

пензии связано с увеличением времени достижения такого пересыщения раствора по отношению к дигидрату, когда скорость его кристаллизации становится ощутимой. Различие во времени полного превращения полугидратов, полученных в разных условиях, скорее всего связано с образованием на кристаллах $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ полупроницаемых солевых пленок [1, 2]. Плотность таких пленок на различных гранях кристаллов неодинакова. Поскольку форма кристаллов полугидрата сульфата кальция, полученного в растворах «х. ч.» фосфорной кислоты, существенно отличается от формы кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, получающихся в промышленных условиях, подобное объяснение представляется вполне закономерным. Содержание примесей в кристаллах $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ составляло 0,01—0,1 %, что не могло оказать существенного влияния на фазовое превращение.

1. Копылев Б. А. Технология экстракционной фосфорной кислоты.— Л.: Химия, 1981.—221 с.
2. Хамский Е. В. Кристаллизация в химической промышленности.— М.: Химия, 1979.—343 с.
3. Взаимные превращения полугидрата и дигидрата сульфата кальция в фосфорнокислых растворах / Д. Г. Наголов, Б. Д. Гуллер, Р. Ю. Зинюк и др.— Журн. прикл. химии, 1980, 53, № 12, с. 2641—2645.
4. Явгель Е. В., Варшавский В. Л., Позин М. Е. О влиянии условий кристаллизации полугидрата сульфата кальция на скорость гидратации в растворах фосфорной кислоты.— Тр. Ленинград. технол. ин-та им. Ленсовета, 1976, вып. 5, с. 39—43.
5. Лаптева Т. Г., Копылев Б. А., Позин М. Е. О влиянии магния на скорость фазового перехода полугидрата сульфата кальция в фосфорнокислых растворах при 80 °С.— Там же, с. 43—48.
6. Gilbert R. L. Crystallization of gypsum in wet process phosphoric acid.— Indust. Engng. Chem. Process. Design and Developm, 1966, 5, N 4, p. 388—391.
7. Грошев А. П. Технический анализ.— М.: Госхимиздат, 1953.—246 с.
8. Кельман Ф. Н., Бруцкус Е. Б., Ошелович Р. Х. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений.— М.: Госхимиздат, 1963.—352 с.
9. Хамский Е. В. Некоторые вопросы превращения полугидрата сульфата кальция в дигидрат.— Журн. неорган. химии, 1959, 4, № 10, с. 2399—2402.
10. Влияние примесей на стабильность α -полугидрата сульфата кальция / В. Н. Загвоздина, Е. И. Савенкова, В. И. Гашкова, А. В. Гриневич.— Свердловск, 1978.—12 с.— Рукопись деп. в отделении НИИТЭХИМа, № 1584/78 Деп.

Сумской филиал Харьковского
политехнического института

Поступила
7 июня 1982 г.

УДК 532.612+541.183

РАСЧЕТ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОСТИ, ОПРЕДЕЛЕННОГО МЕТОДОМ СТАЛАГМОМЕТРА

Е. А. Попов, Т. В. Попова

Среди методов определения поверхностного натяжения жидкостей метод сталагмометра отличается простотой оборудования, что позволяет с большой точностью определить массу капли или число капель, вытекающих из заданного объема сталагмометра. Однако расчет поверхностного натяжения по формуле [1]

$$\sigma = \frac{mg}{2\pi f (R/v^{1/3})}, \quad (1)$$

где σ — поверхностное натяжение; m — масса капли; g — ускорение свободного падения; R — радиус капилляра; v — объем падающей капли, вносит дополнительные погрешности, обусловленные ошибками в определении радиуса капилляра и функции $f(R/v^{1/3})$.

В связи с этим необходимо было еще раз рассмотреть процесс образования и отрыва капли от капилляра, чтобы установить зависи-

мость между поверхностным натяжением и массой капли или числом капель, вытекающих из сталагмометра с известным объемом. Примем, что элементарная работа, связанная с образованием капли в насыщенных парах жидкости, определяется выражением

$$dA = dFdr = gdmr, \quad (2)$$

где F — сила тяжести капли; r — радиус капли.

