

## 溶液表面张力的测量

### 一、实验目的与要求

1. 掌握最大气泡压力法测量溶液表面张力的原理和技能。
2. 通过对不同浓度乙醇溶液表面张力的测量，计算表面吸附量和乙醇分子的横截面积。

### 二、实验原理

在液体内部，任何分子周围的吸引力是平衡的，而在液体表面层的分子却不相同，因为表面层的分子一方面受到液体内层的邻近分子的吸引，另一方面受到液体外部气体分子的吸引，而且前者的作用要比后者大，因此在液体表面层中，每个分子都受到垂直于液面并指向液体内部的不平衡力。这种吸引力使表面上的分子向内挤，促成液体的最小表面积。要使液体的表面积增大，就必须反抗分子的内向力而做功，增加分子的位能。所以说分子在表面层比在液体内部有较大的位能，这位能就是表面自由能。通常把增大  $1 \text{ m}^2$  所引起的表面自由能的变化  $\Delta G$  称为单位表面的表面能，其单位为  $\text{J} \cdot \text{m}^2$ ；而把液体限制其表面及试图使它收缩的单位直线长度上所作用的力，称为表面张力，其单位是  $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。液体单位表面的表面能和它的表面张力在数值上是相等的。

如欲使液体表面积增加  $\Delta A$  时，所消耗的可逆功  $W$  应该是

$$-W = \Delta G = \sigma \cdot \Delta A$$

液体的表面张力  $\sigma$  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，表面张力趋于零。液体的表面张力也与液体的纯度有关，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。

对于纯溶剂而言，其表面层与内部的组成是相同的，但对于溶液来说则不然。当加入溶质后，溶剂的表面张力要发生变化。根据能量最低原则，若溶质能降低溶剂的表面张力，则表面层中溶质的浓度应比溶液内部的浓度大；如果所加溶质能使溶剂的表面张力升高，那么溶液在表面层中的浓度应比溶液内部的浓度低。这种表面浓度与溶液内部浓度不同的现象叫做溶液的表面吸附。在一定的温度和压力下，溶液表面吸附溶质的量与溶液的表面张力和加入的溶质量有关，它们之

间的关系可用吉布斯吸附等温式表示

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T \quad 11-1$$

式中： $\Gamma$ —吸附量， $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ ；

$\sigma$ —表面张力， $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ；

$c$ —溶液浓度， $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

如果  $\sigma$  随浓度的增加而减少，即  $\left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T < 0$ ，则  $\Gamma > 0$ ，溶液表面层的浓度大于

溶液内部的浓度，称为正吸附作用；如果  $\sigma$  随浓度的增加而增加，即  $\left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T > 0$ ，

则  $\Gamma < 0$ ，此时溶液表面层的浓度小于溶液内部的浓度，称为负吸附作用。

从式 11-1 可看出，只要测量溶液的浓度和表面张力，就可求出各种不同浓度下溶液的吸附量  $\Gamma$ 。本实验中，溶液浓度的测量是应用浓度与折射率的对应关系；表面张力的测量是应用最大气泡压力法。

