

Ćwiczenie nr VII

IZOTERMA ADSORPCJI GIBBSA

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest możliwość ilościowego określenia wielkości molekularnej nadmiaru powierzchniowego $\Gamma_2^{(1)}$ z pomiarów makroskopowych napięcia powierzchniowego γ_l .

II. Zagadnienia wprowadzające

- Definicja napięcia powierzchniowego:
 - za pomocą siły (jednostka),
 - za pomocą pracy (jednostka).
- Metody pomiaru napięcia powierzchniowego:
 - metoda kapilarnego wzniesienia,
 - metoda kroplowa (stalagmometryczna),
 - metoda odrywania pierścienia (tensjometryczna),
 - metoda maksymalnego ciśnienia baniek (metoda Rebindera).
- Zależność napięcia powierzchniowego od temperatury.
- Napięcie powierzchniowe roztworów:
 - substancje kapilarnie lub powierzchniowo czynne,
 - równanie Szyszkowskiego,
 - reguła Traubego.
- Adsorpcja na powierzchni roztworów:
 - równanie adsorpcji Gibbsa,
 - równanie izotermy adsorpcji Gibbsa.
- Struktura adsorpcyjnych warstw powierzchniowych.
- Wpływ temperatury na napięcie powierzchniowe roztworów.

Literatura obowiązuja:

- J. Ościk, „Adsorpcja”, PWN Warszawa, 1979, str.15–52.

III. Część teoretyczna

III. 1. Wprowadzenie

Procesy zachodzące na powierzchni kontaktujących się ze sobą faz, czyli na powierzchni międzyfazowej, odgrywają doniosłą rolę w wielu zjawiskach fizycznych i chemicznych. Można tu wymienić zjawiska związane z istnieniem stanu koloidalnego, katalizą heterogeniczną, zjawiska elektrokinetyczne, procesy elektrodowe, i w końcu jedno z najważniejszych zjawisk powierzchniowych – adsorpcję.

Pomiędzy cząsteczkami w dowolnym stanie skupienia działają siły spójności (kohezji), zwane ogólnie siłami van der Waalsa. O ile w głębi fazy siły te są zrównoważone, to na powierzchni występuje ich siła wypadkowa skierowana prostopadle do powierzchni międzyfazowej.

Wskutek tego cząsteczki lub atomy powierzchniowe znajdują się w innym stanie energetycznym niż cząsteczki wewnątrz każdej z faz. Ta dodatkowa energia nazwana została **energią powierzchniową** lub **międzyfazową**. Determinuje ona odmienne, w porównaniu z wnętrzem fazy, właściwości jej powierzchni.

Niezrównoważone siły ze strony graniczących faz (siły powierzchniowe) powodują to, że w warstwie międzyfazowej następuje zazwyczaj zmiana liczby cząsteczek (atomów lub jonów) w porównaniu z ich liczbą w fazie objętościowej. Zjawisko zmian stężenia substancji na powierzchni międzyfazowej nosi nazwę **adsorpcji międzyfazowej**. Biorąc pod uwagę pierwsze kryterium, możemy rozpatrywać adsorpcję w następujących układach:

- ciecz – gaz,
- ciało stałe – gaz,
- ciało stałe – ciecz,
- ciecz – ciecz,

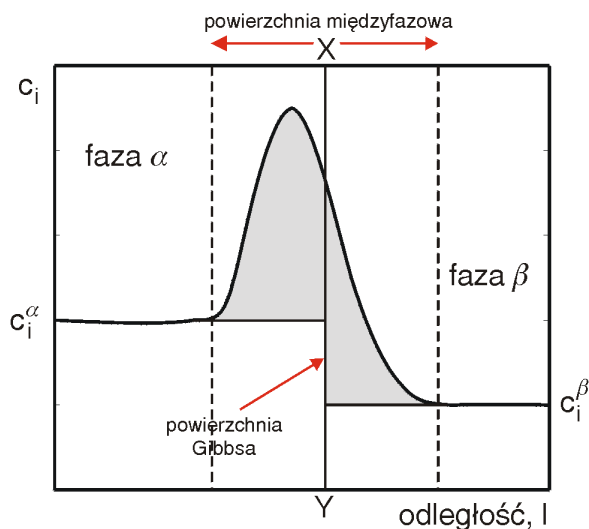
Procesy adsorpcyjne można podzielić ze względu na rodzaj graniczących ze sobą faz i ze względu na rodzaj sił działających na powierzchni

