



北京大学

物理化学实验报告

题目： 溶液表面吸附的测定

姓 名：	王宇哲
学 号：	1800011828
组 别：	11 组
实验日期：	2020.11.4
室 温：	293.05 K
大气压强：	102.21 kPa

摘 要 本实验使用最大气泡压力法和吊片法测定纯水和 8 个不同浓度正丁醇溶液的表面张力，作出了正丁醇水溶液的 $\gamma - \lg c$ 等温曲线，根据曲线线性区斜率计算了正丁醇分子的饱和吸附量 $\Gamma_{\infty} = (5.6 \pm 0.5) \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ ，分子吸附面积 $q = (0.30 \pm 0.03) \text{ nm}^2$ ， $c = 0.329 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的正丁醇溶液分子实际面积 $q_c = (0.27 \pm 0.03) \text{ nm}^2$ ，探讨了造成实验误差的原因。

关键词 最大气泡压力法；吊片法；表面张力；Gibbs 吸附公式；饱和吸附

1 引言

略

2 实验部分

2.1 仪器和药品

2.1.1 仪器

最大气泡压力法表面张力测定装置, QBZY-2 型表面张力仪, 恒温水浴装置。

2.1.2 试剂

纯水, 8 种不同浓度的正丁醇溶液 (浓度分别为 0.0218 M、0.0547 M、0.111 M、0.220 M、0.329 M、0.439 M、0.550 M、0.740 M)。

2.2 实验内容¹

2.2.1 最大气泡压力法测量纯水表面张力

调节恒温槽, 将温度设定为 30.00 °C。检查并使用洗耳球清洗毛细管, 将 ~ 2 mL 纯水装入试管, 调整好毛细管的位置, 使毛细管尖端与溶液液面刚好相接触。

打开安全阀, 关闭调节活塞, 记录无压力时压力计左右两管液柱高度 h_L 、 h_R 及液柱高度差 $\Delta h_0 = h_R - h_L$, 重复读取 3 次, 取平均值作为压力计的零点位置。

关闭活塞和安全阀, 通过双联球给缓冲瓶加压。小心调节活塞的针阀, 使气泡从产生到爆裂的时间大于 8 s。当气泡逸出毛细管尖端时, 压力计的水柱差会突然下降, 记录下降前的水柱最大高度差 Δh , 重复 3 次, 计算 Δh 的平均值。

2.2.2 最大气泡压力法测量正丁醇表面张力

检查并清洗毛细管, 依次测量 8 个不同浓度的正丁醇溶液的压力差值, 每次测量前用新的溶液将毛细管内壁和试管洗涤 2 ~ 3 次。关闭活塞, 将不同浓度的正丁醇溶液 ~ 2 mL 装入试管, 调整毛细管的位置, 打开安全阀, 读取压力计零点位置; 关闭安全阀, 调节活塞针阀, 测定 Δh 。每种溶液进行 2 次测量, 计算 Δh 的平均值。

2.2.3 吊片法测量表面张力

用镊子夹取白金牌, 用去离子水清洗, 随后用酒精灯灼烧白金牌, 保持白金牌与水平面呈 45° 角进行, 直至白金牌变红, 将白金牌挂在挂钩上冷却。

将待测溶液加入样品皿中, 置于升降样品台上; 将处理好并已经冷却的白金牌挂在吊

钩上，观察显示屏示数是否为 0，若不为 0 则按“去皮”键作清零处理；关上有机玻璃门，按“手动/自动”键将仪器调至自动状态；按“向上”键开始表面张力的自动测定，待显示屏数值稳定后，读取相应的表面张力 γ 和仪器显示的温度 t ；测量完成后，按“向下”键将样品与白金牌脱离。每个样品重复 3 次，计算 γ 的平均值。

3 数据与结果

3.1 实验数据记录及处理

3.1.1 最大气泡压力法测量纯水表面张力

读取无压力时压力计左右两管液柱高度 h_L 、 h_R 及液柱高度差 $\Delta h_0 = h_R - h_L$ ，即压力计无压力时的零点位置，结果示于表 1。

表 1 压力计零点位置测量数据
Table 1 Pressure gauge zero position measurement data

编号	h_L/cm	h_R/cm	$\Delta h_0/\text{cm}$
1	16.58	16.54	-0.04
2	16.59	16.57	-0.02
3	16.58	16.55	-0.03

