

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ
ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО
НАТЯЖЕНИЯ РАСТВОРОВ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Министерство образования и науки Российской Федерации
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

Методические указания к лабораторной работе
по курсу «Физическая химия»
для студентов всех форм обучения
металлургических специальностей

Определение концентрационной зависимости
поверхностного натяжения растворов
поверхностно-активных веществ

Екатеринбург
УрФУ
2011

УДК 532.61 : 661.185 (076.5)

Составитель: доктор химических наук, профессор Л. Н. Шибанова

Научный редактор: кандидат технических наук, доцент

А. М. Панфилов

Определение концентрационной зависимости поверхностного натяжения растворов поверхностно-активных веществ : методические указания к лабораторной работе по курсу «Физическая химия» / сост. Л. Н. Шибанова. Екатеринбург : УрФУ, 2011. 12 с.

В данном руководстве изложены теория и методика проведения лабораторной работы по определению концентрационной зависимости поверхностного натяжения растворов поверхностно-активных веществ.

Библиогр.: 5 назв. Рис. 3. Прил. 1.

Подготовлено кафедрой
«Теория металлургических процессов»

© УрФУ, 2011.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Теоретическая часть	4
Методика и порядок проведения опытов	6
Порядок выполнения работы	8
Обработка результатов	9
Вопросы для самоконтроля	9
Библиографический список	9
Приложение	11

Целью работы является определение поверхностного натяжения σ растворов. Экспериментальная зависимость σ от активности (концентрации) поверхностно-активного вещества используется для расчета концентрационной зависимости адсорбции.

Теоретическая часть

Растворами называются однородные (гомогенные) смеси двух или большего числа чистых веществ, образующие термодинамически равновесные системы, составы которых можно в определенных пределах изменять непрерывно.

Простейшие составные части раствора, которые могут быть выделены в чистом виде, называются компонентами раствора. Между компонентами в растворах имеют место физические и химические взаимодействия.

Основными параметрами, характеризующими состояние растворов, являются давление, температура и концентрация компонентов.

Состояние вещества у поверхности раздела соприкасающихся фаз отличается от его состояния внутри этих фаз, так как в объеме частицы имеют большее число соседей, чем в поверхностном слое. При выходе частицы в поверхностный слой часть ее связей разрывается, следовательно, при образовании поверхности затрачивается работа, необходимая для разрыва исчезающих связей (рис. 1).

Работу обратимого изобарно-изотермического процесса, затрачиваемую на образование единицы поверхности жидкости, называют поверхностным натяжением.

Если поверхность уменьшается ($\Delta\omega < 0$), то система может совершать работу

$$A = -\sigma \cdot \Delta\omega, \quad (1)$$

где ω – площадь поверхности.

Уменьшение поверхности сопровождается понижением энергии Гиббса

$$-\Delta G = A = -\sigma \cdot \Delta\omega \quad (2)$$

и, следовательно, является самопроизвольным процессом.

Поверхностное натяжение численно равно работе разрыва связей, следовательно, чем выше энергия связей, тем больше величина σ . Измерение поверхностного натяжения раствора и его концентрационной зависимости дает информацию о строении поверхностного слоя и соотношении сил межчастичных взаимодействий в растворе.

