

В. С. СМОРОДИНОВ

К ТЕОРИИ ВЯЗКОСТИ ДВОЙНЫХ СМЕСЕЙ ЖИДКОСТЕЙ С УЧЕТОМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ. РАЦИОНАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ

(Представлена научным семинаром кафедры физической химии)

По вязкости жидких смесей накоплен огромный экспериментальный материал. Это объясняется тем, что вязкость хорошо отражает изменение в молекулярном строении жидкости и часто позволяет обнаружить превращение, не улавливаемое другими методами физико-химического анализа. В работах по вискозиметрии устанавливается тип кривых зависимости вязкости смесей от состава и делается вывод о происходящем в системе химическом процессе, приводящем к образованию определенных химических соединений. Стремление установить только тип кривой приводило во многих случаях к снижению точности измерений.

Сравнение результатов исследования самых различных систем показывает, что вид физико-химической диаграммы не может дать каких-либо определенных указаний на характер взаимодействия в системе, то есть определить — участвуют ли во взаимодействии химические или межмолекулярные силы. Способность компонентов к межмолекулярному взаимодействию определяется по отклонению вязкости от закона идеальных смесей.

Большинство авторов считает, что в смесях, близких к идеальным, соблюдается аддитивность логарифма вязкости. Так, Поспеховым [1] найдены четыре системы, в которых соблюдается строгая аддитивность логарифма вязкости при выражении состава в мольных долях, причем эти системы по ряду других свойств относятся к идеальным. В некоторых из этих систем вязкости компонентов отличаются в 2—3 раза. Поспехов отмечает, что признаками образования в системе новых соединений являются:

а) вогнутые к оси состава и *S*-образные изотермы логарифма вязкости;

б) прямолинейные, вогнутые к оси состава и *S*-образные изотермы вязкости. Прямолинейные или выпуклые к оси состава изотермы логарифма вязкости являются признаком отсутствия химического взаимодействия в системе.

Предполагая, что аддитивность логарифма вязкости сохраняется в тройных системах, Усанович [2] предложил рассматривать системы с образованием неустойчивых соединений как трехкомпонентные, в которых концентрации компонентов и нового соединения связаны с константой равновесия реакции в системе по закону действия масс. Как

отмечает автор, полученное таким образом уравнение описывает все типы изотерм вязкости смесей. Предполагается, что входящий в полученное уравнение коэффициент вязкости соединения остается постоянным для смесей разных концентраций.

Здановский [3], основываясь на известной формуле Пуазейля, показал, что в идеальных смесях аддитивной величиной является кинематическая текучесть при выражении состава в объемных долях. Однако, как справедливо отмечает Дейч, формула Здановского не имеет каких-либо преимуществ перед формулой Аррениуса, принятым для смесей разных концентраций.

Метод вязкости позволяет в сочетании с другими методами физико-химического анализа решить ряд задач по созданию единого учения о растворах. Одной из таких задач является установление равновесного состава и реакции взаимодействия в растворе, приводящие к этому составу.

В работе Стромберга ранее [4] была показана возможность учета образования межмолекулярных соединений при установлении зависимости вязкости двойных жидких смесей от состава и температуры. Отклонение вязкости от закона идеальных смесей объяснены [4] на основе теории Андраде, учитывающей различную энергию взаимодействия между однородными и разнородными молекулами, но не принимающей во внимание образование достаточно долговременных (по сравнению с периодом колебания) межмолекулярных соединений. При этом предполагается, что передача количества движения между двумя молекулами в двух соседних слоях жидкости происходит в момент сближения молекул при крайнем отклонении от положения равновесия при колебании. На основании того факта, что вязкость жидкостей падает с ростом температуры, принято, что причиной этого является уменьшение доли ориентированных молекул, определяемой по статистическому закону Больцмана.

Вязкость смеси жидкостей, состоящей из двух сортов молекул, в зависимости от состава выражается уравнением [4]

$$\eta = \sum_{i,j}^2 a_{i,j} N_i N_j, \quad (1, a)$$

где $a_{i,j}$ — коэффициент „взаимной“ вязкости, не зависящий от состава, но зависящий от температуры;

N_i, N_j — аналитические мольные доли компонентов смеси.

$$a_{i,j} = C_{i,j} e^{\frac{E_{i,j}}{RT}},$$

где $C_{i,j}$ — коэффициент, не зависящий от состава смеси и температуры;
 $E_{i,j}$ — энергия взаимодействия однородных и разнородных молекул кал/моль;

R — универсальная газовая постоянная;

T — абсолютная температура.

