Experimentální stanovení povrchového napětí podchlazené vody

Radim Mareš[1], Jana Kalová[2]

[1] Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta strojní, Katedra energetických strojů a zařízení, Univerzitní 8, Plzeň, maresr@kke.zcu.cz

[2] Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Přírodovědecká fakulta, Branišovská 31, České Budějovice, jkalova@prf.jcu.cz

Abstrakt Povrchové napětí podchlazené demineralizované vody v kapalném stavu bylo měřeno kapilární elevační metodou. Byly použity skleněné kapiláry o vnitřním průměru 0,35 mm až 0,20 mm. Měření probíhalo od teploty okolí až do teploty -20 °C při atmosférickém tlaku. Naměřené hodnoty nárůstu povrchového napětí s klesající teplotou byly porovnány s publikovanými experimentálními daty a s aktuální rovnicí Mezinárodní asociace pro vlastnosti vody a vodní páry (IAPWS).

1 Úvod

Povrchové napětí vody je vlastnost důležitá pro chemické a biologické výzkumy nebo např. pro zkoumání jevů v atmosféře. Povrchové napětí na rozhraní kapalina – led ovlivňuje např. tvorbu ledu na letadlech. Povrchové napětí mezi párou a kapalinou je důležité pro modelování tvorby srážek v oblacích.

Systematické sledování této fyzikální veličiny začalo v polovině devatenáctého století. V této době vznikla teorie kapilárních jevů (Laplace, Young, Gauss, Poisson, Kelvin) a byly vytvořeny metody pro měření povrchového napětí.

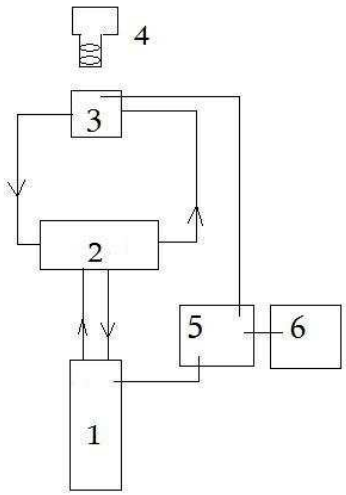
Velká pozornost byla věnována zkoumání existence druhého inflexního bodu [1]. Doposud se ale nepodařilo jeho existenci ani potvrdit, ani vyvrátit. Pro teploty nad 0 °C je buď inflexní bod teplotní závislosti povrchového napětí velmi slabý, nebo neexistuje.

2 Existující experimentální data

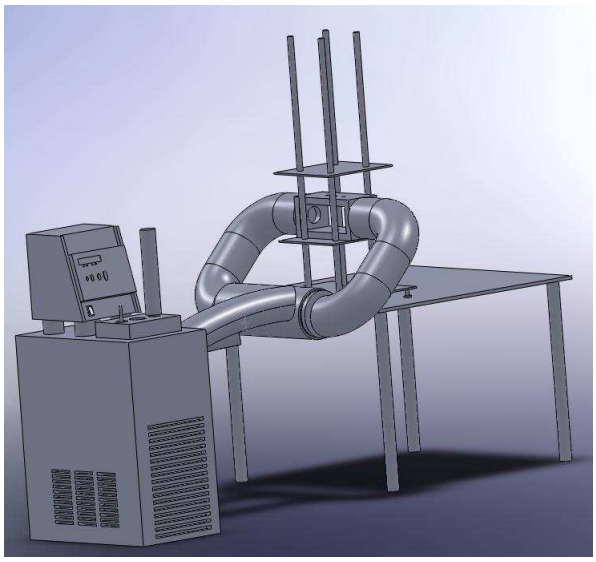
Z popsaných příčin se výzkum teplotní závislosti posunul do oblasti podchlazené vody. V tomto regionu existují dvě nezávislá měření pro povrchové napětí [2,3]. Tato data vykazují mírně odlišné trendy - data [2] jsou dobře aproximována extrapolací mezinárodní rovnice IAPWS pro povrchové napětí [4], a to mimo obor její deklarované platnosti pro teploty pod 0 °C. Data [3] jsou však celkem dobře potvrzována výpočty založenými na metodách molekulární dynamiky [5]. Z těchto důvodů bylo vhodné provést další, nezávislé měření závislosti povrchového napětí na teplotě.