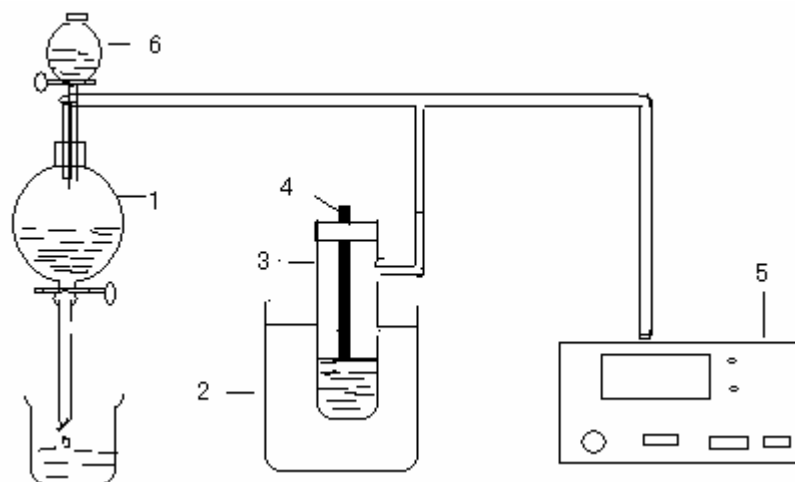


图 11-1 最大气泡压力法测量表面张力的装置

1. 抽气用的滴液漏斗；2. 恒温槽；3. 支管试管；4. 毛细管；5. 微压力差计；6. 滴液漏斗

图 11-1 是最大气泡压力法测量表面张力的装置示意图。将被测液体装于支管试管 3 中，使毛细管 4 的下端面与液面相切，液面即沿着毛细管上升，打开滴液漏斗 1 的活塞进行缓慢抽气，此时由于毛细管内液面上所受的压力 ( $p_{\text{大气}}$ ) 大于支管试管中液面上的压力 ( $p_{\text{系统}}$ )，故毛细管内的液面下降，并从毛细管端缓

慢地逸出气泡，在气泡的形成过程中，由于表面张力的作用，凹液面产生了一个指向液面外的附加压力 $\Delta p$ ，因此有如下关系：

$$\Delta p = p_{\text{大气}} - p_{\text{系统}} \quad 11-2$$

附加压力与表面张力 $\sigma$ 成正比，与气泡的曲率半径 $R$ 成反比，其关系式为：

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R} \quad \text{或} \quad \sigma = \frac{R}{2} \Delta p \quad 11-3$$

式中， $\Delta p$ 为附加压力； $\sigma$ 为表面张力； $R$ 为气泡的曲率半径。

如果毛细管半径很小，则形成的气泡可视为球形的。当气泡开始形成时，表面几乎是平的，这时曲率半径 $R$ 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。气泡进一步长大， $R$ 变大，附加压力则变小，直到气泡逸出。

根据式 11-3， $R=r$ 时的最大附加压力为： $\Delta p_m = \frac{2\sigma}{r}$ ，这个最大附加压力可由压力计 5 直接读出。

实验中，若使用同一支毛细管，则 $1/2r$ 是常数，称仪器常数，用 $K$ 表示，则：

$$\sigma = K \cdot \Delta p_m \quad 11-4$$

如果将已知表面张力的液体作为标准，由实验测得其 $\Delta p_m$ 后，就可求出 $K$ 。然后用同一仪器测出各液体的 $\Delta p_m$ ，通过 11-4 式计算，即可求出各液体的表面张力（如纯水在不同温度下的表面张力见附表III）。

只要测出不同浓度溶液的表面张力，以 $\sigma - c$ 作图，在图的曲线上作不同浓度的切线，把切线的斜率代入吉布斯吸附等温式，即可求出不同浓度时气-液界面上的吸附量 $\Gamma$ 。

在一定温度下，吸附量与溶液浓度之间的关系由郎缪尔等温式表示：

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{kc}{1+kc} \quad 11-5$$

式中： $\Gamma_{\infty}$ —单层饱和吸附量；

$k$ —经验常数，与溶质的表面活性大小有关。

将 11-5 式写成直线方程，则

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{c}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{k\Gamma_{\infty}} \quad 11-6$$

若以  $\frac{c}{\Gamma} - c$  作图可得一直线，由直线斜率即可求出  $\Gamma_{\infty}$ 。

假若在饱和吸附的情况下，在气液界面上铺满一单分子层，则可利用下式求得被测物质（溶质）的横截面积  $S_0$ 。

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot L} \quad 11-7$$

式中：L-阿伏加德罗常数。

### 三、实验仪器与试剂

1. 仪器 表面张力测试仪 1 套；DP-AW 精密数字压力计—微压力差计；阿贝折光仪一台；毛细管（0.2-0.3mm）；恒温装置一套。

2. 试剂 无水乙醇；重蒸馏水；待测乙醇水溶液样品（4-6 个）

### 四、实验步骤

#### 1. 安装仪器。

（1）仔细洗净支管试管和毛细管，按图 11-1 所示连接装置。

（2）在滴液漏斗中装满水。

（3）接通微压力差计电源，仪表预热 5 分钟，同时打开恒温槽装置。

#### 2. 仪器常数 K 的测量

（1）加入适量的重蒸馏水于支管试管中，加入的量要使毛细管端面与液面相切。再把支管试管浸入恒温槽（须使毛细管处于垂直位置），恒温 10min。

（2）将微压力差计的“采零”按键置零。

（3）打开滴液漏斗活塞进行缓慢抽气，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 个时，读出微压力差计的最大值  $\Delta p_m$ ，重复读 3 次，取其平均值。

