

脂肪醇和酸稀水溶液的 表面张力与温度的关系

王福安 蒋登高

(化工系)

摘 要

应用化学热力学的方法研究溶液表面化学, 需要准确的表面张力数据。[1]指出在不同溶液浓度时, 表面张力(σ)与温度(t)呈直线关系。我们处理实验数据得出, 诸脂肪醇稀水溶液在不同浓度(包括零浓度)时的 $\sigma \sim t$ 直线有共同交点。据此可得溶液表面张力随温度变化的如下方程式:

$$\sigma - \sigma_0 = b(t - t_0)$$

式中 σ_0 , t_0 ——与溶液浓度、温度无关的常数, 取决于同系物的类别; b 与温度无关, 而取决于同系物的类别和溶液的浓度。

用本文所提方程对9种物系209个数据点的验算表明, 均方误差为 ± 0.0037 , 而被认为是众多经验公式中比较成功的ЩИЩКОВСКИЙ公式计算值却偏差较大。

应用化学热力学方法研究溶液表面化学, 需要准确的表面张力数据。同系物水溶液的表面张力曾为多人反复研究过, 著名的Traube规则就是早期总结出的最重要经验规律之一。Laugmuir, Ward等曾赋予Traube规则以热力学函义。近年, 周乃扶等^[1, 2]用新测定的脂肪醇和酸稀水溶液准确的表面张力数据, 对表面活性的Traube规则等问题作了分析, 指出不同溶液浓度时, 表面张力(σ)与温度(t)呈直线关系。

我们在周乃扶工作的基础上, 处理实验数据得出, 每种脂肪醇稀水溶液在不同浓度(包括零浓度)时的 $\sigma \sim t$ 直线都有一个交点, 且交点坐标相同, 见图1所示。这就是说, 所有四种脂肪醇稀水溶液的19条 $\sigma \sim t$ 直线有一共同交点, 此交点的坐标为: $\sigma_0 = 47.42$ 达因/厘米, $t_0 = 187.7^\circ\text{C}$ 。诸脂肪酸稀水溶液也有类似共同交点, 见图2所示。其交点坐标为:

$\sigma_0 = 48.39$ 达因/厘米, $t_0 = 187.7^\circ\text{C}$ 。据此可得溶液表面张力随温度变化的如下方程式:

$$\sigma - \sigma_0 = b(t - t_0) \quad (1)$$

式中 σ_0 , t_0 是与溶液浓度、温度无关的常数, 仅取决于同系物的类别; b 与温度无关, 而取决于同系物的类别和溶液的浓度。

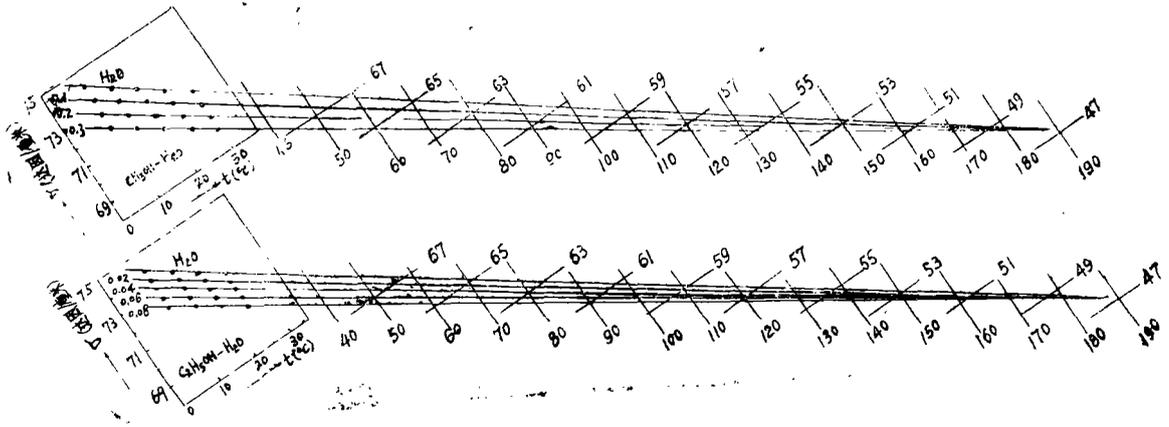


图1a 脂肪醇稀水溶液的表面张力与温度关系的交点图

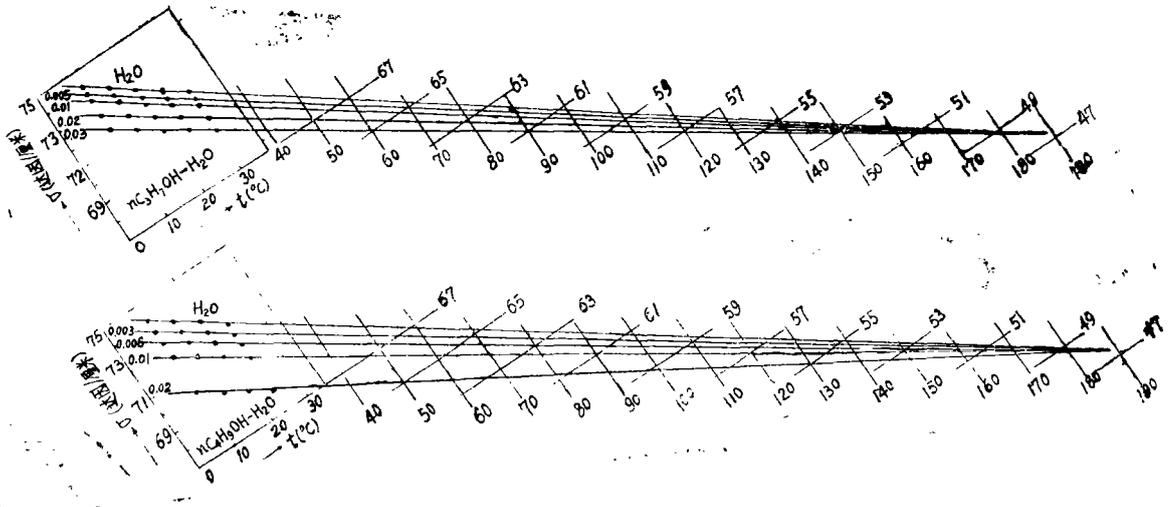


图1b 脂肪醇稀水溶液的表面张力与温度关系的交点图

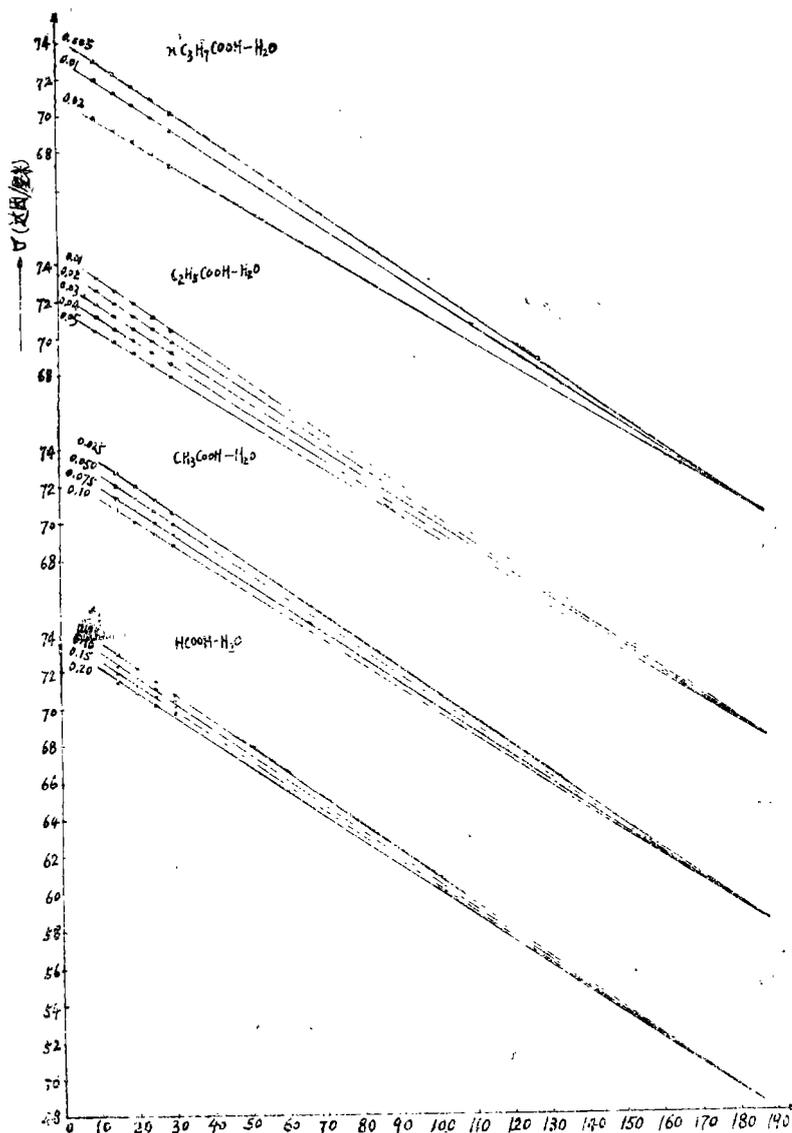


图2 脂肪酸稀水溶液的表面张力与温度关系的交点图

这样，在确定了同系物交点位置之后，只要有溶液在一个温度时的表面张力实测值，代入(1)式求出 b 值，就可以按(1)式计算该溶液在其它温度时的表面张力。表1是由^[8]的纯水20℃时表面张力实验数据 ($\sigma = 72.75$ 达因/厘米) 为基准，按式(1)推算的不同温度下纯水的表面张力值，与不同作者的文献值和按文献^[10]中的经验公式计算值的比较。表2是脂肪醇稀水溶液表面张力的本文计算值与文献值的比较。表3是脂肪酸稀水溶液表面张力的本文计算值与文献值的比较。其中 σ_z 是按文献^[1]表1提供的经验常数计算的，可认为是很准确的数据。 σ_w 是按ЩИЩКОВСКИЙ经验公式^[4]计算的。

表1 纯水表面张力的本文计算值 σ_c 与文献值的比较

温 度 (°C)	表 面 张 力 (达因/厘米)						
	σ_c	$\sigma^{[6]}$	$\sigma^{[4]}$	$\sigma^{[5]}$	$\sigma^{[7]}$	$\sigma^{[8]}$	σ^*
0	75.76		75.61		75.70	75.64	75.68
5	75.01				74.96		74.99
10	74.25		74.14		74.27	74.22	74.30
15	73.50	73.49			73.51		73.61
16	73.35	73.34					73.47
17	73.20	73.19					73.33
18	73.05	73.05					73.20
19	72.90	72.90					73.06
20	72.75	72.75	72.67	72.88	72.75	72.75	72.92
21	72.60	72.59					72.28
22	72.45	72.44					72.65
23	72.30	72.28					72.51
24	72.15	72.13					72.37
25	71.99	71.97		72.14	71.98		72.23
26	71.84	71.82					72.10
27	71.69	71.66					71.96
28	71.54	71.50					71.82
29	71.39	71.35					71.69
30	71.23	71.18	71.20	71.40	71.21	71.18	71.55

