

Практическое занятие «Поверхностное натяжение: способы измерения»

1. Теоретические основы

Поверхностное натяжение (σ) — термодинамическая характеристика поверхности раздела двух находящихся в равновесии фаз, определяемая работой обратимого изотермокинетического образования единицы площади этой поверхности раздела при условии, что температура, объём системы и химические потенциалы всех компонентов в обеих фазах остаются постоянными.

Поверхностное натяжение имеет двойной физический смысл — энергетический (термодинамический) и силовой (механический). Энергетическое (термодинамическое) определение: поверхностное натяжение — это удельная работа увеличения поверхности при её растяжении при условии постоянства температуры. Силовое (механическое) определение: поверхностное натяжение — это сила, действующая на единицу длины линии, которая ограничивает поверхность жидкости¹.

Сила поверхностного натяжения направлена по касательной к поверхности жидкости, перпендикулярно к участку контура, на который она действует, и пропорциональна длине этого участка.

Коэффициент пропорциональности (σ) — сила, приходящаяся на единицу длины контура — называется коэффициентом поверхностного натяжения. В СИ он измеряется в ньютонах на метр. Но более правильно дать определение поверхностному натяжению, как энергии в джоулях на разрыв единицы поверхности (м^2). В этом случае появляется ясный физический смысл понятия поверхностного натяжения.

Поверхностное натяжение возникает на границе газообразных, жидких и твёрдых тел. Обычно под термином «поверхностное натяжение» имеется в виду поверхностное натяжение жидких тел на границе жидкость — газ. В случае жидкой поверхности раздела поверхностное натяжение правомерно также рассматривать как силу, действующую на единицу длины контура поверхности и стремящуюся сократить поверхность до минимума при заданных объёмах фаз.

Так как увеличение площади поверхности раздела жидкость — газ требует совершения работы, жидкость «стремится» уменьшить площадь своей поверхности:

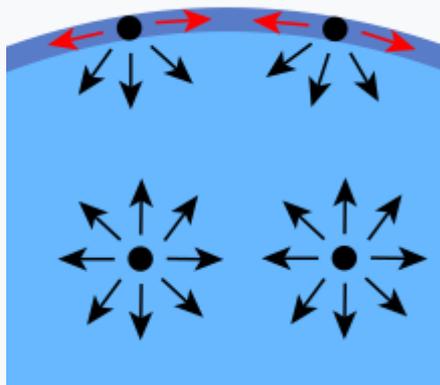
- в невесомости порция жидкости принимает сферическую форму (сфера имеет наименьшую площадь поверхности среди всех тел одинакового объёма). То же самое происходит с каплей жидкости, помещаемой внутрь другой, несмешивающейся жидкости с первой жидкостью той же плотности (опыт Плато).

- ламинарная струя воды образует цилиндр, который затем разбивается на шаровидные капли из-за неустойчивости Рэлея — Плато.
- небольшие предметы со средней плотностью большей плотности жидкости способны «плавать» на поверхности жидкости, так как их вес оказывается уравновешенным силой поверхностного натяжения.
- некоторые насекомые (например, водомерки) способны передвигаться по воде, удерживаясь на её поверхности за счёт сил поверхностного натяжения.
- На многих поверхностях, именуемых несмачиваемыми (гидрофобными), вода (или другая жидкость) собирается в капли.



Водомерка на поверхности воды.

Пояснение возникновения силы поверхностного натяжения. Молекулы на границе раздела испытывают силы, стремящиеся втянуть их в жидкость, так как со стороны газа на них не действуют силы притяжения.



Поверхность жидкости обладает свободной энергией: $E = \sigma S$, где S – площадь поверхности, σ — коэффициент поверхностного натяжения,

Так как **свободная энергия изолированной системы стремится к минимуму**, то жидкость (в отсутствие внешних полей) стремится принять форму, имеющую минимальную площадь поверхности: свободная капля стремится принять форму шара.

С увеличением температуры величина поверхностного натяжения уменьшается и равна нулю при критической температуре.

2. Опыты, демонстрирующие наличие поверхностного натяжения

!!! В Ютубе есть видеотрегменты опытов, например,

<https://youtu.be/OWxJI0AC1RY> (Лекция)

<https://youtu.be/w0pp8oS3p58>

<https://youtu.be/oRMdFXe1bW4>

2. Экспериментальные методы определения поверхностного натяжения

http://legacy.stu.lipetsk.ru/files/materials/1680/colloid_labs.pdf

Существующие методы определения поверхностного натяжения делятся на три группы: статические, полустатические и динамические. **Статическими методами** определяется поверхностное натяжение практически неподвижных поверхностей, образованных задолго до начала измерений и поэтому находящихся в равновесии с объемом жидкости. К этим методам относятся:

- метод капиллярного поднятия,
- метод лежащей или висящей капли (пузырька).