根据表 1 数据，计算 Δh_0 的平均值为

$$\Delta h_0 = -0.03 \text{ cm}$$

考虑到 Δh_0 的标准偏差

$$\sigma_{\Delta h_0} = \sqrt{\frac{0.01^2 + 0.01^2}{3 - 1}} \text{ cm} = 0.01 \text{ cm}$$

远小于压力计的最小分度 0.1 cm，因此可以认为压力计零点位置在读数过程中未发生改变，数据的微小差异来源于估读时的偶然误差。根据以上事实，后续测量时读取零点位置只读取一次，从而一定程度上简化了实验过程，并且可以认为该操作引入的实验误差几乎可以忽略不计。

调节活塞的针阀，通过最大气泡压力法测量纯水的表面张力，记录压力计左右两管液柱高度 h_L 、 h_R 及液柱高度差 $\Delta h' = h_R - h_L$ ，各项测量数据示于表 2。

计算 $\Delta h'$ 的平均值为

$$\Delta h' = \frac{10.04 + 10.08 + 10.05}{3} \text{ cm} = 10.06 \text{ cm}$$

表 2 最大气泡压力法测量纯水表面张力数据

Table 2 Measurement data of surface tension of water via maximum bubble pressure method

编号	h_L/cm	h_R/cm	$\Delta h'/\text{cm}$
1	11.50	21.54	10.04
2	11.50	21.58	10.08
3	11.52	21.57	10.05

平均值的标准偏差

$$\sigma_{\Delta h'} = \sqrt{\frac{(10.04 - 10.09)^2 + (10.08 - 10.09)^2 + (10.05 - 10.09)^2}{3 - 1}} = 0.04 \text{ cm}$$

考虑到压力计零点修正, 计算实际的液柱高度差

$$\Delta h = \Delta h' - \Delta h_0 = 10.09 \text{ cm}$$

标准偏差 $\sigma_{\Delta h} = \sigma_{\Delta h'}$, 故实际的液柱高度差

$$\Delta h = (10.09 \pm 0.04) \text{ cm}$$

3.1.2 最大气泡压力法测量正丁醇表面张力

用最大气泡压力法依次测量 8 个不同浓度的正丁醇溶液的表面张力。检查并清洗毛细管, 用待测正丁醇溶液润洗试管。将 $\sim 2 \text{ mL}$ 不同浓度的正丁醇溶液装入试管, 调整好毛细管的位置, 使毛细管尖端与溶液液面刚好相接触。打开安全阀, 关闭调节活塞, 读取压力计零点位置, 记录压力计左右两管液柱高度 h_L 、 h_R 及液柱高度差 Δh_0 。关闭活塞和安全阀, 小心调节活塞针阀, 通过最大气泡压力法测量不同浓度的正丁醇溶液的表面张力, 记录压力计左右两管液柱高度 h_L 、 h_R 及液柱高度差 $\Delta h'$ 。每个样品测 2 次, 计算 $\Delta h'$ 的平均值。考虑压力计零点修正, 计算实际的液柱高度差

$$\Delta h = \Delta h' - \Delta h_0$$

其中 $\delta h'$ 取每种浓度正丁醇溶液 2 次测定的平均值。 Δh 的有效数字位数根据由计算得到的标准偏差确定, 以 $c_{\text{BuOH}} = 0.0218 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为例, 有

$$\sigma_{\Delta h} = \sqrt{\frac{(9.59 - 9.58)^2}{2 - 1}} \text{ cm} = 0.01 \text{ cm}$$

其他各正丁醇浓度下的标准偏差可以类似地计算。以上各项数据示于表 3，其中 c_{BuOH} 为正丁醇溶液的浓度。

表 3 最大气泡压力法测量正丁醇表面张力数据

Table 3 Measurement data of surface tension of n-BuOH via maximum bubble pressure method

