

УДК 541.12.013.5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. ФЕДЯКИН, член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН,
А. В. НОВИКОВА, М. В. ТАЛАЕВ

**О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ СТОЛБИКОВ ВОДЫ
С ОСОБЫМИ СВОЙСТВАМИ ПРИ КОНДЕНСАЦИИ ПАРОВ ВОДЫ
В ШИРОКИХ СВЕЖЕВЫТЯНУТЫХ СТЕКЛЯННЫХ КАПИЛЛЯРАХ**

В работах (¹⁻³) было показано, что в сравнительно широких (с радиусом $1 \div 15 \mu$) стеклянных капиллярах столбики воды и ряда других полярных жидкостей проявляют резко различные свойства, в зависимости от того, образуются ли они за счет капиллярного всасывания или за счет конденсации из паров. В первом случае свойства столбиков совпадают со свойствами тех же жидкостей в объеме, во втором — наблюдается различие свойств, например значительно пониженное (для воды на 7%) давление насыщенных паров. Было предположено, что в процессе конденсационного образования столбиков под влиянием поверхности стекла получают жидкости с особой структурой, отличной от обычной. Ввиду необычайного характера и крайней парадоксальности этого допущения естественно пытаться объяснить наблюдавшиеся факты более тривиальным образом.

В сущности, единственно возможное иное объяснение может заключаться в изменении свойств жидкостей под влиянием продуктов выщелачивания стекла. Необходимо, однако, еще объяснить, почему процесс выщелачивания стекла сказывается только на поведении и свойствах столбиков конденсата и притом так сильно.

Попытка объяснить это различие была сделана в нашей лаборатории Б. В. Железным на основе представлений И. В. Гребенщикова и его последователей о том, что действие малых объемов воды на поверхность стекла в корне отличается от действия больших объемов. В первом случае продукты взаимодействия остаются на месте и вызывают вторичные реакции, что приводит к дальнейшему разрушению, во втором же случае продукты взаимодействия удаляются, и на поверхности образуется защитная пленка. Кратко это выражено в виде положения, что действие малых объемов воды приближается к действию щелочей на стекло (⁽⁴⁾, стр. 218).

Настоящая работа посвящена изложению новых фактов (помимо приведенных ранее), опровергающих это объяснение *.

Электропроводность воды в стеклянных капиллярах

Для того чтобы показать, что в столбиках конденсата нет таких концентраций растворенных веществ, за счет которых можно объяснить столь значительное падение давления насыщенных паров (7% для воды), всего проще измерить электропроводность. Нами измерялась электропроводность как «нормальной», так и «аномальной» воды. Для этого в капилляры вводились платиновые проволочки-электроды и сопротивление жидкости измерялось по обычной мостовой схеме (рис. 1). В качестве источника тока применялся звуковой генератор, в качестве индикатора — осциллограф. В качестве плеч моста применялись каскадные сопротивления до

* Мы не приводим деталей этого объяснения, принадлежащего не нам, так как выводы из описываемых далее наблюдений от этих деталей не зависят.

На рис. 2 показаны результаты опытов. Кривые 1 и 2 характеризуют зависимость удлинения столбика раствора щелочи от времени в капиллярах радиусом соответственно 10,5 и 1,1 μ . Кривая 3 вычерчена в предположении, что давление водяного пара раствора уменьшается только вследствие уменьшения концентрации благодаря поглощению пара. Кривые 1 и 2 проходят выше кривой 3, а затем идут параллельно оси абсцисс. Следовательно, в начальный период времени происходит разрушение стекла и растворение щелочей. Прямая 4 изображает рост «особого» столбика, который образовался путем конденсации пара. Прекращение роста

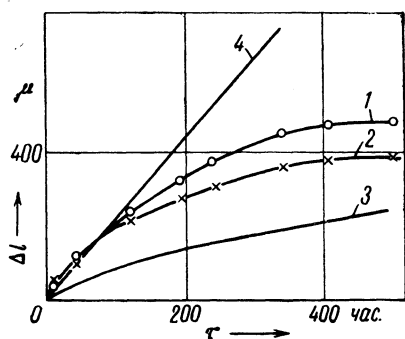


Рис. 2. Зависимость длины образовавшегося столбика от времени. 1—50% NaOH, $\Delta l_0 = 32 \mu$, $r = 10,5 \mu$, 2—50% NaOH, $\Delta l_0 = 37,6 \mu$, $r = 1,1 \mu$, 3—кривая роста столбика при условии отсутствия взаимодействия щелочи со стеклом, 4—удлинение «аномального» столбика

столбиков с растворами NaOH говорит о прекращении растворения щелочей. Однако необходимо выяснить результат взаимодействия раствора NaOH со стеклом.

С этой целью было произведено испарение столбика жидкости, образовавшегося при конденсации паров в капилляре с радиусом 10,5 μ . После испарения в воздух (с влажностью 0,62%) остался столбик, длиной 40 μ , состоящий из геля. Кроме этого столбика, на стенках капилляра не обнаружено ни кристаллов, ни других частиц. Это легко было установить при рассматривании капилляра в микроскоп с боковым освещением. То, что остатком является гель, обнаруживается помещением капилляра между скрещенными николями в поляризационном микроскопе.

На рис. 3а показана микрофотография остатка.