III. 2. Nadmiar powierzchniowy i sposoby jego wyrażania

Rys. 1 przedstawia schematycznie układ złożony z dwóch faz, α i β , rozdzielonych powierzchnią XY. Po wprowadzeniu do układu n_i moli substancji „i”, nastąpi jej podział pomiędzy obie fazy. Stężenie substancji „i” w każdej z nich oznaczymy jako c_i^α i c_i^β . Proces adsorpcji powoduje to, że stężenia substancji „i” w pobliżu powierzchni XY są różne od stężenia tej substancji w głębi (w objętości) każdej z faz. Profil stężenia substancji „i” przedstawia linia ciągła na Rys. 1.

Obszar graniczących faz, w którym obserwujemy zmianę stężenia substancji „i”, w porównaniu z jej stężeniem w obu fazach objętościowych, zwany jest **warstwą** lub **fazą powierzchniową**.

Przyjmijmy hipotetyczny układ odniesienia, w którym nie ma zjawiska adsorpcji i wprowadźmy do niego taką ilość moli substancji „i”, aby jej stężenia w obu fazach wynosiły odpowiednio c_i^α i c_i^β . Na Rys. 1 profil stężenia substancji „i” w takim układzie przedstawia linia przerywana. Liczba moli substancji „i” w układzie odniesienia jest sumą liczby moli tej substancji w każdej z faz, czyli wynosi $V^\alpha c_i^\alpha$ i $V^\beta c_i^\beta$.



Rys. 1. Adsorpcja na granicy faz α i β . Linia ciągła – profil stężenia substancji „i” jako funkcja odległości od powierzchni XY (powierzchni Gibbsa) w układzie rzeczywistym; linia przerywana – profil stężenia substancji „i” jako funkcja odległości od powierzchni XY w układzie odniesienia; pole powierzchni zacieniowanej – nadmiar powierzchniowy.

Z Rys. 1 wynika, że w układzie rzeczywistym występuje pewien nadmiar substancji „i” w porównaniu z układem odniesienia, co obrazuje zakreskowane pole. Wielkość opisanego nadmiaru ilości moli substancji „i” można obliczyć w następujący sposób:

$$n_i^\sigma = n_i - (V^\alpha c_i^\alpha + V^\beta c_i^\beta) \quad (1)$$

Wielkość n_i^σ zwana jest **nadmiarem powierzchniowym** lub **adsorpcją Gibbsa**. Stosunek nadmiaru powierzchniowego do pola powierzchni granicznej A został przez Gibbsa nazwany **stężeniem powierzchniowym** i oznaczany jest zwykle symbolem Γ_i^σ :

$$\Gamma_i^\sigma = \frac{n_i^\sigma}{A} \quad (2)$$

Jednostką stężenia powierzchniowego jest mol/m^2 .

W rzeczywistości jest to **powierzchniowy nadmiar stężenia** substancji „i” w stosunku do jej stężenia w graniczących fazach objętościowych i może przybierać zarówno dodatnie jak i ujemne wartości. Znając wielkości nadmiarów powierzchniowych wszystkich substancji obecnych w układzie, można obliczyć całkowitą wartość nadmiaru powierzchniowego n^σ i stężenia powierzchniowego Γ^σ :

$$n^\sigma = \sum_i n_i^\sigma \quad \text{i} \quad \Gamma^\sigma = \sum_i \Gamma_i^\sigma \quad (3)$$

W przypadku granicy faz w układach ciecz-gaz i ciecz-ciecz, powierzchnia Gibbsa (XY) w rzeczywistości nie istnieje. Istnieje jedynie warstwa międzyfazowa. Powierzchnia Gibbsa jest tylko teoretyczna; jest geometryczną powierzchnią przekroju warstwy, potrzebną do określenia objętości graniczących faz, a jej położenie jest w zasadzie dowolne. Od jej umiejscowienia zależy oczywiście objętość obu faz, a co za tym idzie, dla danych stężeń c_i^a i c_i^b , również całkowita ilość substancji „i” w układzie odniesienia, a więc i wielkość nadmiaru powierzchniowego.