6*——按文献[10]中的经验公式计算值。

表 2 脂肪醇稀水溶液表面张力的

本文计算值 σ_c 与文献值*比较

温度 (°C)	表 面 张 力 (达因/厘米)														
	σ_c		σ_z		σ_c		σ_z		σ_c		σ^{**}				
	CH ₃ OH—H ₂ O														
浓度 (摩尔/升)	0		0.1		0.2		0.3		0.5						
10	74.25	74.22	73.49	73.45	72.67	72.68	71.89	71.91	70.14	70.16					
15	73.50	73.51	72.75	72.75	71.96	71.98	71.18	71.22	69.50	69.40					
20	72.75	72.78	72.02	72.02	71.25	71.25	70.49	70.49	68.86	68.78					
25	71.99	72.00	71.29	71.24	70.54	70.49	69.80	69.73	68.22	68.02					
30	71.23	71.22	70.55	70.49	69.83	69.75	69.11	69.02	67.58	67.41					
C ₂ H ₅ OH—H ₂ O															
浓度 (摩尔/升)	0		0.02		0.04		0.06		0.08						
10	74.25	74.18	73.74	73.67	73.23	73.17	72.70	72.66	72.18	72.15					
15	73.50	73.42	73.00	72.92	72.50	72.42	71.99	71.92	71.48	71.42					
20	72.75	72.74	72.26	72.25	71.78	71.76	71.28	71.26	70.79	70.77					
25	71.99	72.00	71.52	71.52	71.05	71.05	70.57	70.57	70.09	70.09					
nC ₈ H ₁₇ OH—H ₂ O															
浓度 (摩尔/升)	σ_c	σ_z	σ_c	σ_z	σ_w	σ_c	σ_z	σ_w	σ_c	σ_z	σ_w	σ_c	σ_z	σ_w	
温度 (°C)	0			0.005			0.01			0.02			0.03		
10	74.25	74.23	73.83	73.83	73.78	73.43	73.43	73.43	72.64	72.64	72.51	71.84	71.84	71.73	
15	73.50	73.50	73.09	73.11	73.05	72.70	72.71	72.62	71.93	71.93	71.80	71.15	71.14	71.02	
20	72.75	72.76	72.34	72.38	72.32	71.97	71.99	71.89	71.22	71.23	71.08	70.47	70.46	70.31	
25	71.99	72.01	71.60	71.64	71.57	71.23	71.27	71.15	70.51	70.53	70.34	69.78	69.78	69.58	
30	71.23	71.22	70.89	70.86	70.79	70.50	70.49	70.37	69.80	69.77	69.57	69.09	69.04	68.82	

续表 2

	nC ₄ H ₉ OH—H ₂ O													
	0		0.003		0.006		0.01		0.02					
10	74.25	74.20	73.57	73.57	73.22	72.94	72.94	72.30	72.11	72.11	71.17	70.01	70.01	68.70
15	73.50	73.47	72.83	72.85	72.50	72.22	72.23	71.59	71.42	71.41	70.47	69.37	69.34	68.03
20	72.75	72.72	72.10	72.11	71.76	71.50	71.50	70.86	70.72	70.69	69.75	68.74	68.66	67.33
25	71.99	71.88	71.36	71.31	70.93	70.79	70.73	70.04	70.03	69.97	68.94	68.10	68.06	66.56

* σ_z —按[1]表 1 提供的经验常数计算值

σ_w —按 ШИШКОВСКИЙ 经验公式^[4]计算值

σ^* —文献^[11]中的数值。

表 3 脂肪酸稀水溶液表面张力的

本文计算值 σ_c 与文献值* 比较

浓度 (摩尔/升)	表面张力 (达因/厘米)									
	σ_c	σ_z	σ_c	σ_z	σ_c	σ_z	σ_c	σ_z	σ_c	σ_z
	HCOOH—H ₂ O									
温度 (°C)	0		0.05		0.10		0.15		0.20	
15	73.50	73.40	72.98	72.90	72.52	72.40	72.05	71.90	71.58	71.40
20	72.75	72.70	72.27	72.25	71.82	71.80	71.37	71.35	70.91	70.90
25	71.99	72.00	71.56	71.56	71.12	70.12	70.68	70.68	70.24	70.24
30	71.23	71.20	70.85	70.86	70.42	70.52	70.00	70.18	69.57	69.84
	CH ₃ COOH—H ₂ O									
	0		0.025		0.05		0.075		0.10	
15	73.50	73.40	72.76	72.76	72.11	72.11	71.47	71.47	70.82	70.82
20	72.75	72.70	72.05	72.06	71.42	71.42	70.80	70.77	70.17	70.13
25	71.99	71.90	71.35	71.28	70.74	70.65	70.13	70.03	69.52	69.40
30	71.23	71.20	70.64	70.60	70.05	69.99	69.47	69.39	68.87	68.78

