

液体均相混合物的表面张力及吸附行为

马文超¹, 杜娜¹, 侯万国^{1,2*}

(1.山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室, 山东 济南 250100; 2.国家胶体材料工程技术研究中心, 山东 济南 250100)

摘要:液体混合物的表面张力和吸附已得到广泛研究,但仍缺乏普适的热力学预测模型。近期,我们提出包含吸附平衡常数(K)和平均表面聚集数(n)的“表面聚集吸附(SAA)”模型,可由二元体系的模型参数预测多元体系的表面张力和组成,但其普适性(特别是对四元及以上体系的适用性)还有待验证。本文选取异丙醇、水、正癸烷、乙醇和正丁醇形成的三元、四元和五元体系,测定其在不同体相组成时的表面张力,与模型预测结果相比较,二者具有良好的符合度,证实SAA模型的合理性和普适性。基于SAA模型,研究液体混合物组分间表面吸附的相互影响。对给定液体混合物,外加组分将降低原体系中 n 值最大组分的相对吸附趋势,而增强 n 值最小组分的相对吸附趋势。本工作加深了对液体混合物表面吸附行为的认识。

关键词:液体混合物;表面张力;表面吸附;表面聚集;热力学模型

中图分类号:O648 **文献标志码:**A

引用格式:马文超,杜娜,侯万国.液体均相混合物的表面张力及吸附行为[J].山东大学学报(理学版),2025,60(10):105-116.

Surface tension and adsorption behavior of liquid homogeneous mixtures

MA Wenchao¹, DU Na¹, HOU Wanguo^{1,2*}

(1. Key Laboratory of Colloid & Interface Chemistry, Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250100, Shandong, China; 2. National Engineering Technology Research Center of Colloidal Materials, Shandong University, Jinan 250100, Shandong, China)

Abstract: The surface tension and adsorption of liquid mixtures have been widely studied, but there is still a lack of universal thermodynamic prediction models. Recently, we proposed a predictive model, called the “surface aggregation adsorption (SAA)” model, which has two parameters with definite physical meaning, i.e., the adsorption equilibrium constant (K) and the average surface aggregation number (n). The SAA model can predict the surface tension and composition of multicomponent liquid mixtures using the model parameters of corresponding binary systems. However, its applicability needs to be examined, especially for the systems with four or more components. In the current work, the surface tensions of ternary, quaternary, and quinary mixtures composed of iso-propanol (*i*PrOH), water, *n*-decane (DA), ethanol (EtOH), and *n*-butanol (*n*BuOH) were determined under different bulk compositions. A good agreement between the model prediction and experimental results was observed, confirming the rationality and universality of the SAA model. Based on the SAA model, the surface adsorption behavior of liquid mixtures was investigated. For a given liquid mixture, adding another liquid will weaken the relative adsorption tendency of the component with the highest n value in the original system, while enhance that of the component with the lowest n value. This work has deepened our understanding of the surface adsorption behavior of liquid mixtures.

Key words: liquid mixture; surface tension; surface adsorption; surface aggregation; thermodynamic model

0 引言

液体混合物(或溶液)的表面组成与其体相不同的现象称为表面吸附(或富集),因其具有重要的理论意

收稿日期:2025-05-10;网络出版时间:2025-09-30 17:01:18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22272088)

第一作者:马文超(1999—),女,博士研究生,研究方向为胶体与界面化学. E-mail:mawenchao@mail.sdu.edu.cn

*通信作者:侯万国(1962—),男,教授,博士,研究方向为胶体与界面化学. E-mail:wghou@sdu.edu.cn

义和应用价值而受到广泛关注^[1-3]。表面张力、表面组成和厚度是表征表面吸附或表面性质的三个基本物理量,三者间及其与体相组成间的相关性是表面吸附研究的基本问题^[1-5]。液体混合物的表面张力易于准确测定,而表面层组成和厚度还缺乏准确的测定技术,因而目前相关研究主要集中于建立表面层组成和厚度与表面张力的相关性模型,依据表面张力随体相组成的变化预测表面层组成和厚度的变化^[6-12],从而描述和认识表面吸附行为。

基于热力学、统计力学以及经验或半经验归纳,已提出了很多模型用于描述或预测表面性质与体相组成的相关性^[8-10,13-18]。但由于表面现象的复杂性以及模型构建时的一些假设与体系实际状态不符等,现有模型还缺乏普适性^[2,5,9,16-17,19]。例如,由于吸附的复杂性,吸附等温线形状各异^[19-20],通常可分为两大类,即L型(Langmuir-type)和S型(Sigmoid-type)^[5,9,16,21]。现有模型绝大多数只能合理描述L型等温线,不能描述S型等温线^[9]。Piñeiro等^[8]提出的“扩展Langmuir模型”(the extended Langmuir model)可描述S型等温线,但其两个模型参数需非线性拟合,其值缺乏唯一性^[9]。另外,现有模型多适用于二元液体混合物,涉及多元(含3个及以上组分)体系表面吸附的模型预测研究还不多^[10,12]。

Gibbs吸附方程、Langmuir等温式和Butler方程是描述表面吸附的3个基本热力学方程^[1,13-14,16,22]。Gibbs方程可给出表面过剩量(吸附量)随体相组成的变化,但不能直接给出表面组成信息^[23-24]。Butler方程将表面张力、表面组成与体相组成相关联,理论上可描述L型和S型等温线且可用于多元体系^[20],但因其涉及各组分在表面层的活度系数和偏摩尔面积,目前这两个参数均还难以实验测定或理论预测^[25-27],故其实际应用受限。Langmuir等温式是一个关联表面相和体相组成的简单方程式,仅涉及一个物理意义明确的模型参数(即平衡吸附常数),但仅适用于组分性质相近的混合体系^[8],且不能描述S型等温线^[9]。需说明的是,经典Langmuir模型和扩展Langmuir模型均未涉及表面张力,其应用还需一个关联表面张力和表面组成的独立方程^[8],常用的是Eberhart提出的“简单混合律”(the simple mixing rule)方程^[15,28]。

最近,基于热力学平衡原理和表面聚集吸附假设,我们提出了一个将表面组成与体相组成相关联的热力学吸附模型,简称“表面聚集吸附模型”(the surface aggregation adsorption model,简称SAA模型)^[9-10]。将SAA模型与Eberhart模型相结合,可将表面张力与体相组成相关联。SAA模型有两个物理意义明确的模型参数,即吸附平衡常数(K)和平均聚集数(n),均可由线性拟合获得唯一值。理论上,该模型适用于多元体系,可描述L型和S型等温线,具普适性。特别是,该模型可用二元体系的模型参数预测多元体系的表面张力和表面组成,即具有预测能力^[9-10]。SAA模型的合理性已在三元体系中得到验证^[10,12],在更多元体系如四元和五元体系中的适用性还有待检验(如若成功则可确认该模型的普适性)。另外,SAA模型可用于考察多元体系组分间表面吸附中的相互影响,目前对其相互影响还缺乏认识,值得探索研究。

本工作选取异丙醇(*i*PrOH)、水(water)、正癸烷(DA)、乙醇(EtOH)和正丁醇(*n*BuOH)组成的四元和五元液体混合物为模型多元体系,实验测定了不同体相组成时的表面张力;模型预测与实验结果相比较,检验了SAA模型预测其表面张力的准确度,以验证SAA模型的合理性和普适性。采用SAA模型研究了多元液体混合物的表面吸附行为,重点考察了组分间的相互影响,以期加深对液体混合物表面吸附现象的认识。

1 理论分析和实验部分

1.1 理论分析

为表述方便,首先简要介绍SAA模型,随后研究分析多元液体混合物的吸附行为,考察组分间的相互影响。

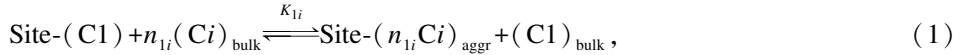
1.1.1 多元体系的SAA模型

一个由液相和气相组成的平衡体系,在两个体相间存在一个具有一定厚度的界面层,俗称表面层。表面层在平行表面方向上是均匀的,而在垂直表面方向上是不均匀的,其性质从一体相渐变为另一体相。为简化模型处理,设表面层为具有一定厚度的表面相^[10,17,23]。

考虑一个由 N 种液体(组分)形成的均相混合体系,选取其中一个共溶剂(即能与其它组分均混溶的液体)为组分1。SAA模型假设^[9-10]:(1)各组分只与组分1发生表面交换吸附,且各组分的吸附过程及平衡相互独立;(2)表面发生聚集吸附,即各组分吸附到表面层时直接形成聚集体;(3)表面层由吸附位(或准

晶格)组成,每个吸附位被一个组分 1 的分子或一个其它组分的聚集体占据。

组分 i 与组分 1 的交换吸附平衡可表示为



式中,Site 表示吸附位,C1 和 Ci 分别表示组分 1 和组分 i 的分子, $(n_{1i}\text{C}i)_{\text{aggr}}$ 表示组分 i 的聚集体, n_{1i} 为其平均聚集数(一个聚集体的分子数),下标“bulk”表示体相, K_{1i} 为吸附平衡常数。需说明的是,组分 1 在表面也可能发生聚集,因此 n_{1i} 是一个相对值,可视为一个可调节参数。

