这里 i_l 满足 $0 \leq i_l \leq k$, 而当 $i_l = 0$, 认为上式中的 $\lambda_{m_0} = \lambda_l$. 上面 a_1, a_2 的表达式正是我们在文献[8]中所见到的. 此外, 关于这些无穷级数的收敛性问题, 我们尚可作些探讨, 这里不再赘述.

参 考 文 献

- [1] Dunford, N. & Schwartz, J. T., *Linear Operators*, Part III, 1971.
- [2] Turner, R. E. L., *J. Math. Anal. Appl.*, 13 (1966), 447—457.
- [3] Schwartz, J. T., *Pacific J. Math.*, 4 (1954), 415—458.
- [4] Kramer, H. P., *Pacific J. Math.*, 7 (1957), 1405—1435.
- [5] Clark, C., *Pacific J. Math.*, 25 (1968), 59—70.
- [6] Singer, I., *Bases in Banach Space I*, 1970.
- [7] 王康宁、关肇直, 中国科学, 1974, 4, 335—350.
- [8] Dirac, P. A. M., *The Principles of Quantum Mechanics*, Oxford, 1958.

用于密度梯度管的中空玻璃小球标定的新方法——流体动力学方法

吴大诚 霍军军*

(成都工学院)

一、引 言

密度梯度管技术由于仪器简单、测定迅速、精确度高, 因此广泛应用于化学和物理学, 是测定固体和液体密度的一种重要实验方法^[1]. 近年来此法在分子科学的应用中得到了发展, 甚至有专门的密度梯度管实验室建立^[2].

密度梯度管的制备, 可采用董履和等^[3]的方法, 很易得到线性梯度. 梯度管的标定有几种方法, 其中最常采用密度已知的中空玻璃小球作为密度位置的浮标, 从而标定出梯度管的密度-位置关系. 因此, 中空玻璃小球表观密度绝对值的测定, 是密度梯度管标定的关键问题之一.

中空玻璃小球密度的测定, 一般采用沉浮法, 即密度滴定法^[4]. 此法借滴定改变液体介质的组成(浓度), 从而改变其密度, 同时观察小球在介质中的运动. 当小球密度大于介质密度时, 小球在介质中下沉; 反之, 小球在介质中上升; 当二者密度相等时, 小球将悬浮在介质中不动. 因此, 根据液体介质的密度, 以及小球运动方向的变化, 可确定出小球的密度. 借改变液体介质的温度来改变密度, 再作沉浮观察以确定小球密度, 是上述方法的一个变种, 称为温度交错法^[4]. 也有人建议采用刚配制好的标准线性密度梯度管, 反过来标定小球密度^[5].

从流体力学的观点看来, 这些方法主要应用了流体静力学的 Archimedes 原理, 至于流体动力学方面则只应用了关于小球运动方向的定性结果. 在流体动力学中, 关于小球在粘性介质中的运动, 已有大量的理论和实验研究, 但主要的注意集中在小球运动与介质粘性的关系

本文 1977 年 7 月 30 日收到.

* 卓忠碧、忻忠贺同志参加部分实验工作.

上, 小球在介质中的运动速度, 对于小球与介质密度差的关系, 有人曾由 Stokes 方程预示应呈正比^[6]。然而, 考虑到介质密度改变必然伴随有粘度变化, 还有阻力系数不等于 1 的非理想情况的偏差, 这种简单关系显然不能反映实际情况。为此, 本工作根据改正的 Stokes 方程, 拟定了一种测定小球与介质密度差的流体动力学方法, 并将所得的小球表观密度与上述已知的三种标定方法进行了比较。

二、测定原理

按照改正的 Stokes 方程^[7], 在粘度 η 和密度 ρ_L 的液体介质中, 半径 r 和密度 ρ_s 的固体小球于重力作用下达到定常运动状态时, 其速度将为:

$$u = 2/9 \frac{r^2(\rho_s - \rho_L)g}{\eta K_D}, \quad (1)$$

式中 g 是重力加速度, K_D 是陈景尧^[8]建议的阻力系数, 是雷诺数 $Re = 2r\rho_L v/\eta$ 的函数。

当液体介质不是无限广延, 而盛于内径为 $2R$ 、高度为 H 的圆柱形长筒中, 阻力系数 K_D 一般说来应是 Re 、 r/R 和 r/H 的某种函数。这方面已有大量的研究, 但理论上尚未完全解决。然而在适当的条件下, 管壁和端面效应可完全不予考虑, 下面讨论中将对此问题作适当的说明。因此仍可简单地采用式 (1) 的关系, 并重新改写为:

