

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Теоретическое обоснование

При исследовании поверхностных явлений на границе газ – жидкость наиболее часто используется метод, основанный на измерении поверхностного натяжения этой границы раздела, позволяющий, несмотря на его простоту, получить достаточно надежные данные.

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 относится метод капиллярного поднятия и 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 и колеблющейся струи.

Полустатическими называются методы определения поверхностного натяжения границы раздела фаз, возникающей и периодически обновляемой в процессе измерения (метод максимального давления пузырька и сталагмометрический метод), а также методы отрыва кольца и 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 КАПИЛЛЯРНОГО ПОДНЯТИЯ

Теоретическое обоснование

В основе капиллярного метода лежит свойство искривленной границы раздела, заключающееся в том, что давление в жидкости под искривленной и плоской поверхностями неодинаково и отличается на величину капиллярного давления:

$$p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (1)$$

Капиллярное давление является движущей силой поднятия или опускания жидкости в капиллярах, частично погруженных в эту жидкость. При смачивании жидкостью поверхности капилляра в нем образуется вогнутая поверхность, давление под которой меньше, чем под плоской поверхностью жидкости в сосуде. Под действием этой разности давлений жидкость в капилляре поднимается выше ее уровня в сосуде до тех пор, пока гидростатическое давление столба жидкости не уравнивает капиллярное давление. Если жидкость не смачивает поверхность капилляра, то в нем образуется выпуклая поверхность, давление под которой больше, чем под плоской поверхностью. Вследствие этого жидкость в капилляре опускается ниже ее уровня в сосуде.

В капиллярах цилиндрической формы образуется сферическая поверхность, для которой $r_1 = r_2 = r$, и уравнение (1) переходит в следующее:

$$p = 2\sigma / r.$$

Условие равновесия в этом случае характеризуется уравнением:

$$\frac{2\sigma}{r} = h(\rho_2 - \rho_1)g, \quad (2)$$

где r – радиус кривизны сферической поверхности; h – высота поднятия (опускания) жидкости; ρ_1 и ρ_2 – плотности жидкости и насыщенного пара.

Из (2) следует, что при известном радиусе кривизны поверхности можно определить поверхностное натяжение, измерив высоту столба жидкости в

капилляре. Поскольку радиус кривизны поверхности экспериментально неопределим, формулу (2) приводят к виду, удобному для практического использования, следующей подстановкой (рис. 1):

$$r \cos \theta = R,$$

где θ – краевой угол; R – радиус капилляра.

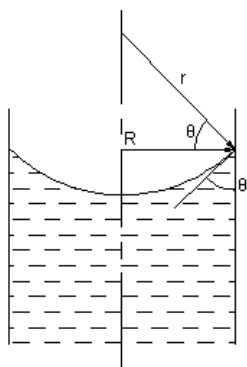


Рис.1. Схема, поясняющая соотношение между радиусом кривизны поверхности r и радиусом капилляра R

Таким образом, для точного определения поверхностного натяжения жидкости по высоте поднятия кроме радиуса капилляра необходимо измерить краевой угол. В этом заключается основной недостаток метода.

Для воды и многих органических жидкостей краевой угол близок к нулю, поэтому необходимость в определении отпадает ($r = R$).

Для определения поверхностного натяжения методом капиллярного поднятия необходимы: капилляр диаметром 0,2-0,3 мм, тем или иным способом соединяемый с сосудом, в который заливается исследуемая жидкость, катетометр для измерения высоты поднятия жидкости, обеспечивающий точность ± 1 мкм, и устройство для подсветки мениска.

Радиус капилляра определяется измерением длины столбика ртути известного веса. Для установки отбирают капилляры, имеющие наиболее однородное сечение по длине. Если не требуется большая точность, то радиус капилляра можно определить по высоте поднятия стандартной жидкости с известным значением поверхностного натяжения σ_0 по формуле $R = 2\sigma_0 / (h_0 \rho_0 g)$. В этом случае поверхностное натяжение исследуемой жидкости рассчитывается по уравнению

$$\sigma = \sigma_0 \frac{h \rho}{h_0 \rho_0}. \quad (3)$$

Сосуд для исследуемой жидкости должен иметь достаточно большое сечение (диаметр не менее 30 мм), чтобы поверхность жидкости в нем была плоской.

Определение положения мениска жидкости в капилляре и сосуде следует проводить на фоне темного экрана с узкой щелью (2-5 мм), освещаемой лампой.

За высоту поднятия h принимается расстояние между полюсом мениска и уровнем плоской поверхности жидкости.

Один из возможных вариантов аппаратного оформления метода показан на рис. 2. Прибор для определения высоты поднятия жидкости изготовлен в виде U-образной трубки, одно колено 2 которой имеет диаметр около 30 мм, а вторым служит градуированный капилляр 1.

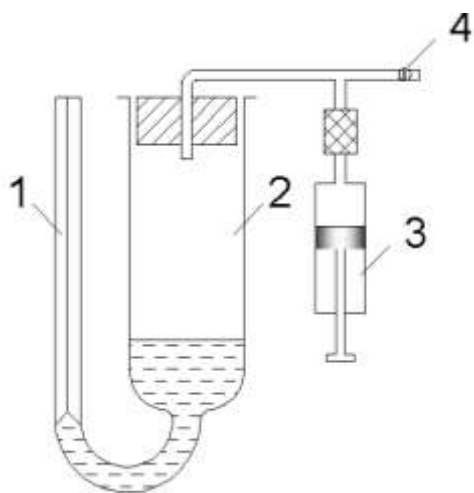


Рис.2. Схема установки для определения поверхностного натяжения методом капиллярного поднятия:

1 - капилляр; 2 - колено для исследуемой жидкости; 3 - шприц; 4 - кран

Методика эксперимента

Прибор, предварительно промытый хромовой смесью, дистиллированной водой и высушенный, закрепляют в строго вертикальном положении. В колено 2 пипеткой аккуратно вводят исследуемую жидкость и закрывают резиновой пробкой*, через которую введена стеклянная трубка с краном 4 и отростком для присоединения шприца 3. После этого кран 4 закрывают и жидкость с помощью шприца перемещают на 10-15 мм выше установившегося уровня. Затем открывают кран 4 и после спадания мениска измеряют высоту поднятия

жидкости в капилляре. Измерения проводят 3-5 раз; полученные данные заносят в табл. 1.

* При закрывании колена 2 пробкой со стеклянной трубкой кран 4 должен быть открыт

Таблица 1. Определение высоты капиллярного поднятия жидкости

№ опыта	Показания шкалы катетометра при его наведении на:		Высота капиллярного поднятия h , мм	h_{cp} , мм
	мениск жидкости в капилляре	плоскую поверхность жидкости в сосуде		

Следует иметь в виду, что при быстром опускании мениска может произойти «разрыв» столбика, так как часть жидкости остается на стенках капилляра и под действием сил тяжести собирается в отдельные столбики. Для устранения «разрывов» необходимо весь капилляр заполнить жидкостью, фильтровальной бумагой снять с его верхнего конца избыток жидкости и медленно переместить мениск к равновесной отметке.

