

第二类物质溶液表面张力与浓度关系的数学模型

周钢, 兰叶青, 施燕博, 刘袁凯

(南京农业大学理学院, 江苏, 南京, 210095)

摘要: 利用科学计算绘图软件 Origin, 将“最大气泡法测定乙醇溶液的表面张力”的实验数据, 通过多项式: $y = A + B * x + C * x^2$ 和 $y = A + B * x + C * x^2 + D * x^3$; 对数式: $y = a - b * \ln(x + c)$; 指数式: $y = A_1 * \exp(-x/t_1) + y_0$ 等数学模型进行拟合。对拟合方程分别求导后, 代入吉布斯(J. W. Gibbs)吸附等温式。再利用 Origin 进一步处理, 作第二类物质溶液表面吸附等温线(溶液浓度从无限小至无限大)。然后, 将所获得的图形参数进行综合对比分析和论证, 最终确立第二类物质溶液表面张力 σ 与浓度 c 之间的理想方程, 建立起相应的数学模型: 即 $\sigma = b * \exp(-c/a) + d$ 。

关键词: 表面张力; 吸附量; 数学模型; 拟合

中图分类号: TQ 021.2; TP 399; O 64-33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4160(2007)08-1103-1106

Establishment of mathematics model on the relationship between solution surface tension and its concentration for the second type matters

Zhou Gang, Lan Yeqing, Shi Yanbo and Liu Yuankai

(Science College of Nanjing Agricultural University, Nanjing, 210095, Jiangsu, China)

Abstract: The data of surface tension of alcohol solution obtained by the largest gas bubbles were simulated by the formulae of $y = A + B * x + C * x^2$, $y = A + B * x + C * x^2 + D * x^3$, $y = a - b * \ln(x + c)$ and $y = A_1 * \exp(-x/t_1) + y_0$, respectively with Origin software. The simulated equations were differentiated each and the results were introduced to the Gibbs adsorption isothermal equation. The isotherm of surface adsorption for the second type matters with a concentration range from a minimum to a maximum was drawn with Origin software. Then, these obtained curves were analyzed and discussed. Finally, the ideal mathematics model on the relationship between solution surface tension and its concentration for second type matters was established: $\sigma = b * \exp(-c/a) + d$.

Key words: surface tension, adsorption amount, mathematics model, simulation

Zhou G, Lan YQ, Shi YB and Liu YK. Establishment of mathematics model on the relationship between solution surface tension and its concentration for the second type matters. Computers and Applied Chemistry, 2007, 24 (8): 1103-1106.

1 引言

在确定温度和压力条件下, 液体的表面张力是一定值。溶液的表面张力不仅与温度和压力有关, 还与溶质的种类及其溶液的浓度有关。

水溶液中表面张力随组成的变化可分 3 种类型。一类是无机盐、非挥发性的酸或碱, 以及蔗糖、甘露醇等多羟基有机物, 其水溶液的表面张力随浓度的增加而以近似直线的关系上升, 如图 1 的 I 线; 二类是短链醇、醛、酮、酸和胺等有机物, 随浓度增大其表面张力初时降得较快, 随后减慢而呈图 1 的 II 线; 三类是碳原子数为 8 以上的直长链有机酸碱金属盐、磺酸盐、硫酸盐和苯磺酸盐等, 这些物质少量就能显著降低溶液的表面张力, 到一定浓度后, 改变不再明显, 如图 1 的 III 线^[1-3]。

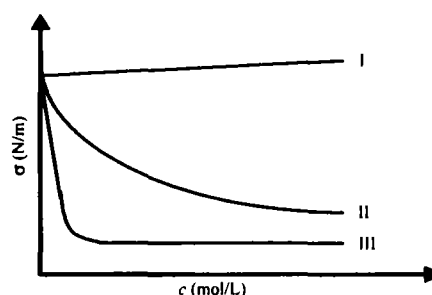


Fig. 1 The relationship between solution tension and its concentration.