$$K_D \eta v = A \rho_s - A \rho_L, \quad (2)$$

式中 $A = 2/9 r^2 g$, 是决定于小球半径的常数。由此可知, 在同一圆筒中对于同一玻璃小球, 改变筒内液体介质的密度 ρ_L 和粘度 η , 经实验求出小球在介质中的定常速度 v , 再根据下文中介绍的方法计算出 K_D 值; 然后, 用 $K_D \eta v$ 对 ρ_L 作图, 所得应是一条斜率为 A 的直线, 此直线与 ρ_L 轴 ($K_D \eta v = 0$) 的交点, 即是所求的固体小球密度之值 ρ_s 。

三、实验与计算方法

1. 小球运动速度的实验测定

本工作实验装置与普通落球法测定液体粘度所用相同。盛液体介质的圆形长筒 $R = 9$ 厘米, $H = 30$ 厘米。因同一小球在介质体系中需多次下沉或上升重复测定, 为了减少取出或放入小球而引起介质扰动, 除每次测定前应将液体静置 15 分钟外, 还在圆筒上下端附加漏斗形导管, 下端漏斗与一玻管相通, 以便在下端放入或取出小球。测定时温度控制在 $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

用两台测高仪对准圆筒, 在筒上标出 20 厘米左右的距离, 用测高仪准确测定至 0.01 厘米。然后, 用停表通过测高仪目镜测定小球通过这段距离的时间, 准确至 0.1 秒。由此可得出下沉或上升速度, 并规定下沉时速度为正上升为负。对介质的每一种浓度, 使用同一小球测定 10 次, 取其算术平均值为 v 。

2. 液体介质性质的测定和计算

本工作采用氯化钙、乙二醇和丙三醇的水溶液, 作为液体介质。水溶液在 20°C 下对钠黄光的折光指数 n 由阿贝折光仪测定。溶液的密度 ρ_L 和粘度 η (20°C) 的数值, 可由对应的 n 值用内插法求出, $n-\rho_L-\eta$ 的标准数据参见文献[9]。

3. 小球运动的雷诺数及阻力系数的测定和计算

小球直径用读数显微镜测定, 可精确至 1×10^{-3} 厘米。

雷诺数 $Re = 2r\rho_L v/\eta$, 根据上述测定值和计算值由定义算出。

阻力系数 K_D 作为 Re 的函数,在本文中建议采用文献 [10, 11] 中经整理的实验值,用作图法求得。

四、实验结果和讨论

1. 对于某一小球进行的实验测定和计算结果汇总于表 1。

表 1 某一小球的实验数据
(小球直径 0.358 厘米,乙二醇水溶液)

实验编号	n	ρ_L (克/厘米 ³)	η (厘泊)	ν (厘米/秒)	Re	K_D
1	1.3669	1.0438	2.44	1.70	26.1	2.40
2	1.3693	1.0468	2.59	1.39	20.1	2.19
3	1.3709	1.0488	2.68	1.16	16.3	2.04
4	1.3727	1.0511	2.81	0.960	12.9	1.92
5	1.3740	1.0528	2.91	0.728	9.42	1.74
6	1.3755	1.0548	3.04	0.512	6.36	1.55
7	1.3762	1.0558	3.10	0.374	4.56	1.44
8	1.3770	1.0568	3.17	0.252	3.00	1.32
9	1.3778	1.0578	3.22	0.130	1.53	1.18
10	1.3795	1.0600	3.38	-0.246	2.76	1.29
11	1.3802	1.0608	3.44	-0.369	4.07	1.38
12	1.3810	1.0618	3.53	-0.464	4.99	1.47
13	1.3820	1.0631	3.58	-0.556	5.92	1.55
14	1.3834	1.0648	3.67	-0.714	7.42	1.64
15	1.3850	1.0668	3.86	-0.841	8.32	1.68
16	1.3866	1.0688	4.15	-0.982	9.03	1.72
17	1.3882	1.0707	4.35	-1.08	9.52	1.76
18	1.3906	1.0739	4.67	-1.25	10.3	1.78

图 1 某一小球的 $K_D \eta \nu - \rho_L$ 关系
(由表 1 实验数据得出)

