物理化学实验报告

学号: 实验日期: <u>2019 年 4 月 18 日</u>

实验名称:液体表面张力的测定与应用

一、 实验目的

(一) 学习和掌握最大气泡压力法测定乙醇水溶液的表面张力的原理和方法

(二) 加深理解吉布斯表面吸附公式及其应用

(三) 了解等面积图结微分法的基本原理

(四) 学习借助计算机初步用非线性拟合法处理实验数据

二、 实验原理

1、表面张力的测定:

表面张力仪中的毛细管与待测液体面相切时,液面即沿毛细管上升。打开分液漏斗的活塞,使水缓慢下滴而减少系统压力,这样毛细管内液面上受到一个比试管中液面上大的压力,当此压力差在毛细管端面上产生的作用力稍大于毛细管口液体的表面张力时,气泡就从毛细管口逸出,这一最大压力差可由数字式微压测量仪上读出。其关系式为

$$p_{\vec{k}} = p_{\dot{\uparrow}} - p_{\vec{k}} = \Delta p$$

如果毛细管半径为 \mathbf{r} , 气泡由毛细管口逸出时受到向下的总压力为 $\pi r^2 p_{\overline{g}\mathcal{T}}$, 气泡在毛细管受到的表面张力引起的作用力为 $2\pi r\sigma$ 。刚发生气泡自毛细管口逸出时,上述压力相等即

$$πr^2 p_{\overline{R}, \overline{L}} = πr^2 Δp = 2πrσ$$

$$σ = \frac{r}{2} Δp$$

若用同一根毛细管,对两种具有表面张力分别为 σ_1 、 σ_2 的液体而言,则有下列关系:

$$\sigma_1 = \frac{r}{2} \Delta p_1$$

$$\sigma_2 = \frac{r}{2} \Delta p_2$$

$$\frac{\sigma_1}{\Delta p_1} = \frac{\sigma_2}{\Delta p_2}$$

$$\sigma_1 = \frac{\sigma_2 \Delta p_1}{\Delta p_2} = K \cdot \Delta p_1$$

式中 K 为仪器常数其单位为 m。因此,以已知表面张力的液体为标准,即可求 出其它液体的表面张力,将这种测定表面张力的方法叫做最大气泡压力法。

2、吉布斯吸附公式:

纯液体表面层的组成与内部层相同,因此,液体降低体系表面自由能的唯一途 径是尽可能缩小其表面积。对于溶液则由于溶质会影响表面张力,因此可以调节溶 质在表面层的浓度来降低表面自由能。

根据能量最低原则,溶质能降低溶剂的表面张力时,表面层中溶质的浓度应比溶液内部来得大。反之溶质使溶剂的表面张力升高时,它在表面层中的浓度比在内部的浓度来得低,这种表面浓度与溶液内部浓度不同的现象叫"吸附"。显然,在指定温度和压力下,吸附与溶液的表面张力及溶液的浓度有关,Gibbs 用热力学的方法推导出它们之间的关系式。

对于二组分溶液,当溶质的活度可用其相对浓度代替时,Gibbs 公式可以表示为:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

式中 Γ 为表面吸附量(mol/m^2); σ 为溶液的表面张力(J/m^2);T为热力学温度;c为溶液浓度(mol/m^3);R为气体常数。

当 $d\sigma/dc < 0$ 时, $\Gamma > 0$ 称为正吸附;反之当 $d\sigma/dc > 0$ 时, $\Gamma < 0$ 称为负吸 附。前者表明加入溶质使液体表面张力下降,此类物质称表面活性物质。后者表明加入溶质使液体表面张力升高,此类物质称非表面活性物质。因此,从 Gibbs 关系式可看出,只要测出不同浓度溶液的表面张力,以 $\sigma \sim c$ 作图,在图的曲线上作不同浓度的切线,把切线的斜率代入 Gibbs 吸附公式,即可求出不同浓度时气 \sim 液界面上的吸附量 Γ 。

3. 兰格缪尔(Langmuir)吸附公式

在一定的温度下,吸附量与溶液浓度之间的关系由 Langmuir 等温式表示:

式中 Γ_{∞} 为饱和吸附量,b 为经验常数,与溶质的表面活性大小有关。将上式化成直线方程则:

