

WILHELMY 平板法及拉开液膜法 测定界面张力的原理*

Monique Dupeyrat(法国巴黎第六大学物理化学实验室)

测定界面或表面张力的方法很多,使用时最重要的是对测量原理有透彻理解,否则不可能得到准确的测定值。本文讨论 Wilhelmy 平板法及拉开液膜法测定界面张力(或表面张力)的基本原理,并向读者推荐U形环法(一种拉开液膜法)。

液体中分子的自由焓(G_B)低于界面上分子的自由焓(G_s),欲增加表面积就必须对体系供给能量。表面能的定义为形成单位面积所需供给的能量,其单位为 mJ/m^2 。

按照热力学第二定律,体系趋向于自由焓最小,因此在平衡时表面呈弯曲状,这种弯曲表面称为弯月面。

因为存在表面效应,液体表面像伸展着一层膜那样,历史上把这种效应称为表面张力,其单位为 mN/m 。事实上表面效应的来源并不是一个膜的张力,而是表面分子进入液体内部的趋势。可用公式表示两者的关系:

$$\frac{G(\text{mJ})}{S(\text{m}^2)} = \frac{F(\text{mN})}{L(\text{m})} = \gamma \quad (1)$$

式中第一项为单位表面的过剩自由焓,第二项是单位长度的力,两者量纲相同,数值相等。实际应用时两种表示方法均可。

测量表面张力实际上是测量形成单位表面所供给体系的自由焓。所以,用某种人为可控制的方法增加表面积,同时测定供给体系的能量,即能测得表面张力。用公式表示为:

$$\frac{\text{能量}}{\text{表面积增量}} = \gamma$$

因此,测定表面张力的问题集中于两个方面:(1)如何增加表面积?(2)如何测量增加自由表面所需能量?

如何增加液体自由表面?

将一个固体物件(例如平板或U形环)从液体中拉出来时,会形成弯月面,因而可以增加液体的表面积。为了测定表面张力,我们必须知道弯月面形状及体积与表面张力的定量关系。

1. Laplace 公式

Laplace 公式是表面张力与曲率的关系式。图1表示半径为 R 的液滴,其内压为 P_i ,

本文1984年10月8日收到。

* 华西苑根据 Dupeyrat 教授访华讲学录音整理。

外压 P_o 。如果液滴半径减小 dR , 表面张力的作用使体系自由焓降低 γds , 但液滴内外压力差的作用使体系自由焓增加 $\Delta p dv$ 。平衡时自由焓随半径的变化应为零, 亦即:

$$\frac{dG}{dR} = \frac{-\gamma ds + \Delta p dv}{dR} = 0 \quad (2)$$

因 $ds = d(4\pi R^2)$, $dv = d(4/3\pi R^3)$, 所以式(2)简化为:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R} \quad (3)$$

Laplace 公式的一般形式是

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (4)$$

式中 R_1 及 R_2 各为曲面上某一点的主曲率半径。

2. 弯月面剖面的一般方程式

界面上每一点的 Laplace 压力等于流体静压。Laplace 压力是由于表面力的作用而产生的,

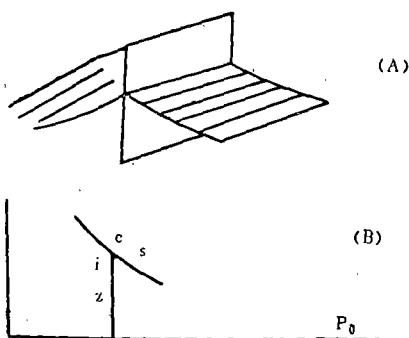


图2 弯月面示意图

的, 流体静压是由于重力作用产生的。图2(A)是位于固体表面的弯月面示意图, 设曲面为圆柱的一部分。图2(B)表示与纸面平行的弯月面剖面。在此面上有一点 S , 因为弯月面有内外两侧, 用 S_i 表示外侧点, S_o 表示内侧点。此点的力平衡式为:

$$P_o = P_{s,i} + \rho_i g z \quad (5)$$

$$P_o = P_{s,o} + \rho_o g z \quad (6)$$

式中 P_o 是液面的压力, $P_{s,o}$ 及 $P_{s,i}$ 分别表示弯月面上 S 点膜内外压力; ρ_o 及 ρ_i 分别表示弯月面内外流体的密度, z 为 s 点离开液体水平表面之距离。

