Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадиевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 08.10.2024 09:15:06
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
_____ О.Г. Локтионова
«28» 04 _____ 2023 г.

Определение поверхностного натяжения методом максимального давления в пузырьке

Методические указания к проведению лабораторных работ студентов очной и заочной форм обучения направления 18.03.01 Химическая технология, направленность Химико-технологическое производство

Курск 2023

УДК 544.77(07)

Составитель Г.В. Бурых

Рецензент
Кандидат химических наук, доцент С.Д. Пожидаева

Определение поверхностного натяжения методом максимального давления в пузырьке. Методические указания к проведению лабораторных работ студентов очной и заочной форм обучения направления 18.03.01 Химическая технология, направленность Химико-технологическое производство / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Г.В.Бурых. Курск, 2023. 11 с.

В данных методических указаниях рассмотрены основные вопросы, касающиеся вопросов проведения лабораторного практику по дисциплине «Коллоидная химия».

Методические указания предназначены для студентов направления подготовки 18.03.01 Химическая технология очной и заочной форм обучения

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать . Форма 60x84 1/16.
Усл. печ.л. 0,64 . Уч.-изд.л 0,58 . Тираж экз. Заказ. .
Бесплатно
Юго-Западный государственный университет.
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

ВВЕДЕНИЕ

Коллоидная химия изучает физико-химические свойства дисперсных и многокомпонентных систем, основываясь на поверхностных явлениях, протекающих на границе раздела фаз.

Поверхностный, межфазный слой представляет собой область постепенного (плавного) изменения свойств при переходе от одной фазы системы к другой. Также постепенно меняется структура поверхностного слоя — от структуры одной фазы до структуры другой фазы. Образование поверхностного слоя есть результат взаимодействия смежных фаз. Изменения свойств и структуры поверхностного слоя обусловлены действием поверхностной энергии.

Поверхностные явления выражаются в том, что состояние находящихся в поверхностном слое молекул иное по сравнению с молекулами, находящимися в объеме тела. Молекулы в объеме тела равномерно окружены такими же молекулами, и поэтому их силовые поля полностью скомпенсированы. Молекулы поверхностного слоя взаимодействуют как с молекулами одной фазы, так и с молекулами другой фазы, в результате чего равнодействующая молекулярных сил в поверхностном слое не равна нулю и направлена внутрь той фазы, с которой взаимодействие больше. Таким образом, возникает поверхностное натяжение σ, стремящееся сократить поверхность.

Поверхностный слой вследствие нескомпенсированности молекулярных сил имеет избыточную свободную энергию по сравнению с объемом жидкости. Этот избыток называется удельной свободной поверхностной энергией и обозначается σ. Поверхностное натяжение можно рассматривать как силу, стягивающую поверхность, или как удельную работу образования поверхности за счет выхода новых молекул из глубины фазы на поверхность. Чем выше полярность вещества, тем выше поверхностное натяжение.

Свободная энергия поверхности определяется уравнением

$E_S = S \cdot \sigma$.

При S=1 $E_S = \sigma$, т.е. поверхностное натяжение есть изотермическая и обратимая работа, необходимая для образования единицы новой поверхности раздела – термодинамическая

характеристика системы, определяющая протекание многих процессов. Поверхностное натяжение – это количественная характеристика гетерогенности, которую можно определить экспериментально, когда исследуемая система допускает произвольное или вынужденное изменение размеров поверхности и это изменение можно измерить. Поверхностное натяжение и удельная избыточная поверхностная свободная энергия измеряются в одних и тех же единицах (Дж/м^2); в случае чистых жидкостей, находящихся в равновесии с паром, эти величины численно равны. Аналогично в случае двух несмешивающихся жидкостей, контактирующих по плоской границе – избыточная межфазная свободная энергия равна межфазному натяжению. При переходе к системам с твердыми фазами ситуация усложняется, это связано с тем, что атомы и молекулы на свежеобразованных поверхностях не находятся в равновесных положениях.

Поверхностное натяжение на границе Ж-Ж, Ж-Г можно измерить методами капиллярного поднятия, методом счета капель, методом наибольшего давления пузырьков. Для определения поверхностного натяжения твердых тел существуют лишь косвенные методы, например, метод растворимости, основанный на законе Томсона, связывающий растворимость вещества с размерами частиц и поверхностным натяжением.

