

最大气泡法测定溶液的表面张力

孙艳辉

化学与环境学院物理化学研究所

2019年3月2日

实验目的

- 一、掌握最大泡压法测定表面张力的原理，了解影响表面张力测定的因素。
- 二、了解弯曲液面下产生附加压力的本质，熟悉拉普拉斯方程，吉布斯吸附等温式，了解兰格缪尔单分子层吸附公式的应用。
- 三、测定不同浓度正丁醇溶液的表面张力，计算饱和吸附量，由表面张力的实验数据求正丁醇分子的截面积及吸附层的厚度。

实验原理

- 1、表面张力的产生
- 2、弯曲液面下的附加压力
- 3、毛细现象
- 4、最大泡压法测定溶液的表面张力
- 5、溶液中的表面吸附

1、表面张力的产生

- (1) 在任何两相界面处都存在表面张力。表面张力的方向是与界面相切，垂直作用于某一边界，方向指向使表面积缩小的一侧。
- (2) 液体的表面张力与温度有关，温度愈高，表面张力愈小。到达临界温度时，液体与气体不分，表面张力趋近于零。
- (3) 液体的表面张力与液体的纯度有关。在纯净的液体（溶剂）中如果掺进杂质（溶质），表面张力就要发生变化，其变化的大小决定于溶质的本性和加入量的多少。
- (4) 由于表面张力的存在，产生很多特殊界面现象。

2、弯曲液面下的附加压力

- (1) 由于表面张力的作用，弯曲表面下的液体或气体与在平面下情况不同，前者受到附加的压力。
- (2) 当液面为凸形时，合力指向液体内部，液面下的液体受到的实际压力为 $p' = p_0 + p_s$ 。
- (3) 当液面为凹形时，合力指向液体外部，液面下的液体受到的实际压力为 $p' = p_0 - p_s$ 。
- (4) 这一合力 p_s ，即为弯曲表面受到的附加压力，附加压力的方向总是指向曲率中心。

(5) 附加压力与表面张力的关系用拉普拉斯方程表示：

$$p_s = \frac{2\sigma}{R}$$

*式中 σ 为表面张力， R 为弯曲表面的曲率半径，该公式是拉普拉斯方程的特殊式，适用于当弯曲表面刚好为半球形的情况。

3、毛细现象

- 1) 毛细现象则是弯曲液面下具有附加压力的直接结果。假设溶液在毛细管表面完全润湿，且液面为半球形，则由拉普拉斯方程以及毛细管中升高（或降低）的液柱高度所产生的压力 $\Delta P = \rho g h$ ，通过测量液柱高度即可求出液体的表面张力。
- 2) 这就是毛细管上升法测定溶液表面张力的原理。
- 3) 此方法要求管壁能被液体完全润湿，且液面呈半球形。

4、最大泡压法测定溶液的表面张力

- (1) 实际上，最大泡压法测定溶液的表面张力是毛细管上升法的一个逆过程。
- (2) 装置如图3-16所示，将待测表面张力的液体装于表面张力仪中，使毛细管的端面与液面相切，由于毛细现象液面即沿毛细管上升，打开抽气瓶的活塞缓缓抽气，系统减压，毛细管内液面上受到一个比表面张力仪瓶中液面上（即系统）大的压力，当此压力差——附加压力($\Delta p = p_{\text{大气}} - p_{\text{系统}}$)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，气泡就从毛细管口脱出，此附加压力与表面张力成正比，与气泡的曲率半径成反比，其关系式为拉普拉斯公式：

