

14 кг/см². Результаты этого расчета приведены в табл. 3 и 4. Рассчитанные значения энтропии отличаются от известных [6] во всей области параметров состояния не более чем на 0.5%.

Поступила 19 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

- Новиков И. И., Трелин Ю. С. Построение энтропийных диаграмм по экспериментальным данным о скорости звука. Атомная энергия, 1961, т. 10, № 5.
- Новиков И. И., Шелудяков Е. П. Термодинамическая диаграмма $t-s$ для ртути, построенная по экспериментальным данным о скорости звука. ПМТФ, 1966, № 2.
- Адонин В. И., Новиков И. И., Шелудяков Е. П. Экспериментальное определение скорости распространения звуковых волн в насыщенном паре воды при высоких давлениях. ПМТФ, 1964, № 5.
- Новиков И. И., Шелудяков Е. П. Скорость звука в насыщенных и перегретых парах ртути. Сб. «Исследования при высоких температурах», Изд-во «Наука», 1966.
- Соловьев А. Н., Шелудяков Е. П. Скачок термодинамической скорости звука и определение некоторых параметров насыщенных паров. ПМТФ, 1967, № 3.
- Справочник, Fundamentals and Equipment. NEW York, ASHRAE, 1965.

ИЗМЕРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ СПИРТО-ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ДВУХ СКАЧКОВ

А. А. Киряненко, А. Н. Соловьев

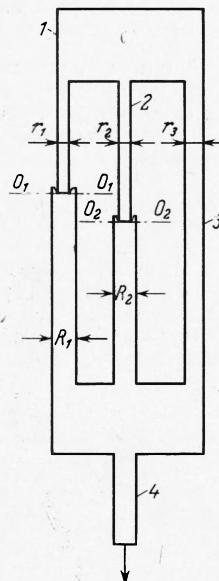
(Новосибирск)

Измерения поверхностного натяжения агрессивных непрозрачных жидкостей при большом давлении насыщенных паров и высокой температуре весьма сложны.

Ниже описывается метод, пригодный для таких случаев, названный методом двух скачков. Опробование метода произведено на спирто-водных смесях, поверхностное натяжение которых определено только до 50° С. Поэтому результаты методических исследований имеют и самостоятельный интерес. В основу положен метод капиллярного поднятия в сообщающихся трубках разного диаметра. Принципиальная схема метода изображена на фиг. 1.

Два рабочих капилляра с радиусом r_1 и r_2 переходят в сечениях O_1O_1 и O_2O_2 в трубки с радиусами R_1 и R_2 . Снизу и сверху трубки соединены общими камерами. Параллельно поставлен третий капилляр с постоянным радиусом r_3 по высоте. Для простоты суждений примем $r_1 = r_2 = r_3 = r$, а $R_1 = R_2 = R$. Вначале вся система снизу заполняется исследуемой жидкостью, а затем жидкость начинает медленно удаляться через трубку 4. Проследим по фиг. 2 за характером изменения уровня в всех трех коленах (1, 2, 3) в зависимости от количества отсасываемой жидкости V . Одновременное понижение уровня во всех трех коленах будет происходить до тех пор, пока уровень в первом колене не достигнет сечения O_1O_1 , а $V = V_1$, и на конце капилляра не вырастет, как в методе максимального давления, пузырек пара (или газа) с радиусом $r_n = r$. В этот момент произойдет резкое расширение пузырька и уровень в первом колене скачком опустится, а во втором и третьем — скачком поднимется так, что между ними установится разность уровней h_k , равная капиллярному поднятию

$$h_k = 2\sigma\gamma^{-1} (1/r - 1/R)$$



Фиг. 1

Здесь σ — поверхностное натяжение, γ — удельный вес жидкости.

Указанная разность уровней будет сохраняться до тех пор, пока уровень при дальнейшем отсасывании жидкости во втором капилляре не достигнет сечения O_2O_2 , а $V = V_2$, и не произойдет второй скачок.

