

•师生笔谈•

doi: 10.3866/PKU.DXHX201803038

www.dxhx.pku.edu.cn

溶液表面吸附实验的再讨论

许新华*, 吴梅芬, 王晓岗

同济大学化学科学与工程学院, 上海 200092

摘要: 在溶液表面吸附实验中, 乙醇和正丁醇水溶液具有不同的吸附行为, 但是从 σ - c 曲线上很难判断, 实验测量条件选择不当可能导致错误的结果。鉴于吉布斯吸附等温式与朗格缪尔吸附等温式并不具有相容性, 不宜采用任何数学方程或物理模型进行数据拟合。建议实验数据处理方法如下: 对 σ - nc 关系手工拟合曲线, 做到单调、平滑; 在拟合曲线上密集读点后重新绘制 σ - $\ln c$ 关系曲线; 求出各点的导数 $(\partial\sigma/\partial\ln c)_T$; 采用吉布斯吸附等温式 $\Gamma = -(\partial\sigma/\partial\ln c)_T/(RT)$ 计算表面吸附量。在计算溶质分子横截面积时, 应考虑本体溶液浓度 c 对表面层溶质分子密度的影响。

关键词: 溶液表面吸附; 数据拟合; 吉布斯吸附等温式; 朗格缪尔吸附等温式

中图分类号: G64; O647; O6-39

Revisiting the Solution Adsorption Experiment

XU Xinhua*, WU Meifen, WANG Xiaogang

College of Chemical Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China.

Abstract: In the solution adsorption experiment, different adsorption mode has been observed for aqueous ethanol and aqueous *n*-butanol, respectively. However, it is difficult to make an adjustment by the profiles of σ - c relationship. Choosing the experimental conditions improperly will give wrong results. Since there is no consistency between the Gibbs adsorption isotherm and Langmuir adsorption isotherm, the experimental data should not be fitted by using any algebraic equations or physical models. The data fitting for this experiment should be carried out according to the following steps: fitting the σ - $\ln c$ curve manually, making it monotonic and smooth; retrieving more data from this fitting curve, and re-plotting the σ - $\ln c$ curve; calculating the first derivatives at these data points (i.e., $(\partial\sigma/\partial\ln c)_T$); calculating surface adsorptions by Gibbs adsorption isotherm, $\Gamma = -(\partial\sigma/\partial\ln c)_T/RT$. As for the calculation of the cross-section area for the solute molecule, the effect of concentration of bulk solution (i.e., c) on the surface molecular density should be taken into account.

Key Words: Solution adsorption; Data fitting; Gibbs adsorption isotherm; Langmuir adsorption isotherm

溶液表面吸附和表面张力的测定是经典的物理化学实验项目之一, 实验教材中常见的实验对象有正丁醇水溶液(如北京大学、南京大学、厦门大学、上海交通大学和天津大学等)和乙醇水溶液(如复旦大学、华南理工大学、武汉理工大学、华中科技大学和常州大学等), 对该实验也有大量的教学改革研究。但是, 该实验项目的设计在原理上存在几个错误认识, 导致在不同的学校、实验室、实验者之间的实验结果各异。本文通过分析该实验涉及的原始文献数据, 研究了这些错误认识的来源, 提出了一种利用计算机软件对无数学关系变量进行曲线绘制和数据分析的方法, 并对表面张力法计算表面吸附量和推算溶质分子横截面积进行了讨论。

收稿: 2018-03-19; 录用: 2018-04-30; 网络发表: 2018-05-15

*通讯作者, Email: xxh01@tongji.edu.cn

基金资助: 中国高等教育学会高等教育科学研究“十三五”规划课题(16SY004)

1 正丁醇和乙醇水溶液的表面吸附

溶液表面吸附实验的理论基础^[1]是 Gibbs 吸附等温式:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln \alpha} \right)_T \approx -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln c} \right)_T \quad (1)$$