依据热力学吸附平衡原理可得^[9-10]

$$K_{1i} = \frac{\phi_{i,s}\phi_{1,b}}{\phi_{1,s}\phi_{i,b}^{n_{1i}}} F(f_i), \quad (2)$$

式中, $\phi_{1,s}$ 和 $\phi_{i,s}$ 分别为组分 1 和 i 在表面相中的体积分数, $\phi_{1,b}$ 和 $\phi_{i,b}$ 分别为组分 1 和 i 在体相中的体积分数, $F(f_i) \equiv f_{i,s}f_{1,b}/(f_{1,s}f_{i,b})^{n_{1i}}$, f_i 是物种 i (分子或聚集体) 的活度系数。因考虑物种间的尺寸差异以及特殊相互作用,在 K_{1i} 表达式中用体积分数代替了传统的摩尔分数^[8-10]。

设 $F(f_i) = 1$, 因 $\sum \phi_{i,s} = 1$, 结合式(2)可得

$$\phi_{i,s} = \frac{K_{1i}\phi_{i,b}^{n_{1i}}}{\sum_{i=1}^N K_{1i}\phi_{i,b}^{n_{1i}}}, \quad (3)$$

此式即为多元体系 SAA 模型方程^[10], 将表面相组成 $(\phi_{i,s})$ 与体相组成 $(\phi_{i,b})$ 相关联。若已知模型参数 $(K_{1i}$ 和 $n_{1i})$ 值, 则可预测表面相组成随体相组成的变化。注意, $K_{11} = 1$, $n_{11} = 1$ 。

对多元液体混合物体系, Eberhart 简单混合率可表示为^[15,28]

$$\sigma = \sum_{i=1}^N \phi_{i,s} \otimes \sigma_i^0, \quad (4)$$

式中, σ 是液体混合物的表面张力, σ_i^0 是纯组分 i 的表面张力。

由式(3)和(4)可得

$$\sigma = \frac{\sum_{i=1}^N K_{1i}\phi_{i,b}^{n_{1i}} \sigma_i^0}{\sum_{i=1}^N K_{1i}\phi_{i,b}^{n_{1i}}}, \quad (5)$$

此式即为 SAA 模型的表面张力预测式^[10]。由已知模型参数 $(K_{1i}$ 和 $n_{1i})$ 值以及各组分纯态时的表面张力 (σ_i^0) , 即可预测液体混合物在不同体相组成 $(\phi_{i,b})$ 时的表面张力 (σ) 。

因为模型假设各组分与组分 1 的交换吸附平衡是相互独立的, 所以多元体系即式(3)和(5)中的 K_{1i} 和 n_{1i} 与相应二元体系(组分 1—组分 i) 的模型参数相同。在式(3)和(5)中, 只存在 $N-1$ 个“组分 1—组分 i ” ($i = 2 \sim N$) 二元体系的模型参数 $(K_{1i}$ 和 $n_{1i})$, 即由 $N-1$ 个二元体系的模型参数值, 可预测 N 元体系的表面张力和表面组成 $(\sigma$ 和 $\phi_{i,s})$ 随体相组成 $(\phi_{i,b})$ 的变化。这也是选取一个共溶剂为组分 1 的原因。

实际上, N 种液体之间可形成系列组分数不同(二元至五元)的溶液体系, 由 $N-1$ 个二元体系(组分 1—组分 i) 的模型参数, 可预测这些溶液体系的表面张力和表面组成, 只是在式(3)和(5)中令不存在组分(如 κ) 的体相体积分数为零 $(\phi_{\kappa,b} = 0)$ 即可。例如, 5 种液体可形成二元至五元混合物共 26 个体系(其中, 二元 10 个, 三元 10 个, 四元 5 个和五元 1 个), 根据 4 个“组分 1—组分 i ” ($i = 2 \sim 5$) 二元体系的模型参数值, 可预测其它 22 个溶液体系的表面张力和表面组成随其体相组成的变化。

1.1.2 二元体系 SAA 模型参数拟合方程

二元体系的 SAA 模型参数值可由其表面张力数据拟合获得^[9]。对组分 1 和组分 i 形成的二元体系(此时的组分 i 实为第 2 组分, 为和多元体系表述保持一致, 故记为组分 i), 因 $\phi_{1,b} + \phi_{i,b} = 1$, 式(3)和(5)可分别写为^[9]

$$\phi_{i,s} = \frac{K_{1i}\phi_{i,b}^{n_{1i}}}{\phi_{1,b} + K_{1i}\phi_{i,b}^{n_{1i}}}, \quad (6)$$

$$\sigma = \sigma_1^0 - \frac{K_{1i}\phi_{i,b}^{n_{1i}}}{\phi_{1,b} + K_{1i}\phi_{i,b}^{n_{1i}}}(\sigma_1^0 - \sigma_i^0), \quad (7)$$

对二元体系,常采用“对比表面压”(the reduced surface pressure, π_r)表征表面张力(或表面吸附程度)^[29],其定义为

$$\pi_r = \frac{\sigma_1^0 - \sigma}{\sigma_1^0 - \sigma_i^0}, \quad (8)$$

由式(4)可得, $\pi_r = \phi_{i,s}$, 即二元体系的表面组成可由其表面张力数据直接获得。由此,式(6)可改写为

$$\pi_r = \frac{K_{1i}\phi_{i,b}^{n_{1i}}}{\phi_{1,b} + K_{1i}\phi_{i,b}^{n_{1i}}}, \quad (9)$$

式(9)可写为线性形式,即

$$\log \frac{\pi_r(1-\phi_{i,b})}{1-\pi_r} = \log K_{1i} + n_{1i} \lg \phi_{i,b}, \quad (10)$$

此式表明, $\log[\pi_r(1-\phi_{i,b})/(1-\pi_r)]$ 对 $\log \phi_{i,b}$ 作图可得一条直线,根据其斜率和截距可得 n_{1i} 和 K_{1i} 值,均为唯一值(因是线性拟合获得值)。

1.1.3 液体混合物的表面吸附行为

现基于 SAA 模型,分析多元液体混合物体系的表面吸附行为。考虑一种情况,即向一个给定组成的液体混合物体系中外加一个组分(κ),考察组分 κ 加量($\phi_{\kappa,b}$)对其它组分表面层含量和相对吸附趋势的影响。

此过程中其它组分(如 i 和 j)之间的体相含量比($\phi_{i,b}/\phi_{j,b}$)恒定。用 Φ_b 表示其它组分体相含量之和,即 $\Phi_b = \sum_{i \neq \kappa} \phi_{i,b}$, 则 $\Phi_b = 1 - \phi_{\kappa,b}$ 。令 $\phi_{j,b}/\Phi_b = \lambda_{j,b}$ ($j=1,2,3,\dots,i,\dots; j \neq \kappa$), 则 $\phi_{j,b} = \lambda_{j,b}(1 - \phi_{\kappa,b})$ 。在 $\phi_{\kappa,b}$ 变化过程中, $\lambda_{j,b}$ 为常数(const.), 实为 $\phi_{\kappa,b} = 0$ 时,组分 j 的体相体积分数($\phi_{j,b}^0$), 即 $\lambda_{j,b} = \phi_{j,b}^0$ 。为表述简便,下面将原体系组分的最大和最小聚集数(n)分别记为 n_{\max} 和 n_{\min} 。

(1) 组分 κ 对表面组成的影响

据式(3),组分 i ($i \neq \kappa$) 的表面含量($\phi_{i,s}$)为

$$\phi_{i,s} = \frac{K_{1i}\lambda_{i,b}^{n_{1i}}(1-\phi_{\kappa,b})^{n_{1i}}}{K_{1\kappa}\phi_{\kappa,b}^{n_{1\kappa}} + \sum_{j \neq \kappa} K_{1j}\lambda_{j,b}^{n_{1j}}(1-\phi_{\kappa,b})^{n_{1j}}}, \quad (11)$$

可以看出, $\phi_{i,s}$ 随 $\phi_{\kappa,b}$ 的变化趋势很复杂,与组分的 n 和 K 值有关。可确定的结论是,若 $n_{1i} = n_{\max}$, 则 $\phi_{i,s}$ 随 $\phi_{\kappa,b}$ 增大而降低(与 $n_{1\kappa}$ 无关), 这表明随 $\phi_{\kappa,b}$ 增大, n 值最大组分的表面含量降低。另外, $\phi_{\kappa,b} \rightarrow 1$ 时 $\phi_{i,s} \rightarrow 0$, 这是可预期结果。

