

D. 界面与胶体化学实验

实验二十八 最大气泡压力法测定液体的表面张力

一、实验目的

1. 掌握最大气泡压力法测定液体表面张力的实验方法。
2. 学会表面张力仪的使用方法。
3. 学会由表面张力的实验数据求分子的截面积及吸附层的厚度。

二、实验原理

液体表面层分子和内部分子受力情况不同。图 28-1 是与蒸气呈平衡的纯液体(图中圆圈代表分子的引力范围),内部分子(图中 A)受到周围液体分子的作用力相互抵消,合力为零。而表面层分子(图中 B 和 C)受到液相和气相分子引力不能相互抵消,合力指向液体内部,要使液体内部分子移到表面层(即使液体的表面积增大),就必须克服此吸引力做功。

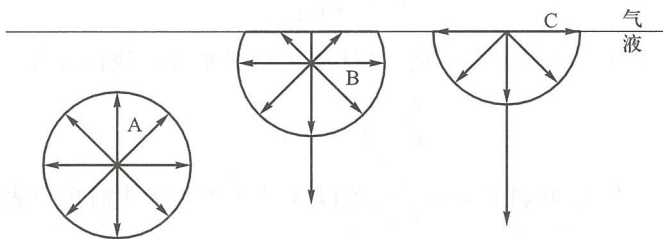


图 28-1 液体分子的受力情况

在恒温恒压下可逆地增加液体的表面积时,系统的吉布斯自由能改变为

$$dG_{T,p} = \delta W'_r = \gamma dA$$

则

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p} = \gamma \quad (28-1)$$

式中 γ 是增加单位表面积时所需的可逆功,也就是单位面积的表面层分子比相同数量的内部分子多出的自由能,称为比表面积吉布斯自由能,单位为 $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

由于表面层分子受到内部分子的引力,因而表面层分子有自动进入液体内部的倾向。在宏观上表现为有一个与表面平行,力图使表面收缩的力。从这个角度来理解 γ 的物理意义时, γ 又称为表面张力,单位为 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。表面张力 γ 的大小与液体的本性、共存气相、温度和压力有关。当温度升高时,表面张力下降,当达到临界状态时,表面张力为零。

在溶剂中加入某种溶质形成溶液后,溶剂的表面张力会升高或降低。若加入溶质使溶液的

表面张力降低,则表面层中溶质的浓度大于溶液本体的浓度;反之,若使溶液的表面张力增加,则表面层中溶质的浓度小于溶液本体的浓度。当然,表面层与溶液本体的浓度差又会引起溶质分子的扩散,当这两种相反的趋势达到平衡时,溶液表面层与溶液本体的组成不同,这种现象称为溶液的表面吸附。

在一定的温度和压力下,溶液的表面吸附量与溶液的表面张力和浓度有关。对于表面活性物质的稀溶液,它们之间的关系可用吉布斯(Gibbs)等温吸附式表示:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_T \quad (28-2)$$

式中: Γ 为表面吸附量; γ 为溶液的表面张力; c 为溶液浓度; T 为热力学温度; R 为摩尔气体常数。其中 $\Gamma = \frac{1}{A} \left(n_2^\sigma - n_1^\sigma \frac{n_2}{n_1} \right)$,其意义是:单位面积的表面层所含溶质的物质的量(n_2^σ)与在溶液本体中相同数量的溶剂所含溶质物质的量($n_1^\sigma \frac{n_2}{n_1}$)的差值,也称为溶质的表面过剩量。

从(28-2)式可以看出,若 $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_T < 0$ 时,则 $\Gamma > 0$,称为正吸附。反之, $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_T > 0$,则 $\Gamma < 0$,称为负吸附。因此只要测定溶液表面张力与浓度的等温曲线 $\gamma = f(c)$,通过曲线的斜率即可求得某浓度下溶液的表面吸附量 Γ 。

对于单分子层吸附,表面吸附量 Γ 与浓度 c 之间的关系可用朗格缪尔(Langmuir)等温吸附方程表示,即

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{ac}{1+ac} \quad (28-3)$$

式中: Γ_∞ 为饱和吸附量; a 为吸附平衡常数。将(28-3)式整理成线性方程:

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} c + \frac{1}{a\Gamma_\infty} \quad (28-4)$$

即以 $\frac{c}{\Gamma}$ 对 c 作图应为一一直线,其斜率 $m = \frac{1}{\Gamma_\infty}$,若以 N 代表饱和吸附时单位表面层中的分子数,则 $N = \Gamma_\infty N_A$ 。 N_A 为阿伏加德罗常数。在饱和吸附时,每个被吸附分子在表面上所占的面积,即分子的截面积 S 为

$$S = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A} \quad (28-5)$$

若已知溶质的密度 ρ 、摩尔质量 M ,就可计算出吸附层厚度,即分子的长度 δ 为

$$\delta = \frac{\Gamma_\infty M}{\rho} \quad (28-6)$$

本实验采用最大气泡压力法测定液体的表面张力,其测量装置如图28-2所示。将待测表面张力的液体装入样品管2中,使其中的液面与毛细管3端面相切,则液面沿毛细管上升。通过调节滴液漏斗1的旋塞使系统缓慢减压,此时由于毛细管3内液面上方的压力(即外压)大于样品管中液面的压力,故毛细管内的液面逐渐下降,当液面至管口时便形成气泡逸出。此时数字压力计5的压力差 Δp 即为待测液体在毛细管中所受的附加压力,即