Один из вариантов капиллярного метода заключается в измерении давления, которое необходимо приложить, чтобы понизить мениск до уровня плоской поверхности жидкости в сосуде, сообщающемся с капилляром. Достоинством этого метода является то, что радиус капилляра должен быть известен лишь в одной точке. В этом варианте метода вместо обычного крана 4 используется трехходовой кран, к одному из отростков которого подключается манометр.

МЕТОД МАКСИМАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ ПУЗЫРЬКОВ

Методика эксперимента

Метод основан на том, что при повышении давления внутри пузырька он будет расти до тех пор, пока не будет достигнуто определенное предельное давление, пропорциональное поверхностному натяжению жидкости. В этот момент пузырек отрывается от кончика капилляра, касающегося поверхности жидкости, и давление в пузырьке падает до нуля. При повторном нагнетании воздуха в капилляр пузырек снова образуется и растет. Если P – давление отрыва пузырька, то

$$\sigma = K \cdot P, \quad (4)$$

где K – постоянная, зависящая от радиуса капилляра и не зависящая от природы жидкости. Поэтому K можно определить опытом с водой, поверхностное натяжение которой при каждой температуре известно (табл. 2), или с любой другой чистой жидкостью с известным поверхностным натяжением.

Таблица 2. Поверхностное натяжение воды

t, °C	σ , Н/м	t, °C	σ , Н/м
12	73,70	22	72,22
14	73,41	24	71,93
16	73,11	26	71,63
18	72,82	28	71,33
20	72,53	30	71,03

Если измеренное для воды давление отрыва пузырьков P_{H_2O} (среднее из нескольких определений), то $K = \frac{\sigma_{H_2O}}{P_{H_2O}}$ и

$$\sigma_x = \frac{\sigma_{H_2O}}{P_{H_2O}} \cdot P_x. \quad (5)$$

Для определения поверхностного натяжения пользуются устройством, представленным на рис. 3. В сосуд I наливают некоторое количество

дистиллированной воды так, чтобы ее уровень был ниже бокового отростка 5.

Сосуд плотно закрывают пробкой с проходящим через нее капилляром 2.

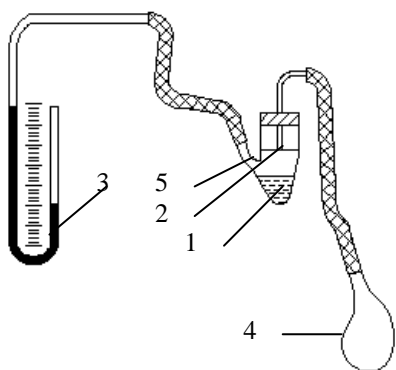


Рис. 3. Схема установки для определения поверхностного натяжения методом максимального давления пузырька:

1 – сосуд; 2 – капилляр; 3 – манометр; 4 – груша; 5 – боковой отросток

Кончик капилляра должен касаться поверхности жидкости и слегка ее прогибать. С помощью груши 4 осторожно повышают давление и в момент отрыва пузырька фиксируют разность уровней в манометре 3. Опыт повторяют несколько раз и принимают среднее значение величины давления. Затем воду выливают и заменяют последовательно растворами. Для каждого раствора определяют давление отрыва пузырька вышеуказанным способом.

Результаты наблюдений представляют по форме таблицы 3.

Таблица 3. Результаты определения поверхностного натяжения методом максимального давления пузырьков

Концентрация раствора, весовые % (моль/л)	P_x , мм вод. ст.	σ_x , Н/м

МЕТОД СЧЕТА КАПЕЛЬ (СТАЛАГМОМЕТРИЧЕСКИЙ)

Теоретическое обоснование

Физические основы сталагмометрического метода заключаются в следующем.

В момент отрыва капли жидкости от нижнего конца вертикальной трубки ее вес P уравновешивается силой поверхностного натяжения F_σ , которая действует вдоль периметра шейки капли и препятствует ее отрыву. В первом приближении можно считать, что

$$P = 2\pi R\sigma, \quad (6)$$

где R – внутренний радиус трубки. Так как в момент отрыва $F_\sigma = P$, то, определив вес капли P , можно вычислить поверхностное натяжение.

Если при вытекании объема жидкости V образовалось n капель, то вес одной капли P равен $P = V\rho g/n$, где ρ – плотность, g – ускорение свободного падения. При отрыве капли $F_\sigma = P$ и

$$\frac{V\rho g}{n} = 2\pi R\sigma. \quad (7)$$

Для стандартной жидкости (с известным поверхностным натяжением)

$$\frac{V\rho_0 g}{n_0} = 2\pi R\sigma_0. \quad (8)$$

Поделив одно выражение на другое, получим

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\rho n_0}{\rho_0 n}, \text{ откуда } \sigma = \sigma_0 \frac{\rho n_0}{\rho_0 n}. \quad (9)$$

Для определения числа капель, образуемых при вытекании определенного объема жидкости, пользуются сталагмометром (рис. 4).

Он представляет собой стеклянную трубку с расширением посередине, заканчивающуюся капилляром. Иногда трубка имеет горизонтальную часть (см. рис. 4), в которую впаян тонкий капилляр, чтобы замедлить истечение жидкости. Выше и ниже расширения нанесены метки, ограничивающие объем V . Для расчета σ определяют число капель n_0 и n , которые образуют

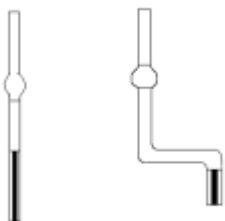


Рис. 4. Сталагмометры

соответственно стандартная жидкость (обычно дистиллированная вода) и исследуемая жидкость при вытекании от верхней до нижней метки.

Сталагмометрическая установка изображена схематически на рис. 5. Измерения проводят

следующим образом. Перекрыв кран 1, при открытом кране 2 слегка сжимают резиновую грушу 3, после чего кран 2 закрывают.

Приподняв кювету (стаканчик) 4, погружают кончик сталагмометра в исследуемую жидкость (кювета должна быть заполнена на ~ 3/4 объема).

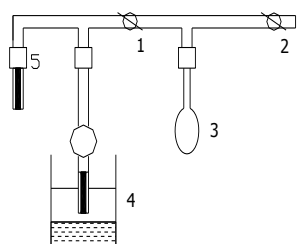


Рис. 5. Сталагмометрическая установка

Слегка приоткрыв кран 1, медленно засасывают жидкость в сталагмометр. Как только мениск пересечет верхнюю метку, немедленно закрывают кран, но не опускают кювету. Необходимо

выждать некоторое время, пока не прекратится повышение уровня жидкости в сталагмометре, иначе в него попадет воздух. Когда мениск остановится, кювету опускают на столик. Жидкость начинает медленно по каплям вытекать из сталагмометра. Прибор сообщается с атмосферой через тончайший капилляр 5, благодаря чему достигается достаточно малая скорость образования капель (одна капля за ~ 10...15 с). Как только мениск достигает верхней метки, начинают счет капель, при достижении нижней метки – заканчивают.

