



## О МЕТОДАХ ИЗМЕРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

*Б. Н. Комаров*

**Аннотация.** Рассмотрены методы измерения поверхностного натяжения жидкостей. Существующие методы не позволяют однозначно определять поверхностное натяжение жидкостей. Предложен более точный метод измерения межфазного натяжения.

**Ключевые слова:** капиллярные силы, поверхностное натяжение

---

Поверхностные явления, то есть процессы на границе раздела фаз, играют в природе и технике важную роль, так как практически все взаимодействия происходят на границах фаз. Граница фазы в виде тонкого поверхностного слоя обладает избыточной энергией и по своим свойствам резко отличается от объемных свойств контактирующих фаз [1].

Важнейшей характеристикой поверхностного слоя является коэффициент поверхностного натяжения  $\sigma$ . По своей физической сущности  $\sigma$  есть энергия одного квадратного метра поверхности жидкости или твердого тела. Для жидкостей он может иметь два эквивалентных выражения (при постоянной температуре) [2]: энергетическое и силовое.

Теоретическая сценка значения  $\sigma$  позволяет определить только порядок этой величины. Отсюда следует важность экспериментального определения коэффициента поверхностного натяжения. Во всех известных методах (кроме метода капиллярных волн) фактически измеряется не результат взаимодействия на границе «жидкость–газ» (что соответствовало бы определению истинного значения поверхностного натяжения жидкости [3]), а результат взаимодействия на границе раздела трех фаз «твердое тело–жидкость–газ». В этом случае  $\sigma$  представляет собой уже не коэффициент поверхностного натяжения жидкости, а некий коэффициент, учитывающий также и межфазное взаимодействие, то есть адгезию конкретной жидкости к конкретному твердому телу. Поэтому табличные данные без указания каким методом они были получены могут быть недостаточно обоснованными. Так, например, ни в справочниках, ни в учебниках не

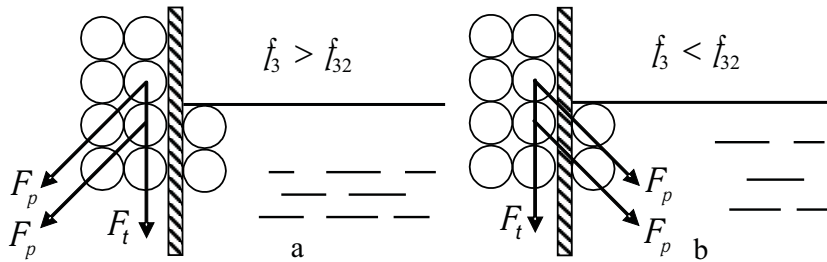


Рис. 1.

указано, каким методом было измерено поверхностное натяжение воды  $\sigma = 0.075$  Н/м.

Экспериментальные методы определения  $\sigma$  можно грубо разделить на две группы. В первой группе измеряется результат действия межмолекулярных сил на пограничные молекулы твердого тела, во второй — на пограничные молекулы жидкости.

В первом случае (Рис. 1(a, b)) величина результирующей силы  $F_p$  и ее направление (краевой угол смачивания) зависят от соотношения  $f_3/f_{32}$ , где  $f_3$  — сила взаимодействия между молекулами твердого тела (сила когезии), а  $f_{32}$  — сила взаимодействия между пограничными молекулами твердого тела и жидкости (сила адгезии). Вертикальная компонента  $F_t$  результирующей силы зависит только от  $f_{32}$ , всегда направлена вниз и, следовательно, суммируется с силой веса твердого тела, частично погруженного в жидкость. Именно эта суммарная сила измеряется в этих методах. Краевой угол смачивания для этих методов значения не имеет, так как молекулы твердого тела не имеют возможности изменить свое местоположение под действием этой силы. Результаты измерений, выполненные наиболее точным методом «прямого взвешивания» [4] (представляющим собой усовершенствованный метод «пластинки Вильгельми»), представлены в Таблице.