$c_{\text{BuOH}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	编号	h_L/cm	h_R/cm	Δh_0 or $\Delta h'/\text{cm}$	$\Delta h/\text{cm}$
0.0218	零点	16.59	16.52	-0.07	9.65 ± 0.01
	1	11.73	21.32	9.59	
	2	11.75	21.33	9.58	
0.0547	零点	16.59	16.55	-0.04	8.70 ± 0.01
	1	12.19	20.85	8.66	
	2	11.75	21.33	8.65	
0.111	零点	16.59	16.54	-0.05	7.67 ± 0.02
	1	12.69	20.33	7.64	
	2	12.72	20.33	7.61	
0.220	零点	16.58	16.55	-0.03	6.55 ± 0.01
	1	13.28	19.79	6.51	
	2	13.28	19.81	6.53	
0.329	零点	16.59	16.56	-0.03	5.75 ± 0.01
	1	13.69	19.40	5.71	
	2	13.69	19.41	5.72	
0.439	零点	16.59	16.56	-0.03	5.19 ± 0.01
	1	13.97	19.13	5.16	
	2	13.96	19.12	5.16	
0.550	零点	16.57	16.55	-0.02	4.68 ± 0.01
	1	14.22	18.89	4.67	
	2	14.21	18.89	4.66	
0.740	零点	16.59	16.56	-0.03	4.17 ± 0.01
	1	14.49	18.63	4.14	
	2	14.49	18.62	4.13	

3.1.3 吊片法测量表面张力

用吊片法依次测量纯水和 8 个不同浓度的正丁醇溶液的表面张力。每个样品测 3 次，每次测量时保持 QBZY-2 型表面张力仪显示的温度 t 在 $27.6\text{ }^\circ\text{C}$ 附近，读取仪器显示的表面张力 γ ，计算表面张力 γ 的平均值 $\bar{\gamma}$ 。 $\bar{\gamma}$ 的有效数字位数根据由计算得到的标准偏差确定，以纯水为例，有

$$\sigma_{\bar{\gamma}} = \sqrt{\frac{(70.66 - 70.63)^2 + (70.65 - 70.63)^2 + (70.58 - 70.63)^2}{3 - 1}} \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} = 0.04 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$$

其他各正丁醇浓度下的标准偏差可以类似地计算。各项数据示于表 4。

表 4 吊片法测量表面张力数据

Table 4 Measurement data of surface tension via hanging-piece method

$c_{\text{BuOH}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	编号	$\gamma/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$\bar{\gamma}/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
0(纯水)	1	70.66	70.63 ± 0.04
	2	70.65	
	3	70.58	
0.0218	1	60.26	60.1 ± 0.5
	2	60.54	
	3	59.56	
0.0547	1	58.63	58.5 ± 0.1
	2	58.34	
	3	58.50	
0.111	1	53.56	53.7 ± 0.3
	2	53.55	
	3	54.11	
0.220	1	46.36	46.3 ± 0.1
	2	46.20	
	3	46.47	
0.329	1	43.14	43.4 ± 0.2
	2	43.47	
	3	43.60	
0.439	1	40.60	40.7 ± 0.2
	2	40.61	
	3	40.99	
0.550	1	35.60	36.2 ± 0.8
	2	37.10	
	3	35.97	
0.740	1	30.10	32 ± 2
	2	31.67	
	3	34.53	

3.2 数据处理结果与分析

3.2.1 各浓度正丁醇水溶液的 γ 值

根据最大气泡压力法的实验原理，对于同一根毛细管，溶液表面张力 γ 与压力计左右两管液柱高度差 Δh 成正比。记纯水的表面张力为 $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ ，纯水对应的压力计左右两管液柱高度差为 $\Delta h_{\text{H}_2\text{O}}$ ，则有

$$\frac{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma} = \frac{\Delta h_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta h}$$

即

$$\gamma = \frac{\gamma_{\text{H}_2\text{O}} \Delta h}{\Delta h_{\text{H}_2\text{O}}}$$

查阅手册²得 30 °C 以下纯水的表面张力 $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 71.20 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} = 0.07120 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ ，实验测得对应的液柱高度差 $\Delta h_{\text{H}_2\text{O}} = 10.09 \text{ cm}$ ，对于各浓度正丁醇水溶液，将上述数据及实验测得的液柱高度差 Δh 代入公式中，即可计算得到各浓度正丁醇水溶液的表面张力 γ 。

以 $c_{\text{BuOH}} = 0.0218 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为例，实验测得 $\Delta h = 9.65 \text{ cm}$ ，故计算

$$\gamma = \frac{0.07120 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} \times 9.65 \text{ cm}}{10.09 \text{ cm}} = 0.06810 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$$

取 $\sigma_{\Delta h} = 0.01 \text{ cm}$ ， $\sigma_{\Delta h_{\text{H}_2\text{O}}} = 0.01 \text{ cm}$ ，则 γ 的标准偏差

$$\sigma_{\gamma} = \frac{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta h_{\text{H}_2\text{O}}} \sqrt{\sigma_{\Delta h}^2 + \left(\frac{\Delta h}{\Delta h_{\text{H}_2\text{O}}} \sigma_{\Delta h_{\text{H}_2\text{O}}}\right)^2} = 0.00010 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$$