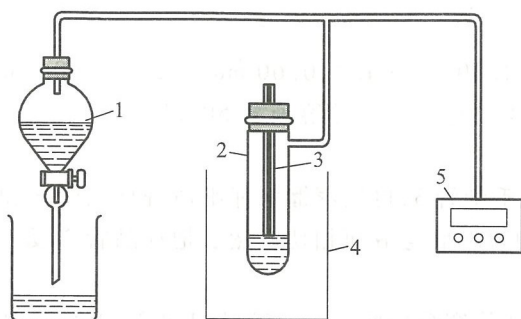


图 28-2 表面张力测定装置

1—抽气用的滴液漏斗；2—样品管；3—毛细管；
4—恒温槽；5—数字压力计

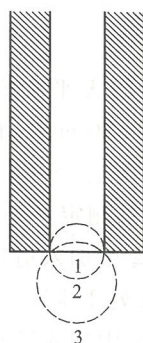


图 28-3 气泡形成过程示意图

1—呈平面, R' 极大; 2—呈半球形, $R' = r$;
3—继续增大, $R' > r$

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R'} \quad (28-7)$$

式中 R' 为气泡的曲率半径, 因毛细管半径很小, 所以形成的气泡基本上是球形。气泡刚形成时表面几乎是平的, 曲率半径中 R' 最大 (如图 28-3 所示); 当气泡形成半球形时, R' 与毛细管半径 r 相等, 曲率半径最小, 则 Δp 为最大; 随着气泡的进一步增大, R' 又趋增大, 直至逸出液面。在此过程中, 最大附加压力 $\Delta p_{\max}$ 可以由“数字压力计 5”测量出来。则

$$\Delta p_{\max} = \frac{2\gamma}{r} \quad (28-8)$$

由 (28-8) 式, 得

$$\gamma = \frac{1}{2} r \Delta p_{\max} = K \Delta p_{\max} \quad (28-9)$$

式中 $K = \frac{1}{2} r$ 称为仪器系数。用已知表面张力的液体作为标准, 由实验测定 $\Delta p_{\max}$, 代入 (28-9) 式求出 K 。本实验以水作为标准 (25°C 水的表面张力 $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0.07197 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$), 则仪器系数为

$$K = \frac{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta p_{\max, \text{H}_2\text{O}}} \quad (28-10)$$

将 (28-10) 式代入 (28-9) 式, 则待测液体表面张力为

$$\gamma = \frac{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta p_{\max, \text{H}_2\text{O}}} \Delta p_{\max} \quad (28-11)$$

三、仪器和试剂

表面张力仪一套; DP-AW 精密数字压力计 1 台; 恒温槽 1 台; 电子分析天平 1 台; 容量瓶 (50 mL) 6 只; 烧杯 (250 mL) 1 只。

无水乙醇 (A R); 二次蒸馏水。

四、操作步骤

1. 用电子分析天平和容量瓶分别配制 $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.60 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.90 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.80 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 6 种乙醇溶液各 50 mL。

2. 将恒温槽调至 $25 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

3. 仪器系数的测定。先用少量丙酮清洗毛细管 3, 再用蒸馏水仔细清洗样品管 2 和毛细管 3, 然后向样品管 2 中加入适量蒸馏水, 使毛细管端面与液面相切。然后把样品管 2 浸入恒温槽中(必须使毛细管处于垂直), 恒温 10 min。

在滴液漏斗 1 中加入满水。打开滴液漏斗旋塞缓慢抽气, 使气泡从毛细管口逸出, 调节气泡逸出的速度不超过每分钟 20 个, 读出数字压力计 5 的 $\Delta p_{\max}$ 。再更换样品重复测定两次, 取平均值。已知 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 水的表面张力 $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0.07197 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 计算仪器系数 K 。

4. 乙醇溶液表面张力的测定。取 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇溶液(1 号样品)洗净样品管和毛细管, 然后加入适量溶液, 待恒温后, 按上述操作步骤测定 $\Delta p_{\max}$ 。按上述步骤依次测定其余各溶液的 $\Delta p_{\max}$ 。

实验注意事项:

(1) 溶液的表面张力受表面活性杂质(一些有机物)影响很大, 为此必须保证所用样品的纯度和仪器的清洁。

(2) 配制完的乙醇溶液需摇晃使之与水混合均匀。

(3) 每次测定前, 用待测液认真清洗样品管和毛细管, 毛细管的清洗需借助于洗耳球。

(4) 测定过程中有时会出现毛细管不冒泡的情况, 首先检查装置是否漏气和滴液漏斗中的水是否足量, 其次检查毛细管是否被固体物堵塞, 否则大多是被油脂等污染, 需用丙酮或其他有机溶剂清洗干净。

