



北京大学

物理化学实验报告

题目： 测量正丁醇水溶液的表面张力与表面吸附量

姓 名：	王子宸
学 号：	2100011873
组 别：	周四 19 组 8 号
实验日期：	2023 年 11 月 9 日
室 温：	19.8°C
大气压强：	100.95 kPa

摘 要 本实验测量了正丁醇水溶液的表面吸附量和表面吸附分子的横截面积。利用最大气泡压力法和吊片法, 来测量不同浓度待测样品的表面张力, 利用 Gibbs 吸附等温式通过拟合高浓度线性部分的 $\gamma - \ln c$ 图, 来计算正丁醇水溶液的饱和吸附量为: 最大气泡压力法 $\Gamma_{\infty}^{30^{\circ}\text{C}} = (5.11 \pm 0.12) \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$; 吊片法 $\Gamma_{\infty}^{23^{\circ}\text{C}} = (5.44 \pm 0.24) \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ 。进一步地, 计算表面吸附分子的横截面积为: 最大气泡压力法 $q = (0.325 \pm 0.008) \text{ nm}^2$; 吊片法 $q = (0.305 \pm 0.013) \text{ nm}^2$ 。最后, 讨论了考虑溶剂分子的横截面积 q_c 。

关键词 物理化学实验; 表面吸附; 表面张力; 正丁醇水溶液; 最大气泡压力法; 吊片法

1 引言

1.1 实验目的与原理

第 24 页

年 月 日

实验六 溶液的表面吸附的测定

[目的]
 掌握 Gibbs 吸附公式计算溶液的表面吸附量, 饱和吸附时分子平均占据的表面面积; 掌握大气泡压力法和吊片法测表面张力; 通过大气泡压力的测定, 了解气泡压力与半径的关系; 了解测表面张力的不同方法

[原理]
 1. 溶液的表面吸附
 Gibbs (1878) 溶质吸附量 Γ , 溶液的表面张力 γ , 溶液浓度 c

对 2 组分的稀溶液: $\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc} = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c} = -\frac{1}{2.303RT} \frac{d\gamma}{d \lg c}$

■ γ : 表面张力: 在下表面积增加 1 m^2 所需的功

- 当 $d\gamma/dc < 0$ $\Gamma > 0$ 正吸附
- 当 $d\gamma/dc > 0$ $\Gamma < 0$ 负吸附
- 使 γ 降低: 表面活性物
 - 极性部分: $-\text{NH}_2, -\text{OH}, -\text{SH}, -\text{COOH}, -\text{SO}_3\text{H}$
 - 非极性部分: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

■ $\gamma - \lg c$ 图

· 线性区斜率 \rightarrow 饱和吸附 Γ^∞
 - 此时, 分子平均面积 (1 m^2 上)

$$\bar{a} = \frac{1}{\Gamma^\infty N_A}$$

· 考虑溶质分子在表面, 得实际面积

$$\bar{a}_c = \frac{1}{\Gamma_c N_A + (c N_A)^{2/3}}$$

- 若 $\Gamma_c (\text{mol} \cdot \text{m}^{-2})$, $c (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$, $\bar{a}_c (\text{nm}^2)$

$$\bar{a}_c = \frac{10^{18}}{\Gamma_c N_A + 100 (c N_A)^{2/3}}$$

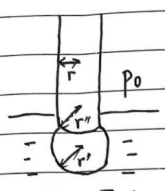
图 1 预习报告: 实验目的与原理 (1)

Fig. 1 Preview report: purpose and principle No.1 of the experiment

2. 表面张力的测定

1) 最大气泡压力法

• $\Delta p = p - p^0 = \frac{2\gamma}{r}$



- r. 半径 p. 气泡内压 p^0 气泡外压

• 内压有极限 此时 $r = r'$, 有

$\Delta p_{r'} = p - p^0 = \frac{2\gamma}{r'} < 4\Delta p_r$

• Δp_r 通过压力计测定: $\Delta p_r = \rho g \Delta h = \frac{2\gamma}{r}$

- 使用纯水参比 有 $\rho g \Delta h_{\text{水}} = \frac{2\gamma_{\text{水}}}{r}$

求待测液 $\left\{ \begin{array}{l} \rho g \Delta h = \frac{2\gamma}{r} \\ \frac{\Delta h_{\text{水}}}{\Delta h} = \frac{\gamma_{\text{水}}}{\gamma} \end{array} \right.$