С растворами каждой концентрации (начиная с дистиллированной воды) проводят измерения не менее трех раз. По окончании работы сталагмометр промывают дистиллированной водой.

Результаты измерений записывают в таблицу 4.

Таблица 4. Результаты определения поверхностного натяжения сталагмометрическим методом

Исследуемое вещество	Концентрация, моль/л	Число капель			Среднее значение n	$\sigma \cdot 10^3$, Н/м
		1	2	3		

Поверхностное натяжение рассчитывают по формуле (9). Значение σ_0 при температуре опыта берут из справочника либо рассчитывают по формуле

$$\sigma_0 = \sigma + \alpha(T - 293),$$

где σ_0 – поверхностное натяжение воды при температуре 293К (72,75 мН/м); α – температурный коэффициент поверхностного натяжения (для воды $\alpha = -0,15$ мН/м К). Отношение ρ/ρ_0 для используемых в работе разбавленных растворов ПАВ можно принять равным единице.

В таблицу вносят также данные для воды ($c = 0$).

Методика эксперимента

В этом методе используют установку, изображенную на рис. 5.

Для определения веса одной капли сталагмометр заполняют исследуемой жидкостью выше верхней метки; после того как уровень жидкости опустится до верхней метки, начинают счет капель и заканчивают его после прохождения уровнем жидкости нижней метки. Экспериментальные данные заносят в таблицу 5.

Таблица 5. Определение числа капель жидкости, вытекающей из сталагмометра

№ опыта	Количество капель жидкости n	Среднее значение n

Вес одной капли рассчитывают по формуле

$$P = V\rho g / n, \quad (10)$$

где V – объем n капель жидкости с плотностью ρ ; g – ускорение свободного падения.

Далее определяют вес P_0 одной капли стандартной жидкости с известными σ_0 и ρ_0 . Поверхностное натяжение исследуемой жидкости σ рассчитывают по (9). Для получения правильных результатов необходимо обеспечить малую скорость образования капли (не больше одной капли в минуту).

МЕТОД ОТРЫВА КОЛЬЦА

Теоретическое обоснование

Метод основан на измерении усилия, необходимого для отрыва проволочного кольца от поверхности жидкости.

При поднятии кольца, соприкасающегося с поверхностью жидкости, вместе с кольцом благодаря смачиванию и адгезии поднимается столбик жидкости (рис. 6). Приложенная (вытягивающая) сила F равна весу вытягиваемой жидкости P .

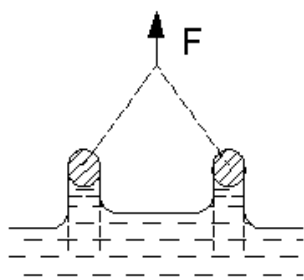


Рис. 6. Вид жидкости в момент отрыва кольца

Разрыву столбика жидкости препятствует сила поверхностного натяжения F_σ , действующая по периметру смачивания и равная $F_\sigma = 4\pi R\sigma$.

Когда вытягивающая сила и вес столба жидкости становятся равными силе поверхностного натяжения F_σ , происходит разрыв столбика и кольцо с

прилипшей к нему жидкостью отрывается от поверхности.

В момент отрыва кольца вытягивающая сила

$$F = F_\sigma = 4\pi R\sigma . \quad (11)$$

Измерив с помощью чувствительного динамометра F и зная R , легко рассчитать σ .

Уравнение (11) не вполне точно. Оно предполагает, что поднимаемый столбик жидкости имеет форму полого цилиндра с толщиной стенок, равной диаметру проволоки, однако это не выполняется в действительности. Харкинсом в уравнение (11) был введен поправочный коэффициент f , учитывающий форму столба вытягиваемой жидкости. Если радиус кольца велик по сравнению с радиусом проволоки ($R \gg r$) и если не требуется высокой точности определения, то можно принять $f \approx 1$ и в таком случае поверхностное натяжение можно измерять относительным методом, т.е. прокалибровать шкалу измерительного прибора по стандартной жидкости с известным

поверхностным натяжением. Для стандартной жидкости уравнение (11) запишется в виде

$$F_0 = 4\pi R\sigma_0. \quad (12)$$

Деля уравнение (11) на (12), получим

$$F/F_0 = \sigma/\sigma_0 = n/n_0,$$

где n и n_0 – отсчеты по шкале лимба для испытуемой и стандартной жидкости, пропорциональные силе отрыва. Отсюда поверхностное натяжение исследуемой жидкости

$$\sigma = \sigma_0 \cdot n/n_0 = K \cdot n, \quad (13)$$

где K – постоянная прибора для данного кольца при неизменном натяжении нити.

Метод отрыва кольца достаточно прост, точен, однако при его выполнении необходимо соблюдать ряд условий:

1. Кольцо должно быть плоским и полностью смачиваться жидкостью (при неполном смачивании получаются заниженные результаты);
2. Плоскость кольца и поверхность жидкости должны быть строго параллельны;
3. Поверхность жидкости должна быть достаточно велика, чтобы исключить влияние мениска у стенки сосуда;
4. Недопустимо сотрясение прибора в ходе измерения.

Методика эксперимента

Определение поверхностного натяжения этим методом заключается в измерении силы F , необходимой для отрыва кольца от поверхности жидкости.

Для отрыва твердого тела от поверхности жидкости необходимо приложить усилие F , которое в соответствии с простейшей теорией равно произведению поверхностного натяжения жидкости на полный периметр смачивания тела (см. тему «Поверхностные явления на границе раздела конденсированных фаз»).

Если отрываемое тело имеет форму кольца с внутренним радиусом R_1 и внешним $R_1 + R_2$ (R_2 – радиус проволоки, из которой изготовлено кольцо), то в момент отрыва

$$F = \sigma 2\pi R_1 + \sigma(R_1 + 2R_2)2\pi = 4\pi R\sigma, \quad (14)$$

где $R = R_1 + R_2$.

Если не требуется большая точность определения σ и радиус кольца велик по сравнению с радиусом проволоки, поверхностное натяжение можно определять относительным методом.

В этом случае первоначально измеряют силу F_0 отрыва кольца от поверхности стандартной жидкости с известным поверхностным натяжением. Поверхностное натяжение исследуемой жидкости рассчитывают по формуле

$$\sigma = \sigma_0 F / F_0. \quad (15)$$

Силу, необходимую для отрыва кольца, рекомендуется определять с

помощью торсионных весов со шкалой на 1 г (рис. 7). Кольцо 1, изготовленное из платиновой проволоки, массой несколько более 0,5 г, должно быть снабжено крючком для подвешивания к коромыслу весов.

