

Т. В. Кривош и Л. Е. Тор-Мипасян

О структуре некоторых жидкостей

(Представлено А. Л. Миджояном 29 XII 1951)

Опытное определение коэффициента вязкости дает нам интересные данные для изучения некоторых вопросов структуры жидкостей (1). В процессе проверки и калибровки горизонтального вискозиметра, описанного нами (2), были определены коэффициенты вязкости некоторых жидкостей в интервале температур 10—60°C. На основании проведенных измерений и при применении уравнения

$$\eta = B \cdot e^{\frac{E}{RT}}, \quad (1)$$

нами вычислены энергия активации вязкого течения E и константа B при 15 и 60°C (см. 3 и 5 колонки таблицы 1), при чем B и E не постоянны, а зависят от температуры.

Впервые Бачинский (3) показал, что коэффициент вязкости неассоциируемой жидкости пропорционален ее свободному объему. Кинетические теории вязкости (4,5,6), которые можно в общей форме выразить уравнением (1), также показывают, что в константу B входит свободный объем жидкости. Несмотря на мнение некоторых авторов (6), для многих жидкостей между теоретическими и опытными значениями B имеются значительные расхождения.

Босуорт (7) показал, что для совпадения теоретического и опытного значений коэффициента вязкости воды молекулярный вес последней должен быть равен 125. Отношение $\frac{125}{18} \approx 7$ Босуорт называет степенью кажущейся ассоциации воды или степенью ориентации пустот жидкости.

Жидкое состояние обычно рассматривается как состояние, состоящее из кристаллических группировок. Повидимому можно считать, что жидкое состояние ближе к кристаллическому состоянию, чем к газовому. Однако кристаллические группировки жидкости имеют временный характер и том смысле, что силы, действующие между молекулами, слабы по сравнению с тепловым влиянием.

Обычно вязкое течение жидкости рассматривается как мономолекулярное течение, поэтому возможность выхода данной молекулы из

кристаллической группировки зависит от числа молекул, составляющих кристаллическую группировку и от характера сил, действующих между этими молекулами. От этих факторов зависит также величина свободного объема жидкости, что имеет важное значение для вязкого течения. Ясно, что при исследовании связи между структурой и свойствами жидкости необходимо учесть специфичность жидкого состояния. С этой точки зрения теории вязкости жидкостей недостаточны, так как они построены на основании определенных предположений либо о газе, либо о кристаллическом состоянии жидкости. Поэтому было бы интересно изучение расхождений между теоретическими и опытными значениями B .

Теоретическое значение B можно вычислить из следующего уравнения, которое выведено на основании предположения о кристаллической структуре жидкости (6,7).

$$B = K \cdot 5,45 \times 10^{-4} \frac{\rho^{2/3} \cdot T^{3/2}}{M^{1/6} \cdot E_v}, \quad (2)$$

где: ρ — плотность жидкости,

M — молекулярный вес ее,

E_v — скрытая энергия испарения,

T — абсолютная температура,

K — константа, которая зависит от кристаллической структуры жидкости. Она изменяется с температурой.

Уравнение (2) удобно в том отношении, что для сравнений всегда возможно определение E_v независимым способом. Действительно, для многих жидкостей, в которых нет заряженных частиц, E_v приблизительно в три раза больше энергии активации вязкого течения этой же жидкости.

Если ввести в уравнение (2) какую-либо поправку, она, очевидно, окажется величиной, связанной со структурой жидкости; константа K также связана со структурой жидкости. Отсюда понятно, что изменения константы K могут войти в общую поправку. Поэтому целесообразно эту константу взять равной единице, а расхождение между теоретическими и опытными значениями B выразить фактором Φ , имеющим общее структурное значение:

$$B = 1,8 \times 10^{-4} \frac{\rho^{2/3} T^{3/2}}{M^{1/6} E \cdot \Phi}, \quad (3)$$

где $E = \frac{1}{3} E_v$, а Φ является фактором ассоциации, который изменяется с изменениями кинетической энергии.

Фактор Φ вычисляется из следующей формулы:

$$\Phi = \frac{B_{\text{теорет.}}}{B_{\text{опыт.}}}, \quad (4)$$

где $B_{\text{опыт.}}$ определяется из опытных данных, а $B_{\text{теорет.}}$ вычисляется на основании уравнения (2).

Соответствующие значения $V_{\text{ассоц}}$ и Φ даны в 4 и 6 колонках таблицы 1.