Динамические методы основаны на том, что некоторые виды механических воздействий на жидкость сопровождаются периодическими растяжениями и сжатиями ее поверхности, на которые влияет поверхностное натяжение. Этими методами определяется неравновесное значение σ . К динамическим методам относятся:

- методы капиллярных волн,
- метод колеблющейся струи.

Полустатическими называются методы определения поверхностного натяжения границы раздела фаз, возникающей и периодически обновляемой в процессе измерения:

- метод максимального давления пузырька,
- сталагмометрический метод,
- метод отрыва кольца,

- метод втягивания пластины.

Эти методы позволяют определить равновесное значение поверхностного натяжения, если измерения производятся в таких условиях, что время, в течение которого происходит формирование поверхности раздела, значительно больше времени установления равновесия в системе.

Метод кольца Дю Нуи.

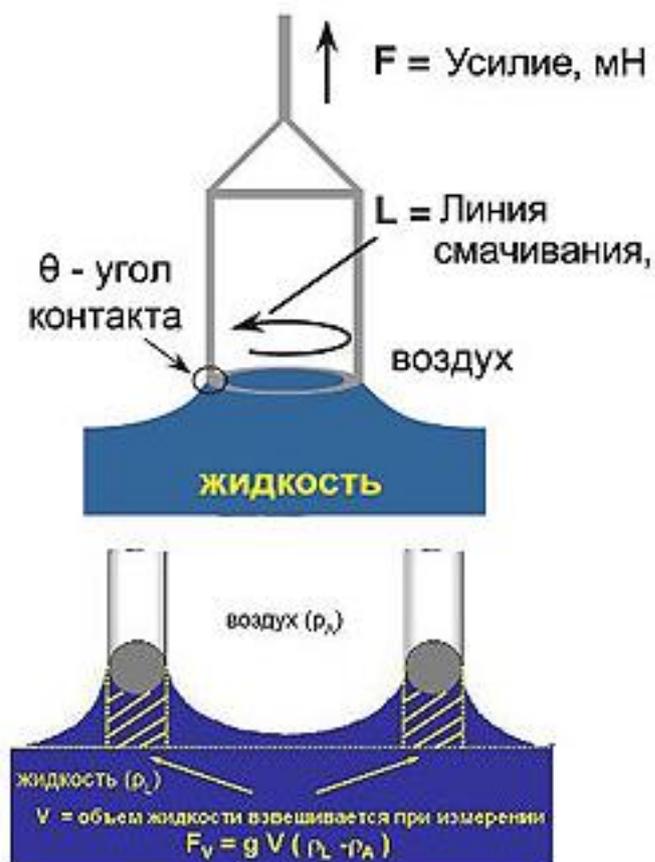
Это классический метод для определения поверхностного/межфазного натяжения, который основан на измерении максимального усилия (F) для отрыва кольца с известной геометрией (длиной смачивания, L), сделанного из хорошо смачиваемого материала (угол смачивания = 0°). При подъеме кольца жидкость стремится стечь с него, что приводит к постепенному утончению плёнки жидкости и отрыву кольца.

Сила межфазного натяжения рассчитывается на основе разницы между максимальным усилием (F_{\max}), приложенным для отрыва кольца, и силой гидростатического столба жидкости под кольцом (F_V).

Данные для последней величины могут быть взяты из специальных таблиц (Харкинса-Джордана) или рассчитаны на основе разности плотностей фаз, геометрических данных кольца и высоты поднятия тонкого слоя жидкости. Краевой угол между жидкостью и стандартным кольцом равен нулю для большинства общеизвестных жидкостей (за исключением ртути).