在恒温恒压下, $\phi_{i,s}$ 随 $\phi_{\kappa,b}$ 的变化线可称为等温线。参照二元体系等温线分类方法^[9], $\phi_{i,s} \sim \phi_{\kappa,b}$ 等温线可分为 L 型和 S 型两大类,前者包含 L_I 型和 L_{II} 型两亚类,后者包含 S_I 型和 S_{II} 型两亚类,见图 1。若组分 κ 不影响其它组分的相对吸附趋势,且本身不发生吸附(即 $\phi_{\kappa,s} = \phi_{\kappa,b}$), 则 $\phi_{i,s} \sim \phi_{\kappa,b}$ 等温线为直线(如图中点直线所示),符合方程 $\phi_{i,s} = \phi_{i,b}^0(1 - \phi_{\kappa,b})$, 可称为“理想状态”等温线。L_I 型等温线在整个 $\phi_{\kappa,b}$ (0~1) 范围内均高于理想等温线,表明组分 κ 可增强组分 i 的吸附趋势, L_{II} 型则反之。S_I 型等温线在低 $\phi_{\kappa,b}$ 区高于理想等温线,而在高 $\phi_{\kappa,b}$ 区低于理想等温线,表明组分 κ 随其 $\phi_{\kappa,b}$ 增大先增强后减弱组分 i 的吸附趋势, S_{II} 型与之相反。

等温线在 $\phi_{\kappa,b} \rightarrow 0$ 和 $\phi_{\kappa,b} \rightarrow 1$ 的斜率称为极限斜率,前者称为初始极限斜率(P^{ini}),后者称

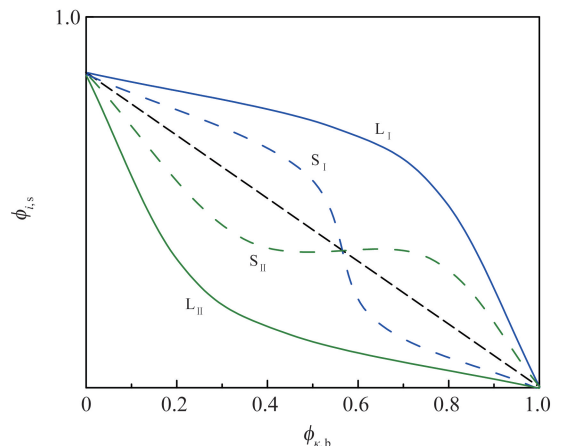


图1 液体混合物 $\phi_{i,s} \sim \phi_{\kappa,b}$ 等温线类型示意图(黑色点直线对应组分 κ 的理想状态)

Fig.1 Illustration of types of $\phi_{i,s} \sim \phi_{\kappa,b}$ isotherm for liquid mixtures (The black dotted line represents the ideal state of component κ)

为终端极限斜率(P^{fin})。极限斜率特征可反映等温线类型^[9,20],即组分 κ 对组分 i 表面吸附的影响趋势。

由式(11)可得 P^{ini} 为

$$P_i^{\text{ini}} = \lim_{\phi_{\kappa,b} \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \phi_{i,s}}{\partial \phi_{\kappa,b}} \right) = - \frac{K_{i\kappa} \lambda_{i,b}^{n_{i\kappa}} \left[n_{i\kappa} K_{i\kappa} \phi_{\kappa,b}^{n_{i\kappa}-1} + \sum_{j \neq \kappa} (n_{i\kappa} - n_{ij}) K_{ij} \lambda_{j,b}^{n_{ij}} \right]}{\left(\sum_{j \neq \kappa} K_{ij} \lambda_{j,b}^{n_{ij}} \right)^2}, \quad (12)$$

由此式可得结论: ① 若 $n_{i\kappa} > 1$, 且 $n_{i\kappa} = n_{\text{min}}$ 或 $n_{i\kappa} = n_{ij} (j \neq \kappa)$, 则 $P_i^{\text{ini}} > 0$ 或 $P_i^{\text{ini}} = 0$, 表明在低 $\phi_{\kappa,b}$ 区 n 值最小, 组分的表面含量增大, 若各组分的 n 值相同, 则其表面含量与 $\phi_{\kappa,b}$ 无关; $n_{\text{min}} < n_{i\kappa} < n_{\text{max}}$ 时, P_i^{ini} 与 n_{ij} 、 K_{ij} 和 $\lambda_{j,b}$ 值有关; ② 若 $n_{i\kappa} = 1$, 且 $n_{i\kappa} = n_{\text{max}}$, 则 $P_i^{\text{ini}} < 0$, 表明在低 $\phi_{\kappa,b}$ 区 n 值最大, 组分的表面含量减小; $n_{\text{min}} < n_{i\kappa} < n_{\text{max}}$ 时, P_i^{ini} 与 n_{ij} 、 K_{ij} 和 $\lambda_{j,b}$ 值以及 $K_{i\kappa}$ 有关; ③ 若 $n_{i\kappa} < 1$, $P_i^{\text{ini}} \rightarrow -\infty$, 与其它组分的 n 和 K 值无关, 表明各组分的表面含量初始均急剧降低。

由式(11)可得 P^{fin} 为

$$P_i^{\text{fin}} = \lim_{\phi_{\kappa,b} \rightarrow 1} \left(\frac{\partial \phi_{i,s}}{\partial \phi_{\kappa,b}} \right) = - \frac{n_{i\kappa} K_{i\kappa} \lambda_{i,b}^{n_{i\kappa}} (1 - \phi_{\kappa,b})^{n_{i\kappa}-1}}{K_{i\kappa}}, \quad (13)$$

由此式可以看出, P^{fin} 符号由 $n_{i\kappa}$ 决定, 与 $n_{i\kappa}$ 无关。若 $n_{i\kappa} > 1$, $P_i^{\text{fin}} = 0$, 表明若 $P_i^{\text{ini}} \geq 0$, 则其等温线为 S_{I} 型, 若 $P_i^{\text{ini}} < 0$, 则为 L_{II} 型。若 $n_{i\kappa} = 1$, 则 $P_i^{\text{fin}} = -K_{i\kappa} \lambda_{i,b}^{n_{i\kappa}} / K_{i\kappa}$, 等温线类型与各组分(包括组分 κ)的 K 、 n 和 λ 有关。若 $n_{i\kappa} < 1$, $P_i^{\text{fin}} \rightarrow -\infty$, 表明若 $P_i^{\text{ini}} \rightarrow -\infty$, 则其等温线为 S_{II} 型, 若 $P_i^{\text{ini}} \geq 0$, 则为 L_{I} 型。

以上分析表明, $\phi_{i,s} \sim \phi_{\kappa,b}$ 等温线可呈现不同的类型, 与组分的性质(模型参数)有关。表 1 列出了所研究情况(向给定体系中添加组分 κ)下可确定的等温线极限斜率及类型。

表 1 液体混合物 $\phi_{i,s} \sim \phi_{\kappa,b}$ 等温线的极限斜率和类型
Table 1 Limiting slopes and types of $\phi_{i,s} \sim \phi_{\kappa,b}$ isotherms of liquid mixtures

条件	P_i^{ini}	条件	P_i^{fin}	类型
$n_{i\kappa} > 1$, $n_{i\kappa} = n_{\text{min}}$ 或 $n_{i\kappa} = n_{ij}$	≥ 0	$n_{i\kappa} > 1$	0	S_{I}
		$n_{i\kappa} < 1$	$-\infty$	L_{I}
$n_{i\kappa} = 1$, $n_{i\kappa} = n_{\text{max}}$	< 0	$n_{i\kappa} > 1$	$-\infty$	L_{II}
		$n_{i\kappa} < 1$	0	L_{II}
$n_{i\kappa} < 1$	$-\infty$	$n_{i\kappa} > 1$	0	L_{II}
		$n_{i\kappa} < 1$	$-\infty$	S_{II}

另外, 由式(11)可得两组分(i 和 j)的表面含量比($\phi_{i,s} / \phi_{j,s}$)为

$$\frac{\phi_{i,s}}{\phi_{j,s}} = \frac{K_{i\kappa} \lambda_{i,b}^{n_{i\kappa}}}{K_{j\kappa} \lambda_{j,b}^{n_{j\kappa}}} (1 - \phi_{\kappa,b})^{n_{i\kappa} - n_{j\kappa}} = \frac{\phi_{i,s}^0}{\phi_{j,s}^0} (1 - \phi_{\kappa,b})^{n_{i\kappa} - n_{j\kappa}}, \quad (14)$$

若 $\phi_{i,s}^0 / \phi_{j,s}^0 > 1$, 且 $n_{i\kappa} > n_{j\kappa}$, 则 $\phi_{i,s}$ 和 $\phi_{j,s}$ 的相对大小随 $\phi_{\kappa,b}$ 增大可发生反转, 反之亦然。由 $\phi_{i,s} / \phi_{j,s} = 1$ 可得出反转点的 $\phi_{\kappa,b}$ 值(记为 $\phi_{\kappa,b}^c$)为

$$\phi_{\kappa,b}^c = 1 - \left(\frac{K_{j\kappa} \lambda_{j,b}^{n_{j\kappa}}}{K_{i\kappa} \lambda_{i,b}^{n_{i\kappa}}} \right)^{1/(n_{i\kappa} - n_{j\kappa})} = 1 - \left(\frac{\phi_{j,s}^0}{\phi_{i,s}^0} \right)^{1/(n_{i\kappa} - n_{j\kappa})}, \quad (15)$$