Это уравнение будет справедливым, если температура жидкости далека от критической, когда плотностью пара можно пренебречь (по сравнению с плотностью жидкости). Интегрируя уравнение (2) к моменту отрыва капли от капилляра и принимая форму капли сферической, получаем

$$A = \int_0^A dA = g \int_0^m dm \int_{-r}^r dr = 2gmr = gmD, \quad (3)$$

где D — диаметр капли.

Поскольку поверхностное натяжение представляет собой работу, совершаемую системой при единичном увеличении площади поверхности раздела фаз, то

$$\sigma = \frac{A}{S} = \frac{gmD}{S}, \quad (4)$$

где S — площадь поверхности капли.

Учитывая, что

$$m = \rho v, \quad (5)$$

где ρ — плотность жидкости, получаем уравнение

$$\sigma = g\rho \frac{vD}{S}. \quad (6)$$

Выразив площадь поверхности и объем капли через ее диаметр и проведя несложные преобразования, запишем следующую зависимость поверхностного натяжения жидкости от объема капли:

$$\sigma = g\rho kv^{2/3}, \quad (7)$$

где

$$k = \frac{1}{24} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{2/3}. \quad (8)$$

Если экспериментально определяемой величиной является число капель жидкости, вытекающей из сталагмометра с объемом V , то

$$n = \frac{V}{v}. \quad (9)$$

Тогда поверхностное натяжение жидкости можно выразить следующей функцией числа капель и плотности жидкости:

$$\sigma = K\rho n^{-2/3} \quad (10)$$

где

$$K = \frac{gV^{2/3}}{6^{1/3}\pi^{2/3}}. \quad (11)$$

Подставив равенство (9) и (5) в (10), получим зависимость поверхностного натяжения от массы капли и плотности жидкости:

$$\sigma = K'\rho^{1/3}m^{2/3}, \quad (12)$$

где

$$K' = \frac{g}{6^{1/3}\pi^{2/3}}. \quad (13)$$

Очевидно, проверить уравнение (10) можно, сопоставив теоретическое значение постоянной стагмометра, рассчитанное по уравнению (11), с экспериментальными, полученными для различных жидкостей с известными значениями σ и ρ по уравнению

$$K = \frac{\sigma}{\rho} n^{2/3}. \quad (14)$$

Схема экспериментальной установки для определения постоянной стагмометра по уравнению (14) представлена на рис. 1. Количество

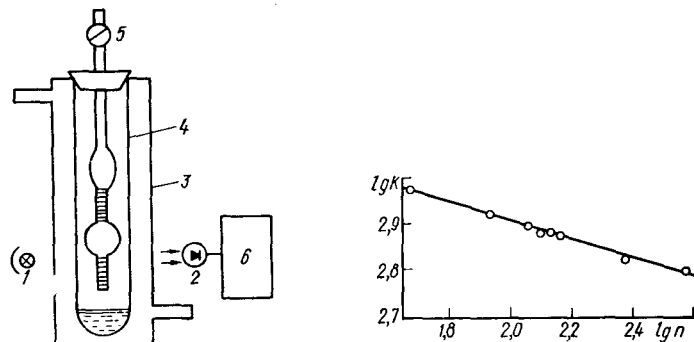


Рис. 1. Схема установки для определения поверхностного натяжения жидкости: 1 — электрическая лампа; 2 — фотодиод; 3 — термостатируемая рубашка; 4 — стагмометр; 5 — регулирующий кран; 6 — счетчик.

Рис. 2. Зависимость $\lg K$ от $\lg n$.

капель жидкости, вытекающей из стагмометра, определяли с помощью электронного счетчика. Используемый стагмометр имел градуировку по всей длине капилляра, что позволило определять число капель в заданном объеме стагмометра с точностью до 0,2 капли. В работе были использованы вещества марки «х. ч.», дополнительно подвергнутые ректификационной очистке и хроматографической очистке на колонке с окисью алюминия. Вода была дважды дистиллирована. Температура кипения отличалась от приведенной в литературе [2] не более чем на $\pm 0,1$ К, показатели преломления — на $\pm 2 \cdot 10^{-4}$, плотности — на $\pm 2 \cdot 10^{-7}$ кг/м³.