$$\sigma = \frac{F_{\max} - F_V}{L \cdot \cos \theta}$$

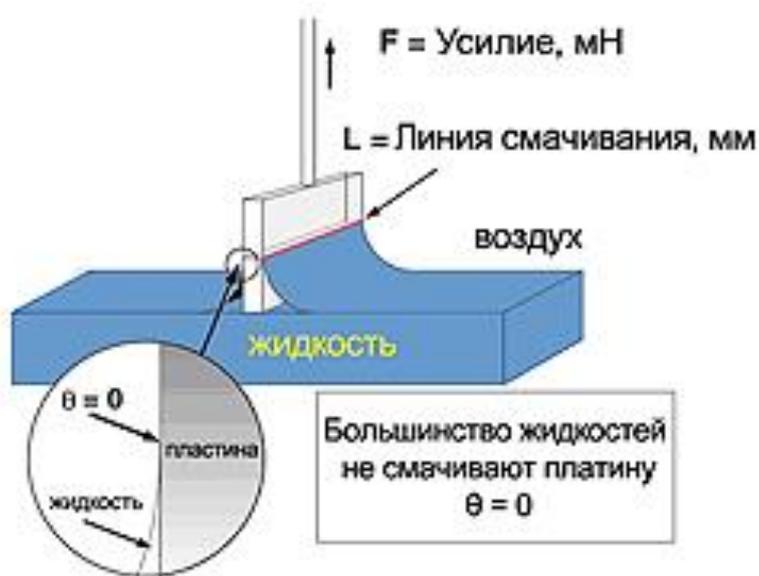
Основной недостаток метода кольца Дю Нуи - необходимость вводить поправки на прикладываемую силу из-за дополнительного веса жидкости под кольцом. Вес жидкости под кольцом необходимо вычесть из максимально измеренной силы, чтобы получить истинную силу, прикладываемую к кольцу для его отрыва от поверхности. Кроме веса жидкости под кольцом



необходимо учитывать, разницу внешнего и внутреннего диаметра кольца. Максимальная нагрузка, при которой угол смачивания равен 0° , достигается по-разному для внутренней и внешней стороны кольца.

Метод пластины

В методе пластины Вильгельми пластина (известных размеров) взаимодействует с поверхностью жидкости. При этом жидкость смачивает пластину вдоль вертикального контура. Стандартная пластина остается своим нижним краем на нулевом уровне (на уровне поверхности жидкости) на протяжении всего измерения. В этом



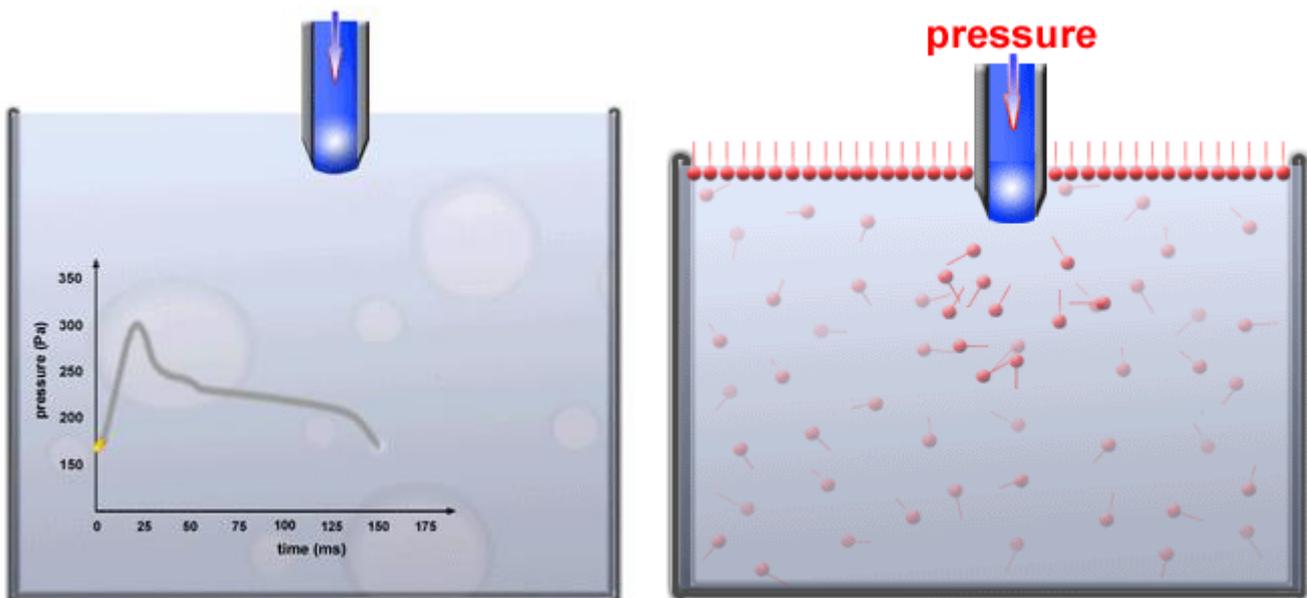
случае нет необходимости вводить поправку на силу веса жидкости под пластиной, как в методе кольца. Дополнительным преимуществом метода пластины является то, что не надо знать плотности жидкости, а также то, что не происходит перемешивания фаз (пластина только касается жидкости).

