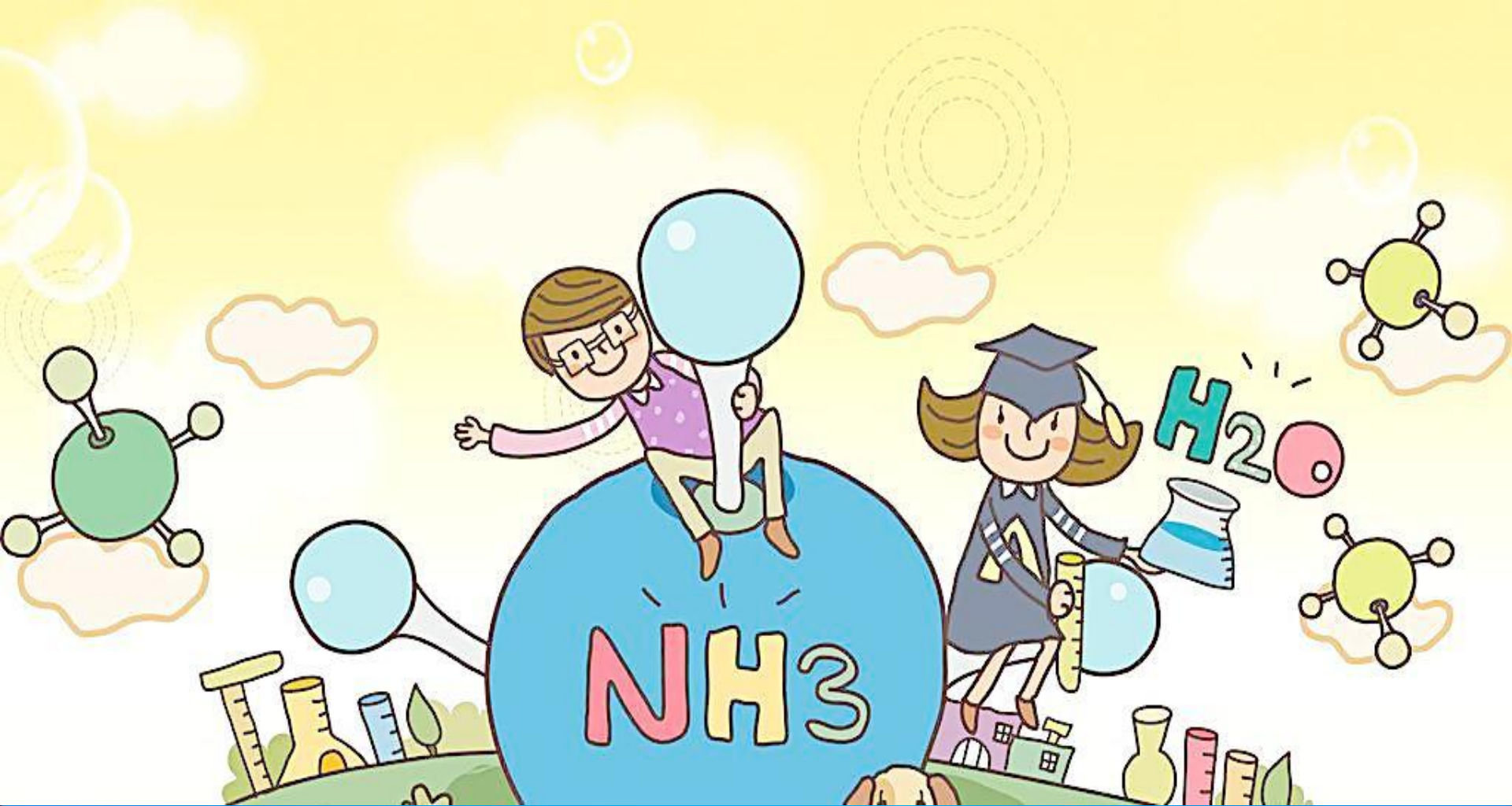


# 物理化学实验

基础化学实验中心

山东省实验教学示范中心



物理化学实验——

溶液表面张力的测定

# 一、实验目的

1 → 掌握最大气泡法测定液体表面张力的原理和方法。

2 → 由表面张力计算饱和吸附量，求分子的截面积。

3 → 掌握计算机程序处理实验数据的方法。

## 二、实验原理

1

表面张力

3

Gibbs吸附  
等温式

5

表面张力的  
测定

2

溶液表面  
吸附现象

4

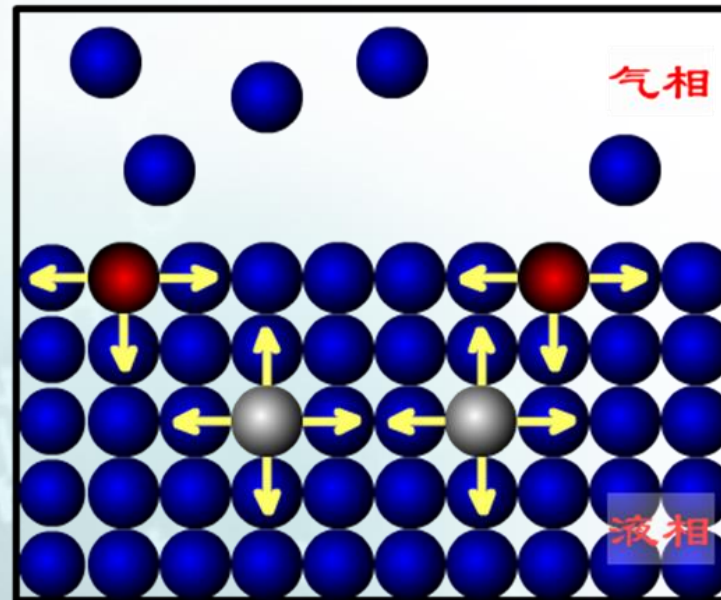