Термодинамическое определение поверхностного натяжения вытекает из объединенного первого и второго начала термодинамики:

$$dU = TdS - pdV + \sigma ds + \Sigma\mu_i dn_i + \varphi dq_i,$$

где dS – изменение энтропии,

σ – поверхностное натяжение,

ds – изменение площади поверхности,

μ_i – химический потенциал,

n_i – число молей i-того компонента,

φ – электрический потенциал,

q_i – количество электричества.

При постоянных S, V, n_i, q_i поверхностное натяжение равно частной производной от внутренней энергии по площади поверхности раздела фаз при постоянных энтропии, объеме, числе молей компонентов и заряде

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_{S,V,n,q}$$

Так как объединенное начало можно записать и относительно других термодинамических потенциалов, то при постоянных соответствующих параметрах получим

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_{S,p,n} + \left(\frac{\partial F}{\partial s}\right)_{T,V,n} + \left(\frac{\partial G}{\partial s}\right)_{T,p,n}$$

Таким образом, σ – частная производная от любого термодинамического потенциала по площади межфазной поверхности при постоянных соответствующих параметрах.

Наиболее часто поверхностное натяжения выражают через производную от энергии Гиббса, ибо условия, требуемые при этом легко осуществимы экспериментально.

В соответствии с известным термодинамическим соотношением, энтальпия поверхности выражается уравнением

$H = G + TS$

Аналогично характеризуется избыток внутренней энергии поверхности конденсированных систем

$U_s = G_s + TS_s$,

где индекс означает отнесение потенциалов к единице поверхности.

В соответствии со вторым началом термодинамики

$S_s = q_s/T$,

где q_s – теплота образования единицы поверхности.

Учитывая, что $G_s = \sigma$, получим

$U_s = \sigma + q_s$.

Таким образом внутренняя энергия поверхности складывается из энергии Гиббса и теплоты образования поверхности. Из объединенного уравнения первого и второго начал термодинамики при постоянстве всех параметров, кроме температуры , имеем:

$dG_s = -S_s dT$ или $-S_s = \left(\frac{\partial G_s}{\partial T}\right)_p = -\frac{q_s}{T}$;

откуда $q_s = -T\left(\frac{\partial G_s}{\partial T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p$.

Поверхностное натяжение можно представить и как энергию переноса молекул из объема тела на поверхность или как работу

образования единицы поверхности. Поверхностное натяжение можно выразить частной производной от энергии Гиббса по величине межфазной поверхности при p и T = const (при постоянных числах молей компонентов)

Получим уравнение Гиббса-Гельмгольца

$$U_s = \sigma - T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p$$

связывающее полную поверхностную энергию с поверхностным натяжением. Из него следует, что для определения полной поверхностной энергии необходимо знать зависимость σ от *T*.

При линейной зависимости поверхностного натяжения от температуры, что обычно наблюдается для большинства жидкостей, поверхностное натяжение уменьшается на величину $Td\sigma/dT$, тогда как энтропийная составляющая q_s увеличивается. Таким образом, полная поверхностная энергия для таких систем является температурным инвариантом.

Наиболее доступными для экспериментального измерения поверхностного натяжения являются системы жидкость — газ и жидкость — жидкость. Существующие методы дают возможность измерять поверхностное натяжение при неподвижной межфазной поверхности (статические) и при движущейся поверхности раздела (динамические). Недостатком динамических методов является сложность их аппаратурного оформления. Кроме того, для надежного измерения поверхностного натяжения растворов, и, в частности, растворов ПАВ, необходимо их выдерживать определенное время для установления равновесия в поверхностном слое.

На практике наиболее часто используют статические или полустатические методы, позволяющие измерять равновесные значения поверхностного натяжения жидкостей. Метод максимального давления в капле (пузырьке) относится к полустатическим методам.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ МЕТОДОМ МАКСИМАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ В ПУЗЫРЬКЕ

Цель работы: измерение поверхностного (межфазного) натяжения; определение зависимости поверхностного натяжения чистых жидкостей от температуры; расчет полной поверхностной энергии и ее составляющих.