图 1 不同水溶液表面张力与浓度的关系

收稿日期: 2006-10-21; 修回日期: 2006-12-28

基金资助: 国家教育部“21 世纪中国高等学校农林专业化学基础课程的创新与实践”项目 (BIA010092-F01);

南京农业大学教育教学改革项目 (2005Y306)

作者简介: 周钢 (1953—), 男, 南京, 高级实验师。

有经验公式描述表面张力 σ 和浓度 c 之间的关系,如希什科夫斯基(Szyszkowski)公式:

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

该式表示第 II 类曲线比较成功,式中 c 为溶液浓度, σ_0 和 σ 分别表示溶剂和溶液的表面张力, a 和 b 为经验常数。同系物中, b 值相同, a 值的大小和碳链的长度有关,随碳数的增加而下降。但该经验公式仅适用于第二类表面活性物质低浓度的溶液^[4],而对高浓度的表面活性物质溶液的表面张力 σ 则随浓度 c 的变化规律却无法描述。其原因在于希什科夫斯基公式是对数拟合方程。所以,有必要研究出一个表面张力 σ 随浓度 c 变化关系的数学模型,它符合低浓度至高浓度的第二类表面活性物质的溶液。

2 实验仪器及药品

表面张力仪、DP-AW 微压差薄膜数字压力计和 SYC-15 超级恒温水浴,均为南京聚力电子设备厂生产。无水乙醇为分析纯,南京化学试剂有限公司生产。

3 实验设计

(1) 在一定温度,测出溶液不同浓度 c 所对应的表面张

表 1 25℃ 时不同浓度乙醇水溶液的表面张力

Table 1 Surface tension of alcohol solution with different concentrations at 25℃.

c (mol/L)	0.4254	0.8508	1.702	2.552	3.403	4.254	5.105	5.955	6.806	8.508	10.21	11.91	13.61	15.31	17.02
$\sigma \times 10^3$ (N/m)	62.9	58.1	51.1	45.4	40.9	37.1	34.2	31.6	29.8	27.3	26.3	25.3	24.8	24.3	23.9

4.2 利用 Origin 处理实验结果

利用 Origin 处理实验所得的乙醇溶液 σ - c 和 Γ - c 曲线如图 2 所示。

力 σ ;

(2) 利用科学计算绘图软件 Origin7.5 作散点图,然后分别利用多项式: $y = A + B * x + C * x^2$ ^[5] 和 $y = A + B * x + C * x^2 + D * x^3$ ^[6-7]、对数式: $y = a - b * \ln(x + c)$ ^[8-9]; 指数式: $y = A_1 * \exp(-x/t_1) + y_0$ 等拟合,得表面张力 σ 与浓度 c 之间的关系曲线,及相应的拟合曲线方程、相关系数等^[10];

(3) 分别求导所拟合的曲线方程后,得相应的 $\left[\frac{d\sigma}{dc}\right]$ 值,并将 $\left[\frac{d\sigma}{dc}\right]$ 值代入吉布斯吸附等温式^[4] ($\Gamma = \frac{-c}{RT} \left[\frac{d\sigma}{dc}\right]_r$);

(4) 利用 Origin7.5 处理吉布斯吸附等温式^[10-11],得吸附量 Γ 与浓度 c 关系曲线;

(5) 将 σ - c 和 Γ - c 曲线图分析对比并加以筛选,最终确立第二类物质溶液表面张力与浓度之间的理想方程,建立其相应的数学模型。

4 结果与分析

4.1 实验数据采集

25℃ 条件下,用最大气泡法测得乙醇不同浓度水溶液的表面张力 σ ,其实验数据见表 1。

4.3 拟合结果的分析与讨论

(1) 参数对比

表 2 为图 2 拟合参数汇总,表中的 Error/Value 值为图 2 的 σ - c 曲线中参数方框内的误差与其对应参数的数值之比。

表 2 拟合参数

Table 2 Simulation parameters.