#### 3. 待测样品表面张力的测量

（1）用待测液淋洗支管试管和毛细管后，加入适量的样品于支管试管中。

（2）按下微压力差计的“采零”键，按仪器常数的测量步骤，分别测定各种未知浓度乙醇溶液的  $\Delta p_m$ 。

#### 4. 待测样品浓度的测量

（1）工作曲线：分别用阿贝折光仪测量 10%、20%、30%、40%、50% 的各标准乙醇溶液的折射率，作出浓度-折射率的工作曲线。

(2) 用阿贝折光仪测量待测溶液的折射率，从工作曲线上找出相应的浓度值。

## 五、实验结果与讨论

### 1. 实验记录

乙醇标准溶液和待测溶液的折射率

标准溶液质量分数	标准溶液折射率
10%	
20%	
30%	
40%	
50%	

待测溶液的浓度表面张力

待测溶液	折射率	真实质量分数	$\Delta p_m$ (pa)	仪器常数 K	$\sigma$ ( $N \cdot m^{-1}$ )
水					
1 号					
2 号					
3 号					
4 号					
5 号					

2. 以溶液表面张力  $\sigma$  为纵坐标，乙醇浓度  $c$  为横坐标，绘制  $\sigma-c$  曲线图。

3. 在  $\sigma-c$  曲线上相应的点做切线，求出各浓度对应的斜率  $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_T$ ，并计算

在各相应浓度的吸附量  $\Gamma$ 。

4. 用  $C/\Gamma-C$  作图，得一直线，由斜率求出  $\Gamma_\infty$ 。

5. 计算乙醇分子的横截面积  $S_0$ 。

## 六、实验要点及注意事项

1. 仪表每测一次后，再测试前必须按一下“采零”键，以保证所测压力值的准确度。

2. 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。

3. 读取压力计的压差时，应取气泡单个逸出时的最大压力差。

4. 在测量中，抽气速度不宜过快，应控制在每 3s 逸出单个气泡为宜。

## 七、思考题

1. 表面张力为何在恒温槽中进行测量？温度变化对表面张力有何影响？为什么？

2. 用最大气泡法测量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?

3. 哪些因素影响表面张力的测量结果? 如何减少以至消除这些因素对实验的影响?

#### 八、附录:

表 I 20℃下乙醇水溶液的密度

乙醇的质量百分数 (%)	$10^{-3}\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	乙醇的质量百分数 (%)	$10^{-3}\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
0	0.99828	55	0.90258
10	0.98187	60	0.89113
15	0.97514	65	0.87948
20	0.96864	70	0.86766
25	0.96168	75	0.85564
30	0.95382	80	0.84344
35	0.94494	85	0.83095
40	0.93518	90	0.81797
45	0.92472	95	0.80424
50	0.91384	100	0.78934

摘自: International Critical Tables of Numerical Data. Physics, Chemistry and Technology. III:116

表 II 乙醇水溶液的混合体积与浓度的关系

(温度为 20℃, 混合物的质量为 100g)

乙醇的质量百分数 (%)	$V_{\text{混}}/\text{ml}$	乙醇的质量百分数 (%)	$V_{\text{混}}/\text{ml}$
20	103.24	60	112.22
30	104.84	70	115.25
40	106.93	80	118.56
50	109.43		

表 III 不同温度下水的表面张力

$t/^\circ\text{C}$	$10^3\times\sigma/\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	$t/^\circ\text{C}$	$10^3\times\sigma/\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	$t/^\circ\text{C}$	$10^3\times\sigma/\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	$t/^\circ\text{C}$	$10^3\times\sigma/\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
0	75.64	17	73.19	26	71.82	60	66.18
5	74.92	18	73.05	27	71.66	70	64.42
10	74.22	19	72.90	28	71.50	80	62.61
11	74.07	20	72.75	29	71.35	90	60.75
12	73.93	21	72.59	30	71.18	100	58.85
13	73.78	22	72.44	35	70.38	110	56.89
14	73.64	23	72.28	40	69.56	120	54.89
15	73.59	24	72.13	45	68.74	130	52.84
16	73.34	25	71.97	50	67.91		

摘自: John. A. Dean., Lange's Handbook of Chemistry, 1973:10~265