上述结果表明, 可通过外加组分(κ)调控两组分(i 和 j)间表面含量的相对大小。

(2) 组分 κ 对表面相对吸附趋势的影响

组分 i 的相对吸附趋势用其 $\phi_{i,s}$ 与各组分(组分 κ 除外)表面含量和之比($R_{i,s}$)来表征, 即

$$R_{i,s} = \frac{\phi_{i,s}}{\phi_{i,s} + \sum_{j \neq i, \kappa} \phi_{j,s}}, \quad (16)$$

由式(3)和(16)可得

$$R_{i,s} = \frac{K_{i\kappa} \lambda_{i,b}^{n_{i\kappa}}}{K_{i\kappa} \lambda_{i,b}^{n_{i\kappa}} + \sum_{j \neq i, \kappa} K_{j\kappa} \lambda_{j,b}^{n_{j\kappa}} (1 - \phi_{\kappa,b})^{n_{j\kappa} - n_{i\kappa}}}, \quad (17)$$

由式(17)可以看出, 若 $n_{i\kappa} = n_{\text{min}}$, 则 $R_{i,s}$ 随 $\phi_{\kappa,b}$ 的增大而增大, 即相对吸附趋势增强, 当 $\phi_{\kappa,b} \rightarrow 1$ 时, $R_{i,s} = 1$; 反之, 若 $n_{i\kappa} = n_{\text{max}}$, 则 $R_{i,s}$ 随 $\phi_{\kappa,b}$ 的增大而减小, 即相对吸附趋势减弱, 当 $\phi_{\kappa,b} \rightarrow 1$ 时, $R_{i,s} = 0$; 若 $n_{i\kappa} = n_{ij}$, 即各组分的聚集数相同, 则 $R_{i,s}$ 与 $\phi_{\kappa,b}$ 无关, 组分 κ 不影响各组分的相对吸附趋势。

考虑任两组分 i 和 j 的相对吸附趋势与 $\phi_{\kappa,b}$ 的关系,其 $R_{i,s}/R_{j,s}$ 为

$$\frac{R_{i,s}}{R_{j,s}} = \frac{\phi_{i,s}}{\phi_{j,s}} = \frac{K_{li}\lambda_{i,b}^{n_{li}}}{K_{lj}\lambda_{j,b}^{n_{lj}}}(1-\phi_{\kappa,b})^{n_{li}-n_{lj}}, \quad (18)$$

式(18)表明,若 $n_{li} < n_{lj}$,则随 $\phi_{\kappa,b}$ 增大,组分 i 的吸附趋势相对组分 j 增强,反之则减弱;若 $n_{li} = n_{lj}$,则二者的相对吸附趋势与 $\phi_{\kappa,b}$ 无影响。另外,若 $R_{i,s} > R_{j,s}$,且 $n_{li} > n_{lj}$,则随 $\phi_{\kappa,b}$ 增大在 $\phi_{\kappa,b}^c$ 处 $R_{i,s}$ 和 $R_{j,s}$ 的相对大小发生反转。

为更清晰反映组分 κ 对各组分吸附趋势影响的相对大小,可考察 $R_{i,s}/R_{i,s}^0$ (或 $R_{i,s}/\phi_{i,s}^0$) 随 $\phi_{\kappa,b}$ 的变化,其中 $R_{i,s}^0$ 是 $\phi_{\kappa,b} = 0$ 时的 $R_{i,s}$ ($R_{i,s}^0 = \phi_{i,s}^0$)。 $R_{i,s}/R_{i,s}^0 > 1$ 表明吸附趋势增强,反之则减弱, $R_{i,s}/R_{i,s}^0 = 1$ 则表明吸附趋势无变化。

$R_{i,s}/R_{i,s}^0$ 可表示为

$$\frac{R_{i,s}}{R_{i,s}^0} = \frac{K_{li}\lambda_{i,b}^{n_{li}} + \sum_{j \neq i, \kappa} K_{lj}\lambda_{j,b}^{n_{lj}}}{K_{li}\lambda_{i,b}^{n_{li}} + \sum_{j \neq i, \kappa} K_{lj}\lambda_{j,b}^{n_{lj}}(1-\phi_{\kappa,b})^{n_{lj}-n_{li}}}, \quad (19)$$

可以看出,当 $\phi_{\kappa,b} \rightarrow 0$ 时, $R_{i,s}/R_{i,s}^0 = 1$ 。在 $0 < \phi_{\kappa,b} < 1$ 范围内,若 $n_{li} = n_{\max}$,则 $R_{i,s}/R_{i,s}^0 < 1$;若 $n_{li} = n_{\min}$,则 $R_{i,s}/R_{i,s}^0 > 1$ 。当 $\phi_{\kappa,b} \rightarrow 1$ 时,若 $n_{\min} < n_{li} \leq n_{\max}$,则 $R_{i,s}/R_{i,s}^0 = 0$;若 $n_{li} = n_{\min}$,则 $R_{i,s}/R_{i,s}^0 = 1/\phi_{i,s}^0 > 1$ 。

总之,以上分析表明,组分的聚集数 (n) 对其吸附趋势有重要影响。向给定多元体系中添加一个组分 (κ),则其中聚集数最大的组分吸附趋势降低,而聚集数最小的组分吸附趋势增强,其它组分吸附趋势一般也增强(见 2.4 节);聚集数越小,吸附趋势增强幅度越大。这是一个重要结果,表明可通过外加组分调节多元体系组分间的相对吸附量。

1.1.4 模型拟合及符合度判据

采用 Origin 2024 软件对实验数据进行模型方程拟合。采用平均相对偏差(the average relative deviation, ARD)和平均绝对偏差(the average absolute deviation, AAD)评判模型预测与实验数据间的符合度。AAD 和 ARD 的计算式分别为

$$AAD = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m |X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}}|, \quad (20)$$

$$ARD = \frac{100\%}{m} \sum_{i=1}^m \frac{|X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}}|}{X_{\text{exp}}}, \quad (21)$$

式中, X_{exp} 和 X_{cal} 分别为物理量 X 的实验值和模型计算值, m 为数据点量。AAD 和 ARD 值越低,表明模型预测与实验数据的符合度越高。

1.2 实验部分

1.2.1 试剂

所用试剂均为分析纯。异丙醇 ($i\text{PrOH}$) 和正丁醇 ($n\text{BuOH}$) 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;正癸烷 (DA) 购自上海麦克林生化科技股份有限公司;乙醇 (EtOH) 购自国药集团化学试剂有限公司。实验用水为 Hitech-Kflow 纯水净化系统(四川优普超纯科技有限公司)纯化水, 25°C 下电阻率为 $18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

1.2.2 实验方法

(1) 三元相图绘制

对含有不混溶组分(油和水)的三元体系,采用目视滴定法测定相边界^[12]绘制三元相图以确定单相区用于表面张力和吸附研究。

将油组分和水组分按设定体积比加入洁净试管中,在磁力搅拌下向油-水混合物中逐滴滴加共溶剂(第三组分),观察体系由浑浊变为澄清透明时,记录加入的共溶剂体积,此时体系的组成即为相边界点。在相边界附近,每次滴加共溶剂后保持体系静置 10 min 以上使其达到平衡,观察体系状态,以获得准确的相边界点。测定温度 (25.0 ± 0.2) $^\circ\text{C}$, 实验样品预先恒温至 25°C 。各实验重复 3 次,取其平均值(相对偏差 $< 0.2\%$)。根据相边界组成,绘制三元相图,各组分含量用体积分数表示。

(2) 表面张力测定

采用 DK-120YT 密度计(德卡精密量仪(深圳)有限公司,精度 0.0001 g/cm^3)测定样品的密度(表面张力测定所需参数),测定温度(25.0 ± 0.2) $^{\circ}\text{C}$ 。

采用 Sigma 700 型全自动表面张力仪(瑞典 Biolin 科学有限公司,精度 0.001 mN/m)Wilhelmy 铂金板法测定液体的表面张力。每次测量前用乙醇将铂金板彻底清洗,并置于酒精灯外焰上灼烧。每个样品测定前至少平衡 10 min ,测定温度(25.0 ± 0.2) $^{\circ}\text{C}$ 。

每个样品平行测定 3 次,取其平均值。

2 结果与讨论

为验证 SAA 模型对四元和五元体系的适用性,选取了 5 种液体,即异丙醇(*i*PrOH)、正癸烷(DA)、水(Water)、乙醇(EtOH)和正丁醇(*n*BuOH),其中正癸烷和水为互不相溶组分。表 2 列出了这 5 种液体在 25°C 下的基本物理性质,包括相对摩尔质量(M_r)、密度(ρ)、摩尔体积(v)和表面张力(σ^0),其中 ρ 和 σ^0 为本实验测定值,与文献报道结果^[30-32]一致(相对偏差分别 $<0.44\%$ 和 0.71%)。所涉及的四元体系为异丙醇(1)-水(2)-正癸烷(3)-乙醇(4),五元体系为异丙醇(1)-水(2)-正癸烷(3)-乙醇(4)-正丁醇(5)。各液体后面的数字为组分编号,为全文统一,在二元和三元体系中所涉及的液体也用此组分号,在表 2 中也做了标注。

