

溶液中的吸附作用和表面张力的测定

最大气泡压力法

曹嘉祺 PB18030874 化学与材料科学学院有机化学系¹

October 31, 2020

¹ 中国安徽合肥中国科学技术大学 Email: mkq@mailustc.edu.cn

Abstract

本实验通过了解表面张力的性质、表面能的意义以及表面张力和吸附的关系,并学习最大气泡法测表面张力的原理和方法。用最大气泡法测定不同浓度正丁醇水溶液的表面张力 σ , 并利用它来研究溶液中的吸附作用。作 $\sigma-c$ 曲线并求曲线在不同浓度下的斜率来求溶液界面上的吸附量。进而作 $\frac{\sigma}{\Gamma} - c$ 曲线, 由直线斜率求出饱和吸附量 Γ_{∞} , 并根据公式:

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \tilde{N}}$$

由 Γ_{∞} 计算单个正丁醇分子的横截面积 (S_0)。

• 关键词: 表面张力 表面能 吸附作用 表面活性物质 Langmuir 等温方程式 最大气泡法 饱和吸附量

Abstract

In this experiment, we learn the knowledge of surface tension, surface energy and maximum bubble method. Then we use maximum bubble method to measure the surface tension of n-butyl alcohol at different concentration, and we can use the data to study adsorption in solution. And we can use of the Gibbs formula:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T$$

and Langmuir isothermal equation:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{C}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{KT_{\infty}}$$

etc. to study the relations between the concentration of the solution and surface tension as well as the amount of absorption, finally we can calculate the cross sectional area of n-butyl alcohol.

-
- Key words: surface tension, surface energy, adsorption, surface active agent, Langmuir isothermal equation, maximum bubble method, n-butyl alcohol

Part 1

前言

Chapter 1

表面张力及表面能的概念

物体表面的分子和内部分子所处的境况不同,因而能量也不同,表面层的分子受到向内的拉力,所以液体表面都有自动缩小的趋势.如要把一个分子由内部迁移到表面,就需要对抗拉力而作功,故表面分子的能量比内部分子大。增加体系的表面,即增加了体系的总能量。体系产生新的表面 (ΔA) 所需耗费功 (W) 的量,其大小应与 ΔA 成正比。

$$-W = \sigma \Delta A$$

如果 $\Delta A=1\text{m}^2$, 则 $-W=\sigma$, 即在等温下形成 1m^2 新的表面所需的可逆功。故 σ 称为单位表面的表面能, 其单位为 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。这样就把 σ 看作为作用在界面上每单位长度边缘上的力, 通常称为表面张力。它表示表面自动缩小的趋势的大小。表面张力是液体的重要特性之一, 与所处的温度、压力、液体的组成共存的另一相的组成等有关。纯液体的表面张力通常指该液体与饱和了其自身蒸气的空气共存的情况而言。

Chapter 2

表面张力与吸附作用及表面活性物质

在纯液体情形下, 表面层的组成与内部的组成相同, 因此液体降低体系表面自由能的唯一途径是尽可能缩小其表面积。对于溶液, 由于溶质会影响表面张力, 因此可以调节溶质在表面层的浓度来降低表面自由能。根据能量最低原理, 溶质能降低溶液的表面张力时, 表面层中溶质的浓度应比溶液内部大, 反之, 溶质使溶液的表面张力升高时, 它在表面层中的浓度比在内部的浓度低。这种表面浓度与溶液里面浓度不同的现象叫“吸附”。显然, 在指定温度和压力下, 吸附与溶液的表面张力及溶液的浓度有关。Gibbs 用热力学的方法推导出它们间的关系式:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T$$

- Γ : 气-液界面上的吸附量 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$);
- σ : 溶液的表面张力 ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$);
- T : 绝对温度 (K)
- c : 溶液浓度 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$);
- R : 气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。

当 $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T < 0$ 时, $\Gamma > 0$, 称为正吸附。反之, $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T > 0$ 时, $\Gamma < 0$, 称为负吸附。前者表明加入溶质使液体表面张力下降, 此类物质叫表面活性物质, 后者表明加入溶质使液体表面张力升高, 此类物质叫非表面活性物质。

表面活性物质具有显著的不对称结构, 它是由亲水的极性部分和憎水的非极性部分构成。对于有机化合物来说, 表面活性物质的极性部分一般为 $-\text{NH}_3^+$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_2\text{OH}$ 。而非极性部分则为 RCH_2- 。正丁醇就是这样

的分子。在水溶液表面的表面活性物质分子, 其极性部分朝向溶液内部, 而非极性部分朝向空气。表面活性物质分子在溶液表面的排列情形随其在溶液中的浓度不同而有所差异。当浓度极小时, 溶质分子平躺在溶液表面上, 当浓度增加到一定程度时, 被吸附了的表面活性物质分子占据了所有表面形成了单分子的饱和吸附层。

正丁醇是一种表面活性物质, 其水溶液的表面张力和浓度关系见图 11-3 中的 σ - c 曲线, 在 σ - c 曲线上作不同浓度 c 时的切线, 把切线的斜率 $B \left(\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T \right)$ 代入 Gibbs 吸附公式, 可以求出不同浓度时气-液界面上的吸附量 Γ 。

在一定温度下, 吸附量与溶液浓度之间的关系由 Langmuir 等温方程式表示:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}$$

Γ_{∞} 为饱和和吸附量, K 为经验常数, 与溶质的表面活性大小有关。将上式化成直线方程, 有:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{C}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{K\Gamma_{\infty}}$$

