

УДК 541.18

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. РУСАНОВ, Н. Н. КОЧУРОВА, В. Н. ХАБАРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ ОТ ДАВЛЕНИЯ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 17 II 1971)

Интерес к исследованию зависимости поверхностного натяжения от параметров состояния в значительной мере обусловлен важной информацией, которую можно получить из экспериментальных данных при использовании термодинамических расчетов. Так, по температурной зависимости поверхностного натяжения можно рассчитать поверхностную энтропию, а по зависимости от состава — поверхностный состав. Аналогично можно попытаться использовать экспериментальное исследование зависимости поверхностного натяжения от давления для определения поверхностной плотности жидкой фазы на границе с газообразной фазой. Для проведения такого эксперимента, конечно, необходимо, чтобы посторонний газ, используемый для создания внешнего давления, достаточно мало растворялся в жидкой фазе и достаточно мало адсорбировался, не нарушая существенно структуры поверхностного слоя. На практике это условие трудно выполнить, поскольку для создания надежно измеряемого эффекта требуются довольно высокие давления, а растворимость газов возрастает вместе с давлением.

Термодинамический анализ ⁽¹⁾ показывает, что необходимым экспериментальным признаком малой растворимости и малой адсорбируемости газа является увеличение поверхностного натяжения с ростом давления. Подавляющее большинство имеющихся в литературе ⁽²⁻¹⁰⁾ экспериментальных данных о связи поверхностного натяжения с давлением демонстрирует зависимость противоположного типа и, следовательно, является непригодным для расчета плотности поверхностных слоев. Это связано с тем, что почти все применявшиеся газы (за исключением гелия) все же достаточно растворимы в исследовавшихся жидкостях. Лишь в немногих опытах с гелием (для систем $H_2O - He$ ^(8, 9) и $C_6H_{14} - He$ ⁽⁸⁾) наблюдалось слабое возрастание поверхностного натяжения вместе с давлением, однако этому факту не было придано должного значения и он рассматривался лишь как некая аномалия. В действительности же эти опыты показывают, что гелий является единственным газом, применение которого в указанных экспериментах может дать ценный материал для расчета плотности поверхностного слоя.

В нашем сообщении приводятся результаты исследования зависимости поверхностного натяжения от давления в системах $H_2O - He$ при 18 и 20° и $CCl_4 - He$ при 18, 19 и 21°, в интервале давлений 1—71 ат. При выборе методики и создании установки, помимо всех условий, связанных с высоким давлением и термостатированием, необходимым требованием являлась высокая точность измерений поверхностного натяжения, поскольку симбатная зависимость поверхностного натяжения от давления выражена весьма слабо. В данной работе измерение поверхностного натяжения производилось методом максимального давления в газовом пузырьке на гравитационном приборе П. П. Пугачевича ⁽¹¹⁾ с погрешностью не более 0,02 дин/см. Схема установки представлена на рис. 1. Гравитационный прибор помещался в стальную цилиндрическую камеру

(с высотой 620 мм, наружным диаметром 390 мм и внутренним 100 мм) высокого давления со смотровыми окнами, представляющими собой фланцы с притертыми к ним и приклеенными канадским бальзамом стеклами К-8 толщиной 30 мм. Избыточное давление для образования пузырьков в приборе создавалось путем нагревания некоторого объема газа, удаленного от камеры на достаточное расстояние и сообщающегося с прибором при помощи трубки, термостатируемой вблизи камеры. Величина максимального давления в пузырьке, выраженная высотой столба исследуемой жидкости H , определялась через смотровое окно камеры при помощи катетометра КМ-6 с точностью $\pm 0,0002$ см. Термостатирова-