结合(5)和(6)两式得:

$$\Delta P = P_{s,o} - P_{s,i} = \Delta \rho g z \quad (7)$$

式中 $\Delta \rho$ 是弯月面内外流体密度之差。将 Laplace 公式应用于 S 点:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_{1s}} + \frac{1}{R_{2s}} \right) \quad (8)$$

式中 R_{1s} 及 R_{2s} 各为 S 点的两个主曲率半径, 因为假设弯曲面是圆柱形的一部分, 所以有一个主曲率半径是 ∞ 。设

$$R_{1s} = \infty, R_{2s} = R$$

公式(8)简化为:

$$\Delta P = \frac{\gamma}{R} \quad (9)$$

结合公式(7)及(9)得:

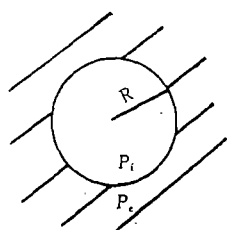


图1 液滴内外压差示意图

$$-\frac{\gamma}{R} = \Delta \rho g z \quad (10)$$

公式(10)已将表面张力 γ 与弯月面半径 R 关联起来了, 但用 x 及 z 坐标来表示弯月面的形状更为方便。所以, 我们推导 R 与 x 及 z 的关系式。

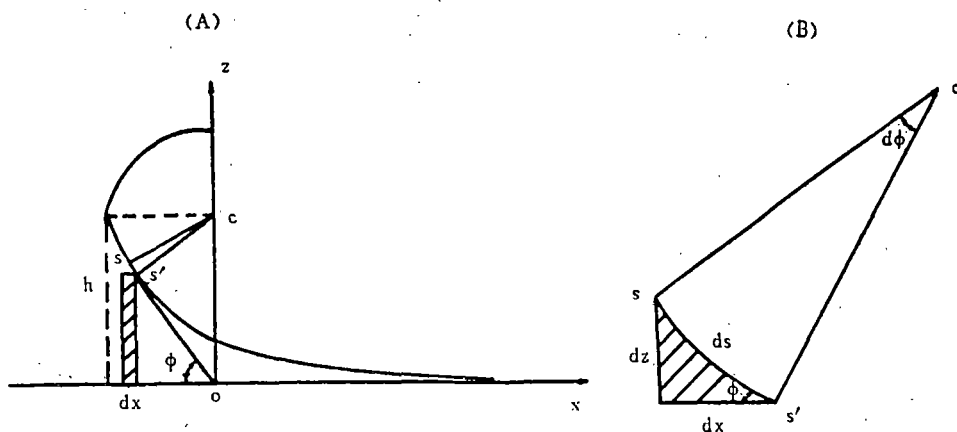


图3 弯月面剖面图

图3(A)表示一弯月面的剖面与 x, z 座标的关系。取其上一点 S , 作切线, 其延长线与 x 轴交于 O 点。切线与 x 轴的夹角为 ϕ 。在非常靠近 S 点处取一点 S' , 它与 S 的距离为 ds 。 $ss'c$, ds 与 dx, dz 之间关系的放大图示于图3(B)。由图可见,

$$ds = R d\phi = dz / \sin \phi$$

移项得

$$R = \frac{dz}{\sin \phi d\phi} \quad (11)$$

结合(10)及(11)两式得:

$$\Delta \rho g z dz = \gamma \sin \phi d\phi \quad (12)$$

将方程式左边从 $0 \rightarrow z$ 积分, 右边从 $0 \rightarrow \phi$ 积分, 得:

$$\Delta \rho g \frac{z^2}{2} = \gamma (1 - \cos \phi)$$

所以

$$z = \pm \sqrt{\frac{2\gamma}{\Delta \rho g}} \sqrt{1 - \cos \phi} \quad (13)$$

定义: $a^2 = \frac{2\gamma}{\Delta \rho g}$ 。式中 a 称作毛细常数, 它是一个只与两个液相的性质有关的物化参数。

用相似的方法可以得到毛细常数 a 与 x 的关系式:

$$x = a \left[(1 + \cos \phi)^{1/2} - \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{(1 + \cos \phi)^{1/2}}{\sqrt{2} - (1 + \cos \phi)^{1/2}} \right) \right] \quad (14)$$