若以 $\frac{C}{\Gamma} - C$ 作图可得一直线, 由直线斜率即可求出 Γ_{∞} 。

假设在饱和吸附情况下, 正丁醇分子在气-液界面上铺满一单分子层, 则可应用下式求得正丁醇分子的横截面积 S_0 。

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \tilde{N}}$$

• \tilde{N} : 阿伏加德罗常数

Chapter 3

最大气泡法测量表面张力的原理及方法

最大气泡压力法测量表面张力的装置示意图如 2-11-4。当, 表面张力仪中的毛细管截面与欲测液面相齐时, 液面沿毛细管上升。打开滴液漏斗的活塞, 使水缓慢下滴而使体系内的压力增加, 这时毛细管内的液面上受到一个比恒温试管中液面上稍大的压力, 因此毛细管内的液面缓缓下降。当此压力差在毛细管端面上产生的作用力稍大于毛细管口溶液的 surface 张力时, 气泡就从毛细管口逸出。这个最大的压力差可由数字式微压差测量仪上读出。

如毛细管的半径为 r , 气泡由毛细管口逸出时受到向下的总作用力为 $\pi r^2 P_{max}$, 则有:

$$P_{max} = P_{system} - P_0 = \Delta h \rho g$$

- Δh : 数字式微压差测量仪上的读数
- g : 重力加速度
- ρ : 压力计内液体的密度

气泡在毛细管上受到表面张力引起的作用力为 $2\pi r \sigma$ 。气泡自毛细管口逸出时, 上述两种力看作相等, 即:

$$\pi r^2 P_{max} = \pi r^2 \Delta h \rho g$$

$$\sigma = \frac{r}{2} \Delta h \rho g$$

若用同一只毛细管和压力计, 在同一温度下, 对两种溶液而言, 则得:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\Delta h_1}{\Delta h_2}$$

$$\sigma_1 = \frac{\sigma_2}{\Delta h_2} \Delta h_1 = K' \Delta h_1$$

式中 K' 为毛细管常数。

用已知表面张力 σ_2 的液体为标准, 从上式可求出其他液体的表面张力 σ_1 。

Part 11

实验部分

Chapter 4

实验过程

4.1 实验仪器与试剂

仪器	数目	仪器	数目
超级恒温水浴	1 台	数字式微压差测量仪	1 台
恒温套管	1 支	毛细管 (半径为 0.15~0.2mm)	1 支
100mL 容量瓶	7 个	2mL 移液管	1 支
250mL 分液漏斗	1 个	500mL 塑料烧杯	1 个
正丁醇 (分析纯)			

4.2 实验步骤

1. 配制不同浓度的正丁醇溶液 用 2mL 移液管分别移取 0.40ml、0.80ml、1.20ml、1.60ml、2.00ml、2.40ml、2.80ml 正丁醇到 100ml 容量瓶中, 稀释定容, 置于 25°C 恒温水浴中恒温备用。
2. 测定纯水的表面张力, 记录压力差 Δp , 并由此确定毛细管常数 取一支浸泡在洗液中的毛细管依次用丙酮、蒸馏水反复清洗若干次, 同样把玻璃套管也清洗干净, 加上蒸馏水, 插上毛细管, 用套管下端的开关调节液面恰好与毛细管端面相切 (相切较难把握, 需仔细判断), 使样品在其中恒温 10 分钟。本实验采用机器控制使水慢慢滴下, 这时体系压力逐渐减小, 直至气泡由毛细管口冒出, 细心调节机器转速, 使出泡速度在 5-10 秒钟内出一个较好。注意气泡爆破前数字式微压差测量仪的读数, 并用电脑采集数据得到最大的压差值, 求平均值而得 Δp_{H_2O} 。根据手册查出 25°C 时水的表面张力为 $\sigma=71.97 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 以 $\sigma/\Delta p=K$ 求出所使用的毛细管常数, 此值控制在 8cm 左右为宜, 否则毛细管太粗误差较大, 毛细管太细, 易堵塞, 气泡很难逸出。

3. 测定不同浓度正丁醇的表面张力 将毛细管和内的残余液体用吸耳球吹尽, 毛细管外壁用下一个待测液冲洗干净, 将玻璃管用待测液润洗两次, 再将上述配制好的正丁醇溶液按照由稀至浓的顺序依次加入玻璃管中, 重复上述步骤进行测量。(每次测量前都要进行洗涤及润洗工作)

4. 注意事项:

- 测定用的毛细管一定要先洗干净, 否则气泡可能不能连续稳定地通过, 而使压力计的读数不稳定。
- 毛细管一定要垂直, 管口要和液面刚好接触。
- 表面张力和温度有关, 因此要等溶液恒温后再测量。
- 控制好出泡速度, 读取压力计的压力差时, 应取气泡单个逸出时的最大压力差。

Chapter 5

实验结果与讨论

5.1 实验数据及处理结果

1. 纯水表面张力及毛细管常数的计算 由 25°C 时水的表面张力为 $\sigma=71.97 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 可知: 毛细管常数 K 为: $K=\sigma/\Delta p=71.97/562=2.2703 \times 10^{-4}(\text{m})$

2. 不同浓度正丁醇溶液的表面张力的计算:

(a) 0.8mL 正丁醇 正丁醇浓度为: $0.8 \times 0.8109/(74.14 \times 0.1)=0.08750 \text{mol/L}=87.50 \text{mol/m}^3$. 表面张力为:

$$\sigma = K \cdot \Delta p = 2.2703 \times 10^{-4} \times 273 = 61.98 \times 10^{-3}(\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$$

(b) 1.2mL 正丁醇 正丁醇浓度为: $1.2 \times 0.8109/(74.14 \times 0.1)=0.13125 \text{mol/L}=131.25 \text{mol/m}^3$.