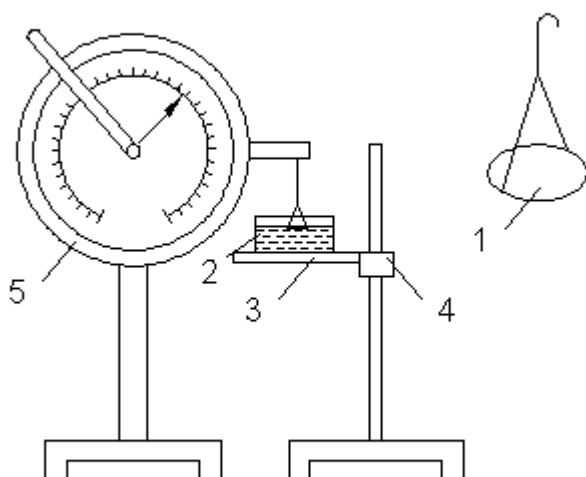


Рис. 7. Схема установки для определения поверхностного натяжения методом отрыва кольца:

1 – платиновое кольцо; 2 – сосуд с исследуемой жидкостью; 3 – столик; 4 – коромысла; 5 – торсионные весы

Исследуемую жидкость наливают в широкий с низкими бортами сосуд 2, установленный на столике 3, укрепленном на вертикальной коромысле 4. Прокаленное в окислительном пламени газовой горелки платиновое кольцо подвешивают

к коромыслу и уравнивают поворотом рычага весов. Затем на коромысло весов подвешивают дополнительный груз, вес которого в сумме с весом кольца должен быть несколько более 1 г; при такой нагрузке коромысло опускается до отказа. Столик с сосудом поднимают до соприкосновения поверхности жидкости с кольцом, и снимают с коромысла весов дополнительный груз. После этого кольцо будет удерживаться на поверхности жидкости силами поверхностного натяжения. Далее рычаг весов медленно поворачивают до тех пор, пока кольцо не оторвется от поверхности жидкости.

Силу отрыва кольца измеряют несколько раз; перед каждым новым измерением кольцо следует обтереть фильтровальной бумагой. Для получения правильных результатов необходимо, чтобы плоскость кольца была строго горизонтальна. Полученные данные заносят в таблицу 6.

Таблица 6. Определение силы, необходимой для отрыва кольца

№ опыта	Сила отрыва кольца F	Среднее значение F

МЕТОД ВТЯГИВАНИЯ ПЛАСТИНЫ (МЕТОД ВИЛЬГЕЛЬМИ)

Методика эксперимента

Этот метод является разновидностью метода отрыва кольца и заключается в измерении силы, втягивающей вертикальную пластину в жидкость.

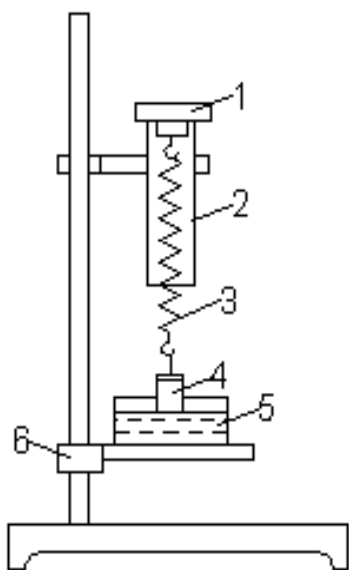


Рис.8. Схема установки для определения поверхностного натяжения методом втягивания пластины:

1 – крышка; 2 – стеклянная трубка; 3 – вольфрамовая пружина; 4 – пластина; 5 – сосуд с исследуемой жидкостью; 6 – кремальера

Установка для измерения поверхностного натяжения этим методом состоит из пружинного (или другого типа) динамометра, представляющего собой кварцевую или вольфрамовую пружину 3, подвешенную в стеклянной трубке 2 к крышке 1 (рис. 8). На нижнем крючке пружины подвешена тонкая стеклянная пластина 4, вмонтированная верхним краем в оправу. Такой пластиной может служить покровное стекло $20 \times 20 \times 0,1$ мм для микроскопических исследований, края которого следует отполировать для обеспечения строго прямоугольного периметра. Сосуд 5 с исследуемой жидкостью устанавливают на столике, укрепленном на вертикальной кремальере 6.

При соприкосновении с поверхностью жидкости пластина 4 силами поверхностного натяжения, действующими по ее периметру смачивания, втягивается в жидкость до тех пор, пока сила жесткости пружины и архимедова сила не уравновесят втягивающую силу. Из условия механического равновесия пластины при полном ее смачивании жидкостью можно получить следующее выражение для расчета поверхностного натяжения:

$$\sigma = \frac{(ab\rho g + k)x}{2(a+b)}, \quad (16)$$

где a и b – соответственно толщина и ширина пластины; ρ – плотность жидкости; g – ускорение свободного падения; k – константа жесткости пружины; x – растяжение пружины после соприкосновения пластины с поверхностью жидкости.

Определяя растяжение пружины x , окулярную риску катетометра совмещают, например, с верхней точкой крючка подвески пластины и делают отсчет по шкале катетометра. Далее столик с исследуемой жидкостью медленно поднимают до соприкосновения пластины с поверхностью жидкости; после прекращения втягивания пластины делают второй отсчет по шкале катетометра и по разности с первым определяют x . Измерения повторяют два-три раза; полученные данные заносят в таблицу 7.

Таблица 7. Измерение растяжения пружины динамометра

№ опыта	Отсчет по шкале катетометра		Растяжение x , см	Среднее значение x , см
	начальный	после касания пластины		

Для расчета поверхностного натяжения, по величине x необходимо определить константу жесткости пружины k . К пружине подвешивают чашечку, близкую по весу к пластине, и с помощью катетометра определяют растяжение пружины x_0 при различных нагрузках P (используются разновесы аналитических весов). Полученные данные заносят в таблицу 8.

Таблица 8. Расчетные данные, полученные методом втягивания пластины

Нагрузка P , мм	Отсчет по шкале катетометра	Растяжение пружины x_0 , см

Константу k рассчитывают по угловому коэффициенту градуировочного графика – прямой линии в координатах $P=f(x_0)$. По экспериментальным значениям k и растяжения x пружины (после соприкосновения пластины с поверхностью жидкости) по формуле (16) рассчитывают σ .

МОЛЕКУЛЯРНАЯ АДСОРБЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА РАСТВОР/ВОЗДУХ

Цель работы: 1) рассчитать изотерму молекулярной адсорбции ПАВ на поверхности раздела раствор/воздух; 2) вычислить молекулярные характеристики насыщенного адсорбционного слоя; 3) определить адсорбцию ПАВ на активированном угле и рассчитать его удельную поверхность.

Приборы и реактивы: прибор для измерения поверхностного натяжения, мерные колбы на 50 мл, пробирки, пипетка, груша, растворы ПАВ.

Теоретическое обоснование

Для коллоидных (ультрамикрогетерогенных) систем характерно наличие огромной поверхности раздела между фазами и, как следствие этого, большой запас свободной поверхностной энергии.

