

Op.155. No.10 溶液中的吸附作用和表面张力的测定

孙肇远 PB22030708, Nov. 2024

University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui, China

1. 引言

本实验基于毛细现象的规律, 利用最大气泡压力法得到了梯度浓度正丁醇溶液的表面张力, 通过拟合曲线与 Gibbs 公式, 计算出各个浓度时的吸附量, 最后利用 Langmuir 吸附模型推出极限吸附量, 并得到了正丁醇分子的横截面积.

2. 实验

2.1. 实验过程

恒温水浴温度设定在 25 °C, 用蒸馏水清洗恒温套管内壁, 同时将微压差测量仪校零. 洗涤毛细管: 用稀硝酸洗涤 15 次, 再用蒸馏水洗涤 5 次.

配置浓度梯度的正丁醇溶液: 100 mL 锥形瓶中分别加入 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0, 2.4 2.8 mL 正丁醇, 然后稀释至刻度, 放入恒温水浴中恒温.

对蒸馏水进行测量, 向恒温套管内加入一定量的蒸馏水, 插入毛细管, 确保垂直液面, 通过套管下端口放液, 至液面与毛细管下端相切. 打开蠕动泵抽气, 调节流速, 开始测量, 采集 6 个稳定峰值.

从下口放出上一组的液体, 并用待测组的溶液润洗仪器, 其余步骤一致, 从稀到浓测量所有的溶液.

测量完成后, 关闭仪器, 洗涤并打扫卫生.

3. 结果与讨论

3.1. 数据分析与结果讨论

本实验中测量了压强差随时间变化, 得到了较稳定的压强差峰值 (误差在 2 Pa 以内), 而泵速对压强差可能的稳定取值有较大影响, 一直在低泵速下的稳定压强差 Δp_1 , 与在高泵速下的稳定压强差 Δp_2 会相差较多, 而本实验中并未保持统一标准, 这使得不同组间的数据不具有同一前提. 且有可能这两种做法会使得实验值偏离理论公式预测.

具体数据如附件表格所示.

处理原始数据, 得到有毛细管常数 $K' = 1.1027e - 4$, 遂有表面张力 \sim 浓度关系, 我们选择六次方程拟合, 得到方程

$$\sigma = -995.11503c^6 + 1016.8298c^5 - 389.86083c^4 + 67.87462c^3 - 4.69891c^2 - 0.09456c + 0.07196,$$

遂有微分形式, 再根据 Gibbs 公式得到 $c/\Gamma \sim c$ 线性关系:

$$c/\Gamma = 179256c + 2853, \quad [2]$$

$$\Gamma_{\infty} = \frac{1}{k} = 5.5786e - 6, \quad [3]$$

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A} = 2.9766e - 19 = 30 \text{ \AA}^2. \quad [4]$$

对于本次实验, 选取拟合函数是重要的问题. 拟合的准确性不代表最终的线性关系准确性:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}, \quad [5]$$

$$c/\Gamma = -RT \frac{dc}{d\sigma} = kc + b, \quad [6]$$

可见若选取 c 是 σ 的指数函数, 即 σ 是 c 的对数函数 (这可以视作一种无穷维多项式) 时, 将会有严格线性关系.

而笔者使用多项式拟合, 其虽较为贴近, 但线性关系并不好, 一点点的差异会带来较大的斜率变化.

同时还具有上文的问题, 实验后期时, 笔者采用了高泵速再降低的手段, 导致前后期差异较大, 而根据理论值计算, 仅考虑前期的数据得到的结果更贴近实际值. 也就是说, 后期的实验操作使得实验中发生了偏离理论值的情况, 对此, 笔者尚未查明, 在下文的误差分析中有可能的解释.