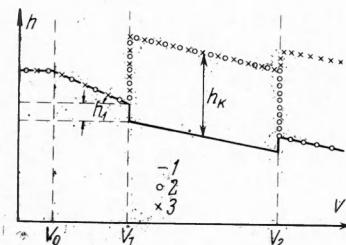
Полное изменение объема жидкости между двумя скачками в трубке R_2 (фиг. 2) будет $\Delta V = V_1 - V_2 = h_k \pi (R^2 + 2r^2)$. Исключая h_k , получим

$$\sigma = \frac{\gamma \Delta V}{2\pi} \frac{1}{(R^2 + 2r^2)(1/r - 1/R)} = C \gamma \Delta V$$

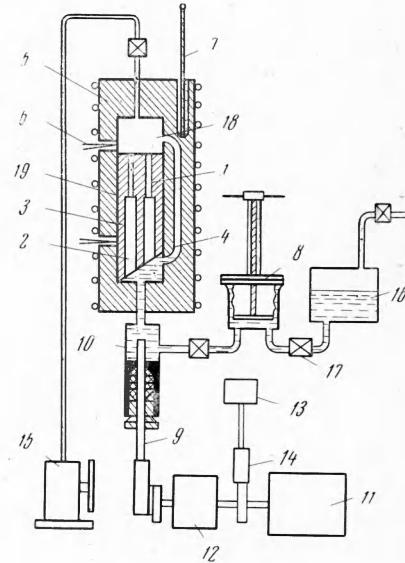
Таким образом, для определения поверхностного натяжения при известных размерах системы и известной плотности достаточно измерить ΔV или величину, пропорциональную ей. Третий капилляр предназначен для фиксации начала и конца рабочего периода. В принципе можно использовать как абсолютный, так и относительный варианты метода.

Предлагаемый метод позволяет производить измерения как в атмосфере инертного газа, так и в насыщенных парах исследуемой жидкости.

Весьма существенно правильно выбрать соотношения размеров. Расчетная формула метода не накладывает ограничений на размеры капилляров. Исключение составляет лишь тривиальный случай $r_1 = R_1$ и $r_2 = R_2$.



Фиг. 2



Фиг. 3

Анализ погрешностей приводит к выводу о необходимости уменьшить отношение r_2 / R_1 . Есть еще некоторые ограничения, связанные с техникой проведения опыта и технологией изготовления. Эти ограничения следующие:

1. Условия образования пузырька в обоих коленах должны быть идентичными, т. е. $r_1 = r_2$ и $R_1 = R_2$. Это позволяет исключить влияние краевого угла.

2. Величина падения уровня в первом колене h_1' должна быть не менее (2—4) R_1 , так как в противном случае не будет резкого скачка достаточной величины, и на конце первого капилляра пузырек просто увеличится.

3. Величина скачка в третьем капилляре должна быть не менее нескольких мм для надежной фиксации.

4. Уменьшение радиусов r_1 и r_2 связано с серьезными технологическими трудностями. Записывая условия равновесия жидкости в сообщающихся трубках разных диаметров до и после первого скачка и условие баланса массы в момент скачка, а также имея в виду, что

$$r_1 = r_2 = r, \quad R_1 = R_2 = R, \quad h_1' = nR \quad (n = 1, 2, 3\dots)$$

получим следующие выражения:

$$\begin{aligned} \frac{r_3}{R} &= \left[\frac{1}{h_k/h_1' - 1} - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad \frac{\Delta}{h_k} = \left[1 + \left(\frac{r}{R} \right)^2 + \left(\frac{r_3}{R} \right)^2 \right]^{-1}, \\ h_k &= \frac{2\sigma}{\gamma} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) \\ h_1' &= nR \quad (n = 1, 2, 3\dots) \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь Δ — величина скачка в третьем колене.

Пользуясь этими уравнениями, можно рассчитать r_3/R и Δ при известных значениях σ , γ , n и r / R . Лучше такой подбор производить по графикам функций (1). Для спирта при $r = 0.25$ мм оптимальными оказались $R = 2$ мм, $r_3 = 1.5$ мм и $\Delta = 5$ мм.

