

# 醇—水体系表面张力的模型参数\*

宋建池 王福安 王 雷

(郑州工学院化工系)

**摘 要:** 研究得到醇—水体系表面张力的群论模型参数随温度变化规律。按此规律可推算任一温度下醇—水体系全组成范围内的表面张力。通过甲醇—水和乙醇—水体系实验数据检验, 平均绝对误差 (AAD) 为  $5.36 \times 10^{-4} \text{ N/m}$ , 平均相对误差 (ARD) 为 1.69%。结果令人满意。

**关键词:** 醇—水体系, 表面张力, 群论, 模型参数

**中图分类号:** TQ013

溶液表面张力是工程设计和化学研究中的重要基础数据。醇—水体系表面张力更是分离工程计算时不可少的重要数据。由于醇—水体系分子间相互作用力大, 非理想性强, 其表面张力的研究、关联和推算倍受重视。Gaines<sup>[1]</sup> 应用 Defay-Prigogine 方程关联; Reiss 等应用液体硬球模型提出溶液表面张力关联式; 国内外学者还提出一些其它形式关联式。作者<sup>[2]</sup> 曾根据群集统计理论, 运用溶液表面热力学原理, 推导出溶液表面张力的群论方程。本文进一步研究得到醇—水体系表面张力的群论模型参数随温度的变化规律。据此规律推算任一温度下醇—水体系全组成范围内的表面张力。获得满意的结果。

## 1 模型参数

根据群集统计理论, 应用 Lagrange 待定乘子法, 可推导出溶液表面吸附方程<sup>[2]</sup>:

$$\Gamma = \Gamma_m k_{12} C (k_{21} C_o + k_{22} C) / [k_{21} C_o (k_{12} C + k_{11} C_o)] \quad (1)$$

应用周乃扶<sup>[3]</sup> 关于溶液表面吸附量等于表面过剩的观点, 结合 Gibbs 等温吸附方程可得:

$$-d\sigma = \frac{RT\Gamma_m k_{12} (k_{21} C_o + k_{22} C)}{k_{21} C_o (k_{12} C + k_{11} C_o)} dC \quad (2)$$

恒温下积分得:

$$\sigma_o - \sigma = RT\Gamma_m \frac{k_{22} C}{k_{21} C_o} + RT\Gamma_m \left(1 - \frac{k_{22} k_{11}}{k_{21} k_{12}}\right) \ln\left(1 + \frac{k_{12} C}{k_{11} C_o}\right) \quad (3)$$

\* 收稿日期: 1994-08-19

对给定的溶液, 定温下可令:

$$\begin{aligned}\alpha &= RT\Gamma_m k_{22} / (k_{21} C_o) \\ \beta &= RT\Gamma_m [1 - k_{22} k_{11} / (k_{21} k_{12})] \\ a &= k_{11} C_o / k_{12}\end{aligned}\quad (4)$$

从而, 可得溶液表面张力的群论方程:  $\sigma_0 - \sigma = \alpha C + \beta \ln(1 + C/a)$  (5)

式(5)中有  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $a$  三个待定参数, 可用逐步逼近法由实验数据拟合。部分醇—水体系在不同温度下的群论方程参数见表 1。

表 1 部分醇—水体系群论方程参数

物 系	T(K)	$\alpha$	$\beta$	$a$	AAD(N/m)	ARD(%)
甲醇—水	283.15	-10.196	15.874	$2.203 \times 10^{-2}$	$3.82 \times 10^{-4}$	0.98
	293.15	-7.4164	14.509	$1.929 \times 10^{-2}$	$3.60 \times 10^{-4}$	0.91
	303.15	-5.0884	13.339	$1.714 \times 10^{-2}$	$3.42 \times 10^{-4}$	0.85
	313.15	-2.6624	12.19	$1.508 \times 10^{-2}$	$3.10 \times 10^{-4}$	0.78
	323.15	-0.62329	11.220	$1.353 \times 10^{-2}$	$3.38 \times 10^{-4}$	0.82
	333.15	1.5159	10.211	$1.192 \times 10^{-2}$	$3.30 \times 10^{-4}$	0.80
乙醇—水	283.15	-50.658	22.268	$1.927 \times 10^{-2}$	$6.78 \times 10^{-4}$	2.03
	293.15	-46.922	20.864	$1.746 \times 10^{-2}$	$6.29 \times 10^{-4}$	1.92
	303.15	-42.213	19.361	$1.581 \times 10^{-2}$	$6.91 \times 10^{-4}$	2.15
	313.15	-38.288	18.140	$1.453 \times 10^{-2}$	$7.28 \times 10^{-4}$	2.31
	323.15	-34.135	16.778	$1.299 \times 10^{-2}$	$7.37 \times 10^{-4}$	2.39
	333.15	-30.276	15.576	$1.180 \times 10^{-2}$	$6.84 \times 10^{-4}$	2.28

从表 1 看出, 对给定的物系,  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $a$  均随温度变化而变化。进一步研究表明,  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $a$  与温度成直线关系:

$$\alpha = b + dT \quad (6)$$

$$\beta = e + fT \quad (7)$$

$$a = g + hT \quad (8)$$

按式(6—8)关联的部分物系  $b$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$  和  $h$  值见表 2。

