

## ВЫЧИСЛЕНИЕ ИСТИННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВИСЯЧЕЙ РТУТНОЙ КАПЛИ ПО УРАВНЕНИЮ ЛАПЛАСА

В. И. МЕЛИК-ГАЙКАЗЯН, А. Г. СТРОМБЕРГ, В. Ф. ЯНКАУСКАС

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Электрод в виде висячей ртутной капли находит широкое применение в электрохимии. Значение висячего ртутного (амальгамного) электрода за последнее время еще более возросло в связи с развитием метода амальгамной полярографии с накоплением [1, 2]. При расчетах, связанных с определением физико-химических величин, поверхность висячего ртутного электрода обычно принимается за сферу или шаровой сегмент. Между тем, очевидно, что под действием силы тяжести форма висячих ртутных капель будет отличаться от формы сферы и поэтому величина их поверхности будет отличаться от величины поверхности сферы или шарового сегмента. Неточность в определении истинной поверхности висячей ртутной капли приводит к определенным ошибкам при вычислении физико-химических величин, полученных в опытах с использованием висячего ртутного электрода.

Одним из нас [3] на электронно-цифровой машине «Минск-1» было выполнено численное решение уравнения Лапласа [4, 5, 6] и составлены подробные таблицы, аналогичные таблицам Башфорта и Адамса [5], но в отличие от последних пригодные для вычисления формы маленьких сидячих пузырьков или висячих капель. Кроме того, полученные таблицы [3] отличаются от опубликованных ранее [5, 7] наличием в них информации, позволяющей вычислить площадь криволинейной поверхности капель и пузырьков по их форме. Решение уравнения Лапласа в работе [3] было предпринято в связи с рассмотрением некоторых вопросов теории флотации. При этом в полученных таблицах отсутствовали непосредственные данные по поверхности сидячих пузырьков (или висячих капель).

Целью данной работы является использовать подробный цифровой материал, полученный с помощью электронно-цифровой машины в работе [3], для составления таблиц, позволяющих оценить истинную поверхность  $S$  и объем  $V$  висячих ртутных капель при известных экваториальном диаметре  $d$  и высоте капли  $H$  для двух оснований разного диаметра  $a$  (0,02 и 0,05 см), или, наоборот, оценить истинную поверхность  $S$ , экваториальный диаметр  $d$  и высоту  $H$  висячих ртутных капель по их объему  $V$  для двух разных оснований<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> В качестве основания для висячих ртутных капель на практике используется обычно торец платиновой или серебряной проволоочки (контакта), сошлифованной заподлицо с торцом стеклянной или полиэтиленовой трубки, в которой закреплен этот контакт.

Поясним кратко ход проведенных расчетов. Цифровой материал на машинных лентах содержит численные значения безразмерных величин  $S/b^2$ ,  $V/b^3$ ,  $z/b$ ,  $(x/b)_{90^\circ}$  при разных значениях безразмерного параметра  $\beta$  и безразмерного диаметра контакта  $a/b$ .

Величина  $b$ , выбранная в таблицах [3, 5, 7] за единицу масштаба вычисляется по формуле:

$$b = \left( \frac{\sigma\beta}{\Delta g} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  — поверхностное (граничное) натяжение на границе ртуть—раствор, *дин/см*;  $\Delta$  — разница плотностей ртути и водного раствора, *г/см<sup>3</sup>*,  $g$  — ускорение силы тяжести. В расчетах принято  $\sigma = 40$  *дин/см* и  $\Delta = 12,50$  *г/см<sup>3</sup>*.

При выбранном значении параметра  $\beta$  и безразмерного основания  $a/b$  с машинной ленты списывались значения безразмерных величин  $S/b^2$ ,  $V/b^3$ ,  $z/b$  и  $(x/b)_{90^\circ}$  и, зная значение масштаба  $b$  при данном  $\beta$ , из формулы (1), вычислялись численные значения  $a$ ,  $S$ ,  $V$ ,  $H$  и  $d$ .

Затем эти численные значения по правилам приближенных вычислений [6] интерполировались к выбранным величинам оснований (0,02 и 0,05 *см*) и к округленным значениям объемов ртутных капель. Расчеты проводились в интервале значений  $\beta$  от  $-0,0125$  до  $-0,1500$ , соответствующих используемым в электрохимических исследованиях размерам висячих ртутных капель и контактов.

Результаты этих расчетов (через 0,1 *мм<sup>3</sup>*) в интервале объемов 0,1—1,7 *мм<sup>3</sup>* для контакта диаметром 0,02 *см* и в интервале объемов 0,1—1,9 *мм<sup>3</sup>*<sup>1)</sup> для контакта диаметром 0,05 *см* представлены в табл. 1 и 2 (столбцы 1—4). Дальнейшее уплотнение таблиц может быть сделано с достаточной точностью путем линейной интерполяции.