表面活性剂





1-1

## 表面张力产生的原因

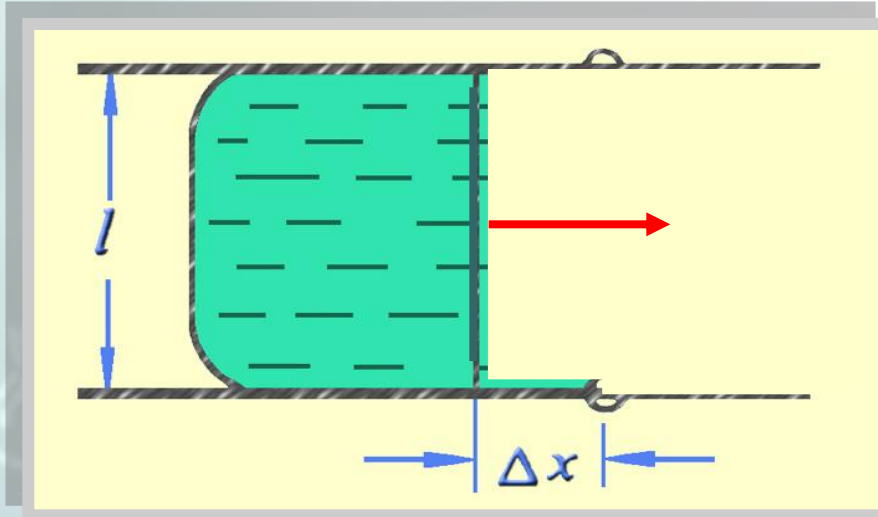


液体内部分子及表面层分子受力情况示意图

**表面分子受力不对称，所以液体表面有自动收缩的倾向，扩展表面要作功。**

1-2

## 表面功



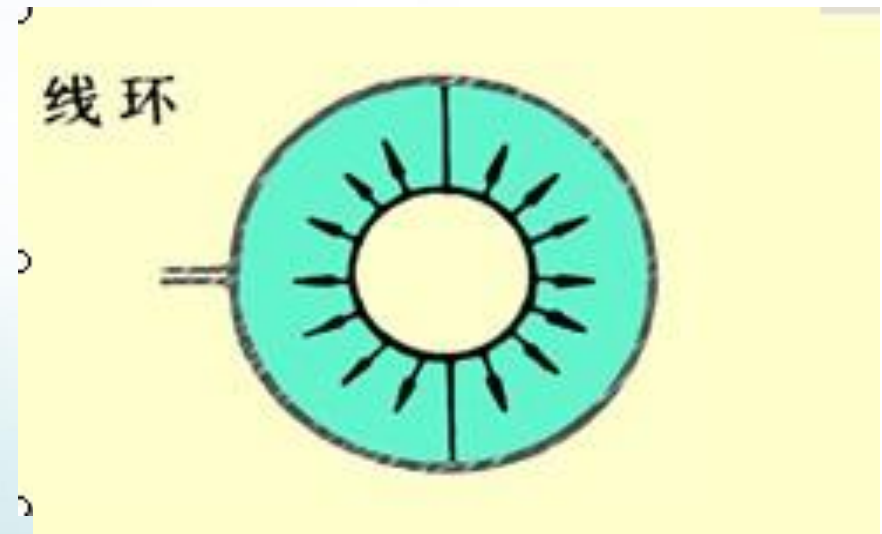
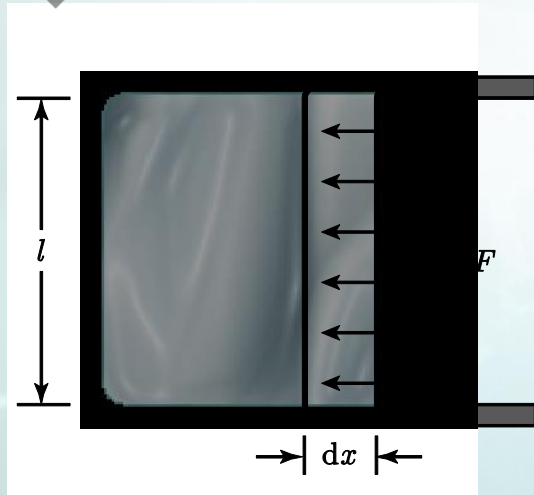
当用外力  $F$  使皂膜面积增大  $dA$  时，需克服向内的收缩力作可逆**表面功**。

