

溶液表面张力测定

一 实验目的

1. 掌握气泡的最大压力法测定溶液表面张力原理和技术。
2. 测定不同浓度乙醇水溶液的表面张力，计算表面吸附量。
3. 了解超级恒温槽的构造及使用方法。

二 实验原理

处于液体表面的分子由于受到液体内部分子与表面层外介质分子的不平衡力作用，具有表面张力。定义单位长度上沿着表面的切线方向垂直作用于表面的收缩力为表面张力 σ ，单位 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

气泡的最大压力法(或最大泡压法)是测定液体表面张力的方法之一。它的基本原理如下：

当玻璃毛细管一端与液体接触，并往毛细管内加压时，可以在液面的毛细管口处形成气泡。设气泡在形成过程中始终保持球形，则气泡内外的压力差 Δp (即施加于气泡的附加压力)与气泡的半径 r 、液体表面张力 σ 之间的关系可由拉普拉斯(Laplace)公式表示，即

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} \quad (2-70)$$

显然，在气泡形成过程中，气泡半径由大变小，再由小变大(如图2-42 中(a)、(b)、(c)所示)，而压力差 Δp 则由小变大，然后再由大变小。当气泡半径 r 等于毛细管半径 R 时，压力差达到最大值 Δp_{\max} 。因此

$$\Delta p_{\max} = \frac{2\sigma}{R} \quad (2-71)$$

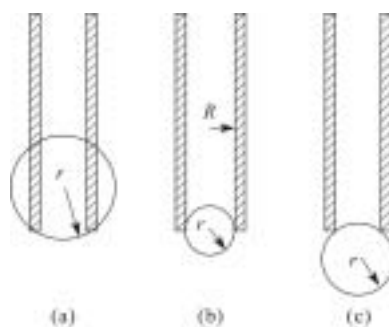


图 2-42 气泡形成过程中其半径的变化情况示意

由此可见，通过测定 R 和 Δp_{\max} ，即可求得液体的表面张力。

由于毛细管的半径较小，直接测量 R 误差较大。通常用一已知表面

张力为 σ_0 的液体(如水、甘油等)作为参考液体，在相同的实验条件下，测得相应最大压力差为 $\Delta p_{0,\max}$ ，则毛细管半径 $R = \frac{2\sigma_0}{\Delta p_{0,\max}}$ 。代入上式，求得被测液体的表面张力

$$\sigma = \frac{\Delta p_{\max}}{\Delta p_{0,\max}} \sigma_0 \quad (2-72)$$

本实验中用数字式微压差测量计测量压力差 Δp 。

在同一温度下，若测定不同浓度 c 的溶液表面张力，按吉布斯(Gibbs)吸附等温式可计算溶质在单位界面过剩量，即吸附量 $\Gamma_2^{(1)}$ ：

$$\Gamma_2^{(1)} = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad (2-73)$$

式中 R 为气体摩尔常数。若 $\Gamma_2^{(1)} > 0$ ，则溶质加入使溶液表面张力降低，即 $\frac{d\sigma}{dc} < 0$ ，这时表面溶质的浓度大于其在溶液内部的浓度，称此类吸附为正吸附，这类溶质称为表面活性物质。反之，则称为负吸附，溶质则称为非表面活性物质。

三 仪器与试剂

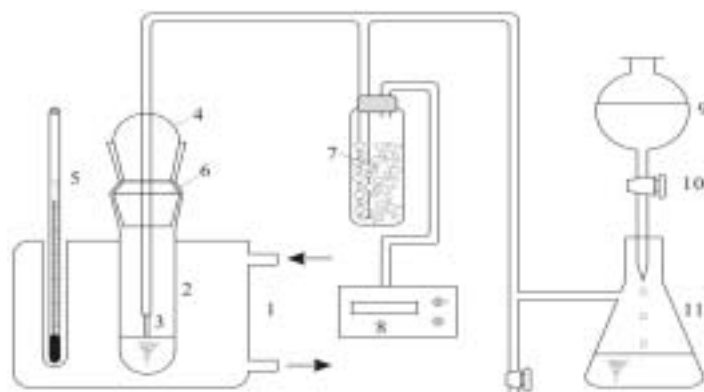


图 2-43 表面张力测定装置

- 1-恒温水浴；2-表面张力测定管；3-毛细管；4-磨口塞；5-温度计；6-出气口；
7-干燥管；8-数字式微压差测量仪；9-储水瓶；10-活塞；11-增压瓶

仪器：超级恒温槽，表面张力测定实验装置，见图 2-43。

试剂：乙醇溶液 (0.20、0.40、0.60、0.80 mol·L⁻¹)。

四 实验步骤

1. 管中装入一定量的参考液体(去离子水)，按图 2-43 接好管路，调节毛细管高度，使毛细管管口处于刚好接触溶液表面的位置，并将超级恒温槽调节至 25.0 ± 0.1 或 30.0 ± 0.1 。

2. 待溶液恒温十分钟后，通过活塞 10 来调节水滴滴入增压瓶 11 中的速度，使气泡从毛细管口 3 逸出，速度控制在每分钟 5 ~ 15 个。记录微压差仪读数，得 $\Delta p_{0,\max}$ 。(要求至少测定三次，然后取平均值)

