

液态低沸点气体的表面张力*

汪蓉 盛勇 杨传路 朱正和** 谭明亮 蒋刚

(四川大学原子分子物理研究所 成都 610065)

王明达 郑永铭 唐永建 郑志坚 赵永宽

(西南核物理与化学研究所 成都 610003)

摘要: 利用双毛细管法测定了液氮沸点温度下液氮的表面张力。用非线性方程 $\gamma = \gamma^0(1 - T/T_c)^n$ 描述了液态 N_2 , O_2 , Ar, Xe, H_2 , Ne, He, F_2 和 Kr 的表面张力与温度的关系, 并采用一元线性回归的方法拟合了上述各流体的参数 γ^0 和 n , 准确度高于文献值, 说明方程能正确表达表面张力与温度的关系。这些数据有利于对上述低沸点气体进行准确的热力学计算。

关键词: 表面张力; 低沸点气体; 双毛细管法

中图分类号: O647 **文献标识码:** A

1 引言

对于单纯组分均相系统, 通常只考虑温度和压力为内参量, 则 Gibbs 自由能 G 的热力学微分方程为

$$dG = -SdT + VdP$$

若考虑到其他内参量, 如电场、磁场、重力场和表面张力时, 上式中应增加项数。对于高分散系统, 比表面增加较快。若考虑表面张力, 则自由能的微分方程变为

$$dG = -SdT + VdP + dA$$

其中, $\gamma = (\partial G / \partial A)_{T, P}$, γ 为表面自由能或表面张力。

在惯性约束聚变(ICF)中, 微靶技术与原理是重要的研究内容之一, 包括新型靶材料、靶工艺及靶参数测量。其中, 靶参数测量包括燃料气体总量、靶丸厚度、涂层均匀性以及靶表面光洁度等的测定。靶丸内气体总量的测定国内外用露点法较多。靶丸属高分散系统, 以考虑表面张力为佳。 H_2 , He, D_2 等都是些重要的物质, 准确表示它们的热力学关系以及考虑表面张力的影响是极其重要的。

一些液态低沸点气体的表面张力数据已见有报道^[2-5], 并且许多表面张力数值是用毛细上升法得到的, 实验的准确度相对来说是比较高的。1945年, Guggenheim 曾给出了计算 Ne, Ar, N_2 , O_2 的表面张力的公式 $\gamma = \gamma^0(1 - T/T_c)^n$ 以及参数 γ^0 ^[1], 但其表面张力测定的时间较早、数据较少, 并且将公式中的 n 看作常数 11/9, 本文将 γ^0 和 n 看作参数, 用 1966 年后报道的表面张力数

* 国防科技重点实验室基金项目 98JS77.7.JW1903.

** 通讯联系人, Email: Zh_zhu@pridus.scu.edu.cn

收稿日期: 1999-07-23; 修回日期: 2000-02-22.

据拟合了 N_2 , O_2 , Ar, Xe, H_2 , Ne, He, F_2 和 Kr 的表面张力与温度的关系式的 γ^0 和 n , 其准确度高于文献报道值。这些数据有利于对上述气体进行准确的热力学计算^[7, 8]。

2 液氮沸点温度时液氮表面张力的测定

考虑到低温实验条件, 选用双毛细管法测定液氮的表面张力。用双毛细管法测定表面张力克服了单毛细管上升法存有的一些缺点: ① 标准口径的毛细管的选择比较困难, 在测定其真实直径时存有误差; ② 为获得自由水平面, 需要大量的液体; ③ 自由面位置的准确性存在误差; ④ 温度降低时, 单毛细管带来的误差较大, 而用双毛细管法, 则两管同时收缩, 带来的误差较小, 可将常温的毛细管常数用于低温。

在用双毛细管方法测定表面张力时, 需测定在两不同直径的毛细管中, 液体上升的高度差 Δh 。当毛细管上升达平衡时, 有

$$\gamma = \frac{1}{2} g \rho h_1 r_1, \quad \gamma = \frac{1}{2} g \rho h_2 r_2$$

因此,

$$\gamma = \Delta h \rho \left[\frac{g}{2} \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1} \right] \quad (1)$$

式中, γ 为表面张力; ρ 为液体的密度; r_1 和 r_2 分别为两毛细管的半径; Δh 为两毛细管内的液面

高度差。 $\frac{g}{2} \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1}$ 为仪器常数, 可以用已知表面张

