

多函数模型拟合表面张力与浓度曲线的比较

韩瑞麟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: 为了更深入地研究表面张力的经典实验, 利用Origin软件, 采用多种函数模型对表面张力与浓度曲线分别进行拟合, 并对每种函数拟合的优缺点加以讨论。其中对数函数拟合数学准确性较高, 同时兼具物理意义, 更贴切实况。明确了表面张力与浓度拟合的经典实验中以对数函数模型最为适宜。

关键词: 多函数模型; 表面张力; 物理化学实验; 非线性拟合; Origin软件

中图分类号: G64; O6

Comparison of Multiple Function Methods for Fitting Surface Tension and Concentration Curves

Ruilin Han¹, Xiaoqi Yan^{1,2,*}

¹ College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China.

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

Abstract: In order to conduct a more in-depth study of the classic experiment on surface tension, various function models were employed using Origin software to fit the surface tension and concentration curves. The advantages and disadvantages of each function fitting were then discussed. It was found that the logarithm function exhibited high mathematical accuracy and also had a clear physical interpretation, making it more suitable and practical for fitting the surface tension and concentration curves. This finding provides valuable insights for data processing in college experimental teaching.

Key Words: Multiple function models; Surface tension; Physical chemistry experiment; Nonlinear fitting; Origin software

最大泡压法是测定溶液表面张力的一种经典方法。数据处理的传统方法是以表面张力 σ 对浓度 c 作图得到曲线, 通过镜面法做出不同点的切线并求出斜率, 从而进行后续计算^[1]。但这种方法过程繁琐, 而且精准度较低。利用计算机进行曲线的非线性拟合与绘制, 不但可以减少工作量, 而且可以得到曲线的数学表达式, 从而大大提高准确性。之前也有通过Excel、Origin或MATLAB等软件利用多项式函数^[2,3]、幂函数^[4]等模型拟合的工作, 以及关于多项式拟合误差的讨论^[5]。但非线性拟合的函数模型有多种, 不同的数据处理方法可能会得出不同的结论, 已报道的关于数据处理方法的比较研究较少, 且说服力不足。本文利用Origin软件, 将水的表面张力作为已知量^[6], 采用常见的对数函数、多项式函数和幂函数分别进行拟合, 并对不同函数的拟合结果进行比较, 对其优缺点加以讨论, 其中对数拟合准确性较高, 同时也具有明确的物理意义, 因此具有研究方案的先进性。

收稿: 2023-11-06; 录用: 2023-12-29; 网络发表: 2024-02-05

*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)

1 实验原理

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Gibbs吸附方程^[7]:

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

在稀溶液范围内, 吸附量 Γ 和浓度 c 之间的关系可用Langmuir吸附等温式表示^[7]:

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

式中, Γ_{∞} 为饱和吸附量; K 为常数。将上式取倒数可得:

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{c}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{K\Gamma_{\infty}} \quad (3)$$

作 c/Γ - c 图, 应拟合为一直线, 斜率的倒数就是 Γ_{∞} 。

2 实验数据获取

由教材^[7]所述的实验步骤, 测定蒸馏水和不同浓度正丁醇水溶液的最大压差, 并对三次结果取平均值。查阅资料^[8]得30 °C下水和空气界面上的表面张力值 σ_0 为0.07188 N·m⁻¹。使用公式 $\sigma = \sigma_0 \Delta p / \Delta p_0$ 计算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	396	397	393	395.3	0.07118
0.020	371	371	370	370.7	0.06674
0.050	332	335	335	334.0	0.06014
0.100	297	299	298	298.0	0.05366
0.200	241	241	240	240.7	0.04333
0.300	214	214	215	214.3	0.03859
0.400	193	193	192	192.7	0.03469
0.500	170	170	170	170.0	0.03061

3 使用不同函数进行拟合

将表1中的 c 与 σ 数据输入Origin软件, 并进行非线性拟合。通过拟合曲线得到不同浓度下的 $d\sigma/dc$, 从而计算出吸附量 Γ , 并作 c/Γ - c 图进行讨论。

3.1 对数函数

采用 $\sigma = a + b \ln(1 + kc)$ 类型的函数, 拟合结果如图1。 σ 对 c 求导后的函数为 $d\sigma/dc = -0.3197/(1 + 17.963c)$, 作 c/Γ - c 散点图并拟合如图2。