Uzależnienie wielkości nadmiaru powierzchniowego od położenia powierzchni Gibbsa jest na tyle niewygodne, że należało wprowadzić takie pojęcia nadmiarów powierzchniowych, które byłyby od jej położenia niezależne.

Gibbs umiejscowił ją w taki sposób, aby nadmiar powierzchniowy rozpuszczalnika (składnik 1), był równy zeru. Oznacza to, że w układzie porównawczym powierzchnia Gibbsa jest położona w ten sposób, aby liczba moli rozpuszczalnika była taka sama jak w układzie rzeczywistym. Otrzymane w ten sposób wielkości nadmiarowe zwane są **względna adsorpcją** składnika „i” w stosunku do składnika 1 i oznaczane symbolem $n_i^{\sigma(1)}$. Podobnie można określić wielkości nadmiarowe w stosunku do dowolnego składnika roztworu. Stężenie powierzchniowe wyrażone jest odpowiednio:

$$\Gamma_i^{\sigma(1)} = \frac{n_i^{\sigma(1)}}{A} \quad (4)$$

Guggenheim i Adam wprowadzili pojęcie **zredukowanej adsorpcji** substancji „i”, $n_i^{\sigma(n)}$. Jest to nadmiar powierzchniowy substancji „i” w porównaniu z układem odniesienia, który zawiera taką samą całkowitą liczbę moli wszystkich składników jak układ rzeczywisty. Podobnie zdefiniować można wielkość $\Gamma_i^{\sigma(n)}$:

$$\Gamma_i^{\sigma(n)} = \frac{n_i^{\sigma(n)}}{A} \quad (5)$$

Wielkość $n_i^{\sigma(n)}$ nie zależy od położenia powierzchni Gibbsa. A zatem przyjmuje się takie jej położenie, aby całkowita wielkość nadmiaru powierzchniowego n^σ była równa zeru, czyli aby $\sum_i n_i^{\sigma(n)} = 0$.

Podobnie można zdefiniować wielkości nadmiarowe $n_i^{\sigma(m)}$, $n_i^{\sigma(v)}$ i odpowiednio $\Gamma_i^{(m)}$ i $\Gamma_i^{(v)}$. W pierwszym przypadku liczbę moli substancji „i” w układzie rzeczywistym porównujemy z liczbą moli tej substancji w układzie odniesienia o takiej samej masie składników jak układ rzeczywisty; w drugim przypadku — o takiej samej całkowitej objętości.

Tak zdefiniowane nadmiary powierzchniowe można powiązać równaniem Guggenheima i Adama:

$$\sum_i P_i \Gamma_i = 0 \quad (6)$$

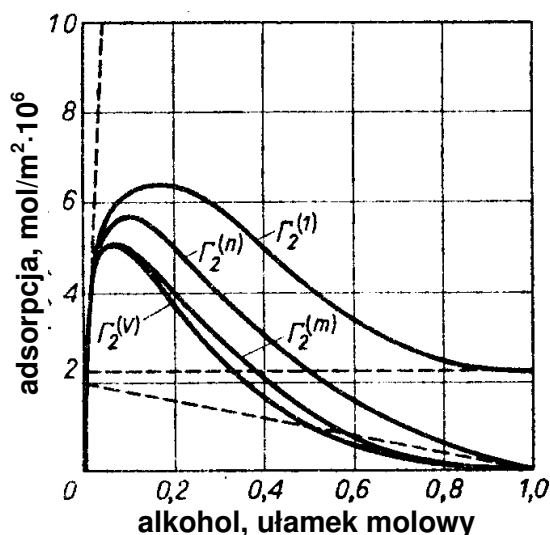
gdzie: P_i zależy od definicji nadmiaru powierzchniowego i wynosi: 1 dla $\Gamma_i^{(n)}$, M_i (masa molowa substancji „i”) dla $\Gamma_i^{(m)}$ oraz $V_{m,i}$ (objętość molowa substancji „i”) dla $\Gamma_i^{(v)}$.