Таблица 1

$T, {}^{\circ}\text{C}$	$N, \text{чмп}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$\sigma, \text{дин/см}$	$T, {}^{\circ}\text{C}$	$N, \text{чмп}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$\sigma, \text{дин/см}$
Бидистиллированная вода							
21.8	1481	0.997	72.08	150.0	1079	0.914	48.12
23.05	1486	0.996	72.23	150.8	1077	0.913	47.97
100.0	1252	0.963	58.86	151.0	1074	0.913	47.88
Система этиловый спирт — вода (96 объемн. %)							
16.5	590	0.810	23.33	86.70	458	0.746	16.69
20.0	580	0.806	22.79	90.0	445	0.742	16.11
37.2	557	0.792	21.52	132.0	363	0.693	12.30
39.3	552	0.790	21.28	134.2	361	0.691	12.15
59.9	516	0.770	19.38	148.3	324	0.670	10.59
65.5	507	0.766	18.94	148.8	320	0.669	10.44
83.5	467	0.750	17.08	152.5	315	0.660	10.15
Система этиловый спирт — вода (78 объемн. %)							
17.1	650	0.868	27.53	124.1	442	0.770	16.59
18.9	657	0.867	27.77	128.0	424	0.766	15.86
20.0	646	0.865	27.28	160.8	359	0.729	12.79
50.0	600	0.839	24.55	168.0	330	0.718	11.57
83.2	528	0.810	20.89	169.9	337	0.717	11.81
Система этиловый спирт — вода (51 объемн. %)							
19.5	697	0.929	31.63	103.4	557	0.855	23.23
20.0	702	0.928	31.77	110.6	541	0.850	22.45
21.5	688	0.927	31.14	131.3	506	0.830	20.50
22.0	698	0.926	31.53	147.7	477	0.811	18.89
42.5	663	0.910	29.43	160.7	448	0.798	17.47
74.2	607	0.883	26.16	170.3	425	0.784	16.25
Система этиловый спирт — вода (19 объемн. %)							
20.1	955	0.974	45.39	140.2	681	0.883	29.33
22.5	951	0.970	45.00	140.5	686	0.882	29.53
89.0	803	0.928	36.36	168.0	618	0.850	25.62
90.0	798	0.927	36.12	170.1	611	0.848	25.28
Система этиловый спирт — вода (6 объемн. %)							
19	1232	0.989	59.44	105.7	985	0.940	45.00
21.5	1218	0.989	58.80	122.5	938	0.926	42.36
63.7	1093	0.971	51.78	145.3	883	0.904	38.95
65.1	1096	0.970	51.88	148.5	868	0.901	38.16
100.0	1005	0.945	46.36	169.5	803	0.880	34.50
103.0	997	0.943	45.88	171.0	798	0.879	34.21

Принципиальная схема экспериментальной установки изображена на фиг. 3. Стеклянные рабочие капилляры 1, пришлифованные к более широким стеклянным трубкам 2, плотно вставлены в цилиндр из нержавеющей стали 3, который, в свою очередь, помещен в герметичный стакан 19. Третий стеклянный капилляр 4, предназначенный для фиксации скачков, выполнен в виде водомерного стекла. вся система помещается в разъемный медный блок 5, обогреваемый снаружи электрическим нагревателем. Температура измерялась двумя хромель-алюмелевыми термопарами 6 и ртутным термометром 7 с ценой деления $0.1 {}^{\circ}\text{C}$. Изменение уровня жидкости в капиллярах производилось грубо сильфонным дозатором 8 и плавно при помощи полированного штока 9, который перемещается в камере 10 при помощи двигателя постоянного тока 11 с редуктором 12.

Объем жидкости, удаляемой из рабочего участка, пропорционален величине вертикального смещения штока, т. е. в конечном счете пропорционален числу оборотов двигателя. Поскольку использовался относительный вариант метода, то расчетную формулу можно представить в виде $\sigma = A \rho N$, где N — число оборотов двигателя между двумя скачками, A — константа прибора, ρ — плотность жидкости.

