

文章编号:1004-1478(2011)02-0050-06

亚硫酸氢钠甲萘醌在乙醇水体系中不同 温度下密度和黏度的测定与关联

王松, 宋成盈, 沈红支, 王建设, 赵建宏, 王留成

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘要:分别测定了亚硫酸氢钠甲萘醌(MSB)+水+(45% C₂H₅OH, 60% C₂H₅OH 和 75% C₂H₅OH)三元体系在 303.15~333.15 K 内 7 个温度下的密度与黏度. 对密度、黏度与溶液组成和温度间的关系通过 Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) 方程进行关联, 方程的计算值与实验值比较, 其标准偏差 < 1.0%, 计算所得表观摩尔体积、极限偏摩尔体积等体积性质数据具有重要的工程应用价值.

关键词:密度;黏度;亚硫酸氢钠甲萘醌;乙醇;三元体系

中图分类号:TQ460.4

文献标志码:A

The determination and correlation of densities and viscosities for menadione sodium bisulfite + water + C₂H₅OH at different temperature

WANG Song, SONG Cheng-ying, SHEN Hong-zhi,

WANG Jian-she, ZHAO Jian-hong, WANG Liu-cheng

(College of Chem. and Energy Eng., Zhengzhou Univ., Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The densities and viscosities for ternary mixtures of menadione sodium bisulfite + water + (45% C₂H₅OH, 60% C₂H₅OH and 75% C₂H₅OH, respectively) have been determined experimentally at 303.15~333.15 K. The dependence of density and viscosity on temperature and concentration has been correlated by means of the Vogel-Tamma-Fulcher (VTF) equation. The standard deviation between equation calculated and experimental values was less than 1.0%. The apparent molar volumes and limiting partial molar volume from the experiment measurements were calculated. The results have a great significance in application.

Key words: density; viscosity; MSB; alcohol; ternary mixtures

0 引言

流体的体积性质和黏度性质是工程设计和过程优化不可缺少的基础数据. 体积性质对设计反应

器、建立状态方程、研究相平衡、探讨分子间相互作用有决定性的作用^[1], 黏度是流体的一种重要传递性质或热物理性质, 它反映了流体流动行为的特征, 在流体力学、传热、传质等工程研究中占有重要

收稿日期: 2011-02-27

基金项目: 河南省自然科学基金项目(0611023300)

作者简介: 王松(1986—), 男, 河南省商丘市人, 郑州大学硕士研究生, 主要研究方向为化学工艺.

通信作者: 宋成盈(1964—), 男, 河南省南阳市人, 郑州大学教授, 博士, 主要研究方向为新领域精细化工及有机电合成.

地位,也是预测和计算溶液其他性质所必需的基础数据^[2-4].亚硫酸氢钠甲萘醌(MSB)作为重要的医药和饲料添加剂,国内外需求量逐年递增,缺口较大,新合成方法的研究相当活跃.然而,到目前为止,有关其与醇水混合物的体积性质和黏度性质的研究尚未见报道.本文拟对MSB + 45% C₂H₅OH + H₂O, MSB + 60% C₂H₅OH + H₂O及MSB + 75% C₂H₅OH + H₂O等体系在303.15~333.15 K内7个温度下的密度与黏度进行测定,并利用Vogel-Tamma-Fulcher(VTF)方程^[5]对密度、黏度与溶液组成和温度间的关系进行关联,以期为合成、提纯MSB的开发和研究提供基础数据和信息.

1 实验

1.1 试剂与仪器

试剂:MSB,分析纯,在95%的乙醇中经结晶、过滤、干燥,用紫外分光光度法分析^[6],质量分数99.7%;乙醇,分析纯,质量分数为99.7%,上海化学试剂采购供应站提供;实验用水为去离子二次蒸馏水,电导率 $<1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

仪器:501超级恒温水浴,控制精度为 $\pm 0.1 \text{ K}$,上海实验仪器厂产;25 cm³比重瓶,Ubbelohde黏度计(0.55 mm),精密温度计(0~50℃及50~100℃),北京市玻璃厂产;AW120型分析天平,精度为 $\pm 0.0001 \text{ g}$,UV-2401PC型紫外分光光度仪,Shimadzu Co.产.