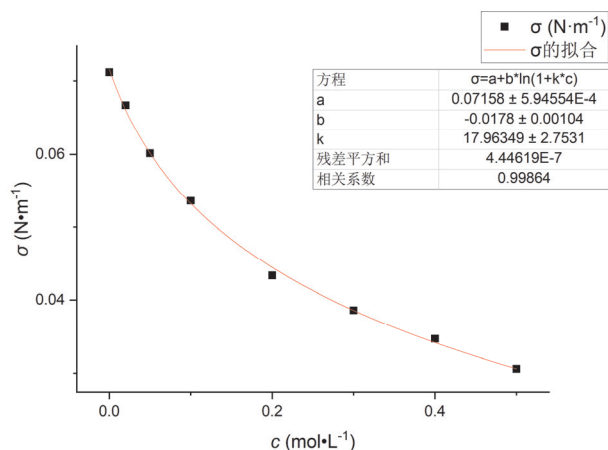
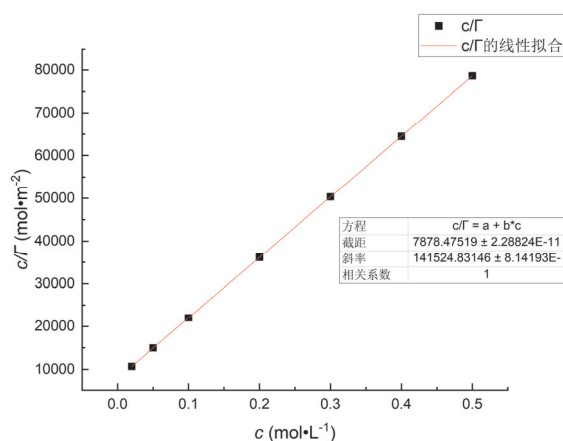
得到拟合直线 $R^2 = 1$, 由(1)式可知, $c/\Gamma = -RT/(d\sigma/dc) = 0.3197RT(1 + 17.96349c)$, 即 c/Γ - c 为严格直线。

计算分子横截面积:

$$q = \frac{1}{N_A \Gamma_{\infty}} = 2.35 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

分子长度:

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty} M_r}{\rho} = 5.87 \times 10^{-10} \text{ m}$$


 图1 对数函数拟合 σ - c 曲线

 图2 c/Γ - c 拟合图

查得正丁醇分子横截面积的文献值^[9]为 2.4×10^{-19} – 2.9×10^{-19} m², 所得结果较为准确。事实上, 对数拟合所采用的函数类型, 与表征有机同系物溶液表面张力与浓度关系的希施柯夫斯基经验公式^[1]

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma} = b \ln \left(1 + \frac{c}{c^\ominus} \right) \quad (4)$$

形式相同。因此对数拟合不仅满足拟合的准确性, 同时也兼具一定的物理意义。

3.2 多项式函数

采用 $\sigma = A + B_1c + B_2c^2 + B_3c^3 + B_4c^4$ 类型的函数, 拟合并求导后结果如图3、图4。

散点图中 $c = 0.500$ mol·L⁻¹ 的点明显偏小, 是由于采取高次多项式拟合 c - σ 图, 当曲线与数据点高度重合时, 其一阶导数无法保持单调。根据表面活性物质理论, c - σ 图本应为凹函数^[10], 但从拟合结果来看, 在 $c = 0.400$ mol·L⁻¹ 附近时, 曲线由凹函数变为凸函数, 因此导数 $d\sigma/dc$ 无法保持单调, 也就出现了最后一点明显偏小的情况。这一点之前也有类似的讨论^[4]。因此在拟合 c/Γ - c 图时, 舍弃最后一点再拟合是合理的做法。

计算分子横截面积为 $q = 2.62 \times 10^{-19}$ m²; 分子长度为 $\delta = 5.27 \times 10^{-10}$ m。所得结果比较准确。也说明了舍弃 c/Γ - c 图最后一点的合理性。但多项式拟合在 c 较大时无法保证函数的凹凸性, 因此有一定的不足。