Pomiędzy względnym nadmiarem powierzchniowym podanym przez Gibbsa i nadmiarami powierzchniowymi wprowadzonymi przez Guggenheima i Adama istnieje prosta zależność, która dla roztworu dwuskładnikowego przyjmuje następującą postać:

$$x_1 \Gamma_2^{(l)} = \Gamma_2^{(n)} = \frac{\bar{V}}{V_1} \Gamma_2^{(v)} = \frac{\bar{M}}{M_1} \Gamma_2^{(m)} \quad (7)$$

gdzie: x_1 jest ułamkiem molowym składnika 1, $\bar{V} = x_1 V_1 + x_2 V_2$ jest średnią objętością molową roztworu, a $\bar{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2$ jest średnią masą molową roztworu.

Rys. 2 przedstawia przebieg różnie wyrażonych nadmiarów powierzchniowych substancji 2 w zależności od jej stężenia w roztworze dwuskładnikowym.



Rys. 2. Nadmiarowe izotermy adsorpcji substancji 2 na granicy faz roztwór-para.

III. 3. Izoterma adsorpcji Gibbsa

W celu znalezienia zależności pomiędzy wielkością adsorpcji na granicy faz roztwór-gaz a składem roztworu, rozważamy izotermiczno-izobaryczną równowagę adsorpcyjną w warstwie powierzchniowej (s). Rozpatrując wirtualną zmianę składników w warstwie powierzchniowej możemy określić zmianę entalpii swobodnej powierzchni. Przyjmując, że objętość warstwy adsorpcyjnej wynosi zero ($V^s = 0$), zmiana entalpii swobodnej wyrazi się wzorem:

$$dG^\sigma = -SdT + \bar{W}_{el} + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \quad (8)$$

a dla procesu izotermiczno-izobarycznego:

$$dG^\sigma = \bar{W}_{el} + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \quad (9)$$

Praca nieobjętościowa \bar{W}_{el} związana jest z utworzeniem nowej powierzchni swobodnej i można ją wyrazić jako $\bar{W}_{el} = \gamma \cdot dA$. Podstawiając do równania (9) otrzymujemy ostatecznie:

$$dG^\sigma = \gamma \cdot dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \quad (10)$$

Scałkujemy to równanie od zera do rzeczywistej wielkości powierzchni A , co jest równoznaczne z powiększeniem fazy powierzchniowej od zera do A przy stałym składzie fazy powierzchniowej. Otrzymamy:

$$G^\sigma = \gamma \cdot A + \sum_i \mu_i n_i^\sigma \quad (11)$$

po zróżniczkowaniu otrzymujemy:

$$dG^\sigma = \gamma dA + Ad\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i \quad (12)$$

Odejmując stronami równania (12) i (10) otrzymamy:

$$Ad\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad (13)$$

Stąd

$$d\gamma = -\sum_i \frac{n_i}{A} d\mu_i = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (14)$$

Równanie to wiąże zmiany napięcia powierzchniowego ze stężeniem powierzchniowym Gibbsa (nadmiarem powierzchniowym Γ) i zmianą potencjału chemicznego składników roztworu i zwane jest **równaniem Gibbsa**.

Dla układu dwuskładnikowego równanie to przyjmuje postać:

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \quad (15)$$

Zgodnie z założeniem Gibbsa przyjmujemy, że dla składnika będącego w nadmiarze (rozpuszczalnika „1”) $\Gamma_1 = 0$. Otrzymamy wtedy:

$$d\gamma = -\Gamma_2^{(1)} d\mu_2 \quad (16)$$

Indeks (1) przy Γ_2 oznacza, że $\Gamma_1 = 0$.

Biorąc pod uwagę, że:

$$\mu_2 = \mu_2^- + RT \ln a_2 \quad (17)$$

otrzymamy:

$$d\gamma = -\Gamma_2^{(1)} RT \ln a_2 \quad (18)$$

Stąd:

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_2} \right)_A \quad (19)$$

lub

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{a_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_2} \right)_A \quad (20)$$

Równanie (19) lub (20) zwane jest **równaniem izotermy adsorpcji Gibbsa**. Wiąże ono stężenie powierzchniowe $\Gamma_2^{(1)}$ ze zmianą aktywności substancji rozpuszczonej a_2 . Dla roztworów rozcieńczonych można w miejsce aktywności wstawić ułamek molowy x lub stężenie molowe c_2 .