Вещество	Поверхностное натяжение, 10^3 Дж/м ²	Количество капель	Объем капли, 10^6 м ³	Постоянная стагмометра, 10^6 м ³ /с ²
Вода	72,75	46,80	8,048	946,5
Этиленгликоль	46,10	85,08	4,424	801,3
Бензол	28,87	108,61	3,466	745,4
Пропиловый спирт	23,35	121,65	3,089	714,3
Гексан	18,46	127,65	2,949	709,8
Уксусная кислота	27,79	135,68	2,774	699,4
Четыреххлористый углерод	26,77	217,46	1,731	607,3

Результаты определения числа капель, объема капли и постоянной стагмометра используемых веществ при 293,15 К представлены в таблице. Значения поверхностных натяжений взяты из справочника [2], для четыреххлористого углерода — из работы [3]. Для пропилового спирта поверхностное натяжение получено интерполяцией в ряду нормальных спиртов. Постоянная стагмометра, рассчитанная по уравнению (14), различна для разных веществ и уменьшается с уменьшением объема капли. Теоретическое значение постоянной стагмометра, объем которого составляет $3,76 \pm 0,02$ см³, равно $609,7 \pm 2,6$ см³/с².

Таким образом, оно совпадает в пределах ошибки с экспериментальным значением лишь для четыреххлористого углерода. Можно предположить, что различие между теоретическим и экспериментальным значениями постоянной сталагмометра объясняется отличием формы капли используемых веществ от сферической, за исключением четыреххлористого углерода. По мере уменьшения объема капли ее форма все более приближается к сферической, и лишь в последнем случае использование формул (10) и (12) оправдано. Однако можно предположить, что существует функциональная зависимость между постоянной сталагмометра и количеством капель или объемом капли, например, в виде степенной функции:

$$K = an^b. \quad (15)$$

Подставляя выражение (15) в (10), можно получить полуэмпирическое уравнение для расчета поверхностного натяжения по числу капель и плотности исследуемой жидкости:

$$\sigma = a\rho n^{\left(b - \frac{2}{3}\right)}. \quad (16)$$

Согласно уравнению (15), должна наблюдаться линейная зависимость между $\lg K$ и $\lg n$. Как видно из рис. 2, искомая зависимость выполняется. Обработав экспериментальные данные по методу наименьших квадратов, получили следующие значения постоянных: $a = 2,851 \cdot 10^3$, $b = -0,2867$. Следовательно, полуэмпирическое уравнение для расчета поверхностного натяжения с используемым сталагмометром имеет вид

$$\sigma = 2,851 \cdot 10^3 \rho n^{-0,9534} \quad (17)$$

и позволяет определить поверхностное натяжение любой жидкости при 293,15 К с погрешностью менее $1 \cdot 10^{-4}$ Дж/м².

Если поверхностное натяжение жидкости определяется по массе капли, то по аналогии с рассмотренным полуэмпирическим уравнением для расчета поверхностного натяжения будет следующим:

$$\sigma = c\rho^{1/3}m^d, \quad (18)$$

где c и d — эмпирические постоянные, определить которые можно по уравнению

$$\lg \sigma = \lg c + \frac{1}{3} \lg \rho + d \lg m, \quad (19)$$

используя жидкости с известными значениями σ и ρ .

Таким образом, из-за сложной формы капли невозможно получить теоретическое уравнение для расчета поверхностного натяжения жидкости методом сталагмометра, за исключением тех случаев, когда форма капли близка к сферической и становится возможным применение формул (10) и (12). Применение полуэмпирических уравнений (16) и (18) дает определенное преимущество по сравнению с уравнением (1), так как не требуется определять радиус капилляра, а эмпирические постоянные находятся из линейного уравнения и, следовательно, могут быть определены с большей точностью, чем функция $f(R/v^{1/3})$.

1. Harkins W. D., Brown F. E. Determination of surface tension (three surface energies) and the weight of falling drops: the surface tension of water and benzene by the capillary height method.— J. Amer. Chem. Soc., 1919, 41, N 3, p. 499—517.
2. Справочник химика / Под ред. Б. Н. Никольского: В 2-х т.— Л.: Химия, 1971.— Т. 1, 1071 с.; т. 2, 1153 с.
3. Wilkinson M. C. Extended use of and comments on, the drop — weight (drop — volume) technique for the determination of surface and interfacial tensions.— J. Colloid and Interface Sci., 1972, 40, N 1, p. 14—26.

Марийский
государственный университет

Поступила 8 января 1980 г.
Вторично — 26 ноября 1982 г.