如果 $\phi = 90^\circ$, 由公式(13)得

$$z = \pm \sqrt{\frac{2\gamma}{\Delta \rho g}} = a = h$$

此式的物理意义是： $\phi = 90^\circ$ 时弯月面的形状只与两个液体的性质有关，而与固体性质无关，因为毛细常数 a 只决定于两个液体的性质。

3. 弯月面的体积

设一个弯月面的剖面被 S 处的垂直平面所限止(图4)。在此弯月面上有一处，其高度为 z ，底边宽 dx ，厚度为单位长度。此处的体积可表示成：

$$dv = z dx \quad (15)$$

由式(10)知，

$$z = \gamma \frac{1}{R \Delta \rho g} \quad (10')$$

又由图3(B)可得如下关系式：

$$\cos \phi = \frac{dx}{ds}$$

$$ds = R d\phi$$

结合此两式得：

$$dx = R \cos \phi d\phi \quad (16)$$

将式(10')及(16)代入式(15)

$$dv = -\frac{\gamma}{\Delta \rho g} \cos \phi d\phi \quad (17)$$

积分后得：

$$V = -\frac{\gamma}{\Delta \rho g} \sin \phi \quad (17')$$

由上式知， $\phi = 90^\circ$ 时弯月面的体积也只与两个液体的性质有关，与固体性质无关。

4. 固体的影响

什么是固体的影响呢？固液界面性质只是作为边界条件起作用。为了阐明此问题，我们首先讨论固液界面的性质。

接触角是表示固体和液体之间界面性质的特性参数，它与界面张力的关系可用 young 方程表示：

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta \quad (18)$$

因为固气界面张力(γ_{sv})及固液界面张力(γ_{sl})实验上不可测定，所以不能借助于此式测定接触角。它可以从固体的润湿性质来测量。

一个固体被液体润湿需以下条件：

1) 固—液之间相互作用 固—液之间的相互作用可通过粘附自由焓(G_a)表示。其定义是将两个不相混溶相的界面分开单位面积所需的自由焓。用公式表示：

$$G_a = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (19)$$

反之，形成单位面积的固—液界面所需自由焓等于 $-G_a$ 。(为了表示是固—液界面之粘附自由焓写成 $-G_{aLS}$) 式中 γ_A , γ_B 各是 A 相, B 相的表面张力, γ_{AB} 是 AB 两相之间的界面张力。

2) 增加液体自由表面 形成单位面积的液体自由表面所需的自由焓等于表面张力 γ 。

润湿过程即是以上两个过程之总和。可用示意图表示(图5)。因此，单位面积的润湿自

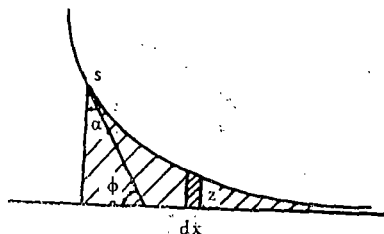


图4 被垂直平面所限止的弯月面剖面图

由焓(G_{wet})可表示成:

$$G_{\text{wet}} = \gamma - G_{\text{aLS}} \quad (20)$$

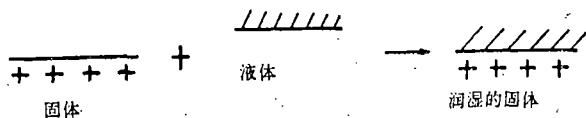


图5 润湿过程示意图(定性)