3 Popis měřícího zařízení

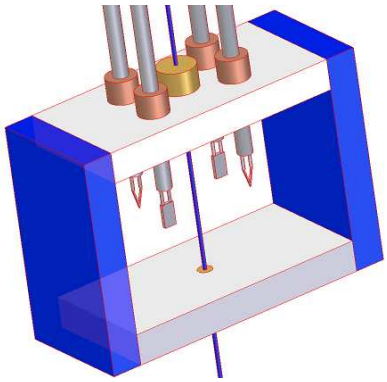
V kapilárách o malém průměru lze předpokládat meniskus ve tvaru polokulového vrchlíku. Změna polohy menisku demineralizované vody v závislosti na teplotě byla měřena pomocí katetometru Lomo KM-6, s přesností na 0,01 mm. Teplotní čidla Pt100 byla připojena na ústřednu HP 34970A spojenou s počítačem. V termostatu Lauda Proline RP845 byl jako chladicí médium použit líh, který byl oběhovým čerpadlem přiváděn do potrubí ve výměníku tepla. Toto potrubí má tvar šroubovice a je obtékáno plynným médiem (vysušený vzduch nebo dusík), které temperuje měřicí komůrku.



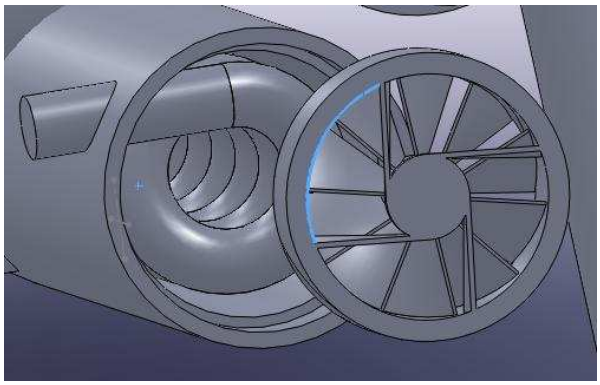
Obr. 1 Schéma zařízení: 1-termostat, 2-výměník, 3-měřicí komůrka, 4-katetometr, 5-ústředna, 6-PC



Obr. 2 Uspořádání měřicího zařízení



Obr. 3 Měřicí komůrka



Obr. 4 Výměník tepla

4 Zpracování naměřených hodnot.

Vystoupí-li sloupec kapaliny o hustotě ρ v kapiláře o vnitřním průměru d nad hladinu v nádobě do výšky h a je-li stykový úhel kapaliny se stěnou θ, pak z rovnováhy tíhové síly kapaliny v kapiláře a síly od povrchového napětí se sklonem θ plyne vztah pro povrchové napětí σ

$$\sigma = \frac{\rho g d}{4\cos\theta} h, \tag{1}$$

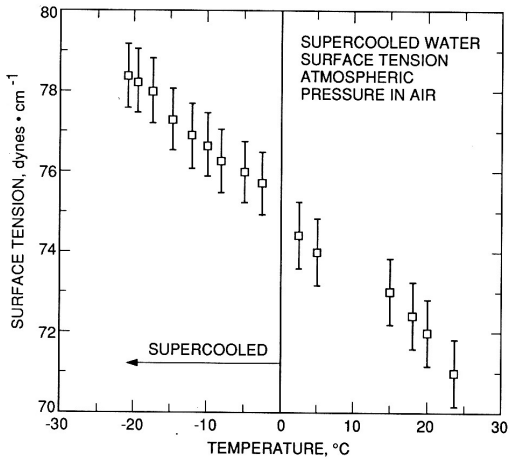
Odtud pak pro povrchové napětí dostáváme