故

$$\gamma = (0.06810 \pm 0.00010) \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$$

为便于后续数据处理，多保留了一位。其他各浓度正丁醇水溶液的 γ 值可以类似地计算，计算结果示于表 5。

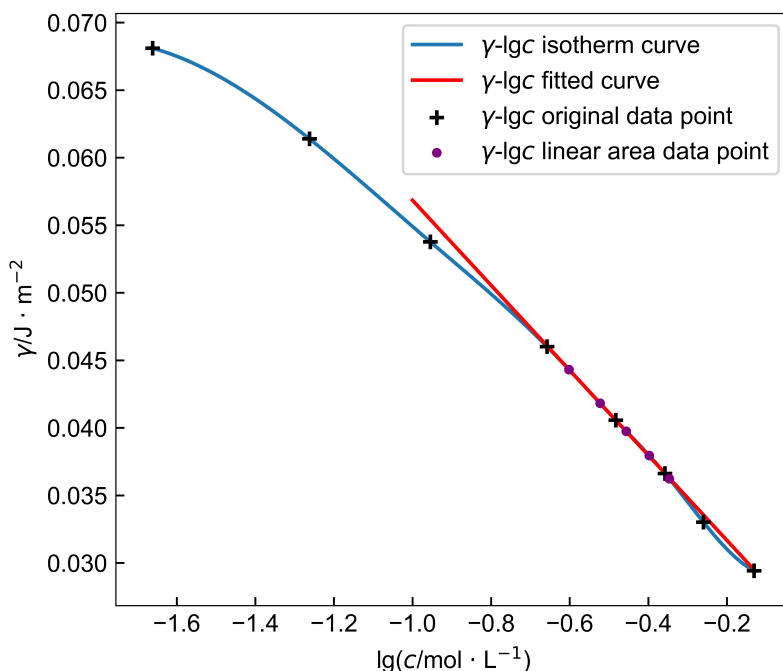
表 5 不同浓度正丁醇水溶液表面张力 γ 计算结果
Table 5 Calculation results of γ of n-BuOH aqueous solution

$c_{\text{BuOH}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\Delta h/\text{cm}$	$\gamma/\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$
0.0218	9.65	0.06810 ± 0.00010
0.0547	8.70	0.06139 ± 0.00009
0.111	7.67	0.05377 ± 0.00009
0.220	6.55	0.04601 ± 0.00008
0.329	5.75	0.04057 ± 0.00008
0.439	5.19	0.03662 ± 0.00008
0.550	4.68	0.03302 ± 0.00008
0.740	4.17	0.02942 ± 0.00008

3.2.2 正丁醇水溶液 $\gamma - \lg c$ 等温曲线与饱和吸附量 Γ_{∞}

根据表 4 数据，使用 python matplotlib 绘制正丁醇水溶液 $\gamma - \lg c$ 关系散点图，并通过 SciPy 库用 3 次样条插值曲线光滑连接各散点，形成正丁醇水溶液 $\gamma - \lg c$ 等温曲线，如图 1 所示。

根据图 1 可以看出，随着正丁醇浓度 c_{BuOH} 逐渐增大，开始时 γ 随 $\lg c$ 的增加下降很慢，呈非线性关系；随后则变化较快，在高于 $0.220 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内基本呈线性关系。

图 1 正丁醇水溶液 $\gamma - \lg c$ 等温曲线及拟合直线Fig. 1 $\gamma - \lg c$ isotherm and fitted curve of n-BuOH aqueous solution

在图 1 中 $\gamma - \lg c$ 曲线的线性区取 5 个点, 浓度分别为 0.25、0.30、0.35、0.40、0.45 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 读取相应的 γ 值, 各点数据示于表 6 中。

表 6 $\gamma - \lg c$ 曲线线性区取点相关数据Table 6 Point data in the linear area of the $\gamma - \lg c$ curve

$c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\lg(c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\gamma/\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$
0.250	-0.602	0.04431
0.300	-0.523	0.04182
0.350	-0.456	0.03975
0.400	-0.398	0.03795
0.450	-0.347	0.03624

