

文章编号 :1009-038X(2000)02-0164-04

## 醇在水—硝基乙烷体系中的界面吸附<sup>①</sup>

胡学铮, 朴银实, 虞学俊

(无锡轻工大学化学与材料工程学院, 江苏无锡 214036)

**摘要** :研究了正丁醇、异丁醇、正戊醇在硝基乙烷—水体系中的界面吸附,测定了不同实验体系中的界面吸附参数.结果表明,不同体系中界面张力与溶液醇浓度间的关系均遵守 Langmuir-Szyszkowski 方程,硝基乙烷的存在改变了醇的界面吸附参数,降低了醇的表面活性.

**关键词** :界面吸附;硝基乙烷;醇

中图分类号 :O647.314 文献标识码 :A

## Interfacial Adsorption of Alcohols in the System of Water and Nitroethane

HU Xue-zheng, PIAO Yin-shi, YU Xue-jun

(School of Chemical and Material Engineering, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036)

**Abstract** :The interfacial adsorption of 1-butanol, 2-butanol and 1-pentanol in the system of water and nitroethane was investigated. The interfacial adsorption parameters in these systems were determined experimentally. It was shown that the relations between interfacial tension  $\sigma$  and concentration  $c$  can be described by Langmuir-Szyszkowski equation. Due to the existence of nitroethane, the interfacial activity of these alcohols is diminished and the adsorption parameters are changed.

**Key words** :interfacial adsorption; nitroethane; alcohol

流动界面上的不稳定现象起因于多组分多相体系中存在的界面张力梯度,此类现象亦称 Marangoni 效应.因其对界面及界面临近区域的稳定性和对界面扩散层状态及两相界面区域的物质传递速率的显著影响而被广泛研究.该现象是体系物理化学性质和流体动力学性质的综合表现,界面吸附的波动是其主要的物理化学起因<sup>[1,2]</sup>.

由于硝基乙烷—水两相部分互溶体系密度和粘度等性质适宜,因此它是利用示踪液滴法研究界面不稳定现象的理想体系<sup>[3,4]</sup>.作为对弱表面活性物质 Marangoni 效应研究的基础,本文对正丁醇、异丁醇和正戊醇在硝基乙烷饱和水溶液和硝基乙烷—水两相体系中的界面吸附进行了研究.

① 收稿日期 :1999-07-12;修订日期 :1999-11-23.

基金项目 :江苏省自然科学基金项目资助课题(BK-95139403).

作者简介 :胡学铮(1946年6月生),男,江苏无锡人,法国博士,教授.

万方数据

# 1 材料与方法

## 1.1 试剂

正丁醇 Aldrich Chimie 产品,纯度大于 99.4%;异丁醇、正戊醇 Aldrich Chimie 产品,纯度大于 99%;硝基乙烷 Carlo Erba 产品,纯度大于 99%,使用前用高纯水洗涤两次;溶剂水为高纯水。

## 1.2 实验方法

表(界)面张力采用拉环法测定,测定温度为 22.5℃,取 5 次测定的平均值,精度为 0.01。

# 2 结果与讨论

## 2.1 实验结果

分别测定了正丁醇、异丁醇、正戊醇水溶液中的醇浓度与溶液表面张力与的关系和正丁醇、异丁醇、正戊醇在硝基乙烷饱和水溶液中的醇浓度与溶液表面张力的关系,结果见图 1~3。实验还测定了正丁醇、异丁醇、正戊醇在互为饱和的水—硝基乙烷体系中的界面张力与水相醇浓度的关系,结果示于图 4。线性处理的结果表明,上述体系中界面张力与浓度的关系均符合 Langmuir-Szyszkowski 方程。

$$\sigma = \sigma_0 - RT \cdot \Gamma_{\infty} \cdot \ln(1 + \frac{c}{a}) \quad (1)$$

式中,σ 为体系界面张力,σ<sub>0</sub> 为醇浓度等于零时体系的界面张力,Γ<sub>∞</sub> 为溶液界面饱和吸附量,a 为 Langmuir-Szyszkowski 常数,c 为溶液或水相醇浓度。