为了由润湿性及表面张力数据来测定接触角必须推导它们之间的定量关系式。图6是润湿过程示意图。如果润湿表面增加 ds ,相应液体自由表面增加 ds' ,这个过程中体系自由焓增加 dG 。它等于因润湿而产生的自由焓变化,以及因增加液体自由表面而产生的自由焓变化之和。用公式表示如下:

$$dG = dG_{\text{wet}} + G_{\text{free surface}} \quad (21)$$

又可写成:

$$dG = G_{\text{wet}}ds + \gamma ds' \quad (21')$$

由图6知, $ds' = \cos\theta ds$

代入式(21'),

$$dG = G_{\text{wet}}ds + \gamma \cos\theta ds \quad (22)$$

因平衡时

$$\frac{dG}{ds} = 0 \quad (23)$$

由式(22)可得:

$$G_{\text{wet}} + \gamma \cos\theta = 0$$

因而

$$\cos\theta = \frac{-G_{\text{wet}}}{\gamma} \quad (24)$$

上式中 G_{wet} 及 γ 均可由实验测量,接触角 θ 即可求得。

又由式(24)及(20)得:

$$\gamma - G_{\text{aSL}} + \gamma \cos\theta = 0$$

因而

$$G_{\text{aSL}} = \gamma(1 + \cos\theta) \quad (25)$$

借助于此式,可以从表面张力及接触角数据求得 G_{aSL} 。虽然这是一个宏观量,但可以提供液体与固体相互作用的微观情报。

式(25)中,当接触角 $\theta = 0$ 时(即液体对固体完全润湿), $G_{\text{aSL}} = 2\gamma$;而液体的粘附自由能刚好等于 2γ 。这意味着完全润湿时,因固体表面连续地覆盖着一层吸附的液体分子,固体与液体之间的相互作用被液体与液体分子之间的相互作用所代替。此时只可测得与液体有关的变量。这正是我们所希望的。所以表面张力测定仪中,常设计一定的方法,使固-液之间的相互作用被液-液之间的相互作用所代替。

润湿过程一般不是平衡过程,由于固体表面的高低不平,不均匀或存在杂质常会发生润湿滞后效应,使前进接触角大于后退接触角。

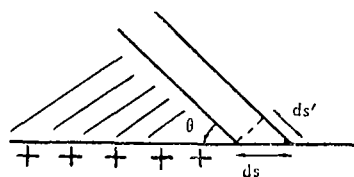


图6 润湿过程示意图(定量)

如何测量增加自由表面所需的能量?

将一块固体物件挂在天平上,记录此固体通过液体自由表面拉出来时施加在天平上的力。测得的力等于毛细力的垂直分量及固体重量之和。

Wilhelmy 平板法测定表面张力之原理

此法常用的固体物件是一薄块长方形磨砂铂板。亦可以用其它固体,必须使其表面被两相之一完全润湿。

图7是被平板逐步拉起来的弯月面剖面图,第一个位置是完全浸入液体中的情形,液面无变形,第二及第三个位置表示随着板逐步从液体中拉出,弯月面与它之间的夹角逐渐变小,最后达到零,此时弯月面与板面相切,其上连续铺展了一层液体,固体与液体之间的相互作用被液体内部的作用所代替。

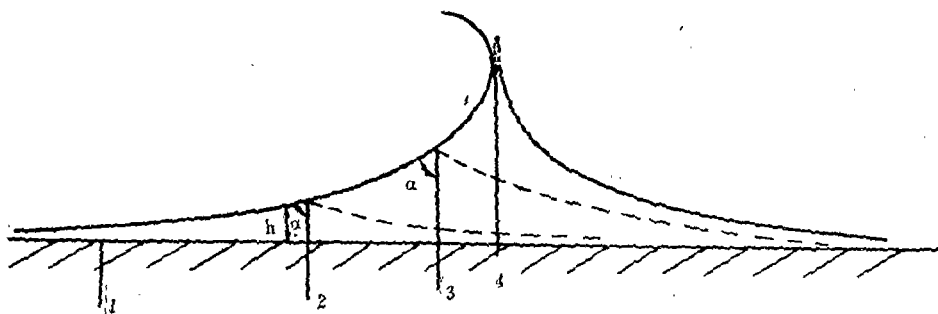


图7 被平板逐步拉起来的弯月面剖面图

当板逐步从液体中拉出时,作用在天平上的力除了板自身的重量外,还有毛细力的垂直分量,其值等于 $\gamma \cos \alpha \times p$ (p 是板的周长)。根据方程式(17'),此值等于弯月面的重量。用公式表示:

$$\text{毛细力} = \gamma \cos \alpha \times p = \text{弯月面重量} \quad (26)$$

所以,只有板完全被液体润湿($\alpha = \theta = 0$),才能得到正确的表面张力测定值。

图8示出板逐步从液体中拉出时,作用在板上的力与它相对于液面位移之关系。分两种情形讨论:

1. 完全润湿

图8左边表示完全润湿时板相对于液面的位置。第一个位置是完全浸入液面中。此时作用于天平上的力只有板的表观重量(板重减去浮力)。可调节天平零点,使记录为零。随着逐步从液体中将板拉出,位移(h)增加,液面与板面夹角(α)减小,作用在板上的力增加;当 $\alpha = \theta = 0$ 时毛细力的作用达到最大值,即使位移再增加,弯月面的重量也不再随着增加。力一位移曲线之所以仍继续上升是由于浮力的作用,此时曲线的斜率称为 Archimedes 斜率。用于计算表面张力的力必须校正浮力的影响。图8中 f_1 表示除去浮力以后作用于天平上的力。

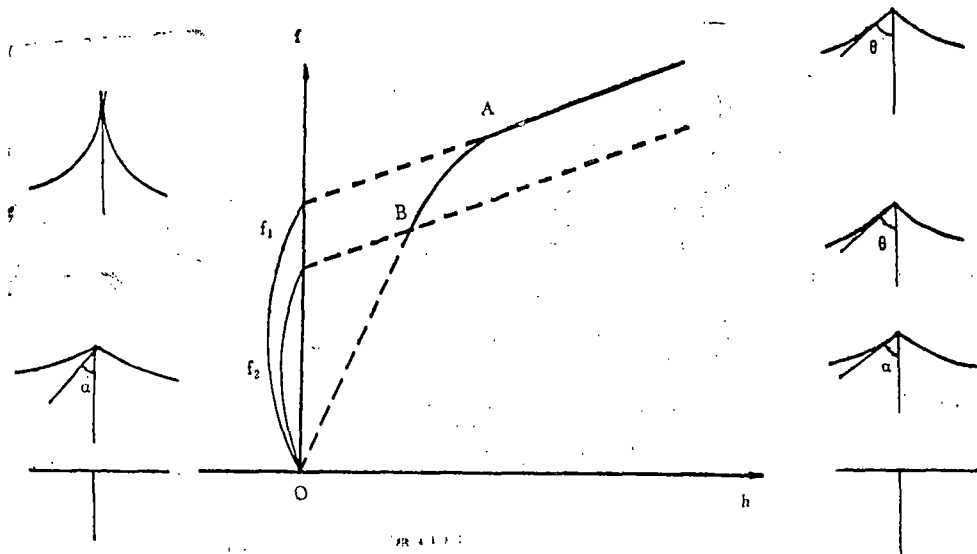


图8 作用力—板位移关系图(拉出)

图8右边表示不完全润湿时板相对于液面的位置。与前述相似,第一个位置是完全浸入液面下的情形。随着板逐渐从液体中拉起, α 递减,作用力逐渐增加,当 α 等于接触角 θ 时,弯月面的重量不再随着板上升而变化。图8中 f_2 是除去浮力以后的作用力。此过程可以从能量角度分析:

$$\alpha > \theta \text{ 时, } dG_{\text{(增加自由表面)}} < dG_{\text{(去润湿)}}$$

因体系总是往自由焓低的方向变化,所以自由表面逐渐增加。

$$\alpha < \theta \text{ 时, } dG_{\text{(增加自由表面)}} \geq dG_{\text{(去润湿)}}$$

如果由于偶然的波动, α 增加到比 θ 稍大一些,马上会发生去润湿作用,使自由表面回到原来的值。

当板面不能完全被待测液体润湿时,不能测定表面或界面张力,但却可以得到另外两种情报:即通过公式(24)求接触角 θ ;通过公式(25)求 G_{aSL} 。这两个量都是反映固—液界面性质的重要参数。

测定表面张力时,常常易于满足完全润湿的要求;但测定界面张力时,完全润湿条件不易达到。如果在板的某些部位不完全润湿,会得到错误的测量结果。以下介绍一个检查板面是否被待测液完全润湿的方法。