3.2. 误差分析讨论

本实验可能误差如下:

- 1° 仪器本身存在一定的系统误差, 使用微压差测量仪读取压差时, 每次有 1 Pa 的误差; 同时由于仪器可能存在漏气情况, 会导致测量的压差偏小; 恒温的温控装置也存在误差;
- 2° 在配置一定浓度的正丁醇溶液的过程中, 可能由于实验操作的问题, 导致配置的溶液浓度存在一定的误差, 并且我们所采用的是浓度而非活度, 在浓度较高的情况下可能会带来一定的误差;
- 3° 在实验中蠕动泵可能抽速偏快, 而较快的抽速可能会使得气泡从形成到逸出的过程加快, 从而使得气泡与外界气压的平衡是非准静态的, 从而导致所测得的压力差并非最大的气泡压力, 从而造成误差;
- 4° 由于观察的问题, 在测量过程中我们难以控制毛细管下端恰好与液面相切, 实际操作中存在部分浸入水中, 这部分会造成一定的液压, 从而导致误差;
- 5° 可能在实验数据的分析处理中存在偏差, 比如可能表面压力与浓度的关系比较复杂, 我们用多项式拟合可能就会带来不小的偏差; 同时, 我们用 Langmuir 模型分析正丁醇体系可能本身存在偏差, 实际过程中正丁醇可能不一定采取单分子层吸附, 这只是一个近似的方法.

可能可行的改进方式:

- 1° 由于本实验中装置可能存在一定的漏气现象以及数字式微压差测量仪测量数据不精确, 我们可以适当减小安全瓶的体积, 同时用效果更好的胶布密封 (或涂凡士林), 从

而增强气密性, 让微压差读数更准确;

2° 更换更加灵敏的蠕动泵, 从而可以将泵速调节至更合适的范围, 使得气泡逸出更均匀;

3° 可以在恒温套管内壁标一些刻度, 从而方便观察毛细管下端是否与液面相切;

4° 考虑多种数据处理方法, 选择最优拟合方案, 并合理估计其不确定性和可能带来的系统误差.

3.3. 实验体会与认识

通过本次实验, 我们对物理化学中关于表面张力与表面吸附的内容有了更加深刻的认识, 了解并掌握了最大气泡压力法这一测定表面张力的方法, 增进了对表面热力学的理解, 收获较大. 同时在实验中学会了控制体系均匀出现压力差, 同时成功利用电脑软件收集到了实验中的有关数据, 掌握了相关数据需要如何拟合处理.

4. 附件

4.1. 原始数据处理

处理过程中数据全部取绝对值处理.

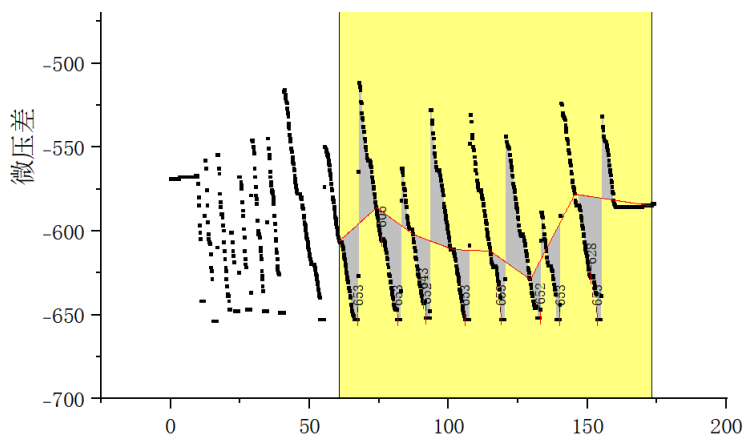


Fig. 1. 纯水处理的峰值

得到平均值 $\Delta p = 652.67$.

已知 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下水表面张力 $\sigma = 71.97\text{e} - 3$, 则有毛细管常数 $K' = 1.1027\text{e} - 4$.

