На рис. 5 справа приведены две схемы, которые отвечают двум наиболее невыгодным сочетаниям ошибок, допускаемых при измерении величин, значения которых необходимы для вычисления формы поверх-

ности по методу [3]. Длины стрелок под диаметрами d_e и d_s схематически поясняют, в какую сторону от истинной величины предусматривается в данном случае возможное их отклонение. Это же поясняют знаки перед Δ_0 , Δ_1 , Δ_2 , выражающие абсолютную ошибку, каждая из которых в рассматриваемом случае равна либо нулю, либо 0,001 в, что, согласно экспериментальным данным, соответствует действительно возможному их значению. Величина b , выбранная в таблицах [1,

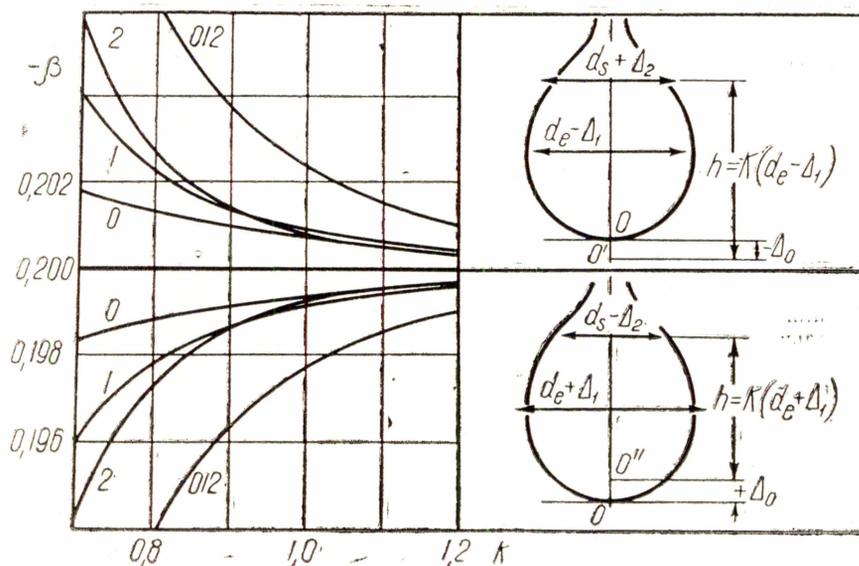


Рис. 5. Погрешности, допускаемые при определении формы висячей капли по методу [3] и обусловленные ошибками в определении координат точек на ее контуре. Цифры, которыми помечены кривые (β , K), отвечают индексам ошибок, учитываемых в расчетах.

12, 13, 15] за единицу масштаба, является радиусом кривизны поверхности в точке ее пересечения с осью симметрии. Слева от каждой из схем на рис. 5 приведены вычисленные кривые, выражающие отклонение величины β от истинного его значения, которое приносят ошибки Δ_0 , Δ_1 и Δ_2 на различных уровнях K . Для расчета выбрана форма с $\beta = -0,2$. Так как все использованные при расчете значения безразмерны [15], то полученные результаты в значительной мере приложимы и к другим формам, близким к рассматриваемой. Цифры, которыми помечены кривые на рис. 5, отвечают индексу ошибки или их сочетанию, вызвавшему данное отклонение β . Например, кривая, помеченная «0», отвечает случаю, когда все измерения проведены правильно, кроме операции нахождения точки O , которой при измерениях ошибочно приписано положение, отвечающее точкам O' или O'' . Кривые «012» отвечают случаям, когда ошибочны все измерения, причем в самых невыгодных сочетаниях. Из кривых рис. 5 следует:

а) при прочих равных условиях измерения следует проводить при возможно большем значении K ;

б) по характеру зависимости (β , K), полученной из измерений, можно судить о степени правильности вычисленных значений β или о том, которое из значений β является наиболее близким к истинному;

в) проводить простое усреднение значений β , полученных из измерений, проведенных на различных уровнях, как это, по-видимому, иногда делается [4], очевидно, нельзя.

Если при проведении повторных более тщательных измерений ход зависимости (β , K), не изменится, т. е. останется нисходящим или вос-

ходящим, то рассматриваемая форма либо неравновесна, либо искажена. Таким образом, проведение измерений не на одном [3, 12—14], а на многих уровнях позволяет контролировать получаемые результаты и может быть гарантией их надежности и точности.