Таблица 1

Фактор ассоциации некоторых жидкостей и его изменение с температурой

| Наименование жидкости | T | $V_{\text{ассоц}}$ 10^{-6} | $V_{\text{ассоц}}$ 10^{-6} | Φ | Φ |
|-----------------------|-----|---------------------------------|---------------------------------|--------|--------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Бензиловый спирт | 235 | 2,0 | 70 | 5,70 | 35 |
| | 333 | 16,0 | 103 | 4,70 | 6,5 |
| Диванил | 288 | 1,9 | 73 | 5,80 | 35 |
| | 333 | 14,0 | 110 | 4,610 | 7 |
| n-Пропиловый спирт | 288 | 9,8 | 87 | 4,500 | 9 |
| | 333 | 20,0 | 117 | 4,020 | 6 |
| Вода | 288 | 9,7 | 133 | 4,060 | 14 |
| | 333 | 34,0 | 203 | 3,300 | 6 |
| Этиловый спирт | 288 | 20,0 | 107 | 3,730 | 5 |
| | 333 | 27,0 | 137 | 3,550 | 5 |
| Уксусная кислота | 288 | 29,0 | 127 | 3,5.0 | 4 |
| | 333 | 79,0 | 183 | 3,000 | 2 |
| Нитробензол | 288 | 7,0 | 140 | 3,220 | 2 |
| | 333 | 230,0 | 187 | 2,490 | 1 |
| Бензальдегид | 288 | 100,0 | 140 | 2,970 | 1,5 |
| | 333 | 140,0 | 183 | 2,780 | 1,5 |
| Бензол | 288 | 70,0 | 150 | 2,640 | 2 |
| | 333 | 90,0 | 190 | 2,490 | 2 |
| n-Бромистый пропила | 288 | 180,0 | 147 | 1,980 | 1,5 |
| | 333 | 390,0 | 380 | 1,500 | 1 |

Как видно из таблицы, значения Φ довольно точно совпадают с нашими представлениями об ассоциации исследованных веществ. Бензальдегид и уксусная кислота, очевидно, находятся в состоянии димеров, однако, для последней не отрицается возможность соединения в группы больше двух молекул за счет гидроксильного кислорода димера, что невозможно в случае бензальдегида. Естественно ожидать, что водородные связи легко рвутся с повышением температуры. Действительно, $\Phi = 1,5$ для бензальдегида в интервале температур 15--60° С, а для уксусной кислоты при повышении температуры значение Φ падает на 50%.

Нитробензол может ассоциироваться под влиянием дипольных сил. Так как силы дипольной ассоциации очень слабы, при повышении температуры молекулы нитробензола с легкостью разрываются друг от друга. Действительно, из таблицы видно, что значение Φ для нитробензола падает с 2 до 1. Для бензола $\Phi=2$ и ассоциация возможна только между двумя молекулами; повидимому, в этом случае силы ассоциации довольно большие и Φ не изменяется при изменениях температуры. На основании данных таблицы 1 можно заключить, что n-бромистый пропила не ассоциируется.

Для большинства исследованных нами веществ $\Phi = 6,0$ при 60°С. Как показывают значения Φ , для перечисленных веществ при низких

температурах наблюдается линейная ассоциация. С понижением температуры подородные связи разрываются до тех пор, пока число ассоциированных молекул доходит до 6, когда получается более постоянная циклическая структура, мало изменяющаяся от изменения температуры.

Как показывают значения Φ и их изменения, несмотря на то, что циклическая ассоциация для анилина менее возможна, чем для бензильного спирта, эти два вещества имеют одинаковую структуру в жид-