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{x_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_2} \right) = -\frac{c_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_2} \right) \quad (21)$$

Z równania izotermy adsorpcji Gibbsa wynika, że:

1. Jeśli substancja rozpuszczona obniża napięcie powierzchniowe roztworu ze wzrostem jej stężenia (substancja powierzchniowo czynna), to:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_2} \right)_A < 0 \quad \text{i} \quad \Gamma_2^{(1)} > 0 \quad (22)$$

Substancja powierzchniowo czynna gromadzi się w fazie powierzchniowej, czyli zachodzi zjawisko adsorpcji dodatniej.

2. Jeżeli substancja rozpuszczona ze wzrostem stężenia podwyższa napięcie powierzchniowe roztworu, to:

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial c_2}\right)_A > 0 \quad \text{i} \quad \Gamma_2^{(1)} < 0 \quad (23)$$

Mamy do czynienia z adsorpcją ujemną.

3. Jeżeli substancja rozpuszczona nie zmienia napięcia powierzchniowego roztworu, to:

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial c_2}\right)_A = 0 \quad \text{i} \quad \Gamma_2^{(1)} = 0 \quad (24)$$

Stężenie w fazie powierzchniowej jest takie samo jak reszty roztworu – zjawisko adsorpcji nie występuje.

III. 4. Pomiar napięcia powierzchniowego metodą stalagmometryczną

Najczęstszymi metodami stosowanymi do wyznaczania napięcia powierzchniowego są:

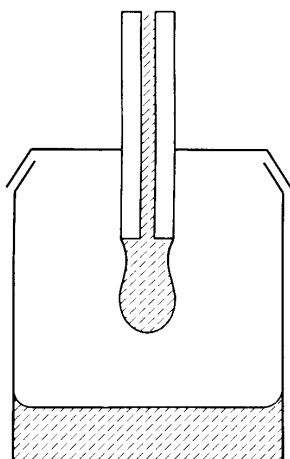
1. **metoda kapilarnego wzniesienia**,
2. **metoda kropłowa** (stalagmometryczna),
3. **metoda odrywania pierścienia**,
4. **metoda maksymalnego ciśnienia baniek** (metoda Rebindera).

Wymagana jest znajomość wszystkich metod pomiaru napięcia powierzchniowego. W tym miejscu omówiona zostanie jedynie metoda stalagmometryczna. Opis pozostałych można znaleźć w literaturze uzupełniającej.

Metoda kropłowa (stalagmometryczna)

Jest to jedna z najdokładniejszych i najbardziej dogodnych metod pomiaru napięcia powierzchniowego. Polega na wyznaczeniu masy kropli (lub jej objętości) wypływającej z rurki kapilarnej stalagmometru z płaskim lub stożkowym końcem.

W metodzie stalagmometrycznej ważenia kropli istota metody polega na tym, że na końcu kapilary (stopki stalagmometru) tworzą się krople cieczy, które po osiągnięciu pewnej wielkości spadają do naczynka. Po wyciśnięciu kilku kropli naczynko z cieczą waży się, aby można było dokładnie określić ciężar pojedynczej kropli.



Rys. 3. Metoda stalagmometryczna ważenia kropli.

[A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, New York 1990, 5 wydanie, str. 21]

Podstawą do opracowania tej metody był wzór Tate'a, wiążący ciężar kropli W z napięciem powierzchniowym cieczy γ :

$$W = 2\pi r\gamma \quad (25)$$

gdzie: r – promień kapilary.

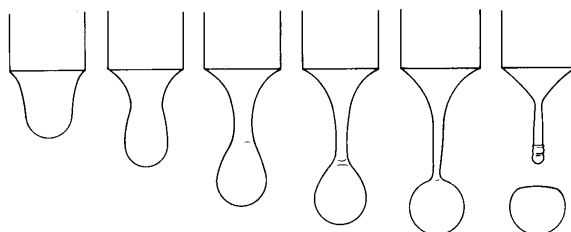
W przypadku cieczy zwilżających powierzchnię stopki stalagmometru r jest promieniem stopki, natomiast dla cieczy nie zwilżających jest promieniem wewnętrznym kapilary.