将板逐渐浸入液体,再逐渐拉出来,记录此两个过程中力—位移曲线。如果完全润湿,则 $f_{\text{拉出}} = f_{\text{浸入}}$ 。需注意的是在进行浸入操作时,应先将板预润湿,然后仔细除去聚集在下端的液体,使板上只剩下一薄层均匀的液膜。只有正确的操作才能得到上述结果。如果板不能被完全润湿,则 $f_{\text{拉出}} \neq f_{\text{浸入}}$ 。图9示出浸入过程中力与位移关系。浸入过程中,弯月面是瞬间形成的,所以作用力从原点突然上升。

利用不完全润湿时,拉出及浸入过程的作用力数据,可以计算前进接触角及后退接触角。(浸入为前进接触角;拉出为后退接触角)。

拉开液膜法测定表面或

界面张力的原理

如上所述, 润湿性能是平板法测定界面张力中的一个麻烦问题。U形环法克服了困难。图10是U形环示意图。弯月面在下部水平的铂丝周围形成, 边上垂直的铂丝对形成的弯月面起限止作用, 上部三角形是为了加固及悬挂。铂丝直径约0.2mm, 铂中含有22%铱。

测量原理与平板法相同, 不过力与位移曲线的形状不同(图11)。图中曲线达到最高点A后, 降到B, 然后由于液膜破裂, 力突然下降。

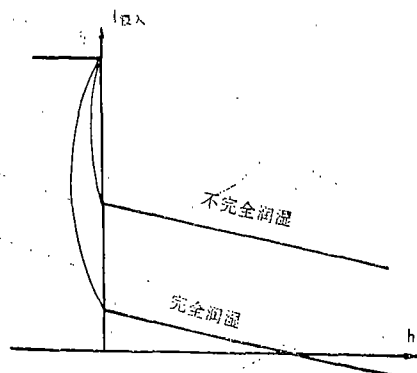


图9 作用力—板位移关系图(浸入)

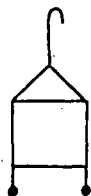


图10
U形环示意图

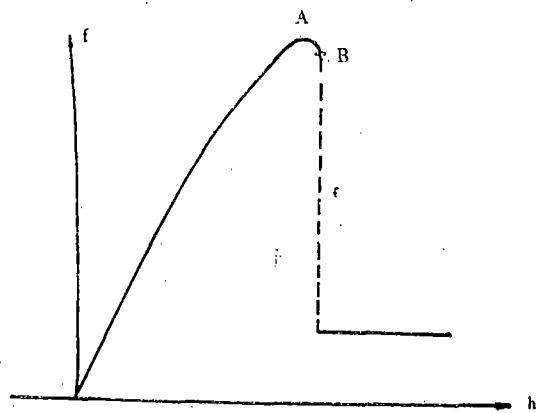


图11 U形环法中作用力—环位移关系图

图12表示接触角 $\theta = 0^\circ$, U形环从液体中拉出来时弯月面的剖面图。图12(A)相应于图11中力与位移曲线上的最高点A。此时作用在天平上的力包括弯月面重量、液柱重(其直径与铂丝直径相同)、U形环重, 所以此点的力不能用来计算表面张力。通过A点再继续往上拉, 达到图12(B)所示状态, 两个弯月相遇于同一垂直切线。此时作用在天平上的力, 除去了环的重量后等于弯月面的重量。

不完全润湿时, 天平上作用力分两种情形讨论。

1. $0^\circ < \theta < 90^\circ$

弯月面的形状与完全润湿时相同, 只稍微影响其上部与铂丝接触部分的角度。仍然可以得到正确的测定值。

2. $90^\circ < \theta < 180^\circ$

铂丝几乎不被润湿。如果用拉开液膜法(图13(A)), 弯月面虽然相遇, 但无共同的垂直切线。相应的力—位移曲线上无最高点。显然, 如果用此时的作用力计算表面张力, 结果是错误的。为了得到正确的测量值, 可改用浸入法(图13(B))。弯月面在铂丝上部相遇, 相应的力与位移曲线有最高点。