2) 吊片法测表面张力

• 当吊片底恰好平行接触液面时

- 表面张力 $F = 2\gamma(l+d)\cos\theta$

- 使用扭力天平直接测 F

- 得: $\gamma = \frac{F}{2(l+d)\cos\theta}$

• 注意保证吊片与液面的接触角为 0, 使用白金板吊片

[仪器与试剂]

不同浓度的正丁醇溶液, 最大气泡法测表面张力装置

QBZY-2 型表面张力仪

图 2 预习报告: 实验原理 (2)

Fig. 2 Preview report: principle No.2 of the experiment

2 实验内容⁽¹⁾

2.1 仪器与药品

不同浓度的正丁醇水溶液 (不同浓度的正丁醇溶液 (0.0218 mol/L, 0.0547 mol/L, 0.111 mol/L, 0.220 mol/L, 0.329 mol/L, 0.439 mol/L, 0.550 mol/L, 0.740 mol/L)。

最大气泡压力法表面张力测量装置, QBZY-2 型表面张力仪。

2.2 实验步骤与条件

第 26 页

年 月 日

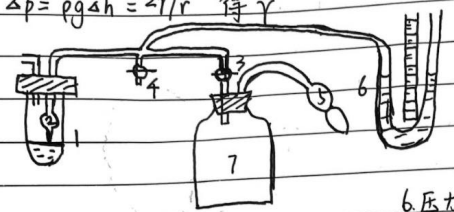
[步骤]

A. 最大气泡压力法测量表面张力

1. 了解装置:

调恒温槽至 30°C . 将 $\sim 2\text{mL}$ 待测液加入 1. 使 2 的毛细管尖端刚好与 1 中液面接触. 调 3. 4. 用 5 给 7 中加压. 小心调 3 的针阀. 使气泡产生到破裂 $\Delta t > 8\text{s}$. 当气泡流出. 6 中水柱骤降. 记录 6 中水柱高度差 Δh .

$\Delta p = \rho g \Delta h = 2\gamma/r$ 得 γ



1. 试管 2. 毛细管
3. 调节活塞
4. 安全阀
5. 双联球
6. 压力计 7. 缓冲瓶

2. 测纯水的 γ

① 检查清洗 2. \rightarrow ② 纯水入 1. 调好 2 的位置 \rightarrow
③ 读 6 的 h_0 . 反复几次取均值 \rightarrow ④ 调节 3. 读 h' . $2\sim 3$ 次

3. 测 $n\text{BuOH(aq)}$ 表面张力

依次测 8 种 $C_n\text{BuOH}(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}) = 0.02/0.05/0.10/0.20/0.30/0.40/0.50/0.70$ 的
每次测前用下一次的溶液洗 $2\sim 3$ 次 1 与 2 (内壁)

B. 吊片法测表面张力

1. 基本操作

1). 接通仪器电源. 挂上吊钩. 按 **On/Off**. 预热 30min

2). 白金板处理. a. 清洗: 镊子夹水冲 / acetone 冲 / 20% HCl $\Delta 15\text{min}$ + 水冲
b. 烧: 酒精灯. 与水面 45° . 至白金变红. $20\sim 30\text{s}$

3). 样品测定:

① 加样: 至皿中. 调高度

② 设修正值: **Set1** 或 **Set2** 设. ($< 1000\text{mPa}$). 高粘 8.0 . 低粘 5.0

图 3 预习报告: 实验步骤与条件 (1)