$$\delta W' = \sigma dA_s$$

式中  $\sigma$  为比例系数，它在数值上等于  $T$ 、 $P$  及组成恒定的条件下，增加单位表面积时对体系做的可逆非体积功。

1-3

## 表面张力



$$\delta W' = F dx = \sigma dx = \sigma dA$$

$$F = \sigma l \quad \text{即：} \quad \sigma = F / l$$

$\sigma$ ：垂直作用于液体表面单位长度上的收缩力，称**表面张力**。

**单位：N m<sup>-1</sup>**

2

## 溶液表面的吸附现象

恒温恒压下:  $dG_{T,p} = \delta W' = \sigma dA_s$

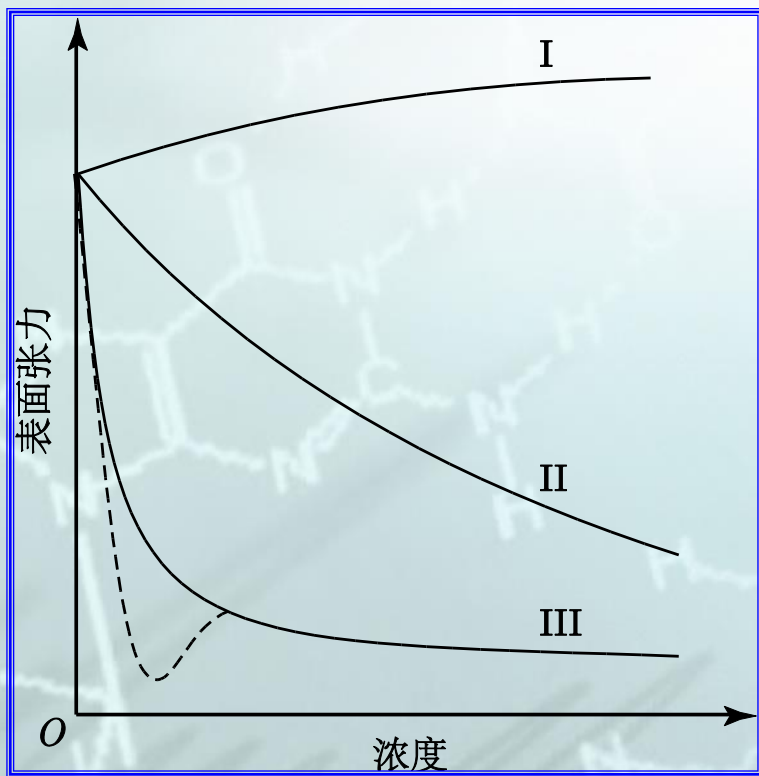
**纯液体**： $\sigma$ 为定值，降低Gibbs函数的唯一途径是减少液体表面积；

**溶液**： $\sigma$ 与组成有关，可自发进行溶质在溶液表面的吸附而改变溶液 $\sigma$ 。



2-1

## 溶液表面张力随浓度的变化示意图



I : 无机酸、碱、盐、多羟基化合物等； $c \uparrow$ ， $\sigma \uparrow$ ，称为**非表面活性物质**；在表面发生**负吸附**。

II : 醇、酸、醛、酯、醚等极性有机物； $c \uparrow$ ， $\sigma \downarrow$ ；**正吸附**。

III : 表面活性剂 (8C以上的有机酸盐等)， $c \uparrow$ ， $\sigma \downarrow \downarrow$ ；**正吸附**。

**II、III 类物质均可称为表面活性物质。**

## 溶液的表面吸附

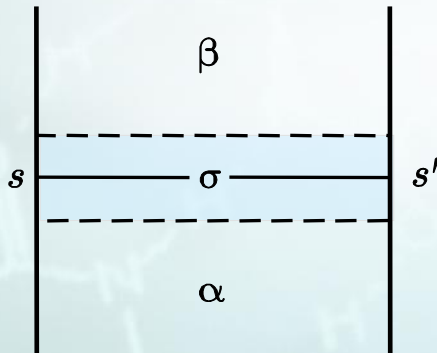
溶质在溶液**表面层**中的浓度与在溶液**体相**中的浓度不同的现象。

**表面活性物质**溶液达到平衡时，溶质在**表面层**中的浓度大于它在**溶液体相**中的浓度，这种现象称为**正吸附**，如曲线2和3即属这种情况。

**非表面活性物质**溶液达到平衡时，溶质在**表面层**中的浓度低于在**体相**的浓度，这种现象称为**负吸附**，如曲线1即属这种情况。

3

## Gibbs吸附等温式



$$\Gamma_B = -\frac{a_B}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial a_B} \right)_T$$

$\Gamma_B$ ：溶质在**单位面积**的表面层中的**吸附量**( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ )

(即：溶液表面层中单位面积所含物质B物质的量与溶液体相中同量溶剂所含溶质B物质的量的差值，亦称**表面过剩量**。)

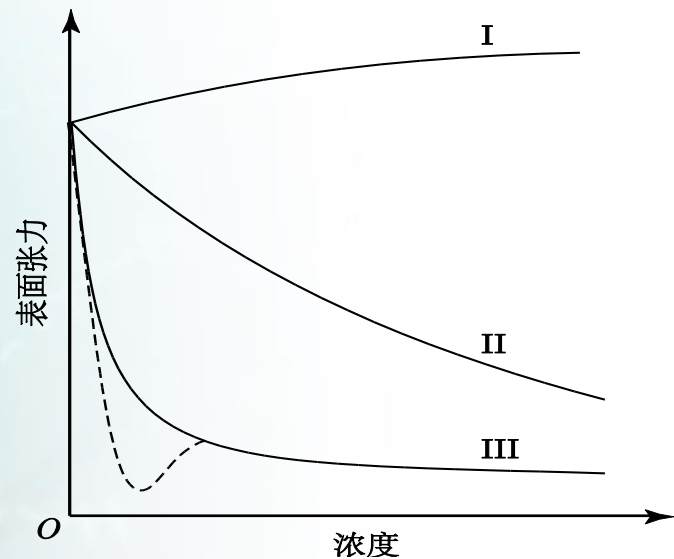
$a_B$ ：溶质在溶液体相中的平衡活度。

溶液很稀时，可用**浓度**代替**活度**，吉布斯吸附等温式：

$$\Gamma_B = -\frac{c_B}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c_B} \right)_T$$