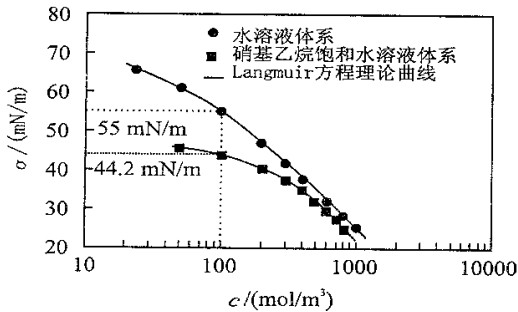


图 1 正丁醇在水溶液和硝基乙烷饱和水溶液中的浓度与溶液表面张力的关系

Fig.1 Relationship between surface tension and the 1-butanol concentration in the aqueous solution and the aqueous solution saturated with nitroethane

## 2.2 讨论

2.2.1 Traube 规则 Traube 发现包含有 C—H 链的同系物水溶液的表面张力与浓度间存在如下规律,即 C—H 链每增加一个—CH<sub>2</sub> 长度,导致水溶液

表面张力有相同降低的相邻两同系物的浓度比约为 3。

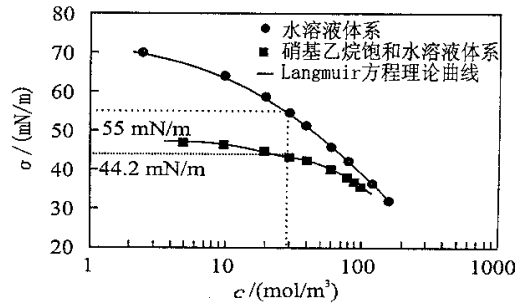


图 2 正戊醇在水溶液和硝基乙烷饱和水溶液中的浓度与溶液表面张力的关系

Fig.2 Relationship between surface tension and the 1-pentanol concentration in the aqueous solution and the aqueous solution saturated with nitroethane

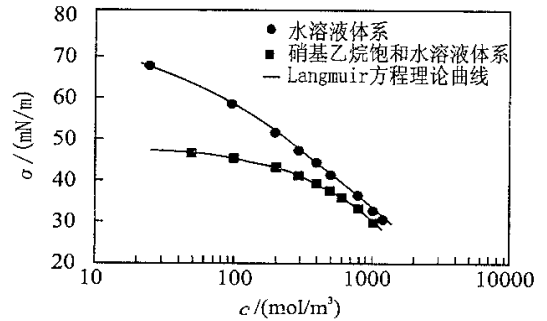


图 3 异丁醇在水溶液和硝基乙烷饱和水溶液中的浓度与溶液表面张力的关系

Fig.3 Relationship between surface tension and the 2-butanol concentration in the aqueous solution and the aqueous solution saturated with nitroethane

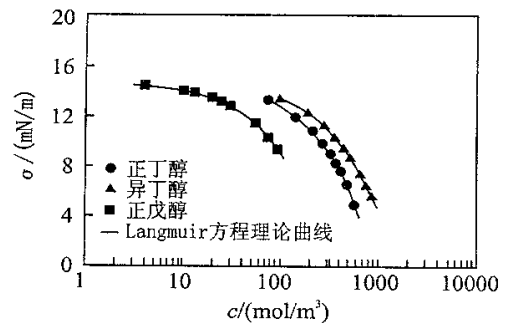


图 4 正丁醇、异丁醇、正戊醇在水-硝基乙烷体系中的界面张力和水相醇浓度的关系

Fig.4 Relationship between interfacial tension at the water/nitroethane interface and the 1-butanol 2-butanol and 1-pentanol concentration in the aqueous solution

以此规则考察本研究结果,对水溶液体系,在本实验温度下,纯水的表面张力为 72.4 mN/m,如图 1、2 所示,导致相同表面张力降低(72.4 - 55 =

17.4 mN/m)的醇浓度分别为:

$$c_{\text{water}}^{1-\text{bu}} = 100 \text{ mol/m}^3 \quad c_{\text{water}}^{1-\text{pen}} = 29 \text{ mol/m}^3$$