表 2 纯液体 25°C 下的基本物理性质

Table 2 Basic physical properties of pure liquids at 25°C

液体	$M_r/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$v/(\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	$\sigma^0/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$
<i>i</i> PrOH (1)	60.1	0.780 0	77.05	21.10
Water (2)	18.0	0.998 2	18.07	72.38
DA (3)	142.3	0.723 0	196.80	23.43
EtOH (4)	46.1	0.785 4	58.66	22.02
<i>n</i> BuOH (5)	74.1	0.806 0	91.96	24.25

2.1 三元相图

为了确定含有两种不混溶组分(水和正癸烷)体系的单相区,需测定异丙醇-水-正癸烷和水-正癸烷-乙醇两个体系的三元相图。前期我们已测定了前者的三元相图^[12],本工作测定后者的三元相图,见图 2。其中,各组分含量均以体积分数(ϕ_i)表示;另外,为展示清晰图中只给出了部分相图。相图中存在一个单相区和一个两相(two-phase)区。在单相区,三元液体混合物样品澄清透明;在两相区,混合物样品在搅拌下是浑浊的,静置时迅速分离形成两相。需说明的是,图中单相区的标注点为后续表面张力研究所选取的样品组成点。

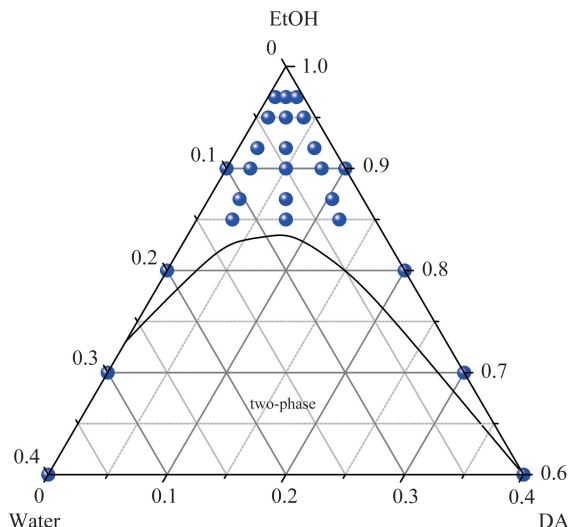


图 2 水-正癸烷-乙醇体系 25°C 下的三元相图(组分含量用体积分数表示;图中符号为表面张力测试样品组成点)

Fig.2 Ternary phase diagram of water-DA-EtOH system at 25°C (The component contents are expressed in volume fractions, and the symbols represent the composition points of test samples for surface tension measurements)

2.2 二元液体混合物 SAA 模型参数

选取共溶剂异丙醇为组分 1, 涉及 4 个二元体系, 即异丙醇(1)-水(2)、异丙醇(1)-正癸烷(3)、异丙醇(1)-乙醇(4)和异丙醇(1)-正丁醇(5)。图 3 给出了 4 个二元体系的 $\pi_r \sim \phi_{i,b}$ 等温线以及 SAA 模型线性方程(式(12))对 $\pi_r \sim \phi_{i,b}$ 数据的拟合线。从图 3(a)可以看出, 异丙醇(1)-正癸烷(3)为 L_{II} 型等温线^[9], 表明正癸烷发生负吸附(异丙醇为正吸附), 缘于后者的 σ^0 比前者高($\sigma_3^0 > \sigma_1^0$)。异丙醇(1)-乙醇(4)基本为线性等温线, 表明二者无明显表面吸附(表面组成与体相组成基本一致), 缘于二者性质相近。异丙醇(1)-正丁醇(5)为 L_I 型等温线^[9], 表明正丁醇发生正吸附, 但其 σ^0 比异丙醇高, 类似结果在文献中有很多报道, 通常归因于二者间的特殊相互作用^[8,19]。

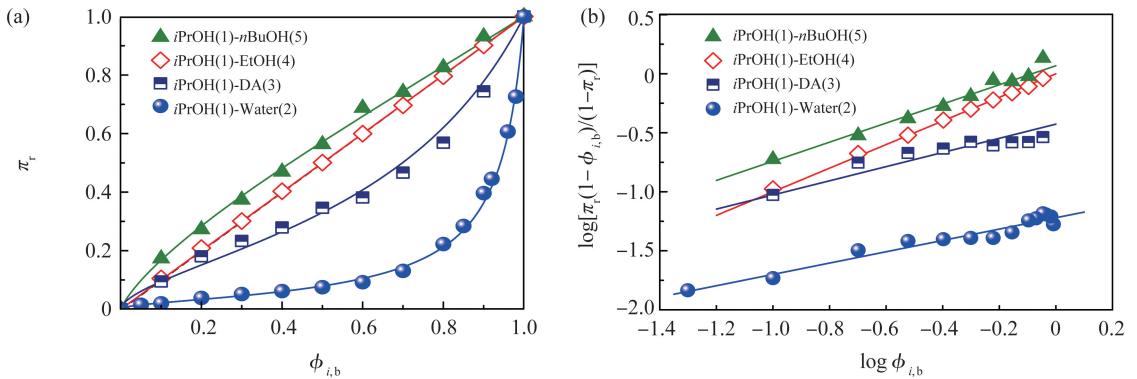


图 3 二元液体混合物 (a) $\pi_r \sim \phi_{i,b}$ 等温线和 (b) SAA 模型线性拟合线

Fig.3 (a) $\pi_r \sim \phi_{i,b}$ isotherms and (b) SAA model linear fitting plots of binary liquid mixtures

从图 3(b)可以看出, 4 个二元体系的 $\log[\pi_r(1-\phi_{i,b})/(1-\pi_r)] \sim \log \phi_{i,b}$ 拟合线都呈现出良好的线性关系, 其决定系数(R^2) > 0.94 (见表 3)。由直线的斜率和截距得出各体系的 n_{i_i} 和 K_{i_i} 值, 列于表 3 中。可以看出, 异丙醇-乙醇体系的 $n_{i_i} = 1$ 和 $K_{i_i} = 1$, 表明无明显吸附; 异丙醇-水和异丙醇-正癸烷体系的 $K_{i_i} < 1$, 对应于水和正癸烷的负吸附; 异丙醇-正丁醇体系的 $K_{i_i} > 1$, 对应于正丁醇的正吸附。另外, 水、正癸烷和正丁醇体系的 $n_{i_i} < 1$, 表明这 3 种液体在表面的聚集趋势均弱于异丙醇^[9]。

表 3 二元体系 SAA 模型参数的最佳线性拟合值

Table 3 Best-linear-fitting values of SAA model parameters for binary systems

二元体系	n_{i_i}	K_{i_i}	R^2
$iPrOH(1)-Water(2)$	0.48	0.06	0.951 3
$iPrOH(1)-DA(3)$	0.60	0.37	0.940 2
$iPrOH(1)-EtOH(4)$	1.00	1.00	0.998 6
$iPrOH(1)-nBuOH(5)$	0.81	1.17	0.977 2

2.3 多元液体混合物表面张力预测

以异丙醇(1)-水(2)-乙醇(4)、异丙醇(1)-正癸烷(3)-乙醇(4)和水(2)-正癸烷(3)-乙醇(4)三元体系为例, 检验了 SAA 模型对三元体系表面张力预测的准确度。对异丙醇(1)-水(2)-乙醇(4)体系, 恒定 $\phi_{1,b}/\phi_{2,b}$ 比值分别为 0.85/0.15、0.70/0.30、0.50/0.50、0.30/0.70 和 0.10/0.90, 改变 $\phi_{4,b}$ (0.10~0.90), 共选取 34 个样品测定其表面张力(σ_{exp})。对水(2)-正癸烷(3)-乙醇(4)体系(样品点见图 2), 恒定 $\phi_{2,b}/\phi_{3,b}$ 比值分别为 0.80/0.20、0.50/0.50 和 0.20/0.80, 改变 $\phi_{4,b}$ (0.85~0.975), 共选取 18 个样品测定其表面张力 σ_{exp} 。采用式(5)及二元体系的 n_i 和 K_{i_i} 值(表 2), 计算了三元体系在不同体相组成时的表面张力(σ_{cal})。图 4(a)、(b)给出了 σ_{cal} 与 σ_{exp} 的对比结果, 可见具有良好的符合度。异丙醇(1)-水(2)-乙醇(4)体系的 AAD 和 ARD 分别为 0.59 mN/m 和 2.23%, 异丙醇(1)-正癸烷(3)-乙醇(4)体系的 AAD 和 ARD 分别为 0.05 mN/m 和 0.20%, 水(2)-正癸烷(3)-乙醇(4)的 AAD 和 ARD 分别为 0.27 mN/m 和 1.21%, 与先前对其他三元体系的预测准确度相近(AAD $\approx 0.07 \sim 2.14$ mN/m, ARD $\approx 0.35 \sim 6.3\%$)^[10,12]。