1.2 操作方法

1.2.1 密度的测定 密度的测量采用带毛细管的25 cm³比重瓶,其体积用二次蒸馏水在每一个温度测定点下分别进行校正,水的密度取自Lange's Handbook of Chemistry^[7].先将比重瓶洗净、烘干,并称重后加入待测液体,然后将比重瓶放入恒温水浴中,在测定温度下达到恒温后取出,将外部水份擦干后称重,根据溶液的体积和质量可计算出相应温度下液体的密度.每一个实验点最少重复3次,取其平均值,密度测定的不确定性为 $\pm 0.0002 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

1.2.2 黏度测定 用Ubbelohde黏度计测量黏度时,首先将黏度计用蒸馏水洗涤,再用二次蒸馏水和丙酮冲洗2~3遍,然后用压缩空气吹干.每次更换溶液都用同样方法洗净吹干黏度计.将配制好的样品用移液管移入黏度计中,再将黏度计垂直放入恒温水浴中,恒温20 min后开始测定流动时间.恒

温水浴的温度控制在 $\pm 0.1 \text{ K}$,用精密温度计读取到 $\pm 0.01 \text{ K}$,液体流过黏度计毛细管的时间由精度为0.01 s的电子秒表读取.每个数据点至少进行5次重复试验,每2次试验的误差不大于0.05 s,取其平均值作为最终实验结果.由于所有测定点的流动时间均大于200 s,且毛细管的直径(0.55 mm)远小于长度(100 mm),其动能和末端效应可以被忽略,测量结果按下式进行计算:

$$\frac{\eta}{\eta_w} = \frac{\rho t}{\rho_w t_w}$$

式中, η, ρ, t 和 η_w, ρ_w, t_w 分别表示待测液和标准液的黏度、密度和液体流过毛细管的时间.本实验以水作为标准溶液,其密度和黏度值取自Lange's Handbook of Chemistry^[7].密度及黏度测定的不确定性分别为 $\pm 0.0002 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\pm 0.0003 \text{ mPa} \cdot \text{s}$.

2 结果与讨论

2.1 实验的可靠性验证

为检验本实验所用装置测定密度和黏度数据的可靠性,分别测定了不同温度下的45% C₂H₅OH + H₂O, 60% C₂H₅OH + H₂O及75% C₂H₅OH + H₂O的密度、黏度值,并与对应的文献值进行了比较,结果见图1和图2.可以看出,实验值与文献值吻合良好,相对误差 $<1.0\%$,可以说明本文测定密度和黏度的实验装置和方法是可靠的.

2.2 密度及黏度测定结果与关联

不同温度下MSB + 45% C₂H₅OH + H₂O, MSB + 60% C₂H₅OH + H₂O及MSB + 75% C₂H₅OH + H₂O三元体系在不同组成下的密度及黏度实验测定结果分别绘于图3—图11中,其中1*—7*曲线分别表示303.15~333.15 K温度下的测定值,并绘成三维空间图12和图13,其中 ρ_c 和 η_c 由表1所列参数 P_1, P_2, P_3, P_4 值按方程①得到.表中 m 为MSB的质量摩尔浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$; ρ 为溶液的密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$; η 为溶液的黏度.密度 ρ 及黏度 η 随温度 T 和MSB质量摩尔浓度 m 变化的关系可用VTF方程^[5]关联:

$$F = P_1 \exp\left(\frac{P_2 + P_3 m}{T - P_4}\right) \quad (1)$$

式中, F 为 ρ 或 η , P_1, P_2, P_3 及 P_4 为方程参数,采用最小二乘法进行关联,参数值 P_1, P_2, P_3, P_4 及方程计算值与实验值相比较的标准偏差列在表1中,标

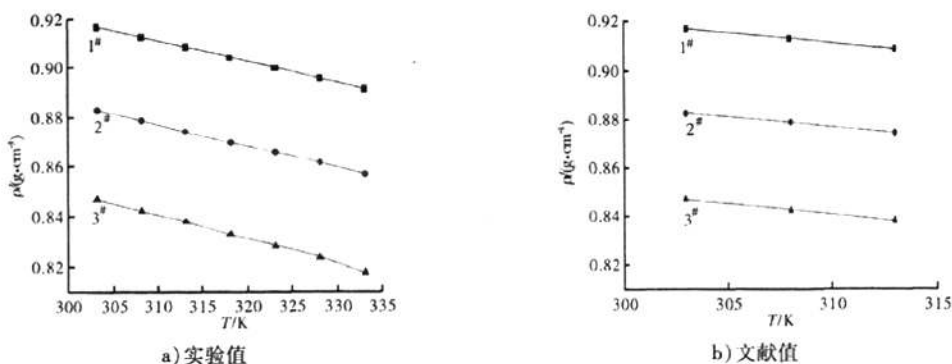


图1 不同温度下的45% C₂H₅OH + H₂O(1[#]), 60% C₂H₅OH + H₂O(2[#])及75% C₂H₅OH + H₂O(3[#])的密度实验值与文献值