Несмотря на все эти преимущества, метод кольца дает более точные результаты (выше прикладываемые силы), кроме того имеется много справочных данных для разных жидкостей.

Поверхностное натяжение рассчитывается на основании измеряемой силы (F), длины смачиваемой поверхности (L) и краевого угла смачивания (θ). Стандартные пластины выполняются из материалов, которые очень хорошо смачиваются, т.е. $\theta = 0^\circ$.

Метод максимального давления в пузырьке (метод Ребиндера)

При увеличении количества газа, проходящего через капилляр, возраст поверхности снижается, а, следовательно, снижается время, необходимое молекулам для диффузии или адсорбции на межфазной поверхности. Это приводит к неполному покрытию вновь образованной поверхности активными молекулами, в результате поверхностное натяжение увеличивается. Продолжительное наблюдение за каждым пузырьком (за временем и давлением) позволяет построить кривую зависимости поверхностного натяжения от возраста поверхности.



Согласно уравнению Лапласа давление внутри газового пузырька увеличивается при уменьшении его диаметра. При формировании газового пузырька на кончике капилляра, опущенного в жидкость, форма пузырька меняется в зависимости от приложенного давления.

Давление достигает максимума (P_{\max}), когда пузырек принимает форму сферы. Это максимальное давление прямо пропорционально поверхностному натяжению жидкости (P_0 - гидростатическое давление в капилляре за счет погружения, r - радиус сферы = радиус капилляра).

$$\sigma_d = \frac{P_{\max} - P_0}{2} r$$

С помощью метода максимального давления в пузырьке (метод Ребиндера) можно измерять поверхностное натяжение до 100 мН/м.

Метод поднятия по капилляру (Метод Вашбурна)

Метод поднятия по капилляру - частный случай динамического метода пластины Вильгельми был разработан для характеристики смачиваемости порошков и пучков волокон по степени проникновения жидкости (адсорбции).

Метод основан на измерении прироста массы образца во времени (m^2/t). Порошок или волокнистый материал (травы) помещается в стеклянную трубку с фильтром на одном конце. Эта трубка опускается в жидкость (с известным поверхностным натяжением), которая проникает через фильтр и смачивает порошок/волокна.

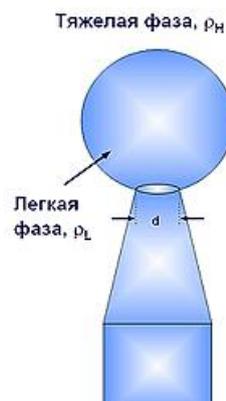


В данном методе высок человеческий фактор при подготовке образца. Разные порошки имеют разную насыпную плотность, чтобы получить достоверные результаты, эксперимент надо провести несколько раз на каждом образце. Кроме того, необходимо определять постоянную (С) капилляров, которая зависит от радиуса (r) микроскопических капилляров между частицами порошка или волокнами и от числа капилляров nk.. Для каждого нового порошка измеряют прирост массы (m2/t) на хорошо смачивающей жидкости (например, на гексане), для которой $\cos \theta^\circ = 1$.

$$\cos \theta = \frac{m^2}{t} \cdot \frac{\eta}{\rho^2 \cdot \sigma \cdot c}$$

Метод счета капель (метод объема капли)

Этот метод применяется для измерения динамического межфазного натяжения. Капля формируется на кончике капилляра. Если капля является более легкой жидкостью, чем окружающая среда, то она будет всплывать. Перед тем как капля оторвется от кончика капилляра, наступит равновесие между силами плавучести, направленными вверх, и силами сцепления, которые удерживают каплю на кончике капилляра за счет поверхностного натяжения. Если плотность капли больше, чем плотность окружающей среды, то имеет место отрицательная плавучесть (силы направлены вниз).



