

бизнеса в условиях экономического кризиса // Бизнесинформ №5, 2009г. – С.12-16

4. Чубарева Л. І. Малий бізнес: теорія, механізми підтримки становлення та розвитку : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. ек. Наук : спец. 08.00.01 «Економічна теорія та історія економічної думки» / Л. І. Чубарева. – Донецьк, 2008.–16с.

5. http://ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2006/sze/sze_ric/mp/mp_u/2005.htm

6. Русанов О. Малий та середній бізнес як фактор інноваційного розвитку житлово-комунального господарства // Схід №1(92) 2009р. – С.54-57

УДК532.612+546.226.-325+546.185.-325

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ЖИДКИХ H_2SO_4 И H_3PO_4

Степанова Е. В.

Суйков С. Ю.

Поверхностное натяжение, важнейшая термодинамическая характеристика поверхности раздела фаз, определяемая как работа обратимого изотермического образования единицы площади этой поверхности. Поверхностное натяжение жидкостей является важной характеристикой, особенно для использования в инженерных расчетах и при проектировании устройств, использующих микро и макроэффекты.

До настоящего времени методы исследования поверхностного натяжения (ПН) не стандартизированы. Существующими методами ПН можно определить с точностью до 0,01 мН/м и в редких случаях до ~ 0,001 мН/м [1].

В научной и технической литературе имеется большое количество данных по поверхностному натяжению жидкостей, однако ряд промышленно важных и интересных в теоретическом плане систем до сих пор не изучен. По некоторым сохраняется значительная несогласованность в значениях.

Большой интерес представляют данные по сильным минеральным кислотам, в частности серной и фосфорной. Информация по поверхностному натяжению H_2SO_4 доступна более 100 лет [2], однако, особенно для области близкой к 100% массовых долей, имеется очень ограниченное количество экспериментальных значений [2,3]. И в настоящее время предпринимаются усилия для повышения достоверности значений, особенно в связи с резко выросшим интересом к процессам в стратосфере. Так, в недавней работе [4] приведен ряд новых экспериментальных значений, полученных методом анализа формы капель на поверхности жидкой кислоты. Тем не менее, область концентраций, близких к 100%, по прежнему экспериментально изучена мало. Наиболее подробные данные были получены [5] методом

измерения высоты подъема в капилляре, однако в [4], при их анализе показан возможный источник ошибки и приведена ее оценка для воды. Следует отметить, что для серной кислоты с более высокой плотностью эта же причина (неправильное определение диаметра капилляра) может приводить к существенно большей погрешности. В [4] была сделана попытка путем оценок источников ошибок исправить литературные данные по поверхностному натяжению серной кислоты сопоставить их с полученными автором, чтобы параметризовать поверхностное натяжения как функцию массовой доли кислоты от температуры. Однако значения [4] в области температур от 233 до 297 К, значительно ниже таковых приведенных в [2,3,6], в результате чего, значения поверхностного натяжения в итоге были даны лишь для трех температурных точек: 273К, 303К и 323К.

Для еще одного промышленно важного реагента — фосфорной кислоты — объем данных по поверхностному натяжению чрезвычайно мал (отсутствует в [1,2,3]). Это тем более странно, что она используется в качестве электролита в современных промышленных топливных элементах, для которых весьма важно обеспечение условий выделения газов реакции в виде пузырьков минимального объема.

На наш взгляд, наиболее эффективным в данной ситуации представляется получение экспериментальных данных для 100% кислот, тем более, что в связи с развитием методов и моделей расчета [1] поверхностного натяжения такие результаты представляют дополнительный интерес. 100% серная кислота может быть с высокой точностью получена методом титрования олеума.

В работе мы провели измерения в интервале температур 20- 60 С° (293 - 333 К) для 100%-ных серной и фосфорной кислот.