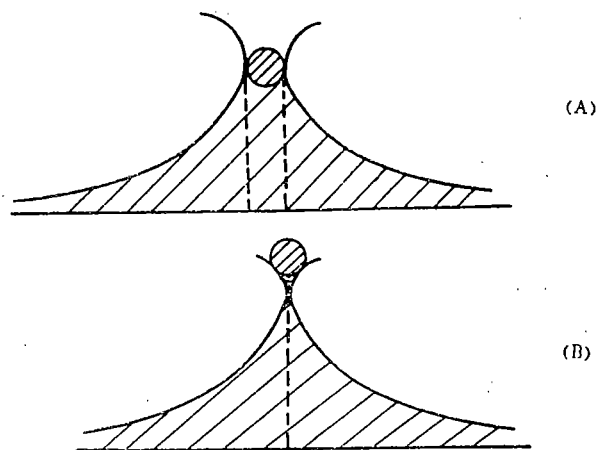


图12 拉出U形环时弯月面剖面图(完全润湿)

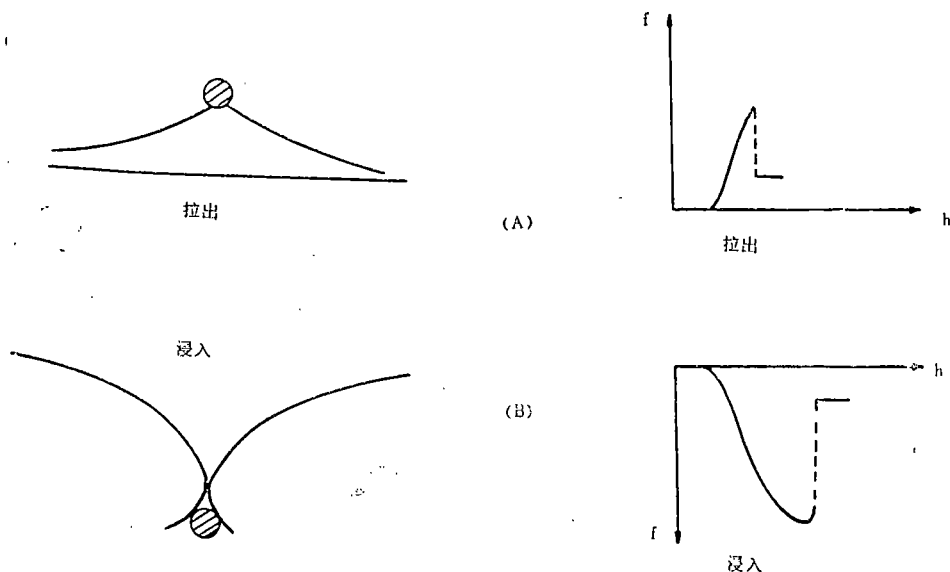
所以U形环法测定表面张力或界面张力时不受铂丝润湿性能的影响。

结 论

1) Wilhelmy 板法测定表面张力或界面张力时, 准确度较高, 但只有完全润湿时才能得到正确的测定值。

2) U 形环法不如平板法准确, 对周围环境的微小震动很敏感, 重复性不甚好, 但与铂丝润湿性能无关, 无论铂丝是否完全被润湿均能测量表面或界面张力。可根据不同情况选用拉开法或浸入法。

3) Du Nouy 环法与U形环法同属于拉开液膜法。两者相比较,U形环法的优点是不需校

图13 $90^\circ < \theta < 180^\circ$ U形环所形成的弯月面剖面图及相应的力—位移曲线

正因子。图 14(A) 是由圆环所形成的弯月面剖面图。因为由环所拉起的弯月面周长(p)不等于环的周长($4\pi R$), 所以计算表面张力时需作校正。校正因子(f) 是环半径(R)、铂丝半径(γ)及弯月面重量(V)的复杂函数:

$$f = f\left(\frac{R^3}{V}, \frac{R}{\gamma}\right)$$

只有 $\theta = 0$ 时才可解出此函数。

U形环的弯月面形状被两条垂直铂丝所控制, 其周长 $p = 2l$ (图14(B))。所以计算表面张力时不需作校正。

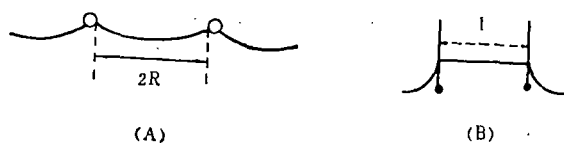


图 14 Du Nouy 环法与U形环法所形成的弯月面剖面图