以异丙醇(1)-水(2)-正癸烷(3)-乙醇(4)四元体系和异丙醇(1)-水(2)-正癸烷(3)-乙醇(4)-正丁醇(5)五元体系为例, 检验了 SAA 模型对四元和五元体系表面张力预测的准确度。对四元体系恒定其 $\phi_{1,b}/\phi_{2,b}/\phi_{3,b}$ 比值分别为 0.70/0.06/0.24、0.75/0.125/0.125、0.800/(0.040, 0.160)/(0.160, 0.040)、0.85/(0.03,

0.06, 0.09, 0.12)/(0.12, 0.09, 0.06, 0.03)和 0.91/0.045/0.045,改变 $\phi_{4,b}$ (0.10~0.90) 以及恒定 $\phi_{2,b}/\phi_{3,b}/\phi_{4,b}$ 比值为 0.08/0.02/0.90,改变 $\phi_{1,b}$ (0.10~0.90),共选取 90 个样品测定了其表面张力 σ_{exp} 。对五元体系恒定其 $\phi_{1,b}/\phi_{2,b}/\phi_{3,b}/\phi_{4,b}$ 比值分别为 0.35/0.03/0.12/0.50、0.48/0.096/0.024/0.40、0.728/0.036/0.036/0.20 和 0.72/0.036/0.144/0.10,改变 $\phi_{5,b}$ (0.10~0.90),共选取 40 个样品测定了其表面张力 σ_{exp} 。采用式(5)及二元体系的 n_{li} 和 K_{li} 值(表 2),计算了四元和五元体系在不同体相组成时的表面张力 σ_{cal} 。图 4(c)、(d) 给出了 σ_{cal} 与 σ_{exp} 的对比结果,可见均具有良好的符合度。四元体系的 AAD 和 ARD 分别约为 0.10 mN/m 和 0.44%,五元体系的 AAD 和 ARD 分别约为 0.09 mN/m 和 0.41%,与三元体系预测准确度相近^[10,12]。这表明 SAA 模型可准确预测四元和五元体系的表面张力,具有普适性。

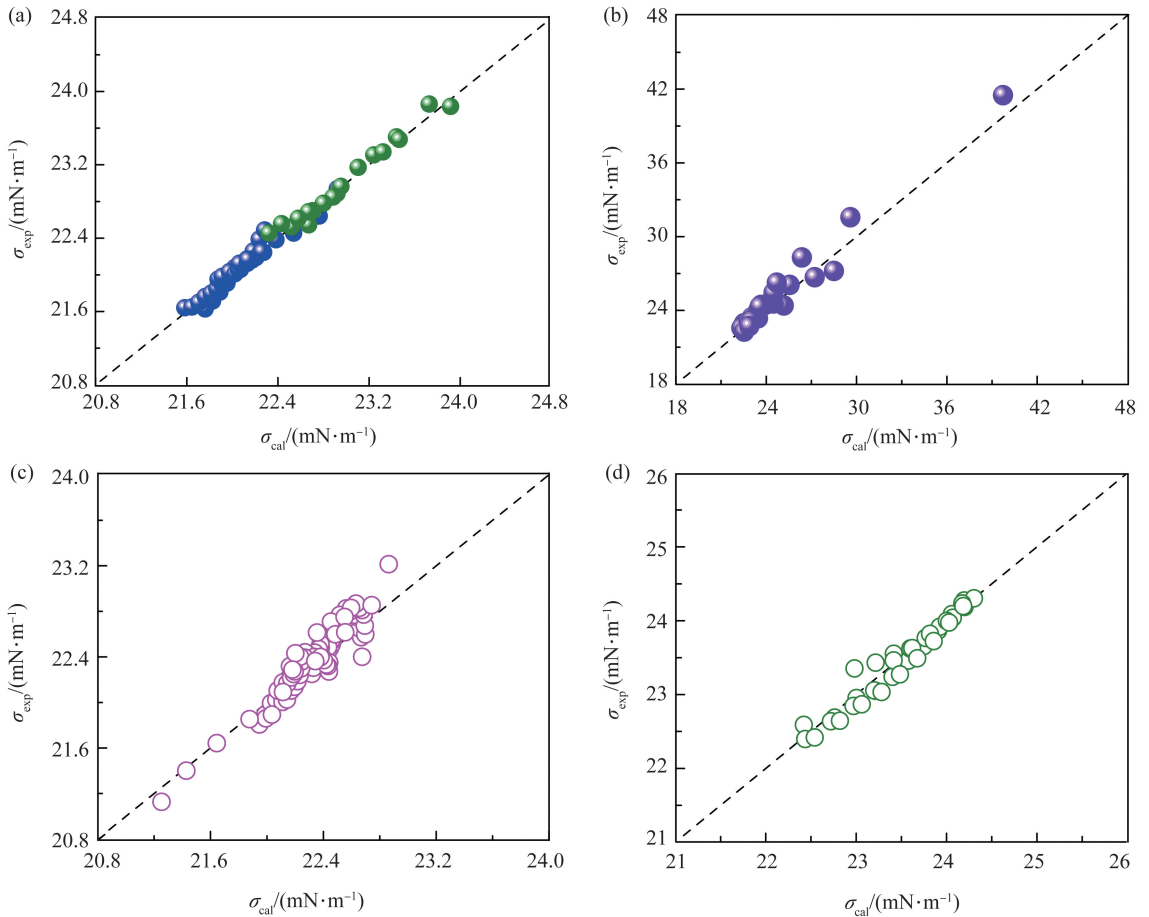


图 4 液体混合物体系表面张力模型预测(σ_{cal})和实验值(σ_{exp})之对比:(a) 异丙醇(1)-水(2)-正癸烷(3)和水(2)-正癸烷(3)-乙醇(4); (b) 异丙醇(1)-水(2)-乙醇(4); (c) 异丙醇(1)-水(2)-正癸烷(3)-乙醇(4); (d) 异丙醇(1)-水(2)-正癸烷(3)-乙醇(4)-正丁醇(5)

Fig.4 Comparison between model-predicted surface tensions (σ_{cal}) and experimental ones (σ_{exp}): (a) *i*PrOH (1)-Water (2)-DA (3) and Water (2)-DA (3)-EtOH (4); (b) *i*PrOH (1)-Water (2)-EtOH (4); (c) *i*PrOH (1)-Water (2)-DA (3)-EtOH (4); (d) *i*PrOH (1)-Water (2)-DA (3)-EtOH (4)-*n*BuOH (5)

2.4 多组分体系表面组成预测

选取异丙醇(1)-水(2)-正癸烷(3)三元体系和异丙醇(1)-水(2)-正癸烷(3)-正丁醇(5)四元体系,前者恒定 $\phi_{1,b}/\phi_{2,b}/\phi_{3,b}$ 为 0.80/0.10/0.10,后者恒定 $\phi_{1,b}/\phi_{2,b}/\phi_{3,b}/\phi_{5,b}$ 为 0.64/0.08/0.08/0.20,考察外加组分乙醇(4)对其表面组成的影响。图 5(a) 和 6(a) 给出了各组分表面体积分数($\phi_{i,s}$)随乙醇加量($\phi_{4,b}$)的变化。可以看出, $\phi_{4,s}$ 随 $\phi_{4,b}$ 增大而增大,其他组分 $\phi_{i,s}$ ($i \neq 4$) 均降低,这与预期结果一致,但不同组分 $\phi_{i,s}$ 的变化趋势不同,表观上看,异丙醇(1)呈下凹趋势,水(2)、正癸烷(3)和正丁醇(5)均呈上凸趋势;实际上,根据各组分的 n_{li} 值,可判断其等温线类型,由于外加组分乙醇(4)的 $n_{i4} < 1$,则各组分 i ($i \neq 4$) 等温线的 $P_i^{mi} < 0$ (均 $\rightarrow -\infty$,由于 $\phi_{4,b} \rightarrow 0$ 时 $\phi_{i,s}$ 的急剧下降幅度很小,因此在图中看不清楚),异丙醇(1)的 $n_{11} = 1$,在异丙醇(1)-水(2)-正癸烷(3)-乙醇(4)四元体系中可计算其 $P_1^{mi} = -0.80$,在异丙醇(1)-水(2)-正癸烷(3)-乙醇(4)-

正丁醇(5)五元体系中可计算其 $P_1^{\text{in}} = -0.64$, 表明其等温线均为 L_{II} 型。水(2)、正癸烷(3)和正丁醇(5)的 $n_{i1} < 1$, 故其 $P_i^{\text{in}} \rightarrow -\infty$, 表明其等温线均为 S 型, 只是在低 $\phi_{4,b}$ 区因下凹幅度太小, 故在图中看不清楚。

为更清晰看出所研究条件下各组分的表面吸附量, 图 5(b) 和 6(b) 给出了表面过剩 $\Delta\Phi_{\text{ad},i}$ ($\Delta\Phi_{\text{ad},i} = \phi_{i,s} - \phi_{i,b}$) 随 $\phi_{4,b}$ 的变化。在两体系中, 水(2)均为负吸附(只在 $\phi_{4,b} \rightarrow 1$ 时, 呈现微弱的正吸附), 正癸烷(3)均为正吸附(只在 $\phi_{4,b} \rightarrow 0$ 时, 呈现微弱的负吸附)。在四元体系中, 异丙醇(1)在 $\phi_{4,b} < 0.7$ 时, 为正吸附, 在 $\phi_{4,b} > 0.7$ 后呈现微弱的负吸附, 乙醇(4)先为正吸附后为负吸附; 而在五元体系中, 异丙醇(1)和乙醇(4)均变为明显的负吸附, 这是正丁醇(5)的强正吸附所致。