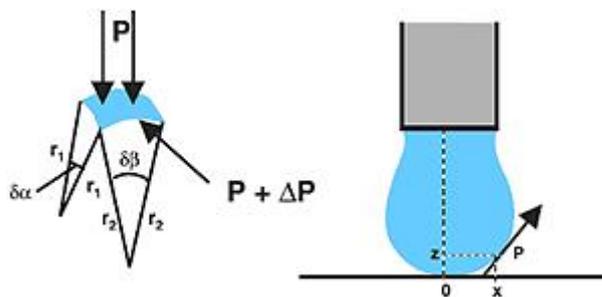
Зная объём капли в момент отрыва (Vкапля), который задается системой дозирования тензиометра, плотность тяжёлой фазы (ρ_H) и лёгкой фазы (ρ_L), а также диаметр капилляра, можно рассчитать динамическое межфазное натяжение (σ - гравитационная постоянная).

$$\sigma_{i\beta} = \frac{V_{\text{капли}} \cdot (\rho_{\Gamma} - \rho_{\text{Л}}) \cdot g}{\pi \cdot d}$$

Изменяя скорость дозирования жидкости, можно получить кривую зависимости межфазного натяжения от возраста поверхности. Диапазон измерения времени образования поверхности по данному методу зависит, в основном, от вязкости дозируемой жидкости и варьируется от одной секунды до нескольких часов.

Метод висящей капли (оптический метод)

Так как поверхностное натяжение стремится минимизировать площадь поверхности жидкости, то геометрия капли в отсутствие гравитации будет идеальной сферой. Если на каплю действуют силы гравитации и что-то фиксирует верх капли, последняя вытягивается вдоль оси действия сил гравитации. Согласно уравнению Лапласа давление, действующее на каплю, зависит от радиуса кривизны контура.



По разнице давлений (ΔP), действующих на кончик капли и другие ее точки, можно рассчитать поверхностное натяжение. Для этой цели фотографируется форма капли, и, с помощью уравнения Лапласа, рассчитывается межфазное натяжение ($r_{1,2}$ - основные радиусы кривизны контура).

$$\sigma = \frac{\Delta P}{1/r_1 - 1/r_2}$$

Метод счета или взвешивания капель (сталагмометрический)

<https://xumuk.ru/colloidchem/23.html>

Сталагмометрический метод основан на измерении массы капель P , образующихся при вытекании жидкости из вертикальной трубки с радиусом выходного отверстия r . Расчет проводят по формуле

$$\sigma = \frac{P}{2\pi r} f\left(\frac{r}{a}\right),$$

где $f(r/a)$ – некоторая функция, определяемая из таблиц Гаркинса и Брауна; a – капиллярная постоянная.

Если жидкости хорошо смачивают материал капилляра, то, пренебрегая различием между углами смачивания, можно проводить **относительное измерение поверхностного натяжения**, используя стандартную жидкость. В этом случае обычно принимают, что масса капли P в момент отрыва пропорциональна поверхностному натяжению на границе раздела жидкость–пар, т.е.

$$P = ks$$

где k – постоянная данного прибора.

Массу одной капли определяют, подсчитывая число капель (n), вытекающих из сталагмометра объемом V :

$$P = \rho V / n.$$

При калибровке сталагмометра стандартной жидкостью $\sigma/\sigma_0 = P/P_0$, поэтому

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\rho n_0}{n \rho_0}.$$

Таким образом, зная плотность жидкости и число вытекающих капель, можно найти поверхностное натяжение исследуемой жидкости.

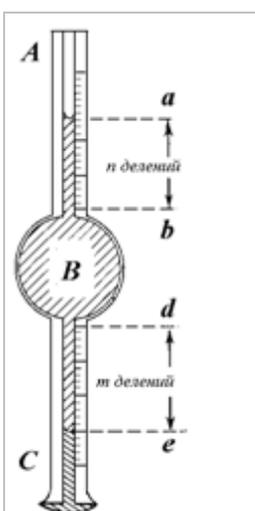


Схема простейшего сталагмометра

Простейший сталагмометра, который представляет собой сферический пузырек В известного объема V_k , ограниченный метками b и d и соединенный с двумя калиброванными капиллярами, имеющими объем каждого деления v_e . Сталагмометр заполняют жидкостью, затем позволяют мениску очень медленно перемещаться по капилляру, перекрывая частично доступ воздуха в капилляр А с помощью резиновой трубки и зажима таким образом, чтобы каждая капля образовывалась за время не менее 4 с. После падения первой капли проводится отсчет деления, соответствующего верхнему мениску a в капилляре А (n делений от метки a). Скорость последующего образования капель также контролируют и устанавливают время образования капли не менее 4–5 с. После