Материал	Стекло	Медь	Алюминий	Сталь	Полиэтилен	Оргстекло
$\sigma$ (мН/м)	44	30	24.5	23.5	43.2	33.5
Погрешность %	20	10	10	10	20	20

Взвешивание производилось на торсионных весах ВТ-500 с ценой деления 1 мг. В качестве твердых тел использовались тонкие прямоугольные пластинки из различных материалов, а в качестве жидкости — вода. Измерения показали, что  $\sigma$  зависит от материала твердого тела и, следовательно, не может быть коэффициентом поверхностного натяжения воды. По сути, этим методом (а также методом «пластинки Вильгельми» и методом «отрыва кольца») определяется коэффициент межфазного натяжения  $\sigma_{32}$ . Таким образом, первая группа методов не позволяет однозначно опреде-

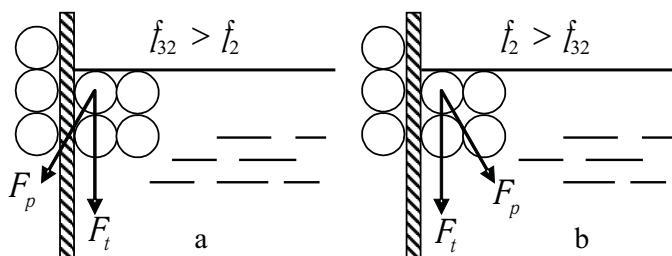


Рис. 2.

лять коэффициент поверхностного натяжения жидкостей.

Рассмотрим вторую группу на примере капиллярного метода. В этом методе (Рис. 2(а, б)) измеряется результат действия межмолекулярных сил на пограничные молекулы жидкости. Величина и направление результирующей силы в этом случае зависит от соотношения  $f_{32}/f_2$ , где  $f_2$  — сила взаимодействия между молекулами жидкости. Так как пограничные молекулы жидкости имеют возможность изменять свое местоположение под действием результирующей силы, имеет значение краевой угол.

Определение  $\sigma$  основано на использовании формулы Жюрина:

$$H = \frac{2\sigma \cos \alpha}{\rho g r}, \quad (1)$$

где  $H$  — уровень капиллярного столба;  $r$  — радиус капилляра;  $\rho$  — плотность жидкости;  $\alpha$  — краевой угол смачивания.

Возможны два варианта капиллярного метода. Первый состоит в том, что пустой капилляр опускается в жидкость, которая поднимается в нем до определенного уровня. Во втором методе исследуемая жидкость, вытекающая из заполненного капилляра, погруженного в емкость с этой же жидкостью, опускается до определенного уровня.

В первом (стандартном) методе уровень жидкости в капилляре (для системы «стекло–вода–воздух», если брать для воды табличное значение  $\sigma = 0.075$  Н/м) согласно формуле (1) должен равняться 90 мм (для  $r = 0.17$  мм и при условии полного смачивания). Однако эксперимент дает  $H = 34.5$  мм. Отказ от допущения о полном смачивании проблемы не решает. Так, при  $\alpha = 20$  град, уровень  $H = 84.5$  мм.

Так как максимальная погрешность капиллярного метода не превышает 20%, то такое несоответствие теории и эксперимента нельзя объяснить возможными ошибками при измерениях. Требуется найти причину несоответствия теории и эксперимента в капиллярном методе.

Теория капиллярности Лапласа, из которой следует формула (1), исходит из факта капиллярного подъема и наличия вогнутого мениска. При выводе основного уравнения теории капиллярности Лапласа не учитыва-

ется влияние стенки. Поэтому в формуле дополнительного давления

$$p = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2)$$

$\sigma$  есть характеристика двухфазной системы «жидкость–газ» (то есть истинный коэффициент поверхностного натяжения жидкости). Например, как в случае капли в воздухе или газового пузырька в жидкости. При выводе же формулы капиллярного подъема (1) молчаливо предполагается, что только давление Лапласа (2) обеспечивает подъем жидкости и ее равновесие на определенном уровне. Такой необоснованный перенос закона двухфазного взаимодействия на трехфазную систему делает формулу (1) неточной. Наличие третьей фазы изменяет не только величину, но и физический смысл  $\sigma$ . Соотношение  $Hr = \text{const}$ , из которого следует формула капиллярного подъема (1), выполняется только для очень узких капилляров, однако неизвестно при каком значении  $r$  капилляр считать узким.