Таблица 2

Поверхностное натяжение водных растворов этилового спирта [$\text{дин}/\text{см}$] или [$\text{эрд}/\text{см}^2$]

T, °C	Концентрация спирта, объемн. %										
	96	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
20	22.8	25.1	27.1	27.9	29.5	31.9	35.2	39.6	45.1	54.2	72.4
30	22.1	23.9	26.1	26.9	28.5	30.8	34.1	38.3	43.4	52.4	71.1
40	21.2	23.1	25.3	26.2	27.7	29.8	32.9	37.1	42.3	50.9	69.7
50	20.2	22.2	24.5	25.4	26.8	28.9	31.8	36.0	41.0	49.2	68.2
60	19.3	21.3	23.3	24.5	25.9	28.0	30.9	34.9	39.4	47.6	66.4
70	18.4	20.2	22.2	23.4	24.9	26.9	29.8	33.6	38.0	46.1	64.6
80	17.4	19.1	21.1	22.3	23.7	25.8	28.8	32.6	36.9	45.1	62.8
90	16.1	18.0	19.8	21.1	22.6	24.8	27.7	31.5	35.6	43.4	60.9
100	15.5	17.2	18.9	20.2	21.7	23.9	26.8	30.4	34.5	41.7	58.9
110	14.6	16.3	17.8	19.0	20.7	22.8	25.8	29.4	33.3	40.5	56.9
120	13.6	15.2	16.8	17.9	19.6	21.8	24.8	28.3	32.0	38.7	54.8
130	12.4	14.1	15.7	16.8	18.6	20.8	23.5	26.9	30.7	36.9	52.6
140	11.6	13.0	14.7	15.9	17.6	19.8	22.6	25.6	29.4	35.3	50.3
150	10.4	12.0	13.6	14.9	16.6	18.8	21.4	24.4	27.8	33.6	48.1
160	9.2	10.9	12.6	13.8	15.6	17.7	20.1	23.1	26.5	32.0	45.7
170	8.9	9.8	11.6	12.8	14.4	16.6	19.0	21.8	25.2	30.8	43.3

Число оборотов двигателя определялось электромеханическим счетчиком импульсов 13 ТСБ 1М-100, получающим от реле 14 шесть импульсов за один оборот вала двигателя. Размеры штока подобраны так, что за время рабочего хода произошло 600—1200 импульсов. Перед заполнением система прогревалась и откачивалась до $10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$ при помощи вакуумного насоса ВН-2МГ 15. Рабочая жидкость перед заполнением системы обезгаживалась в заполнительном бачке 16, после чего засасывалась в систему через вентиль 17. Дозатором устанавливался уровень жидкости несколько ниже верхней камеры 18. Дальнейшее перемещение жидкости осуществлялось штоком.

Измерения производились только после длительного выдерживания при постоянной температуре. Обычно температура падала со скоростью не более 1 град/час. Скорость движения уровня подбиралась близкой к 0.01 см/сек. При этом в секунду счетчик отсчитывал от двух до пяти импульсов. Константа прибора была определена из опытов с 96%-ным этиловым спиртом при температуре от 20 до 170°C .

Поверхностное натяжение и плотность спирта взяты из [1—4]. Получено значение $A = 20.11 \pm 0.05$. Проведены измерения поверхностного натяжения растворов спирта в воде при концентрациях 0.6, 19, 51, 78 и 96% по объему. Концентрацию спирта в растворе определили при помощи набора поплавковых денсиметров класса точности 0.1. Результаты опытов представлены в табл. 1. В табл. 2 приведены значения поверхностного натяжения водных растворов этанола, полученные графической интерполяцией. Разброс экспериментальных данных составляет в среднем 0.7% и не превышает 1.5%. Максимально возможная погрешность оценивается в 2.5%. Основной вклад вносит погрешность в определении числа импульсов (до 2%).

Проведенные опыты показали, что метод двух скачков может быть использован для измерения поверхностного натяжения агрессивных жидкостей как в насыщенных парах, так и в атмосфере инертного газа. Для расплавленных металлов фиксация скачка может быть осуществлена электрическим способом по изменению включаемого в мостовую схему сопротивления металлического третьего капилляра. Возможность такого способа была проверена в опытах с расплавленным натрием до 800°C .

Поступила 10 XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Handbook of Chemistry and Physics. The Chemical Rubber Publishing CO. Cleveland, Ohio. Printed USA, 1960.
2. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин, Изд. об-ва «Советская энциклопедия», 1928—1933.
3. К э й Дж. и Л э би Т. Таблицы физических и химических постоянных. Физматгиз, 1962.
4. В а р г а ф т и к Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. Госэнергоиздат, 1963.