

利用 Origin 双参数拟合表面张力与浓度曲线

甘 泉¹ 杜 源¹ 雷 航¹ 阎晓琦^{1,2,*}

(¹南开大学化学学院, 天津 300071; ²南开大学应用化学与工程研究所, 天津 300071)

摘要: 在表面张力实验中总结出了一种利用易得易用的 Origin 软件处理数据的双参数拟合法, 不仅更为科学严谨, 而且简便易学, 适合高校化学实验进行教学改革和计算机辅助教学。

关键词: 表面张力; 物理化学实验; 双参数拟合法; Origin 软件

中图分类号: G64; O6

Two-Parameter Data Fitting Method for the Curve of Surface Tension and Concentration with Origin Software

GAN Quan¹ DU Yuan¹ LEI Hang¹ YAN Xiao-Qi^{1,2,*}

(¹College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, P. R. China;

²Institute of Applied Chemistry and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, P. R. China)

Abstract: A two-parameter data fitting method for classical surface tension experiment with Origin software was introduced. The method is not only more rigorous, but also easier for study and use; thus it is suitable for innovation of chemistry laboratory and computer aided design(CAD) teaching.

Key Words: Surface tension; Physical chemistry experiment; Two-parameter data fitting method; Origin software

使用最大泡压法测定溶液的表面张力是一例经典的物理化学实验, 其数据处理的传统方法是以表面张力 σ 对浓度 c 作图得到 σ - c 曲线, 在曲线上取若干点用镜面法作切线, 再用每条切线的斜率作进一步计算^[1]。这种方法工作量大且人为误差较大。因此, 有人使用计算机画出散点图后用高次多项式对曲线进行拟合^[2]。但是这种方法没有考虑两个物理量之间内在的热力学函数关系, 只是单纯用计算机代替了手动的描点过程; 随着尝试使用的自变量次数增加, 拟合出的曲线也会有更多起伏而不再是平滑的曲线; 而且使用多项式拟合时, 单一数据点的微小变化也会对拟合结果产生很大影响。也有人使用 MATLAB 软件处理数据^[3,4], 但是 MATLAB 软件不仅需要一定的编程知识基础, 入门困难, 在学生中普及程度不高; 而且需要选择拟合形式和拟合阶数, 是繁杂的试差法。

目前大学生熟悉的 Origin 软件则不需要编程知识, 易得易用。本文将使用 Origin 2015 软件处理实验数据, 并在严谨推导 σ - c 关系的基础上, 采用双参数拟合法对结果进行讨论。

1 输入实验数据

按照教材^[1]中的实验方法, 测定蒸馏水和不同浓度正丁醇水溶液的最大压差。打开 Origin 软件,

*通讯作者, Email: yanxq@nankai.edu.cn

基金资助: 国家基础科学人才培养基金(J1103306)

在数据表格中输入不同溶液的浓度和最大压差,并对最大压差的3次结果取平均值。查表^[1]得出实验温度 30 °C 下水和空气界面上的表面张力值 σ_0 为 $0.07118 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。使用公式 $\sigma = \sigma_0 \Delta p / \Delta p_0$ 计算得到不同浓度正丁醇水溶液的表面张力值(表 1)。

表 1 30 °C 下正丁醇水溶液表面张力的实验数据与计算结果

$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\Delta p_1/\text{Pa}$	$\Delta p_2/\text{Pa}$	$\Delta p_3/\text{Pa}$	$\overline{\Delta p}/\text{Pa}$	$\sigma/(\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$
0	588	570	575	577.7	0.07118
0.020	552	562	559	557.7	0.06872
0.050	509	509	510	509.3	0.06276
0.100	449	450	447	448.7	0.05528
0.200	383	383	387	382.3	0.04711
0.300	344	341	347	344.0	0.04234
0.400	312	313	310	311.7	0.03840
0.500	282	283	284	283.0	0.03487

2 σ 和 c 关系的推导

由热力学方法可知溶质的吸附量 Γ 、溶液表面张力 σ 和溶液浓度 c 之间的关系遵守吉布斯吸附方程^[1]:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_T \quad (1)$$

吸附量 Γ 和浓度 c 之间的关系可用 Langmuir 吸附等温式表示^[1]:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (2)$$

将式(2)代入式(1)得:

$$d\sigma = -RT \frac{K\Gamma_{\infty}}{1 + Kc} dc \quad (3)$$

对式(3)两边积分得:

