

УДК 543.542:546.212

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. КОЧУРОВА, А. И. РУСАНОВ, В. Ф. МИШУКОВ

ДИНАМИЧЕСКОЕ ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ NaCl И CsCl

(Представлено академиком Б. П. Никольским 26 IV 1976)

Исследование динамического поверхностного натяжения дает возможность изучить процесс формирования структуры поверхности жидкости во времени. Интересным объектом для такого исследования являются водные растворы электролитов, изучая которые мы одновременно сталкиваемся с проявлением структурных свойств воды и характером гидратации ионов. В настоящей работе определялось динамическое поверхностное натяжение водных растворов NaCl и CsCl в зависимости от концентрации соли и температуры. Как известно, раствор NaCl содержит положительно гидратированные ионы Na^+ , а раствор CsCl — отрицательно гидратированные ионы Cs^+ (¹), поэтому при их сравнительном изучении было интересно проследить влияние характера гидратации на динамическое поверхностное натяжение.

Растворы готовились следующим образом. Препарат NaCl марки «ч» был дважды перекристаллизован из водного раствора. После высушивания он, так же как препарат CsCl марки х.ч., для удаления возможных органических примесей плавился в платиновом тигле и выдерживался в жидком состоянии в течение 2 час. После охлаждения готовился раствор. Растворы меньшей концентрации готовились последовательным разбавлением. Концентрация растворов контролировалась весовым анализом.

Измерение динамического поверхностного натяжения проводилось методом осциллирующей струи, который позволяет

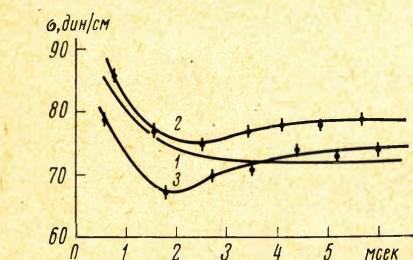


Рис. 1. Зависимость динамического поверхностного натяжения от времени жизни поверхности t при 25°С: 1 — вода по данным (²), 2 — водный раствор NaCl (17,53 вес. %), 3 — водный раствор CsCl (13,3 вес. %)

определять поверхностное натяжение с временем жизни поверхности от десятитысячных долей секунды. Установка, методика измерений и обработка опытных данных были такими же, как в работе (²). Относительная погрешность измерений поверхностного натяжения составляла $\pm 1,5\%$. Измерения проводились при температурах 15, 20, 25°С и концентрациях: NaCl 1,04; 5,15; 17,53 вес. %; CsCl 1,08; 6,5; 13,3 вес. %. Результаты измерений представлены в табл. 1 и на рис. 1.

При тех значениях времени жизни поверхности и концентрации растворов, которые были в наших опытах, динамическое поверхностное натяжение, как и равновесное, повышается при увеличении концентрации электролита и падает с ростом температуры. Правда, следует отметить, что возраст поверхности в экспериментах не слишком мал, и состояние довольно близко к равновесию. При самых малых временах исследованного интервала ($t < 1,5$ мсек) возникает температурная инверсия: поверхностное натяжение начинает, наоборот, возрастать с температурой. Аналогич-

ная зависимость для предельного ($t \rightarrow 0$) динамического поверхностного натяжения водного раствора NaCl наблюдалась в работе (3).

Полученные данные демонстрируют весьма интересную зависимость поверхностного натяжения от возраста поверхности. При малых временах жизни динамическое поверхностное натяжение выше статического и с возрастом уменьшается. Далее, для всех исследованных концентраций поверхностное натяжение проходит через минимум, после чего асимптотически приближается к своему равновесному значению. Наличие минимума

Таблица 1

Динамическое поверхностное натяжение (σ , дин/см) водных растворов NaCl и CsCl в зависимости от времени жизни поверхности (t , мсек)