Fig. 3 Preview report: steps and conditions No.1 of the experiment

年 月 日	第 27 页
③ 清零：将处理好冷却白金板挂吊钩(不宜长时免吸潮)，清零 <input type="button" value="清零"/>	
④ 设仪器状态：关门，按 <input type="button" value="手动"/> 调自动，灯亮	
⑤ 测定：按 <input type="button" value="向上"/> ，显示数稳定即为 γ	
⑥ 完成：按 <input type="button" value="向下"/> ，洗金板与皿，如要反复测， <input type="button" value="向下"/> 脱离 <input type="button" value="停止"/> \rightarrow <input type="button" value="向上"/>	
3. 内容：依次测水与不同 $C_n\text{BuOH}$ ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) 的溶液的 γ ，复测 2~3 次 更换样品需清洗+烧金板	

图 4 预习报告：实验步骤与条件 (2)

Fig. 4 Preview report: steps and conditions No.2 of the experiment

3 实验结果

3.1 溶液表面张力的测定

3.1.1 最大气泡压力法

由于本人所使用的 U 型压力计，由于固定的原因，左右侧读数零点并无法保证严格的一致。因此，在每次测定前，均记录 U 型压力计左右侧的零点，记为 h_0 ，记录一次；然后读取左右侧各自读取 3 组最大气泡压力时的示数，为 h_1 ，取平均得到 \bar{h}_1 ；分别计算两边的高度差，再相减得到总的高度差 Δh ，得到表 1：

$$\Delta h = (h_{1,r} - h_{0,r}) - (h_{1,l} - h_{0,l}) \quad (1)$$

表 1 最大气泡压力法的高度差测量结果

Table 1 Measurement Results of Height Difference by Maximum Bubble Pressure Method

$C_n\text{BuOH}$ / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	左侧液面高度/cm					右侧液面高度/cm					Δh /cm
	$h_{0,l}$	$h_{1,l,1}$	$h_{1,l,2}$	$h_{1,l,3}$	$\bar{h}_{1,l}$	$h_{0,r}$	$h_{1,r,1}$	$h_{1,r,2}$	$h_{1,r,3}$	$\bar{h}_{1,r}$	
0.0000	18.90	14.50	14.52	14.49	14.50	18.90	23.13	23.12	23.12	23.12	8.62
0.0218	18.90	14.85	14.86	14.87	14.86	18.90	22.83	22.84	22.85	22.84	7.98
0.0547	18.85	15.24	15.23	15.23	15.23	18.92	22.42	22.44	22.45	22.44	7.13
0.111	18.88	15.73	15.72	15.74	15.73	18.90	22.96	22.97	22.95	22.96	7.21
0.220	18.87	16.22	16.25	16.23	16.23	18.91	21.50	21.51	21.52	21.51	5.24
0.329	18.89	16.55	16.60	16.57	16.57	18.92	21.16	21.15	21.13	21.15	4.54
0.439	18.90	16.78	16.77	16.79	16.78	18.91	20.95	20.94	20.94	20.94	4.15
0.550	18.87	17.01	16.99	17.00	17.00	18.93	20.76	20.75	20.75	20.75	3.69
0.740	18.87	17.18	17.20	17.20	17.19	18.92	20.52	20.53	20.53	20.53	3.28

以纯水作为标准参比，根据：

$$p = p^\ominus + \frac{2\gamma}{r} = p^\ominus + \rho g \Delta h$$

$$\gamma \propto \Delta h$$

已知，在恒温30℃时，纯水的表面张力为71.18 mN·m⁻¹(2)，因此，正丁醇水溶液的表面张力可以由公式 (2) 计算。

$$\gamma = \frac{\Delta h}{\Delta h_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2)$$

进一步，考虑高度测定中的误差，根据表 1 中，对于同一高度多次测量的结果，其最大偏差约为0.05 cm，因此，不妨假设单次高度测量的读数误差为（在本实验报告中，为了方便起见，略去误差的单位，其单位与其所对应的物理量保持一致）：

$$\sigma_h = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.029$$

根据 (1)，可以得到高度差的不确定度：

$$\begin{aligned} \sigma_{\Delta h} &= \sqrt{3 \times \left(\frac{\sigma_{h_{1,r}}}{3}\right)^2 + (-\sigma_{h_{0,r}})^2 + (\sigma_{h_{0,l}})^2 + 3 \times \left(-\frac{\sigma_{h_{1,l}}}{3}\right)^2} \\ &= \sqrt{\frac{8}{3}} \sigma_h = 0.047 \end{aligned}$$