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = \int_0^c -RT \frac{K\Gamma_{\infty}}{1 + Kc} dc$$

$$\sigma = \sigma_0 - RT\Gamma_{\infty} \ln(1 + Kc)$$

其中 σ_0 是溶液浓度为0时的表面张力值,即水的表面张力值。将所得结果与希斯科夫斯基经验方程^[4] $\sigma = \sigma_0 - \sigma_0 \alpha \ln(1 + c/\beta)$ 相比较,可见两者形式相同,也表明了经验方程的合理性。(经验方程中 α 为“同系物中共用常数”^[5],可以看出,该常数为 $RT\Gamma_{\infty}/\sigma_0$; β 为“同系物中不同化合物的特性常数”^[5],该常数为 $1/K$ 。)

因为 $\sigma = \sigma_0 - RT\Gamma_{\infty} \ln(1 + Kc)$ 式中实验温度 T 和相应温度下的 σ_0 都是已知量,因此可以直接在 Origin 中自定义函数,对拟合 σ 和 c 的关系进行双参数拟合,直接得出参数 K 和 Γ_{∞} 的值。一些文献^[6,7]中拟合出函数后继续求导、作图求斜率计算 Γ_{∞} 的值,是没有必要的。另有文献^[8]采用三参数拟合,没有充分利用“水的表面张力”这一已知参数,使得计算自由度降低,结果也不够准确。

3 自定义函数进行拟合

自定义函数的具体步骤如下:

1) 单击菜单栏中的 Analysis 选项,选择 Fitting,选择 Nonlinear curve fit,选择 Open Dialog...(或直接按 Ctrl+Y 打开) NLFit() 窗口,如图 1 所示。

2) 点击 Create New Fitting Function 按钮,在 Function Name 栏输入函数名称。单击 Next,在

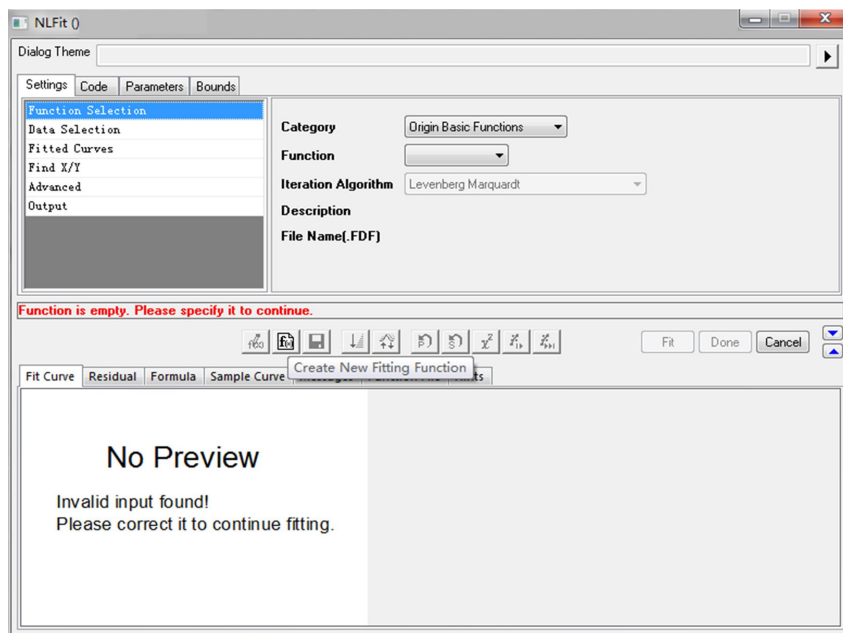


图1 构建新函数

Parameters 栏中输入 T,S,A,B; 在 Constants 栏中输入 R。单击 Next。

3) 在 Parameters 栏中勾选 T 和 S 参数的 Fix 方框, 在 Constant 栏中将 R 值定为 8.3144621。在 Function Body 栏中输入 $S-R*T*A*\ln(1+B*x)$, 如图 2 所示。