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R}$$

(4) 最大泡压法测定溶液的表面张力

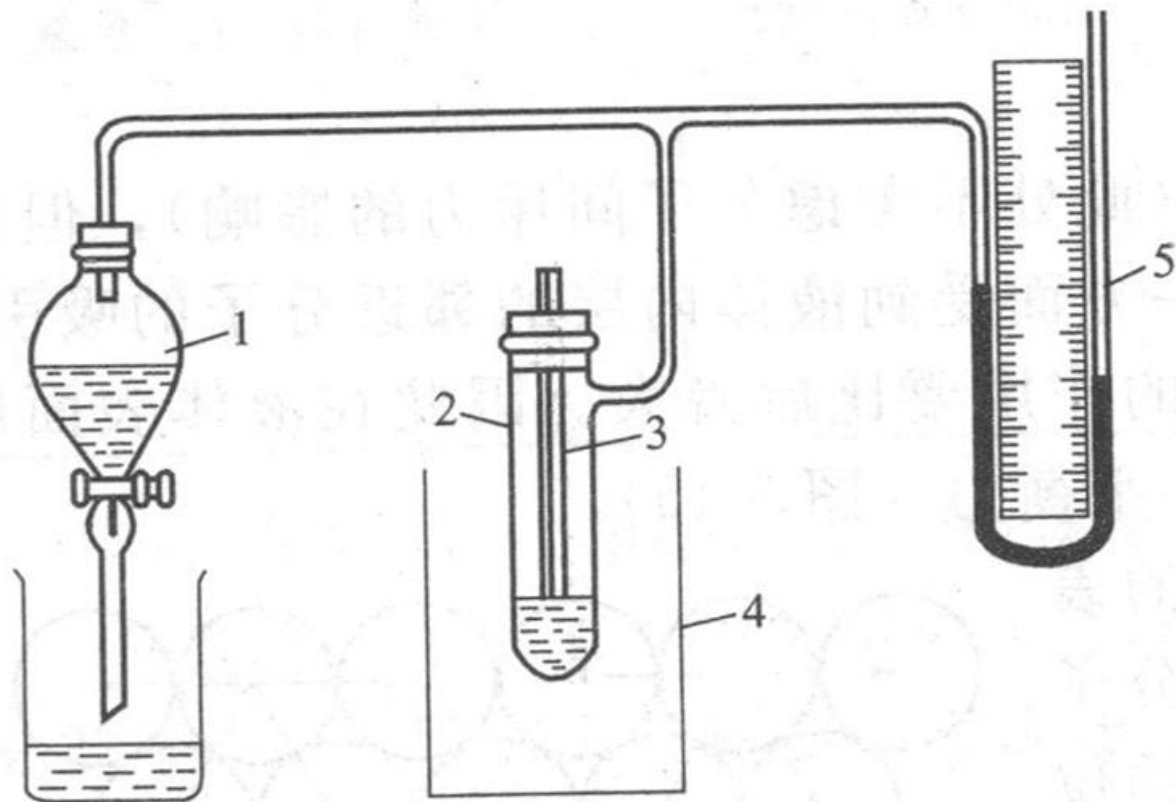


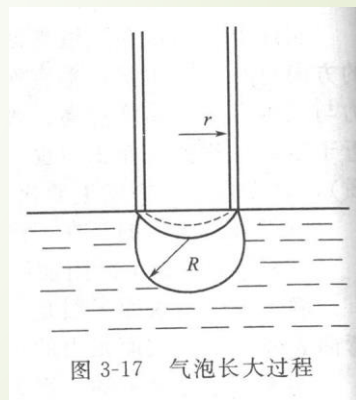
图 3-16 最大气泡法表面张力测定装置

1—抽气瓶；2—支管试管；3—毛细管；

4—恒温槽；5—压差计

(2) 如果毛细管半径很小，则形成的气泡基本上是球形的。当气泡开始形成时，表面几乎是平的，这时曲率半径最大；随着气泡的形成，曲率半径逐渐变小，直到形成半球形，这时曲率半径 R 和毛细管半径 r 相等，曲率半径达最小值，根据上式这时附加压力达最大值，气泡形成过程如图3-17所示。气泡进一步长大， R 变大，附加压力则变小，直到气泡逸出。根据上式， $R = r$ 时的最大附加压力为：

$$\Delta p_{\text{最大}} = \frac{2\sigma}{r} \text{ 或 } \sigma = \frac{r}{2} \Delta p_{\text{最大}} = \frac{r}{2} \rho g \Delta h_{\text{最大}}$$



(3) 对于同一套表面张力仪，毛细管半径 r ，测压液体密度、重力加速度都为定值，因此为了数据处理方便，将上述因子放在一起，用**仪器常数** K 来表示，上式简化为：

$$\sigma = K\Delta h_{\text{最大}}$$

*式中的仪器常数 K 可用已知表面张力的标准物质测得，通常用纯水来标定。

又一个标准物质标定仪器常数的实验，这是物化实验常见的方法。

5、溶液中的表面吸附-吸附现象的发生

- 在定温下纯液体的表面张力为定值，只能依靠缩小表面积来降低自身的能量。通常见到小露珠为球形，为什么？
- 而对于溶液，既可以改变其表面张力，也可以减小其面积来降低溶液表面的能量。通常以降低溶液表面张力的方法来降低溶液表面的能量。