根据表 1 数据,用 $K_D \eta \nu$ 对 ρ_L 作图,呈明显的线性(图 1),由此直线与直线 $K_D \eta \nu = 0$ 的交点可得出 $\rho_s = 1.0585$ 克/厘米³。

若用 ν 对 ρ_L 作图,并不能得到由文献[6]所预示的直线,因而不能简单地求出 ρ_s 。实际上,此种方法只是本文式(2)的一种特例,在式(2)中令 $K_D = 1$ 和 $\eta = \text{常数}$,则可得出 $\nu - \rho_L$ 的线性关系。但这种假定显然与上述实验值不符。

本工作推荐的流体动力学方法与传统的小球密度标定方法,对于同一小球在上述三种体系中的测定结果列于表 2。

2. 本文中 K_D 值在 $0 < Re < 10$ 范围内用文献[10]实验值,在 $10 \leq Re < 100$

表2 小球密度的几种标定方法的结果比较

实 验 方 法	参考文献	小球密度实验值 (克/厘米 ³)								
		氯化钙水溶液			乙二醇水溶液			丙三醇水溶液		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
密度滴定法	[4]	1.0543	1.0591	1.0605	1.0543	1.0588	1.0601	1.0541	1.0589	1.0589
温度交错法	[4]	1.0531	1.0589	1.0601	1.0535	1.0585	1.0601	1.0540	1.0595	1.0608
制备标准梯度管法	[5]	1.0543	1.0595	1.0607	1.0536	1.0590	1.0602	1.0536	1.0590	1.0603
流体动力学方法	[本文]	1.0536	1.0586	1.0601	1.0535	1.0585	1.0601	1.0535	1.0588	1.0604

注: 1、2、3 号小球直径分别为 0.652, 0.358 和 0.468 厘米。

范围内用文献[11]实验值。其原因是在 $Re > 12$ 时, 目前尚无可靠的理论值。由于还存在其它一些作者的不同实验值, 这样的取用难免有一定的任意性。但是, 取用目前较可靠的理论值和某些作者的实验值, ρ_s 的测定结果相差极微, 只是影响 A 值而已。也就是说, 对 $K_D \eta v - \rho_L$ 作图所得直线, 因选用不同作者的 K_D , 只影响其直线斜率, 而其 ρ_L 轴的截距变化很小。例如, 在 $0 < Re < 10$ 范围内, 取用陈景尧^[7]的理论值或 Maxworthy^[12] 与 Pruppacher 等^[10] 的实验值相比; 在 $10 < Re < 100$ 范围内, 选用 Perry^[13] 建议的实验值或 Davies^[14] 建议的实验值与 Goldstein^[11] 的实验值相比, 所得的 ρ_s 误差不大于 $1 \sim 2 \times 10^{-4}$ 克/厘米³。

对于适当的小球-液体介质体系, 总可以使实验的 $Re < 12$, 此时用陈景尧的理论 K_D 值, 由此避免选用实验值引起的疑问。

3. 对于三个直径不同的小球, 在三种液体介质中实验测得的 $K_D \eta v - \rho_L$ 直线斜率 A , 与其计算值相互比较示于表 3。

表3 A 的实验值和计算值的比较

小球直径 (厘米)	A 的实验值* (厘米 ³ ·秒 ⁻²)		A 的计算值 (厘米 ³ ·秒 ⁻²)
	K_D 按 [10, 13] 计算所得 A 值	K_D 按 [11] 计算所得 A 值	
0.358	6.57	6.87	6.98
0.468	10.6	11.6	11.9
0.652	20.7	21.3	23.1

* 在三种介质体系中的平均值。

事实上, 式 (2) 所示的线性关系, 不仅仅在完全忽略管壁和端面效应的情况下才成立, 而只要对于阻力系数 K_D , 雷诺数校正与管壁和端面校正没有交叉作用存在, 此线性关系即能成立。即只要能将 K_D 写为以下两项的乘积:

$$K_D = K'(Re) \cdot K''\left(\frac{r}{R}, \frac{r}{H}\right), \quad (3)$$

其中 $K'(Re)$ 只是 Re 的函数, 即无限广延介质体系中阻力系数的 Re 关系; $K''\left(\frac{r}{R}, \frac{r}{H}\right)$ 只是小球半径和圆管尺寸的函数, 对于同一小球在同一圆管中测定, 则一定服从式 (2) 的线性关系, 只需将直线斜率 A 重新改写为