В капиллярном методе результирующая сила действует на пограничные (с твердым телом и газом) молекулы жидкости. Теоретически возможны два варианта. Первый, если  $f_{32} > 0.7f_2$ , то равнодействующая этих двух сил направлена под углом смачивания в сторону твердого тела. Мениск в этом случае будет вогнутым (Рис. 2(а)). Если  $f_{32} < 0.7f_2$ , то равнодействующая направлена под углом в сторону жидкости (мениск — выпуклый, Рис. 2(б)). Однако в обоих случаях вертикальная компонента  $F_t$  равнодействующей всегда направлена вниз для любой пары «твердое тело–жидкость» и равна приблизительно  $1.68f_2$  (в плоскости чертежа), что составляет около 70% от величины вертикальной компоненты, действующей на поверхностные молекулы, находящиеся далеко от стенки ( $2.4f_2$ ). Именно эта разница сил и, конечно, давлений на границе и вдали от нее является основной причиной смачивания, то есть подъема любой жидкости у любой твердой стенки и, следовательно, искривления поверхности жидкости в виде мениска. Искривление же поверхности, в свою очередь, вызывает появление давления Лапласа, противоположного давлению столба жидкости в случае вогнутого мениска (и наоборот — в случае выпуклого мениска). Общее давление  $p$  на поверхность жидкости в капилляре, таким образом, состоит из двух компонент (лапласовой  $\sigma_2$  и адгезионной  $\sigma_{32}$ ), каждая из которых зависит от отношения  $f_{32}/f_2$ , то есть как от природы жидкости, так и от природы твердого тела.

*Вариант формулы капиллярного подъема жидкости (стандартный метод).* Формулу капиллярного подъема можно получить, если рассматривать процесс подъема жидкости в капилляре как физическую работу в системе «твердое тело–жидкость–газ». Формула для вычисления работы имеет вид

$$E_0 - E_e = A_a + A_b + A_c,$$

где  $E_0, E_e$  — свободная поверхностная энергия системы в начале и в конце процесса;  $A_a$  — работа по подъему жидкости;  $A_b$  — работа по преодолению трения (пограничного и вязкого);  $A_c$  — работа по структурной перестройке поверхностного слоя жидкости при его искривлении (энтропийный фактор).

Обозначим наибольший радиус, при котором поверхность жидкости между ними искривлена, через  $r_0$ . Поверхностная энергия равна  $E_0 = \sigma_2 \pi r_0^2$ . При радиусе трубки  $r > r_0$  часть поверхности жидкости имеет почти плоский участок. При этом подъема нет, есть только краевой эффект. При  $r < r_0$  наблюдается подъем жидкости до вполне определенной высоты  $H$ . Таким образом, необходимо использовать закон сохранения энергии в этом процессе, а не условие равновесия столба жидкости.

Работа по подъему жидкости в системе «твердое тело–жидкость–газ» производится за счет межмолекулярного взаимодействия (то есть за счет сил адгезии). При этом первоначальной энергией  $E_0$ , за счет которой в системе могут производиться все виды работ (по подъему жидкости, по преодолению трения и так далее), является потенциальная поверхностная энергия системы «твердое тело–жидкость–газ». Она частично преобразовывается в другие виды энергии, в том числе и в кинетическую, которая обеспечивает подъем жидкости. В конце этого процесса поверхностная энергия системы  $E_e$  имеет меньшее значение. Принимая во внимание, что начало подъема жидкости осуществляется за счет разности давлений на плоскую поверхность и на границу, запишем уравнение в следующем виде

$$0.3 (2\pi r_0^2 \sigma_{32} - 2\pi r \sigma_{32} H) \pm \sigma_2 (\pi r_0^2 - 2\pi r^2) = 0.5mgH.$$

Левая часть уравнения соответствует убыли поверхностной энергии системы при капиллярном подъеме, а правая часть — работе против сил тяжести. Коэффициентом 0.3 учитывается разность давлений на границе и вдали от нее. Знак «+» означает положительный капиллярный подъем (вогнутый мениск), знак «-» означает отрицательный капиллярный подъем (выпуклый мениск). Смачивание считается полным.