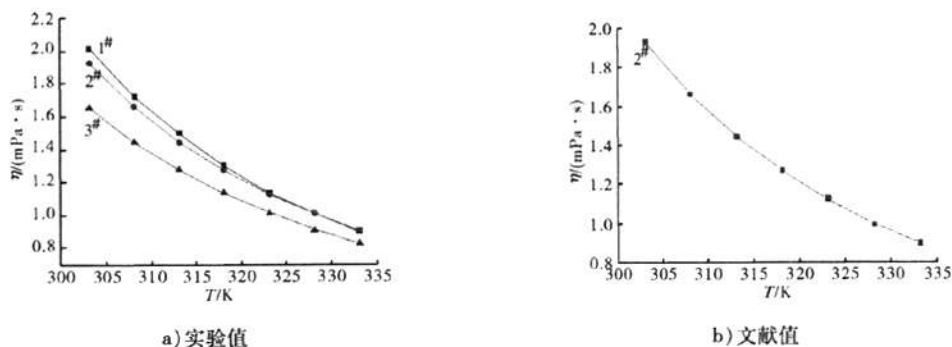


图2 不同温度下的45% C₂H₅OH + H₂O(1[#]), 60% C₂H₅OH + H₂O(2[#])及75% C₂H₅OH + H₂O(3[#])的黏度实验值与文献值

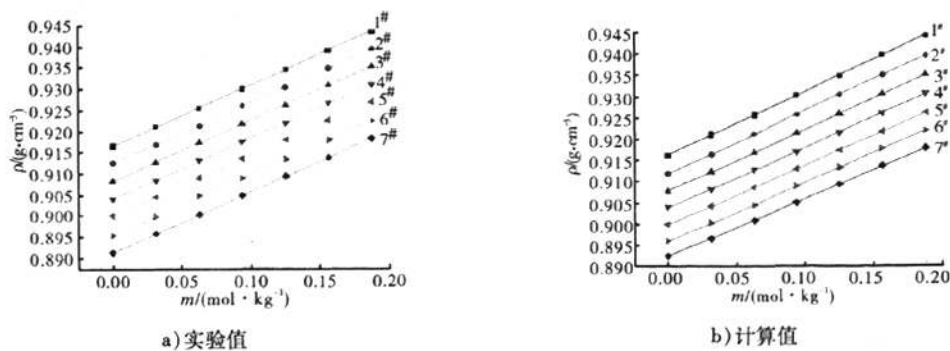


图3 不同温度下MSB + 45% C₂H₅OH + H₂O三元体系的密度实验值与计算值

准偏差 σ 的定义为

$$\sigma = \left[\sum_{i=1}^p (Y_i^{\text{exp}} - Y_i^{\text{cal}})^2 / (p - n) \right]^{1/2}$$

式中, p 是实验点数, n 是方程的参数个数, Y_i^{cal} 及 Y_i^{exp} 分别为计算值和实验值。

由图3—图11可以看出, 方程的计算值和实验值的比较, 其标准偏差 $< 1.0\%$, 该方程适用于该体

系密度、黏度的拟合。

由图12和图13可以看出, 一定温度下, 密度、黏度均随着MSB含量的增加而增加; 一定浓度下, 密度、黏度均随着温度的升高而减小。

2.3 混合溶剂中的表现摩尔体积的计算

MSB在混合溶剂中的表现摩尔体积 $V_{\phi,2}$ 按下式^[3]用实验测定的密度数据计算:

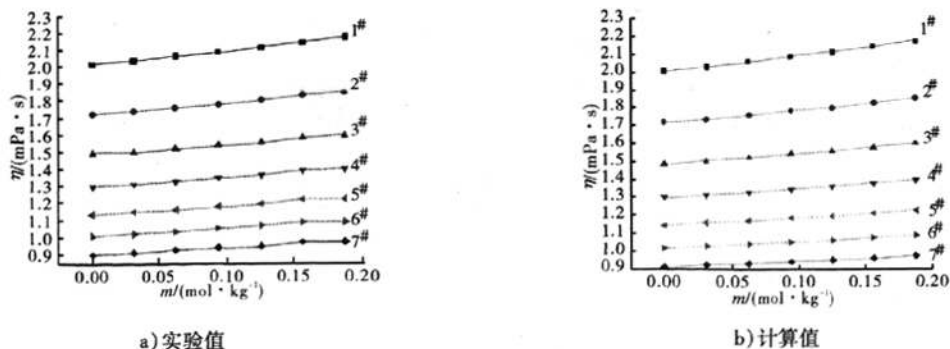


图4 不同温度下 MSB + 45% C₂H₅OH + H₂O 三元体系的黏度实验值与计算值

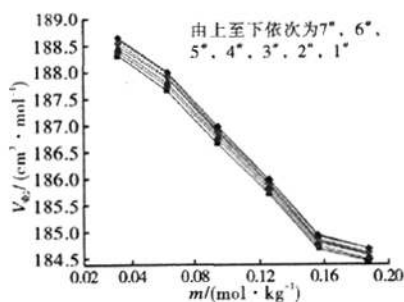


图5 不同温度下 MSB + 45% C₂H₅OH + H₂O 三元体系的表现摩尔体积值

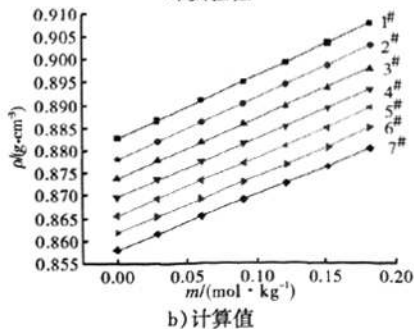
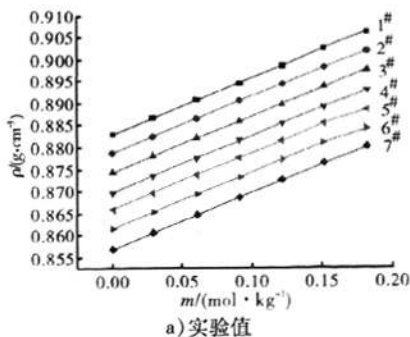


图6 不同温度下 MSB + 60% C₂H₅OH + H₂O 三元体系的密度实验值与计算值

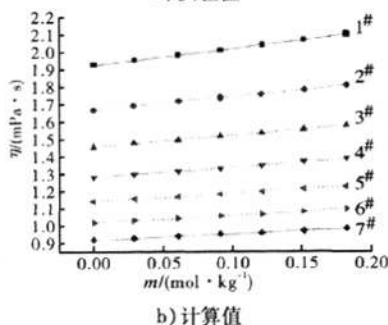
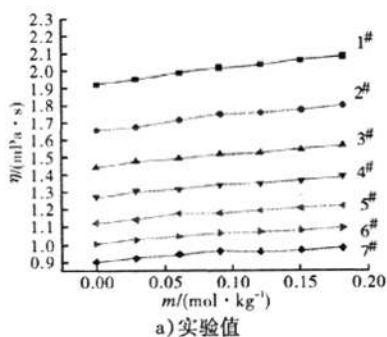