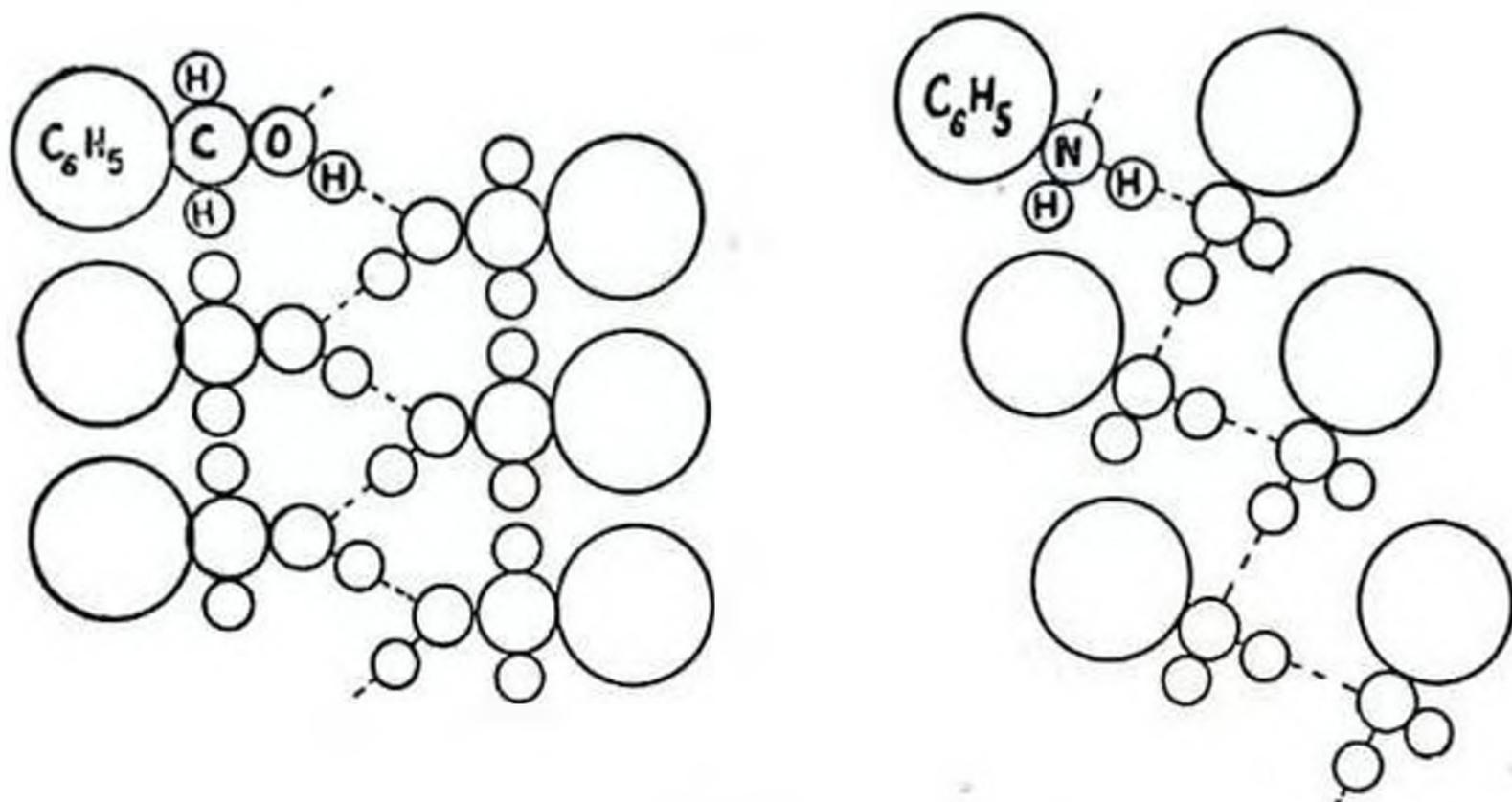


Рис. 1

ком состоянии. На рис. 1 схематично изображены структуры бензильного спирта и анилина. Из рисунка видно, что у соединений этого типа свободный объем, необходимый для каждой молекулы, значительно уменьшается; видно также, что физические свойства их не должны быть различными. Как показали измерения, произведенные нами, поверхностные натяжения этих веществ только незначительно отличаются друг от друга.

Таким образом, фактор ассоциации Φ дает нам возможность, по меньшей мере качественно, судить об ассоциации различных жидкостей. Уравнение (1) принимает вид:

$$\eta = \frac{5,45 \times 10^{-4}}{n\Phi} \left(\frac{\rho^{2/3} T^{3/2}}{M^{1/6} E} \right) \cdot e^{\frac{E}{RT}},$$

где n обычно равно 3.

Так как измерение коэффициента вязкости намного легче измерений и вычислений, связанных с определением структуры жидкостей при помощи рентгеновых лучей и электронной дифракции, и полученные результаты совпадают, большое значение измерений коэффициента вязкости очевидно.

Выводы: Определены константы E и B уравнения $\eta = B \cdot e^{\frac{E}{RT}}$, выражающего температурную зависимость коэффициента вязкости. Путем

сравнения этих значений с теоретическими вычислениями, показано, что на основании определенных предположений можно говорить о так называемом факторе ассоциации Ψ , который может дать нам возможность делать качественные выводы об ассоциации жидкостей.

Лаборатория фармацевтической химии
АН Армянской ССР

Տ. Վ. ՔՐՄՈՅԱՆ ԵՎ Լ. Ե. ՏԵՐ-ՄԻՆԱՍՅԱՆ

Մի բանի հեղուկների ստրուկտուրայի մասին

Օդտազործելով մածուցիկության դորժակցի և տեմպերատուրայի միջև գոյություն ունեցող կապն արտահայտող

$$\eta = B e^{\frac{E}{RT}}$$

հավասարումը, մի շարք հեղուկների համար որոշվել են E -ի և B -ի արժեքները և սրանք համեմատելով թեորետիկ հաշվումների հետ, ցույց է տրվել, որ հնարավոր է սահմանել մի ֆակտոր Ψ , որի հիման վրա կարելի է հեղուկների ստրուկտուրայի մասին որակական եզրակացություններ անել:

Л И Т Е Р А Т У Р А ԴՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ Bernal, Trans. Faraday Soc. 3. 27, (1939), ² Կրմոյան և Լ. Ե. Թեր-Մինասյան, Известия АН Арм. ССР, том III, № 6, 575. (1950). ³ Бачинский, Z. phys. Chem., 84. 643 (1913). ⁴ Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945. ⁵ Г. М. Панченков, ЖФХ, 20, 811 (1946). ⁶ S. Glasstone, K. Laidler, H. Eyring, The Theory of Rate Processes, New York, 1941. ⁷ Голик, Равикович, ЖФХ, 23, 86 (1949). ⁸ R. C. L. Bosworth, Trans. Faraday Soc, 64, 308 (1948).