正丁醇密度为 0.8098 g/mL , 故从体积分数得到摩尔浓度, 再读取各浓度下峰值, 并计算表面张力, 得到下表:

体积分数/%	浓度/M	平均峰值/Pa	表面张力/(1e - 4 N/m)
0	0	652.67	719.69921
0.4	0.04370	573.17	632.03456
0.8	0.08740	501.17	552.64016
1.2	0.13111	459.33	506.50319
1.6	0.17481	437.17	482.06736
2.0	0.21851	402.33	443.64929
2.4	0.26221	379.17	418.11076
2.8	0.30591	369.50	407.44765

Table 2. 各浓度正丁醇水溶液最大压差值

得到多项式拟合曲线:

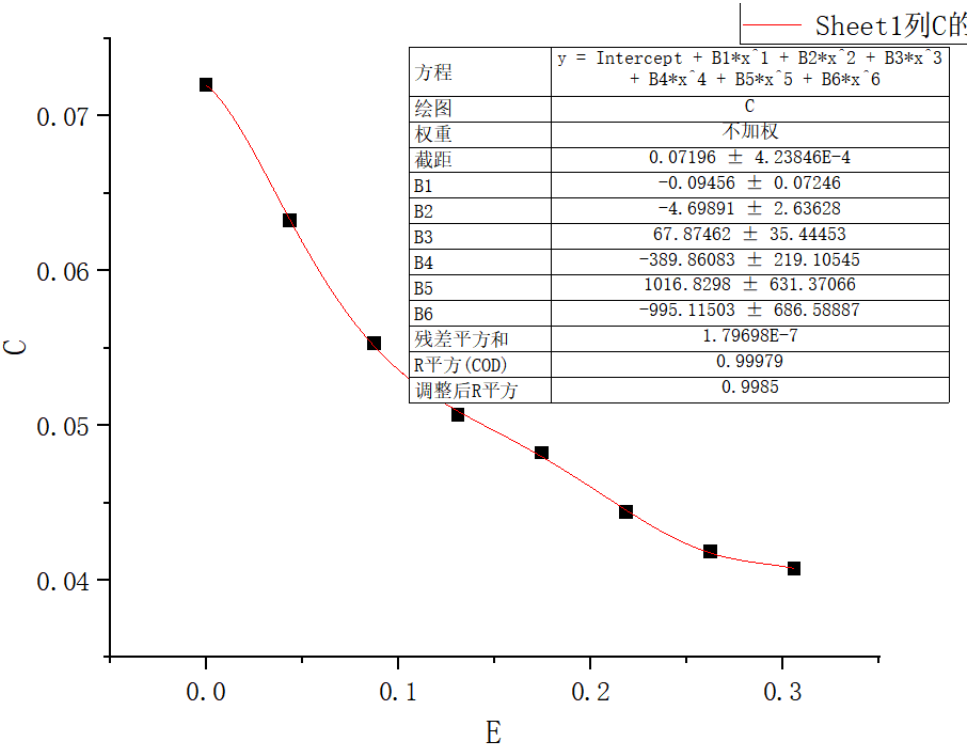


Fig. 3. $\sigma \sim c$ 拟合曲线

$$\sigma = -995.11503c^6 + 1016.8298c^5 - 389.86083c^4 + 67.87462c^3 - 4.69891c^2 - 0.09456c + 0.07196,$$

「7」

得到各点处 $\frac{d\sigma}{dc}$, 根据 Gibbs 公式 $\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$, 得到如下图数据:

C (Y)	D (Y)	E (Y)	F (Y)	G (Y)	H (Y)
\sigma		c	$\frac{\text{dif}\sigma}{\text{dif } c}$	\varGamma	$\frac{c}{\varGamma}$
1.1027*B/1	C*10000	A*0.8098/1	-0.09456-2*4.69891*E + 3*67.	-E/(8.3145	E/G
0.07197	719.69921	0	-0.09456	0	--
0.0632	632.03456	0.0437	-0.22894	3.96936E-6	11009.84884
0.05526	552.64016	0.0874	-0.1354	4.69522E-6	18615.56423
0.05065	506.50319	0.13111	-0.07006	3.64406E-6	35978.07716
0.04821	482.06736	0.17481	-0.07236	5.01838E-6	34833.62105
0.04436	443.64929	0.21851	-0.07931	6.87595E-6	31778.95015
0.04181	418.11076	0.26221	-0.03971	4.13073E-6	63478.56988
0.04074	407.44765	0.30591	-0.02831	3.43545E-6	89046.56004