Model	Chi ² /DoF	R ²	Error / Value		
Parabola	5.98672	0.96886	±0.02551 (A)	±0.07541 (B)	±0.1090 (C)
Cubic	0.29559	0.99859	±0.00686 (A)	±0.02548 (B)	±0.04505 (C) ±0.06556 (D)
Log3p	3.60951	0.98123	±0.044593 (a)	±0.08783 (b)	±2.44683 (c)
ExpDecl	0.05948	0.99969	±0.00592 (y ₀)	±0.00527 (A ₁)	±0.01290 (t ₁)

由表 2 的 Chi²/DoF、R² 和 Error / Value 三项指标,可见指数拟合效果最理想。

(2) 图形分析及讨论

图 2a 示乙醇水溶液浓度 c 在 12.5 mol/L 附近时,表面张力 σ 出现最小值。从而导致吸附量 Γ 开始进入负值区域。该现象与基本概念不符,乃因二阶多项式为抛物线型所致。

图 2b 示乙醇水溶液浓度 c 在 12.5 mol/L 附近时,表面张力 σ 出现拐点,从而导致吸附量 Γ 出现最小值,之后吸附量 Γ 随溶液浓度 c 增大而增大。该现象同样与基本概念不符,乃因三阶多项式为波浪线型所致。

图 2c 示乙醇水溶液浓度 c 小于 3 mol/L 时拟合效果较好,而当浓度 c 大于 3 mol/L 时,拟合曲线严重偏离实验数据

点。图 2c 的 Γ - c 曲线与利用希什科夫斯基经验公式处理实验所得的 Γ - c 曲线基本一致。由此可见,对数方程只适用于低浓度的第二类表面活性物质的溶液。

图 2d 示对全部实验数据拟合效果均十分满意,图 2d 的 Γ - c 曲线形状也十分理想。当 $x = t_1$ 时吸附量 Γ 值最大: $\Gamma_{\max} = \frac{b * \exp(-1)}{RT}$ 。 Γ_{\max} 及对应的乙醇水溶液浓度 c_{\max} 的具体求解方法如下:

第一步:用 σ 、 a 、 b 、 c 、 d 取代指数拟合方程 $y = A_1 * \exp(-x/t_1) + y_0$ 中的 y 、 t_1 、 A_1 、 x 、 y_0 得到方程:

$$\sigma = b * \exp(-c/a) + d \quad (2)$$

第二步:将式(2)求一阶导数得相应的 $\left[\frac{d\sigma}{dc}\right]$

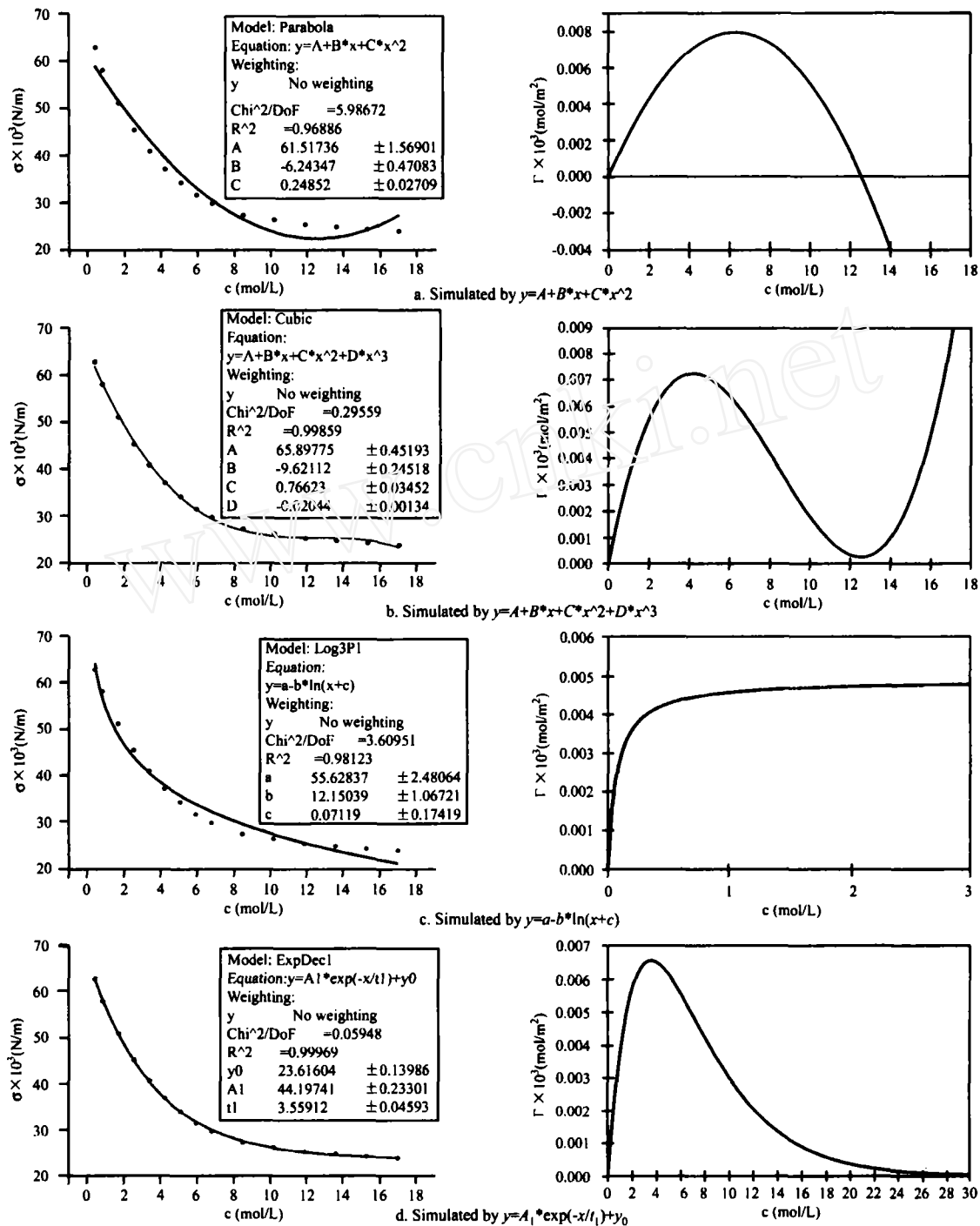


Fig. 2 σ plots vs c and Γ plots vs c of alcohol solution simulated by several models.

图2 几种数学模型拟合后,乙醇水溶液的 σ - c 和 Γ - c 曲线

$$\left[\frac{d\sigma}{dc} \right] = \sigma' = [b \cdot \exp(-c/a) + d]' = \frac{-b}{a} \cdot \exp(-c/a)$$

第三步: 将 $\left[\frac{d\sigma}{dc} \right]$ 代入吉布斯 (J. w. Gibbs) 吸附等温式得式(3):

$$\Gamma = \frac{-c}{RT} \left[\frac{-b}{a} \cdot \exp(-c/a) \right] = \frac{bc}{RT} \cdot \exp(-c/a) \quad (3)$$

第四步: 令式(3)一阶导数为零的解析值: 即 $c_{\text{时}}$

$$\Gamma' = \left[\frac{bc}{RT} \cdot \exp(-c/a) \right]'$$

$$= -\frac{1}{RT} \left[\frac{-b}{RT} \cdot \exp(-c/a) \right] + \left(\frac{-c}{RT} \right)$$

$$\left(\frac{-b}{a} \right) \left(\frac{-1}{a} \right) \cdot \exp(-c/a) = 0$$

即: $-1 + \frac{c}{a} = 0, c_{\text{时}} = c = a$

第五步: 将 $c = a$ 代入吉布斯 (J. w. Gibbs) 吸附等温式的解析值, 即得 Γ_{max}

$$\Gamma_{\text{max}} = \frac{-c}{RT} \left[\frac{-b}{a} \cdot \exp(-c/a) \right]$$

$$= \frac{-a}{RT} \left[\frac{-b}{a} * \exp(-a/a) \right]$$

$$= \frac{b * \exp(-1)}{RT}$$

溶液表面吸附量(Γ)的定义是:一种表面超量(表面过剩),即单位面积的表层中,与相同质量的主体溶液中所含溶质的量之差。因此,从表面超量的角度理解,当浓度较低时,由于溶质(具有表面活性)优先排布在溶液表面层, Γ 随浓度增加而增加。但当浓度增到一定值之后,溶质的浓度再增加,溶质在表面层的浓度与主体溶液的浓度之差必然越来越小,直到浓度无限大时,差值为零。因此吸附量 Γ 达到极大值后,会逐渐减少,直到 $\Gamma_{\infty} = 0$ ^[12]。显然,用多项式或对数式拟合方程来描述表面张力 σ 和浓度 c 之间的关系时,无法体现上述主要特征,而用指数拟合方程却能充分体现。