Определение коэффициента поверхностного натяжения производилось по методу максимального давления в пузырьке (метод Ребиндера [7,8]). Установка для измерения коэффициента поверхностного натяжения очевидна с точки зрения физической картины явления. Она представляет собой тонкостенный капилляр с отшлифованным концом, который опускается в исследуемую жидкость. Капилляр соединяется с нагнетающим воздухом устройством и манометром. Пузырек отрывается, когда давление в нем больше суммы гидростатического давления и давления, создаваемого поверхностным натяжением в соответствии с формулой Лапласа, соответственно:

$$\sigma = \frac{r_0}{2} \Delta P$$

Величина $K = r_0/2$ является постоянной прибора. Для получения абсолютных значений коэффициента поверхностного натяжения необходимо определение радиуса капилляра и постоянная прибора. Мы использовали фотографирование поперечного среза капилляра под микроскопом с

последующим совмещением изображения с оптической линейкой.

Как оказалось, увеличение внутреннего объема ячейки заметно повышает точность измерений. По нашим данным, для изученных систем минимальным можно признать объем в 15 см³. Еще один важный параметр — эффективная конструкция термостатирующей рубашки, обеспечивающая минимальные колебания температуры в ячейке и приемлемую механическую прочность всей конструкции.

Калибровали прибор, а также проводили оценку воспроизводимости и повторяемости результатов на воде, для которой имеется обширный литературный материал [2,3]. Результаты приведены на Рис. 1

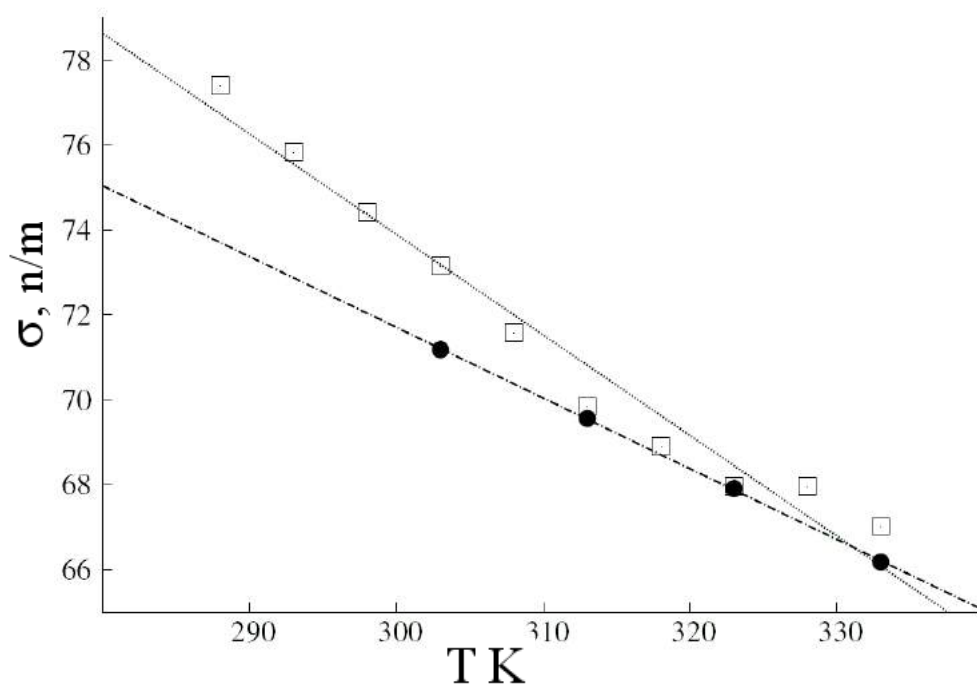


Рис.1. Зависимость коэффициент поверхностного натяжения воды от температуры. Кривая 1- экспериментальные данные (□), кривая 2 - литературные (●)[3].

Результат, полученный при калибровке прибора, имеет определенные отличия с данными, опубликованными в литературе. Это может быть связано с недостаточной термоизоляцией ячейки, в результате чего может происходить потеря тепла и данные будут отклоняться от таковых в литературе.