显然，高度差的不确定度与高度差本身的数值无关。

根据公式 (2)，可知：

$$\begin{aligned} \frac{\partial \gamma}{\partial \Delta h_{\text{H}_2\text{O}}} &= -\frac{\gamma_{\text{H}_2\text{O}} \Delta h}{\Delta h_{\text{H}_2\text{O}}^2} \\ \frac{\partial \gamma}{\partial \Delta h} &= \frac{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta h_{\text{H}_2\text{O}}} \\ \sigma_\gamma &= \sqrt{\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \Delta h_{\text{H}_2\text{O}}} \sigma_{\Delta h_{\text{H}_2\text{O}}}\right)^2 + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \Delta h} \sigma_{\Delta h}\right)^2} \\ &= \sqrt{\left(-\frac{\gamma_{\text{H}_2\text{O}} \Delta h}{\Delta h_{\text{H}_2\text{O}}^2}\right)^2 + \left(\frac{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta h_{\text{H}_2\text{O}}}\right)^2} \sigma_{\Delta h} \\ &= \frac{\sigma_{\Delta h} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta h_{\text{H}_2\text{O}}} \sqrt{\frac{\Delta h^2}{\Delta h_{\text{H}_2\text{O}}^2} + 1} \end{aligned}$$

最终，计算得到不同浓度正丁醇溶液的表面张力，如表 2。

表 2 最大气泡压力法测得的表面张力

Table 2 Surface Tension Measured by Maximum Bubble Pressure Method

$c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\ln(c_{n\text{BuOH}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\Delta h/\text{cm}$	$\gamma/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
0.0000	—	8.62	71.18
0.0218	-3.826	7.98	65.90 ± 0.53
0.0547	-2.906	7.13	58.90 ± 0.50
0.111	-2.198	6.21	51.28 ± 0.48
0.220	-1.514	5.24	43.24 ± 0.45
0.329	-1.112	4.54	37.52 ± 0.44
0.439	-0.823	4.15	34.30 ± 0.43
0.550	-0.598	3.69	30.50 ± 0.42
0.740	-0.301	3.28	27.11 ± 0.42

3.1.2 吊片法

依次使用表面张力仪测量纯水与不同浓度的正丁醇水溶液的表面张力，记录得到表 3。由于仪器示数并不稳定，会存在较大范围的波动，因此，最终读数的确定有一定的随机性。

表 3 吊片法测得的表面张力

Table 3 Surface Tension Measured by the Wilhelmy Plate Method

$c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\ln(c_{n\text{BuOH}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\gamma/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$T/^\circ\text{C}$
0.0000	—	71.72	22.9
0.0218	-3.826	66.80	22.7
0.0547	-2.906	61.20	22.8
0.111	-2.198	54.56	23.1
0.220	-1.514	48.40	22.9
0.329	-1.112	42.20	23.1
0.439	-0.823	37.90	23.1
0.550	-0.598	34.45	23.0
0.740	-0.301	30.55	22.9

3.2 饱和吸附量与分子吸附面积的计算

考虑真实界面 $\bar{G}^S = \bar{G}^S(T, P, A, n_i^S)$ 和理想的参考界面 $\bar{G}^R = \bar{G}^R(T, P, n_i^R)$ ，由于是理想界面，因此表面积对 \bar{G}^R 影响，有：

$$\begin{aligned}
d\bar{G}^R &= \left(\frac{\partial \bar{G}^R}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial \bar{G}^R}{\partial P} \right) dP + \sum_i \left(\frac{\partial \bar{G}^R}{\partial n_i^R} \right) dn_i^R \\
d\bar{G}^S &= \left(\frac{\partial \bar{G}^S}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial \bar{G}^S}{\partial P} \right) dP + \left(\frac{\partial \bar{G}^S}{\partial A} \right) dA + \sum_i \left(\frac{\partial \bar{G}^S}{\partial n_i^S} \right) dn_i^S \\
\text{令 } \frac{\partial \bar{G}^S}{\partial A} &= \gamma, \quad \frac{\partial \bar{G}^R}{\partial n_i^R} = \frac{\partial \bar{G}^S}{\partial n_i^S} = \bar{\mu}_i, \quad \text{在恒温恒压条件下, 有:}
\end{aligned}$$

$$d\bar{G}^\sigma = d\bar{G}^S - d\bar{G}^R = \gamma dA + \sum_i \bar{\mu}_i dn_i^\sigma$$