Из этого уравнения определяется высота капиллярного столба в случае вогнутого мениска

$$H = -\frac{0.6\sigma_{32}}{\rho gr} + \sqrt{\left(\frac{0.6\sigma_{32}}{\rho gr}\right)^2 + \frac{2\sigma_2(r_0^2 - 2r^2) + 1.2\sigma_{32}r_0^2}{\rho gr^2}} \quad (3)$$

и в случае выпуклого мениска

$$H = -\frac{0.6\sigma_{32}}{\rho gr} + \sqrt{\left(\frac{0.6\sigma_{32}}{\rho gr}\right)^2 + \frac{1.2\sigma_{32}r_0^2 - 2\sigma_2(r_0^2 - 2r^2)}{\rho gr^2}}. \quad (4)$$

Здесь  $\sigma_{32}$  — коэффициент межфазного поверхностного натяжения конкретной пары;  $\sigma_2$  — коэффициент поверхностного натяжения жидкости;  $r$  — радиус капилляра;  $r_0$  — радиус капиллярности конкретной пары «твердое тело–жидкость».

Формула (3) позволяет определить поверхностное натяжение жидкостей  $\sigma_2$ , так как  $r_0$  и  $\sigma_{32}$  можно определить независимым способом.

Другую формулу капиллярного подъема можно получить, используя решение Пуазейля, считая жидкость втекающей в капилляр

$$Q = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8\mu H}. \quad (5)$$

Здесь  $Q$  — объемный расход жидкости, втекающей в капилляр;  $\mu$  — динамическая вязкость жидкости;  $\Delta p$  — разность давлений, обеспечивающая подъем жидкости в капилляре. Так как  $\Delta p$  равна

$$\Delta p = \frac{2\sigma_2}{r} + \frac{0.6\sigma_{32}}{r}$$

то, подставляя эту величину в (5), получим

$$H^2 = \frac{(2\sigma_2 + 0.6\sigma_{32})rt}{8\mu}. \quad (6)$$

Выражения (3) и (6) позволяют определить поверхностное натяжение жидкости, так как  $\sigma_{32}$ ,  $r_0$  и  $t$  могут быть найдены независимым способом. Так, для воды (при  $\sigma_{32} = 0.044$  Н/м и  $t = 0.7 - 0.5$  с)  $\sigma_2$  может принимать значения от 0.027 Н/м до 0.043 Н/м по формуле (6) и от 0.03 Н/м до 0.05 Н/м (при  $r_2 = 2.4$  мм и  $r_0 = 2$  мм) по формуле (3).

Оба варианта метода капиллярного подъема дают для воды примерно одинаковые результаты, причем значительно отличающиеся от табличных. Принимая во внимание, что равновесие возможно только при вогнутом мениске, то есть при  $\sigma_{32} > \sigma_2$ , поверхностное натяжение воды должно быть не выше 0.044 Н/м (значение межфазного натяжения  $\sigma_{32}$  для системы «стекло–вода»). Для более точного определения  $\sigma_2$  необходимо повысить точность определения  $r_0$  и  $\sigma_{32}$ , что технически сделать несложно. Так, применяя метод «прямого взвешивания» [3] в условиях невесомости, точность измерения  $\sigma_{32}$  можно улучшить на порядок.

Формула (3) более полно отражает суть капиллярных явлений, чем (1). Из нее следует, что уровень жидкости в капилляре зависит как от природы жидкости ( $\sigma_2$ ), так и от материала капилляра ( $\sigma_{32}$ ), причем их вклад неравнозначен. Она дает размер, с которого начинается заметный капиллярный подъем, и позволяет определять поверхностное натяжение жидкостей. Можно обойтись без использования уравнения (2), которое будучи

верным, выведено на основе только допущения о гравитационной природе межмолекулярных сил. Таким образом, условие вогнутости мениска ( $\sigma_{32} > \sigma_2$ ) и экспериментальные результаты показывают, что требуется проверка принятого значения поверхностного натяжения воды.

*Вариант формулы при истечении жидкости из наполненного капилляра (второй метод).* Экспериментально установлено, что равновесный уровень жидкости при ее истечении из наполненного капилляра, значительно превышает равновесный уровень при подъеме («капиллярный парадокс»). Для воды это 64 мм и 34.5 мм, соответственно.

