

⑭ 54-57

# 表面活性剂溶液的表面张力与浓度关系的新经验公式及其计算机处理

曲秀华 李耀

(淮北煤师院物理系)

0647.1

0552.421

## 摘 要

本文提出了表面活性剂溶液的表面张力与浓度关系的新经验公式,借助于计算机可方便、快速、准确地求解表面活性剂溶液的表面过剩及表面活性剂分子的横截面积。

关键词 表面活性剂 表面过剩 经验公式 计算机应用

计算机处理, 表面张力, 浓度.

由实验所得到的表面张力与浓度的数据,根据吉布斯(Gibbs)和兰缪尔(Langmuir)方程求解表面活性剂溶液的表面过剩及分子的横截面积有两种途径:一是图解法,从表面张力与浓度曲线上求出不同浓度下的切线之斜率,代入吉布斯和兰缪尔吸附公式求解;另一种方法是对表面张力与浓度的关系提出一定的经验公式,对经验公式求导,然后代入吉布斯和兰缪尔公式求解。图解法是用人工工作图求切线,不仅繁杂,而且随机性较大,致使结果重复性差,难以准确。后一种方法可克服图解法的缺点,是一种较理想的方法,但前提是必须建立合适的经验公式。希什科夫斯基公式虽较为成功,但首先必须测定出常数项。本文提出一种新的经验公式,借助于计算机可快速、准确地求解结果。

## 1 计算原理

### 1.1 用本文提出的模型的处理过程

对表面张力与浓度的关系,我们提出的经验公式为:

$$r = B_0 + B_1 \cdot \ln c + B_2 (\ln c)^2 + B_3 \cdot (\ln c)^3 \quad (1)$$

对(1)式进行线性化处理,用多元线性回归程序可容易求得常数项  $B_0$ 、 $B_1$ 、 $B_2$  和  $B_3$ 。

对(1)式微分可得:

$$\frac{dr}{dc} = \frac{1}{c} [B_1 + 2B_2 \cdot \ln c + 3 \cdot B_3 \cdot (\ln c)^2] \quad (2)$$

假定浓度与活度值相等(只要溶液极稀即可满足),则  $\frac{dr}{dc} = \frac{dr}{da}$ , 代入吉布斯吸附方程<sup>[1]</sup>

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \frac{dr}{da} \quad (3)$$

将求得的  $\Gamma \sim a$  数据代入到兰缪尔吸附方程:

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K} + \frac{c}{\Gamma_{\infty}} \quad (4)$$

$K$  为经验常数, 用一元线性回归程序可方便地求得  $\Gamma_{\infty}$ , 从而可求出表面活性剂分子的横截面积:

$$A_m = \frac{1}{L \cdot \Gamma_{\infty}} \quad (5)$$

式中,  $L$  为阿伏加德罗常数.

### 1.2 用希什科夫斯基公式求 $\frac{dr}{dc}$ 过程

为便于比较, 我们还选择了用希什科夫斯基经验公式来拟合  $r \sim c$  曲线, 并求  $\frac{dr}{dc}$ , 其过程如下:

希什科夫斯基经验公式为:

$$r = r_0 - r_0 b \ln\left(1 + \frac{x}{k'}\right) \quad (6)$$

$x$  为溶质的摩尔分数, 由于是极稀溶液, 同样假定浓度与活度值相同, 并且有  $x = \frac{c}{c+55.56}$ ,

则:

$$\begin{aligned} \frac{dr}{dc} &= \frac{dr}{dx} \cdot \frac{dx}{dc} & \frac{dr}{dx} &= -\frac{r_0 b}{k' + x} & \frac{dx}{dc} &= \frac{(1-x)^2}{55.56} \\ \therefore \frac{dr}{dc} &= -\frac{r_0 b}{55.56} \times \frac{(1-x)^2}{k' + x} \end{aligned}$$

将手册<sup>[2]</sup>中查得的  $k'$  代入(6)式, 同样进行回归分析确定  $r_0$ ,  $b$  和  $\frac{dr}{dc}$ , 以后的计算同前面相同.

### 1.3 线性回归结果的检验

两次回归结果的检验分别用(复)相关系数  $R$  及  $F$  检验<sup>[3]</sup>表示.