续表 3

C ₂ H ₅ COOH—H ₂ O												
	σ_c	σ_z	σ_c	σ_z	σ_w	σ_c	σ_z	σ_w	σ_c	σ_z	σ_w	
	0		0.01			0.02			0.03			
10	74.25	74.10	73.36	73.39	73.31	72.65	72.69	72.38	71.93	71.98	71.60	
15	73.50	73.40	72.66	72.72	72.52	71.97	72.04	71.70	71.27	71.36	70.93	
20	72.75	72.70	71.95	72.02	71.83	71.28	71.34	71.02	70.60	70.67	70.25	
25	71.99	71.90	71.25	71.25	71.04	70.60	70.60	70.24	69.94	69.94	69.48	
30	71.23	71.20	70.55	70.56	70.35	69.92	69.91	69.55	69.28	69.27	68.82	
			0.04			0.05						
10			71.22	71.28	70.87	70.51	70.57	70.17				
15			70.58	70.68	70.20	69.88	70.00	69.51				
20			69.93	69.99	69.53	69.29	69.31	68.84				
25			69.29	69.29	68.72	68.64	68.64	68.09				
30			68.65	68.62	68.09	68.02	67.98	67.42				
C ₃ H ₇ COOH—H ₂ O												
	σ_c	σ_z	σ_c	σ_z	σ_w	σ_c	σ_z	σ_w	σ_c	σ_z	σ_w	
	0		0.005			0.01			0.02			
10	74.25	74.10	73.01	73.14	72.60	71.94	72.07	71.17	69.81	69.94	68.70	
15	73.50	73.40	72.32	72.37	71.82	71.28	71.33	70.40	69.21	69.26	67.96	
20	72.75	72.70	71.62	71.68	71.13	70.61	70.65	69.73	68.60	68.60	67.32	
25	71.99	71.90	70.93	70.93	70.35	69.95	69.95	68.96	68.00	68.00	66.57	
30	71.23	71.20	70.24	70.16	69.56	69.29	69.22	68.20	67.40	67.34	65.83	

• σ_z ——按文献[1]表 1 提供的经验常数计算值。

σ_w ——按ЩИЩКОВСКИЙ经验公式[4]计算值

从表1~3看出, 本文计算值与文献值相当吻合, 9种物系209个数据点的均方误差为 ± 0.0037 , 其中 $\text{HCOOH}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的误差较大, 这也与周乃扶^[2]指出的甲酸较特殊的意见是一致的。而被认为是众多经验公式中比较成功的ЦИЦКОВСКИЙ经验公式^[5]计算值却偏差较大, 其4种物系76个数据点的均方误差为 ± 0.6877 。

参 考 文 献

- [1] 周乃扶, 顾锡人, 脂肪醇和酸在水溶液表面上的吸附热力学. 中国科学, 1979, (6), 577.
- [2] 周乃扶, 中国科学 脂肪醇和酸水溶液表面相的某些热力学量的推算. 1980, (7), 655—664.
- [3] 严继民, 胡日恒, 表面张力与压力的关系, 化学学报, 1964, 30(1), 1.
- [4] 《化学工程手册》编辑委员会编, 《化学工程手册》第一篇化工基础数据, 化学工业出版社, 1980, p.291, 413
- [5] 傅献彩, 陈瑞华编, 《物理化学》(下), (第三版), 人民教育出版社, 1980, p.429, 416.
- [6] 罗澄源等编, 《物理化学实验》, 人民教育出版社, 1979, 237.
- [7] 石油化学工业部化工设计院主编, 《氮肥工艺设计手册》(理化数据分册), 石油化学工业出版社, 1977 P.234
- [8] H.M 巴龙等编, 周振华译, 《物理化学数据简明手册》(第三版), 上海科学技术出版社, 1964, p.87.
- [9] 天津大学物理化学教研室编, 《物理化学》(下), 人民教育出版社, 1979, p.225.
- [10] 王竹溪著, 《热力学简程》, 人民教育出版社, 1964, p.159.
- [11] J. Timmermans, The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions Vol. 4, Interscience Publishers, New York (1960), P.234