图 5(c) 和 6(c) 给出了各组分 $R_{i,s}$ ($i \neq 4$) 随 $\phi_{4,b}$ 的变化, 可看出外加组分乙醇(4)对各组分 i ($i \neq 4$) 相对吸附趋势的影响。在低 $\phi_{4,b}$ 区, 四元体系的相对吸附趋势顺序: 异丙醇(1) > 正癸烷(3) > 水(2); 五元体系: 异丙醇(1) > 正丁醇(5) > 正癸烷(3) > 水(2)。随 $\phi_{4,b}$ 增大, 异丙醇(1)的 $R_{i,s}$ 降低, 而其他组分的 $R_{i,s}$ 升高, 表明乙醇的加入对异丙醇(其 n 值最大)的吸附趋势减弱, 而对其他组分增强。另外, 可明显观察到异丙醇(1)和正丁醇(5)的 $R_{i,s}$ 出现交叉(图 6(d)), 按式(17)计算其 $\phi_{\kappa,b}^c \approx 0.97$, 表明其相对吸附趋势发生反转。实际上异丙醇(1)与正癸烷(3)和水(2)的 $R_{i,s}$ 也会交叉, 只是 $\phi_{\kappa,b}^c$ 更大, 故在图中显示不出来。

图 5(d) 和 6(d) 给出了各组分 $R_{i,s}/R_{i,s}^0$ ($i \neq 4$) 随 $\phi_{4,b}$ 的变化, 可看出外加组分乙醇(4)对各组分 i ($i \neq 4$) 吸附趋势影响的相对大小。在不考虑极限加量($\phi_{4,b} \rightarrow 1$)时, 异丙醇(1)的 $R_{1,s}/R_{1,s}^0 \leq 1$, 随 $\phi_{4,b}$ 增大而减小; 其它组分的 $R_{i,s}/R_{i,s}^0 \geq 1$, 随 $\phi_{4,b}$ 增大而增大。另外, 在 $0 < \phi_{4,b} < 1$ 范围内, 异丙醇(1)、正丁醇(5)、正癸烷(3)和水(2)的 $R_{i,s}/R_{i,s}^0$ 值依次增大, 这与其 n_{i1} 值依次减小相对应。这表明, 向一个给定液体混合物中外加一个液体, 则 n_{i1} 值最大组分的吸附趋势减弱, 而 n_{i1} 值最小组分的吸附趋势增强。

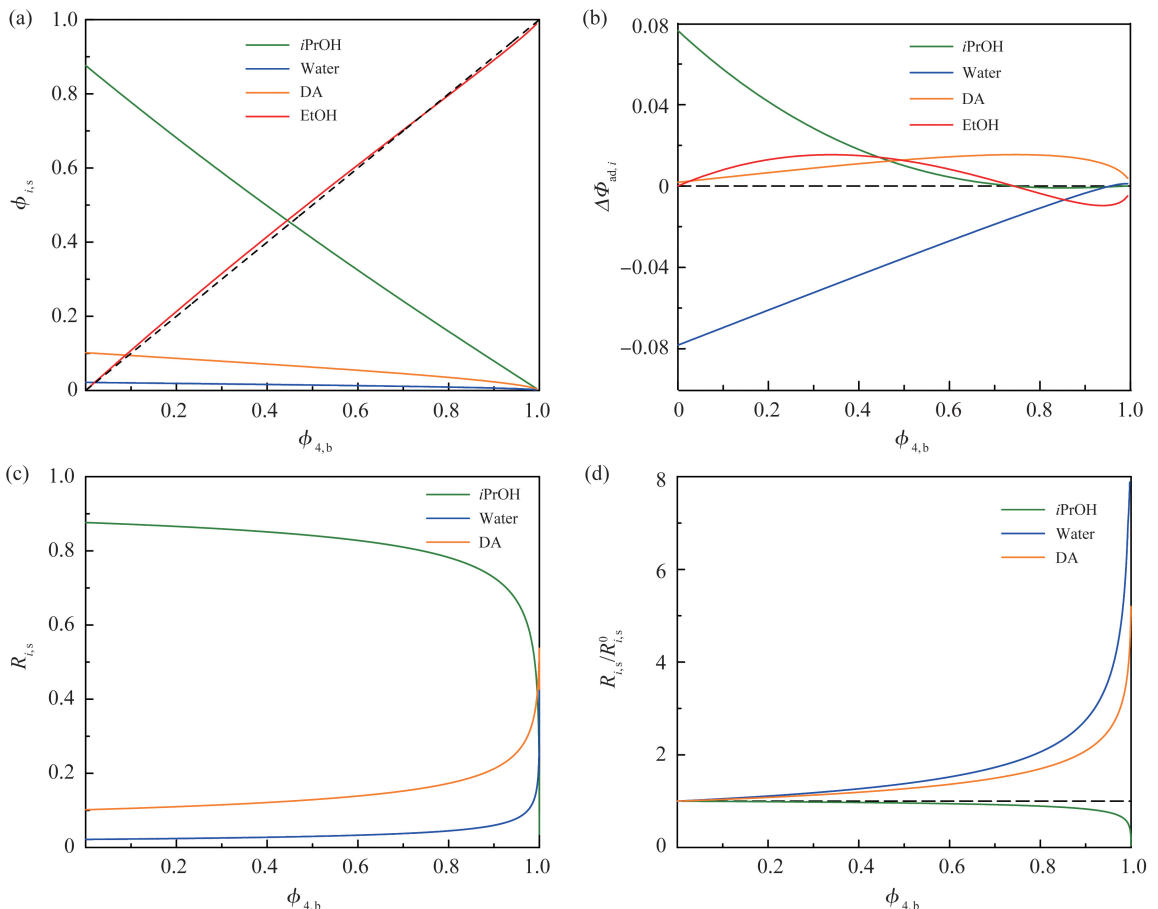


图5 异丙醇(1)-水(2)-正癸烷(3)-乙醇(4)体系的(a) $\phi_{i,s}$ 、(b) $\Delta\Phi_{\text{ad},i}$ 、(c) $R_{i,s}$ 和(d) $R_{i,s}/R_{i,s}^0$ 随 $\phi_{4,b}$ 的变化 (恒定 $\phi_{1,b}/\phi_{2,b}/\phi_{3,b} = 0.80/0.10/0.10$)

Fig.5 Change of (a) $\phi_{i,s}$, (b) $\Delta\Phi_{\text{ad},i}$, (c) $R_{i,s}$, and (d) $R_{i,s}/R_{i,s}^0$ with $\phi_{4,b}$ for iPrOH (1)-Water (2)-DA (3)-EtOH (4) ($\phi_{1,b}/\phi_{2,b}/\phi_{3,b} = 0.80/0.10/0.10$)