## 2 计算结果

### 2.1 表面张力与浓度的原始数据<sup>[4]</sup>

几种表面活性物质不同浓度下的表面张力数据列于表1.

### 2.2 结果讨论

表1 数据分别用二种经验公式计算结果列于表2.

对于两种经验公式及表1数据, 进行回归分析, 其置信水平  $\alpha=1\%$  时的检验值范围分别为  $R^{0.01}=0.708 \sim 0.962$ ,  $F^{0.01}=4.97 \sim 16.7$  而由表2可见无论是  $r \sim c$  曲线还是  $\frac{c}{\Gamma} \sim c$ , 其  $R$  及  $F$  检验值均远大于  $R^{0.01}$  及  $F^{0.01}$ , 因此, 其两经验公式都是高度显著的.

表 1 不同浓度的表面活性剂溶液的表面张力

物 质	浓度及表面张力									
正丙醇	C/M	0.031 3	0.062 5	0.125	0.219 1	0.25	0.328 7			
	$\gamma/N\cdot m^{-1}$	0.070 76	0.068 64	0.065 08	0.061 0	0.059 34	0.057 0			
异丙醇	C/M	0.011 3	0.062 5	0.125	0.187 5	0.25	0.390 6	0.5		
	$\gamma/N\cdot m^{-1}$	0.070 76	0.068 56	0.065 21	0.062 80	0.060 37	0.056	0.05366		
异戊醇	C/Wt%	0.249	0.50	0.75	0.99	1.25	1.48	1.75	1.96	
	$\gamma/N\cdot m^{-1}$	0.057 0	0.049 3	0.044 7	0.041 1	0.038	0.036	0.034	0.032 3	
正丁醇	C/M	0.02	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40
	$\gamma/N\cdot m^{-1}$	0.069 04	0.063 51	0.056 55	0.051 69	0.048 09	0.048 08	0.0428 1	0.040 30	0.039 04
正丙酸	C/Wt%	0.998	1.914	3.00	4.00	5.00	5.84	8.00	9.82	
	$\gamma/N\cdot m^{-1}$	0.064 5	0.059 8	0.056 7	0.054	0.051 5	0.049 1	0.046	0.043 9	
正丁酸	C/Wt%	0.14	0.31	0.5	0.73	1.0	1.5	2.0	3.0	5.0
	$\gamma/N\cdot m^{-1}$	0.069	0.065	0.063	0.063	0.057 5	0.053 2	0.049 8	0.044 7	0.038 2
正己酸	C/M	0.002 12	0.064	0.112 8	0.021 2	0.042 5	0.068	0.085		
	$\gamma/N\cdot m^{-1}$	0.07	0.063	0.056	0.049	0.040	0.034	0.031 0		
异己酸	C/M	0.010 6	0.003 6	0.008 1	0.018 3	0.041 1	0.061 6	0.092 4		
	$\gamma/N\cdot m^{-1}$	0.071	0.067	0.060	0.051	0.041	0.036	0.031		
正戊酸	C/M	0.11	0.16	0.22	0.30	0.38	0.50	0.60	0.83	1.0
	$\gamma/N\cdot m^{-1}$	0.065	0.062 3	0.059 5	0.056 0	0.053 5	0.049 5	0.046 8	0.042	0.039 5
丙 胺	C/M	0.031 25	0.062 5	0.093 75	0.125	0.187 5	0.25	0.312 5	0.375	0.50
	$\gamma/N\cdot m^{-1}$	0.070 39	0.068 43	0.066 3	0.064 09	0.062	0.059 55	0.057 6	0.054 6	0.053 03

\*以上浓度在计算过程中均需换算成摩尔浓度(mol/L)