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\rho g d}{4\cos\theta}(h - h_0). \tag{2}$$

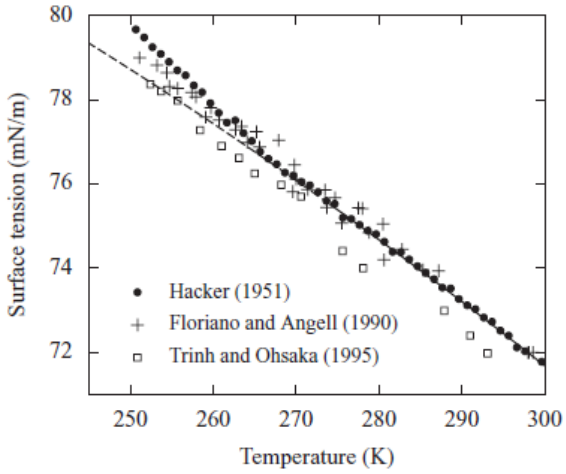
Pro referenční stav byla zvolena teplota t_0 = 0℃ a jí odpovídající povrchové napětí σ_0 a výška sloupce tekutiny h_0.

5 Výsledky měření

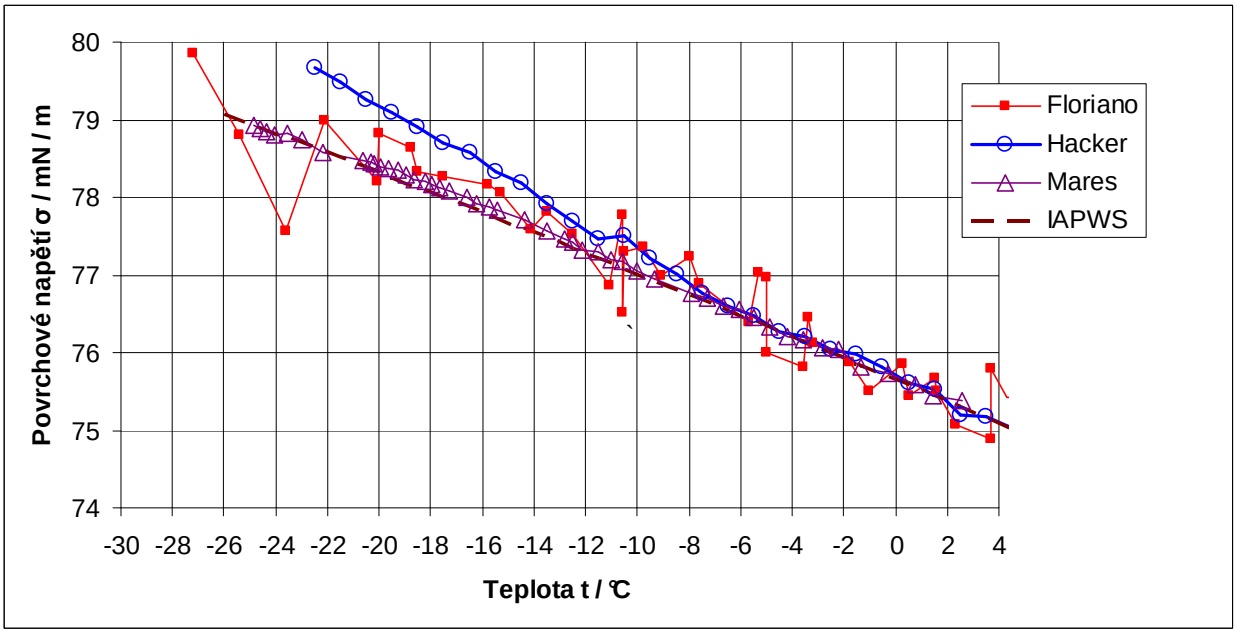
Na Obr. 7 jsou znázorněny naměřené hodnoty autorů tohoto článku spolu s ostatními dostupnými experimentálními daty autorů [2, 3]. Pro lepší orientaci v diagramu na Obr. 7 jsou body odpovídající experimentálním datům každého z autorů pospojovány úsečkami. Extrapolovaný průběh rovnice IAPWS [4] je zde znázorněn čárkovanou čárou. Vzhledem k tomu, že autoři nemají k dispozici číselné hodnoty měření [5], je na Obr. 5 uveden diagram převzatý z publikace [5]. Na Obr. 6 je diagram z publikace [6], na kterém jsou znázorněna též data [2, 3] a čárkovanou čárou průběh rovnice [4]. Několik bodů z [5] leží na této čárkované čáře, ostatní leží pod ní. Experimentální data autorů článku leží nad touto čárkovanou čárou s výjimkou několika bodů při nejnižších teplotách.