计算得到  $100/29 = 3.4$ , 此结果与 Traube 得到的 3 和 Langmuir 得到的  $3.4^{[5]}$  相比是合理的. 在本实验温度下, 硝基乙烷饱和水溶液的表面张力为 48.0 mN/m. 同样考察硝基乙烷饱和水溶液体系, 导致相同表面张力降低 (48.0 - 44.2 = 3.8 mN/m) 的醇浓度比也为  $100/29 = 3.4$ , 该结果与单一溶剂的水溶液体系完全相同. 可以认为这是硝基乙烷水溶液表面张力与硝基乙烷浓度成直线关系<sup>[6]</sup>的合理结果.

**2.2.2 Langmuir 参数** 按照方程(1)对实验数据进行回归处理, 得到不同实验体系中 Langmuir 吸附的特征参数  $\Gamma_{\infty}$  和  $a$ , 测定结果列于表 1~3.

表 1 正戊醇、正丁醇、异丁醇在水溶液中的表面吸附参数

Tab.1 Surface adsorption parameter of the 1-butanol, 2-butanol and 1-pentanol in the aqueous solution

吸附参数	正戊醇		正丁醇		异丁醇
	测定值	文献值 <sup>[7]</sup>	测定值	文献值 <sup>[7]</sup>	测定值
$\Gamma_{\infty} \times 10^5 / (\text{mol/m}^2)$	0.63	0.6	0.62	0.6	0.52
$a / (\text{mol/m}^3)$	14	12.5	47	46.8	48

表 2 正戊醇、正丁醇、异丁醇在硝基乙烷饱和水溶液中的表面吸附参数

Tab.2 Surface adsorption parameter of the 1-butanol 2-butanol and 1-pentanol in the aqueous solution saturated with nitroethane

吸附参数	正戊醇	正丁醇	异丁醇
$\Gamma_{\infty} \times 10^5 / (\text{mol/m}^2)$	1.3	1.2	0.93
$a \times 10^{-1} / (\text{mol/m}^3)$	23	72	92

表 3 正戊醇、正丁醇、异丁醇在水-硝基乙烷体系中的界面吸附参数

Tab.3 Interfacial adsorption parameter of 1-butanol 2-butanol and 1-pentanol at the water/nitroethane interface

吸附参数	正戊醇	正丁醇	异丁醇
$\Gamma_{\infty} \times 10^5 / (\text{mol/m}^2)$	1.0	0.92	0.64
$a \times 10^{-2} / (\text{mol/m}^3)$	3.8	12	17

低级醇在水溶液中的 Langmuir 吸附参数值可在文献中查到, 表 1 中列出了正戊醇、正丁醇在水溶液表面的吸附参数的文献值. 测定结果与文献值相比是正常的, 可作为对本文测定方法可靠性的检

验. 表 1, 2 的结果表明, 硝基乙烷的存在改变了醇的界面吸附参数, 降低了醇的表面活性, 这可从醇的界面吸附对体系界面不对称力场影响的减弱得到合理解释.

**2.2.3 界面吸附** 对于符合 Langmuir 界面吸附的体系, 其等温吸附方程可表示为:

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

式中的 Langmuir—Szyszkowski 参数  $a$  可用下式关联:

$$a = \frac{\Gamma_{\infty}}{K} \cdot \exp(-\Delta G_{\text{des}}/RT) \quad (3)$$

由此可得

$$\Delta G_{\text{des}} = -RT \cdot \ln\left(\frac{a}{\Gamma_{\infty}} \cdot K\right) \quad (4)$$

式中  $\Delta G_{\text{des}}$  为脱附能,  $K$  为一常数, 其值为  $2 \times 10^{-9} \text{ m}^{[1]}$ . 根据式(4), 利用实验测定的 Langmuir—Szyszkowski 参数  $a$  即可计算相应的界面脱附能  $\Delta G_{\text{des}}$ . 正丁醇、正戊醇在水溶液、硝基乙烷饱和水溶液和水—硝基乙烷两相体系中的界面脱附参数的计算结果列于表 4.

