

文章编号: 1001-411X(2001)02-0092-03

最大泡压法测溶液表面张力实验数据的计算机处理

王瑞芳

(华南农业大学理学院, 广东 广州 510642)

摘要: 应用计算机对化学实验“最大泡压法测溶液表面张力”的实验数据进行数据处理, 通过对实验数据进行最小二乘拟合, 得到正丁醇溶液的表面张力 σ 和浓度 c 之间的关系方程, 从而求出正丁醇溶液的表面吸附量 Γ 。最后通过最小二乘线性拟合, 求出正丁醇溶液的饱和吸附量 Γ_{∞} , 进而求得正丁醇分子的横截面积 S_B 。

关键词: 最大泡压法; 表面张力; 计算机; 最小二乘法

中图分类号: O647.2

文献标识码: A

在化学实验中, 利用计算机进行数据处理, 已越来越被重视。“最大泡压法测溶液表面张力”是化学实验中有关表面性质的最常见的一个实验^[1]。该实验的测量是间接测量, 要得到所求结果, 必须经过繁琐的数据处理过程如列表、计算、作曲线上若干点的切线、求斜率、再计算、再作图等, 不仅费时, 而且误差也较大。而选择适当的数学模型, 再用计算机对实验数据进行拟合, 建立表面张力 σ 和溶度 c 之间的关系方程, 再根据此关系方程, 求若干浓度下的 $d\sigma/dc$ 值, 将其代入吉布斯(Gibbs)吸附等温式, 即可算出各浓度下相应的表面吸附量 Γ ^[2,3]。

1 实验原理

在一定温度、压力下, 溶质的表面吸附量 Γ (mol/m^2) 与溶液的浓度 c (mol/L)、溶液的表面张力 σ (N/m) 之间的关系, 可用吉布斯(Gibbs)吸附等温式表示