Свободная поверхностная энергия – та часть свободной энергии системы, которая обусловлена наличием межфазной поверхности. Источником поверхностной энергии являются силы межмолекулярного взаимодействия, нескомпенсированные в поверхностном слое (вследствие различной энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия молекул поверхностного слоя с молекулами смежной фазы и между собой).

При обратимом изменении площади поверхности S в изобарно-изотермических условиях изменение энергии Гиббса G системы определяется выражением

$$dG = \sigma \times dS,$$

где σ – удельная величина свободной поверхностной энергии; $\sigma = (\partial G / \partial S)_{p,T}$, т.е. σ – свободная энергия Гиббса единицы площади поверхности, Дж/м².

Легко показать, что удельная свободная поверхностная энергия численно равна **силе поверхностного натяжения**, действующей на единицу длины

контура, ограничивающего поверхность, и стремящейся сократить поверхность раздела фаз. Величина поверхностного натяжения σ (измеряется в Н/м, $1 \text{ Дж/м}^2 = \text{Н/м}$) легко определяется экспериментально (на границах жидкость/газ, жидкость/жидкость) и, таким образом, дает величину удельной свободной поверхностной энергии, которая не поддается экспериментальному определению.

Уменьшение свободной поверхностной энергии системы происходит самопроизвольно и может реализовываться двумя способами: 1) за счет уменьшения площади межфазной поверхности (например, в процессе коагуляции дисперсных систем); 2) путем изменения состава поверхностного слоя – **адсорбции**.

Адсорбция – это накопление, концентрирование растворенного или адсорбированного компонента системы на поверхности раздела фаз.

Величину адсорбции Γ (гамма) или A , обычно измеряют количеством адсорбированного вещества, приходящимся на единицу поверхности (моль/м^2) или на единицу массы (в случае твердого адсорбента, моль/кг).

Рассмотрим случай адсорбции молекул растворенного вещества (например, одного из спиртов жирного ряда) на поверхности раздела раствор/воздух.

Молекулы спиртов (ROH) в поверхностном слое раствора самопроизвольно ориентируются таким образом, что неполярный углеводородный радикал R

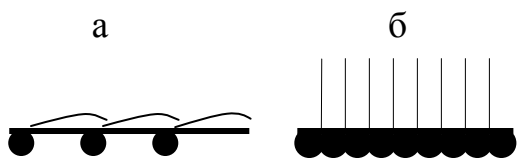


Рис. 9. Структура адсорбционных слоев:
а) ненасыщенный адсорбционный слой; б) насыщенный монослой (чащекол Ленгмюра)

выходит из воды в соседнюю неполярную фазу (в данном случае воздух), а полярная гидрофильная группа (-ОН), интенсивно взаимодействующая с водой, остается в водной фазе (рис. 9, а). Такая ориентация обеспечивает снижение свободной поверхностной энергии раствора, поверхностного натяжения σ . С увеличением общей концентрации

раствора величина адсорбции растёт, молекулы ПАВ в адсорбционном слое сближаются и в пределе (при $C \rightarrow \infty$) образуют плотно упакованный (насыщенный) монослой (часть кол «Ленгмюра») (рис. 9, б). Величина σ при этом снижается до минимального значения, а адсорбция достигает предельной величины.

Вещества, снижающие поверхностное натяжение раствора и образующие адсорбционные слои с повышенной концентрацией, называются **поверхностно-активными**.

Помимо спиртов к ним относятся другие полярные органические соединения: карбоновые и сульфокислоты и их соли, соли алкиловых эфиров серной кислоты (алкилсульфаты), амины и их соли и т. д.

Поверхностно-активные свойства таких веществ обусловлены наличием в их молекулах двух различных по природе (полярности) частей, которые сообщают им сродство к различным по полярности фазам.

Энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия углеводородного радикала (R-) с полярными молекулами воды меньше, чем энергия взаимодействия молекул воды между собой. Поэтому на границе раздела водный раствор/воздух (или углеводород) радикалы R самопроизвольно переходят (выталкиваются) в соседнюю неполярную фазу, что энергетически выгодно и обнаруживается как уменьшение поверхностного натяжения (поверхностной энергии) σ . Полярные группы, напротив, активно взаимодействуют с диполями воды (гидратация) и сообщают молекулам ПАВ **гидрофильные** свойства (молекулярное сродство к воде), тогда как углеводородные радикалы являются носителями **гидрофобных** свойств (гидрофобность означает вместе с тем **олеофильность** – сродство к неполярным фазам – углеводородам, маслам). Поскольку наличие молекул ПАВ в поверхностном слое энергетически выгодно ($\partial\sigma/\partial c < 0$), то происходит самопроизвольное концентрирование растворенного вещества на межфазной границе.

Неорганические соли, кислоты, основания повышают поверхностное

натяжение водных растворов и потому их адсорбция **отрицательна** (концентрация вещества в поверхностном слое меньше, чем в объеме). Это **поверхностно-инактивные** вещества.

Термодинамические условия равновесного распределения ПАВ между объемом и поверхностным слоем определяются выражением

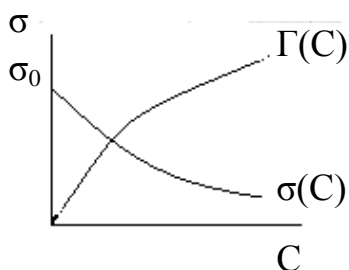
$$\bar{a} = a \exp\left(-\frac{\bar{\mu}_0 - \mu_0}{RT}\right),$$

где \bar{a} , $\bar{\mu}_0$ и a , μ_0 – соответственно активности и химический потенциал растворенного вещества в поверхностном слое и объеме раствора.

Взаимосвязь между адсорбцией и понижением поверхностного натяжения дает уравнение адсорбции Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dc}. \quad (17)$$

Уравнение Гиббса позволяет рассчитать изотерму адсорбции – зависимость $\Gamma=f(C)$ по изотерме поверхностного натяжения $\sigma=f(C)$ (рис. 10).



Для этого при разных C находят численное значение производной $(d\sigma/dc)$ обычно графическим путем, т.е. по наклону касательных к кривой $\sigma(C)$ в различных точках.

Изотерма мономолекулярной адсорбции описывается уравнением Ленгмюра:

$$A = A_\infty \frac{KC}{1 + KC}, \quad (18)$$

где A_∞ – **предельная адсорбция** (или емкость монослоя) – величина адсорбции, отвечающая образованию на межфазной поверхности насыщенного монослоя; K – константа адсорбционного взаимодействия; C – равновесная концентрация ПАВ в объеме раствора (см. рис. 10, б).

Гиббсовская адсорбция Γ рассчитывается как **избыток** растворенного вещества в адсорбционном слое по сравнению с объемом, по Ленгмюру адсорбция A – полное его количество в адсорбционном слое (в обоих случаях

на единице поверхности). При условии $C \rightarrow 0$ $A \cong \Gamma$.