式中 α 为溶质(吸附质)的活度; c 为溶质的浓度数值, 实际为活度系数为 1 时的活度值, 为无因次量; σ 为溶液的表面张力; Γ 为溶质的相对表面吸附量(也称为表面过剩量), 表示在单位面积的表面层中所含溶质的物质的量与具有相同数量的溶剂的本体溶液中所含溶质的物质的量之差值。在物理化学实验教材中, Gibbs 吸附等温式常表示为如下形式:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T \quad (2)$$

由实验测出不同浓度 c 溶液的表面张力 σ , 以 σ - c 作图, 根据该曲线上各点的切线斜率 $(\partial \sigma / \partial c)_T$, 即可由式(2)计算出各浓度 c 时的 Γ 值。由 Γ - c 关系可以推算饱和吸附量 Γ_∞ , 数据拟合的方法常使用 Langmuir 吸附等温式在溶液表面吸附过程的推广:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (3)$$

式中 Γ_∞ 为饱和吸附量。

手工绘制曲线的切线非常繁琐, 可以采用计算机软件拟合 σ - c 函数关系^[2-8], 通过线性或非线性回归得到方程参数, 然后代回式(2)中计算出 Γ 值, 避免求取切线的难点。图 1 是采用文献[2]数据, 用不同方程拟合的 30 °C 下正丁醇水溶液的 σ - c 曲线和 Γ - c 曲线。可以看出, 这些 σ - c 拟合曲线的“调整决定系数”(Adj. R^2)都非常高(普遍大于 0.995), 从拟合精确度而言, 很难在这些模型中做出取舍。由拟合方程计算得到的 Γ - c 曲线看, 图 1A 和图 1B 采用的多项式拟合是不合理的。教材和大多数教改论文采用图 1C 所示的对数式拟合方程, 即 Szyszkowski 经验公式^[9]:

$$\sigma = \sigma_0 [1 - B \ln(1 + c/a)] \quad (4)$$

式中 σ_0 是纯溶剂的表面张力, B 、 a 为常数。事实上, 式(3)、式(4)可以通过 Gibbs 吸附等温式相互推出, 因此在数学上是等价的, 这种等价性的结果就是只有对数式的 σ - c 函数方程才能得到符合 Langmuir 吸附等温线形态的 Γ - c 曲线, 而其他形式的拟合方程, 甚至手工平滑拟合曲线, 都会得到类似图 1D 的、存在极大值点的 Γ - c 曲线。乙醇水溶液的情况与之类似, 同一套实验数据可以处理得到不同的表面吸附模型。

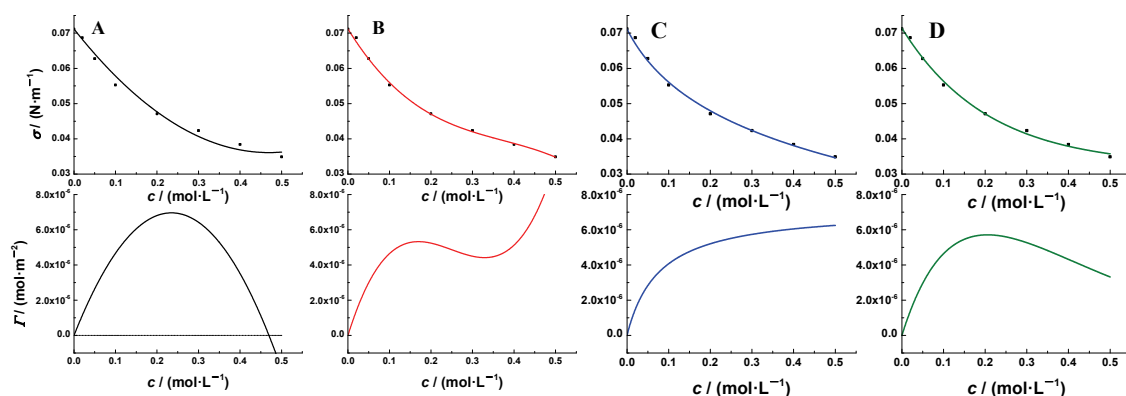


图 1 不同拟合模型下 30 °C 正丁醇水溶液的 σ - c 拟合曲线(上)及对应的 Γ - c 曲线(下)