$\frac{d\sigma}{dc} > 0, \Gamma_B < 0$ , 负吸附

$\frac{d\sigma}{dc} < 0, \Gamma_B > 0$ , 正吸附



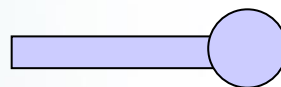
4-1

## 表面活性剂

**表面活性剂——能显著降低水的表面张力的一类两亲性质的有机化合物。**

**即分子间同时含有亲水的极性基团和憎水的非极性碳链或环。**

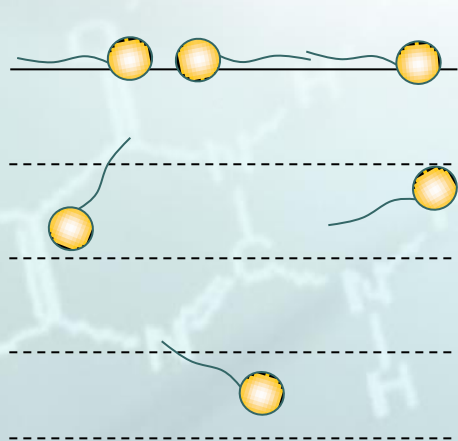
**结构特征** { 亲油的长链非极性基团  
亲水的极性基团



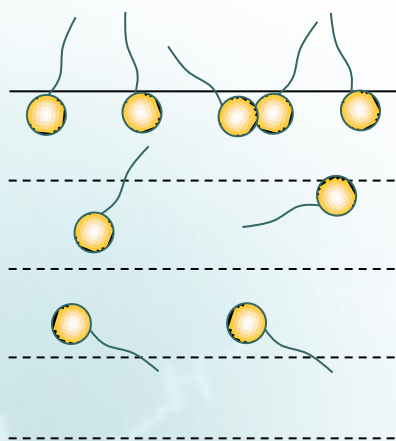


4-2

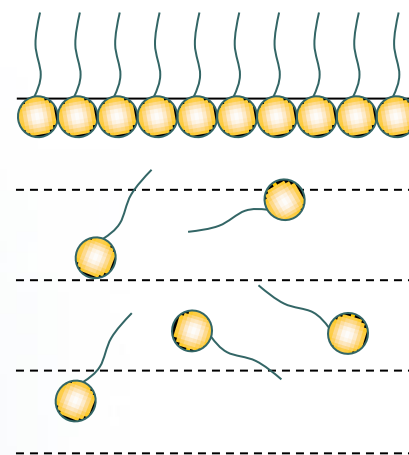
## 表面活性剂在吸附层的定向排列



(a) 稀溶液



(b) 中等浓度



(c) 吸附趋于饱和

吸附达饱和时的吸附量  $\Gamma_{B,\infty}$  — 饱和吸附量

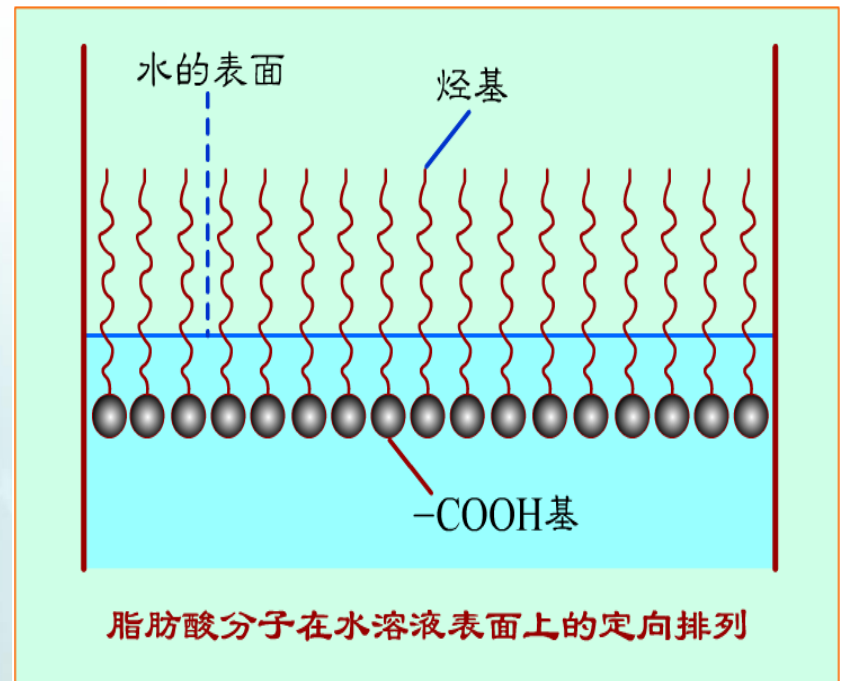
由 $\Gamma_{B,\infty}$ 可求吸附分子的横截面积 $S$ ：

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{B,\infty} L}$$

$L$ —Avogadro常数，

$\Gamma_{B,\infty}$ —饱和吸附量，

当饱和吸附时，单位表面上溶质的物质的量。



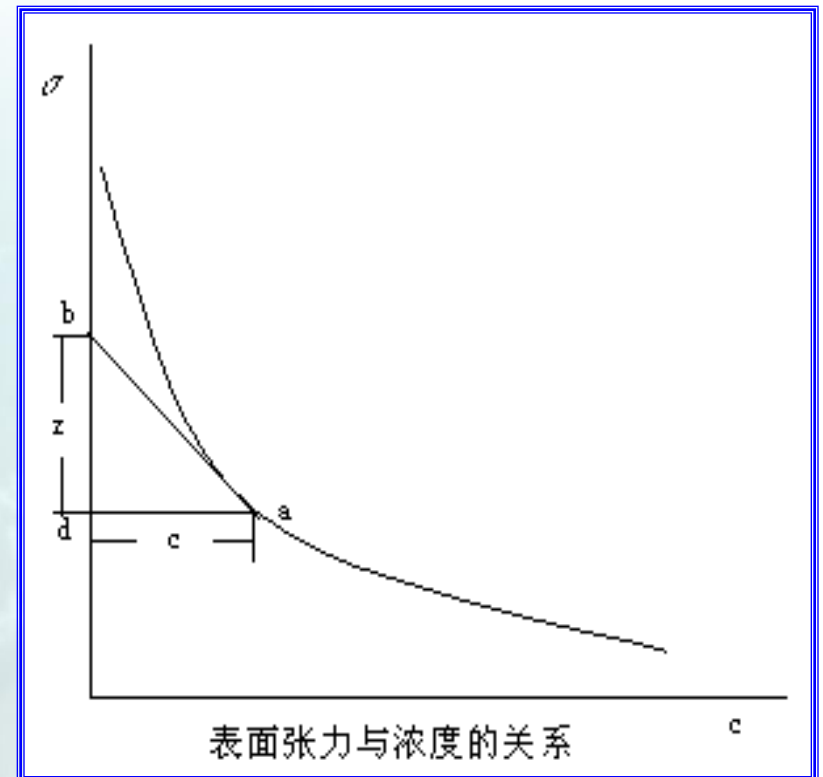
4-3

## 饱和吸附量的测定

(1) 先作出  $\sigma = f(c)$  的等温曲线。

(2) 取曲线上不同的点，  
做切线求斜率，由 **Gibbs** 吸  
**附等温式** 求表面吸附量。

$$\Gamma_B = -\frac{c_B}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c_B} \right)_T$$