В измерении использовался стеклянный капилляр изготовленный из стекла типа пирекс, известно что при изменении температуры коэффициент линейного теплового расширения (α) так же изменяется. Однако разница в расширении невелика, и при относительно небольших изменениях температуры мы можем ею пренебречь и считать, что изменение размеров тела пропорционально изменению температуры. Применяя данную закономерность к полученным результатам мы можем произвести оценку влияния коэффициент линейного теплового расширения (α).

Коэффициент линейного теплового расширения для стекла типа пирекс

равен: $\alpha = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [3]. Произведя расчеты по формулам данным в [3], а также исходя из того, что мы ограничились рассмотрением небольших изменений температуры (20- 60 С° (293 - 333 К)), необходимо сделать вывод о том, что разница между радиусом отверстия капилляра до нагрева и после менее 10^{-5} , значит коэффициент линейного расширения можно считать постоянным и не влияющим на получаемый результат.

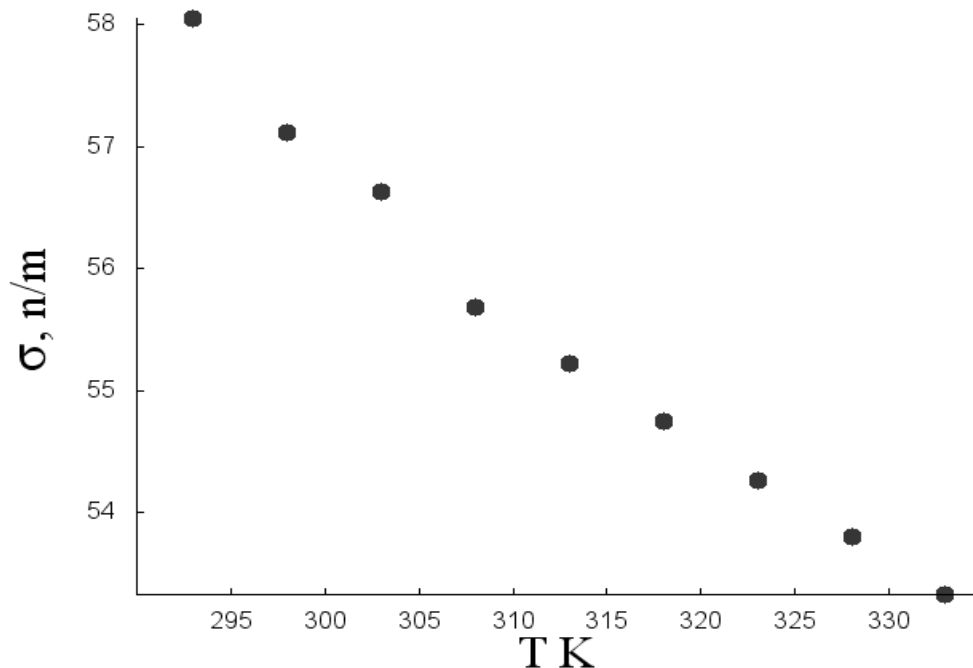


Рис 2. Зависимость коэффициент поверхностного натяжения 100% серной кислоты от температуры. Кривая 1-экспериментальные данные (●).