图7 不同温度下 MSB + 60% C₂H₅OH + H₂O 三元体系的黏度实验值与计算值

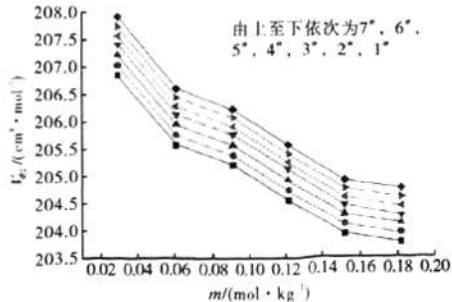


图8 不同温度下 MSB + 60% C₂H₅OH + H₂O 三元体系的表现摩尔体积值

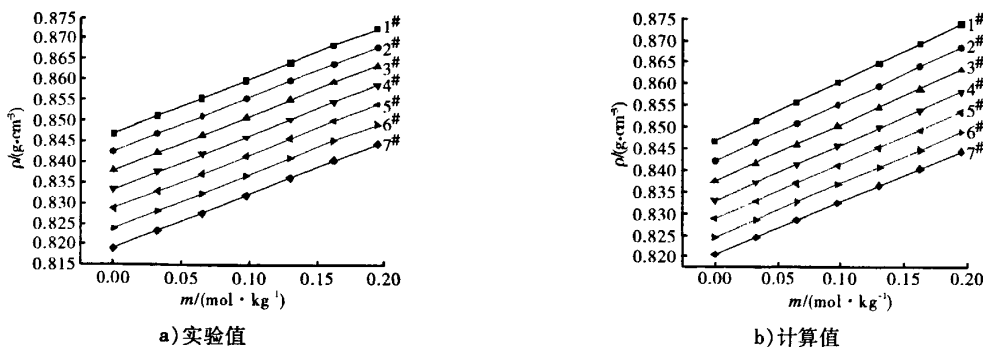


图9 不同温度下 MSB + 75% C₂H₅OH + H₂O 三元体系的密度实验值和计算值

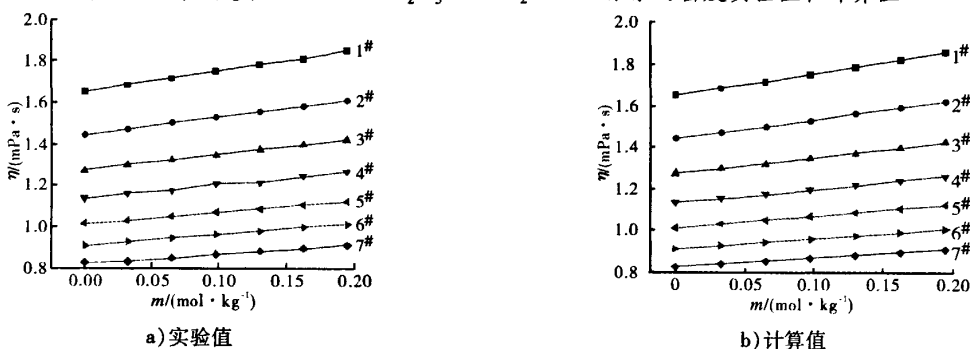


图10 不同温度下 MSB + 75% C₂H₅OH + H₂O 三元体系的黏度实验值和计算值

表1 式①的参数及方程计算值与实验值相比较的标准偏差

体系		P_1	P_2	P_3	P_4	$10^2 \cdot \sigma$
MSB + 45% C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	0.609 7	175.716 5	69.653 4	-128.169 0	0.043
	$\eta / (\text{mPa} \cdot \text{s})$	0.028 5	558.499 4	55.797 5	171.840 3	0.600
MSB + 60% C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	0.635 0	105.408 8	48.772 5	-16.898 7	0.046
	$\eta / (\text{mPa} \cdot \text{s})$	0.027 5	600.444 7	66.287 7	161.859 3	0.810
MSB + 75% C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	0.590 1	113.642 2	50.710 8	-11.528 5	0.060
	$\eta / (\text{mPa} \cdot \text{s})$	0.023 5	655.231 2	92.189 2	149.066 9	0.380

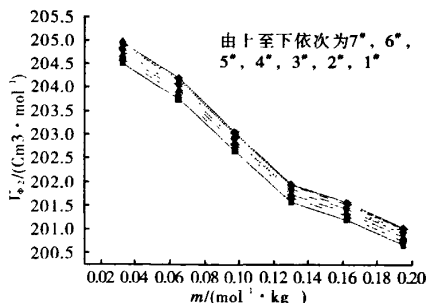


图11 不同温度下 MSB + 75% C₂H₅OH + H₂O 三元体系的表现摩尔体积值

$$V_{\phi,2} = \frac{M}{\rho} - \frac{10^3(\rho - \rho_0)}{m\rho\rho_0}$$

式中, M 为 MSB 的摩尔质量 / ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$); ρ 和 ρ_0 分

别为溶液和混合溶剂的密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$); m 为 MSB 的质量摩尔浓度 / ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$). 在 303.15 K, 308.15 K, 313.15 K, 318.15 K, 323.15 K, 328.15 K 和 333.15 K 这 7 个温度下, MSB 在不同混合溶剂中的表现摩尔体积 $V_{\phi,2}$ 值也被分别绘于图 5, 图 8, 图 11 中.