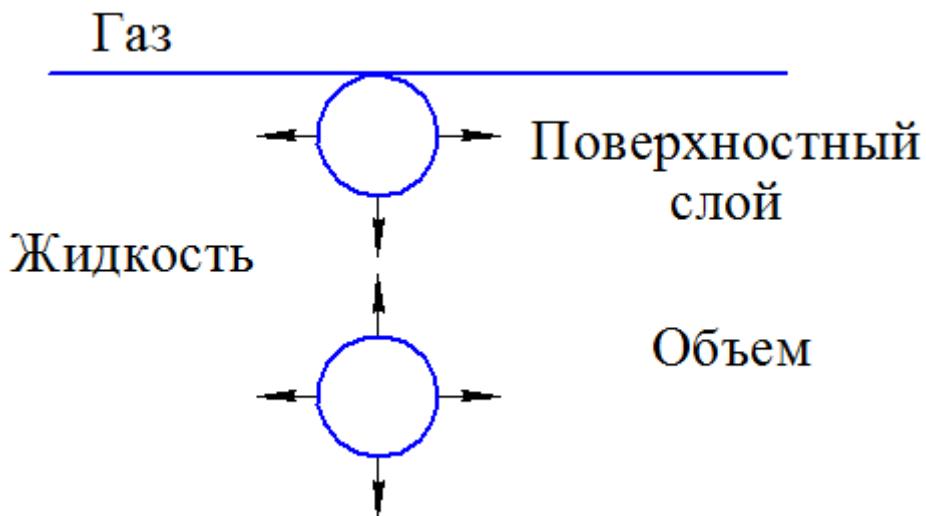


Рис.1. Схема возникновения поверхностного натяжения

Силы взаимодействия между различными частицами в растворах неодинаковы. Частицы (атомы, молекулы, ионы), образующие слабые химические связи, вытесняются в поверхностный слой, так как для разрыва слабых связей требуется меньше энергии, чем для разрыва связей сильных; поверхностное натяжение при этом уменьшается. Например, добавка в жидкое железо нескольких сотых долей процента кислорода или серы приводит к уменьшению поверхностного натяжения с 1700 до 1000 мДж/м²; при этом поверхностные концентрации добавок в сотни раз превышают объемные. Такие вещества, концентрирующиеся в поверхностном слое и понижающие натяжение, называют поверхностно-активными или капиллярно-активными. Добавки, повышающие натяжение, называются поверхностно-инактивными или капиллярно-инактивными; концентрация таких веществ в поверхностном слое раствора меньше, чем в объеме.

Разность числа молей i -го компонента в объемах сравнения, выбранных в поверхностном слое и в глубине фазы, отнесенная к единице поверхности, называется адсорбцией. По определению

Гуггенгейма объемы сравнения должны содержать одинаковые общие количества молей. Количественно адсорбцию выражают в моль/м²:

$$\Gamma_i = (n_i^\omega - n_i^V) / \omega, \quad (3)$$

где Γ_i – адсорбция; n_i^ω и n_i^V – число молей компонента в поверхностном слое и в объемном слое сравнения соответственно.

Адсорбция Γ_i при постоянной температуре связана с активностью a_i компонента i уравнением изотермы адсорбции Гиббса:

$$\Gamma_i = -\frac{a_i}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{d\sigma}{da_i} \right)_{T,P}; \quad (4)$$

здесь R – универсальная газовая постоянная; T – температура; $\frac{d\sigma}{da_i}$ – зависимость поверхностного натяжения от активности компонента i в растворе.

Если в объеме концентрация поверхностно-активного вещества невелика, а в поверхностном слое близка к насыщению, на изотерме адсорбции (4) появляется максимум.

В случае разбавленных растворов ($da_i = dC_i$) определение адсорбции значительно упрощается:

$$\Gamma_i = -\frac{C_i}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{d\sigma}{dC_i} \right)_{T,P}, \quad (5)$$

где C_i – концентрация i -го компонента; T – температура, при которой проводится эксперимент. Величину $d\sigma / dC_i$ находят графическим дифференцированием концентрационной зависимости поверхностного натяжения при постоянной температуре.

Методика и порядок проведения опытов

В работе для определения поверхностного натяжения применяется один из вариантов метода «висячей капли» – «отрыв капли», когда капли раствора, отрываясь, вытекают из огнеупорной кварцевой или стеклянной трубки (капилляра) радиусом r .

При выходе жидкости из капилляра радиус кривизны поверхности капли сначала убывает, а затем, достигнув минимума, начинает возрастать (рис. 2).

Для образования поверхности капли необходима затрата определенного количества энергии, эквивалентного силе F , отнесенной к единице длины l формирующейся поверхности. Для капли жидкости сферической формы