由 Euler 定理可知:

$$\bar{G}^\sigma = \gamma A + \sum_i \bar{\mu}_i n_i^\sigma$$

对上式求全微分可得:

$$d\bar{G}^\sigma = \gamma dA + A d\gamma + \sum_i \bar{\mu}_i dn_i^\sigma + \sum_i n_i^\sigma d\bar{\mu}_i$$

$d\bar{G}^\sigma$ 的两式相减, 则有:

$$A d\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\bar{\mu}_i = 0$$

引入表面吸附量 $\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A}$, 且理想溶液 $\mu = \mu^\ominus + RT \ln c$, 则有:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln c} \quad (3)$$

3.2.1 最大气泡压力法

使用表 2 的中, 最大气泡压力法测定的表面张力 $\gamma - \ln c_{n\text{BuOH}}$ 作图, 使用 B-spline 进行插值连线, 并选取高浓度的 $c_{n\text{BuOH}} = 0.15, 0.20, 0.30, 0.40, 0.45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 使用 python scipy 进行带 y 误差的线性回归, 并使用 python matplotlib 绘图, 选择用于线性拟合的点如表 4, 得到图 5, 回归直线的表达式为:

$$\frac{\gamma}{\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}} = (-12.87 \pm 0.31) \ln \left(\frac{c_{n\text{BuOH}}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} \right) + (23.57 \pm 0.40); \quad R^2 = 0.9984$$

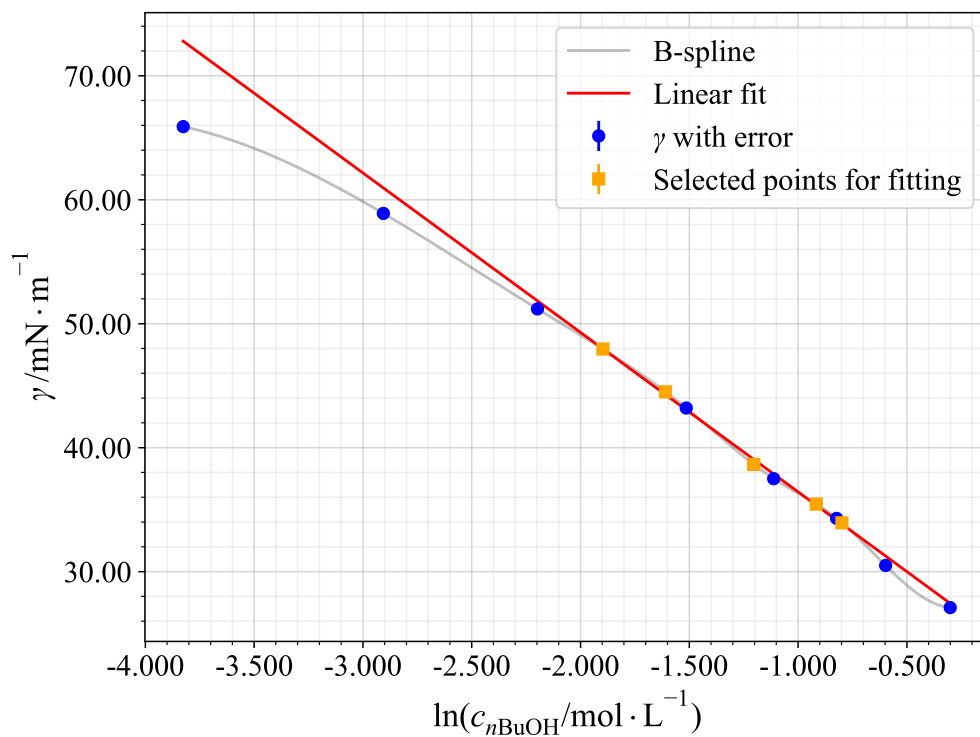


图 5 最大气泡压力法：正丁醇水溶液 $\gamma - \ln c$ 等温曲线及拟合直线

Fig. 5 Maximum Bubble Pressure Method: $\gamma - \ln c$ isotherm and fitted curve