表现摩尔体积对溶质浓度的依赖关系是溶质分子间相互作用的反映. 当溶质浓度趋于 0 时, 无限稀释表现摩尔体积则体现了溶质和溶剂之间的相互作用, 它在数值上等于标准偏摩尔体积. MSB 的表现摩尔体积与其质量摩尔浓度 m 之间的关系能很好地用下式表示^[2]:

$$V_{\phi,2} = V_{\phi,2}^0 + S_{\phi,2}m \quad (2)$$

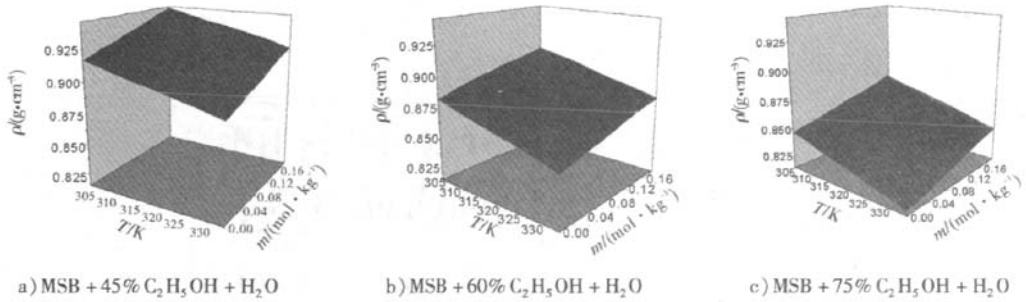


图 12 三元体系的密度随 MSB 质量摩尔浓度和温度变化的三维图

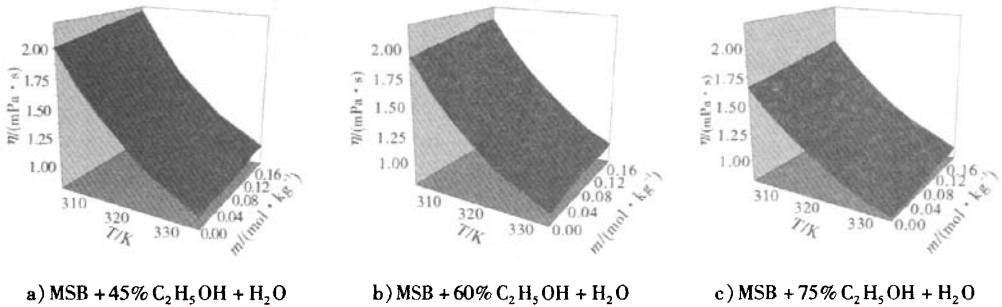


图 13 三元体系的黏度随 MSB 质量摩尔浓度和温度变化的三维图

表 2 不同温度下 MSB 在不同浓度乙醇 + 水体系中的极限偏摩尔体积 $V_{\phi,2}^0$ 和方程②的实验斜率 S_e 以及方程计算值与实验值相比较的标准偏差

体系	T/K	$V_{\phi,2}^0 / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_e / (\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$	$\sigma / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
MSB + 45% C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	303.15	189.15	-26.59	0.23
	308.15	189.23	-26.74	0.23
	313.15	189.30	-26.84	0.24
	318.15	189.38	-27.01	0.24
	323.15	189.43	-27.07	0.24
	328.15	189.48	-27.15	0.24
	333.15	189.52	-27.31	0.24
MSB + 60% C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	303.15	207.05	-19.64	0.29
	308.15	207.24	-19.67	0.29
	313.15	207.43	-19.75	0.29
	318.15	207.57	-19.81	0.33
	323.15	207.78	-19.93	0.29
	328.15	207.95	-20.00	0.30
	333.15	208.12	-20.05	0.30
MSB + 75% C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	303.15	205.18	-24.55	0.28
	308.15	205.27	-24.59	0.28
	313.15	205.37	-24.74	0.28
	318.15	205.45	-24.81	0.28
	323.15	205.53	-24.93	0.29
	328.15	205.60	-25.06	0.29
	333.15	205.65	-25.21	0.29

式中, $V_{\phi,2}^0$ 为 MSB 的极限偏摩尔体积, S_e 为实验斜率, 是溶质 - 溶质相互作用的度量, 由最小二乘法对方程拟合得到的 2 - MNQ 和 MSB 在不同温度下、不同溶剂中的极限偏摩尔体积及实验斜率见表 2. 可以看出, 所有的 $V_{\phi,2}^0$ 值均为正值, 且随着温度的升高而增加, 而 S_e 均为负值, 随着温度的升高而减小.