$$\sigma = \frac{F}{l} = \frac{F}{2 \cdot \pi \cdot r}. \quad (6)$$

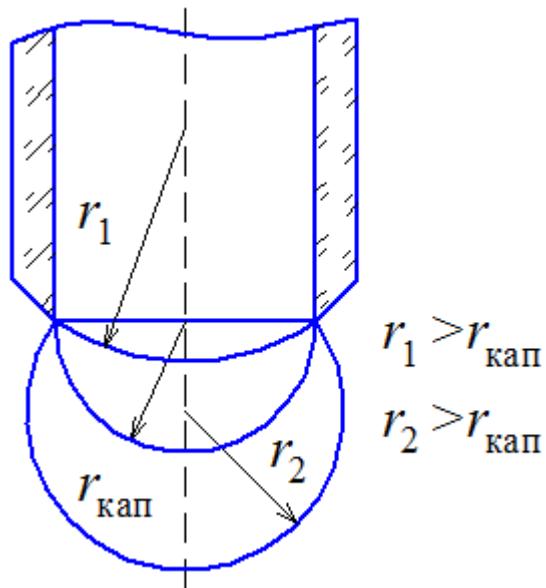


Рис. 2. Образование капли

Вес m_0g капли в момент отрыва уравновешивается силой F поверхностного натяжения, $F = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \sigma = d \cdot \pi \cdot \sigma$. Принимается, что диаметр d шейки капли в момент отрыва соответствует диаметру d узкого конца трубки.

Таким образом,

$$\sigma = \frac{F}{d\pi} = \frac{m_0g}{d\pi} = \frac{m_0g}{\alpha}. \quad (7)$$

Здесь $m_0 = \frac{m}{n}$, где m – масса определенного (n) количества капель раствора.

Принципиальная схема установки представлена на рис. 3 и состоит из бюретки (капилляра) 1, закрепленной в лапке штатива 2,

крана 3, которым производится открытие / закрытие капилляра, а также устанавливается скорость падения капель, электронных весов 4, стакана А 5, и стакана Б 6.

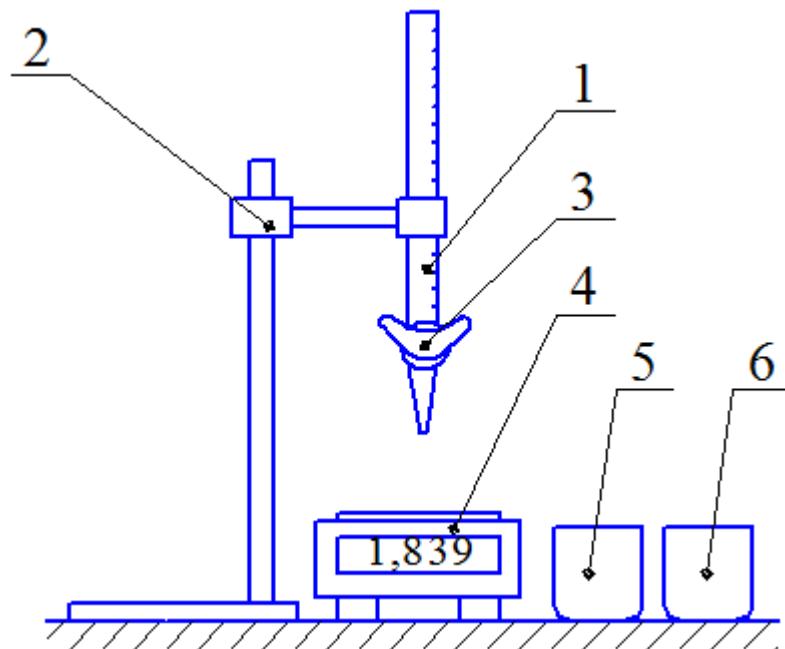


Рис. 3. Принципиальная схема установки:
1 – бюретка; 2 – штатив; 3 – кран; 4 – электронные весы; 5 – стакан А; 6 – стакан Б

Порядок выполнения работы

Результаты всех измерений необходимо внести в протокол!

1. Налить в бюретку исследуемый раствор.
2. Поместить пустой стакан А под узким концом бюретки.
3. Плавно открыть кран бюретки, установив малую скорость падения капель.
4. Осторожно убирая стакан А, одновременно поместить пустой стакан Б под узким концом бюретки.
5. Обнулить весы, нажав кнопку «Тара» (при этом весы примут массу стакана равной нулю) и начать отсчет количества капель, которые теперь будут падать в стакан Б.
6. Отсчитав n капель (задает преподаватель), закрыть кран бюретки.
7. Записать массу раствора в стакане Б в протокол измерений.
8. Повторить пункты 2–7 еще два раза для данного раствора.

9. Слить оставшийся в бюретке раствор в один из стаканов, открыв кран бюретки полностью.
10. Перелить раствор из стакана B в колбу.
11. Закрыть кран.
12. Повторить пункты 1–11 для остальных растворов.