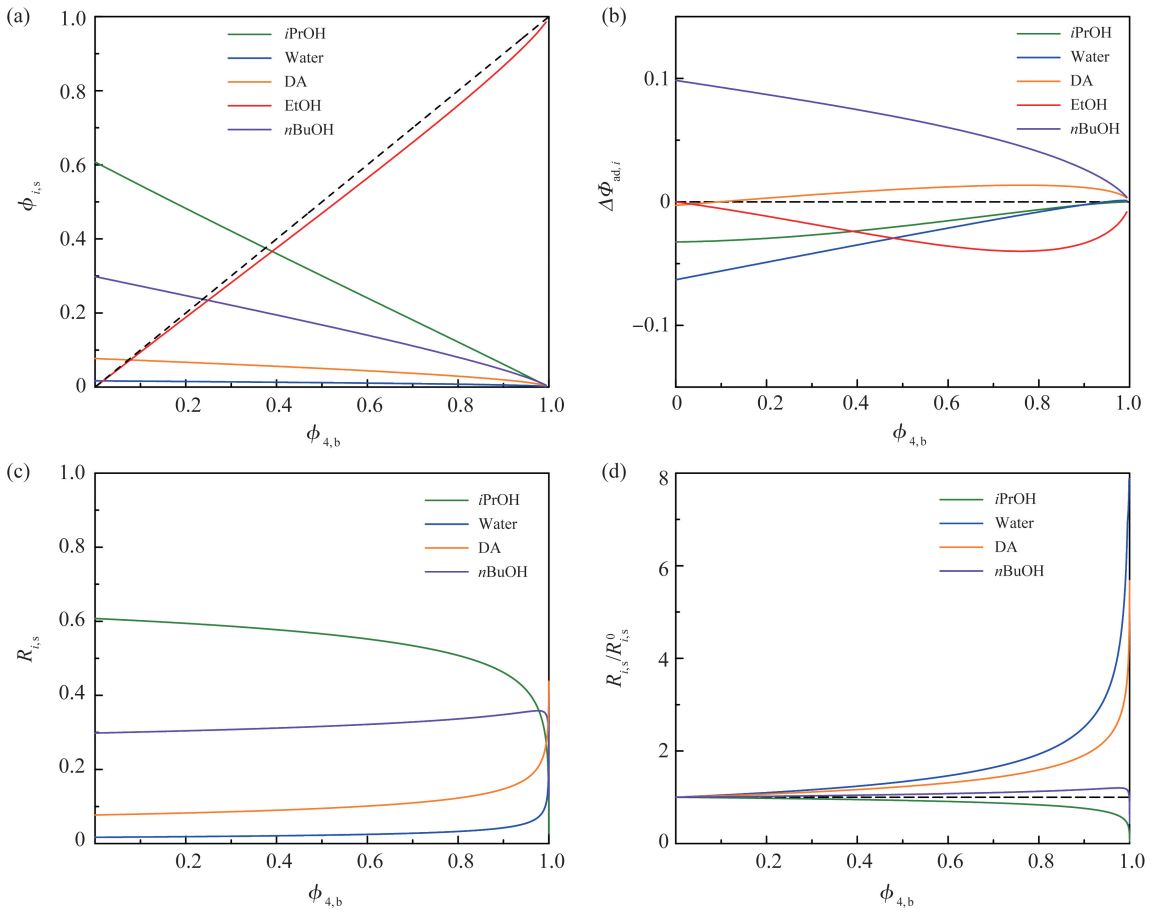


图 6 异丙醇(1)-水(2)-正癸烷(3)-乙醇(4)-正丁醇(5)体系的(a) $\phi_{i,s}$ 、(b) $\Delta\Phi_{ad,i}$ 、(c) $R_{i,s}$ 和(d) $R_{i,s}/R_{i,s}^0$ 随 $\phi_{4,b}$ 的变化(恒定 $\phi_{1,b}/\phi_{2,b}/\phi_{3,b}/\phi_{5,b}=0.64/0.08/0.08/0.20$)

Fig.6 Change of (a) $\phi_{i,s}$, (b) $\Delta\Phi_{ad,i}$, (c) $R_{i,s}$, and (d) $R_{i,s}/R_{i,s}^0$ with $\phi_{4,b}$ for iPrOH (1)-Water (2)-DA (3)-EtOH (4)-nBuOH (5) ($\phi_{1,b}/\phi_{2,b}/\phi_{3,b}/\phi_{5,b}=0.64/0.08/0.08/0.20$)

3 结论

SAA 模型可预测异丙醇、水、正癸烷、乙醇和正丁醇所形成的三元、四元和五元液体混合体系的表面张力,具有良好的符合度,表明 SAA 模型具有普适性。SAA 模型可用于研究液体混合物组分间表面吸附的相互影响。对一个给定液体混合体系,外加组分将降低原体系中 n 值最大组分的相对吸附趋势(或相对表面含量),而增强 n 值最小组分的相对吸附趋势。这加深了对液体混合物表面吸附行为的认识。

参考文献:

- [1] KAPTAY G. The chemical (not mechanical) paradigm of thermodynamics of colloid and interface science[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2018, 256:163-192.
- [2] STEPHAN S, HASSE H. Enrichment at vapour-liquid interfaces of mixtures: establishing a link between nanoscopic and macroscopic properties[J]. International Reviews in Physical Chemistry, 2020, 39(3):319-349.
- [3] VEGH A, KOROSZ J, KAPTAY G. Extension of the Gibbs-Duhem equation to the partial molar surface thermodynamic properties of solutions[J]. Langmuir, 2022, 38(16):4906-4912.
- [4] HERNÁNDEZ A, TAHERY R. Modeling of surface tension and phase equilibria for water+amine mixtures from 298.15 to 323.15 K using different thermodynamic models[J]. Journal of Solution Chemistry, 2022, 51(1):31-57.
- [5] KLEINHEINS J, SHARDT N, EL HABER M, et al. Surface tension models for binary aqueous solutions: a review and intercomparison[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2023, 25(16):11055-11074.
- [6] SANTOS M S C S, REIS J C R. Thermodynamic evaluation of molar surface area and thickness of water+ethanol mixtures[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 255:419-428.
- [7] HYDE A E, OHSHIO M, NGUYEN C V, et al. Surface properties of the ethanol/water mixture: thickness and composition

- [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 290:111005.
- [8] PIÑEIRO Á, BROCO S P, AMIGO A, et al. Extended Langmuir isotherm for binary liquid mixtures[J]. *Langmuir*, 2001, 17(14):4261-4266.
- [9] QI W S, YU X C, DU N, et al. General adsorption model to describe sigmoidal surface tension isotherms of binary liquid mixtures[J]. *Langmuir*, 2023, 39(1):507-518.
- [10] 亓文帅, 侯万国. 多元液体混合物表面张力和组成预测模型[J]. *中国科学:化学*, 2023, 53(7):1236-1246.
QI Wenshuai, HOU Wanguo. A model for predicting the surface tension and composition of multicomponent liquid mixtures[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2023, 53(7):1236-1246.
- [11] 于先超, 亓文帅, 邓全花, 等. 水-短链醇二元溶液的表面吸附[J]. *高等学校化学学报*, 2023, 44(11):181-189.
YU Xianchao, QI Wenshuai, DENG Quanhua, et al. Surface adsorption of water-alcohol binary solutions[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2023, 44(11):181-189.
- [12] MA W C, DU N, HOU W G. Predicting surface tension and surface composition of multicomponent liquid mixtures. (I) Ternary mixtures of isopropanol, water, and *n*-decane or *n*-tetradecane[J]. *Chemical Physics*, 2025, 595:112718.
- [13] GIBBS J W. On the equilibrium of heterogeneous substances[J]. *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*, 3:108-248.
- [14] BUTLER J A V. The thermodynamics of the surfaces of solutions[J]. *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, 1932, 135(827):348-375.
- [15] EBERHART J G. The surface tension of binary liquid mixtures¹[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1966, 70(4):1183-1186.
- [16] ROSS S, MORRISON I D. Thermodynamics of adsorbed solutes[J]. *Colloids and Surfaces*, 1983, 7(2):121-134.
- [17] PHAN C M. Affinity of amphiphilic molecules to air/water surface[J]. *ACS Omega*, 2023, 8(50):47928-47937.
- [18] TENG K, YAO Y F, CHEN F W. Studies on the surface adsorption of binary molten salts[J]. *Langmuir*, 2024, 40(2):1203-1212.
- [19] BROCO S P, GRACIA-FADRIQUE J, AMIGO A, et al. Application of the extended Langmuir model to surface tension data of binary liquid mixtures[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2005, 237(1/2):140-151.
- [20] SANTOS M S C S, REIS J C R. Shape and curvature of surface tension isotherms for liquid mixtures[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 518:208-217.
- [21] PHAN C M. The surface tension and interfacial composition of water/ethanol mixture[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 342:117505.
- [22] KAPTAY G. Improved derivation of the butler equations for surface tension of solutions[J]. *Langmuir*, 2019, 35(33):10987-10992.
- [23] BERMÚDEZ-SALGUERO C, GRACIA-FADRIQUE J. Gibbs excess and the calculation of the absolute surface composition of liquid binary mixtures[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 119(17):5598-5608.
- [24] KOROZS J, KAPTAY G. Derivation of the Butler equation from the requirement of the minimum Gibbs energy of a solution phase, taking into account its surface area[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 533:296-301.
- [25] BROCO S P, PIÑEIRO Á, AMIGO A, et al. A proposal for the estimation of binary mixture activity coefficients from surface tension measurements throughout the entire concentration range[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2007, 260(2):343-353.
- [26] SANTOS M S C S, REIS J C R. Activity coefficients in the surface phase of liquid mixtures[J]. *ChemPhysChem*, 2015, 16(2):470-475.
- [27] SANTOS M S C S, REIS J C R. Partial molar surface areas in liquid mixtures. Theory and evaluation in aqueous ethanol[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 273:525-535.
- [28] LAAKSONEN A, KULMALA M. An explicit cluster model for binary nuclei in water-alcohol systems[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1991, 95(9):6745-6748.
- [29] CONNORS K A, WRIGHT J L. Dependence of surface tension on composition of binary aqueous-organic solutions[J]. *Analytical Chemistry*, 1989, 61(3):194-198.
- [30] VÁZQUEZ G, ALVAREZ E, NAVAZA J M. Surface tension of alcohol+water from 20 to 50 °C[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1995, 40(3):611-614.
- [31] FERNÁNDEZ L, PÉREZ E, ORTEGA J, et al. Measurements of the excess properties and vapor-liquid equilibria at 101.32 kPa for mixtures of ethyl ethanoate+alkanes (from C₅ to C₁₀)[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, 55(12):5519-5533.
- [32] JASPER J, KERR E, GREGORICH F. The orthobaric surface tensions and thermodynamic properties of the liquid surfaces of the *n*-alkanes C₅ to C₁₈ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1953, 75(24):6363.