Методика эксперимента и полученные результаты

На рис. 6 приведена схема установки, использованной нами при измерении поверхностного натяжения ртути в вакууме по форме висячей капли. Справа приведены две схемы, иллюстрирующие возможность (верхняя) и невозможность (нижняя) удерживания капли жидкости на кончике капилляра, поверхность которого соответственно смачивается и не смачивается этой жидкостью, а в капилляре может образоваться мениск жидкости. Из схемы следует, что для того, чтобы капля ртути висела на кончике капилляра, последний должен быть вытолкнен из материала, смачиваемого ртутью, например, из амальгамированной платины, либо из стекла, но при этом с обязательным исключением мениска в трубке со ртутью, непосредственно связанной с капилляром, на конце которого висит капля. Последнее было достигнуто посредством тщательно притертого вакуумного крана 1, обрывающего столб ртути в трубке после того, как капля повешена на конце капилляра. Смазкой у крана служит сама ртуть. Чтобы пробка крана не затягивалась в муфту, она выполнена полой и в верхней своей части имеет отверстие, через которое ртуть в пробке связана с ртутью в заливке. Кран снабжен пришлифованным колпачком, под которым над ртутной заливкой создается разряжение, равное таковому на уровне этой заливки в трубках со ртутью, соединенных с краном 1. В этом случае пробку крана можно свободно вращать, причем сколько-нибудь заметного перетекания ртути из заливки в систему и обратно не происходит даже при продолжительности опыта в несколько суток.

Перед опытом установка тщательно промывалась концентрированной серной кислотой и горячей дистиллированной водой, практически свободной от органических примесей [17], запаивалась и просуши-

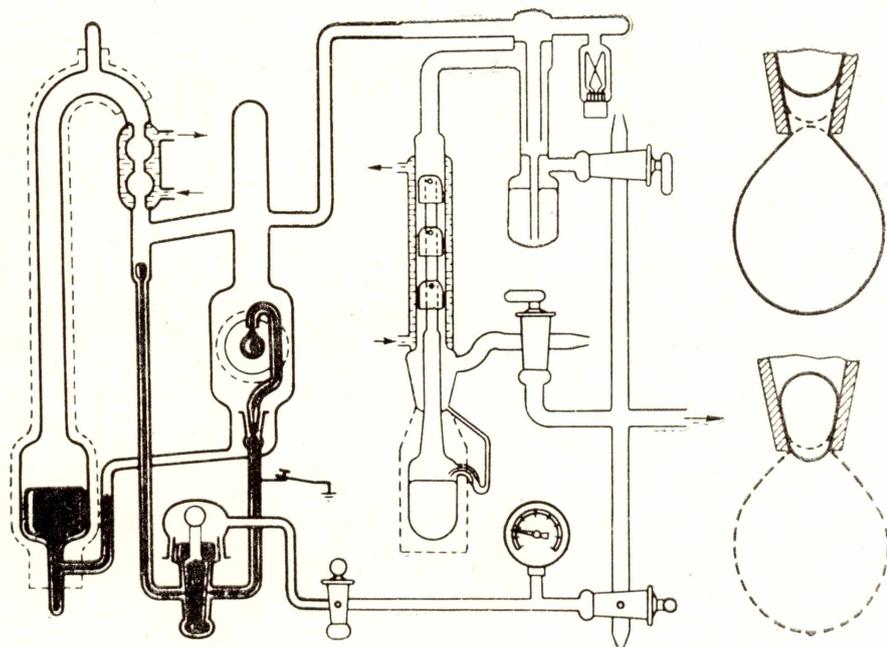


Рис. 6. Схема установки для определения поверхностного натяжения ртути в вакууме по форме висячей капли.

Значения поверхностного натяжения ртути в вакууме при 25° С, найденные по форме висячей капли в установке, иллюстрируемой схемой на рис. 6

№ п.п.	Номера пленок и кадров	Время "жизни" капли	d_e , см	H , см	β	Значения σ в дин/см для случаев, когда заземление:			Примечание	
						отключено	включено	$ \bar{\sigma} - \sigma $		
1	24-1-66 к. 50	3"	0,1792	0,1909	-0,2048		482,3	2,3	Стационарная капля	
2	к. 51	30"	0,1827	0,1988	-0,2120		483,0	1,6		
3	к. 56	5'00"	0,1825	0,1989	-0,2107		485,0	0,4		
4	к. 57	10'00"	0,1825	0,1990	-0,2110		484,3	0,3		
5	27-1-66 к. 42	10'00"	0,1833	0,1996	-0,2122		485,4	0,8	Новая стац. капля:	
6	к. 43	10'20"	0,1821	0,1998	-0,2200	460,7				
7	к. 46	15'50"	0,1791	0,1918	-0,2036		485,7	1,1		
8	к. 47	16'30"	0,1782	0,1915	-0,2135	455,9				
9	к. 53	35'00"	0,1711	0,1800	-0,2001	451,3				
10	к. 57	60'00"	0,1656	0,1691	-0,1780		483,0	1,6		
11	31-1-66 к. 3	3"	0,1852	0,2019	-0,2160		486,3	1,7	Натекающие капли Нов. капля » » Новая стац. капля:	
12	к. 4	3"	0,1875	0,2058	-0,2209		486,4	1,8		
13	к. 6	3"	0,1882	0,2076	-0,2233		483,5	1,1		
14	к. 7	3"	0,1919	0,2153	-0,2307		485,7	1,1		
15	к. 16	1'00"	0,1840	0,1985	-0,2129		485,4	0,8		
16	к. 21	5'00"	0,1797	0,1920	-0,2049		484,9	0,3		
17	к. 22	5'10"	0,1794	0,1914	-0,2130	463,6				
18	к. 23	6' 5"	0,1781	0,1899	-0,2092	465,5				
19	к. 28	17'00"	0,1622	0,1644	-0,1870	436,1				
20	к. 29	17'15"	0,1626	0,1636	-0,1705		483,8	0,8		
Средние значения							455,5	484,6	1,12	