Изотерму адсорбции Ленгмюра также можно рассчитать по зависимости $\sigma = f(C)$. Для этого необходимо найти значения констант A_∞ и K . Их можно получить, используя уравнение Шишковского, описывающее изотерму поверхностного натяжения $\sigma(C)$:

$$\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + bC), \quad (19)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение растворителя; a и b – константы.

Это эмпирическое уравнение. Объединяя уравнения Гиббса и Ленгмюра, его можно получить в следующем виде:

$$\sigma = \sigma_0 - RTA_\infty \ln(1 + KC). \quad (20)$$

Из уравнений (19) и (20) следует, что

$$a = RTA_\infty, \quad b = K. \quad (21)$$

Зависимость $\sigma(C)$, согласно уравнениям (19) и (20), нелинейна. Для расчета констант A_∞ и K уравнение изотермы поверхностного натяжения приводят к линейному виду. В области не очень малых концентраций $KC \gg 1$, тогда, пренебрегая единицей под знаком логарифма, получим уравнение (22) в виде

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = a \ln b + a \ln C, \quad (22)$$

т.е. $\Delta\sigma$ линейно зависит от $\ln C$. Из графика зависимости $\Delta\sigma(\ln C)$ находят константы a и b , а по соотношениям (21) – A_∞ и K .

Зная величину A_∞ , можно рассчитать параметры адсорбционного слоя – площадь, приходящуюся на 1 молекулу в насыщенном адсорбционном слое S ("молекулярная площадка"), и толщину адсорбционного слоя h , равную длине молекулы (см. рис. 10, б), из следующих соображений:

1) На 1 м^2 поверхности адсорбировано $A_\infty N$ молекул (N – число Авогадро), отсюда следует, что

$$S_m = 1 / A_\infty \cdot N. \quad (23)$$

2) Масса вещества m , адсорбированного на 1 м^2 поверхности, равна

$$m = A_\infty \cdot M,$$

где M – молярная масса ПАВ.

С другой стороны, величину m можно выразить как массу вещества, находящегося в объеме адсорбционного слоя с площадью 1 см^2 и толщиной h :

$$m = \rho \cdot h,$$

где ρ – плотность вещества, кг/м^3 .

Таким образом, $A_{\infty} \cdot M = \rho \cdot h$, откуда

$$h = A_{\infty} \cdot M / \rho. \quad (24)$$

При адсорбции на твердых пористых адсорбентах, например активированном угле, также образуется насыщенный мономолекулярный слой на поверхности твердой фазы при достижении предельной адсорбции Γ .

Зная предельную адсорбцию Γ и молекулярную площадку ПАВ S_m , можно рассчитать удельную поверхность адсорбента $S_{\text{уд}}$.

Удельная поверхность – суммарная площадь поверхности всех пор единицы массы адсорбента ($\text{м}^2/\text{г}$), определяемая по уравнению

$$S_{\text{уд}} = S_m \cdot \Gamma_{\infty} \cdot N. \quad (25)$$

Экспериментальная часть

В качестве ПАВ применяют один из спиртов жирного ряда. В таблице приведены некоторые характеристики ПАВ и рекомендуемая концентрация исходного раствора.

Таблица 9. Свойства и рекомендуемые характеристики ПАВ при проведении опытов

Свойства	Спирты			
	н-пропиловый	н-бутиловый	н-амиловый	н-гексиловый
Молярная масса, г/моль	60	76	88	102
Плотность, г/см ³	0,80	0,81	0,81	0,82
Исходная концентрация, моль/л	0,50	0,50	0,20	0,05
Навеска угля, г	4,0	2,0	1,0	0,2

Из исходного раствора ПАВ готовят ряд растворов таким образом, чтобы концентрация каждого последующего раствора была вдвое меньше концентрации предыдущего.

Для этого в мерные колбы на 50 мл вводят из бюретки последовательно 1,6; 3,2; 6,3; 12,5; 25 мл исходного раствора ПАВ и доводят содержимое колб до метки дистиллированной водой.

На технических весах берут 6 навесок активированного угля (если уголь в гранулах, то его хорошо перетирают в ступке). Взятые навески (согласно таблице 9) через воронку с широким горлом вносят в чистые сухие склянки объемом 30-50 мл. В склянки с навесками пипеткой переносят по 30 мл исходного и приготовленных растворов. Склянки закрывают пробками, перемешивают встряхиванием в течение 1-2 минут и оставляют на 1,5-2 часа для установления адсорбционного равновесия в машине для встряхивания.

Пока в растворах с углем устанавливается адсорбционное равновесие, измеряют поверхностное натяжение исходного и приготовленных растворов (без угля) в порядке возрастания концентрации методом, указанным преподавателем.

Измерения проводят одним из полустатических методов:

- 1) методом капиллярного поднятия;
- 2) методом максимального давления пузырьков (прибор Ребиндера);
- 3) методом счета капель (сталагмометрическим методом);
- 4) методом отрыва кольца (прибор Дю-Нуи);
- 5) методом втягивания пластины (метод Вильгельми).

После встряхивания растворы отфильтровывают через сухие фильтры. Измеряют поверхностное натяжение фильтратов в порядке возрастания концентрации тем же методом, которым проводили измерение поверхностного натяжения исходных растворов.

Обработка результатов

1. Построение изотермы адсорбции ПАВ на поверхности раздела раствор - воздух и расчет адсорбционных характеристик молекул ПАВ

Используют либо графический метод, либо расчет по уравнениям Ленгмюра и Шишковского (по указанию преподавателя).

Порядок расчета при построении изотермы адсорбции с помощью уравнения Ленгмюра и Шишковского

Для расчета изотермы адсорбции Ленгмюра находят константы этого уравнения A_∞ и K путем спрямления изотермы поверхностного натяжения в координатах уравнения Шишковского в его линейной форме:

$$\Delta\sigma = a \ln b + a \ln C.$$

1) Строят кривую зависимости σ от C . На экспериментальной кривой зависимости $\sigma(C)$ выбирают 5-6 точек, вычисляют для них $\Delta\sigma$ и $\ln C$. Строят график зависимости $\Delta\sigma(\ln C)$ (рис. 11).

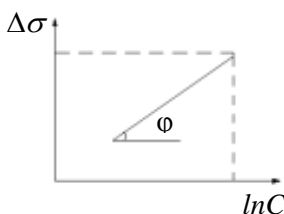


Рис. 11. Зависимость $\Delta\sigma(\ln C)$

2) По наклону прямой $\Delta\sigma(\ln C)$ находят величину константы a уравнения Шишковского (как тангенс угла наклона) и рассчитывают предельную адсорбцию A_∞ , используя формулу $a = A_\infty \cdot RT$.

При расчете наклона прямой $\Delta\sigma(\ln C)$ необходимо помнить, что длины катетов треугольника, выбранного для расчета, должны быть выражены в единицах тех величин, которые отложены на осях координат, с учетом масштаба.

3) Экстраполируют прямую $\Delta\sigma(\ln C)$ до пересечения с линией (нормалью к оси абсцисс), проходящей через точку $\ln C=0$ и находят ординату точки пересечения. Согласно уравнению (22) при $\ln C=0$ $\Delta\sigma = a \ln b$. Используя найденные значения a и $\Delta\sigma$, рассчитывают b . Величина b равна K в уравнении Ленгмюра (единица измерения константы a — Дж/м², K — л/моль).