T, °C	NaCl, вес. %						CsCl, вес. %					
	1,04		5,15		17,53		1,08		6,5		13,3	
	<i>t</i>	σ	<i>t</i>	σ	<i>t</i>	σ	<i>t</i>	σ	<i>t</i>	σ	<i>t</i>	σ
15	0,7	95	0,9	83	0,7	86	0,8	77	0,6	74	0,6	81
	1,7	80	1,8	74	1,6	80	1,7	72	1,6	72	1,7	72
	2,6	71	2,7	70	2,4	77	2,5	70	2,5	71	2,6	71
	3,4	70	3,6	72	3,2	79	3,3	71	3,3	72	3,4	74
	4,3	69	4,5	72	4,0	80	4,1	72	4,1	73	4,3	75
	5,2	70	5,4	73	4,8	80	4,8	72	4,9	74	5,0	75
	6,9	72	7,1	74	5,5	80	5,6	74				
	7,8	73	8,8	74								
20	0,9	87	0,7	86	0,7	95	0,7	83	0,6	73	0,7	83
	1,8	72	1,7	73	1,4	78	1,7	71	1,6	71	1,7	70
	2,7	70	2,6	69	2,4	76	2,5	69	2,5	69	2,5	70
	3,6	69	3,4	70	3,3	77	3,3	69	3,4	69	3,5	71
	4,5	69	4,2	72	4,1	79	4,1	71	4,2	71	4,3	73
	5,4	69	4,9	71	5,6	78	4,9	70	5,0	72	5,1	74
	6,2	70	5,7	72	6,4	80	5,7	72	5,8	73		
	7,8	72	6,5	72			6,4	73	6,5	73		
25			7,3	73			7,2	73				
	0,7	91	0,8	88	0,8	86	0,7	71	0,6	72	0,6	79
	1,8	71	1,9	73	1,6	77	1,7	68	1,7	69	1,8	67
	2,7	69	2,9	69	2,5	75	2,6	67	2,5	68	2,7	70
	3,6	69	3,8	70	3,4	77	3,4	68	3,4	69	3,5	71
	4,5	69	4,7	70	4,1	78	4,2	69	4,2	70	4,4	73
	6,2	69	5,6	71	4,9	78	5,0	70	5,0	71	5,2	73
	7,1	70	6,5	71	5,7	79	5,8	70	5,8	72	6,0	74
	8,0	71	8,2	73			6,5	71				
							7,3	72				

можно объяснить следующим образом. После образования свежей поверхности со структурой, характерной для объемной фазы, на быстро протекающий релаксационный процесс установления равновесной структуры поверхностного слоя и понижения поверхностного натяжения начинает оказывать влияние более медленный процесс диффузии электролита с поверхности в объемную фазу, который сопровождается повышением поверхностного натяжения. Совместное протекание этих двух процессов, видимо и приводит к появлению минимума поверхностного натяжения.

Рассмотрим теперь влияние природы ионов. Положение минимума поверхностного натяжения для раствора CsCl смещено в сторону малых времен по сравнению с раствором NaCl, что можно объяснить большим коэффициентом диффузии у иона Cs⁺, чем у иона Na⁺ (4). Соответственно и время установления равновесного значения поверхностного натяжения для раствора CsCl меньше, чем для раствора NaCl. В полученных нами результатах отчетливо проявляется различный характер гидратации ионов Na⁺ и Cs⁺. Изотерма динамического поверхностного натяжения для раст-

вора NaCl расположена несколько выше, а для раствора CsCl — ниже, чем для воды по результатам работы ⁽²⁾ (рис. 1). Очевидно, это может быть связано с тем, что ион Cs⁺ разрыхляет, а ион Na⁺, наоборот, стабилизирует структуру воды ⁽¹⁾.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
16 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., Изд. АН СССР, 1957. ² Н. Н. Кочурова, Ю. А. Шевченко, А. И. Русанов, Колл. журн., т. 36, 785 (1974). ³ E. Kleinman, Ann. Phys. v. 80, 245 (1926).