力和密度的液体校准。本实验所用两组毛细管(其中一组毛细管的直径分别约为 2.0 和 0.58 mm, 另一组的直径分别约为 1.0 和 0.58 mm), 仪器常数用 25 °C 水校正, 测得仪器常数分别为 $0.22985 (\text{m/s})^2$ 和 $0.37698 (\text{m/s})^2$ 。实验装置示意图如图 1。最后测得两毛细管内液氮液面的高度差分别为 4.78 和 3.03 mm, 由 (1) 式计算得到液氮沸点温度下液氮的表面张力分别为 8.877 和 9.229 dyn/cm, 取其平均值 9.053 dyn/cm。

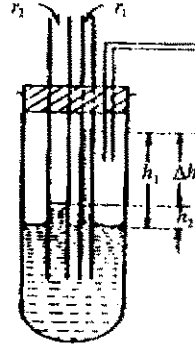


图 1 测定液氮表面张力的装置示意图

Fig. 1 The apparatus for determination of surface tension for nitrogen

3 低沸点气体的表面张力及其与温度的关系

经查阅文献^[2-5], 我们得到了液态 N_2 , O_2 , Ar, Xe, H_2 , Ne, He, F_2 , D_2 和 Kr 的表面张力系数, 列于表 1。

为准确表达上述各气体的热力学性质, 我们希望找到能正确反映表面张力与温度关系的解析式。多数液体的表面张力随温度的升高而近于线性地下降, 这种性质, 曾激起许多人提出各种正确线性的代数式, 其中一个老而有名的关系是 Eotvos 提出的^[9]:

$$\gamma V^{2/3} = k(T_c - T) \quad (2)$$

其中, V 为摩尔体积。根据此式, 在临界温度时, 表面张力将变为零, 但界面在稍低些的温度下就变扩散了, 因此, Ramsay 和 Shields 以 $(T_c - 6 - T)$ 代替 (2) 式中的 $(T_c - T)$ ^[9]。另一种形式是 vander Waals 1894 年提出, 后又由 Guggenheim 进一步发展^[10], 即

表1 液态 N₂, O₂, Ar, Xe, H₂, Ne, He, F₂, D₂ 和 Kr 的表面张力系数^[2-5]Table 1 The surface tension for N₂, O₂, Ar, Xe, H₂, Ne, He, F₂, D₂ and Kr^[2-5]

N ₂		O ₂		Ar		Xe		H ₂		Ne	
T/K	γ	T/K	γ	T/K	γ	T/K	γ	T/K	γ	T/K	γ
77	8.59	71	18.01	84	13.34	165	18.46	15	2.80	24	5.90
78	8.75	73	17.50	86	12.84	175	16.58	16	2.63	25	5.50
80	8.30	75	16.99	88	12.34	185	14.74	17	2.41	26	5.15
82	7.85	77	16.48	90	11.84	195	12.96	18	2.29	27	4.80
84	7.39	79	15.96	92	11.34	205	11.23	19	2.12	28	4.45
86	6.94	81	15.45			215	9.55	20	1.95		
88	6.49	83	14.94			225	7.94				
90	6.03	85	14.43			245	4.94				
		87	13.91			265	2.30				
		89	13.40			285	0.28				

He		F ₂		D ₂		Kr					
T/K	γ	T/K	γ	T/K	γ	T/K	γ	T/K	γ	T/K	γ
2.5	0.264	66.21	18.85	18.5	4.07	230	3.26	115.79	16.42	120.50	15.42
3.0	0.215	70.26	17.70	19.0	3.98	23.5	3.17	116.20	16.27	120.97	15.41
3.5	0.164	70.68	17.40	19.5	3.89	24.0	3.08	116.67	16.19	121.44	15.20
4.0	0.115	72.05	17.02	20.0	3.80			117.16	16.15	121.91	15.06
4.2	0.093	73.35	16.86	20.5	3.71			117.62	16.00	122.43	14.95
4.5	0.064	75.09	16.49	21.0	3.62			118.09	15.95		
5.0	0.0115	75.19	16.28	21.5	3.53			119.04	15.67		
5.2	0.00	77.15	15.73	22.0	3.44			119.54	15.68		
		79.90	14.81	22.5	3.35			120.00	15.49		

注: γ 为表面张力系数, 其单位为 dyn/cm.

$$\gamma = \gamma^0 (1 - T/T_C)^n \quad (3)$$

对于不同的物质, (3) 式的 γ^0 是不同的, 文献中报道 n 为一固定值 11/9^[1], 但仔细研究发现, 对于不同的物质, n 值是有差别的, 因此, 本文将 γ^0 和 n 看作是物质的 $\gamma \sim T$ 关系的特征参数。

将 (3) 式两边取对数, 得

$$\ln \gamma = \ln \gamma^0 + n \ln(1 - T/T_C)$$

由实验数据和上式, 回归出了 N₂, O₂, Ar, Xe, H₂, Ne, He, F₂, D₂ 和 Kr 的表面张力与温度关系的参数 γ^0 和 n , 并给出了平均标准偏差以及文献中的平均标准偏差, 见表 2。