可得表面张力为:

$$\sigma = K \cdot \Delta p = 2.2703 \times 10^{-4} \times 246 = 55.85 \times 10^{-3}(\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$$

(c) 1.6mL 正丁醇 正丁醇浓度为: $1.6 \times 0.8109/(74.14 \times 0.1)=0.17500 \text{mol/L}=175.00 \text{mol/m}^3$.

表面张力为:

$$\sigma = K \cdot \Delta p = 2.2703 \times 10^{-4} \times 238 = 54.03 \times 10^{-3}(\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$$

(d) 2.0mL 正丁醇 正丁醇浓度为: $2.0 \times 0.8109/(74.14 \times 0.1)=0.21875 \text{mol/L}=218.75 \text{mol/m}^3$.

可得表面张力为:

$$\sigma = K \cdot \Delta p = 2.2703 \times 10^{-4} \times 232 = 52.67 \times 10^{-3}(\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$$

(e) 2.4mL 正丁醇 正丁醇浓度为: $2.4 \times 0.8109 / (74.14 \times 0.1) = 0.26250$
 $\text{mol/L} = 262.50 \text{ mol/m}^3$.

可得表面张力为:

$$\sigma = K \cdot \Delta p = 2.2703 \times 10^{-4} \times 224 = 50.85 \times 10^{-3} (\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$$

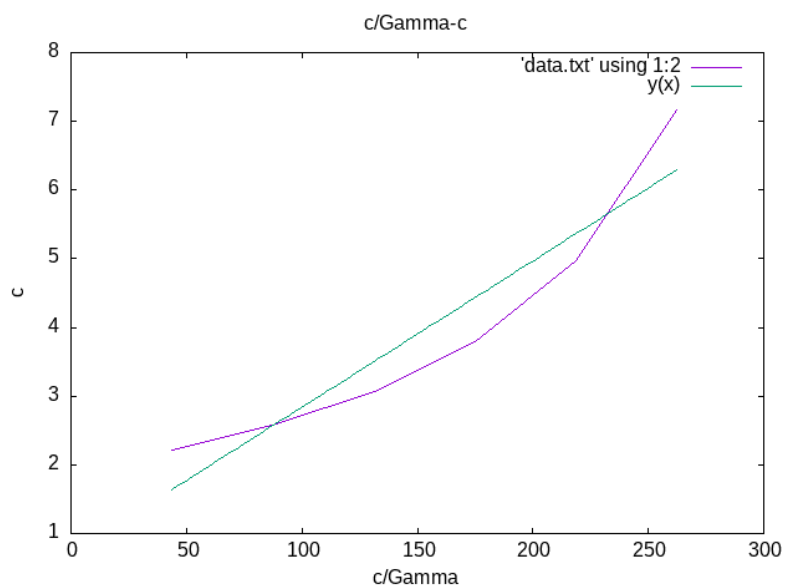
(f) 2.8mL 正丁醇 正丁醇浓度为: $2.8 \times 0.8109 / (74.14 \times 0.1) = 0.30625$
 $\text{mol/L} = 306.25 \text{ mol/m}^3$.

可得表面张力为:

$$\sigma = K \cdot \Delta p = 2.2703 \times 10^{-4} \times 211 = 47.90 \times 10^{-3} (\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$$

3. 作表面张力与浓度 (σ - c) 的关系图, 并求吸附量 Γ 根据公式:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)$$



则

$$\Gamma_{\infty} = \frac{1}{k} = 4.699248 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^3$$

正丁醇分子的横截面积为:

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \tilde{N}} = 3.533627 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

5.2 结果分析与讨论

1. 实验中在测量水及正丁醇的最大压差时, 每次测完一组数据都要用丙酮、蒸馏水反复洗涤毛细管, 很费时, 后经老师指导, 若毛细管可正常出气泡, 则可不必要每次都经这么麻烦的步骤去洗涤, 可按下述步骤进行快速洗涤: 将毛细管和内的残余液体用吸耳球吹尽, 毛细管外壁用下一个待测液冲洗干净, 将玻璃管用待测液润洗两次。这么节省了不少时间, 最后测量结果也较好, 但是最终在计算 Γ_{∞} , 所作的曲线线性不好, 有可能就是这一步没洗干净造成的。
2. 在进行多项式拟合时, 曾经考虑用较高次的多项式进行拟合, 但最后所得结果都无法较好的反应曲线的趋势, 只有二次拟合所得曲线与数据走向趋势符合的很好, 虽然用高阶的多项式可能所得拟合曲线的相关性较好, 但是由计算方法课中所学知识可知, 相关性的提高是计算方法原理本身所决定的, 并不能说明曲线与数据走向符合的较好, 所以最终选择了二次多项式拟合, 这样在数据处理时也较为方便, 但是并不能保证一定是较好的方法, 而且可能带来一定误差。
3. 在计算吸附量时不同的拟合公式会对最后结果有较大影响, 不同的公式会有不同的切线方程, 会得到不同的吸附量, 而在计算时, 因为吸附量, 所以即使改变, 对最后的计算结果仍有较大的影响, 导致所作曲线不准确, 最后所得的曲线线性不好, 可能与这也有一定的关系。

Part 111

结论

本实验通过最大气泡法对水以及正丁醇最大压力差的测定, 得出不同溶液表面张力的数值, 进而通过相关的数据处理, 得出正丁醇的饱和吸附量以及横截面积, 虽然最后的结果不是很理想, 但基本上在可接受的范围内, 在低浓度下与理论也有较好的吻合。说明关于吸附的理论在低浓度时较为准确, 这也从另一方面证明了实验的合理性及准确性。