在所有考察的体系中 S_e 均为负值, 说明在溶液中 MSB 分子之间的相互作用都较弱. 而在同一体系中温度升高, S_e 值减小, 说明随着温度的升高, MSB 分子之间的作用力都减小.

3 结论

测定了 MSB + 45% C₂H₅OH + H₂O, MSB + 60% C₂H₅OH + H₂O 及 MSB + 75% C₂H₅OH + H₂O 三元体系在 303.15 ~ 333.15 K 7 个温度下的密度与黏度, 并对所研究体系的密度、黏度与溶液组成和温度间的关系用 VTF 方程进行了关联, 确定了方程参数, 方程的计算值与实验值相比较, 其标准偏差小于 1.0%, 该方程适用于该体系密度、黏度的拟合. 根据化工热力学理论, 由密度和黏度实验数据计算出了 MSB 在 45% C₂H₅OH + H₂O, 60% C₂H₅OH + H₂O, 75% C₂H₅OH + H₂O 中的表观摩尔体积、极限

(下转第 89 页)

相对误差 $\leq \pm 2\%$,符合国家规程要求。

表1 串入电阻和电位器后的功率和阻值

漏电流 档位/mA	负载电阻 值/k Ω	负载电阻 功率/W	电位器 阻值/k Ω	电位器 功率/W
5	20	≥ 2.5	6.8	≥ 2
10	20	≥ 2.5	6.8	≥ 2

表2 耐电压输出精度值测试结果
与示值的对比情况

量程/V	测试点	示值/V	实测值/V	相对误差/%
$U_m = 4\ 000$	100% U_m	4 000.0	4 000.21	0.052
	90% U_m	3 600.0	3 600.24	0.066
	70% U_m	2 800.0	2 800.30	0.011
	60% U_m	2 400.0	2 400.22	0.091
	40% U_m	1 600.0	1 600.14	0.087

4 结语

本装置为根据国家相关标准及规程设计的新一代电能表耐电压试验装置,可进行耐压测试和其他测试的相互转换,不同耐压部位也可自动切换。在普通校验测试基础上,可以不变接线方式进行0~4 kV的耐压测试,使检测工作更加简便。硬件设计采用模块化设计思想,使系统可扩展性增强。自投放市场以来,测试运行效果良好,操作方便,性能

可靠,通信过程中各种控制指令和数据传输稳定、准确。

参考文献:

- [1] JJG 307—2006,机电式交流电能表检定规程[S].
- [2] JJG 795—92,耐电压测试仪试行检定规程[S].
- [3] JJG 597—89,交流电能表检定装置[S].
- [4] JJG 307—88,交流电能表[S].
- [5] 袁璐,刘桂礼,李东,等.电气安全性能测试耐压测试系统研究[J].信号与系统,2005(10):33.
- [6] 韩有华,郭宏斌,王新亚.一种多工位电能表全自动交流耐压试验装置的方案设计[J].仪表技术,2006(3):42.
- [7] 陈增辉,坚宝林.一种全自动耐压试验装置的设计与实现[J].电气传动自动化,2002,24(5):56.
- [8] 赵玉龙,崔雪洋,刘志忠.轻载运行对电子式电能表计量准确度的影响及解决措施[J].电力学报,2007,22(4):531.
- [9] 吴杰康.高精度多功能电能表数字测量方法的理论与应用研究[D].杭州:浙江大学,2004.
- [10] 杨雷,张建奇.电子测量与传感技术[M].北京:北京大学出版社,2008:288.
- [11] 陈坚.电力电子学——电力电子变换和控制技术[M].北京:高等教育出版社,2002.