Оборудование и реактивы: прибор для определения поверхностного натяжения, термостат, пипетки, исследуемая и стандартная жидкости.

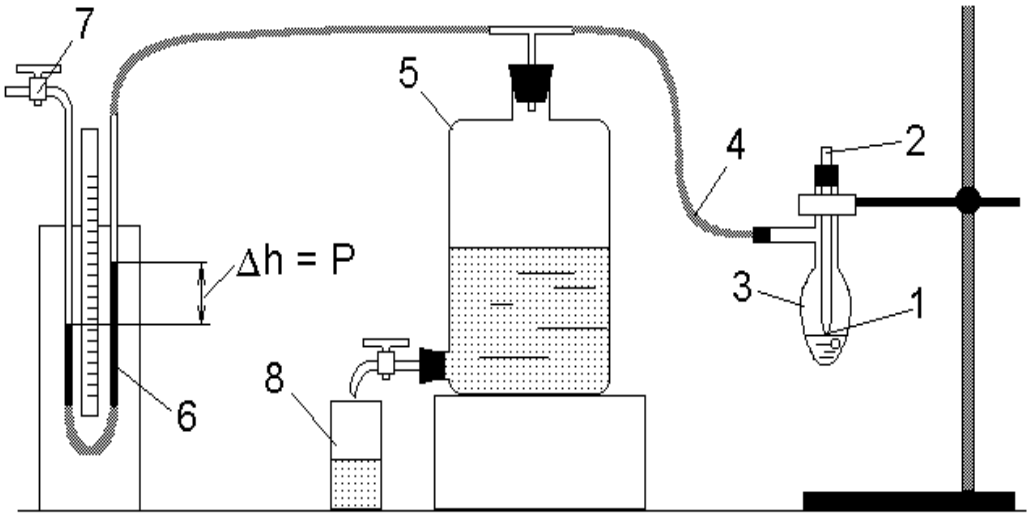
Метод максимального давления в пузырьке основан на измерении давления, при котором происходит отрыв пузырька газа (воздуха), выдуваемого в жидкость через капилляр.

При медленном продавливании пузырька из капилляра в жидкость в нем возникает избыточное внутреннее давление Δp, которое согласно закону Лапласа определяется поверхностным натяжением $\delta_{ж-г}$ и кривизной поверхности пузырька. Радиус кривизны r_M изменяется по мере продавливания пузырька в жидкость. Со временем радиус кривизны уменьшается, пузырек становится все более выпуклым и при $r_{M=}r$ избыточное давление внутри пузырька достигает максимального значения $\Delta p_{макс.}$ это давление соответствует внешнему давлению в капилляре. Для дальнейшего увеличения размера пузырька не требуется повышение внешнего давления, поскольку с ростом пузырька внутреннее давление в нем в соответствии с уравнением Лапласа уменьшается. В результате воздух, находящийся в трубке, устремляется к сформировавшему пузырьку и приводит к его отрыву от капилляра. Таким образом, определение поверхностного натяжения рассматриваемым методом сводится к измерению внешнего давления, равного $\Delta p_{макс.}$

При определении поверхностного натяжения методом максимального давления в пузырьке следует также учитывать гидростатическое давление слоя жидкости, находящейся над ним. Однако, если глубина погружения капилляра в жидкость

незначительна и радиус r мал, поправкой на это давление можно пренебречь.

Максимальное давление в пузырьке в простейшем варианте можно измерить с помощью прибора Ребиндера. Прибор состоит из измерительной ячейки с капилляром, аспиратора, с помощью которого создают внешнее давление, и микроманометра (рисунок 1).



1- жидкость; 2- капилляр; 3-ячейка;4-соединительная трубка; 5-аспиратор; 6-регулятор уровня монометрической жидкости; 7-трехходовой кран; 8-приемник

Рисунок 1 – Схема установки Ребиндера

Измерения $\Delta P_{мак}$ проводят следующим образом. Исследуемую жидкость наливают в ячейку до уровня, при котором кончик капилляра погружается в нее не более чем на 1 мм (избыток жидкости отбирают с помощью капилляра). Ячейку соединяют отводной трубкой с аспиратором и краном микроманометра.