Аналогичные расчеты были выполнены нами также для поверхностного натяжения 360 и 440 *дин/см*. Результаты расчетов для всех трех значений поверхностного натяжения с точностью до единицы в четвертом знаке совпали между собой, и поэтому таблицы приводятся только для одного значения поверхностного натяжения.

Следует отметить, что все вычисления проводились дважды с использованием в промежуточных операциях на две значащих цифры (шестизначные цифры) больше, чем в окончательных числах (четырёхзначные числа), содержащихся в таблицах.

Обычно в электрохимических исследованиях и исследованиях по методу АПН объем висячей ртутной капли бывает известен достаточно точно, так как висячая ртутная капля на контакте получается электролитически из раствора ртутной соли (причем количество электроосажденной ртути вычисляется по закону Фарадея) или на контакт подвешивается несколько капель, вытекших из полярографического капилляра (вес которых известен). В этом случае путем интерполяции можно по табл. 1 и 2 для известного диаметра контакта и объема капли непосредственно найти истинную поверхность висячей ртутной капли.

До сих пор наиболее употребительными формулами для вычисления объема и поверхности висячих ртутных капель были следующие эмпирические формулы:

$$V_1 = \frac{\pi}{6} \left( \frac{d + H}{2} \right)^3, \quad (2)$$

$$V_2 = \frac{\pi}{6} d^2 H, \quad (3)$$

<sup>1)</sup> Теоретически максимально-возможный объем висячей ртутной капли на контакте диаметром 0,02 *см* равен 1,7 *мм<sup>3</sup>* и на контакте диаметром 0,05 *см* — 3,4 *мм<sup>3</sup>*.

Таблица 1

Объем, поверхность, экваториальный диаметр и высота висячей ртутной капли. Диаметр контакта  $a = 0,05$  см.

$V \times 10^{+3}$ с.м <sup>3</sup>	$S \times 10^{+2}$ с.м <sup>2</sup>	$d \times 10^{+1}$ с.м	$H \times 10^{+1}$ с.м	$V_1 \times 10^{+3}$ с.м <sup>3</sup>	$V_2 \times 10^{+3}$ с.м <sup>3</sup>	$S_1 \times 10^{+2}$ с.м <sup>2</sup>	$S_2 \times 10^{+2}$ с.м <sup>2</sup>	$S_3 \times 10^{+2}$ с.м <sup>2</sup>	$d_* \times 10^{+1}$ с.м	$S_0 \times 10^{+2}$ с.м <sup>2</sup>
а) 1	б) 2	в) 3	г) 4	д) 5	е) 6	ж) 7	з) 8	и) 9	к) 10	л) 11
0,1	0,883	0,600	0,469	0,080	0,088	0,898	0,884	1,042	0,580	0,882
0,2	1,482	0,733	0,645	0,171	0,182	1,491	1,485	1,654	0,726	1,481
0,3	1,990	0,832	0,766	0,267	0,278	2,006	2,002	2,167	0,831	1,989
0,4	2,445	0,911	0,862	0,365	0,375	2,469	2,472	2,625	0,914	2,444
0,5	2,864	0,978	0,944	0,465	0,473	2,901	2,901	3,047	0,985	2,863
0,6	3,257	1,037	1,016	0,566	0,571	3,310	3,310	3,440	1,046	3,256
0,7	3,629	1,089	1,081	0,668	0,671	3,698	3,700	3,813	1,102	3,627
0,8	3,984	1,136	1,140	0,772	0,771	4,069	4,069	4,168	1,152	3,981
0,9	4,325	1,180	1,196	0,877	0,871	4,433	4,434	4,508	1,198	4,320
1,0	4,654	1,220	1,248	0,984	0,972	4,784	4,783	4,836	1,241	4,648
1,1	4,969	1,257	1,298	1,091	1,074	5,127	5,126	5,153	1,281	4,965
1,2	5,281	1,292	1,345	1,200	1,176	5,461	5,459	5,461	1,318	5,272
1,3	5,582	1,325	1,391	1,310	1,278	5,794	5,790	5,760	1,354	5,571
1,4	5,876	1,356	1,435	1,422	1,381	6,118	6,133	6,052	1,388	5,862
1,5	6,163	1,386	1,477	1,535	1,485	6,438	6,431	6,337	1,420	6,147
1,6	6,445	1,414	1,518	1,649	1,589	6,752	6,743	6,616	1,451	6,425
1,7	6,721	1,441	1,559	1,765	1,693	7,069	7,044	6,888	1,481	
1,8	6,992	1,466	1,598	1,883	1,799	7,374	7,360	7,154	1,502	
1,9	7,258	1,491	1,636	2,001	1,904	7,680	7,663	7,419	1,537	
2,0	7,520	1,515	1,674	2,123	2,012	7,987	7,968	7,677	1,563	

Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2,1	7,779	1,538	1,711	2,245	2,119	8,291	8,257	7,931	1,589	
2,2	8,034	1,560	1,748	2,369	2,227	8,595	8,567	8,180	1,614	
2,3	8,285	1,581	1,784	2,494	2,336	8,894	8,861	8,427	1,638	
2,4	8,534	1,601	1,818	2,616	2,440	9,181	9,144	8,669	1,661	
2,5	8,779	1,621	1,858	2,756	2,556	9,506	9,462	8,893	1,684	
2,6	9,022	1,641	1,893	2,889	2,669	9,809	9,759	9,144	1,706	
2,7	9,262	1,659	1,928	3,021	2,779	10,106	10,049	9,377	1,728	
2,8	9,501	1,678	1,959	3,151	2,888	10,389	10,327	9,607	1,749	
2,9	9,738	1,695	1,994	3,286	3,000	10,688	10,618	9,835	1,769	
3,0	9,972	1,713	2,029	3,430	3,118	10,992	10,915	10,029	1,789	
3,1	10,205	1,729	2,064	3,572	3,231	11,299	11,213	10,282	1,809	
3,2	10,436	1,745	2,099	3,718	3,347	11,605	11,507	10,502	1,828	
3,3	10,666	1,761	2,135	3,871	3,467	11,922	11,812	10,719	1,847	
3,4	10,894	1,777	2,170	4,025	3,588	12,236	12,142	10,935	1,866	

Примечание: а)  $V$  — истинный объем вислей ртутной капли; б)  $S$  — истинная поверхность вислей ртутной капли; в)  $d$  — экваториальный диаметр капли; г)  $H$  — высота капли; д) по формуле (2); е) по формуле (3); ж) по формуле (4); з) по формуле (5); и) по формуле (6); к) по формуле (7); л)  $S_0$  — поверхность шарового сегмента по формуле (10).

Таблица 2

Объем, поверхность, экваториальный диаметр и высота висячей ртутной капли.  
Диаметр контакта 0,02 см

а) $V \times 10^{+3}$ с.м. <sup>3</sup>	б) $S \times 10^{+2}$ с.м. <sup>2</sup>	в) $d \times 10^{+1}$ с.м.	г) $H \times 10^{+1}$ с.м.	д) $V_1 \times 10^{+3}$ с.м. <sup>3</sup>	е) $V_2 \times 10^{+3}$ с.м. <sup>3</sup>	ж) $S_1 \times 10^{+2}$ с.м. <sup>2</sup>	з) $S_2 \times 10^{+2}$ с.м. <sup>2</sup>	и) $S_3 \times 10^{+2}$ с.м. <sup>2</sup>	к) $d_* \times 10^{+1}$ с.м.	л) $S_0 \times 10^{+2}$ с.м. <sup>2</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0,1	1,011	0,574	0,565	0,097	0,097	1,019	1,019	1,042	0,580	1,011
0,2	1,623	0,721	0,726	0,198	0,198	1,644	1,644	1,654	0,726	1,623
0,3	2,137	0,823	0,843	0,299	0,299	2,180	2,180	2,167	0,831	2,136
0,4	2,596	0,905	0,938	0,402	0,409	2,668	2,667	2,625	0,914	2,594
0,5	3,018	0,972	1,021	0,505	0,518	3,120	3,118	3,047	0,985	3,015
0,6	3,413	1,032	1,095	0,610	0,630	3,553	3,550	3,440	1,046	3,410
0,7	3,787	1,084	1,163	0,716	0,743	3,965	3,961	3,813	1,102	3,782
0,8	4,145	1,132	1,226	0,823	0,858	4,367	4,360	4,168	1,152	4,136
0,9	4,488	1,175	1,286	0,931	0,977	4,757	4,747	4,508	1,198	4,477
1,0	4,819	1,216	1,344	1,040	1,097	5,147	5,134	4,836	1,241	4,805
1,1	5,140	1,253	1,399	1,150	1,220	5,524	5,507	5,153	1,281	5,122
1,2	5,452	1,288	1,452	1,262	1,347	5,896	5,875	5,461	1,318	5,430
1,3	5,757	1,321	1,506	1,375	1,478	6,277	6,250	5,760	1,354	5,729
1,4	6,055	1,352	1,558	1,491	1,613	6,651	6,617	6,052	1,388	6,021
1,5	6,348	1,382	1,611	1,610	1,754	7,036	6,994	6,337	1,420	6,306
1,6	6,635	1,410	1,664	1,787	1,900	7,422	7,371	6,616	1,451	6,584
1,7	6,918	1,437	1,717	1,856	2,053	7,813	7,751	6,888	1,481	6,857

