**Аппроксимация опытных данных эмпирическим уравнением Шишковского.**
**Предельное значение гиббсовской адсорбции**

Зависимость $\sigma$ – поверхностного натяжения растворителя от концентрации ПАВ описывается уравнением Шишковского [1 - 2]:

$$\sigma_{comp}(B,K,C) = \sigma_0 - B\ln(1+KC) \tag{1}$$

где: $B$=const; $K$=const; $C$ – независимая переменная, равная концентрации ПАВ; $\sigma_0$=const – заданное поверхностное натяжение чистого растворителя при $C$=0; индекс *comp* – вычисленное значение. Ищем параметры аппроксимации $B$ и $K$. Пусть далее слева в (2) и (3) от знака «$\Leftrightarrow$» находятся $\sigma_i$ – результаты опытов, а справа от знака «$\Leftrightarrow$» находятся $\sigma_{comp,i}$ – результаты аппроксимации. Преобразуем:

$$\begin{array}{ccccc} \sigma_i & \Leftrightarrow & \sigma_{comp,i} & \Rightarrow, \\ \sigma_i & \Leftrightarrow & \sigma_0 - B\ln(1+KC_i) & \Rightarrow, \\ \sigma_0 - \sigma_i & \Leftrightarrow & B\ln(1+KC_i) & \Rightarrow, \\ \ln(\sigma_0 - \sigma_i) & \Leftrightarrow & \ln B + \ln[\ln(1+KC_i)] & . \end{array} \tag{2}$$

Здесь $i$=1,…,$N$. Обозначая, $z = \ln B$, получим линейное выражение относительно $z$:

$$\ln(\sigma_0 - \sigma_i) \Leftrightarrow z + \ln[\ln(1+KC_i)]. \tag{3}$$

Сумма квадратов разностей, как функция вычисленных значений и опытных данных:

$$J(z,K) = \sum [z + \ln[\ln(1+KC_i)] - \ln(\sigma_0 - \sigma_i)]^2 . \tag{4}$$

Для аппроксимации используем метод наименьших квадратов:

$$(z,K) = \arg\{\min J(z,K)\}. \tag{5}$$

В точке минимума функции $J(z,K)$ частные производные по $K$ и $z$ равны нулю:

$$\frac{\partial J(z,K)}{\partial K} = 0, \quad \frac{\partial J(z,K)}{\partial z} = 0. \tag{6}$$

Используется только одно линейное уравнение, которое получается для $z$:

$$\frac{\partial J(z,K)}{\partial z} = 0 \Rightarrow \frac{\partial\left\{\sum [z + \ln[\ln(1+KC_i)] - \ln(\sigma_0 - \sigma_i)]^2\right\}}{\partial z} = 0 \Rightarrow , \tag{7}$$

$$2\sum [z + \ln[\ln(1+KC_i)] - \ln(\sigma_0 - \sigma_i)] = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^{N} z + \sum \{\ln[\ln(1+KC_i)] - \ln(\sigma_0 - \sigma_i)\} = 0 \Rightarrow , \tag{8}$$

$$zN = \sum \{\ln(\sigma_0 - \sigma_i) - \ln[\ln(1+KC_i)]\} \Rightarrow z = \frac{1}{N}\sum \{\ln(\sigma_0 - \sigma_i) - \ln[\ln(1+KC_i)]\}. \tag{9}$$

Получилось единственное решение. Переходим обратно от $z$ к $B$:

$$B = \exp\left[\frac{1}{N}\sum \ln\left(\frac{\sigma_0 - \sigma_i}{\ln(1+KC_i)}\right)\right]. \tag{10}$$

Преобразуем функцию (1) от двух параметров $B$ и $K$ в функцию от одного параметра $K$:

$$\sigma_{comp,i}(K,C_i) = \sigma_0 - \exp\left[\frac{1}{N}\sum \ln\left(\frac{\sigma_0 - \sigma_i}{\ln(1+KC_i)}\right)\right]\ln(1+KC_i). \tag{11}$$

Параметр $K$ находим через поиск решения (Solver) в Excel:

$$K = \arg\left\{\min\left[\sum \sigma_i - \sigma_{comp,i}(K,C_i)^2\right]\right\}, \tag{12}$$

после чего находим $B$ из выражения (10). Предельное значение гиббсовской адсорбции [2 - 3] получается на основе формулы (1) при C=∞:

$$\Gamma_\infty = \lim_{C\to\infty}\Gamma = \lim_{C\to\infty}\left(-\frac{C}{RT}\frac{\partial\sigma_{comp}(B,K,C)}{\partial C}\right) = \lim_{C\to\infty}\left(\frac{CBK}{RT+RTKC}\right) = \lim_{C\to\infty}\left(\frac{BK}{RT/C + RTK}\right) = \frac{B}{RT} . \tag{13}$$

Источники


1. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Szyszkowski_equation (accessed 28.03.2023)
2. URL: https://www.ipc.kit.edu/download/A42_20200224.en.pdf (accessed 28.03.2023)
3. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Gibbs_isotherm (accessed 28.03.2023)