根据朗格缪尔吸附等温式：

$$\Gamma_B = \frac{\Gamma_{B,\infty} K c_B}{1 + K c_B}$$

变形得直线式：

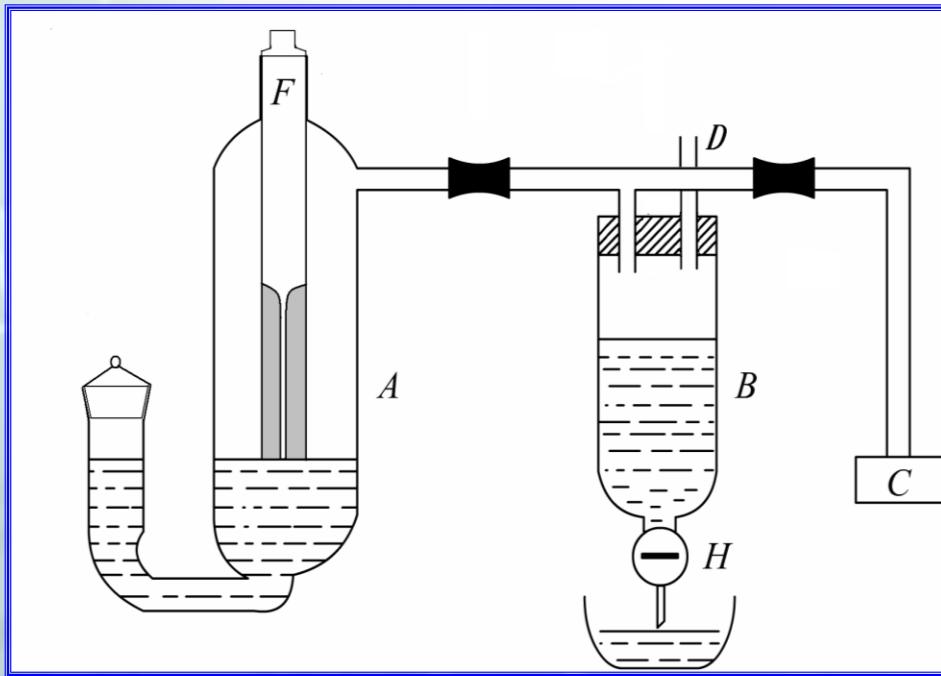
$$\frac{c_B}{\Gamma_B} = \frac{c_B}{\Gamma_{B,\infty}} + \frac{1}{K \Gamma_{B,\infty}}$$

