

实验五 溶液表面张力的测定

内容提要

本实验用最大气泡压力法测定不同浓度(c)的正丁醇水溶液的表面张力值(σ), 并通过 σ —c 图计算吸附量 Γ 与浓度c之间的关系。

目的要求

1. 加深理解表面张力的性质、表面吉布斯能的意义以及表面张力和吸附的关系。
2. 掌握最大气泡压力法(列宾捷尔法)测定表面张力的原理和技术。

实验关键

1. 正丁醇溶液要准确配制, 使用过程中防止挥发损失。
2. 毛细管和试管一定要清洗干净, 玻璃不挂水珠为好。
3. 控制好分液漏斗的滴水速度, 从毛细管脱出气泡每次应为1个, 即间断脱出。
4. 毛细管端口一定要刚好垂直和液面相切, 不能离开液面, 但亦不可深插。

预备知识

影响表面张力 (σ)的因素如下:

1. 物质的本性 分子间作用力愈大, σ 就愈大。一般说来, 极性液体(如水)有较大的 σ , 而非极性液体的 σ 就较小。

2. 接触相的性质 某一物质与几种不同接触相物质接触时, 该物质的 σ 不同。

3. 温度 有关温度升高, 大多数物质的表面张力都逐渐地减小, 在相当大的温度范围内, 两者近似呈线性关系。另外, 压力、分散度及运动情况对表面张力也有一定的影响。

实验原理

溶剂中加入溶质后, 溶剂的表面张力要发生变化, 加入表面活性物质(能显著降低溶剂表面张力的物质)则它们在表面层的浓度要大于在溶液内部的浓度, 加入非表面活性物质则它们在表面层的浓度比溶液内部低。这种表面浓度与溶液内部浓度不同的现象叫溶液的表面吸附。显然, 在指定的温度压

力下，溶质的吸附量与溶液的表面张力及溶液的浓度有关。从热力学可知，它们之间的关系遵守吉布斯吸附方程：

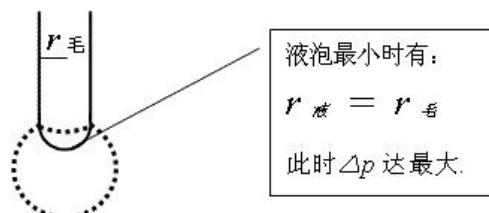
$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_T$$

式中： Γ 为溶质在单位面积表面层中的吸附量(mol. m²)； σ 为溶液的表面张力(J. m²)； T 为热力学温度； c 为溶液浓度(mol. L⁻¹)； R 为气体常数，值为8.314J. mol. K⁻¹。当 $\left(\frac{d\sigma}{dc} \right) < 0$ 时， $\Gamma > 0$ ，称为正吸附，当 $\left(\frac{d\sigma}{dc} \right) > 0$ 时； $\Gamma < 0$ ，称为负吸附。通过实验测得不同浓度溶液的表面张力 σ_1 、 σ_2 ……即可求得吸附量 Γ 。

本实验采用最大气泡压力法测定正丁醇水溶液的表面张力值。将欲测表面张力的液体装入试管中，使毛细管的端面与液面相切，液体即沿毛细管上升，直到液柱的压力等于因表面张力所产生的上升力为止。若管内增加一个与此相等的压力，毛细管内液面就会下降，直到在毛细管端面形成一个稳定的气泡；若所增加的压力稍大于毛细管口液体的表面张力，气泡就会从毛细管口被压出。可见毛细管口冒出气泡所需要增加的压力(Δp)与液体的表面张力 σ 成正比：

$$\sigma = K \Delta p$$

式中 K 与毛细管的半径有关，对同一支毛细管是常数，称为仪器常数，可由已知表面张力的液体求得。例如已知水在实验温度下的表面



张力 σ_0 ，测得 Δp_0 ，则 $K = \frac{\sigma_0}{\Delta p_0}$ ，求出该毛细管的 K 值，就可用它测定其他

液体的表面张力了。

$$\sigma = K \Delta p = \frac{\sigma_0}{\Delta p_0} \Delta p$$

由实验测得不同浓度时的表面张力 σ ，以浓度 c 为横坐标， σ 为纵坐标，得 σ --- c 曲线(如下图)，过曲线上任一点作曲线的切线和水平线交纵坐标于 b 、 d 两点，则曲线在该点的斜率为