3. 同上测定 0.20 mol·L⁻¹、0.40 mol·L⁻¹，0.60 mol·L⁻¹ 与 0.80 mol·L⁻¹ 乙醇溶液的 Δp_{\max} 。

注意：在每次调换溶液时，测定管和毛细管均须用待测液浸洗。毛细管管口应保持干净，一旦污染，则得不到均匀而间歇的气泡。

五 数据记录与处理

1. 计算不同浓度的乙醇水溶液的表面张力。

2. 绘出 $\sigma - c$ 曲线图，在 $\sigma - c$ 曲线图上求出各浓度值的相应斜率，即 $\frac{d\sigma}{dc}$ 。

3. 计算溶液各浓度所对应的单位表面吸附量 $\Gamma_2^{(1)}$ 。

六 思考题

1. 实验时，为什么毛细管口应处于刚好接触溶液表面的位置？如插入一定深度将对实验带来什么影响？

2. 在毛细管口所形成的气泡什么时候其半径最小？

3. 实验中为什么要测定水的 $\Delta p_{0,\max}$ ？

4. 为什么要求从毛细管中逸出的气泡必须均匀而间断？如何控制出泡速度？

实验指导参考

一、教学要点

- 1、拉普拉斯公式在毛细管气泡最大压力法上的应用，用相对法可避免测量较难测准的毛细管半径。
- 2、出泡速率不能太快，因为出泡速率快将使表面活性物质来不及在气泡表面达到吸附平衡，也将使气体分子间摩擦力和流体与管壁间的摩擦力增大，这将造成压力差增大，使表面张力测定值偏高。
- 3、正吸附与负吸附的区别，吉布斯吸附等温式的应用。
- 4、超级恒温槽与普通恒温槽的异同。超级恒温槽有两组加热元件：加热时两组同时打开，恒温时只开其中一组。

二、指导实验注意点

- 1、系统检漏时增压不能太大，否则毛细管口出泡压力将减小，但这不是系统漏气。
- 2、如果毛细管口不出泡，或者连续出泡，可能毛细管口有异物，应予更换，实验过程中应防止毛细管口与其它异物接触。
- 3、如果分液漏斗中活塞下面有气柱，将影响增压效果，可用洗耳球塞紧打气或将分液漏斗倒置的方法赶去气柱。
- 4、为保证恒温，测定管外应保持足够高的水浴，溶液恒温十分钟。

三、数据处理示例

- 1、不同浓度的乙醇溶液表面张力为：

$c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$		0.2	0.4	0.6	0.8
25	$\sigma/\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	0.0674	0.0636	0.0607	0.0583
30	$\sigma/\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	0.0664	0.0626	0.0596	0.0572

- 2、25℃时不同浓度的乙醇溶液的表面吸附量为：

$c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.2	0.4	0.6	0.8
$\Gamma/\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$	1.68×10^{-6}	2.66×10^{-6}	3.15×10^{-6}	3.37×10^{-6}

四、思考题解答要点

- 1、毛细管内的空气压力与管口处的液体表面张力平衡，插入一定深

度后，需增加空气压力才能抵消这一深度的液柱压力，使实验测得的表面张力值偏高。

2、气泡半径与毛细管口半径相等时气泡半径最小，此时压力最大。毛细管半径太大，所需压力将太小，导致测定误差增大；毛细管径太小，将使出泡变得很困难而影响实验。

3、为了避免测量毛细管的半径。

4、有利于表面活性物质在表面达到吸附平衡，并可减少气体分子及气体与器壁之间的摩擦力，才能获得平衡的表面张力。控制出泡速度依靠调节分液漏斗来实现。若出泡速度过快，将使表面张力测定值偏高。

五、进一步讨论

1. 由溶液的单位表面吸附量可求得每一个溶质分子在溶液表面占据的面积 S 。方法如下：

若溶质在溶液表面是单分子层吸附，按兰缪尔吸附等温式

$$\frac{c_2}{\Gamma_2} = \frac{c_2}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{b\Gamma_\infty} \quad (2-74)$$

式中 Γ_∞ 为单位溶液表面被溶质单分子层吸附的饱和吸附量， b 为常数。

以 $\frac{c_2}{\Gamma_2}$ 对 c_2 作图，其直线斜率为 Γ_∞ 。设 L 为阿伏加德罗常数，则每个

溶质分子在溶液表面占据的面积为：

$$S = \frac{1}{\Gamma_\infty L} \quad (2-75)$$

2. 测定液体表面张力除气泡的最大压力法外，常用的还有毛细管上升法、滴重法，吊环法、吊板法、悬滴法等。

毛细管上升法 如图 2-44 所示。将半径为 R 的毛细管垂直插入可润湿的液体中，由于表面张力的作用，使毛细管内液面上升。平衡时，上升液柱的重力与液体由于表面张力的作用

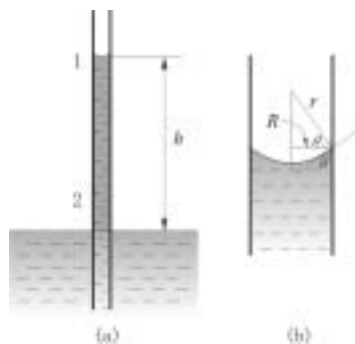


图 2-44 毛细管上升原理

所受到向上的拉力相等，即：

$$2\pi R \sigma \cos \theta = \pi R^2 \rho g h$$

若毛细管玻璃被液体完全润湿，即 $\theta = 0^\circ$ ，则得

$$\sigma = \frac{\rho g h R}{2} \quad (2-76)$$

滴重法 使液体受重力作用从垂直安放的毛细管口向下滴落，当液滴最大时，其半径即为毛细管半径 R 。此时，重力与表面张力相平衡，即

$$mg = 2\pi R \sigma$$

由于液滴形状的变化及不完全滴落，故重力项还需乘以校正系数 F 。 F 是毛细管半径 R 与液滴体积的函数，可在有关手册中查得。整理上式则得

$$\sigma = F \frac{mg}{R} \quad (2-77)$$

若已知液体密度，可通过液滴的体积计算液滴质量 m 。