5 结论

以乙醇为代表的第二类物质溶液,其表面张力 σ 与浓度 c 之间的理想数学模型为: $\sigma = b * \exp(-c/a) + d$ 。其中 a 和 b 为经验常数,同系物中如 b 值相同, a 值大小和碳链的长度有关。 d 是与温度及溶剂有关的一个经验常数。 a 、 b 和 d 三者的数值由科学计算绘图软件 Origin,在拟合实验数据后自动生成于 σ - c 曲线图中的参数框内。吸附量最大值 Γ_{\max} 所对应的溶液浓度 c_{\max} 为 a ,而吸附量最大值 $\Gamma_{\max} = \frac{b * \exp(-1)}{RT}$ 。当 $c=0, \exp(-c/a) = 1$,即有 $\sigma = \sigma_0 = b + d$ 。

References

- 1 Dong YY, Li BH, Lu FS. Physical Chemistry. Beijing: Scientific Press, 2005:209-210.
- 2 Han DG, Gao ZD and Gao PL. Physical Chemistry. Beijing: High Education Press, 2001:685-691.
- 3 Fu XC, Shen WX, Yao TY. Physical Chemistry. Beijing: High Education Press, 2001:898-908.
- 4 Xu JH and Liu Y. Physical Chemistry. Beijing: Medicine Press of Beijing University, 2005:284-290.
- 5 Zhou XW, Li J, Zhao LT and Hou YY. Journal of Nanyang Institute of Science and Technology, 2003, 12(3):51-54.
- 6 Liu ZJ. Journal of Tianjin Institute of Urban Construction, 2001, 7(2):103-104.

- 7 Zhou ZY, Xie YZ, Wang Y, Liu B and Yin XP. Journal of Yanbian University, 1999, 25(3):183-186.
- 8 Jiang L. Physics Experimentation, 2004, 24(8):28-30.
- 9 Wang XY, Xiang ML, Zhang F, Lin HJ and Teng QZ. The software design for detection and processing of the surface tension of solution. Computers and Applied Chemistry, 2005, 22(11):1047-1050.
- 10 Hao HW and Shi GK. Origin 6.0 Teaching Material. Beijing: Electric Power Press of China, 2000, 8.
- 11 Lin JQ, Xiao CM, Tan PH and Jin CY. Parameters estimation of nonlinear equation with origin software. Computers and Applied Chemistry, 2006, 23(3):271-274.
- 12 Huang Yunzhong, et al. Physical Chemistry Experiment Assisted by Computer. Beijing: Chemical Industry Press, 2003:232-241.

中文参考文献

- 1 董元彦, 李宝华, 路德溪. 物理化学. 北京: 科学出版社, 2005: 209-210.
- 2 韩德刚, 高执棣, 高盘良. 物理化学. 北京: 高等教育出版社, 2001: 685-691.
- 3 傅献群, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学. 北京: 高等教育出版社, 2001: 898-908.
- 4 许金焜, 刘艳. 物理化学. 北京: 北京大学医学出版社, 2005: 284-290.
- 5 周晓蔚, 李津, 赵龙涛, 侯跃宇. 利用 Excel 软件处理液体表面张力数据. 平顶山工学院学报, 2003, 12(3): 51-54.
- 6 刘志军. 液体表面张力测定实验数据处理的改进. 天津城市建设学院学报, 2001, 7(2): 103-104.
- 7 周子彦, 谢玉忠, 王轶, 刘波, 殷晓萍. 计算机在最大气泡法测定溶液的表面张力中的应用. 延边大学学报(自然科学版), 1999, 25(3): 183-186.
- 8 姜琳. 用力敏传感器测量乙醇水溶液的表面张力系数与浓度的关系. 物理实验, 2004, 24(8): 28-30.
- 9 王旭阳, 向明礼, 张锋, 林宏津, 腾奇志. 溶液表面张力检测处理软件的设计. 计算机与应用化学, 2005, 22(11): 1047-1050.
- 10 郝红伟, 施光凯. Origin 6.0 实例教程. 北京: 中国电力出版社, 2000, 8.
- 11 林金清, 肖春妹, 谭平华, 金春英. 应用 Origin 软件估算非线性方程的模型参数. 计算机与应用化学, 2006, 23(3): 271-274.
- 12 黄允中, 张元勤, 刘凡. 计算机辅助物理化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2003: 232-241.