Обработка результатов

Закончив серию опытов в данной области составов, необходимо построить график концентрационной зависимости σ от величины $\ln a_i$ (с этой целью следует проанализировать график $a_i = a_i(N_i)$, помещенный в приложении 1).

Графическим дифференцированием полученных кривых нужно определить $\frac{d\sigma}{da_i}$, вычислить адсорбцию Γ_i и построить график зависимости адсорбции Γ_i от активности a_i растворенного вещества.

Вопросы для самоконтроля

1. Поясните термины «поверхностное натяжение», «адсорбция».
2. Поясните причины и механизм возникновения поверхностного натяжения жидкостей.
3. Какие вещества называют поверхностно-активными (ПАВ)?
Инактивными?
4. Приведите уравнение изотермы адсорбции Гиббса для идеальных, регулярных и разбавленных растворов.
5. Поясните суть графического метода определения величины адсорбции поверхностно-активного вещества.

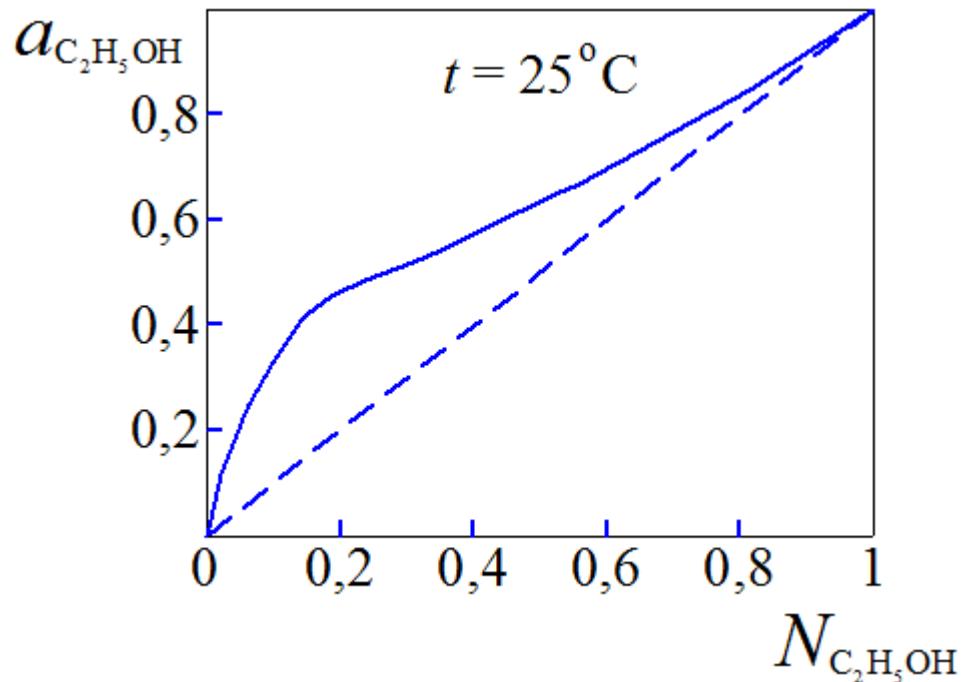
Библиографический список

1. Жуховицкий А. А. Физическая химия / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. М. : Металлургия, 2001. 688 с.
2. Сотников А. И. Элементы физической химии металлургических процессов / А. И. Сотников, А. Н. Ватолин. Екатеринбург : УГТУ–УПИ, 2004. 125 с.
3. Попель С. И. Поверхностные явления в расплавах / С. И. Попель. М. : Металлургия, 1994. 440 с.

4. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. СПб : Медный всадник, 2003. 240 с.

5. Универсальный справочник по химии / под ред. А. А. Петрова. М. : Лист Нью, 2003. 432 с.

**Зависимость активности этилового спирта $a_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$
в системе $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ от его мольной доли**



Учебное издание

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РАСТВОРОВ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Составитель **Шибанова Людмила Николаевна**

Редактор *B. И. Новикова*

Компьютерный набор *A. Ю. Постылякова*

Подписано в печать 15.06.11. Формат 60×84 1/16.
Бумага писчая. Плоская печать. Усл. печ. л. 0,57.
Уч.-изд. л. 0,5. Тираж 50 экз. Заказ _____

Редакционно-издательский отдел УрФУ
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
rio@mail.ustu.ru

Ризография НИЧ УрФУ
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19