∴以  $c_B/\Gamma_B$  对  $c_B$  作图，斜率  $\Rightarrow \Gamma_{B,\infty}$



5

## 表面张力的测定---最大气泡法



- A 表面张力仪；
- B 充满水的抽气瓶；
- C 真空压力计；
- D 通气管；
- F 毛细管

表面张力测定装置图



5-1

## 弯曲液面的附加压力

弯曲液面分两种：**凸液面** 如气相中的液滴

**凹液面** 如液体中的气泡

由于表面张力的作用，在弯曲液面两侧形成的气、液两相压力差称为弯曲液面的**附加压力**，以 $\Delta p$ 表示。

定义：

$$\Delta p \stackrel{def}{=} p_l - p_g$$

式中， $p_l$  和  $p_g$  分别为弯曲液面的液相一侧和气相一侧所承受的压力。

## 5-2 Laplace方程

凹面上受的总压力为：

$$p_{\text{总}} = p_g - \Delta p = p_l$$

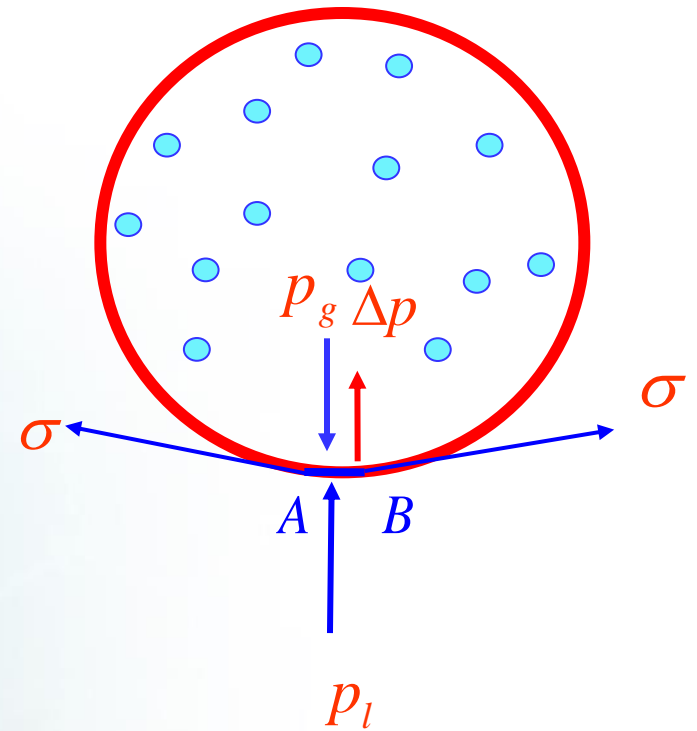
测量值

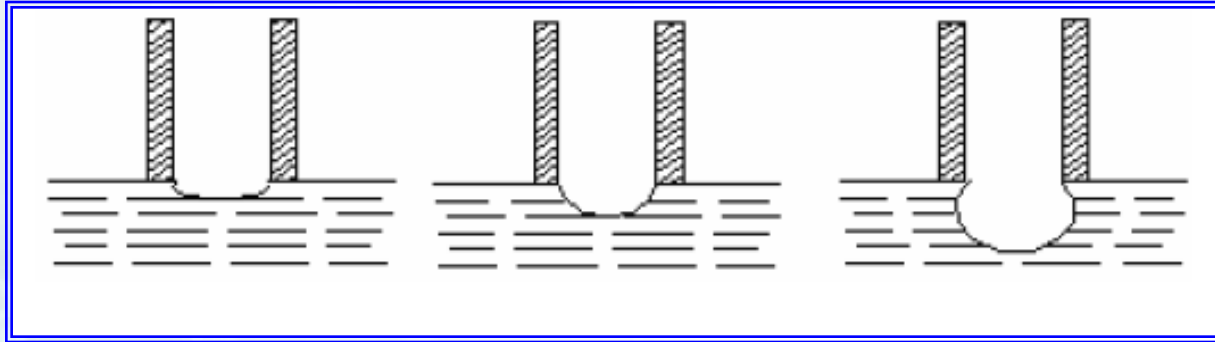
对球面：

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

- $\Delta p$  : 附加压力；
- $\sigma$  : 表面张力；
- $R$  : 气泡的曲率半径；

拉普拉斯方程  
(Laplace equation)





## 毛细管口气泡的形成

如果毛细管半径很小，则形成的气泡基本是球形的。

当气泡形成过程中，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，则附加压力达最大值。 $R=r$  时的最大附加压力为：

$$\Delta p_{\max} = \frac{2\sigma}{r}$$

以水为标准物质，对于同一毛细管：

$$\frac{\Delta p_{\max, \text{溶液}}}{\Delta p_{\max, \text{水}}} = \frac{\sigma_{\text{溶液}}}{\sigma_{\text{水}}}$$

∴

$$\sigma_{\text{溶液}} = \sigma_{\text{水}} \cdot \frac{\Delta p_{\max, \text{溶液}}}{\Delta p_{\max, \text{水}}}$$

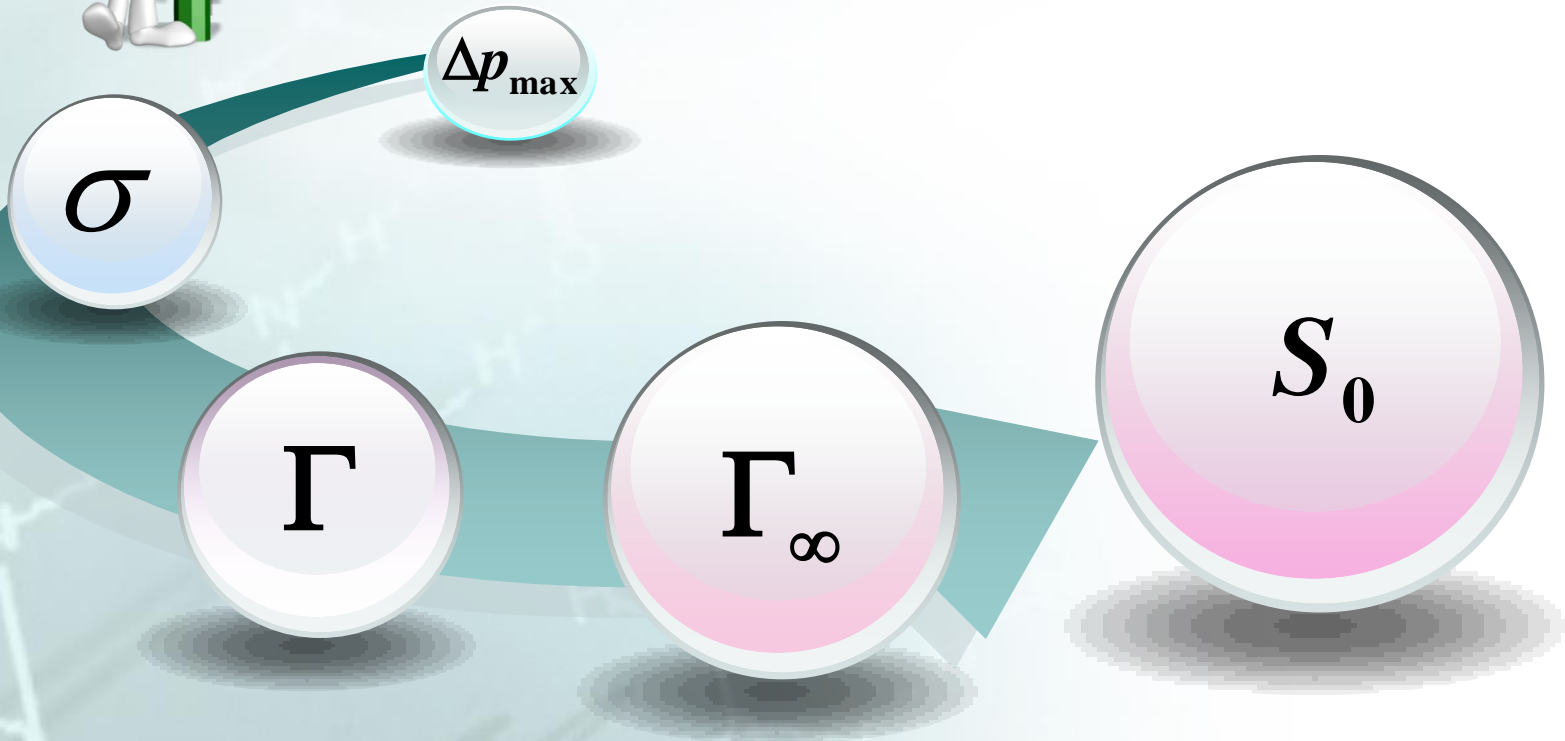
直接测量的物理量：

水和不同浓度正丁醇溶液的  $\Delta p_{\max}$





## 实验原理总结：



测量数据的变化趋势： $c \uparrow$        $\Delta p_{\max} \downarrow$

操作关键：使毛细管与待测液面相切



### 三、仪器与试剂



#### 仪器

最大气泡法表面张力仪1套；  
精密数字压力计1台；  
恒温水浴1套；洗耳球1个；  
100 mL容量瓶4个；  
0.5 mL、1mL、2 mL、  
5 mL移液管各1支；  
计算机1台（公用）；  
打印机1台（公用）。