表 2 两种经验公式所得结果比较\*

物 质	曲线	希什科夫斯基公式				本文公式			
		R	F	$\Gamma_{\infty} \times 10^6$	$A_m \times 10^{19}$	R	F	$\Gamma_{\infty} \times 10^6$	$A_m \times 10^{19}$
正丙醇	r~c	0.999 0	524			0.999 6	1 179		
	$\frac{c}{\Gamma} - c$	1.0	$5.4 \times 10^4$	6.04	2.75	0.996 9	120	7.20	2.30
异丙醇	r~c	0.999 4	8.52		3.11	0.999 3	765		
	$\frac{c}{\Gamma} - c$	0.999 998	4 256.2	5.34		0.998 5	322	6.38	2.61
正丁醇	r~c	0.999 8	2517			0.999 99	75 370		
	$\frac{c}{\Gamma} - c$	0.999 998	$2.8 \times 10^5$	6.18	2.69	0.993	66.6	6.10	2.72
异戊醇	r~c	0.999 9	5 537			0.999 9	5 673		
	$\frac{c}{\Gamma} - c$	0.999 999	$9.7 \times 10^5$	5.49	3.02	0.999 99	37 189	5.54	3.00
正丙酸	r~c	0.998 6	372			0.990	507		
	$\frac{c}{\Gamma} - c$	0.999 98	26 673	4.79	3.47	0.999 2	598	4.94	3.36
正丁酸	r~c	0.998 7	370			0.997 8	1 163		
	$\frac{c}{\Gamma} - c$	0.999 995	90 961	5.13	3.24	0.999 5	1 028	6.14	2.70
正己酸	r~c	0.999 6	1 288			0.999 0	5 210		
	$\frac{c}{\Gamma} - c$	1.0	$7.6 \times 10^6$	6.11	2.72	0.993 6	77.2	5.41	3.07
异己酸	r~c	0.999 8	2 137			1.0	$6.8 \times 10^5$		
	$\frac{c}{\Gamma} - c$	1.0	$5.05 \times 10^6$	5.87	2.83	0.998 2	270	5.21	3.19
正戊酸	r~c	0.998 9	468			0.999 7	1 906		
	$\frac{c}{\Gamma} - c$	1.0	$2.7 \times 10^6$	628	2.64	0.979	23	5.92	2.81
正丙胺	r~c					0.997 3	1095		
	$\frac{c}{\Gamma} - c$					0.985	32	5.71	2.90

\*表中 $\Gamma_{\infty}$ 的单位为 mol·m<sup>-2</sup>、 $A_m$ 的单位为 m<sup>2</sup>

从所求的分子横截面积来看, 文献值<sup>[5]</sup>分别为: 直链醇类  $A_m=(2.74\sim 2.89)\times 10^{-19}\text{m}^2$ , 正构酸类  $A_m=(3.02\sim 3.10)\times 10^{-19}\text{m}^2$ 、直链胺类  $A_m=2.70\times 10^{-19}\text{m}^2$ 。对照表2所求结果可发现除正丙醇外, 其余物质的  $A_m$  与文献值极为吻合, 希什科夫斯基经验公式在醇类应用的结果与文献值相符较好, 但羧酸类的结果明显不如本文给出的公式。

至于经验公式的使用范围, 首先, 表面活性物质的浓度必须很小, 因为我们曾假定浓度与活度相等, 其次, 必须是表面活性物质, 对于非表面活性物质, 上述经验公式无效。

### 3 结论

本文给所提出经验公式既能求得与希什科夫斯基相同甚至更好的结果, 而又不必事先测定任何常数值, 尤其是借助于计算机处理, 简单准确而又迅速, 可省去人工作图求切线等繁杂工作, 在计算机普及的今天, 无疑此类方法是值得提倡的。

### 参 考 文 献

- 1 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬 物理化学 第四版. 北京. 高等教育出版社, 1990, 898 - 908
- 2 化学工程手册编写组 化学工程手册. 第一篇, 化工基础数据. 北京. 化学工业出版社, 1980, 413 - 414
- 3 白新桂 数据分析与试验优化设计. 北京. 清华大学出版社, 1986, 87 - 89
- 4 张向宇 实用化学手册. 北京. 国防工业出版社, 1986, 608 - 609
- 5 北京大学化学系物理化学教研室. 胶体化学. 北京. 高等教育出版社, 1963, 78

## A New Experience Model and Calculation with the Microcomputer for the Relationship between the Surface Tension and the Concentration

Qu Xiuhua Li Yao

(Department of Physics, Huaibei Coal Mining Teachers' college)

### Abstract

A new experience model for the relationship between the surface tension and the concentration of the surface active agents was developed. With the new model, the surface excess and molecular sectional area can be calculated rapidly and accurately by the microcomputer.

**Key words** surface active agent surface excess experience model microcomputer