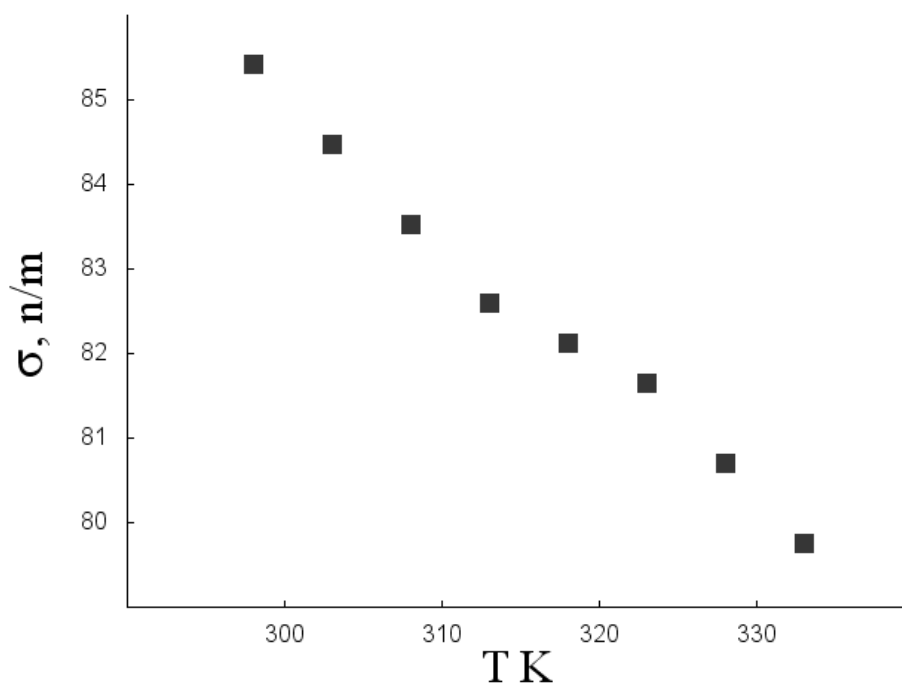


Рис 3. Зависимость коэффициент поверхностного натяжения 100% фосфорной кислоты от температуры. Кривая 1 - экспериментальные (■).

Отсутствие в научной и технической литературе данных по поверхностному натяжению 100% фосфорной кислоты не дает нам

возможности оценить точность полученных значений и как следствие сравнить результат (Таблица 1). Однако ошибки допущенные при параметризации 100% серной кислоты, могут так же отразиться при попытке параметризации 100% фосфорной кислоты.

Таблица 1.

Результаты определения коэффициента поверхностного натяжения
100% фосфорной кислоты.

T, K	$\sigma \cdot 10^{-3}$ Н/м
298	85,42
303	84,48
308	83,53
313	82,59
318	82,12
323	81,65
328	80,70
333	79,76