4) По уравнению Ленгмюра рассчитывают значение A для различных концентраций и строят изотерму адсорбции $A(C)$. Необходимые для расчета

данные записывают в таблицу 10.

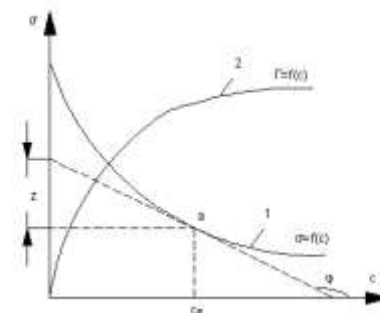
Таблица 10. Расчетные данные, полученные при построении изотермы адсорбции с помощью уравнений Ленгмюра и Шишковского

Концентрация раствора ПАВ, моль/л	KC	$1+KC$	$KC/1+KC$	Адсорбция $A \times 10^6$, моль/м ²
-----------------------------------	------	--------	-----------	---

5) Вычисляют значения площади молекулы S_m (м²) и толщины адсорбционного слоя h (м) по формулам (23), (24).

Порядок расчета при построении изотермы адсорбции графическим методом

1) Строят кривую зависимости σ от C . На экспериментальной кривой зависимости $\sigma(C)$ выбирают 5-6 точек, проводят к ним касательные (методом зеркала) и определяют отрезки z (длину отрезков выражают в единицах поверхностного натяжения), рис. 12.



2) Вычисляют значения Γ по формуле (17) и строят изотерму адсорбции $\Gamma = f(C)$.

3) Вычисляют значения C/Γ и строят график зависимости $C/\Gamma=f(C)$. По графику находят константы Γ_∞ (котангенс угла наклона α) и k (учитывая, что отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $1/\Gamma_\infty k$). Необходимые для расчета данные записывают в таблицу 11.

Рис. 12. Построение изотермы адсорбции 2 по изотерме поверхностного натяжения 1

4) Вычисляют значения площади молекулы S_m (м²) и толщины адсорбционного слоя h (м) по формулам (23), (24).

Таблица 11. Экспериментальные и расчетные данные, полученные графическим методом

№ п/п	Концентрация раствора ПАВ, моль/л	σ , мН/м	Z , мН/м	Γ , моль/м ²	C/Γ

2. Расчет удельной поверхности активированного угля

1) На построенном ранее графике зависимости $\sigma(C)$ строят изотерму поверхностного натяжения $\sigma'(C)$ после адсорбции на угле (рис. 13).

2) По повышению поверхностного натяжения растворов после адсорбции на угле находят графическим путем остаточную равновесную концентрацию ПАВ C_p . Для этого используют кривую $\sigma(C)$ как калибровочную. Схема определения C_p для любого раствора с исходной концентрацией C показана на рис. 13.

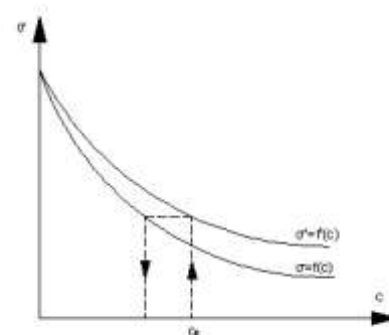


Рис. 13. Изотермы поверхностного натяжения до и после адсорбции на активированном угле

Адсорбцию ПАВ на угле Γ' (в молях на 1 г адсорбента) рассчитывают по формуле

$$\Gamma' = (C - C_p) \cdot V / m, \quad (26)$$

где V – объем раствора (л); m – навеска адсорбента (г).

Результаты расчета записывают в таблицу 12.

Таблица 12. Результаты расчетов

№ образца	Концентрация ПАВ, моль/л		$C - C_p$, моль/л	Γ' , моль/г
	Исходная C	Равновесная C_p		

3) Строят изотерму адсорбции на угле $\Gamma'(C_p)$. По графику находят предельное значение адсорбции Γ'_∞ . Если на изотерме нет участка, отвечающего предельной адсорбции, поступают по указанию преподавателя.

4) Вычисляют удельную поверхность активированного угля по формуле (25), используя значение молекулярной площадки S_m , полученное в первой части работы.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПОВЕРХНОСТО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ОДНОГО ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА

Цель работы: проверить правило Траубе на трех соседних членах одного гомологического ряда ПАВ. Для этого необходимо:

- 1) получить изотермы поверхностного натяжения и адсорбции для водных растворов и алифатических спиртов;
- 2) определить соотношение поверхностных активностей ПАВ в их гомологическом ряду;
- 3) на основании полученных данных рассчитать толщину адсорбционного слоя и площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое.

Приборы и реактивы: установка для измерения поверхностного натяжения, бюретки, конические колбы емкостью 50 мл, пробирки, растворы ПАВ, пипетки, груша.

Теоретическое обоснование

Поверхностно-активные свойства ПАВ зависят от числа метиленовых групп в углеводородной цепи, природы и содержания полярных групп. Адсорбционная способность молекул ПАВ характеризуется поверхностной активностью g . Поверхностную активность можно найти графически по экспериментальной изотерме поверхностного натяжения $\sigma = f(c)$. На рис. 15 представлены изотермы поверхностного натяжения для соседних членов гомологического ряда ПАВ. Приведенные кривые показывают, что с удлинением углеводородного радикала гомолога поверхностная активность g повышается.

Дюкло и Траубе установили экспериментальное правило, согласно которому поверхностная активность жирных кислот, спиртов, аминов и других веществ в гомологических рядах на границе раствор - воздух возрастает в 3,2 раза при увеличении углеводородной цепи на каждую CH_2 -группу:

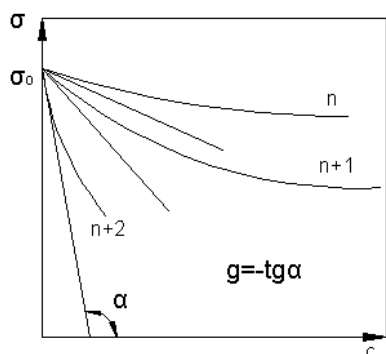


Рис. 14. Изотермы поверхностного натяжения растворов ПАВ с углеводородным радикалом, содержащим n , $n+1$ и $n+2$ метиленовых групп

$$q_{n+1} / q_n = \text{const} \approx 3,2,$$

где n – число метиленовых групп в углеводородном радикале.

Это правило выполняется лишь для водных растворов ПАВ. Для растворов ПАВ в неполярных растворителях поверхностная активность при увеличении длины углеводородного радикала, наоборот, уменьшается (обращение правила Дюкло-Траубе).