Rys. 4. Wypływ kropli dla cieczy zwilżającej powierzchnię stopki stalagmometru i cieczy nie zwilżającej.

[H. Sonntag, *Koloidy*, PWN Warszawa, 1982, str. 48.]

W rzeczywistości ciężar kropli W' jest mniejszy, co wynika z procesu formowania się kropli na końcu kapilary.



Rys. 5. Migawkowe zdjęcia spadającej kropli.

[A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, New York 1990, wydanie 5, str. 22].

Jak widać z Rys. 5 po oderwaniu się kropli na stopce stalagmometru może pozostać nawet do 40% cieczy.

Harkins i Brown wprowadzili współczynnik „ f ”, który jest funkcją promienia kapilary, objętości odrywającej się kropli v , oraz pewnej stałej a charakterystycznej dla danego stalagmometru:

$$f = f(r, a, v) \quad W' = 2\pi r \gamma f \quad (26)$$

Równocześnie $W' = m \cdot g$ (m – masa kropli), a zatem:

$$\gamma = \frac{m g}{2\pi r f} \quad (27)$$

Wielkość poprawki nie zależy tylko od danego stalagmometru, ale także od rodzaju badanej cieczy, dlatego nie można stosować tutaj pomiarów porównawczych (tj. wobec cieczy o znanym γ)¹. Jeżeli znana jest dokładnie objętość kropli v oraz jej gęstość d , to można otrzymać:

$$\gamma = \frac{m g}{2\pi r f} = \frac{v d g}{2\pi r f} \quad (28)$$

lub dla n kropli o objętości V :

$$\gamma = \frac{V d g}{2\pi r f n} \quad (29)$$

¹ Stosunek ciężarów dwóch kropli różnych cieczy można traktować jako proporcjonalny do ich napięcia powierzchniowego z dokładnością do 0.1%, jeśli zakończenie kapilary jest stożkowe.

IV Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura: stalagmometr.
2. Sprzęt: naczynka pomiarowe z przykrywkami po 3szt. do każdego pomiaru.
3. Odczynniki: roztwory wodne alkoholu metylowego o zawartości alkoholu: 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 % w/w.

B. Program ćwiczenia

1. Wyznaczenie napięcia powierzchniowego wodnych roztworów alkoholu metylowego metodą stalagmometryczną.
2. Sporządzenie wykresu zależności napięcia powierzchniowego roztworu od stężenia substancji rozpuszczonej, przeliczając podane procenty wagowe na ułamki molowe, $\gamma = f(x_2)$.
3. Wyznaczenie zależności $d\gamma/dx_2 = f(x_2)$ oraz policzenie stężenia powierzchniowe $\Gamma_2^{(1)}$ alkoholu dla poszczególnych jego stężeń w roztworze.
4. Sporządzenie wykresu izotermy adsorpcji Gibbssa $\Gamma_2^{(1)} = f(x_2)$.

C. Sposób wykonania ćwiczenia

1. Zważyć naczynko pomiarowe z przykrywką.
2. Zmierzyć napięcie powierzchniowe każdego roztworu metodą stalagmometryczną. W tym celu należy:
 - stopkę stalagmometru zanurzyć w badanym roztworze (zaczynając od **najniższego stężenia**), przepłukać kapilarę badanym roztworem (napełniając stalagmometr do ok. połowy bańki),
 - napełnić ponownie stalagmometr, a następnie podstawić pod stopkę naczynko pomiarowe i wycisnąć **trzy krople** badanego roztworu, po czym zważyć ponownie naczynko z roztworem, przykryte przykrywką.

UWAGA!!

ABY UNIKNAĆ BŁĘDÓW POMIAROWYCH SPOWODOWANYCH PRZYWIERANIEM CIECZY DO STOPKI STALAGMOMETRU, WYCISKANIE JEDNEJ KROPLI NIE MOŻE TRWAĆ KRÓCEJ NIŻ JEDNĄ MINUTĘ!!

3. Dla każdego roztworu pomiar powtórzyć dwukrotnie, używając za każdym razem (!!!) innego naczynka pomiarowego. Jeżeli dwa pomiary znacznie różnią się to należy wykonać trzeci pomiar.
4. Po zakończeniu pomiarów stalagmometr i naczynka przepłukać dokładne wodą destylowaną.