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

式中, R 为气体通用常数 ($8.314 \text{ J}/\text{K} \cdot \text{mol}$), T 为实验温度(K)。

在稀溶液范围内, 表面吸附量与溶液的浓度间有如下经验方程

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

式中 Γ_{∞} 为饱和吸附量 (mol/m^2), K 为常数。

若以 c/Γ 对 c 作图, 应为一一直线, 斜率为 $1/\Gamma_{\infty}$ 。最大泡压法测溶液表面张力的计算公式为

$$\sigma = K' \Delta h, \quad (3)$$

式中, K' 为仪器常数, 可用已知表面张力的物质求得(如纯水); Δh 为 U 形压力计两边读数的差值(mm)。

2 建立表面张力和浓度关系方程

正丁醇溶液的表面张力与浓度之间的关系曲线呈单调下降趋势, 在稀溶液中, 其 σ 与 c 关系曲线

可近似用如下多项式表示

$$\sigma = \sigma_0 + A_1 c + A_2 c^2 + A_3 c^3 \quad (4)$$

式中 σ_0 为实验温度下纯水的表面张力 (N/m); c 为正丁醇溶液的浓度 (mol/L); A_1 、 A_2 、 A_3 为待定常数(拟合参数)。

将实验测得的不同浓度下溶液的表面张力的实验数据进行最小二乘拟合, 即可求出待定常数 A_1 、 A_2 、 A_3 , 从而建立 σ 与 c 关系方程。

3 程序

该程序以 PASCAL 语言编写而成。程序清单如下:

```
{ $N+ }
program WRF(input, output);
type
  s5= 0..31;
var
  a: array[ 0..3, 0..3] of real;
  c, c1, s, d, b, u, deltah, sigama, sigama1, gama: array
    [s5] of real;
  t, s1, s2, s3, s4, k1, r, sigama0, deltah0, sb, gamain: real;
  i, j, k, n, p, n1, n2: integer;
begin
  r:=8.314;
  write('input n= ');
  readln(n);
  write('input T= ');
  readln(t);
  write('input sigama0= ');
  readln(sigama0);
  write('input deltah0= ');
```

```

readln(deltah0);
for i:=1 to n do
begin
write(' c(' , i, ')=' );
readln(c[ i ] );
write(' deltah(' , i, ')=' ); readln(deltah[ i ] );
end;
for i:=1 to n do
sigama[ i ] :=sigama0 *deltah[ i ] /deltah0;
for i:=1 to 8 do
s[ i ] :=0;
for i:= 1 to n do
begin
s[ 1 ] :=s[ 1 ] +c[ i ] *c[ i ] ;
s[ 2 ] :=s[ 2 ] +c[ i ] *c[ i ] *c[ i ] ;
s[ 3 ] :=s[ 3 ] +c[ i ] *c[ i ] *c[ i ] *c[ i ] ;
s[ 4 ] :=s[ 4 ] +d[ i ] *c[ i ] *d[ i ] *c[ i ] *c[ i ] ;
s[ 5 ] :=s[ 5 ] +d[ i ] *c[ i ] *d[ i ] *c[ i ] *d[ i ] *c[ i ] ;
s[ 6 ] :=s[ 6 ] +c[ i ] *(sigama[ i ] -sigama0);
s[ 7 ] :=s[ 7 ] +c[ i ] *c[ i ] *(sigama[ i ] -sigama0);
s[ 8 ] :=s[ 8 ] +c[ i ] *c[ i ] *c[ i ] *(sigama[ i ] -
sigama0);
end;
for i:=1 to 3 do
for j:=1 to 3 do
a[ i, j ] :=s[ i+j-1 ] ;
d[ 1 ] :=s[ 6 ] ;
d[ 2 ] :=s[ 7 ] ;
d[ 3 ] :=s[ 8 ] ;
n2:=3;
for i:=1 to n2-1 do
begin
for j:=i+1 to n2 do
begin
s1:=-a[ j, i ] /a[ i, i ] ;
d[ j ] :=d[ j ] +d[ i ] *s1;
for k:=i+1 to n2 do
a[ j, k ] :=a[ j, k ] +s1 *a[ i, k ] ;
end;
end;
end;
u[ n2 ] :=d[ n2 ] /a[ n2, n2 ] ;
for k:=n2-1 downto 1 do
begin
s1:=0;
for p:=k+1 to n2 do

```

```

s1:=s1+a[ k, p ] *u[ p ] ;
u[ k ] :=(d[ k ] -s1)/a[ k, k ] ;
end;
for i:=1 to n do
begin
sigama1[ i ] :=sigama0+u[ 1 ] *c[ i ] +u[ 2 ] *d[ i ] *
c[ i ] +u[ 3 ] *c[ i ] *c[ i ] *c[ i ] ;
end;
write(' input n1=' );
readln(n1);
for i:=1 to n1 do
begin
write(' c1(' , i, ')=' );
readln(c1[ i ] );
end;
for i:=1 to n1 do
begin
gama[ i ] :=-c1[ i ] *(u[ 1 ] +2 *u[ 2 ] *c1[ i ] +
3 *u[ 3 ] *c1[ i ] *c1[ i ] )/(r *t);
b[ i ] :=c1[ i ] /gama[ i ] ;
end;
s1:=0;
s2:=0;
s3:=0;
s4:=0;
for i:= 1 to n1 do
begin
s1:=s1+c1[ i ] ;
s2:=s2+c1[ i ] *c1[ i ] ;
s3:=s3+b[ i ] ;
s4:=s4+b[ i ] *c1[ i ] ;
end;
k1:=(s4-s1 *s3)/(s2-s1 *s1);
sb:=k1/(6.022e+23);
gamain:=1/k1;
writeln(' A1=', u[ 1 ] );
writeln(' A2=', u[ 2 ] );
writeln(' A3=', u[ 3 ] );
for i:=1 to n do
writeln(c[ i ] :6:2, sigama[ i ] :11:5, sigama1[ i ] :11:
5);
writeln(' Gamain=', gamain);
writeln(' SB=', sb);
end.