Следует отметить, что после испарения 1% (и даже 0,1%) растворов щелочей или солей на стенках капилляра легко обнаруживаются кристаллы. Их кристаллическое строение устанавливается также при помощи поляризационного микроскопа. На рис. 3б показана микрофотография стенок капилляра после испарения 1% раствора NaOH при скрещенных николях. Светлые пятна — изображение кристаллов, осевших на стенках капилляра. Следовательно, безгранично продолжительная конденсация влаги вследствие гигроскопичности стекла невозможна. Учитывая недостаточность данных, ничего нельзя сказать о химических взаимодействиях, в результате которых щелочи как бы «нейтрализуются», т. е. стекло перестает разрушаться, упругость пара остается близкой к нормальной для воды. Как уже говорилось выше, конечным результатом взаимодействия оказались гели, которые при небольшой концентрации не могут сколько-нибудь существенно понижать упругость пара.

Скорость испарения из капилляров столбиков нормальной и аномальной воды

Показательно сравнение кинетики испарения из капилляра «нормальной» и «аномальной» жидкостей. Как было показано (1), если капилляр частично заполнить жидкостью и запаять с обоих концов, то в свободной его части возникает столбик жидкости с особыми свойствами, равномерно удлиняющийся со временем, т. е. происходит «перегонка» жидкости. Был проделан следующий опыт. В капилляре ($r = 34 \mu$) в течение 5 мес. получен столбик «аномальной» воды длиной 3,5 мм. В противоположном конце остался столбик «нормальной» воды почти такой же длины. Оба конца были отрезаны в местах, отстоящих на 1 мм от менисков жидкости.

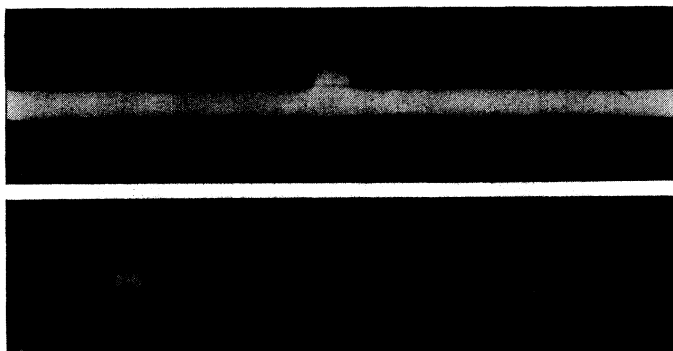


Рис. 3. *а* — остаток после испарения столбика раствора, образовавшегося в результате поглощения пара столбиком 50% раствора NaOH, в капилляре с $r = 10,5 \text{ мк}$ и $\Delta l = 500 \text{ мк}$, $\Delta l_0 = 32 \text{ мк}$, *б* — конец капилляра после испарения 1% раствора KCl, снятый через скрещенные николи. Светлые пятна — кристаллы соли на стенках

Производилось измерение скорости испарения одновременно из обоих капилляров при помощи микроскопа. Испарение происходило в воздух с относительной влажностью 60% и температурой 10°.

На рис. 4 приведены кривые, выражающие зависимость скорости отступления менисков от их расстояния до открытых концов капилляров. Кружочками обозначены скорости испарения «нормальной» жидкости, крестиками — «аномальной». Как показано в (12), кинетика испарения нормальной жидкости из капилляров с радиусами больше 0,1 μ удовлетворительно описывается известным уравнением Стефана.

На рис. 4 сплошная кривая построена по уравнению Стефана для данных условий. Точки для «нормальной» воды удовлетворительно укладываются на эту кривую. Скорость отступления «аномальной» жидкости, как видно из рисунка, почти в два раза больше, чем «нормальной». Более интенсивного испарения здесь быть не может, так как упругость пара «аномальной» жидкости ниже, чем у «нормальной». Здесь остается единственная возможность: «аномальная» вода вследствие пока еще неизвестных присущих ей свойств значительно интенсивнее мигрирует по поверхности стенок капилляра, чем нормальная вода. Вероятно, эта миграция имеет характер интенсивного пленочного движения.

Для сравнения была измерена кинетика испарения растворов из капилляров с размерами такого же порядка. На рис. 4 квадратиками обозначены скорости испарения 1% раствора. По мере испарения воды концентрация соли увеличивается и скорость испарения замедляется.

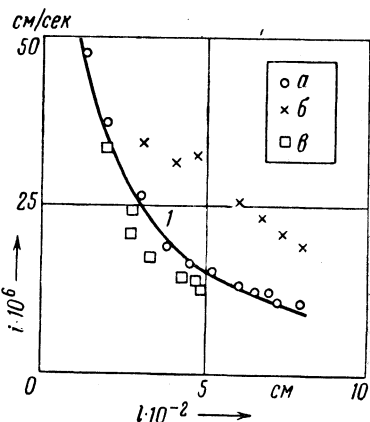


Рис. 4. Зависимости скорости испарения от расстояния от мениска до устья. Кривая 1 построена по формуле Стефана для скорости испарения воды при $t = 20^\circ$ и влажности воздуха 60%. а, б, в — скорости укорочения «нормального» столбика (а), «аномального» столбика того же капилляра (б) и столбика 1% раствора KCl (в)

Выводы

1. Конденсация ненасыщенных паров воды в широких стеклянных капиллярах не может быть объяснена выщелачиванием стекла.
2. Сконденсировавшаяся жидкость по своим физическим свойствам отличается от объемной, что может быть объяснено только различием их структуры.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
25 V 1965

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Федякин, Колл. журн., 24, 4 (1962). ² Б. В. Дерягин, Н. Н. Федякин, ДАН, 147, 402 (1962). ³ Н. Н. Федякин, Тр. II. Конфер. по поверхностным силам, «Наука», 1964. ⁴ Справочник по производству стекла, 1, М., 1963.