五、数据记录和处理

1. 将实验所测量数据记录于下表中。

$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0	0.30	0.60	0.90	1.20	1.50	1.80
$\Delta p_{\max}(1)$							
$\Delta p_{\max}(2)$							
$\overline{\Delta p_{\max}}$							
$\gamma/(\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$							
$\Gamma/(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2})$							

2. 计算溶液表面吸附量 Γ 。以浓度 c 为横坐标, 表面张力 γ 为纵坐标作图(横坐标浓度从零开始)。在 $\gamma - c$ 曲线上任取若干点, 通过该点分别作曲线的切线, 求得切线的斜率 m 。

$$m = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_T \quad (28-12)$$

根据(28-2)式求出各浓度点的表面吸附量。并画出表面吸附量 Γ 与浓度 c 的关系图。

由斜率 m 求算表面吸附量 Γ 的方法如图 28-4 所示, 在 $\gamma - c$ 曲线上任找一点 a , 过 a 点作

切线 ab , 此点的斜率 m 为

$$m = \frac{z}{0 - c_1} = -\frac{z}{c_1}$$

而

$$-\frac{z}{c_1} = \frac{\partial \gamma}{\partial c}$$

所以

$$\Gamma = \frac{z}{RT} \quad (28-13)$$

注:图 28-4 的绘制也可以参见本教材的“绪论 附录 2”,用 Origin 处理实验数据。

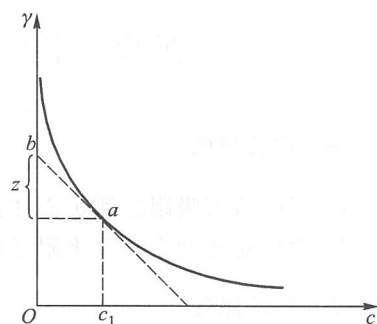


图 28-4 由 $\gamma - c$ 图求斜率 m

3. 以 $\frac{c}{\Gamma}$ 对 c 作图, 由所得直线的斜率求出饱和吸附量 Γ_{∞} 。并按 (28-5) 式和 (28-6) 式分别计算乙醇分子的截面积 S 和分子的长度 δ (已知乙醇的摩尔质量 $M = 46.07 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 25°C 时乙醇的密度 $\rho = 806.4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$)。

六、思考讨论题

1. 用最大气泡压力法测定表面张力时,为什么要读取最大压力差?
2. 为什么毛细管一定要与液面刚好相切,如果毛细管插入一定深度,对测定结果有何影响?
3. 测量过程中如果气泡逸出速率较快,对实验有无影响?为什么?
4. 在本实验装置中,用 U 形管水银压力计测量压力是否可以?

七、参考文献

[1] 东北师范大学,等. 物理化学实验[M]. 2 版. 北京:高等教育出版社,1981:212.

[2] 辛剑,孟长功. 基础化学实验[M]. 北京:高等教育出版社,2005:193.

[3] 徐家宁,朱万春,张忆华,等. 基础化学实验(下册)[M]. 北京:高等教育出版社,2006:168.

八、进一步工作的建议

本实验所采用的测量表面张力的实验装置(图 28-2 所示)非常流行,已有商品化的产品。但存在着两点不足:(1) 滴定漏斗和样品管之间存在一定距离,占地较大;(2) 样品管浸入恒温槽中,调节毛细管与液面相切时不太方便。因此可对上述实验装置作少许改进,做成如图 28-5 所示测量装置。其使用方法如下:

从旋塞 8 的上方,向减压管 1 中装满蒸馏水。将被测液体加入到样品管 2 中,在旋塞 8 打开的情况下,调节旋塞 6 使毛细管 3 的下端面与液面相切。关闭旋塞 8,打开旋塞 7 使系统减压,当毛细管口逸出气泡时,调节旋塞 7 使液滴缓慢滴下,读取压力计 5 的最大压力差 $\Delta p_{\max}$ 。另外,减压装置 1 的周围是有通恒温水的夹层。

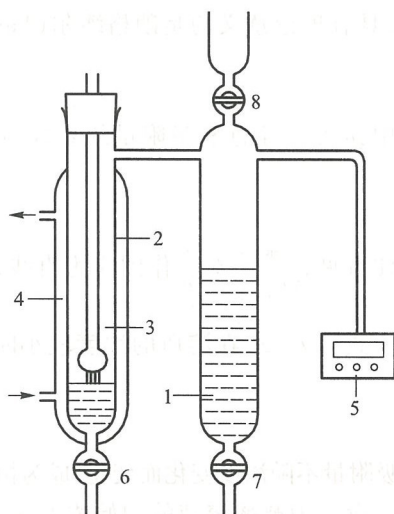


图 28-5 表面张力测量装置

1—减压装置;2—样品管;3—毛细管;
4—恒温夹套;5—压力计;6、7、8—旋塞