$$\frac{d\sigma}{dc} = \frac{bd}{0-c} = -\frac{bd}{c},$$

故 $bd = -c \frac{d\sigma}{dc}$

代人吉布斯吸附方程，得到该浓度时的吸附量为

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_T = \frac{bd}{RT}$$

计算出各浓度的吸附量则可绘出吸附量与浓度的关系图。

图 σ --- c 曲线

Γ 与 c 之间的关系也可用Langmuir吸附等温式表示为

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

可求得 Γ_{∞} 。 Γ_{∞} 是表面盖满一层被吸附物的分子时的饱和吸附量，其单位是 $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。设 1cm^2 表面上被吸附的分子数为 N ，则有 $N = \Gamma_{\infty} N_A$ ， N_A 为阿伏伽德罗常数。由此可以计算出当饱和吸附时，每个分子在表面上所占

据的面积 $A_s = \frac{1}{N_A \Gamma_{\infty}}$ ，此面积亦可看作是分子的截面积。

仪器、药品及材料

(1)蓄水瓶， 毛细管， 试管， 烧杯， U型水柱压力计， 温度计，
分液漏斗， 移液管（5ml）；

(2)正丁醇(Ar.)。

实验步骤

1.安装好实验仪器，检查仪器是否漏气，检查方法为：由分液漏斗往蓄水瓶中加水，使压力计产生一定的压力差，停止加水，如压力差维持3~5min不变，则可认为不漏气。

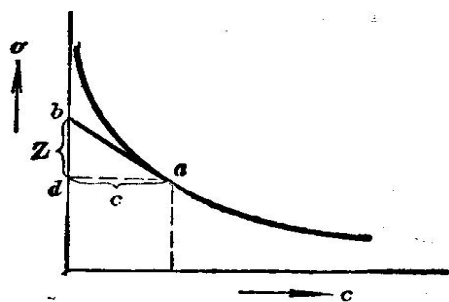


图 83 表面张力与浓度的关系

2.仔细用热洗液洗涤毛细管，再用蒸馏水冲洗数次。

3.毛细管常数K的测定：在清洁的试管中加入约1/4体积的蒸馏水，装上清洁的毛细管，使端面恰好与液面相切。打开分液漏斗使水缓缓滴出，控制滴水速度，使气泡均匀稳定地逸出(每1min约20个气泡)。记录读数各3次，求平均值，即为 Δp ，测量水温，查得该温度下水的表面张力 σ 。(见附录“不同温度下水的表面张力值”，即可求得仪器常数K。)

4.正丁醇溶液表面张力的测定：按照下列数据分别加入正丁醇，小心混匀，再据上述方法测出正丁醇溶液的最大压力差(Δp_i)，分别测3次，取其平均值。

【注意：①加液时注意保护仪器，勿损！

②混匀溶液时要缓慢，小心，以防压力计被毁及破坏正丁醇溶液。】

5.数据处理和结果

(1)将实验所记录的数据列入下表：

室温：_____°C

NO.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	25mL正丁醇水溶液									
正丁醇每次用量(ml)	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.70	1.20	1.70	2.00
溶液浓度(mol.ml ⁻¹)										
ΔP	1									
	2									
	3									
	平均									
K										
$\sigma(N.m^{-1})$										
Γ										

- (2)利用水的表面张力求出毛细管常数。
- (3)计算各浓度正丁醇溶液的表面张力，计算时，注意各量的单位。
- (4)作 σ — c 图，并在曲线上选取6点作切线和水平线段，求 b 和 d 值。
- (5)计算各浓度的 Γ 和 $\frac{c}{\Gamma}$ 。
- (6)作 Γ — c 图和 $\frac{c}{\Gamma}$ — c 图。
- (7)由 $\frac{c}{\Gamma}$ — c 图曲线的斜率求出 Γ_{∞} 和 q 值。

思考题

- 1.为什么液体的表面张力随温度的升高而减少?
- 2.仪器的清洁与否对所测数据有无影响?
- 3.为什么正丁醇溶液的表面张力随着它的浓度变化而变化?