5. Wyniki pomiarów przedstawić w tabeli:

%	1 pomiar		2 pomiar		3 pomiar		\bar{M}
	m_1	M_1	m_2	M_2	m_3	M_3	

gdzie: m – masa trzech kropli; M – masa jednej kropli

UWAGA!!

WSZYSTKIE STAŁE PODANE PONIŻEJ ODNOSZĄ SIĘ DO TEMPERATURY 20°C!!

D. Opracowanie wyników

1. Znając średnią masę kropli \bar{M} , w Tabeli I odczytać gęstości poszczególnych roztworów, a następnie policzyć objętość kropli dla każdego badanego roztworu.
2. Policzyć napięcie powierzchniowe według wzoru:

$$\gamma = \frac{\bar{M} g}{r} f \quad (30)$$

gdzie: \bar{M} – średnia masa kropli, g – przyspieszenie ziemskie, r – promień kapilary stalagmometru (0.00335 m), f – współczynnik korekcyjny, który jest funkcją ilorazu $r/\sqrt[3]{v}$, gdzie: v jest objętością kropli.

Wartości funkcji $f = f(r/\sqrt[3]{v})$ umieszczone są w Tabeli II. Należy zatem dla każdego badanego roztworu policzyć stosunek $r/\sqrt[3]{v}$, a następnie – korzystając z Tabeli II – odczytać odpowiednie wartości f .

3. Przeliczyć podane procenty wagowe na ułamki molowe alkoholu (x_2).
4. Sporządzić wykres $\gamma = f(x_2)$ uzupełniając dane o dwa dodatkowe punkty:
 - dla czystej wody $x_2 = 0$; $\gamma = 72.75$ mN/m,
 - dla czystego metanolu $x_2 = 1$; $\gamma = 22.61$ mN/m.

5. Zróżniczkować otrzymaną zależność:

Sposób obliczania:

Dla $x_2[0] = 0$ wartość $\gamma[0] = 72.75$ mN/m; $x_2[1]$ i $\gamma[1]$ są współrzędnymi pierwszego punktu pomiarowego. $\frac{\Delta\gamma}{\Delta x_2} = \frac{\gamma[1] - \gamma[0]}{x_2[1] - x_2[0]}$ jest wartością pochodnej dla pierwszego punktu pomiarowego. Wartość tej pochodnej należy przyporządkować pierwszemu argumentowi $x_2[1]$.

Kolejne różniczkowania należy przeprowadzić według schematu:

$$\frac{\Delta\gamma}{\Delta x_2} = \frac{\gamma[n] - \gamma[n-1]}{x_2[n] - x_2[n-1]}, \text{ gdzie } n - \text{ numer pomiaru.}$$

UWAGA!!

1. dla czystego alkoholu metylowego $x_2[14] = 1$; $\gamma[14] = 22.61 \text{ mN/m}$.
2. ostatnie różniczkowanie przeprowadzić dla $x_2[14]$ i $x_2[13]$ – ostatniego punktu pomiarowego.
3. Dla $x_2[0] = 0$ wartość $\Gamma_2^{(1)} = 0$
6. Obliczyć wartość nadmiaru powierzchniowego Gibbsa dla każdego stężenia x_2 ze wzoru (21) podstawiając za $T = 293\text{K}$
7. Wykreślić przebieg izotermy nadmiarowej Gibbsa dla każdego stężenia $\Gamma_2^{(1)} = f(x_2)$ uwzględniając dodatkowo zerową wartość nadmiaru powierzchniowego dla stężenia metanolu = 0.
8. Wyniki umieścić w tabeli:

%	x_2	v	$r / \sqrt[3]{v}$	f	γ	$\frac{\Delta\gamma}{\Delta x_2}$	$\Gamma_2^{(1)}$
1							
2							
5							
10							
...							

UWAGA!!

PRZY KAŻDEJ ZMIENNEJ NALEŻY PODAĆ JEDNOSTKI, W KTÓRYCH ZOSTAŁA WYRAŻONA

Tabela I. Gęstości wodnych roztworów alkoholu metylowego w zależności od stężenia, w temperaturze 20°C.