Измерение поверхностной активности и адсорбции ПАВ позволяет определить параметры адсорбционных слоев: площадь, занимаемую одной молекулой, s_0 и толщину поверхностного слоя δ . Величины s_0 и δ рассчитывают по экспериментально найденным значениям предельной адсорбции A_∞ . Предельную адсорбцию A_∞ определяют по изотермам адсорбции $\Gamma=f(c)$, для построения которых вычисляют несколько значений $d\sigma/dc$. Для веществ с ярко выраженными поверхностно-активными свойствами величину адсорбции A можно принять равной гиббсовской адсорбции Γ (в молях на 1 м^2 поверхности).

Площадь s_0 , приходящуюся на одну молекулу в насыщенном адсорбционном слое, вычисляют по уравнению (23).

Толщину адсорбционного слоя h рассчитывают по формуле (24). Сопоставление вычисленных значений толщины слоя h с длиной ориентированных молекул дает возможность оценить тип поверхностной пленки и определить ориентацию молекул ПАВ в адсорбционном слое.

Экспериментальная часть

Готовят 5 водных растворов пропилового, бутилового и пентилового спиртов разбавлением исходных растворов водой в соответствии с данными:

Объем исходного раствора спирта, мл	25	19	12,5	6,3	3,2
Объем добавляемой воды, мл	0	6	12,5	18,7	21,8
Концентрация раствора c , моль/л	0,2	0,15	0,1	0,05	0,025

С помощью установки, указанной преподавателем, определяют поверхностное натяжение приготовленных растворов (методику измерений см. в работе 1) и строят графики зависимости $\sigma = f(c)$. Измерение поверхностного натяжения следует проводить быстро, так как может происходить испарение спирта с поверхности раздела фаз.

Проверку правила Траубе можно провести двумя методами.

1. По угловому коэффициенту касательных, проведенных в точке $c=0$, где $\sigma = \sigma_0$, определяют поверхностную активность $\left(G = -\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0}$ трех ПАВ (G_k , G_{k+1} и G_{k+2}). По правилу Траубе

$$G_{k+2}/G_{k+1} = G_{k+1}/G_k .$$

2. Проверяют применимость уравнения Шишковского к экспериментальным зависимостям $\sigma = f(c)$:

$$\Delta\sigma = B \ln A + b \ln c .$$

Если график зависимости $\Delta\sigma = f(\ln c)$ представляет собой прямую линию, то уравнение $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = B \ln(1 + Ac)$ справедливо в области больших концентраций. Константы A и B определяют по линейному участку зависимости $\Delta\sigma = f(\ln c)$: B равна тангенсу угла наклона этой прямой к оси абсцисс (α), а константа $A = 1/c_0$, где c_0 – концентрация, при которой $\Delta\sigma = 0$.

Далее необходимо убедиться в том, что уравнение Шишковского справедливо и в области малых концентраций раствора. Для этого по известным значениям констант A и B рассчитывают $\Delta\sigma$ при различных c .

Последнее можно считать применимым в области малых концентраций, если экспериментальные значения $\Delta\sigma$ и расчетные отличаются в пределах погрешности измерений.

После такой проверки по константам A и B рассчитывают Γ при различных концентрациях раствора.

Для систем, к которым применимо это уравнение, $\frac{d\sigma}{dc} = -\frac{AB}{1+Ac}$ и при $c=0$

$$\frac{d\sigma}{dc} = -AB.$$

Поэтому

$$\frac{(d\sigma/dc)_{k+1}}{(d\sigma/dc)_k} = \frac{A_{k+1}}{A_k},$$

так как в одном гомологичном ряду B постоянна: $B_{k+1}=B_k$.

Таким образом, правило Траубе соблюдается, если

$$A_{k+2}/A_{k+1}=A_{k+1}/A_k.$$

Обработка результатов

1) По полученным данным для каждого спирта строят изотермы поверхностного натяжения и по ним находят поверхностную активность $g = -(d\sigma/dc)_{c \rightarrow 0}$, а также значения $(d\sigma/dc)$ в нескольких точках изотерм.

2) По уравнению (17) вычисляют значения Γ и строят изотермы адсорбции $\Gamma=f(C)$. Данные расчета g , $d\sigma/dc$ и Γ для исследуемых спиртов записывают в таблицу (13).

Таблица 13. Экспериментальные и расчетные данные по адсорбции алифатических спиртов

Концентрация раствора спирта, моль/л	Показания прибора	Поверхностное натяжение $\sigma_{ж-г}$, Дж/м ²	$g = -\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0}$	$\frac{d\sigma}{dc}$	Γ , моль/м ²

Затем рассчитывают соотношения поверхностных активностей для соседних гомологов:

$$\frac{g_{C_4H_9OH}}{g_{C_3H_7OH}} \quad \text{и} \quad \frac{g_{C_5H_{11}OH}}{g_{C_4H_9OH}}.$$

3) По изотермам $\Gamma=f(c)$ определяют значения $\Gamma_{\text{макс}}$ и, приняв, что для ПАВ $\Gamma_{\text{макс}} \cong A_{\infty}$, по уравнениям (23) и (24) рассчитывают s_0 и h .

4) Полученные значения сравнивают с табличными и делают вывод об ориентации молекул ПАВ в насыщенном адсорбционном слое.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Дайте определение понятий «свободная поверхностная энергия» и «поверхностное натяжение». В каких единицах они измеряются? Покажите эквивалентность этих единиц.
2. Какие вещества называются поверхностно-активными и поверхностно-инактивными?
3. В чем заключается молекулярный механизм снижения поверхностного натяжения в присутствии ПАВ? Почему NaCl является поверхностно-инактивным, а $C_nH_{2n+1}COONa$ – поверхностно-активным веществом?
4. Выведите уравнение изотермы поверхностного натяжения путем объединения уравнений Гиббса и Ленгмюра, принимая, что при $c \rightarrow 0$ $\Gamma = A$.
5. Как найти значения констант уравнения Ленгмюра с помощью изотермы поверхностного натяжения?
6. Используя уравнение Ленгмюра, покажите, что при $c \rightarrow \infty$ $A = A_\infty$.
7. Какие величины характеризуют молекулярную структуру насыщенного адсорбционного слоя? Как их рассчитать? Как должны изменяться эти величины в гомологическом ряду ПАВ?
8. От каких факторов зависит величина предельной адсорбции (A_∞) ПАВ?
9. Расскажите об ориентации молекул алифатических спиртов (или кислот) при адсорбции их из водных растворов на активированном угле. Чем определяется площадь молекулы в адсорбционном слое?
10. Сформулируйте правило Дюкло-Траубе и поясните его физический смысл. При каком строении поверхностных пленок соблюдается это правило? В чем заключается обратимость этого правила?
11. На чем основано измерение поверхностного натяжения жидкостей методом наибольшего давления пузырька воздуха; методом отрыва кольца и сталагмометрическим методом?

Библиографический список

1. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1989. – 464с.
2. Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. – М.: Химия, 1975. – 512с.
3. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 216с.
4. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии/ под ред. С.С. Воюцкого, Р.М Панич. – М.: Химия, 1974. –224с.