Формула (1, а) после преобразований принимает вид

$$\eta = b_2 N_1^2 + b_1 N_1 + b_0, \quad (1, б)$$

где

$$b_2 = (a_{11} + a_{22}) - 2a_{12};$$

$$b_1 = 2a_{12} - 2a_{22};$$

$$b_0 = a_{22}.$$

Зависимость вязкости от состава смеси выражается уравнением второй степени, которое хорошо описывает изотермы вязкости выпук-

лые и вогнутые, с экстремумом, но без точек перегиба. Исследование этого уравнения позволяет определить условия появления экстремума и его положение относительно оси состава смеси, смещение и исчезновение его с изменением температуры. Максимум на изотерме вязкости смеси объясняется более сильным взаимодействием разнородных молекул по сравнению с однородными (даже в случае, когда межмолекулярное соединение не образуется). Для построения изотермы вязкости таких систем необходимо знать значения коэффициентов a_{11} , a_{22} , a_{12} . Коэффициенты a_{11} , a_{22} — это вязкости первого и второго компонента соответственно. Для определения коэффициента a_{12} необходимо иметь еще опытное значение вязкости одной смеси.

Принимая, что в идеальной системе соблюдается аддитивность логарифма вязкости, можно определить значение коэффициента a_{12} , удовлетворяющее условию идеальной системы, из выражений:

$$\lg \eta = N_1 \lg \eta_1 + N_2 \lg \eta_2 \quad \text{или} \quad \eta = \eta_1^{N_1} \cdot \eta_2^{N_2} \quad (2)$$

и

$$\eta = a_{11} N_1^2 + a_{22} N_2^2 + 2a_{12} N_1 N_2, \quad (1, \theta)$$

где $a_{11} = \eta_1$ и $a_{22} = \eta_2$. Расчетным путем можно показать, что если изотерма логарифма вязкости системы прямолинейна (то есть система идеальная), то значения коэффициента a_{12} , вычисленного по уравнению (1, θ), остаются постоянными для смесей разного состава. Приравнивая правые части уравнений (1, θ) и (2), получаем

$$\eta_1^{N_1} \eta_2^{N_2} = \eta_1 N_1^2 + \eta_2 N_2^2 + 2a_{12} N_1 N_2. \quad (3)$$

Учитывая, что a_{12} не зависит от состава смеси, определяем значение a_{12} из уравнения (3), принимая например, $N_1 = N_2 = 0,5$

Т а б л и ц а 1

Изотермы вязкости идеальной системы, рассчитанные по уравнению (1, θ) и (2)

№ пп	N_1	η (сп) вычислено по	
		(1, θ)	(2)
1	0	2,00	2,00
2	0,1	2,03	2,08
3	0,2	2,17	2,17
4	0,3	2,26	2,26
5	0,4	2,35	2,35
6	0,5	2,44	2,45
7	0,6	2,51	2,55
8	0,8	2,65	2,65
9	0,8	2,76	2,77
10	0,9	2,89	2,88
11	1,0	3,00	3,00

$$a_{12} = 2\sqrt{\eta_1 \eta_2} - \frac{1}{2} (\eta_1 + \eta_2), \quad (4)$$

то есть коэффициент взаимной вязкости a_{12} в идеальной системе равен разности удвоенного среднего геометрического и среднего арифметического из вязкостей компонентов.

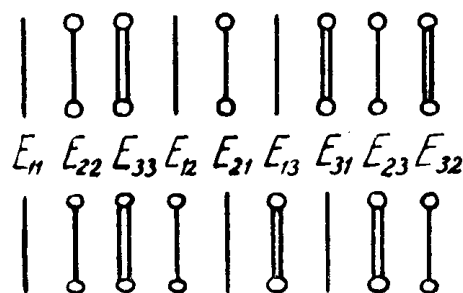
Расчет изотермы вязкости системы по уравнениям (1, θ) и (2) с подстановкой значения $a_{12} = 2,40$, полученного из выражения (4), дает очень близкие результаты (табл. 1). Предполагается, что отклонение системы от идеальности может быть связано с отклонением величины a_{12}

от значения, рассчитанного из уравнения (4).

Если в растворе образуются межмолекулярные соединения, достаточно долговременные по сравнению с периодом колебания молекул в жидкости, то эти соединения нужно рассматривать в процессе передачи количества движения между соседними слоями молекул в жидкости как самостоятельные частицы. Эти теоретические соображения развиваются в данной работе для случая образования устойчивых и неустойчивых соединений.

При образовании соединений в жидкости нужно рассматривать

наличие трех сортов молекул. В двух параллельных слоях жидкости возможны девять комбинаций молекул:



При этом три пары комбинаций молекул являются равновероятными.