% wagowy metanolu	1	2	5	10	20	30
$d \text{ [g/cm}^3\text{]}$	0.9965	0.9948	0.9912	0.9815	0.9666	0.9515
% wagowy metanolu	40	50	60	70	80	90
$d \text{ [g/cm}^3\text{]}$	0.9345	0.9156	0.8946	0.8715	0.8469	0.8202

cd Tabeli II

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.80	2648	2648	2648	2648	2648	2648	2648	2648	2648	2649
0.81	2649	2649	2649	2549	2549	2649	2649	2649	2649	2649
0.82	2650	2650	2650	2650	2650	2650	2650	2650	2650	2650
0.83	2650	2650	2650	2650	2650	2650	2650	2650	2650	2650
0.84	2550	2650	2650	2650	2650	2650	2650	2650	2650	2650
0.85	2550	2650	2650	2650	2650	2650	2650	2650	2650	2650
0.86	2650	2650	2649	2649	2649	2649	2649	2649	2649	2649
0.87	2649	2649	2649	2648	2648	2648	2648	2648	2648	2648
0.88	2548	2647	2647	2647	2647	2647	2647	2647	2646	2646
0.89	2646	2646	2646	2646	2645	2645	2645	2645	2645	2644
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.90	2644	2644	2644	2644	2643	2643	2543	2643	2643	2642
0.91	2642	2642	2642	2641	2641	2641	2641	2640	2640	2640
0.92	2640	2639	2639	2639	2639	2638	2638	2638	2637	2637
0.93	2637	2637	2636	2636	2636	2635	2635	2635	2634	2634
0.94	2634	2633	2633	2633	2632	2632	2632	2631	2631	2631
0.95	2630	2630	2629	2629	2629	2628	2528	2628	2627	2627
0.96	2625	2626	2626	2625	2625	2624	2624	2624	2623	2623
0.97	2622	2622	2621	2621	2621	2620	2620	2619	2619	2618
0.98	2618	2617	2617	2616	2616	2615	2615	2614	2614	2613
0.99	2613	2612	2612	2611	2611	2610	2610	2609	2609	2608
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.00	2608	2607	2607	2606	2606	2605	2605	2604	2604	2603
1.01	2602	2602	2601	2601	2600	2600	2599	2598	2598	2597
1.02	2597	2596	2595	2595	2594	2594	2593	2592	2592	2591
1.03	2590	2590	2589	2589	2588	2587	2587	2586	2585	2585
1.04	2584	2583	2583	2582	2581	2581	2580	2579	2579	2578
1.05	2577	2576	2576	2575	2574	2574	2573	2572	2572	2571
1.06	2570	2569	2569	2568	2567	2566	2566	2565	2564	2563
1.07	2563	2562	2561	2560	2560	2559	2558	2557	2556	2556
1.08	2555	2554	2553	2552	2552	2551	2550	2549	2548	2547
1.09	2547	2546	2545	2544	2543	2542	2542	2541	2540	2539
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.10	2538	2537	2536	2536	2535	2534	2533	2532	2531	2530
1.11	2529	2529	2528	2527	2526	2525	2524	2523	2522	2521
1.12	2520	2519	2518	2518	2517	2516	2515	2514	2513	2512
1.13	2511	2510	2509	2508	2507	2506	2505	2504	2503	2502
1.14	2501	2500	2499	2498	2497	2496	2495	2494	2493	2492
1.15	2491	2490	2489	2488	2487	2486	2485	2484	2483	2482
1.16	2480	2479	2478	2477	2476	2475	2474	2473	2472	2471
1.17	2470	2469	2468	2466	2465	2464	2463	2462	2461	2460
1.18	2459	2457	2456	2455	2454	2453	2452	2451	2449	2448
1.19	2447	2446	2445	2444	2442	2441	2440	2439	2438	2437
1.20	2435	2434								

UWAGA!!

Jeżeli wartość ilorazu $r/\sqrt[3]{v}$ jest większa niż 1.21, współczynnik f należy obliczyć ze wzoru:

$$f = 0.14782 + 0.27896x - 0.166x^2$$

podstawiając za x obliczoną wartość $r/\sqrt[3]{v}$.