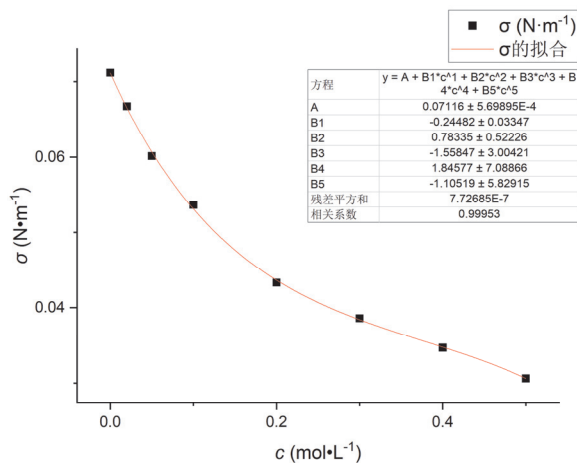


图3 多项式函数拟合 σ - c 曲线

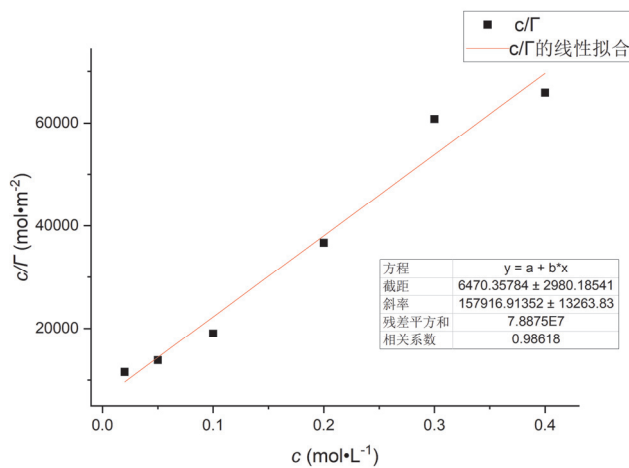


图4 c/Γ - c 散点图

3.3 幂函数

采用 $\sigma = ac^b$ 类型的函数，拟合并求导后如图5、图6。

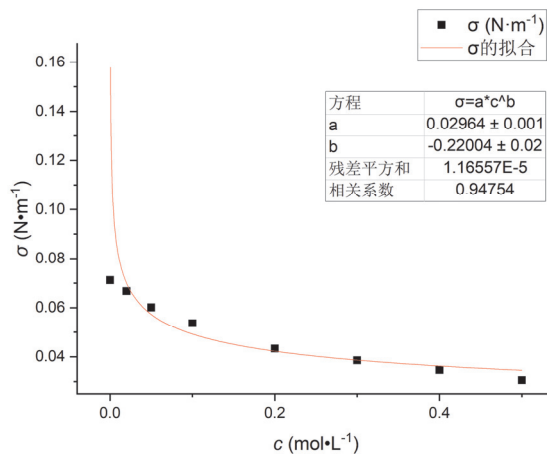
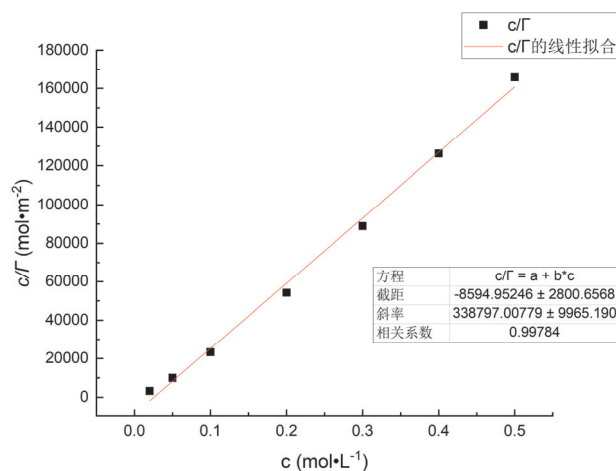


图5 幂函数拟合 σ - c 曲线

图6 c/Γ - c 拟合图

计算分子横截面积 $q = 5.63 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ ；分子长度 $\delta = 2.45 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。

该方法所得结果数量级与实际情况相符。但是需要注意，幂函数在趋于0的时候是向正无穷发散的，而实际情况则是在 $c = 0$ 时， σ 应当为定值，即该温度下水的表面张力。由拟合图像也可以看到， $c = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，曲线与测量数据拟合的并不是很好。幂函数拟合可以保持凹凸性，但在 c 较小时，与实际情况不符，因此也有一定的不足。

4 结语

本文通过Origin软件，分别利用对数函数、多项式函数和幂函数对实验测得的浓度 c 和表面张力 σ 进行拟合，进一步通过做出 c/Γ - c 图求得正丁醇分子长度和横截面积，与文献值进行比较，并分别讨论了不同函数拟合的优缺点：多项式函数无法保持凹凸性，其和幂函数分别在 c 较大和较小时不能很好地拟合，同时二者均没有明确的物理意义；而对数拟合可以兼具拟合准确性和物理意义，可作为一种较优秀实验教学拟合方法。

参 考 文 献

- [1] 朱志昂, 阮文娟. 物理化学(下册). 北京: 科学出版社, 2018: 269-273.
- [2] 向明礼, 曾小平, 周旭欣. 实验科学与技术, 2004, No. 4, 1.
- [3] 周钢, 兰叶青, 施燕博, 刘袁凯. 计算机与应用化学, 2007, 24 (8), 1103.
- [4] 居学海. 化工高等教育, 2013, 30 (1), 63.
- [5] 郝子洋, 杜凤沛. 大学化学, 2008, 23 (6), 34.
- [6] 甘泉, 杜源, 雷航, 阎晓琦. 大学化学, 2016, 31 (11), 97.
- [7] 邱晓航, 李一峻, 韩杰, 尚贞锋. 基础化学实验. 第2版. 北京: 科学出版社, 2017: 343-347.
- [8] 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.
- [9] 姜新民, 严拯宇. 计算机与应用化学, 1992, No. 3, 230.
- [10] 李三鸣. 物理化学. 第8版. 北京: 人民卫生出版社, 2016: 249-291.