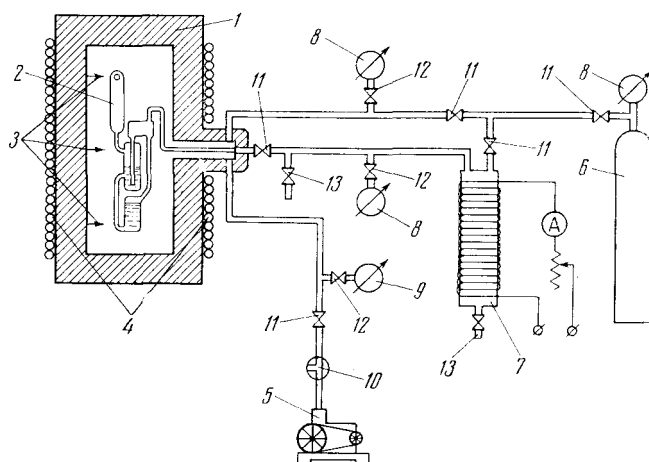


Рис. 1. Принципиальная схема установки. 1 — камера высокого давления; 2 — прибор Пугачевича ГАЗП-1КТ, 3 — термопары, 4 — змеевик термостата, 5 — вакуумный насос, 6 — баллон с гелием, 7 — обогреваемый объем газа, 8 — манометры, 9 — мановакууметр, 10 — трехходовый кран, 11 — вентили, отсекающие газовую и вакуумную линии от камеры высокого давления, 12 — вентили, отсекающие манометры и мановакууметр, 13 — вентили, соединяющие систему с атмосферой

ние камеры с точностью $\pm 0,05^\circ$ производилось наружным медным змеевиком, по которому подавалась вода из термостата. Снаружи камера вместе со змеевиком покрыта толстым теплоизолирующим слоем. Контроль температуры внутри камеры осуществлялся при помощи трех герметичных хромель-канелевых термопар (в чехлах из нержавеющей стали), помещенных на трех различных по высоте уровнях. Температура регистрировалась полуавтоматическим потенциометром Р 2/1, а давление газа в камере — образцовыми манометрами. Перед каждым опытом в течение нескольких часов производилось удаление воздуха из камеры и насыщение исследуемой жидкости гелием путем многократного вакуумирования камеры с прибором и наполнения ее гелием.

Измерение поверхностного натяжения производилось как при повышении, так и при понижении давления, причем в обоих случаях получалась одна и та же зависимость. Значения поверхностного натяжения σ рассчитывались по формуле Кантора с двумя членами

$$\sigma = \frac{1}{2} g d r H (1 - 2r / 3H), \quad (1)$$

где $g = 981$ см/сек² (на широте Ленинграда), d — плотность исследуемой жидкости, r — радиус капилляра в гравитационном приборе, H — разность уровней конца капилляра и мениска в манометрической трубке прибора в момент отрыва пузырька. Третий член в формуле Кантора можно было не учитывать (он составляет около 0,001 дин/см).

Результаты измерений для воды и CCl_4 представлены в табл. 1 и 2. В обоих случаях поверхностное натяжение σ возрастает вместе с давлением P . Для воды зависимость прямолинейна, с наклоном $d\sigma/dP = 3,7 \cdot 10^{-9}$ см (наклон определялся по экспериментальным точкам методом наименьших квадратов), практически одинаковым для обеих температур. Сравнение этого значения с данными ⁽⁸⁾ (насколько это можно сделать, так как в ⁽⁸⁾ приведены не численные значения, а мелкомаштабный график) указывает на хорошее согласие обоих результатов.

Таблица 1

Поверхностное натяжение воды при различных давлениях

P , ат	σ , дин/см	P , ат	σ , дин/см
При 18°			
		25	73,13
1	73,04	27	73,14
2	73,05	29	73,15
3	73,05	31	73,16
5	73,06	36	73,18
7	73,07	41	73,20
9	73,08	46	73,22
1	73,09	51	73,24
3	73,10	61	73,29
15	73,10	71	73,30
17	73,11	При 20°	
19	73,12	1	72,75
21	73,12	51	72,93
23	73,12		