Примечание: Смысл обозначений в заголовках столбцов и формулы, по которым они вычислялись, разъяснены в примечании к табл. I.

$$S_1 = \pi \left( \frac{d+H}{2} \right)^2, \quad (4)$$

$$S_2 = \pi dH, \quad (5)$$

$$S_3 = \pi d_*^2 = 6^{2/3} \pi^{2/3} V^{2/3}, \quad (6)$$

где

$$d_* = \left( \frac{6}{\pi} \right)^{1/3} V^{1/3}. \quad (7)$$

Результаты расчетов по формулам (2) — (7) приведены в 5—10 столбцах таблицы. Как видно, наиболее близкие к значению истинного объема и истинной поверхности висячей ртутной капли результаты дают расчеты по формулам (3) и (5) (см. столбцы 6 и 8). Заметные ошибки дает расчет поверхности висячей капли по формуле (6) в предположении, что капля известного объема  $V$  представляет из себя полную сферу (см. столбец 9).

Если объем висячей ртутной капли неизвестен, но имеются опытные данные по экваториальному диаметру и высоте висячей капли (полученные, например, путем измерения этих величин на фотографии капли с помощью измерительного микроскопа); то по табл. 1 и 2 также можно найти истинные объем и поверхность капли.

Для определения истинного объема висячей ртутной капли следует по формуле (3) вычислить приближенное значение объема, а затем по табл. 1 и 2 (столбцы 6 и 1) с помощью интерполяции найти истинное значение объема.

Для определения истинной поверхности висячей ртутной капли следует по формуле (5) вычислить приближенное значение поверхности, а затем по табл. (столбцы 8 и 2) с помощью интерполяции найти истинное значение поверхности.

Можно находить по табл. 1 и 2 истинное значение объема и поверхности висячей ртутной капли непосредственно по опытным данным  $d$  или  $H$  с помощью линейной интерполяции (столбцы 3, 4 и 1 или 2). Но это менее точно, так как  $d$  и  $H$  не пропорциональны  $V$  или  $S$ .

Если диаметр контакта находится в интервале значений 0,02—0,5 см (и не равен точно значениям 0,02 и 0,05, приведенным в таблицах), то истинное значение  $V$  или  $S$  можно найти путем интерполяции данных, приведенных в табл. 1 и 2.

В столбце (11) приведены результаты расчетов поверхности висячей ртутной капли в предположении, что при заданном объеме она имеет форму неполной сферы (шарового сегмента). Для этого по известному объему  $V$  и основанию (хорда)  $a$  этого шарового сегмента определялись сначала его диаметр  $d_0$  и высота  $H_0$  путем последовательных приближений по формулам

$$V = \frac{\pi}{6} d_0^3 - \frac{\pi}{6} (d_0 - H_0) \left[ \frac{4}{3} a^2 + (d_0 - H_0)^2 \right], \quad (8)$$

$$\left( \frac{d_0}{2} \right)^2 = \left( H_0 - \frac{d_0}{2} \right)^2 + \left( \frac{a}{2} \right)^2. \quad (9)$$

А затем по найденным значениям  $d_0$  и  $H_0$  вычислялась поверхность шарового сегмента по формуле

$$S_0 = \pi d_0^2 - \pi d_0 (d_0 - H_0). \quad (10)$$

Результаты расчетов по формуле (10) представлены в столбце (11), обеих таблиц.

В этом случае вычисленные значения поверхности лучше всего согласуются с истинной поверхностью (см. столбцы 2 и 11).

### Выводы

1. На основе цифрового материала, полученного ранее на вычислительной электронно-цифровой машине МИНСК-1 при численном решении уравнения Лапласа, составлены таблицы для вычисления точного значения поверхности висячих ртутных капель для случая двух контактов разного диаметра (0,02 и 0,05 см) в интервале объемов капель 0,1—3,4 мм<sup>3</sup> (через 0,1 мм<sup>3</sup>).

2. Показано, что применяемые обычно приближенные эмпирические формулы для ртутных капель дают результаты, отличающиеся от их истинного значения.

3. Следует рекомендовать использовать полученные в этой работе таблицы во всех физико-химических и электрохимических исследованиях, связанных с использованием висячих ртутных капель.

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, Э. А. Стромберг. Завод. лабор., 27, 3 (1961).
2. А. Г. Стромберг, Э. А. Захарова. Завод. лабор., 30, 261 (1964).
3. В. И. Мелик-Гайказян. Изв. ТПИ, 136, стр. 110, 1965.
4. Н. К. Адам. Физика и химия поверхностей. Гостехиздат (1947).
5. F. Bashfort, J. Adams. Capillary Action, Cambridge, 1883.
6. А. Н. Крылов. Лекции о приближенных вычислениях. Академиздат, М., (1950).
7. S. Fordham. Proc. Roy Soc. London, 194, 1, 1948.