(A) 二阶多项式: $\sigma = 0.07118 - 0.1494c + 0.15906c^2$ (Adj. $R^2 = 0.9991$); (B) 三阶多项式: $\sigma = 0.07118 \times [1 - 0.25554 \ln(1 + 0.07738c)]$ (Adj. $R^2 = 0.99986$); (C) 对数式: $\sigma = 0.07118 - 0.1494c + 0.15906c^2$ (Adj. $R^2 = 0.9991$); (D) 指数衰减式: $\sigma = 0.0323 + 0.03912 \exp(-c/0.20574)$ (Adj. $R^2 = 0.99588$)

那么, 究竟是哪一种表面吸附模型(Γ - c 曲线)才能恰当地描述该体系的吸附行为呢? 研究表明, 当溶质摩尔分数 $x < 0.01$ 时(物质的量浓度 $0.5\text{--}0.6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 有机醇水溶液的表面张力与溶液浓度之间的关系符合 Szyszkowski 经验公式^[10]。仔细校正活度系数后, 在正丁醇水溶液质量摩尔浓度 $m(n\text{-Butanol}) < 0.86\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围内, 测量计算出的 Γ - c 曲线形状与图 1C 相似^[11]。室温下正丁醇在水中的饱和溶解度约为 $x(n\text{-Butanol}) = 0.018$ ^[12], 实验教学中使用的正丁醇水溶液浓度一般不高于 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 因此实验测出的正丁醇在水中的表面吸附行为应该符合式(3)和式(4)。虽然不少教学论文, 甚至少量研究论文^[13]算出的正丁醇水溶液的 Γ - c 曲线类似图 1D, 但是这些结果显然准确性不足, 所观察到的偏差可归结为实验误差或数据处理错误。

研究表明^[14-16], 乙醇水溶液的表面吸附行为与正丁醇不同。乙醇与水可以无限混溶, 当浓度增大时, 乙醇的表面吸附量会达到最大值, 然后开始下降, Γ - c 曲线类似图 1D, 用式(3)和式(4)处理乙醇水溶液的表面吸附过程会产生很大的偏差。研究指出^[10], Szyszkowski 经验公式不适用于乙醇、丙醇等低级醇, 根据前面所述, 该经验公式与 Langmuir 吸附等温式具有等价性, 因此在乙醇水溶液表面吸附实验中采用 Langmuir 吸附模型拟合实验曲线的做法是错误的。

2 溶质分子横截面积估算的依据: 相对吸附量与真实吸附量

无论采用什么计算拟合方法, 溶液表面吸附实验都试图得到饱和吸附量 Γ_∞ , 并据此估算溶质分子的横截面积 q , 计算公式为:

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

式中 L 为阿伏伽德罗常数。这个计算的微观模型是当达到饱和吸附量 Γ_∞ 时, 溶液表面形成了溶质分子最密集自然排列的分子膜, 单位表面积内溶质分子的物质的量即为 Γ_∞ 。但是, 这个模型显然是不准确的。根据 Gibbs 表面热力学理论, 式(1)和式(2)中涉及的表面吸附量 Γ 是一种相对吸附量, 也称为过剩量, 并不表示真实的表面溶质分子密度。即使 Γ 为零(即无吸附), 表面上仍然有溶质分子存在, 这一点往往被忽视。Harkins 和 Wampler^[11]提出, 这部分“预先”存在于溶液表面的溶质分子的密度可以表示为:

$$n_i = n^{2/3} \quad (6)$$

式中下标 i 表示“initial”, n 表示本体溶液中的溶质分子密度(单位体积溶液中溶质的分子数), 若溶液摩尔浓度为 c , 则 $n = cL$ 。当计算溶质分子横截面积时, 应将这些“预先”存在的溶质分子与溶液表面吸附的溶质分子合并考虑, 即当 Gibbs 表面吸附量为 Γ 时,

$$q = \frac{1}{L\Gamma + n^{2/3}} = \frac{1}{L\Gamma + (cL)^{2/3}} \quad (7)$$

由图 1 可以看出, 正丁醇的 Γ_∞ 约为 $6 \times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}$, 换算为吸附的溶质分子表面密度约为 $3.6 \times 10^{18}\text{ m}^{-2}$, 取正丁醇在水中的饱和溶解度为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 此时 $n_i = 0.7 \times 10^{18}\text{ m}^{-2}$, 约为饱和吸附量对应溶质分子表面密度的 20%, 对估算溶质分子横截面积值影响很大^[17]。

在溶液表面吸附实验中, Langmuir 吸附等温式与 Gibbs 吸附等温式是不相容的, 因此将这两个等温式联立求解 Γ_∞ 的方法不能成立。这可以从两个方面来考虑:

首先, Langmuir 吸附等温式描述的是气体在固体表面的吸附过程, 单位固体表面存在有限的吸附位, 这些吸附位被气体吸附质分子占据的比例称为覆盖度 θ , Langmuir 吸附等温式描述的就是 θ 与吸附质气体分压 p 之间的关系:

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp} \quad (8)$$

式中 b 是吸附平衡常数。固体在溶液中的吸附可以引用气体吸附公式, 比如:

$$\theta = \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (9)$$

但是必须认识到这种引用纯粹是经验性的, 其理论意义是不明确的^[18]。如果将溶液表面也设想为吸附位的排列, 从原理上说式(9)也可以描述溶质分子在溶液表面吸附的行为, 只要设 $\theta = \Gamma/\Gamma_\infty$, 该式就还原为式(3)。由此可知, 式(3)中的吸附量 Γ 是溶液单位表面积上的吸附溶质分子总量, 与式(1)或式(2)中的 Gibbs 吸附量 Γ 不是同一个概念, 将式(3)代入式(1)或式(2)从理论上是错误的。

其次, 不少研究引用 Szyszkowski 经验公式(式(4))求得 $(\partial\sigma/\partial c)_T$, 代入式(2), 整理后得到:

$$\Gamma = \frac{B\sigma_0}{RT} \frac{c/a}{1 + c/a} \quad (10)$$

若令 $\Gamma_\infty = B\sigma_0/RT$, $K = 1/a$, 则式(10)就变成了式(3)。这个论证过程回避了式(3)与式(1)或式(2)中的 Γ 不是同一个概念的难题, 似乎说明了式(3)的合理性, 使得通过式(3)求取 Γ_∞ 成为可能。但是这个论证依然是不成立的, 因为正如 Szyszkowski 自己指出^[9]并经过他人验证的那样^[10], 式(4)只在低浓度下成立, 而按照式(3), 只有在浓度项 $Kc \gg 1$ 时, 表面吸附量 Γ 才趋向饱和吸附量 Γ_∞ , 此时导出式(3)的基础, 即 Szyszkowski 经验公式, 已经不适用了。

为了调和 Gibbs 吸附量与 Langmuir 吸附量之间的矛盾, 杜竞杉^[19]提出了一种混合对数型 σ - c 关系:

$$\sigma = \sigma_0 - RT[\Psi_m \ln(1 + Kc) - bc] \quad (11)$$

式中 Ψ_m 为 Langmuir 饱和绝对吸附量, K 为 Langmuir 吸附常数, b 为表面吸附层厚度。该模型假定 Gibbs 吸附量 Γ 与 Langmuir 吸附量 Ψ (即式(3)中的“ Γ ”)之间存在线性关系: $\Gamma = \Psi - bc$, 通过用式(11)拟合 σ - c 实验曲线获得参数 Ψ_m , 将该值代替式(5)中的 Γ_∞ , 从而计算出正丁醇分子的横截面积。该计算的前提条件是正丁醇在溶液表面为单层覆盖, 但是拟合计算结果显示吸附表面层的厚度 (Gibbs 表述下) 为 5.09 nm, 而正丁醇分子长度约为 0.67 nm, 显然 Ψ_m 对应的是多层吸附的状态, 结果自相矛盾。这个尝试再次说明用 Langmuir 饱和吸附量计算溶质分子横截面积是不可行的。

最后, 溶液表面吸附过程的 Γ - c 曲线不可能具有图 1C 所示的类似 Langmuir 吸附等温线的形态, 否则按照式(7)计算表面溶质分子横截面积时, 我们只能将 c 值取作液态纯溶质的物质的量浓度了, 这显然不合理。正丁醇水溶液的 Γ - c 曲线之所以类似于 Langmuir 吸附等温线, 只是因为正丁醇在水中有限的溶解度限制了在更高浓度下的实验测量, 也就是说在目前实验测得的浓度范围内, 正丁醇并没有达到 Γ_∞ 所要求的浓度。作为正丁醇溶液表面吸附行为研究的文献数据来源, Harkins 和 Wampler^[11]的论文中并没有提及任何 Γ_∞ 的概念, 只是用式(7)逐个浓度地计算了表面吸附的正丁醇分子的横截面积, 指出在正丁醇浓度为 0.8540 mol·kg⁻¹ 时, 溶液表面溶质分子横截面积为 0.237 nm², 趋近于处于不溶性膜状态下的 0.216 nm²。显然, Harkins 等不认为在正丁醇水溶液的表面吸附过程中存在饱和吸附的问题, 也无须引用 Langmuir 吸附等温式进行计算。

3 溶液表面吸附实验数据处理和计算的方法

这个实验在数据处理和计算过程中之所以出现如此多的歧义, 关键问题是选错了数据处理对象。事实上, 式(1)才是根据热力学原理推导的 Gibbs 吸附等温式的基本形式, 式(2)是式(1)的运算结果, 两者虽然在数学上是等价的, 但是在进行实验数据拟合时, 两者能够达到的精确度和准确性是有重大差异的, 分析如下:

若采用式(1), 需要对实验数据拟合 σ - $\ln c$ 曲线, 该曲线的一阶导数 $(\partial\sigma/\partial \ln c)_T$ 是溶液浓度 c 的函数, 记为:

$$-\left(\frac{\partial\sigma}{\partial \ln c}\right)_T = f(c) \quad (12)$$

显然函数 $f(c)$ 的曲线形态与 Γ - c 曲线形态一致。醇溶液表面吸附过程的 Γ - c 曲线的主要形态是图 1C 和图 1D 所示的两种类型,前者对应的 σ - $\ln c$ 曲线是一条单调下降、平滑无拐点的 Concave 型曲线,后者对应的 σ - $\ln c$ 曲线上存在拐点。图 2A 为 25 °C 正丁醇水溶液的 σ - $\ln m$ 曲线及其对应的 Γ - m 曲线,数据摘自文献[11],溶液组成用质量摩尔浓度 m 表示,单位为 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,在低浓度下, m 值与摩尔浓度 c 相近;图 2B 为 25 °C 乙醇水溶液的 σ - $\ln c$ 曲线及其对应的 Γ - c 曲线,数据摘自文献[14],原始组成为质量分数 w (%),按乙醇水溶液密度表^[20]换算为乙醇物质的量浓度 c ,单位是 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由图 2 可知,根据 σ - $\ln c$ 曲线的形状很容易确定 Γ - c 曲线上是否存在极大值点,从而确定该溶液体系的表面吸附模式。