根据表 6 数据, 对所取的 $\gamma - \lg c$ 数据进行线性拟合, 得到回归直线; 所取数据点与拟合得到的回归直线也示于图 1 中。线性拟合得到的直线方程为

$$\frac{\gamma}{\text{J} \cdot \text{m}^{-2}} = -0.03146 \lg\left(\frac{c}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}\right) + 0.02538, \quad R = -0.99991$$

可见该线性拟合具有很好的效果, 也进一步说明了在较高浓度范围内 $\gamma - \lg c$ 具有很好的线性关系。值得注意的是, 观察图 1 可以发现, 在高浓度区所测量的实验数据点除了倒数第二个数据点 0.550 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 外, 均很好地落在了拟合直线上, 这暗示 0.550 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 数据点可能因为操作失误等原因在测量时出现了较大误差, 是可信度较低的数据点。该数据点

误差较大的可能原因将在第 4 部分进行详细讨论。

从拟合直线方程中, 求出斜率

$$\frac{d\gamma}{d\lg c} = -0.03146 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$$

斜率 k 的标准误差根据公式

$$\sigma_k = \sqrt{\frac{n\sigma_y^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}}$$

得到; 代入实际数据, 计算得

$$\sigma_k = 0.003 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$$

故

$$\frac{d\gamma}{d\lg c} = (-0.031 \pm 0.003) \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$$

代入室温 $T = 293.05 \text{ K}$, 计算饱和吸附时的饱和吸附量 Γ_∞ 值

$$\Gamma_\infty = -\frac{1}{2.303RT} \times \frac{d\gamma}{d\lg c} = (5.6 \pm 0.5) \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

3.2.3 分子吸附面积 q 与正丁醇分子实际面积 q_c 计算

计算每个正丁醇分子在溶液表面所占的面积

$$q = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A} = 2.96 \times 10^{-19} \text{ m}^2 = 0.296 \text{ nm}^2$$

标准偏差

$$\sigma_q = \frac{\sigma_{\Gamma_\infty}}{\Gamma_\infty^2 N_A} = 3 \times 10^{-20} \text{ m}^2 = 0.03 \text{ nm}^2$$

故

$$q = (0.30 \pm 0.03) \text{ nm}^2$$

因为 Γ 实际上是一个过剩量, 即使其等于 0 (无吸附), 表面上仍有溶质分子, 故计算 q 时忽略了表面上原有的溶质分子。对于较浓的溶液, 在计算表面上溶质分子数时, 除了吸附分子还应考虑原有分子。若 Γ 以 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ 为单位, c 以 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 为单位, q_c 以 nm^2 为单位, 则实际溶液浓度为 c 时的吸附量

$$q_c = \frac{10^{18}}{\Gamma N_A + 100 \times (c N_A)^{2/3}}$$

以 $c = 0.329 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的正丁醇溶液为例, 由图 1 可以看出, 该浓度下切线斜率可以认为与

拟合直线斜率相等, $\Gamma = \Gamma_{\infty}$, 计算得 $\sigma_{q_c} = 0.03 \text{ nm}^2$, 代入公式进行计算

$$q_c = \frac{10^{18}}{\Gamma_{\infty} N_A + 100 \times (c N_A)^{2/3}} = (0.27 \pm 0.03) \text{ nm}^2$$

即为该浓度下正丁醇分子在表面上的实际面积。其他浓度下的计算是类似的。

3.2.4 吊片法测量正丁醇 $\gamma - \lg c$ 曲线

根据表 4 数据, 使用 python matplotlib 作出正丁醇水溶液 $\gamma - \lg c$ 关系散点图, 并通过 SciPy 库用 3 次样条插值曲线光滑连接各散点, 形成正丁醇水溶液 $\gamma - \lg c$ 等温曲线, 如图 2 所示。