#### 试剂

正丁醇(分析纯)；  
蒸馏水。

## 四、操作步骤

### 1. 按下图连接实验装置



2. 打开精密数字压力计电源开关，预热10 min。在通大气的条件下对仪器进行采零。
3. 在表面张力仪的支管试管（A管）中装入适量的蒸馏水，插入已洗净的毛细管，使毛细管端与液面接触，并在滴液漏斗中加满水。
4. 打开支管的活塞，用洗耳球通过通气管D上的胶管向系统中吹气，调整A管中液面的高度，使毛细管端与液面刚好相切。盖上支管活塞后，用止水夹将通气管D上的胶管夹好。

5. 将支管试管置于25.00 °C的恒温槽中，恒温10 min。
6. 打开滴液漏斗，使水缓缓滴出，调整滴速，使气泡从毛细管端尽可能缓慢而且均匀鼓出，约5 s~10 s鼓出一个气泡。待数字压力计示值稳定后，读取数字压力计示数绝对值的最大值  $\Delta p_{\text{最大}}$  重复读取三次，取平均值。
7. 用温度计测量纯正丁醇溶液的温度，输入excel文件中计算配制100mL如下浓度正丁醇溶液所需纯正丁醇的量。

正丁醇溶液配制表

编号	溶液浓度 $c/\text{mol L}^{-1}$	正丁醇体积 $V/\text{mL}$
01	0.02	
02	0.04	
03	0.06	
04	0.08	
05	0.12	
06	0.16	
07	0.20	
08	0.24	

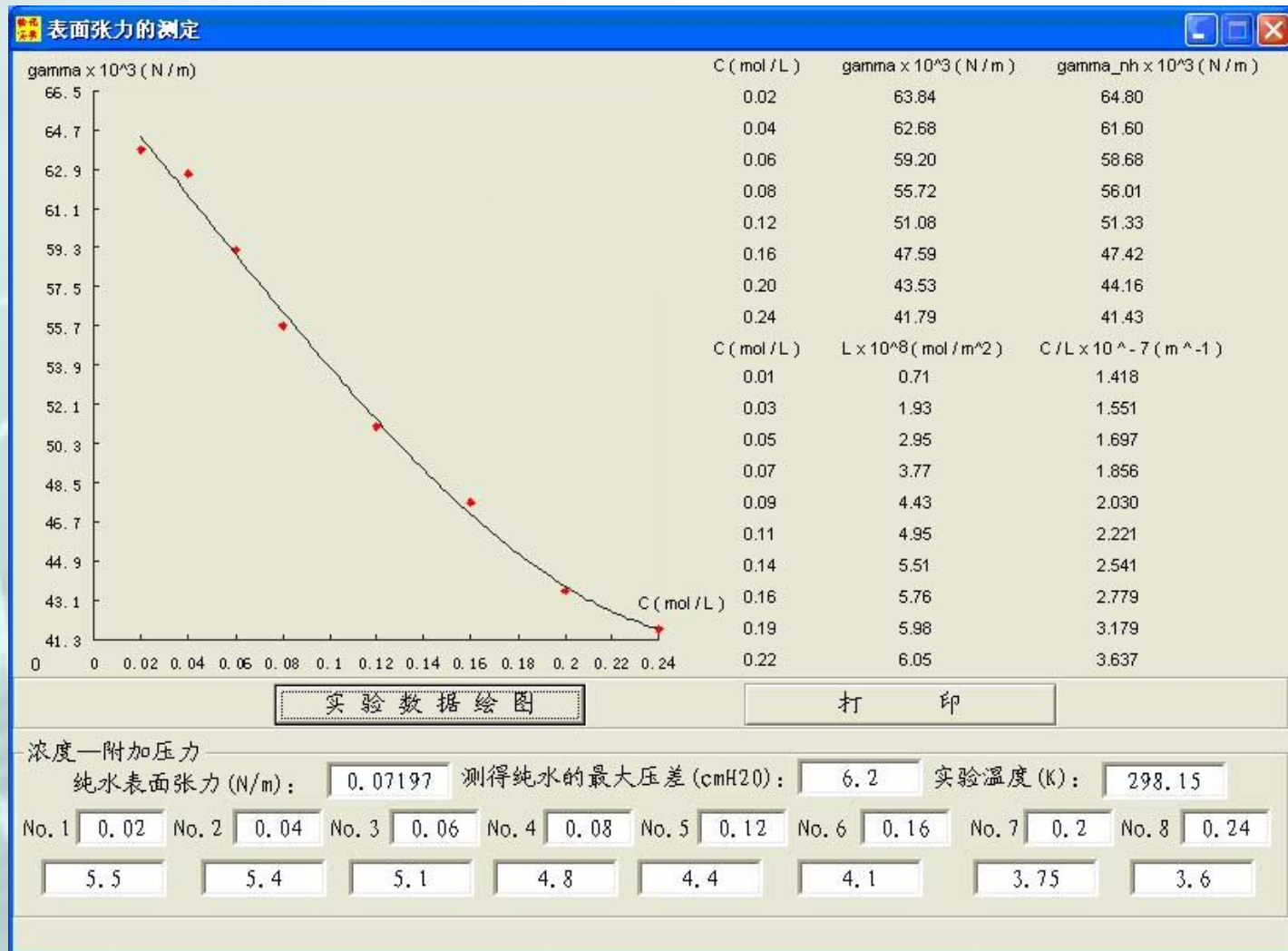




- 8. 用少量待测溶液淌洗支管试管及毛细管。在支管试管中加入适量的待测溶液，按浓度从低到高的顺序依次测定其表面张力。方法同步步骤“4”~“6”。**
- 9. 实验结束后，分别用自来水和蒸馏水，仔细将毛细管和支管试管洗净冲洗2~3次。再将毛细管用洗液浸泡，支管试管放回各组的白瓷盘中备用。**
- 10. 将实验数据输入计算机处理程序中进行数据处理。**