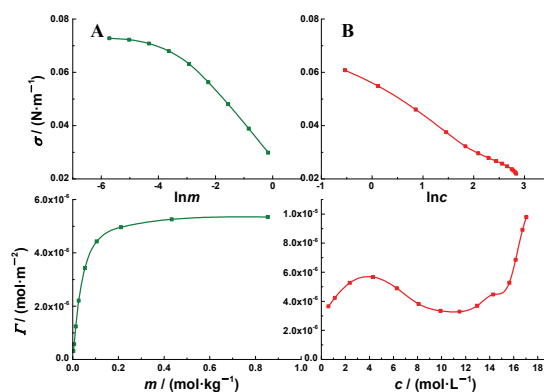


图 2 正丁醇水溶液(A)和乙醇水溶液(B)在 25 °C 时的 σ - $\ln c$ 曲线及对应的 Γ - c 曲线

反之,若采用式(2),则需要对实验数据拟合 σ - c 曲线,根据式(12)可知:

$$-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_T = \frac{f(c)}{c} \quad (13)$$

无论对于图 1C 还是图 1D 形态的 Γ - c 曲线(即函数 $f(c)$),导数等于 $[-f(c)/c]$ 的 σ - c 曲线的形态都是一样的,即为一条单调下降、平滑无拐点的 Convex 型曲线。在保证拟合精度的前提下,过有限个实验数据点可以画出许多条满足要求的 σ - c 曲线。这些曲线在局部走向上存在微小的差异,最终经过式(2)的放大作用,生成各种形态的 Γ - c 曲线(图 1),其中如图 1C 形态的出现概率极低,绝大多数都带有极值点,且 Γ_{∞} 值及其对应的溶液浓度各异,根据实验数据完全无法判断哪一种结果是符合实际的,因此进行 σ - c 曲线的拟合基本没有意义。

实验教学中之所以偏好拟合 σ - c 曲线、而不是拟合 σ - $\ln c$ 曲线,是因为在使用数据分析软件进行曲线拟合时,比较容易给出 σ 与 c 两者之间的拟合方程,而 σ 与 $\ln c$ 之间很难建立函数关系。但是,从科学研究的逻辑上看,采用数学方程拟合 σ - c 曲线的做法违反了最基本的因果规律,而且是倒果为因。Gibbs 吸附等温式并没有指明表面张力与溶液浓度间存在怎样的变量关系,也没有任何物理化学的基本原理说明会存在这样一种关系,即 σ 与 c 之间没有明确的数学关系。我们必须通过实验数据找出 σ 与 c 之间的关系,进而得到表征溶液表面吸附模式的 Γ - c 曲线,也就是说, σ - c 关系是“因”, Γ - c 关系是“果”,一种 σ - c 函数就会对应一种确定的 Γ - c 关系。采用某种函数方程来描述 σ - c 曲线,就意味着我们已经先入为主地选定了一种溶液表面吸附模式,无论这种模式的物理意义是否存在;把这个拟合函数方程代入式(2)中进行参数计算的目的已经不是获得溶液表面吸附行为的信息,而是用实验数据为我们选定的吸附模式“背书”;也许我们自己都没有意识到这一点,但是经常可以在相关教学论文中看到作者声称仅需完成 σ - c 曲线的拟合,就可以得到参数 Γ_{∞} ,不必在拟合完成后再次用 Gibbs 吸附等温式计算 Γ 以及推算 Γ_{∞} 的值,并将此做法当作数据拟合方法的优势,殊不知这恰恰证明了这种做法在思维逻辑上颠倒了因果顺序,求因却得果,根本的问题是用选定的

“果”来说明“因”，而这个“因”，即 σ - c 曲线，又非常不幸地是一条过于普通以至没有任何特征的曲线，几乎所有的初等函数(直线方程、三角函数除外)都能够以足够的精度拟合它。