表 4 $\gamma - \ln c$ 曲线线性区取点相关数据

Table 4 Point data in the linear area of the $\gamma - \ln c$ curve

$c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\ln(c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\gamma/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	σ_γ
0.150	-1.897	47.96	0.48
0.200	-1.609	44.51	0.48
0.300	-1.204	38.65	0.45
0.400	-0.916	35.45	0.44
0.450	-0.799	33.94	0.43

根据公式 (3), 有

$$\Gamma_{\infty} = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln c} = -\frac{-12.87 \times 10^{-3}}{8.314 \times 303.15} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} = 5.11 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

已知 $\sigma_{\frac{d\gamma}{d \ln c}} = 0.31, \sigma_T = 0.01$, 则由误差传递公式, 有:

$$\begin{aligned} \sigma_{\Gamma_{\infty}} &= \sqrt{\left(\frac{1}{RT} \cdot \frac{\sigma_T}{T}\right)^2 + \left(\frac{1}{RT} \cdot \sigma_{\frac{d\gamma}{d \ln c}}\right)^2} \\ &= \frac{1}{8.314 \times 303.15} \sqrt{\left(\frac{0.01}{303.15}\right)^2 + (0.31 \times 10^{-3})^2} \\ &= 0.12 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \end{aligned}$$

最终可得, 最大气泡法测得的饱和吸附量:

$$\Gamma_{\infty} = (5.11 \pm 0.12) \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

分子吸附面积:

$$q = \frac{1}{N_A \Gamma_{\infty}} = \frac{1}{5.11 \times 10^{-6} \times 6.022 \times 10^{23}} \times 10^{18} \text{ nm}^2 = 0.325 \text{ nm}^2$$

其误差:

$$\sigma_q = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\Gamma_{\infty}}}{\Gamma_{\infty}^2 N_A}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0.12 \times 10^{-6}}{(5.11 \times 10^{-6})^2 \times 6.022 \times 10^{23}} \times 10^{18}\right)^2} = 0.0076 \text{ nm}^2$$

最终可得, 最大气泡法测得的分子吸附面积:

$$q = (0.325 \pm 0.008) \text{ nm}^2$$

3.2.2 吊片法

由于吊片法测定表面张力时, 读数波动过大, 本人根据实际读数波动的范围估计其误差 $\sigma_{\gamma} = 1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. 与 3.2.1 类似, 进行带 y 误差的线性回归, 使用 matplotlib 作图, 选择用于线性拟合的点如表 5, 得到图 6, 回归直线的表达式为:

$$\frac{\gamma}{\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}} = (-13.70 \pm 0.62) \ln \left(\frac{c_{n\text{BuOH}}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} \right) + (26.86 \pm 0.83); \quad R^2 = 0.9940$$