Part IV

参考文献

1. 中国科学技术大学化学实验教学中心物理化学实验讲义
2. 《物理化学下》 傅献彩等编高等教育出版社

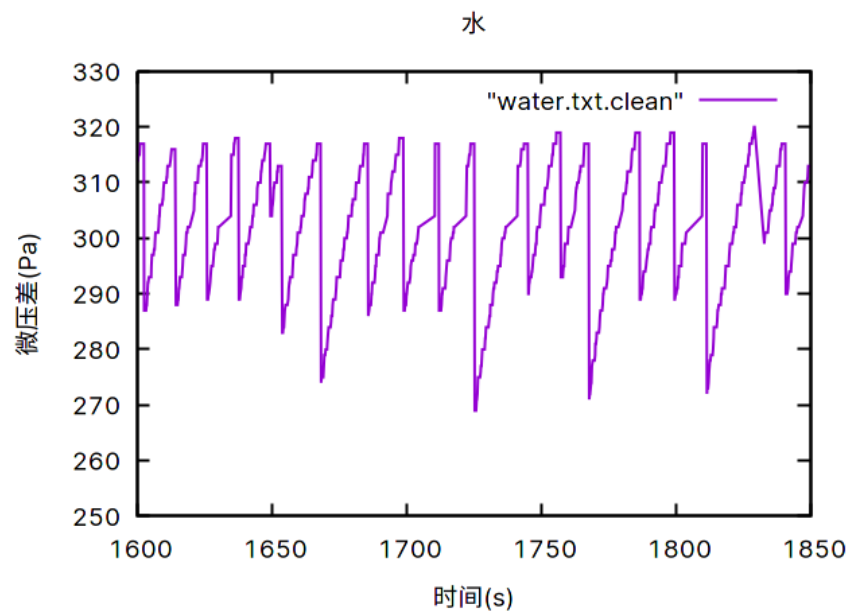
Part V

附录: 数据处理过程

Chapter 6

纯水表面张力和毛细管常数的计算

电脑记录数据做图如下:



最大压强差读数数据记录如下:

序号	1	2	3	4	5	6	平均
最大压强差读数 $\Delta p(\text{Pa})$	317	317	317	318	317	317	317

最大压强读数平均:

$$\Delta p = \frac{317 \times 5 + 318}{6} = 317(Pa)$$

由 $25^{\circ}C$ 时水的表面张力为 $\sigma=71.97 \times 10^{-3}N \cdot m^{-1}$ 可知毛细管常数 K 为:

$$K = \sigma/\Delta p = 71.97 \times 10^{-3}/317 = 2.2703 \times 10^{-4}(m)$$

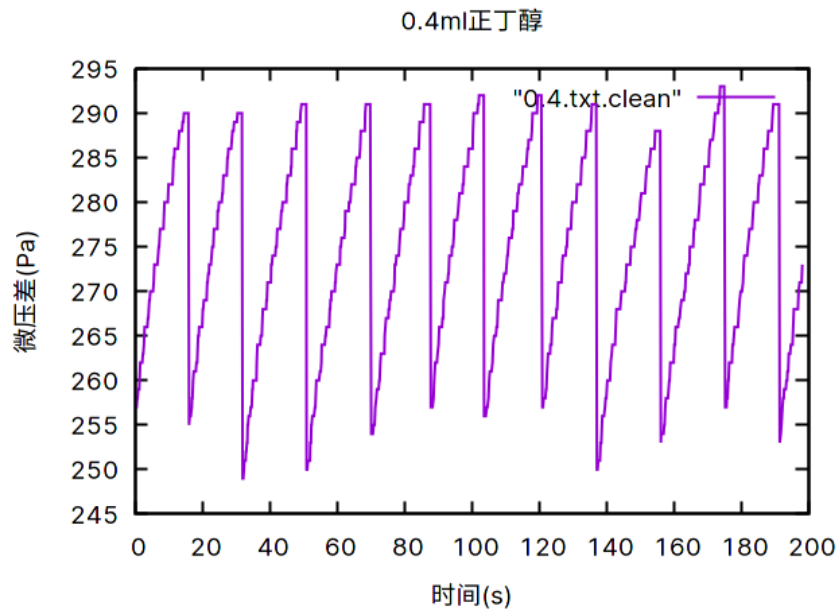
Chapter 7

不同浓度正丁醇溶液的表面张力的计算

7.1 0.4mL 正丁醇

100 mL 容量瓶中含 0.4 mL 正丁醇。由于正丁醇分子量为 74.14, 密度为 0.8109 g/cm^3 故得正丁醇浓度为: $0.4 \times 0.8109 / (74.14 \times 0.1) = 0.04375 \text{ mol/L} = 43.75 \text{ mol/m}^3$.