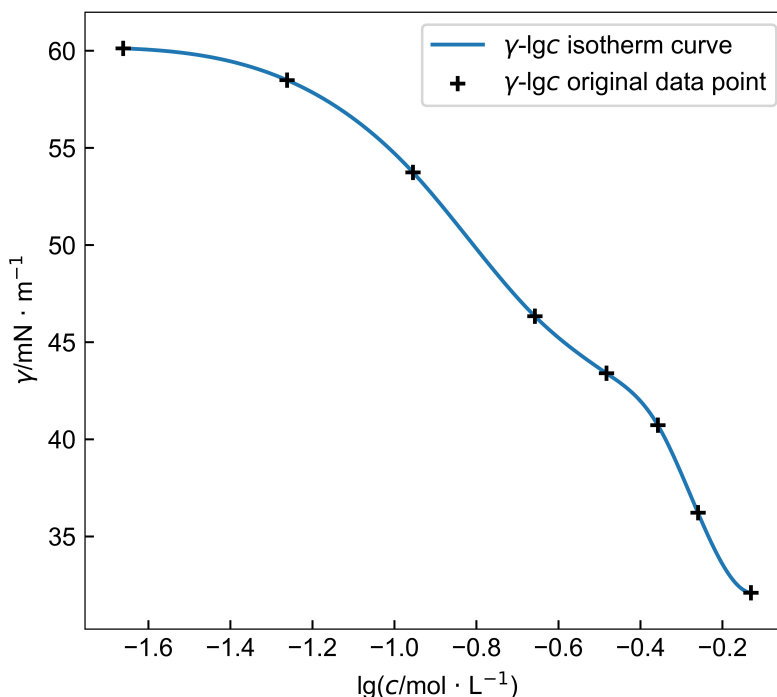


图 2 吊片法测量正丁醇水溶液 $\gamma - \lg c$ 等温曲线

Fig. 2 $\gamma - \lg c$ isotherm of n-BuOH aqueous solution via hanging-piece method

对比图 1 和图 2 可以看出, 吊片法测量得到的 $\gamma - \lg c$ 等温曲线在高浓度区也呈现非线性关系, 说明吊片法测量正丁醇表面张力的误差相对较大, 所得 $\gamma - \lg c$ 等温曲线不适宜用以求解 Γ_{∞} 、 q 、 q_c 等物理量。

4 讨论与结论

4.1 实验讨论

4.1.1 造成测量误差的原因分析

如 3.2.2 所述, 根据图 1 曲线形状, 可以初步判断倒数第二组溶液的表面张力测量出现了较大误差。回忆实验的实际过程, 可能的原因分析如下:

其一, 由于该正丁醇溶液浓度较高, 溶液黏度大, 具有较强的表面活性剂特性; 在打开活塞后, 毛细管尖端“吹出”的一团气泡一段时间内无法散去, 此时未能及时注意到该现象而继续进行实验, 使毛细管尖端不能直接接触液面, 造成一定的测量误差。对此, 应当用手指轻弹小试管, 待气泡消失后再进行下一步测量。

其二, 毛细管尖端未充分接触凹液面最低处, 产生侧向表面张力, 造成测量误差。由于正丁醇溶液的表面张力, 毛细管尖端靠近液面的过程中, 刚刚接触液面时产生液面向上隆起、“迎合”毛细管尖端的现象。对此, 应当从小试管侧下方观察, 确保毛细管尖端位于实际液面最低处, 与液面相切。

以上两个原因也是本次实验能否成功、测量是否足够准确的重要决定因素。

4.1.2 实验改进

考虑到最大气泡压力法测量表面张力过程中压力计左右两端水柱高度变化速度较快, 可能因测量者反应不及造成一定的读数误差, 可以对该实验装置进行一定的自动化改装, 例如加装传感器等以自动探测液面高度变化, 从而减小实验误差。

4.2 实验结论

本次实验通过两种不同的实验方法对溶液的表面张力和表面吸附进行了测定, 使用最大气泡压力法和吊片法测定纯水和 8 个不同浓度正丁醇溶液的表面张力, 分别作出了两种方法得到的正丁醇水溶液的 $\gamma - \lg c$ 等温曲线, 比较了两方法得到的曲线的差异; 根据最大气泡压力法得到的 $\gamma - \lg c$ 等温曲线线性区斜率, 计算了正丁醇分子的饱和吸附量 $\Gamma_{\infty} = (5.6 \pm 0.5) \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$, 分子吸附面积 $q = (0.30 \pm 0.03) \text{ nm}^2$, $c = 0.329 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的正丁醇溶液分子实际面积 $q_c = (0.27 \pm 0.03) \text{ nm}^2$, 探讨了造成实验误差的原因。

通过本次实验, 充分运用了 Gibbs 吸附公式计算了溶液表面吸附量和饱和吸附时每个分子所占表面面积, 初步了解了测量溶液表面张力的常用方法。

参考文献

- [1] 北京大学化学与分子工程学院物理化学实验教学组, 物理化学实验; 2020.
- [2] Dean, J. A., et al. *Lange's handbook of chemistry*; McGraw-Hill New York, 1992; Vol. 15.