Таблица 2

Поверхностное натяжение CCl_4 при различных давлениях

P , ат	σ , дин/см	P , ат	σ , дин/см	P , ат	σ , дин/см
При 21°		При 19°		При 18°	
1,0	26,57	1	26,85	6	26,95
11,0	26,63	6	26,85	11	26,96
31,0	26,68	11	26,87	16	26,97
		16	26,87	21	27,00
		21	26,88	26	27,02
		26	26,89	32	27,04
		31	26,93	36	27,08
		36	26,94		
		41	26,97		

В случае CCl_4 наклон $d\sigma/dP$ составил $\approx 3,6 \cdot 10^{-9}$ см. В изученном узком температурном интервале изменение наклона с температурой не выходит за пределы ошибок опыта — в координатах относительного поверхностного натяжения все точки ложатся практически на одну прямую.

Полученные результаты позволяют оценить автоадсорбцию и плотность поверхностного слоя исследованных жидкостей. Для совершенно нерастворимого и неадсорбируемого газа расчет производится по формулам

$$\Gamma = -\rho^{(\alpha)}(d\sigma/dP)_T, \quad (2)$$

$$\frac{\rho^{(\alpha)} - \rho^{(\sigma)}}{\rho^{(\alpha)}} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{d\sigma}{dP} \right)_T, \quad (3)$$

где Γ — автоадсорбция жидкости, $\rho^{(\sigma)}$ — ее плотность, $\rho^{(\alpha)}$ — плотность поверхностного слоя толщиной τ . По формуле (2) при 20° для воды и CCl_4 находим соответственно значение $\Gamma = -2,1 \cdot 10^{-10}$ мол/см² и $\Gamma = -3,6 \cdot 10^{-11}$ мол/см². При использовании формулы (3) необходимо сделать предположение о толщине поверхностного слоя. Если принять модель монослоя и считать τ равным среднему межмолекулярному расстоянию в объемной фазе (около 3,1 Å для воды и 5,5 Å для CCl_4 при 20°), то понижение плотности в поверхностном слое для воды составляет 12%, а для CCl_4 6% по сравнению с объемной фазой. Величина погрешности при проведении расчетов по формулам (2) и (3) определяется прежде всего ошибкой в нахождении производных $d\sigma/dP$. Для воды относительная ошибка не превышала 15%, а для CCl_4 была несколько выше вследствие более узкого интервала исследованных давлений. Дополнительную ошибку может внести то обстоятельство, что гелий хотя и очень мало, но все же растворим в исследуемых жидкостях (растворимость гелия в воде при 20° составляет $8,3 \cdot 10^{-4}$ мол. %). Рассмотрение более общих

формула (1) показывает, что учет растворимости газа приводит к увеличению эффекта понижения плотности в поверхностном слое. Поэтому формулы (2) и (3), строго говоря, указывают лишь верхнюю границу возможного эффекта для чистой жидкости.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
28 I 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Русапов, Фазовые равновесия и поверхностные явления, 1967, стр. 102.
² A. Kundt, Ann. phys. Chem., **12**, 538 (1881). ³ T. W. Richards, E. K. Carver, J. Am. Chem. Soc., **43**, 827 (1921). ⁴ L. Z. Pollara, J. Phys. Chem., **46**, 1163 (1942).
⁵ E. W. Hough, B. B. Wood, M. J. Rzaa, J. Phys. Chem., **56**, 996 (1952). ⁶ П. Е. Большаков, Г. Т. Левченко, Тр. Гос. н.-и. и проектн. инст. азотн. пром. и продуктов орг. синтеза, № 2, 33, 46 (1953). ⁷ C. L. Cutting, D. C. Jones, J. Chem. Soc., 1955, 4067. ⁸ E. J. Slowinski, E. E. Gates, C. E. Waring, J. Phys. Chem., **61**, 808 (1957). ⁹ J. Gielessen, W. Z. Schmatz, Zs. phys. Chem. N. F., **27**, 157 (1961). ¹⁰ W. L. Masterton, J. Bianchi, E. J. Slowinski, J. Phys. Chem., **67**, 615 (1963). ¹¹ П. П. Пугачевич, ЖФХ, **38**, 1377 (1964).