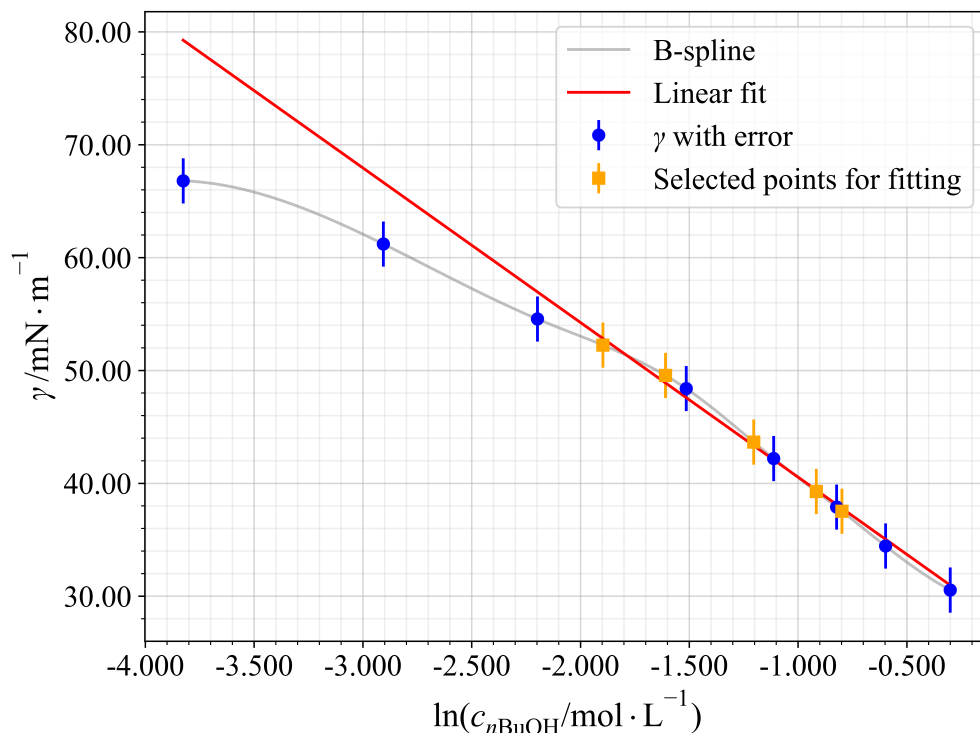


图 6 吊片法：正丁醇水溶液 $\gamma - \ln c$ 等温曲线及拟合直线
 Fig. 6 Wilhelmy Plate Method: $\gamma - \ln c$ isotherm and fitted curve

表 5 $\gamma - \ln c$ 曲线线性区取点相关数据

Table 5 Point data in the linear area of the $\gamma - \ln c$ curve

$c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\ln(c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\gamma/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	σ_γ
0.150	-1.897	52.24	1
0.200	-1.609	49.56	1
0.300	-1.204	43.66	1
0.400	-0.916	39.28	1
0.450	-0.799	37.53	1

根据公式 (3), 有

$$\Gamma_\infty = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln c} = -\frac{-13.70 \times 10^{-3}}{8.314 \times 303.15} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} = 5.44 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

已知 $\sigma_{\frac{d\gamma}{d\ln c}} = 0.62$, $\sigma_T = 0.01$, 则由误差传递公式, 有:

$$\begin{aligned}\sigma_{\Gamma_\infty} &= \sqrt{\left(\frac{1}{RT} \cdot \frac{\sigma_T}{T}\right)^2 + \left(\frac{1}{RT} \cdot \sigma_{\frac{d\gamma}{d\ln c}}\right)^2} \\ &= \frac{1}{8.314 \times 303.15} \sqrt{\left(\frac{0.01}{303.15}\right)^2 + (0.62 \times 10^{-3})^2} \\ &= 0.24 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}\end{aligned}$$

最终可得, 吊片法测得的饱和吸附量:

$$\Gamma_\infty = (5.44 \pm 0.24) \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

分子吸附面积:

$$q = \frac{1}{N_A \Gamma_\infty} = \frac{1}{5.44 \times 10^{-6} \times 6.022 \times 10^{23}} \times 10^{18} \text{ nm}^2 = 0.305 \text{ nm}^2$$

其误差:

$$\sigma_q = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\Gamma_\infty}}{\Gamma_\infty^2 N_A}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0.24 \times 10^{-6}}{(5.44 \times 10^{-6})^2 \times 6.022 \times 10^{23}} \times 10^{18}\right)^2} = 0.013 \text{ nm}^2$$

最终可得, 吊片法测得的分子吸附面积:

$$q = (0.305 \pm 0.013) \text{ nm}^2$$

3.3 饱和吸附时实际分子面积的计算

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 mol/m^2 为单位, c 以 mol/dm^3 为单位, q_c 以 nm^2 为单位, 则实际溶液浓度为 c 时的吸附量为:

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

考虑在高浓度时, 饱和吸附时的实际分子面积:

$$q_c = \frac{10^{18}}{\Gamma_\infty N_A + 100 \times (c N_A)^{2/3}} \quad (4)$$

其误差可以表示为：

$$\sigma_{q_c} = \sqrt{\left(\frac{N_A \cdot \sigma_{\Gamma_\infty}}{(\Gamma_\infty N_A + (c N_A)^{2/3})^2}\right)^2 + \left(\frac{2}{3} \cdot \frac{c^{-1/3} N_A^{2/3} \cdot \sigma_c}{(\Gamma_\infty N_A + (c N_A)^{2/3})^2}\right)^2} \quad (5)$$

根据公式 (4)、(5)，可以计算在饱和吸附时，不同浓度的正丁醇溶液的实际分子面积及其不确定度，两种方法的计算结果分别如表 6。

表 6 不同浓度下的 q_c 值

Table 6 Maximum Bubble Pressure Method: q_c values at Different Concentrations

$c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	最大气泡压力法		吊片法	
	$\Gamma_\infty/\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$	q_c/nm^2	$\Gamma_\infty/\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$	q_c/nm^2
0.220		0.300 ± 0.008		0.283 ± 0.013
0.329		0.293 ± 0.008		0.277 ± 0.013
0.439	0.511	0.287 ± 0.008	0.544	0.271 ± 0.013
0.550		0.281 ± 0.008		0.266 ± 0.013
0.740		0.273 ± 0.008		0.259 ± 0.013

4 结果与讨论

4.1 与文献值的比较

查阅 CRC 手册⁽²⁾可知，在冰浴下，正丁醇浓度 $c = 0.854 \text{ mol/L}$ 时， $q_c = 0.237 \text{ nm}^2$ 。

本实验中，最大气泡压力法测得 $\Gamma_\infty^{30^\circ\text{C}} = (5.11 \pm 0.12) \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ ，吊片法测得 $\Gamma_\infty^{23^\circ\text{C}} = (5.44 \pm 0.24) \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ 。考虑到温度的影响，近似认为冰浴时为 $T = 273.15 \text{ K}$ ，忽略温度对表面张力的影响，近似有公式：

$$\Gamma_\infty^{T_1} = \frac{T_2}{T_1} \times \Gamma_\infty^{T_2}$$

则有最大气泡压力法测得 $\Gamma_\infty^{0^\circ\text{C}} = (5.67 \pm 0.13) \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ ，吊片法测得 $\Gamma_\infty^{0^\circ\text{C}} = (5.90 \pm 0.26) \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

分别将这两个值和 $c = 0.854 \text{ mol/L}$ 代入到公式 (4) 与 (5) 中，可得：最大气泡压力法 $q_c = (0.247 \pm 0.007) \text{ nm}^2$ ；吊片法 $q_c = (0.238 \pm 0.012) \text{ nm}^2$ 。这两个值在误差范围内都与文献值非常接近，考虑到实验过程中进行了较多的近似，这样的精度是完全可以接受的。

4.2 结论

本实验测量了正丁醇水溶液的表面吸附量和表面吸附分子的横截面积。利用最大气泡压力法和吊片法, 来测量不同浓度待测样品的表面张力, 利用 Gibbs 吸附等温式通过拟合高浓度线性部分的 $\gamma - \ln c$ 图, 来计算正丁醇水溶液的饱和吸附量为: 最大气泡压力法 $\Gamma_{\infty}^{30^{\circ}\text{C}} = (5.11 \pm 0.12) \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$; 吊片法 $\Gamma_{\infty}^{23^{\circ}\text{C}} = (5.44 \pm 0.24) \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ 。进一步地, 计算表面吸附分子的横截面积为: 最大气泡压力法 $q = (0.325 \pm 0.008) \text{ nm}^2$; 吊片法 $q = (0.305 \pm 0.013) \text{ nm}^2$ 。最后, 讨论了考虑溶剂分子的实际横截面积 q_c 在不同正丁醇浓度时的取值, 得出了与文献值非常接近的结果。

参考文献

- [1] 北京大学化学学院物理化学实验教学组 物理化学实验, 4th ed.; 北京大学出版社: 北京, 2002; p 5.
- [2] Haynes, W. M.; Lide, D. R.; Bruno, T. J. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press, 2016.