当加入某种溶质形成溶液时，表面张力发生变化，其变化的大小决定于溶质的性质和加入量的多少。

根据能量最低原理，溶质能降低溶剂的表面张力时，表面层中溶质的浓度比溶液内部大；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低，这种表面浓度与内部浓度不同的现象叫做溶液的表面吸附。

在指定的温度和压力下，溶质的吸附量与溶液的表面张力及溶液的浓度之间的关系遵守吉布斯(Gibbs)吸附方程：

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_T$$

*式中， Γ 为溶质在表层的吸附量； σ 为表面张力； C 为吸附达到平衡时溶质在溶液中的浓度。

$\Gamma > 0$ ，正吸附，溶液表面张力降低：表面活性物质

$\Gamma < 0$ ，负吸附，溶液表面张力升高：非表面活性物质

浓度达一定值，溶液界面形成饱和单分子层吸附

6、饱和吸附量的计算

- 1) 当界面上被吸附分子的浓度增大时，它的排列方式在改变着，最后，当浓度足够大时，被吸附分子盖住了所有界面的位置，形成饱和吸附层。这样的吸附层是单分子层，随着表面活性物质的分子在界面上愈益紧密排列，则此界面的表面张力也就逐渐减小。

2) 以表面张力对浓度作图, 可得到 σ - C 曲线。开始时 σ 随浓度增加而迅速下降, 以后的变化比较缓慢。在 σ - C 曲线上任选一点 a 作切线, 得到在该浓度点的斜率 Z , 代入吉布斯吸附等温式, 得到该浓度时的表面超量 (吸附量), 同理, 可以得到其他浓度下对应的表面吸附量, 以不同的浓度对其相应的 Γ 可作出曲线, $\Gamma = f(C)$ 称为 **吸附等温线**。

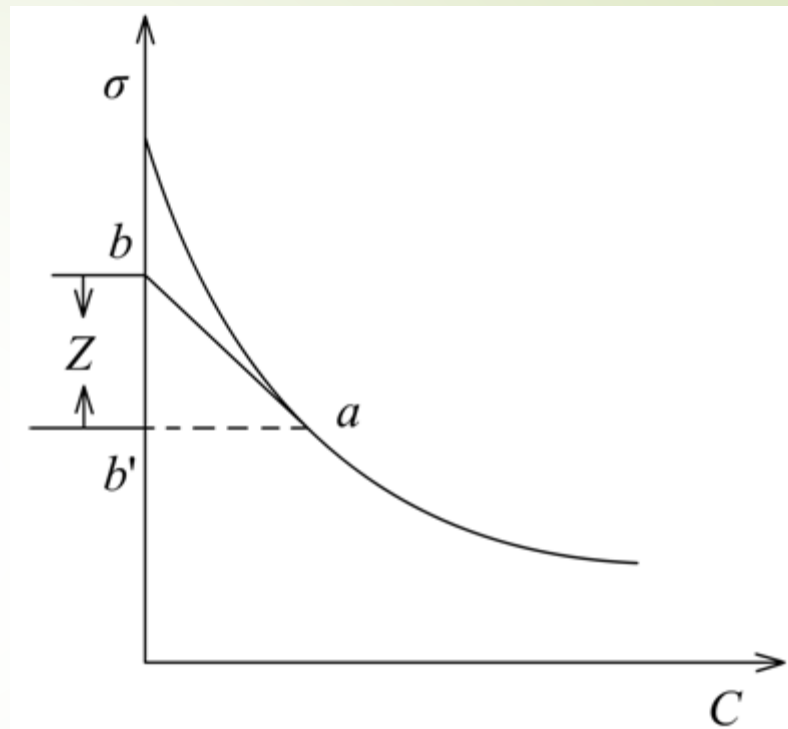


图3-18 表面张力和浓度关系

6、饱和吸附量的计算

- 3) 饱和吸附量 Γ_{∞} ：对于正丁醇的吸附等温线，满足随浓度增加，吸附量开始显著增加，到一定浓度时，吸附量达到饱和，因此可以从吸附等温线得到正丁醇的饱和吸附量 Γ_{∞} 。
- 4) 也可以假定正丁醇在水溶液表面满足单分子层吸附。根据朗格缪尔(Langmuir)公式：