表 4 正丁醇、正戊醇在不同实验体系中的  $a/\Gamma_{\infty}$  和  $\Delta G_{\text{des}}$  值

Tab.4  $a/\Gamma_{\infty}$  and  $\Delta G_{\text{des}}$  values of 1-butanol, 1-pentanol in experimental systems

脱吸附参数	硝基乙烷					
	水溶液表面		饱和水溶液表面		水—硝基乙烷界面	
	正丁醇	正戊醇	正丁醇	正戊醇	正丁醇	正戊醇
$(a/\Gamma_{\infty}) \times 10^{-7} / \text{m}^{-1}$	0.76	0.22	6.0	1.8	13	3.8
$\Delta G_{\text{des}} / (\text{kJ/mol})$	10.3	13.3	5.2	8.2	3.3	6.3

按同系物线性规律分解正丁醇、正戊醇脱附能的基团贡献:

$$\Delta G_{\text{des}} = \lambda_p + m \cdot \omega$$

式中:  $\lambda_p$  为亲水基团—H 的脱附能,  $\omega$  为每个—CH<sub>2</sub> 基团的脱附能,  $m$  为—CH<sub>2</sub> 基团数. 不同体系中脱附能的基团贡献的见表 5.

表 5 脱附能的基团贡献

Tab.5 Desorption energy of groupe

基团	水溶液表面	硝基乙烷饱和水溶液表面	水—硝基乙烷界面
$\lambda_p / (\text{kJ/mol})$	-1.7	-6.8	-8.7
$\omega / (\text{kJ/mol})$	3.0	3.0	3.0

从表 5 可见,表中  $\lambda_p$  与  $W$  的符号相反,反映了亲水、亲油基团在界面脱吸附中的不同表现.不同体系中  $W$  数值相等,表明本实验体系的差异对  $\text{CH}_2$  基团的脱吸附影响甚微.与此相反, $\lambda_p$  数值的显著差别则表明实验体系的差异对亲水基团—OH 的界面脱吸附有显著影响.

### 3 结 论

对正丁醇、异丁醇、正戊醇在硝基乙烷—水体系中的界面吸附的研究表明:

1) 正丁醇、异丁醇、正戊醇在水溶液、硝基乙烷饱和水溶液和硝基乙烷-水两相体系中的界面吸附均遵守 Langmuir-Szyszkowski 方程,并由此得到了不同体系中的界面吸附参数  $\Gamma_\infty$  和  $a$ .

2) 硝基乙烷的存在改变了醇的表面吸附参数,降低了醇的表面活性,这可从醇的界面吸附对体系界面不对称力场影响的减弱得到合理解释.

3) 硝基乙烷的存在及实验体系的差异对亲水基团—OH 的界面吸附有显著影响,而对亲油的  $\text{CH}_2$  基团的界面吸附影响甚微.

### 参考文献

- [1] DAVIES T V, RIDEAL E K. Interfacial Phenomena[M]. New York and London: Academic Press, 1961.
- [2] STERNLING C V, SCRIVEN L E. Interfacial turbulence: hydrodynamic instability and the Marangoni effect[J]. *AIChE J*, 1959(5): 514~522
- [3] BEKKI S, VIGNES-ADLER M, NAKACHE E, et al. Solutal Marangoni effect I, Pure interfacial transfer[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1990, 140(2): 492~506
- [4] 胡学铮, 虞学俊, 刘俊康等. 异丁醇-水-硝基乙烷体系中的双因素自耦合界面不稳定现象[J]. *物理化学学报*, 1997, 13(5): 395~400
- [5] BLEYS G, JOOS P. Adsorption kinetics of bolaform surfactants at the air/water interface[J]. *J Phys Chem*, 1985, 89: 1027~1032
- [6] 胡学铮, VIGNES-ADLER M, BEKKI S 等. Marangoni 界面不稳定现象——溶质迁移和溶剂溶解的复合影响[J]. *无锡轻工业学院学报*, 1994, 13(2): 129~139

(责任编辑:李春丽)