电脑记录数据作图如下:



最大压强差读数数据记录如下:

序号	1	2	3	4	5	6	平均
最大压强差读数 $\Delta p(Pa)$	291	291	291	292	292	291	291

最大压强读数平均:

$$\Delta p = \frac{291 \times 4 + 292 \times 2}{6} = 291(Pa)$$

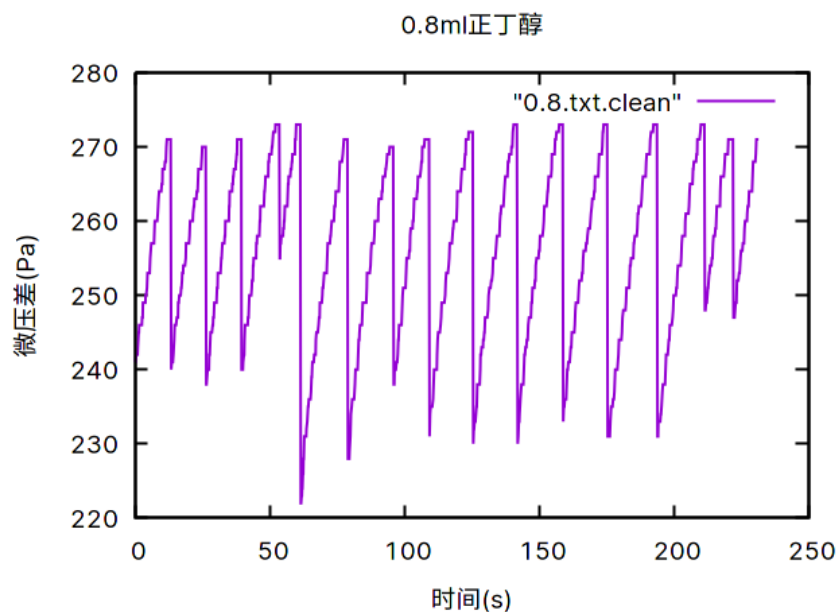
由公式 $\sigma = K \cdot \Delta p$ 可得表面张力为:

$$\sigma = K \cdot \Delta p = 2.2703 \times 10^{-4} \times 291 = 66.07 \times 10^{-3}(N \cdot m^{-1})$$

7.2 0.8mL 正丁醇

100 mL 容量瓶中含 0.8 mL 正丁醇。由于正丁醇分子量为 74.14, 密度为 0.8109 g/cm^3 故得正丁醇浓度为: $0.8 \times 0.8109 / (74.14 \times 0.1) = 0.08750 \text{ mol/L} = 87.50 \text{ mol/m}^3$.

电脑记录数据作图如下:



最大压强差读数数据记录如下:

序号	1	2	3	4	5	6	平均
最大压强差读数 $\Delta p(Pa)$	272	273	273	273	273	273	273

最大压强读数平均:

$$\Delta p = \frac{273 \times 5 + 272}{6} = 273(Pa)$$

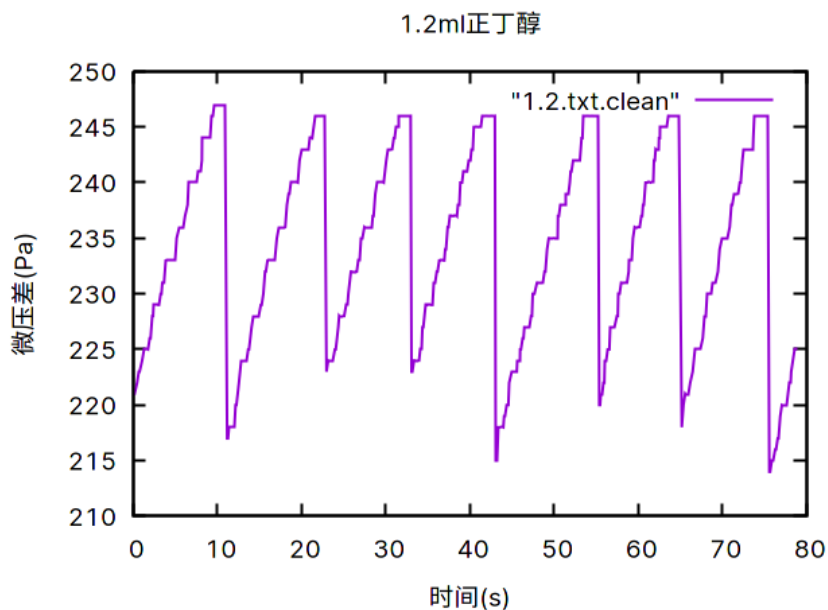
由公式 $\sigma = K \cdot \Delta p$ 可得表面张力为:

$$\sigma = K \cdot \Delta p = 2.2703 \times 10^{-4} \times 273 = 61.98 \times 10^{-3}(N \cdot m^{-1})$$

7.3 1.2mL 正丁醇

100 mL 容量瓶中含 1.2 mL 正丁醇。由于正丁醇分子量为 74.14, 密度为 0.8109 g/cm^3 故得正丁醇浓度为: $1.2 \times 0.8109 / (74.14 \times 0.1) = 0.13125 \text{ mol/L} = 131.25 \text{ mol/m}^3$ 。

电脑记录数据作图如下:



最大压强差读数数据记录如下:

序号	1	2	3	4	5	6	平均
最大压强差读数 $\Delta p(Pa)$	246	246	246	246	246	246	246

最大压强读数平均:

$$\Delta p = \frac{246 \times 6}{6} = 246(Pa)$$

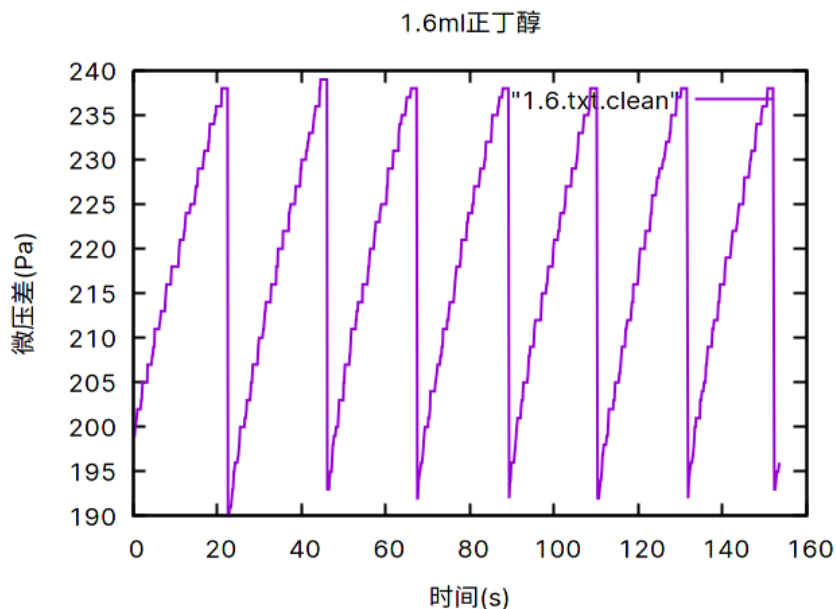
由公式 $\sigma = K \cdot \Delta p$ 可得表面张力为:

$$\sigma = K \cdot \Delta p = 2.2703 \times 10^{-4} \times 246 = 55.85 \times 10^{-3}(N \cdot m^{-1})$$

7.4 1.6mL 正丁醇

100 mL 容量瓶中含 1.6 mL 正丁醇。由于正丁醇分子量为 74.14, 密度为 0.8109 g/cm^3 故得正丁醇浓度为: $1.6 \times 0.8109 / (74.14 \times 0.1) = 0.17500 \text{ mol/L} = 175.00 \text{ mol/m}^3$ 。

电脑记录数据作图如下:



最大压强差读数数据记录如下:

序号	1	2	3	4	5	6	平均
最大压强差读数 $\Delta p(\text{Pa})$	239	238	238	238	238	238	238

最大压强读数平均:

$$\Delta p = \frac{238 \times 5 + 239}{6} = 238(\text{Pa})$$

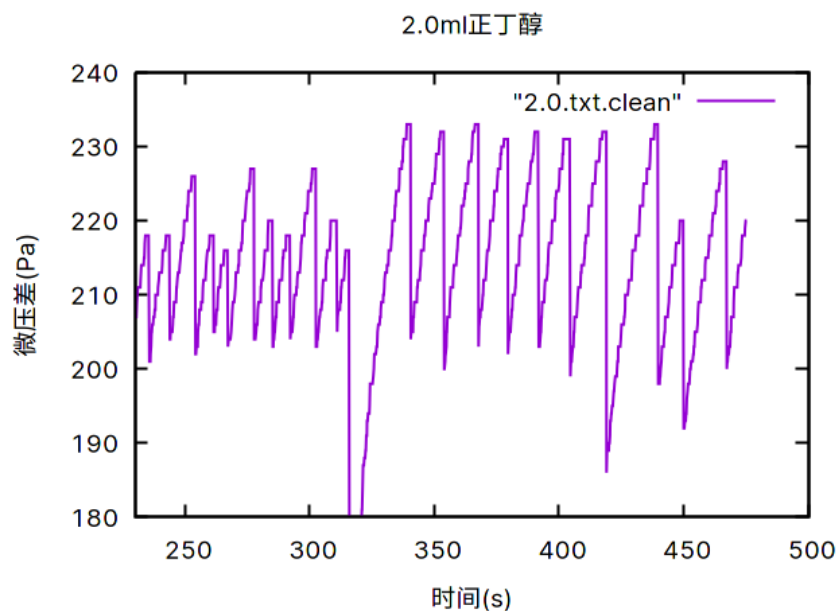
由公式 $\sigma = K \cdot \Delta p$ 可得表面张力为:

$$\sigma = K \cdot \Delta p = 2.2703 \times 10^{-4} \times 238 = 54.03 \times 10^{-3} (\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$$

7.5 2.0mL 正丁醇

100 mL 容量瓶中含 2.0 mL 正丁醇。由于正丁醇分子量为 74.14, 密度为 0.8109 g/cm^3 故得正丁醇浓度为: $2.0 \times 0.8109 / (74.14 \times 0.1) = 0.21875 \text{ mol/L} = 218.75 \text{ mol/m}^3$ 。

电脑记录数据作图如下:



最大压强差读数数据记录如下:

序号	1	2	3	4	5	6	平均
最大压强差读数 $\Delta p(Pa)$	233	232	233	231	232	231	232

最大压强读数平均:

$$\Delta p = \frac{233 + 233 + 232 + 232 + 231 + 231}{6} = 232(Pa)$$

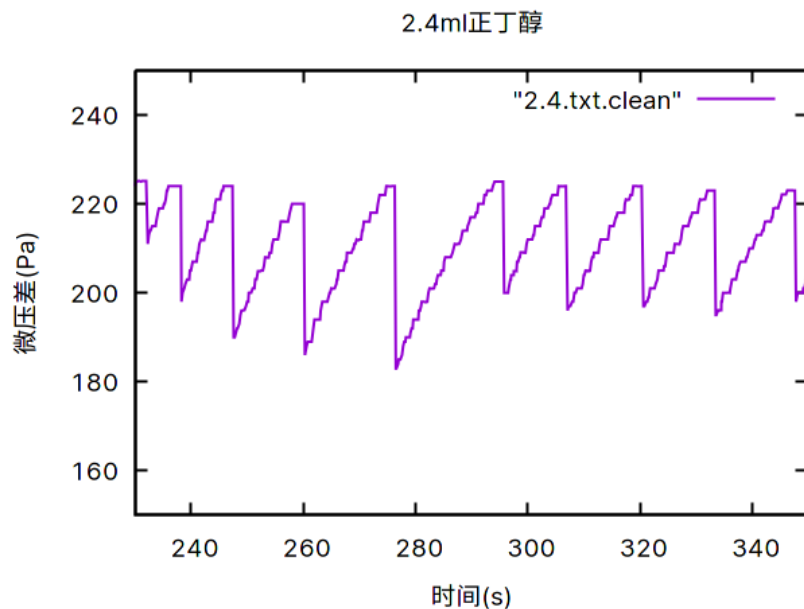
由公式 $\sigma = K \cdot \Delta p$ 可得表面张力为:

$$\sigma = K \cdot \Delta p = 2.2703 \times 10^{-4} \times 232 = 52.67 \times 10^{-3}(N \cdot m^{-1})$$

7.6 2.4mL 正丁醇

100 mL 容量瓶中含 2.4 mL 正丁醇。由于正丁醇分子量为 74.14, 密度为 $0.8109 g/cm^3$ 故得正丁醇浓度为: $2.4 \times 0.8109 / (74.14 \times 0.1) = 0.26250 mol/L = 262.50 mol/m^3$.

电脑记录数据作图如下:



最大压强差读数数据记录如下:

序号	1	2	3	4	5	6	平均
最大压强差读数 $\Delta p(\text{Pa})$	224	225	224	224	223	223	224

最大压强读数平均:

$$\Delta p = \frac{224 \times 3 + 223 \times 2 + 225}{6} = 224(\text{Pa})$$

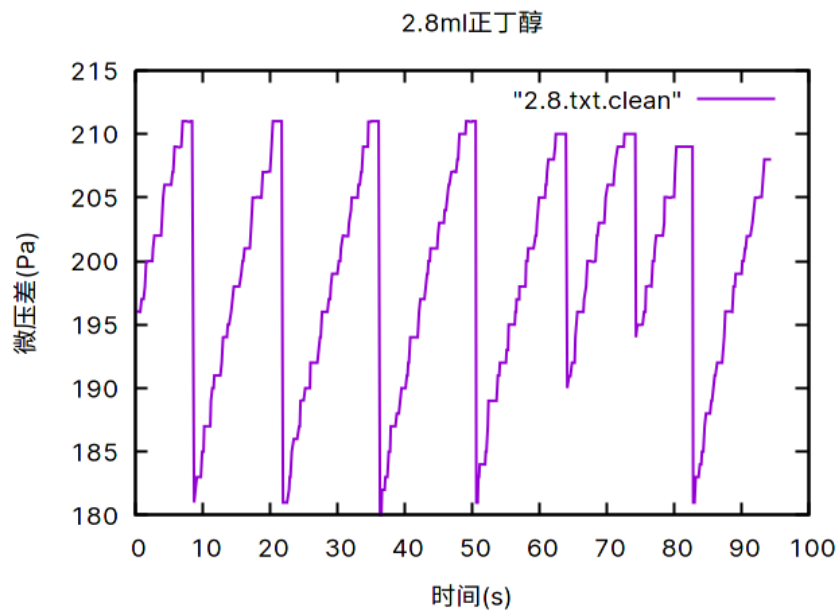
由公式 $\sigma = K \cdot \Delta p$ 可得表面张力为:

$$\sigma = K \cdot \Delta p = 2.2703 \times 10^{-4} \times 224 = 50.85 \times 10^{-3} (\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$$

7.7 2.8mL 正丁醇

100 mL 容量瓶中含 2.8 mL 正丁醇。由于正丁醇分子量为 74.14, 密度为 0.8109 g/cm^3 故得正丁醇浓度为: $2.8 \times 0.8109 / (74.14 \times 0.1) = 0.30625 \text{ mol/L} = 306.25 \text{ mol/m}^3$.

电脑记录数据作图如下:



最大压强差读数数据记录如下:

序号	1	2	3	4	5	6	平均
最大压强差读数 $\Delta p(Pa)$	211	211	211	211	210	210	211

最大压强读数平均:

$$\Delta p = \frac{211 \times 4 + 210 \times 2}{6} = 211(Pa)$$

由公式 $\sigma = K \cdot \Delta p$ 可得表面张力为:

$$\sigma = K \cdot \Delta p = 2.2703 \times 10^{-4} \times 211 = 47.90 \times 10^{-3}(N \cdot m^{-1})$$

Chapter 8

作表面张力与浓度 (σ - c) 的关系图, 求吸附量 Γ

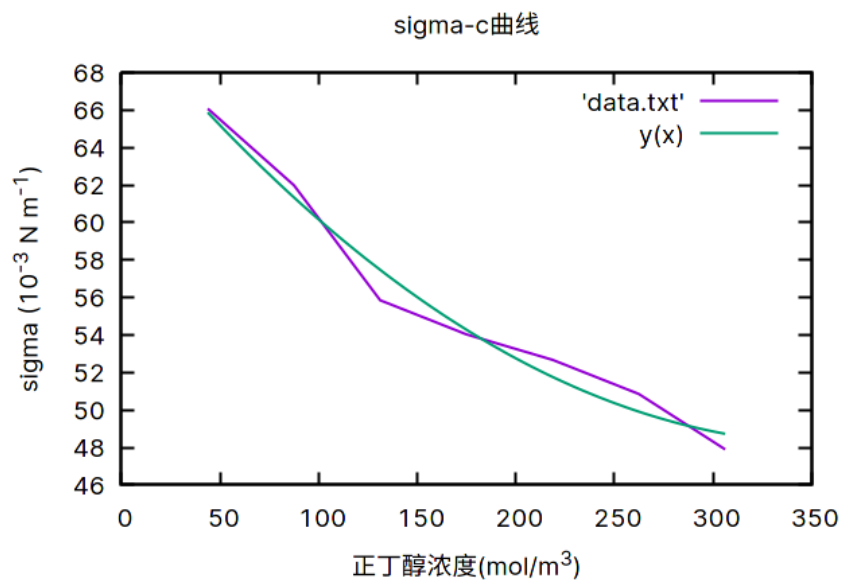
作 σ - c 图, 用多次方拟合各个数据点, 得到光滑曲线和曲线的多项式方程 $\sigma = f(c)$; 微商后得到切线微分方程式