Вращая регулятор уровня манометрической жидкости, устанавливают мениск в манометрической трубке против нулевой отметки. Кран поворачивают по часовой стрелке, соединяя

микроманометр с системой разрежения, в результате чего манометрическая жидкость поднимается в трубке.

Сформировавшийся на конце капилляра пузырек воздуха при достижении $\Delta P_{\text{мак}}$, пробивая поверхностный слой, лопается. В этот момент давление в системе снижается и манометрическая жидкость начинает опускаться, но затем в результате образования нового пузырька она снова поднимается. Таким образом, уровень манометрической жидкости все время колеблется. Чтобы уменьшить пульсацию жидкости в измерительной трубке, добиваются равномерного проскока пузырьков, с интервалом 20-30 с. Время образования и отрыва пузырьков воздуха регулируют путем изменения скорости вытекания воды из аспиратора. Если показания манометра $\Delta p_{\text{макс.}}$ в течение 2-3 мин не изменяется, то его считают установившимся и записывают в журнал.

Чтобы исключить трудоемкую операцию по измерению радиуса капилляра, для определения поверхностного натяжения используют относительный метод. Для этого находят константу ячейки $\Re$, которую рассчитывают по значения максимального давления $\Delta p_{\text{ст}}$ и поверхностного натяжения $\sigma_{\text{ст}}$ для стандартных жидкостей (обычно дистиллированной воде) по формуле (1):

$$\Re = \frac{\sigma_{\text{ст}}}{\Delta p_{\text{ст}}}$$

Определив коэффициент $\Re$ и измерив давление $\Delta p_{\text{макс.}}$ для исследуемой жидкости, рассчитывают значение поверхностного натяжения по формуле (2)

$$\delta_{\text{ж-г}} = \Re \Delta p_{\text{макс.}} \,. \qquad (2)$$

Полученные результаты заносят в таблицу 1.

Измеряют поверхностное натяжение исследуемой жидкости при нескольких значениях температуры. Перед измерениями проводят термостатирование жидкостей при каждом значении температуры.

По данным измерений строят график зависимости $\sigma = f(T)$ и по тангенсу угла наклона полученной прямой находят значение температурного коэффициента $d\sigma/dT$. Для каждой температуры пол уравнениям 1 и 2 рассчитывают U_s и q_s и делают вывод о влиянии

температуры на термодинамические параметры поверхностного слоя жидкости.

Таблица 1 – Экспериментальные и расчетные данные для вычисления полной поверхностной энергии жидкости

Темпе ра-тура, К	Измеряемый параметр для расчета, $\sigma_{ж-г}$	Поверхностное натяжение $\sigma_{ж-г}$, Дж/м^2	Температурный коэффициент $\frac{d\sigma}{dT}$.	Теплота образования единицы поверхности, Дж/м^2	Полная поверхностная энергия, Дж/м^2

Вопросы для самоподготовки

1. Признаки объектов коллоидной химии. Классификация объектов коллоидной химии Примеры дисперсных систем.
2. Мера гетерогенности и степени раздробленности дисперсных систем.
3. Параметры, характеризующие степень раздробленности и связь между ними.
4. Что такое поверхностное натяжение и в каких единицах оно измеряется?.
5. Как зависит поверхностное натяжение от природы вещества, образующего поверхность.
6. Методы, используемые для определения поверхностного натяжения жидкостей и твердых тел.
7. Как и почему зависит поверхностное натяжение тел от температуры.
8. Уравнение для расчета полной поверхностной энергии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (поверхностные явления и дисперсные системы). -М.: Химия, 1989. 487 с.

2. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии/ Под ред. Ю.Г.Фролова. —М.: МХТИ им. Д.И.Менделеева, 1986. 310 с.

3. Баранова В.И., Бибик Е.Е., Кожевникова Н.М. Практикум по коллоидной химии. -М.: Высшая школа, 1983. 215 с.

4. Бурых Г.В. Коллоидные системы и их свойства: учеб.пособие/Г.В.Бурых; Юго-зап.гос.ун-т.- Курск, 2018. - 102 с.

5. Меерсон С.И., Хавкина Б.Л. Коллоидная химия. М.: Изд-во Моск. текстильной академии, 1981. 112с.

6. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. -М.: Химия, 1975.