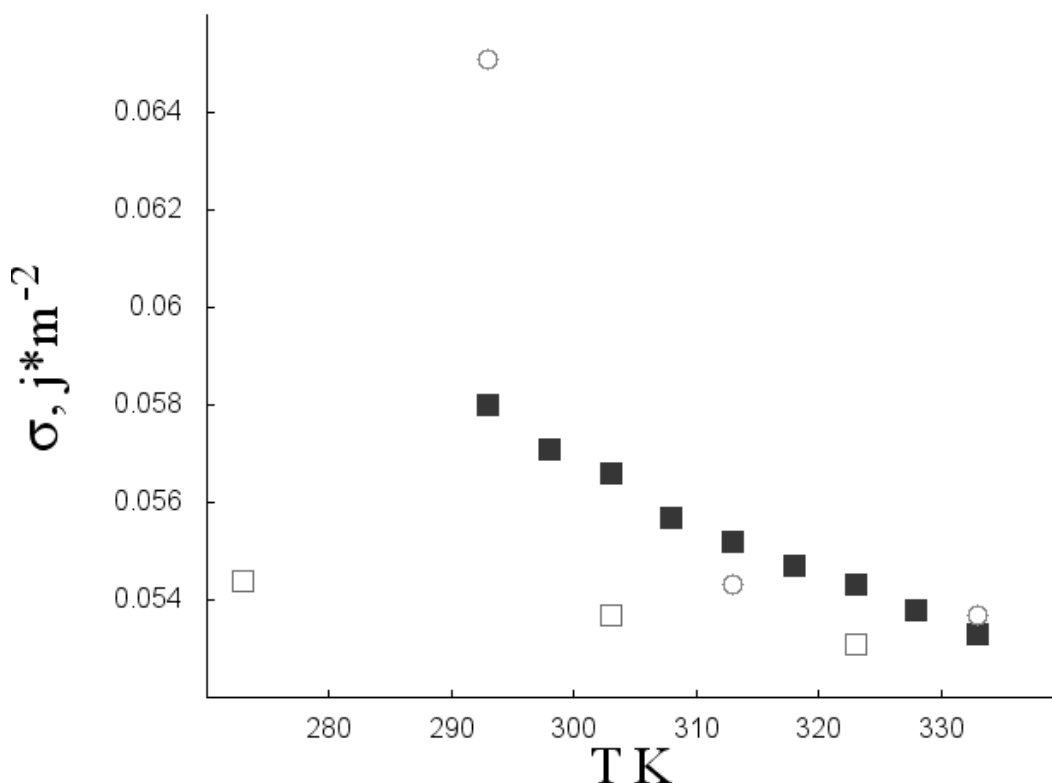


Рис 4. Зависимость коэффициент поверхностного натяжения 100% серной кислоты от температуры. Кривая 1- экспериментальные данные (■), кривая 2 - Cathrine E. L. Myhre, 1998(○)[4], кривая 3 - литературные(□)[6].

Сравнение данных полученных при определении коэффициента поверхностного натяжения 100% серной кислоты (Рис.2) с опубликованными в [4] и данными в литературе [6] свидетельствует об определенных ошибках связанных с методикой проведения эксперимента, а также концентрацией приготовленного раствора серной кислоты. Также в [6], проводили измерение поверхностного натяжения серной кислоты при различной массовой доли серной кислоты в растворе, от $w = 0,123$ до $w = 0,672$, что значительно меньше концентраций приведенных в работе [6] и в [2], где массовая доля серной кислоты в свою очередь равна $w = 0,985$.

В [4] сделана попытка для старых литературных данных по серной кислоте исправить систематические ошибки для использования их совместно с новыми, в параметризации расчетной эмпирической модели. Однако значения полученные [4] в области температур от 233 до 297 К, значительно ниже таковых приведенных в [2,3,6], в результате чего часть данных была отброшена.

Таким образом в работе представлены экспериментальные значения поверхностного натяжения 100% серной кислоты и 100% фосфорной кислоты в диапазоне температур 20- 60 С° (293 - 333 К). Обсуждено соотношение полученных и литературных данных.

Литература

1. А.А. Абрамзон, Л.Е. Боброва, Л.П. Зайченко и др, Поверхностные явления и поверхностно активные вещества: Справочник – Л.: Химия, 392с.-1984 . С. 162-169.
2. International Critical Tables (1928).
3. Справочник Химика 3т С. 726
4. Cathrine E. L. Myhre, Claus J. Nielsen,* and Ole W. Saastad, Density and Surface Tension of Aqueous H₂SO₄ at Low Temperature, *J. Chem. Eng. Data* 1998, 43, 617-622.
5. Sabinina, L.; Terpurow, L. Surface tension of the sulfuric acid-water system. *Z. Phys. Chem.* **1935**, A173, 237-241.
6. Morgan, L. J. R.; Davis, C. E. The properties of mixed liquids. I. Sulfuric acid-water mixtures. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, 38, 555- 568.
7. Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. М.: Наука, 368 с 1978.: С.154-156.
8. Кикоин А.К. Кикоин И.К. Молекулярная физика. М.: Лань, 484 с., 2008., С 248.

УДК 336.717.168

РОЗВИТОК НАЦІОНАЛЬНОЇ СИСТЕМИ АУДИТУ

Стражева К.О.

Олексієнко Н.В.

Постановка проблеми. Сучасний розвиток України відбувається в умовах становлення соціально-орієнтованої ринкової економіки, тож