$$\frac{d\sigma}{dc} = f'(c)$$

如下图所示。在光滑曲线上选取 6-7 个浓度点, 代入

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)$$

计算不同浓度溶液的吸附量 Γ 值。



其中

$$y = ax^2 + bx + c$$

- $a = 0.000175207$
- $b = -0.126588$
- $c = 71.0671$

correlation matrix of the fit parameters:

	a	b	c
a	1.000		
b	-0.977	1.000	
c	0.840	-0.924	1.000

进行二次多项式拟合所得方程为:

$$\sigma = 1.75207 \times 10^{-4} C^2 - 0.126588 C + 71.0671$$

微商后得切线微分方程式

$$\frac{d\sigma}{dc} = 3.50414 \times 10^{-4} C - 0.126588$$

8.1 C_1

$$\Gamma_1 = -\frac{43.75}{8.314 \times 298.15} \times (3.50414 \times 10^{-7} \times 43.75 - 0.126588 \times 10^{-3}) = 1.963641 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$$

$$\frac{C}{\Gamma} = 2.218837 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

8.2 C_2

$$\Gamma_2 = -\frac{87.50}{8.314 \times 298.15} \times (3.50414 \times 10^{-7} \times 87.50 - 0.126588 \times 10^{-3}) = 3.386126 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$$

$$\frac{C}{\Gamma} = 2.584074 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

8.3 C_3

$$\Gamma_3 = -\frac{131.25}{8.314 \times 298.15} \times (3.50414 \times 10^{-7} \times 131.25 - 0.126588 \times 10^{-3}) = 4.267454 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$$

$$\frac{C}{\Gamma} = 3.075604 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

8.4 C_4

$$\Gamma_4 = -\frac{175.00}{8.314 \times 298.15} \times (3.50414 \times 10^{-7} \times 175.00 - 0.126588 \times 10^{-3}) = 4.607626 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$$

$$\frac{C}{\Gamma} = 3.798051 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

8.5 C_5

$$\Gamma_5 = -\frac{218.75}{8.314 \times 298.15} \times (3.50414 \times 10^{-7} \times 218.75 - 0.126588 \times 10^{-3}) = 4.406642 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$$

$$\frac{C}{\Gamma} = 4.964098 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

8.6 C_6

$$\Gamma_6 = -\frac{262.50}{8.314 \times 298.15} \times (3.50414 \times 10^{-7} \times 262.50 - 0.126588 \times 10^{-3}) = 3.664501 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$$

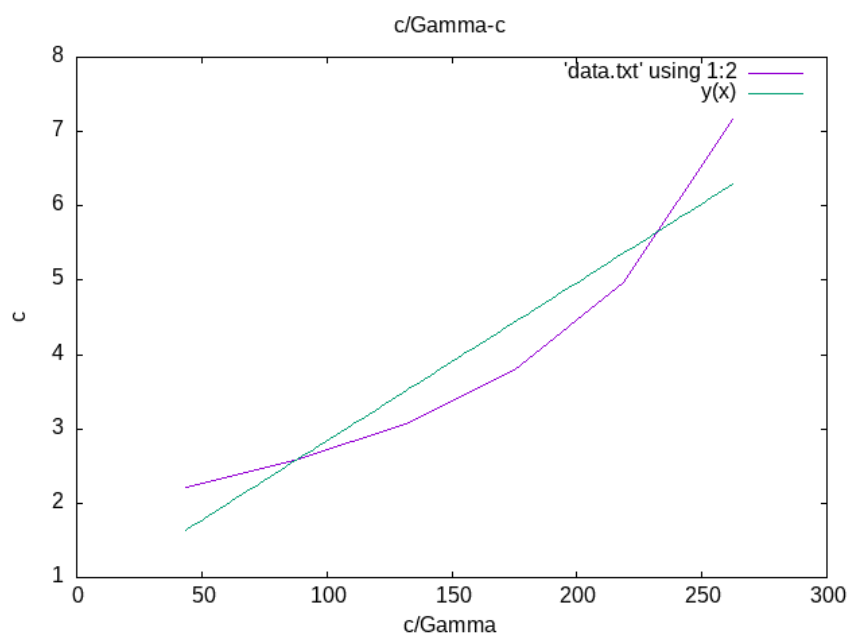
$$\frac{C}{\Gamma} = 7.163321 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

Chapter 9

作图求饱和吸附量 Γ_{∞}

由直线斜率根据公式

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{C}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{K\Gamma_{\infty}}$$



- $k = 0.02128 \pm 0.0037$ (17.39%)
- $b = 0.708837 \pm 0.6304$ (88.93%)

则

$$\Gamma_{\infty} = \frac{1}{k} = 4.699248 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^3$$

正丁醇分子的横截面积为:

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_\infty \tilde{N}} = 3.533627 \times 10^{-19} m^2$$