Obr. 5 Experimentální data Trinh, Ohsaka [5].



Obr. 6 Experimentální data [2,3,5] a extrapolovaná rovnice IAPWS (čárkovaná čára), Převzato z [6].



Obr. 7 Porovnání experimentálních dat Hacker [3] (1951), Floriano a Angel [2] (1990), extrapolované rovnice IAPWS [4] (čárkovaná čára) a výsledků měření Mareš a Kalová s kapilárou o vnitřním průměru 0,363 mm.

6 Závěr

Z naměřených hodnot *h* při různých teplotách vody v blízkosti menisku v kapiláře byly podle rovnice (2) vypočteny hodnoty povrchového napětí *σ.* Data autorů tohoto článku odpovídají spíše hodnotám [2], dosahují vyšších hodnot než data [5], ale nižších než [3]. Maji velmi hladký průběh a dají se velmi přesně aproximovat polynomem třetího stupně. Data [2], značně „oscilují“. Zdá se, že se dá velmi dobře použít extrapolace mezinárodní rovnice IAPWS [4] do oblasti mimo její obor platnosti, pod 0 ℃. Tato rovnice nevykazuje v oboru záporných teplot žádný inflexní bod.

Poděkování Autoři děkují GA AV ČR za poskytnutí grantu na řešení projektu IAA200760905 „Termofyzikální vlastnosti vody v neprobádaných technicky významných oblastech“ a MŠMT ČR za poskytnutí grantu na řešení projektu INGO LA09011 „Mezinárodní spolupráce ve výzkumu vlastností vody a vodných směsí v rámci IAPWS“. Za cenné rady a poskytnutou pomoc autoři děkuji ing. Janu Hrubému, CSc., vedoucímu oddělení termodynamiky a vedoucím laboratoře kinetiky fázových přechodů Ústavu termomechaniky AV ČR, v.v.i. a doc. Mgr. Václavu Richtrovi, CSc. vedoucímu katedry chemie fakulty pedagogické ZČU v Plzni.

Literatura

[1] GITTENS, G., J., Variation of Surface Tension of Water with Temperature, *Journal of Colloid and Interface Science,* Vol. 30, No. 3, July 1969, ISSN: 0021-9797

[2] FLORIANO, M. A.; ANGELL, C. A., *J. Phys. Chem*., 94, 4199 (1990)

[3] HACKER, P. T., Experimental values of the surface tension of supercooled water, *Technical Note 2510*, National Advisory Committee for Aeronautics, Washington (1951)

[4] IAPWS Release on Surface Tension of Ordinary Water Substance, September, on line: www: http://www.iapws.org. (1994)

[5] TRINH, E. H., OHSAKA, K., Measurement of density, sound velocity, surface tension, and viscosity of freely suspended supercooled liquids. *Int. J. Themophys*., Vol. 16, No 2, 1995.

[6] HOLTEN, V., BERTRAND, C.E., ANISIMOV, M.A., SENGERS, J.V., Thermodynamics of supercooled water, *J.Chem.Phys*., 136, 094507/(2012).

[7] LÜ, Y.; WEI, B., Second inflection point of water surface tension, *Applied Physics Letters*, Vol. 89, No. 16, 2006, ISSN: 0003-6951.