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{c}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{b\Gamma_{\infty}}$$

若以 $c/\Gamma - c$ 作图可得一直线,由直线斜率即可求出。

每个溶质分子所占据的溶液表面积即溶质分子的横截面积就可以表示为:

假若在饱和吸附的情况下,在气~液界面上铺满一单分子层,则可应用下式求得被测物质的横截面积 q。

三、 仪器和药品

表面张力仪,超级恒温槽,抽气瓶,数显压差计,胶头滴管,50mL 容量瓶 13 个, 水银温度计(0-100℃)1 支,5mL、10mL、25mL 移液管各一支,无水乙醇。

四、 实验步骤

- 1. 配制溶液。按要求用移液管移取相应体积的乙醇原始溶液到不同的 50mL 容量 瓶中, 并用蒸馏水稀释至刻度, 配制出 13 种待测溶液。
- 2. 测定仪器常数。把表面张力仪调节到垂直,在 A 管中注入蒸馏水,使液面刚刚与毛细管 B 的下端接触。然后缓缓打开抽气瓶的旋塞 D 抽气,直到有气泡从毛细管下端逸出。并适当调节旋塞 D 的防水速度使得 2~3s 逸出一个气泡为宜。这时持续观察数显压差计 2~3min,并把最大压差值 Δp_{max} 记录下来。

液体的表面张力都与温度有关。纯水在 25°C下的表面张力为 $7.197 \times 10^{-2} N \cdot m^{-1}$ 。结合此处测得的 Δp_{max} ,由 $\sigma = -\frac{1}{2}R \cdot \Delta p_{max}$ 可以求得所用仪器的仪器常数K。

3. 从稀到浓依次测定配置的乙醇水溶液的 Δp_{max} ,并结合表面张力仪的仪器常数K计算每一种溶液的表面张力 σ 。此处需要注 M 意的是,每次测试前需要用少量的待测液体把表面张力仪润洗两次。

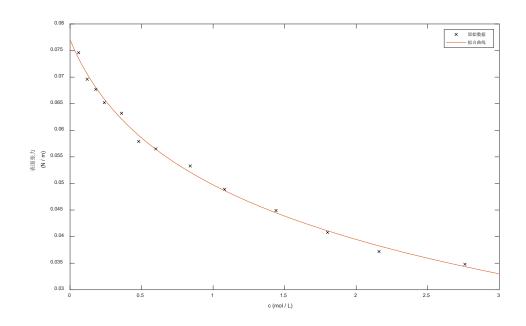
五、 实验数据记录

室温 28.1°C $\Delta p_{max} = 0.702 \, kPa$ $K = 1.108 \times 10^{-4} m$

$\frac{c}{mol \cdot L^{-1}}$	$rac{\Delta p_{max}}{kPa}$	$\frac{\sigma}{N \cdot m^{-1}}$	$\frac{\Delta c}{mol \cdot L^{-1}}$	$\frac{\Delta\sigma}{N\cdot m^{-1}}$	$\frac{\Delta c/\Delta \sigma}{N \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$
0.06	-0.673	0.0746	-	-	-
0.12	-0.628	0.0696	0.06	0.0050	0.00831
0.18	-0.611	0.0677	0.06	0.0019	0.00314
0.24	-0.589	0.0652	0.06	0.0025	0.00415
0.36	-0.571	0.0632	0.12	0.0020	0.00166
0.48	-0.523	0.0579	0.12	0.0053	0.00439
0.60	-0.510	0.0565	0.12	0.0015	0.00125

0.84	-0.481	0.0533	0.24	0.0032	0.00132
1.08	-0.442	0.0489	0.24	0.0044	0.00182
1.44	-0.406	0.0449	0.36	0.0040	0.00111
1.80	-0.368	0.0408	0.36	0.0042	0.00115
2.16	-0.336	0.0372	0.36	0.0035	0.00098
2.76	-0.314	0.0348	0.60	0.0024	0.00041

六、 实验数据处理



拟合结果为: $\sigma = \sigma_0 - aln(1 + bc)$

其中, σ 为液体表面张力,c为乙醇浓度。参数如下表:

σ_0	а	b	
0.0771	0.0177	3.681	