表 2 部分醇—水体系群论方程中参数与温度关系参数

参 数	物 系	
	甲醇—水	乙醇—水
$b$	-75.713	-167.37
$d$	0.23247	0.41198
$e$	47.520	60.157
$f$	-0.11238	-0.13411
$g$	$7.7889 \times 10^{-2}$	$6.1116 \times 10^{-2}$
$h$	$-1.9925 \times 10^{-4}$	$-1.4865 \times 10^{-4}$

2 检验结果

有了物系的群论模型参数  $b$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$  和  $h$  值, 就可按式 (5-8) 计算该物系在任一温度下全组成范围内的表面张力。对部分醇-水体系 182 个数据点验算表明, 计算值与实验值相比较, 总的平均绝对误差 (AAD) 为  $5.36 \times 10^{-4} \text{N/m}$ , 平均相对误差 (ARD) 为 1.69%。平均绝对误差和平均相对误差分别按下式计算:

$$AAD = (1/N) \sum |\text{计算值} - \text{实验值}| \tag{9}$$

$$ARD = (100/N) \sum |\text{计算值} - \text{实验值}| / \text{实验值} \tag{10}$$

部分计算结果列于表 3 中。

表 3 部分醇—水体系群论模型参数推算值及检验结果

物 系	T(K)	$\alpha$	$\beta$	$a$	AAD(N/m)	ARD(%)
甲醇—水	283.15	-9.8900	15.700	$2.147 \times 10^{-2}$	$3.69 \times 10^{-4}$	0.96
	293.15	-7.5653	14.576	$1.948 \times 10^{-2}$	$3.66 \times 10^{-4}$	0.93
	303.15	-5.2406	13.452	$1.749 \times 10^{-2}$	$3.55 \times 10^{-4}$	0.90
	313.15	-2.9160	12.329	$1.549 \times 10^{-2}$	$3.15 \times 10^{-4}$	0.79
	323.15	-0.59132	11.205	$1.350 \times 10^{-2}$	$3.42 \times 10^{-4}$	0.83
	333.15	1.7334	10.081	$1.151 \times 10^{-2}$	$3.22 \times 10^{-4}$	0.78
乙醇—水	283.15	-50.715	22.184	$1.903 \times 10^{-2}$	$6.73 \times 10^{-4}$	2.02
	293.15	-46.595	20.843	$1.754 \times 10^{-2}$	$6.10 \times 10^{-4}$	1.84
	303.15	-42.475	19.502	$1.605 \times 10^{-2}$	$7.16 \times 10^{-4}$	2.24
	313.15	-38.356	18.161	$1.457 \times 10^{-2}$	$7.29 \times 10^{-4}$	2.32
	323.15	-34.236	16.819	$1.308 \times 10^{-2}$	$7.36 \times 10^{-4}$	2.38
	333.15	-30.116	15.478	$1.159 \times 10^{-2}$	$6.84 \times 10^{-4}$	2.28

3 结论

研究得到醇—水体系表面张力的群论模型参数, 并进一步得到其随温度的变化规律。按所得规律推算部分醇—水体系在不同温度下全组成范围内的表面张力, 与实验值相比较, 总平均绝对误差为  $5.36 \times 10^{-4} \text{N/m}$ , 平均相对误差为 1.69%。精度之高和应用范围之广在以前文献中是少见的。

主要符号说明:

- $a$ ——本文模型参数,同浓度单位
- $b$ ——本文模型参数
- $C$ ——溶液的浓度或摩尔分率, mol/L 或 %
- $C_0$ ——溶液的饱和浓度或摩尔分率, mol/L 或 %
- $d$ ——本文模型参数

- e——本文模型参数  
f——本文模型参数  
h——本文模型参数  
k——分子间相互作用能, J  
R——通用气体常数, J / mol · K  
T——温度, K  
 $\alpha$ ——本文模型参数  
 $\beta$ ——本文模型参数  
 $\sigma$ ——溶液的表面张力, N / m  
 $\sigma_0$ ——溶剂的表面张力, N / m  
 $\Gamma$ ——溶质的表面吸附量, mol / m<sup>2</sup>  
 $\Gamma_m$ ——单分子膜群集时溶质的饱和表面吸附量, mol / m<sup>2</sup>  
下角标:  
1——第 1 种分子  
2——第 2 种分子

### 参 考 文 献

- 1 Gaines, G.L., Trans. Faraday Soc., 1969, 65, 2320
- 2 王福安, 杨长生, 蒋元力, 刘大壮, 化工学报, 1993, 44(3), 328
- 3 周乃扶, 顾惕人, 中国科学, 1979, (6), 577

## Group Theory Model Parameters of Surface Tension for the Alcohol-Water System

Song JianChi, Wang FuAn, Wang Lei

(Department of Chemical Engineering, Zhengzhou Institute of Technology)

**Abstract:** In this paper, a changing law between temperature and group theory model parameters of the alcohol-water system has been obtained. The law is employed to calculate the surface tension under any one temperature. We test these model parameters with surface tension experimental data for methanol-water and ethanol-water system, the overall average absolute deviation (AAD) and average relative deviation (ARD) at 182 data sets are respectively  $5.36 \times 10^{-4}$  N / m and 1.69%. It is rare that such good estimated results are obtained for the alcohol-water systems.

**Keywords:** Alcohol-water system, Surface tension, Group theory, Model parameter