# 五、计算机数据处理程序的使用



标，  
表

2. 将实验测得的水及不同浓度正丁醇溶液最大附加压力填入相应的数据栏中，点击“实验数据绘图”，程序自动绘出曲线，并给出一组相应的 $c$ 、 $\Gamma$ 、 $c/\Gamma$ 值。
3. 点击“打印”，则可打印出相应的实验曲线。
4. 利用计算机给出的数据，绘制 $c/\Gamma$ — $c$ 图，由斜率求 $\Gamma_{\infty}$ 并计算被吸附分子的截面积 $S_0$ 。



## 思考题

1. 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？
2. 最大气泡法测定表面张力时为什么要读最大压力差？如果气泡逸出很快，或几个气泡一齐出，对实验结果有无影响？



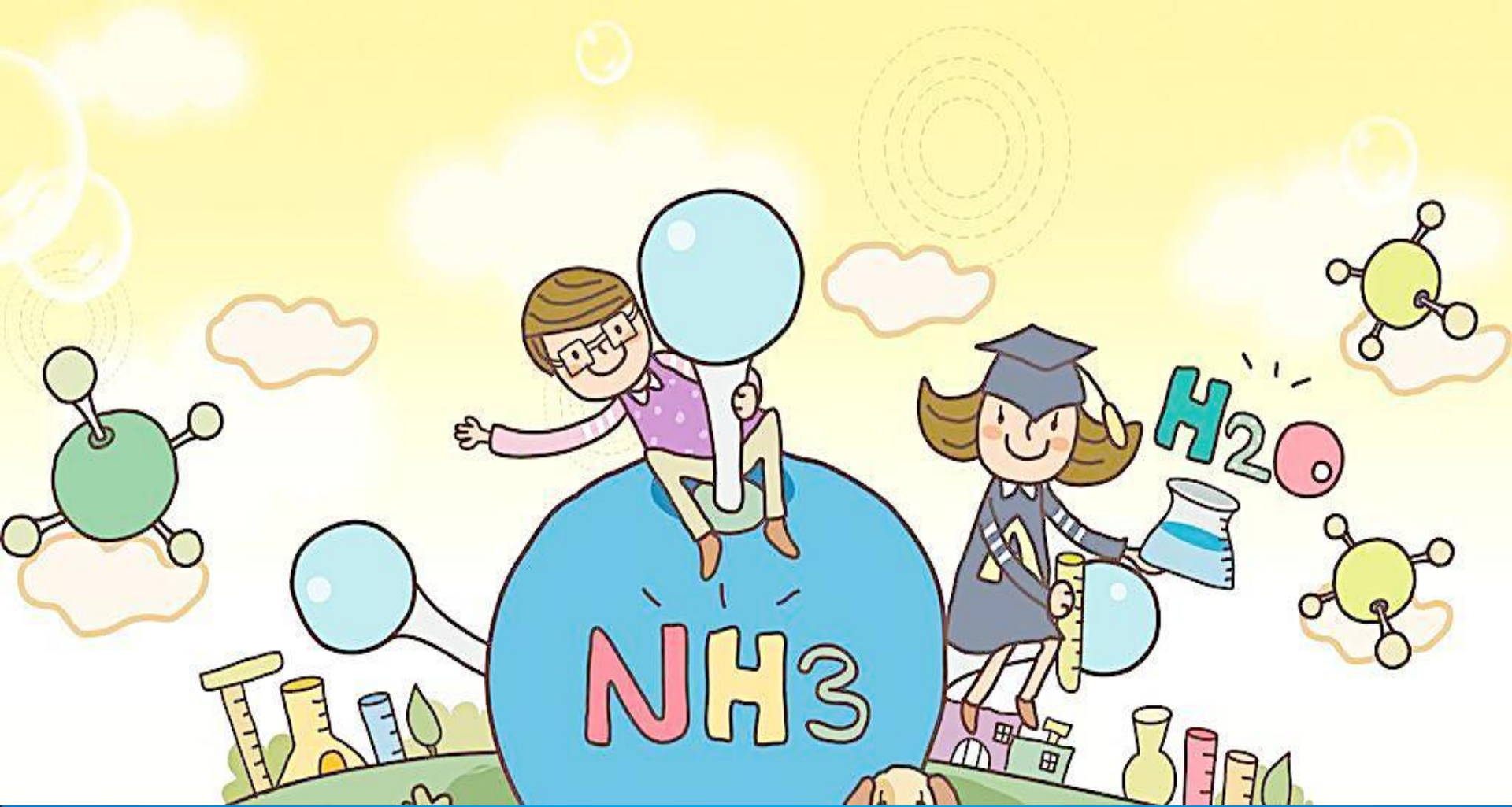


## 思考题

3. 本实验中若毛细管不清洁会不会影响测定结果？
4. 本实验过程中为什么必须使用同一支毛细管？  
如果其中的一组数据是用另一支毛细管测定的，应如何对数据进行修正？
5. 本实验为什么要进行恒温操作？







谢谢大家！