由表 2 可以看出, 对于不同的气体, n 值的差别较大; 本文拟合的平均标准偏差小于文献报道值, 因此, 由表 1 所列数据拟合的各气体的参数是可靠的。但对于 H₂, 则平均标准偏差大于文献值。

4 结 论

用双毛细管法测定了液氮沸点温度下液氮的表面张力, 本文的特点是用非线性方程 $\gamma = \gamma^0 (1 - T/T_C)^n$ 来表示表面张力与温度的关系, 并且将 γ^0 和 n 看成是参数; 利用实验数据, 用一元线性回归的方法拟合了液态低沸点气体 N₂, O₂, Ar, Xe, H₂, Ne, He, F₂, D₂ 和 Kr 的表面张

表2 各流体的表面张力与温度关系的参数及与文献误差值的对比

Table 2 Parameters and comparison with the literatures of surface with temperature for each fluids

Gas	Parameters		Standard deviation / dyn/cm ⁻¹		Reference
	n	γ^0	This work	In literature	
N ₂	1.2929	30.543	0.0126	0.05	
O ₂	1.2169	38.188	0.0123	0.02	
Ar	1.2774	37.679	0.0037	0.02	[2]
Xe	1.2708	53.605	0.0485	0.10	
H ₂	1.1083	54.473	0.0178	0.003	
Ne	1.2765	15.934	0.0106	—	
He	0.74724	0.39206	0.0137	—	[3]
F ₂	1.6791	42.651	0.1102	—	
D ₂	0.84661	7.1375	0.0022	—	[4]
Kr	1.2289	43.941	0.0450	0.048	[5]

力 γ 与温度 T 关系式的参数 γ^0 和 n , 拟合的标准偏差低于文献值。这些低沸点气体的 $\gamma \sim T$ 关系的得出, 对于进一步研究这些物质的物化性质具有重要意义, 为得到所需的任意非实验点的表面张力提供了一个比较可靠的方法。

参 考 文 献

- [1] Guggenheim E A. *J. Chem. Phys.*, 1945, 13: 253
- [2] Joseph J Jasper. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1972, 1(4):
- [3] Ma Qingfang (马庆芳), Fang Rongsheng (方荣生), et al. *Handbook of Practical Thermophysical Properties (实用热物性手册)*, Chinese Agricultural Machine Press (中国农业机械出版社), Beijing (北京), 1986
- [4] The Forth Designing Institute of Chemical Engineering (化工第四设计院), *Handbook of Cryogenics I (深冷手册, 上册)*, Fuel Chemical Industry Press (燃料化学工业出版社), Beijing (北京), 1973
- [5] Fuks S, Bellemans A. *Physica*, 1966, 32: 594
- [6] Adams A W (A. W. 亚当森). *Physical Chemistry of Surface Vol.1 (表面的物理化学, 上册)*, Science Press (科学出版社), Beijing (北京), 1984: 49
- [7] Yang Chuanlu (杨传路), Zhu Zhenghe (朱正和), Tan Mingliang (谭明亮), et al. *Chin. J. Atom. Mol. Phys.* (原子与分子物理学报), 1999, 16: 375
- [8] Yang Chuanlu (杨传路), Wang Rong (汪 蓉), Zhu Zhenghe (朱正和), et al. *Chinese Journal of High Pressure Physics (高压物理学报)*, 1999, 13: 290

The Surface Tension of Liquid Gases for Low-boiling Point*

Wang Rong Sheng Yong Yang Chuanlu

Zhu Zhenghe** Tan Mingliang Jiang Gang

(*Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065*)

Wang Mingda Zheng Yongming Tang Yongjian

Zheng Zhijian Zhao Yongkuan

(*Southwest Institute of Nuclear Physics and Chemistry, Chengdu 610003*)

Abstract The surface tension of liquid nitrogen at 77 K is measured to be 9.053 dyn/cm in terms of the double capillary method, which may be reasonable in comparison with the single capillary method. The nonlinear equation $\gamma = \gamma^0(1 - T/T_C)^n$ has been used to describe the relation between the surface tension with the temperature for liquefied N₂, O₂, Ar, Xe, H₂, Ne, He, F₂, D₂ and Kr. The parameters γ^0 and n of the liquefied gases above are fitted by the linear regression method with higher accuracy than that in the literatures.

Key words Surface tension, Low-boiling point gas, Double capillary method

* Project supported by the grant from National Key Laboratory of Laser Fusion.

** To whom correspondence should be addressed.