Fig. 4. 各物理量总表格

得到吸附量与浓度

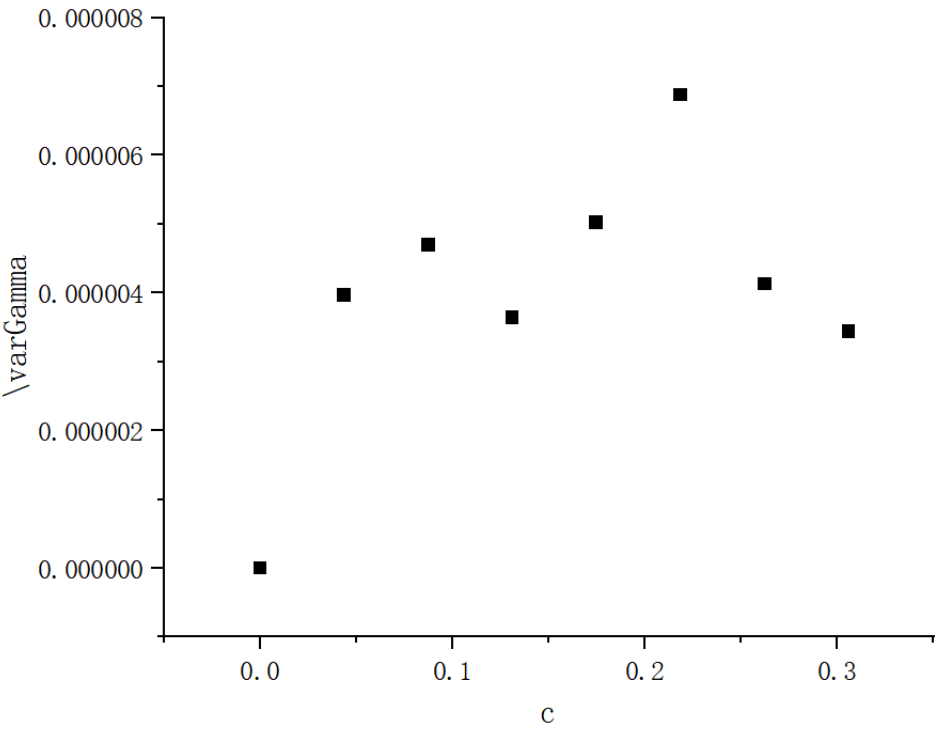
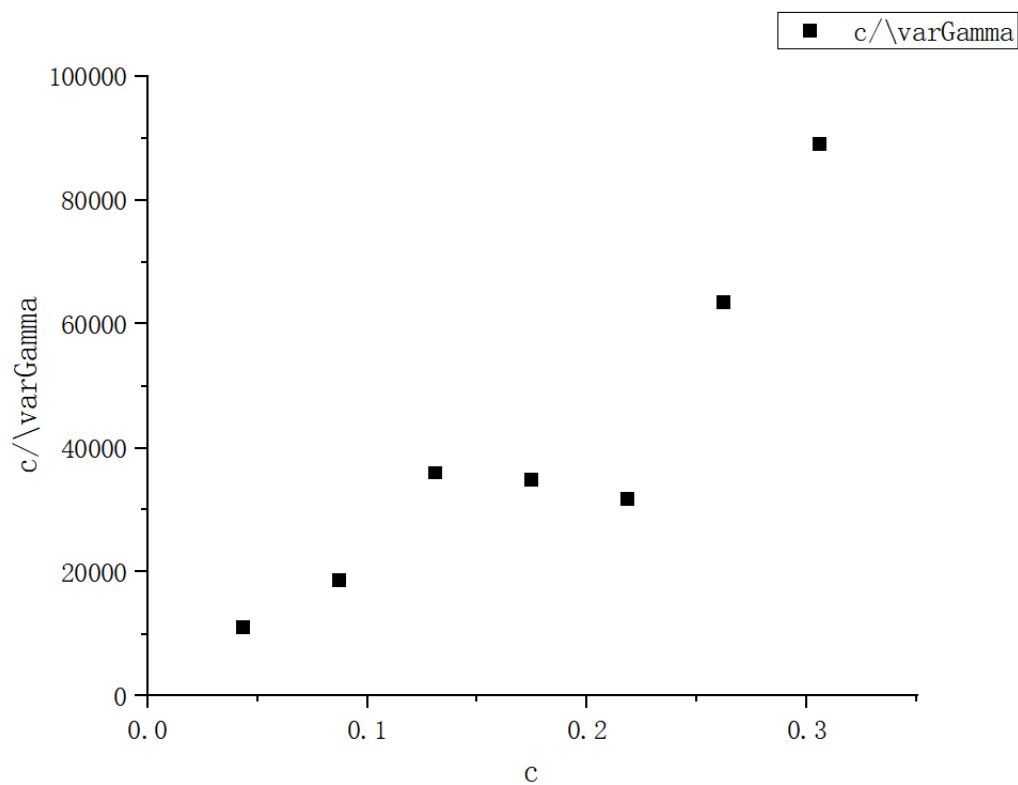
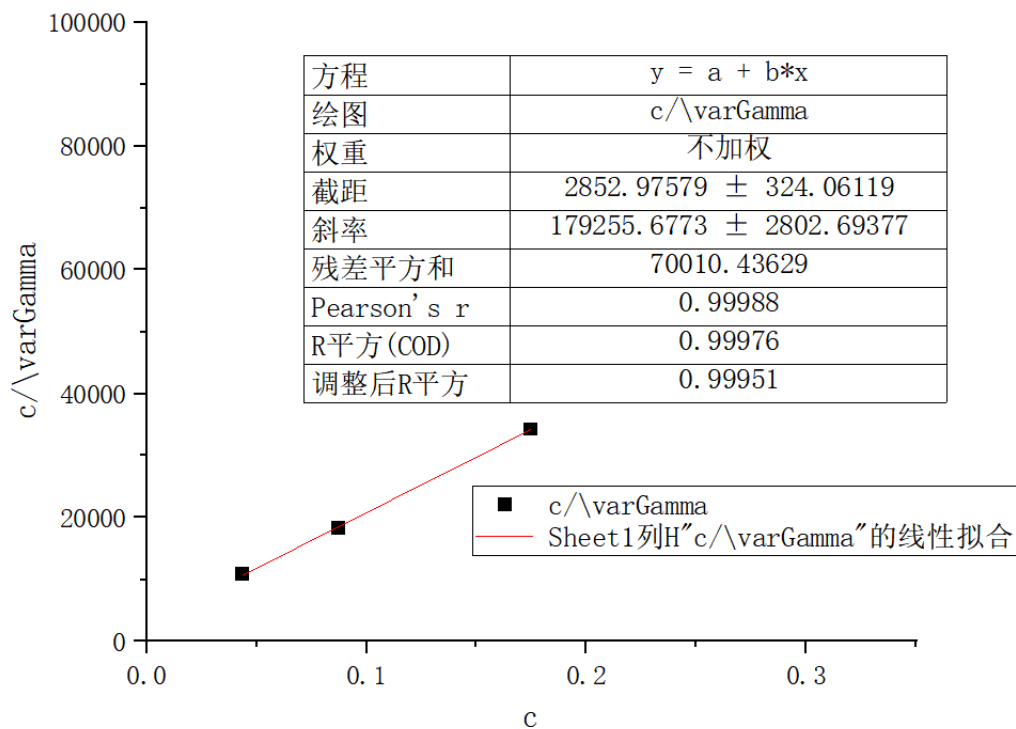


Fig. 5. $\varGamma \sim c$ 关系图

Fig. 6. $c/\Gamma \sim c$ 关系图

去掉明显偏移的点, 进行拟合:

Fig. 7. $c/\Gamma \sim c$ 线性拟合

于是 $S_0 = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A} = 2.9766\text{e} - 19 = 30 \text{ \AA}^2$.