Истечение жидкости из наполненного капилляра прекращается, когда давление веса столба становится равным противодействию  $p$ . Поэтому для системы «стекло–вода–воздух» (при полном смачивании) высота уровня в этом варианте будет равна:

$$H = \frac{2\sigma_2 + 0.6\sigma_{32}}{\rho g r}. \quad (7)$$

Этот уровень есть теоретически максимальный уровень, который может быть в равновесии в капилляре. Таким образом, второй вариант капиллярного метода (по истечению) также позволяет определять поверхностное натяжение жидкостей. Формула (7) формально похожа на формулу (1), но (1) выведена для «подъема», а (7) — для истечения.

Следовательно, для воды ( $r = 0.17$  мм,  $\sigma_{23} = 0.044$  Н/м,  $H = 64$  мм)  $\sigma_2$  должно быть не больше 0.04 Н/м, что совпадает с результатами, полученными методами капиллярного подъема (стандартный вариант).

«Капиллярный парадокс» состоит в том, что равновесный уровень жидкости в капилляре при ее подъеме меньше, чем при истечении. Он может быть объяснен следующим образом. Начальная энергия  $E_0$  для конкретной системы «твердое тело–жидкость» имеет конкретное фиксированное значение. Затрата части этой энергии на преодоление неизбежного трения (пограничного и вязкого), приводит к тому, что теоретически возможная высота уровня не может быть достигнута. В случае второго варианта (истечения), работа по преодолению трения осуществляется за счет внешнего источника энергии, величина которой может быть любой. Уровень жидкости, определяемый в этом варианте, является максимально возможным для данной системы. Таким образом, из (3), (6), (7) видно, что капиллярного парадокса нет.

Другим следствием этой формулы является предсказание эффекта «отрицательного капиллярного подъема», что не подтверждается в эксперименте. Дополнительное давление под выпуклым мениском составляет доли атмосферного давления и оно не может заметно сжать жидкость в капилляре. Отсутствие эффекта «отрицательного капиллярного подъема»

непосредственно следует и из формулы (4). При  $\sigma_2 > \sigma_{32}$  (условие выпуклости мениска) уравнение (4) не имеет действительных корней. Таким образом, формулы (3) и (4), по крайней мере на качественном уровне, дают более верную картину капиллярных явлений, чем формула (1).

Предлагаемые формулы допускают экспериментальную проверку. Основной является проблема повышения точности определения  $r_0$  и  $\sigma_{32}$ .

*Экспериментальное определение  $r_0$  и  $\sigma_{32}$ .* Теоретическая оценка величины  $r_0$  позволяет установить границы ее возможных значений для всех пар ( $5 \text{ мм} > r_0 > 1 \text{ мм}$ ). Эти данные позволяют установить требования к устройству для экспериментального определения предельного радиуса капиллярности различных пар «жидкости–твердое тело». Способ заключается в использовании двух параллельных пластин, сближая которые можно определить момент, когда поверхность жидкости между ними будет полностью искривлена. Расстояние между пластинками в этот момент  $2r_0$ . При визуальном определении этого момента погрешность велика (не менее  $\pm 0.5 \text{ мм}$ ), при определении «методом отраженного луча» — не более  $\pm 0.1 \text{ мм}$ .

Определение межфазного натяжения  $\sigma_{32}$  даже методом «прямого взвешивания» все же не является достаточно точным. Однако есть принципиальная возможность повысить точность, используя его в условиях невесомости, где погрешность будет зависеть от точности пружинных весов. В условиях невесомости на любое тело, частично погруженное в жидкость, действует только сила поверхностного натяжения. Отсюда следует, что частично погруженное в жидкость тело в условиях невесомости втягивается внутрь жидкости.

*Основные выводы.* Рассмотрены методы измерения поверхностного натяжения жидкостей. Установлено, что существующие методы не позволяют однозначно определять поверхностное натяжение жидкостей. Предложен более точный метод измерения коэффициента межфазного натяжения. Предложены физически более обоснованные формулы капиллярного метода, позволяющие определять поверхностное натяжение жидкостей.

## Список литературы

- [1] Шукин Е. Д., Перцов А. В., Амелин У. А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1992.
- [2] Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991.
- [3] Кикоин А. К., Кикоин И. К. Молекулярная физика. М.: Наука, 1976.
- [4] Комаров Б. Н., Михайленко В. Г. Патент № 2154265 «Способ определения коэффициента поверхностного натяжения жидкостей методом прямого взвешивания», 2000.