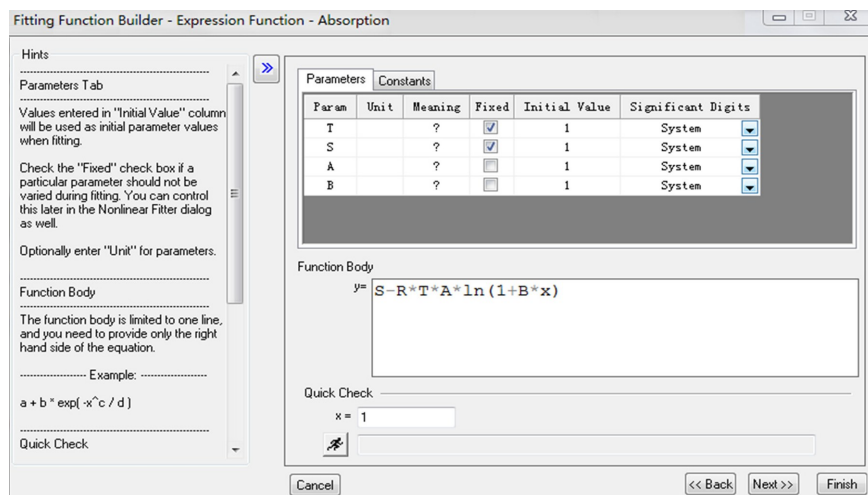


图2 方程的输入

4) 在之后的设置页中点击 Next, 直到设置完成。

选中填有数据的两栏, 单击 Scatter 画出散点图, 找到自定义的函数拟合。拟合前, 依据实验时的温度和相应水和空气界面上的表面张力值, 在 Parameters 选项页中分别输入 T 和 S 的值(本次实验中分别为温度 303.15 K 和水的表面张力 $0.07118 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$)。单击 Fit until converged, 得到拟合方程和数据报表(图 3)。相关系数为 0.99582, 表明拟合效果很好。所得参数 A 的值就是饱和吸附量 Γ_{∞} , 为 $7.216 \times 10^{-6} \text{ m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 。据此计算正丁醇分子的横截面积与分子长度。

分子的横截面积为:

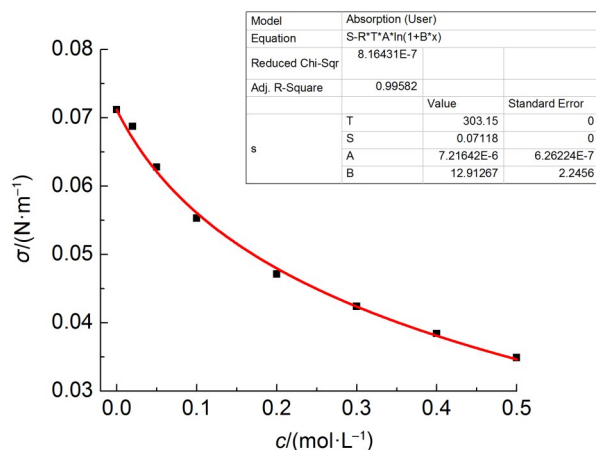


图3 拟合结果

$$q = \frac{1}{N_A \Gamma_\infty} = 2.30 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

分子长度为:

$$\delta = \frac{\Gamma_\infty M_r}{\rho} = 6.60 \times 10^{-10} \text{ m}$$

查得正丁醇分子横截面积的文献值^[9]为 $2.4 \times 10^{-19} - 2.9 \times 10^{-19} \text{ m}^2$, 因此所得结果比较准确。

4 结 论

本文在分析总结了各种多项式以及简单对数方程等数学模型拟合法的缺点后, 首先利用 Gibbs 吸附方程和 Langmuir 吸附等温式科学严谨地推导出表面张力、溶液浓度和饱和吸附量之间的关系, 再将实验温度下的表面张力值作为已知量输入, 用大学生易得易用的 Origin 软件进行双参数拟合, 较之其他文献中的三参数拟合法, 更符合事实。直接得到饱和吸附量, 不必再求斜率和线性拟合, 也使得实验的数据处理更为简便。充分证明了这是表面张力经典物化实验中更严谨简便的一种新方法, 对于大学生简便易学, 适合高校化学实验的教学改革和计算机辅助教学。

参 考 文 献

- [1] 王秋长, 赵鸿喜, 张守民, 李一峻. 基础化学实验. 北京: 科学出版社, 2003: 391-395.
- [2] 王瑞芳. 华南农业大学学报, **2001**, No. 2, 92.
- [3] 郝子洋, 杜风沛. 大学化学, **2008**, No. 6, 34.
- [4] 成 忠, 张立庆. 大学化学, **2015**, No. 8, 42.
- [5] 朱志昂, 阮文娟. 物理化学. 北京: 科学出版社, 2013: 363.
- [6] 刘 振. 西安文理学院学报(自然科学版), **2012**, No. 3, 97.
- [7] 段德良, 信文瑜, 屈 庆, 曹秋娥. 昆明学院学报, **2011**, No. 6, 103.
- [8] 杨慧文, 雷 彤, 李剑华. 科教文汇, **2010**, No. 1, 99.
- [9] 姜新民, 严拯宇. 计算机与应用化学, **1992**, No. 3, 230.