(上接第55页)

偏摩尔体积等体积性质,另外还从分子相互作用的角度讨论了体积性质和黏度性质,为合成、提纯MSB的开发和研究提供了基础数据和信息。

参考文献:

- [1] 操斌.碳酸二乙酯-甲苯二元体系黏度密度的测定与关联[J].化工进展,2005,24(12):1409.
- [2] Wang L C, Xu H S, Zhao J H, et al. Densities and viscosities of niacin + 3 - picoline + water mixtures from (293.15 to 343.15) K [J]. J Chem Eng Data, 2005, 50(1): 254.
- [3] Wang L C, Xu H S, Zhao J H, et al. Densities and viscosities of niacin + 3 - picoline + sulfuric acid + water from (293.15 to 343.15) K [J]. J Chem Eng Data, 2005, 50

- (2):643.
- [4] Wang L C, Xu H S, Zhao J H, et al. Densities and viscosities of (3 - picoline + water) binary mixtures from $T = (293.15 \text{ to } 343.15) \text{ K}$ [J]. J Chem Thermodyn, 2005, 37(5):477.
- [5] Sadeghi R, Zafarani-Moattar M T. Thermodynamics of aqueous solutions of polyvinylpyrrolidone [J]. J Chem Thermodyn, 2004, 36(8):665.
- [6] 赵建宏,程磊,王留成,等.对氨基苯酚直接电还原合成反应液的等吸收点双波长紫外分光光度法分析[J].分析试验室,2006,25(6):88.
- [7] Dean J A. Lange's Handbook of Chemistry [M]. McGraw-Hill Book Co, 1999.

亚硫酸氢钠甲萘醌在乙醇水体系中不同温度下密度和黏度的测定与关联

作者: [王松](#), [宋成盈](#), [沈红支](#), [王建设](#), [赵建宏](#), [王留成](#), [WANG Song](#), [SONG Cheng-ying](#), [SHEN Hong-zhi](#), [WANG Jian-she](#), [ZHAO Jian-hong](#), [WANG Liu-cheng](#)
作者单位: [郑州大学化工与能源学院, 河南, 郑州, 450001](#)
刊名: [郑州轻工业学院学报\(自然科学版\)](#) ISTIC
英文刊名: [JOURNAL OF ZHENGZHOU UNIVERSITY OF LIGHT INDUSTRY\(NATURAL SCIENCE EDITION\)](#)
年, 卷(期): 2011, 26(2)

参考文献(7条)

1. [操斌](#) [碳酸二乙酯-甲苯二元体系黏度密度的测定及关联](#)[期刊论文]-[化工进展](#) 2005(12)
2. [Wang L C;Xu H S;Zhao J H](#) [Densities and viscosities of niacin +3-picoline+water mixtures from\(293.15to 343.15\)K](#) 2005(01)
3. [Wang L C;Xu H S;Zhao J H](#) [Densities and viscosities of niacin+3-picoline+sulfuric acid+water from \(293.15 to 343.15\)K](#) 2005(02)
4. [Wang L C;Xu H S;Zhao J H](#) [Densities and viscosities of \(3-picoline+water\) binary mixtures from T=\(293.15 to 343.15\) K](#) 2005(05)
5. [Sadeghi R;Zafarani-Moattar M T](#) [Thermodynamics of aqueous solutions of polyvinylpyrrolidone](#) 2004(08)
6. [赵建宏](#), [程磊](#), [王留成](#), [宋成盈](#), [王娟](#), [徐海升](#) [对氨基苯酚直接电还原合成反应液的等吸收点双波长紫外分光光度法分析](#)[期刊论文]-[分析试验室](#) 2006(6)
7. [Dean J A](#) [Lange's Handbook of Chemistry](#) 1999

本文读者也读过(2条)

1. [曾红](#), [姚舜](#), [刘其松](#), [朱堂峰](#), [SONG Hang](#), [ZENG Hong](#), [YAO Shun](#), [LIU Qi-song](#), [ZHU Tang-feng](#), [SONG Hang](#) [乙腈-正丙醇-N,N-二甲基甲酰胺体系的等压汽液平衡](#)[期刊论文]-[高校化学工程学报](#)2011, 25(3)
2. [李淑芹](#) [非水溶液中溶质-溶剂相互作用的热力学研究](#)[学位论文]1999

引用本文格式: [王松](#), [宋成盈](#), [沈红支](#), [王建设](#), [赵建宏](#), [王留成](#), [WANG Song](#), [SONG Cheng-ying](#), [SHEN Hong-zhi](#), [WANG Jian-she](#), [ZHAO Jian-hong](#), [WANG Liu-cheng](#) [亚硫酸氢钠甲萘醌在乙醇水体系中不同温度下密度和黏度的测定与关联](#)[期刊论文]-[郑州轻工业学院学报\(自然科学版\)](#) 2011(2)