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{kC}{1 + kC} \qquad \frac{C}{\Gamma} = \frac{kC + 1}{k\Gamma_{\infty}} = \frac{C}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{k\Gamma_{\infty}}$$

- Γ_{∞} 为饱和吸附量，即表面被吸附物铺满一层分子时的 Γ ，
- 以 C/Γ 对 C 作图，得一直线，该直线的斜率为 $1/\Gamma_{\infty}$ 。

7、被吸附分子截面积计算

- 被吸附分子的截面积： $S_0 = 1 / (\Gamma_{\infty} N)$ (N 为阿佛加得罗常数)。

- 吸附层厚度：

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty} M}{\rho}$$

* 溶质的密度 ρ ，分子量 M

仪器与试剂

最大泡压法表面张力仪1套；吸耳球1个；移液管(50mL, 1支、1mL, 1支)；烧杯(500mL, 1只)；温度计1支。

正丁醇(AR)；蒸馏水。

实验步骤

1) 仪器准备与检漏

将表面张力仪容器和毛细管洗净、烘干。在恒温条件下将一定量蒸馏水注入表面张力仪中，调节液面，使毛细管口恰好与液面相切。打开抽气瓶活塞，使体系内的压力降低，当U型管测压计两端液面出现一定高度差时，关闭抽气瓶活塞，若2~3min内，压力计的压差不变，则说明体系不漏气，可以进行实验。

2) 仪器常数的测量

打开抽气瓶活塞，调节抽气速度，使气泡由毛细管尖端成单泡逸出，且每个气泡形成的时间约为5~10s。当气泡刚脱离管端的一瞬间，压差计显示最大压差时，记录最大压力差，连续读取三次，取其平均值。再由手册中，查出实验温度时，水的表面张力 σ ，则仪器常数

$$K = \frac{\sigma_{\text{水}}}{\Delta h_{\text{最大}}}$$

3) 表面张力随溶液浓度变化的测定

用移液管分别移取0.0500mL, 0.150mL, 0.300mL, 0.600mL, 0.900mL, 1.50mL, 2.50mL, 3.50mL, 4.50mL正丁醇, 移入9个50mL的容量瓶, 配制成一定浓度的正丁醇溶液。然后由稀到浓依次移取一定量的正丁醇溶液, 按照步骤2所述, 置于表面张力仪中测定某浓度下正丁醇溶液的表面张力。随着正丁醇浓度的增加, 测得的表面张力几乎不再随浓度发生变化。

数据处理

- 1) 计算仪器常数 K 和不同浓度正丁醇溶液的表面张力 σ ，绘制 $\sigma - C$ 等温线。
- 2) 根据吉布斯吸附等温式，求出 Γ ， C/Γ 。
- 3) 绘制 $\Gamma - C$ ， $C/\Gamma - C$ 等温线，求饱和吸附量 Γ_{∞} ，并计算正丁醇分子截面积 S_0 和吸附单分子层厚度 δ 。

实验评注与拓展

本实验成功的关键：仪器系统不能漏气；所用毛细管必须干净、干燥，应保持垂直，其管口刚好与液面相切；读取压差计的压差时，应取气泡单个逸出时的最大压力差；气泡逸出速度不能过快。

测定表面张力有很多种方法，如前述毛细管上升法，最大气泡法，还有滴重法、吊环法等。最大气泡法虽然具有装置简单、操作容易、测定迅速等优点，但其最大缺点是测量精度不够理想，是一个动态的测定方法。不过，最大气泡法已被成功应用于一些粘度较大的液体、熔盐等体系的表面张力的测定。这是其它方法不能代替的。

提问与思考

- 1) 系统检漏过程中，U型管测压计两端液面出现高度差，测量溶液的表面张力时也是在存在此高度差的前提下（即气密性好）测量的。请问，该高度差的大小是否影响测量结果？
- 2) 毛细管尖端为何必须调节得恰与液面相切？否则对实验有何影响？
- 3) 最大气泡法测定表面张力时为什么要读最大压力差？如果气泡逸出的很快，或几个气泡一齐出，对实验结果有无影响？
- 4) 本实验选用的毛细管尖的半径大小对实验测定有何影响？若毛细管不清洁会不会影响测定结果？
- 5) 温度和压强的变化对测定结果有何影响？
- 6) 对同一试样进行测定时，每次脱出气泡一个或连串两个所读结果是否相同，为什么？