```

程序中 n 为测量点的个数; T 为实验温度 (K);

Sigma 0 为实验温度下纯水的表面张力 (N/m); Deltah0 为测纯水时 U 形压力计两边读数的差值 (mm); $c(i)$ 为正丁醇溶液浓度 (mol/L); Deltah (i) 为测溶液时 U 形压力计两边读数的差值 (mm); Sigma (i) 为溶液表面张力的测量值 (N/m); Sigma1 (i) 为溶液表面张力的拟合值 (N/m); $n1$ 为 σ 与 c 曲线上取点个数; $c1(i)$ 为 σ 与 c 曲线上取点所对应的浓度 (mol/L); $G_{\text{ama}}(i)$ 为表面吸附量 Γ (mol/m²); G_{amain} 为饱和吸附量 (mol/m²); S_B 为正丁醇分子横截面积 (m²).

运行该程序后, 程序会提示依次输入 n 、 T 、Sigma0、Deltah0、 $c(i)$ 、Deltah (i)、以及 $n1$ 、 $c1(i)$. 输入结束后, 程序会自动运行并输出计算结果: A_1 、 A_2 、 A_3 、 $c(i)$ 、 σ (测量值)、 σ (拟合值)、 S_B 、 Γ_{∞} .

4 结果与分析

依次输入实验数据

$n=7$ $T=303.15$ $\text{sigma}0=0.07118$ $\text{deltah}0=42.5$

$c(1)=0.02$ $\text{deltah}(1)=39.0$
 $c(2)=0.05$ $\text{deltah}(2)=35.5$
 $c(3)=0.10$ $\text{deltah}(3)=31.0$
 $c(4)=0.20$ $\text{deltah}(4)=27.0$
 $c(5)=0.30$ $\text{deltah}(5)=23.5$
 $c(6)=0.40$ $\text{deltah}(6)=20.0$
 $c(7)=0.50$ $\text{deltah}(7)=18.5$

$n1=8$

$c1(1)=0.02$ $c1(2)=0.05$ $c1(3)=0.10$
 $c1(4)=0.15$ $c1(5)=0.20$ $c1(6)=0.25$
 $c1(7)=0.30$ $c1(8)=0.35$

运行结果

$A1=-0.23657$
 $A2=0.60227$
 $A3=-0.58553$
 $\Gamma_{\infty}=4.3835 \times 10^{-6}$

$S_B=3.7882 \times 10^{-19}$

实验结果(表 1)表明, 拟合值很接近实验值. 拟合精度符合实验要求, 从而证明了所建立的数学模型是正确的.

表 1 表面张力实验值与拟合值

Tab. 1 Experiment data and approximation data of surface tension		
$c(i)$	σ (测量 experiment)	σ (拟合 approximation)
0.02	0.06532	0.06668
0.05	0.05946	0.06078
0.10	0.05192	0.05296
0.20	0.04522	0.04327
0.30	0.03936	0.03860
0.40	0.03350	0.03544
0.50	0.03098	0.03027

5 讨论

根据运行结果, 也可按拟合值在坐标纸上绘出 $\sigma \sim c$ 关系曲线, 同时将实验测得值也描在同一图上, 以表明实验结果的精度. 有条件时可作计算机绘图练习, 通过计算机绘制出 $\sigma \sim c$, $\Gamma \sim c$, $c/\Gamma \sim c$ 等关系曲线.

本文所建立的多项式数学模型, 不仅对处理正丁醇溶液体系效果好, 精度高, 还可适用于吸附曲线与正丁醇溶液类似的体系, 如乙醇溶液, 丁酸溶液等可溶性有机物水溶液体系.

参考文献:

[1] 李江中, 罗志刚. 通用化学实验技术[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1997. 181—184.
[2] 吴肇亮, 蔺五正, 杨国华, 等. 物理化学实验[M]. 北京: 石油大学出版社, 1993. 144—153.
[3] 淮阴师范专科学校化学科. 物理化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995. 127—138.

Using the Computer to Handle Experimental Data in Maximal Bubble Method for Surface Tension of Solution

WANG Rui-fang

(College of Sciences, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642 China)

Abstract: It was discussed using the computer to deal with experimental data which was obtained with “maximal bubble pressure method for surface tension of solution” in chemistry experiments. Making use of the least square method, the relation equation was obtained between surface tension σ and concentration c of n-butanol solution, and then the surface excess Γ was obtained. Finally, the saturation surface excess Γ_{∞} and cross section area S_B of n-butanol solution were obtained.

Key words: maximal bubble pressure method; surface tension; computer; the least square method