4.2. 原始数据

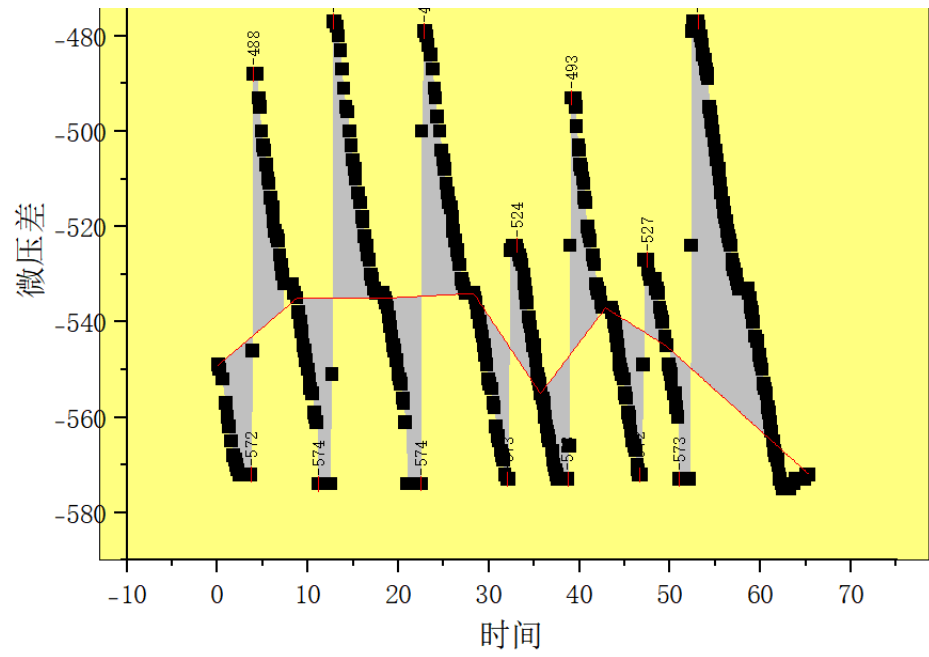


Fig. 8. 0.4 M

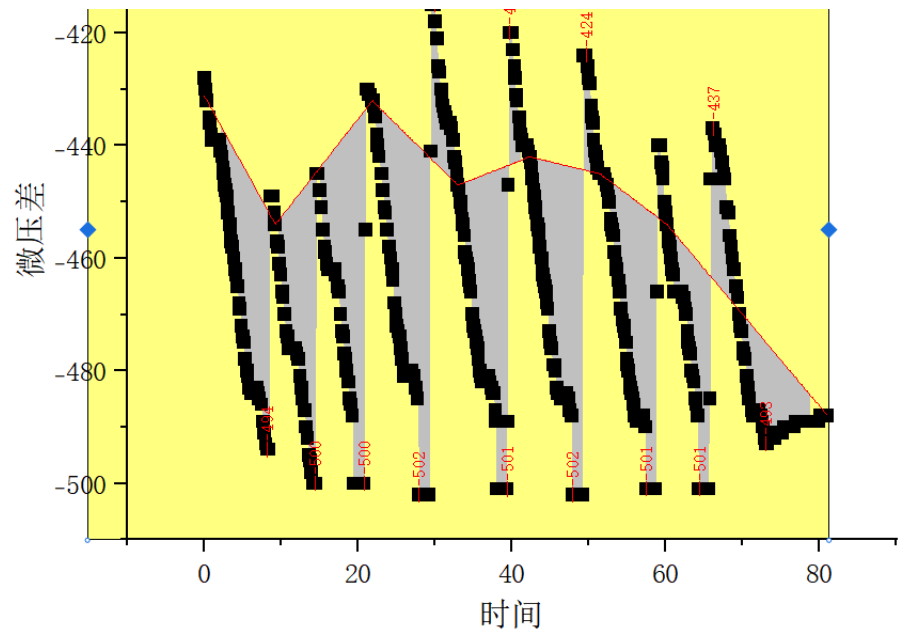


Fig. 9. 0.8 M