$$A = 2r^2g/9K''\left(\frac{r}{R}, \frac{r}{H}\right). \quad (4)$$

关于 $K''\left(\frac{r}{R}, \frac{r}{H}\right)$ 的具体形式, 目前了解不多。仅就管壁校正 r/R 项而言, 由广泛的实验研究结果可知^[15], 一般说来, 管壁校正除决定于 r/R 外, 还与 Re 有关, 且随 Re 增大而减小, 关系相当复杂。然而十分幸运的是, 当 Re 大于某一适当数值 Re_c 后, 管壁校正将不再与 Re 有关, 且校正值会小于 1%。若 $r/R = 0.05$, 则 $Re_c = 5$; $r/R = 0.10$, 则 $Re_c = 30$ 。因此, 采用较小的小球时, 可完全忽略管壁校正, 但采用较大的小球时, 必须在较高 Re 下测定, 才能完全忽略管壁校正。至于端面校正, 其理论和实验研究更不充分^[16], 但估计不会超过管壁校正, 因此与绝大多数实验工作一样, 完全不计此种校正。由上述讨论可知, 表 2 所示 A 的实验值与理论值的偏离, 除去普通的各项实验误差之外, 尚有式 (4) 代表的管壁和端面校正未考虑所引起的误差。

4. 由式 (2) 变换之后可得:

$$\rho_s = K_D \eta v / A + \rho_L, \quad (5)$$

因此, 若采用理论计算的 A 值 ($A = \frac{2}{9} r^2 g$), 则从每一实验对应的数据可根据上式计算出小球密度 ρ_s , 由此可实现流体动力学测定密度方法的简化。

对于三种不同体系的三个小球, 由式 (5) 计算所得密度的平均值, 与由式 (2) 作直线外推的密度值相比, 其差一般小于 2×10^{-4} 克/厘米³。

由 9 组 97 个按式 (5) 计算出的密度值与式 (2) 外推值比较, 计算出平均误差为 $\pm 3.5 \times 10^{-4}$ 克/厘米³。因此, 根据误差理论, 若需测定的平均误差小于 $\pm 2 \times 10^{-4}$ 克/厘米³, 由式 (5) 所示的简化方法只需进行 3 次不同浓度介质的测定即可。

5. 测定给定距离的运动时间 t , 可计算出小球运动速度 v 。对于每一个实验点需测定运动时间 10 次, 由此可得出平均运动时间 $\bar{t}$, 从而可计算平均运动速度 $\bar{v}$, 还可求出运动时间和运动速度的均方根偏差 $\Delta \bar{t}$ 和 $\Delta \bar{v}$ 。

可以证明, 偏差 $\Delta \bar{v}$ 由下式近似得出:

$$\Delta \bar{v} \approx \frac{\Delta \bar{t}}{\bar{t}} \cdot v. \quad (6)$$

在较低雷诺数下由于 $\Delta \bar{t}$ 的迅速上升, 而在较高雷诺数下由于 v 的持续增加, 均使得偏差 $\Delta \bar{v}$ 有所增大。在本工作中, 若令典型条件为: $A = 10$ 厘米³·秒⁻², $K_D = 2.5$ 以及 $\eta = 2 \times 10^{-2}$ 泊, 假定要使 $\rho_s - \rho_L$ 的测定偏差小于 2×10^{-4} 克/厘米³, 则偏差 $\Delta \bar{v}$ 不应高于 4×10^{-2} 厘米/秒。由实验可知, 这要求测定时 Re 不应高于 50。

6. 在上述测定原理中, 曾假定运动是定常的。根据小球在粘性介质中的运动方程:

$$\frac{4}{3} \pi r^3 \rho_s \frac{dv}{dt} = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_s - \rho_L) g - 6 \pi r \eta v K_D, \quad (7)$$

只有当 $t = \infty$ 时, 才能达到定态:

$$\frac{dv}{dt} = 0, \quad (8)$$

由此, 推出方程 (1)。若重新将小球运动定常速度写为 $v_\infty = \frac{2}{9} \frac{r^2 (\rho_s - \rho_L) g}{\eta K_D}$, 当初始条件 $t = 0$ 时 $v = 0$, 经时间 t 之后, 小球运动的瞬时速度则将为:

$$v = v_\infty \left[1 - \exp \left(-\frac{9}{2} \frac{K_D \eta}{r^2 \rho_s} t \right) \right]. \quad (9)$$