基于以上的讨论，对溶液表面吸附实验的数据处理和计算应采用更加符合科学研究逻辑的方法和步骤，建议对实验数据直接以 σ 对 $\ln c$ 作图， c 的单位取作 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，通过观察曲线形态可以判断是否存在拐点，并推测 Γ - c 曲线形态。 σ - $\ln c$ 曲线的拟合应采用手工绘图或计算机辅助的手工绘图方式，虽然繁琐一些，但却是最规范严谨的科学研究方法，所有的与本实验相关的文献数据都是用手工拟合 σ - $\ln c$ 曲线得到的，而我们今天遇到的烦恼则全部都是由试图采用拟合软件快捷处理数据引出来的。最后，在计算溶质分子横截面积 q 时，应考虑溶液浓度的影响，值得指出的是，在所有试图用拟合软件处理本实验数据的尝试中，无一例外地将所获得的 q 值与文献值相符作为方法可行的依据，实际上恰恰相反，因为无论正丁醇也好，乙醇也罢，要获得文献的 q 值，都是不能直接采用物质的量浓度进行计算的，而应先转换成活度，否则根本计算不出来与文献值相近的结果。所以，貌似正确的 q 值实际上正说明了数据处理方法的不正确。

4 结语

在溶液表面吸附的实验中，Gibbs 吸附等温式是基本的、可靠的，必须严格按照该公式进行实验数据的计算和分析，得到溶质的表面吸附量，进而推算表面上溶质分子所占的面积。对于不同的溶质分子，以及不同的实验测量范围，并不存在一个普遍适用的数据简化处理方法。在教学实验设计中，应严谨对待文献资料，把握正确的科学研究逻辑，不误导学生。

参 考 文 献

- [1] 孙世刚. 物理化学(下). 厦门: 厦门大学出版社, 2008: 399-404.
- [2] 甘泉, 杜源, 雷航, 阎晓琦. 大学化学, **2016**, 31 (11), 97.
- [3] 李田, 杨玲, 徐金荣, 吴忠云, 朱涛. 实验技术与管理, **2016**, 33 (4), 43.
- [4] 成忠, 张立庆. 大学化学, **2015**, 30 (4), 42.
- [5] 黄雪征, 张磊. 计算机与应用化学, **2012**, 29 (8), 991.
- [6] 吴世彪, 徐玲, 王亚琴, 陈广美, 李菲菲. 计算机与应用化学, **2010**, 27 (11), 1523.
- [7] 闫华, 金燕仙, 钟爱国, 林彩萍. 实验技术与管理, **2009**, 26 (5), 44.
- [8] 周钢, 兰叶青, 施燕博, 刘袁凯. 计算机与应用化学, **2007**, 24 (8), 1103.
- [9] Szyszkowski, B. *Z. Phys. Chem.* **1908**, 64U (1), 385.
- [10] Meissner, H. P.; Michaels, A. S. *Ind. Eng. Chem.* **1949**, 41 (12), 2782.
- [11] Harkins, W. D.; Wampler, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53 (3), 850.
- [12] Maczynski, A.; Shaw, D. G.; Goral, M.; Wisniewska, G. B. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2007**, 36 (1), 59.
- [13] Torn, R. D.; Nathanson, G. M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106 (33), 8064.
- [14] Bircumshaw, L. E. *J. Chem. Soc., Trans.* **1922**, 121, 887.
- [15] Guggenheim, E. A.; Adam, N. K. *Proc. R. Soc. A* **1933**, 139 (837), 218.
- [16] Moore, W. J. *Physical Chemistry*, 4th ed.; Prentice-Hall: New Jersey, 1972; pp 487.
- [17] 顾惕人. 化学教育, **1984**, No. 4, 20.
- [18] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 侯文华. 物理化学(下册). 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 374-375.
- [19] 杜竞杉. 实验室研究与探索, **2014**, 33 (10), 207.
- [20] 刘光启, 马连湘, 刘杰. 化学化工物性数据手册(有机卷). 北京: 化学工业出版社, 2002: 564-565.