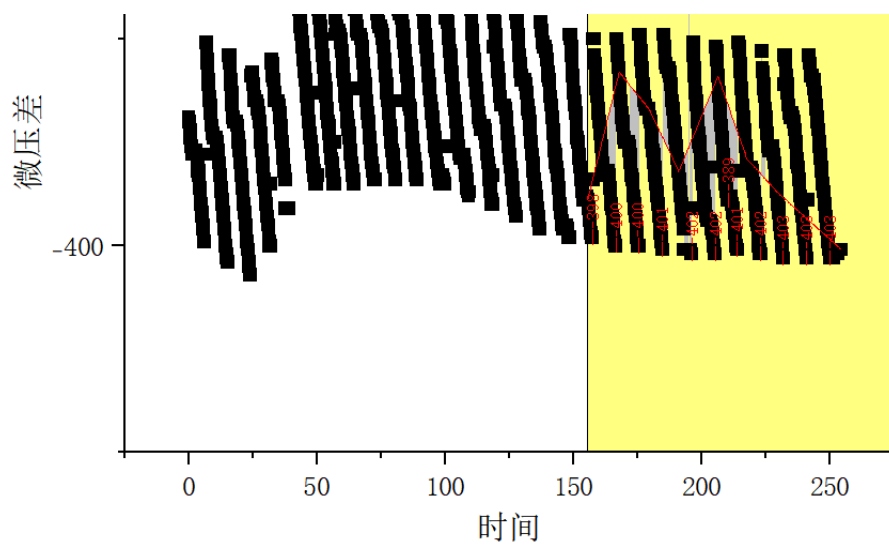


Fig. 12. 2.0 M

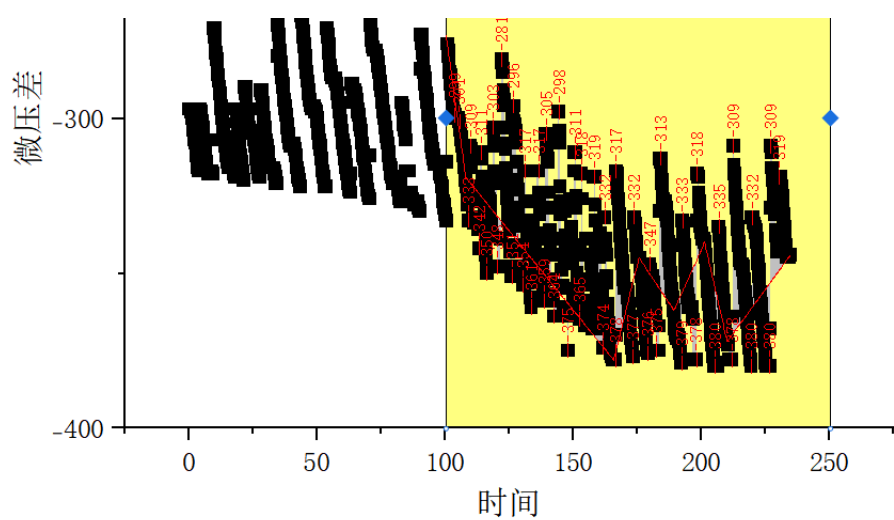


Fig. 13. 2.4 M