令 $r \approx 0.2$ 厘米、 $\rho_s \approx 1$ 克/厘米³、 $K_D \approx 1$ 和 $\eta \approx 2 \times 10^{-2}$ 泊, 则由上式可估算出 v/v 达到 0.9、0.99、0.999 和 0.9999 的时间 t 分别为 1.2、2.3、3.5 和 4.6 秒。

在本工作的实验装置中, 小球从挡板(此处 $v = 0$)到计时刻线的距离约 7 厘米, 当要求测定速度与定常速度的偏差小于 0.001 时, 此段距离的运动时间至少应为 3.5 秒左右。在本工作的实验测定中, 这一条件基本上是满足的。

7. 为实验简便起见, 本工作采用液体的折光指数 n 作为其它性质的折算基础。实验中使用阿贝折光仪测定, 折光指数精度最好也只能达到 $\Delta n = \pm 1 \times 10^{-4}$, 因此应选择 $\Delta \rho_L / \Delta n$ 较小的体系, 以保证密度 ρ_L 的计算精度。为此, 本工作选用了上述的三种水溶液体系, 当采用差示折光仪或干涉计测定 n 时, Δn 的测定可准确至 1×10^{-5} , 使用上述体系计算精度更高, 并可选用其它适当的体系。

五、结 论

1. 本工作拟定了用于密度梯度管的玻璃小球密度测定的一种新方法——流体动力学方法。用小球速度 v 、液体粘度 η 和阻力系数 K_D 之乘积 $K_D \eta v$ 为参数, 对液体密度 ρ_L 作图, 可得出较好的线性, 由此直线与直线 $K_D \eta v = 0$ 的交点, 可求出小球密度 ρ_s 。对于 $r/R \leq 0.05$ 的小球, 测定最好在 $5 < Re < 50$ 的条件下进行。

2. 使用简化的流体动力学方法测定密度, 只需在 3 种不同浓度介质中进行测定, 再由式 $\rho_s = K_D \eta v / A + \rho_L$ 计算出其平均值即可。

参 考 文 献

- [1] Oster, G. & Yamamoto, M., *Chem. Rev.*, **63** (1963), 257.
- [2] Wiley, R., *Plastics Technology*, **8** (1962), 3, 31.
- [3] Tung, L. H. & Taylor, W., *J. Polym. Sci.*, **21** (1956), 144.
- [4] A. S. T. M., D 1505—68.
- [5] Fortuin, J., *J. Polym. Sci.*, **44** (1960), 505.
- [6] Dinsdale, A. & Moore, F., *Viscosity and Its Measurement*, Chapman and Hall, London, 1962.
- [7] 陈景尧, 中国科学, 1975, 4, 376.
- [8] 陈景尧, 南京工学院学报, 1963, 2, 77.
- [9] Weast, R., *Handbook of Chemistry and Physics*, C R S, Ohio, 1974.
- [10] Pruppacher, H. & Steinberger, E., *J. Appl. Phys.*, **39** (1968), 4129.
- [11] Goldstein, S., *Modern Developments in Fluid Dynamics*, Clarendon, Oxford, 1938.
- [12] Maxworthy, T., *J. Fluid Mech.*, **23** (1965), 369.
- [13] Perry, R. & Chilton, C., *Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [14] Davies, C. N., *Proc. Phys. Soc.*, **57** (1945), 259.
- [15] Fidleris, V. & Whitmore, R. L., *Brit. J. Appl. Phys.*, **12** (1961), 490.
- [16] Maude, A. D., *ibid.*, **12** (1961), 293.

[上接 304 页]

参 考 文 献

- [1] 胡寿永, 古脊椎动物与古人类, **8** (1964), 1, 42—63.
- [2] 董枝明, 古脊椎动物与古人类, **15** (1977), 1, 59—65.
- [3] 杨鍾健, 中国地质学会志, **22** (1942), 3—4, 293—309.
- [4] Gilmore, C. W., *Bull. U. S. Nat. Mus.*, **110** (1920), 1—159.
- [5] Steel, R., *Handbuch der Paläoherpetologie*, 1970, Teil. 14, 1—87.
- [6] Janensch, W., *Palaeontographica Suppl.—Bd. 7*, 1925, 1—275.
- [7] 董枝明等, 古脊椎动物与古人类, **15** (1977), 4, 307—312.