

### 【数据处理】

由 Gibbs 吸附方程和 Langmur 等温式可以得出

$$\Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1+Kc} = -\frac{c}{RT} \left( \frac{d\sigma}{dc} \right)_r$$

显然本实验中  $r$  为定值，故有

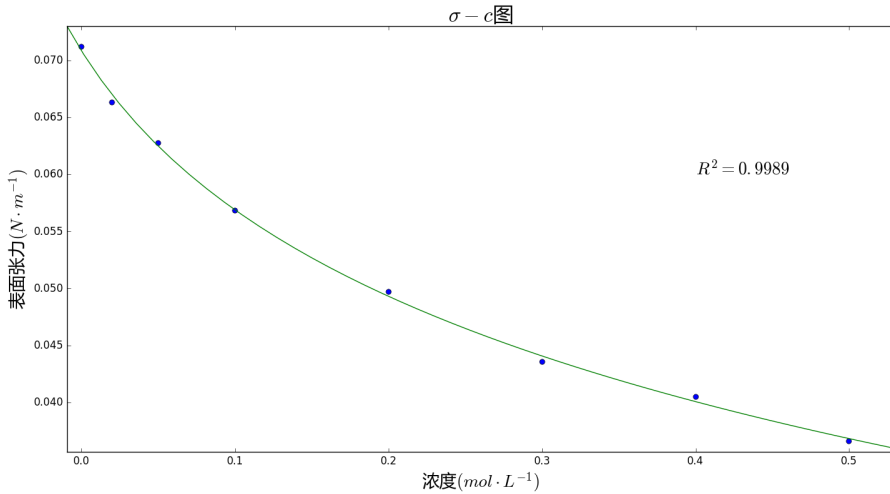
$$d\sigma = -RT\Gamma_{\infty} \cdot \frac{K}{1+Kc} dc$$

可知  $\sigma$  和  $c$  的关系为

$$\sigma = -\Gamma_{\infty} RT \log(1+Kc) + C_1 \quad (1)$$

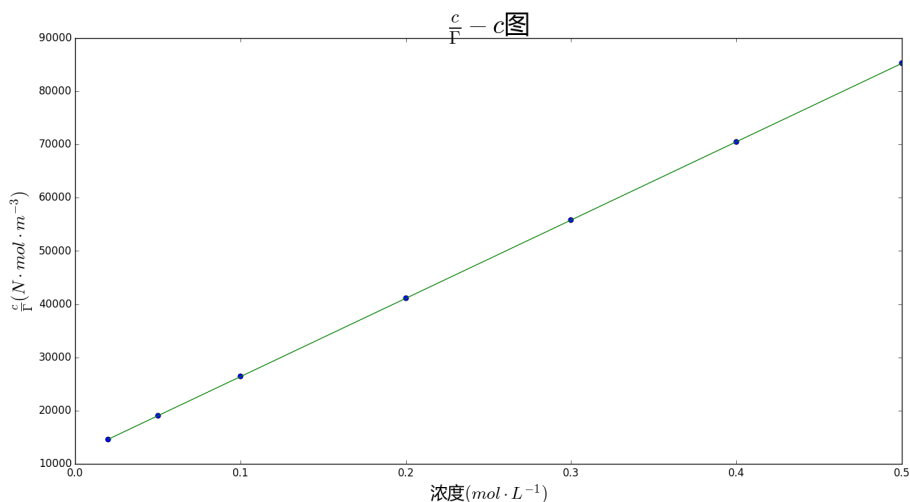
其中  $R$  为普适气体恒量， $T$  为温度， $K$  为 Langmur 等温式中的常数， $C_1$  为常数， $c$  为溶液浓度， $\Gamma_{\infty}$  为饱和吸附量。

令方程  $y = A \log(B+x) + C$  对  $\sigma$  和  $c$  进行拟合，得到方程为  $y = -0.017 \log(0.079+x) + 0.027$ ，并作  $\sigma - c$  图如下



显然，此处的拟合常数  $A, B, C$  和 (1) 式中的物理常数对应关系为： $A = -\Gamma_{\infty} RT$ ， $B = \frac{1}{K}$ ， $C = C_1 + A \log(\frac{1}{K})$ ，因此代入  $RT$  即可求出  $\Gamma_{\infty} = 6.60 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$

对图上各点求导，代入  $\Gamma = -\frac{c}{RT} \left( \frac{d\sigma}{dc} \right)$  并对  $\frac{c}{\Gamma} - c$  作图，可求得斜率为  $\frac{d\Gamma}{dc} = 147100$ ，也可以求得  $\Gamma_{\infty} = 6.80 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$



代入数据求出丁醇分子的横截面积  $q = 1/(\Gamma_{\infty} N_A) = 2.44 \times 10^{-19} m^2$ ，查表可得正丁醇在  $30^\circ C$  时的密度为  $0.8085 g \cdot cm^{-3}$ ，相对分子质量为 74.12，这样可以求得正丁醇的分子长度为  $\delta = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot M_r}{\rho} = 6.23 \times 10^{-10} m$

### 【结果分析】

丁醇分子截面积的文献值约在  $(2.4 \sim 3.2) \times 10^{-19} m^2$  范围内，故实验还是比较准确的。也有文献表示更加精密的横截面积大约在  $(2.74 \sim 2.89) \times 10^{-19} m^2$  范围内（《胶体化学》p77，北京大学出版社，1961），由此看来数据还是略有偏差、不够精密，不过尚在合理范围内。控制不漏气和毛细管与液面相切是实验准确度高的基本前提。

在实验过程中，观察到试管难以保持竖直，且毛细管受橡皮塞影响难以与液面保持垂直，故应当适当调整仪器姿态使得毛细管管口大致位于试管横截面中心，并在加注液体时沿着器壁缓慢加入，如此可以保证毛细管管口和液面相切。

误差来源可能包括溶液配制过程中的误差、仪器的误差和读数的误差。因为实验用到的是示数跳动的电子气压计而非连续变化的双液面压力计，故示数也可能存在不准确的情况。