валась в вакууме. После этого в установку заливалась тщательно очищенная и перегнанная в вакууме ртуть, которая по примеру [6—8] перегонялась в вакууме в течение нескольких суток по замкнутому контуру, т. е. через холодильник 2, кран 1, капилляр 3, из которого, непрерывно капая, поступала снова в перегонный куб 4. Вакуум в системе создавался трехступенчатым ртутным диффузионным насосом 5. При необходимости остановки насоса 5 измерительная часть схемы отделялась от насоса, кранов и прочей части системы ртутным затвором 6.

Фотографирование висячих капель ртути велось в проходящем параллельном лучке света посредством горизонтального микроскопа и фотоаппарата «Зенит» на киноплёнку РФ-3 через оптические стекла, шлифованные к стеклянным фланцам ячейки и приклеенные к ним по краям эпоксидной смолой.

Измерения проводились на изображениях как стационарно висячих капель, так и медленно натекающих (экспозиция при фотографировании была равна $1/125$ сек.). Из результатов, приведенных в табл. 1, следует, что независимо от времени «жизни» капли, различие в получаемых значениях σ находится в пределах точности измерений и в хорошем согласии с данными, приводимыми для аналогичных условий другими авторами [7—12].

Среднее значение σ для ртути в вакууме, полученное при 25°C , в нашей работе оказалось равным $484,6 \pm 1,3$ дин/см, где $1,3$ дин/см является среднеквадратичной ошибкой отдельного измерения.

Показано, что при отключении заземления ртути величина σ быстро снижается на 30 и более дин/см, но становится снова нормальной при включении заземления. Следует отметить, что необходимость заземления ртути при измерениях σ в вакууме отмечалась и ранее [6—8], однако столь сильного влияния заряжения поверхности ртути на результаты измерения обнаружено не было, что, по-видимому, связано со значительно меньшим размером капель, использованных нами для измерений. Так, при использовании больших лежачих капель [8] отключение заземления приводило к снижению σ всего на 6 дин/см.

Приложение метода [3], развитого для многих уровней, позволяет снимать электрокапиллярные кривые одновременно с кривыми дифференциальной емкости двойного слоя в растворах электролитов как чистых, так и содержащих поверхностноактивные примеси и в некоторых случаях эмульсию масла. Эти результаты будут приведены в следующих публикациях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bashforth, J. C. Adams. Capillary Action, Cambridge, 1883.
2. N. E. Dorsey, J. Wash, Acad. Sci., **18**, 505, 1928.
3. J. M. Andreas. E. A. Hauser, W. B. Tucker, J. Phys. Chem, **42**, 1001, 1938.
4. C. A. Smolders, Contact Angles, Wetting and De-Wetting of Mercury. University of Utrecht, Netherland, 1961.
5. T. W. Richards, S. Boyer, J. Amer. Chem. Soc., **43**, 274, 1921.
6. R. S. Burdon, Trans. Farad. Soc., **38**, 866, 1932.
7. C. K. Emball. Trans. Farad. Soc., **42**, 526, 1946.
8. G. M. Ziesing, Australian J. Phys. **6**, 86, 1953.
9. R. C. Bosworth, Trans. Farad. Soc., **34**, 1501, 1938.
10. Б. П. Беринг, К. А. Иойлева. Докл. АН СССР, **93**, 85, 1953.
11. N. K. Roberts, J. Chem. Soc., **6**, 1907, 1964.
12. S. Fordham. Proc. Roy. Soc., London, **194**, 1, 1948.
13. O. S. Mills. Brit. Journ. Appl. Phys., **4**, 247, 1953.
14. C. E. Stauffer. J. Phys Chem., **69**, 1953, 1965.
15. В. И. Мелик-Гайказян. Изв. ТПИ, **136**, 110, 133, 1965.
16. В. И. Мелик-Гайказян. Завод. лабор., **16**, 242, 1950.