достижения мениском метки, например e в нижнем капилляре C (m делений от метки d), определяют объем одной капли при числе подсчитанных вытекших из сталагмометра капель N :

$$V = \frac{V_k + (m+n)v_e}{N}$$

Если использовать относительный метод определения поверхностного натяжения водных растворов ПАВ с использованием в качестве стандартной жидкости воды, то его расчет можно проводить по формуле

$$\sigma = \sigma_0 \frac{V_P}{V_0 R_0}$$

К недостаткам сталагмометрического метода можно отнести возможность испарения жидкости с поверхности капель при их длительном образовании и необходимость введения поправочных коэффициентов для точного определения поверхностного натяжения.

При учете всех поправок погрешность сталагмометрического метода не превышает 1%.

Сталагмометрический метод - https://ru.qaz.wiki/wiki/Stalagmometric_method

Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислите поверхностное натяжение толуола ($C_6H_5CH_3$) при $50^\circ C$, если при медленном выпуске из сталагмометра масса 38 капель составила 1,4864 г, а масса 25 капель воды при таких же условиях равна 2,6570 г. Сравните полученный результат с табличным значением.

2. Вычислите поверхностное натяжение ацетона при $20^\circ C$, учитывая, что в капиллярной трубке радиусом 0,0234 см ацетон поднялся на высоту 2,56 см.

3. Поверхностное натяжение метанола при $20^\circ C$ $33,6 \times 10^3$ Н/м. Чему равен радиус капилляра, в котором жидкость поднялась на 1,5 см?

4. При измерении поверхностного натяжения методом Ребиндера средняя разность высот уровней жидкости в манометре при $30^\circ C$ составила: для воды 8,8 см, для этанола 2,7 см. Найти поверхностное натяжение спирта.

5. Вариантом метода капиллярного поднятия является метод двойного капилляра, в котором поверхностное натяжение определяется разностью высот, на которые поднялась жидкость в обоих капиллярах, и разностью между радиусами капилляров. Вывести формулу для расчета поверхностного натяжения.

Приложение

Таблица 1- Плотности некоторых жидкостей при разных температурах

№	Вещество	Плотность, ρ , г/см ³ при температуре, °С				
		10	20	30	40	50
1	Вода	0,9997	0,9982	0,9956	0,9922	0,9880
2	Метиловый спирт	0,8008	0,7915	0,7825	0,7740	0,7650
3	Этиловый спирт	0,7979	0,7895	0,7810	0,7722	0,7632
4	Пропиловый спирт	0,811	0,8035	0,797	0,7875	0,780
5	Бутиловый спирт	0,8171	0,8086	0,8020	-	-
6	Н- амиловый спирт	-	0,814	-	-	-
7	Бензиловый спирт	1,0532	1,0454	1,0376	1,0297	1,0219
8	Бензол	0,8895	0,8790	0,8685	0,8576	0,8466
9	Гексан	0,6684	0,6595	0,6505	0,6412	0,6318
10	Гептан	0,6920	0,6836	0,6751	0,6665	0,6539
11	Этиленгликоль	-	1,1130	-	-	-
12	Глицерин	1,2642	1,2594	1,2547	1,2500	1,2438
13	Муравьиная кислота	-	1,2200	-	-	-
14	Уксусная кислота	-	1,0491	-	-	-
15	Пропионовая кислота	-	0,9920	-	-	-
16	Масляная кислота	-	0,9587	-	-	-
17	Валериановая кислота	-	0,9420	-	-	-

Таблица 2. Поверхностное натяжение некоторых жидкостей при температуре 20°С, $\sigma \times 10^{-3}$ Н/м

№	Вещество	$\sigma \times 10^{-3}$ Н/м	№	Вещество	$\sigma \times 10^{-3}$ Н/м
1	Вода	72,75	10	Пентан	16,00
2	Метанол	22,60	11	Гексан	18,46
3	Этанол	22,03	12	Гептан	20,86
4	Бутанол	24,6	13	Октан	21,76
5	Бензиловый спирт	42,76	14	Фенол	40,9
6	Бензол	28,78	15	Этиленгликоль	46,10
7	Муравьиная кислота	37,58	16	Глицерин	59,40
8	Уксусная кислота	27,80	17	Хлороформ	27,14
9	Пропионовая кислота	26,70	18	Четыреххлористый углерод	25,68