Выражение для количества движения, передаваемого соседнему слою молекул в жидкости перпендикулярно к направлению вязкого течения жидкости,

$$P = P_{11} + P_{22} + P_{33} + 2P_{12} + 2P_{13} + 2P_{23}.$$

Выражение для вязкости двойной смеси

$$\eta = \sum_{i,j=1}^3 a_{i,j} X_i X_j = a_{11} X_1^2 + a_{22} X_2^2 + a_{33} X_3^2 + 2a_{12} X_1 X_2 + 2a_{13} X_1 X_3 + 2a_{23} X_2 X_3, \quad (5)$$

где X_i , X_j - равновесные, или истинные, мольные доли компонентов и соединения.

Рациональные системы

Если в двойной системе образуется устойчивое межмолекулярное соединение (рациональные, или сингулярные системы), то такие системы можно рассматривать состоящими из двух двойных систем (рис. 1). На диаграммах свойств таких систем имеется сингулярная точка, как точка пересечения изотерм свойств двух простейших двойных систем. Положение сингулярной точки по оси состава не зависит от температуры и определяется составом соединения.

Часто сингулярный максимум на изотермах вязкости резко выражен, то есть $a_{11} \ll a_{33} \gg a_{22}$. В таких системах предполагают образование ассоциированных соединений [5, стр. 159]. Выражение для зависимости вязкости от состава смесей таких систем можно получить теоретическим путем из уравнения (5), используя основные положения метрики равновесной химической диаграммы [5, стр. 838]. Задача заключается в расчете истинных мольных долей (X_i) компонентов и соединения в смеси, в которой протекает необратимая реакция.

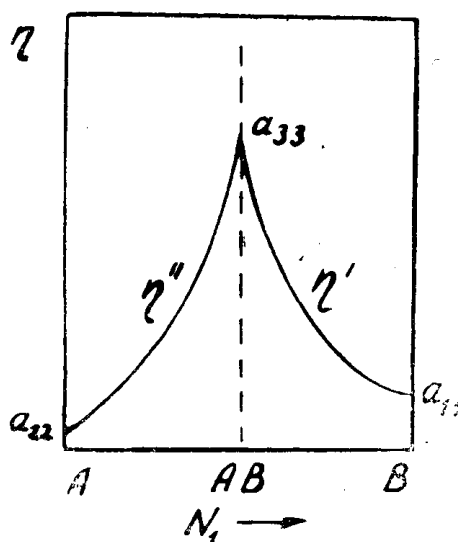
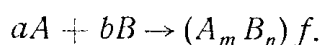


Рис. 1. Изотерма вязкости с сингулярной точкой a_{33} .

Проведен расчет истинных мольных долей компонента A и соединения $(A_m B_n)_f$ для правой части диаграммы, исходя из 1 моля взятой смеси. Число молей каждого вида молекул в 1 моле смеси

$$n_2 = 0; \quad n_3 = \frac{N_2/n}{f} = \frac{1 - N_1}{n_f};$$

$$n_1 = N_1 - mf \cdot \frac{1 - N_1}{nf} = \frac{N_1(m + n) - m}{n},$$

где N_i — аналитические мольные доли компонентов. Истинные мольные доли компонента A и соединения в смеси

$$X_1 = \frac{f [N_1(m + n) - m]}{(1 - mf) + N_1(mf + nf - 1)};$$

$$X_3 = \frac{1 - N_1}{(1 - mf) + N_1(mf + nf - 1)}.$$

Подставляя выражения для X_1 и X_3 в уравнение (5) и полагая $X_2 = 0$, получим для правой ветви изотермы вязкости

$$\eta'_1 = \frac{a_{11} \{f [N_1(m + n) - m]\}^2 + 2a_{13} f [N_1(m + n) - m] (1 - N_1) + a_{33} (1 - N_1)^2}{[(1 - mf) + N_1(mf + nf - 1)]^2} \quad (6)$$

Аналогично имеем для левой ветви изотермы вязкости

$$\eta''_1 = \frac{a_{22} \{f [m - N_1(m + n)]\}^2 + 2a_{23} f [m - N_1(m + n)] N_1 + a_{33} N_1^2}{[mf - N_1(mf + nf - 1)]^2} \quad (6, a)$$

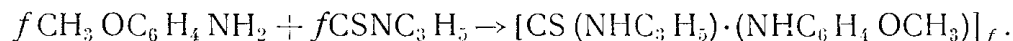
Для расчета изотермы вязкости рациональной системы при известном соотношении $m:n$ (определяется по положению сингулярной точки на изотерме вязкости), кроме вязкостей компонентов, необходимо знание коэффициентов a_{13} , a_{23} и f . Эти коэффициенты могут быть определены по опытным значениям вязкости нескольких смесей путем решения системы уравнений или методом подбора при следующих условиях:

а) отсутствии ассоциации компонентов или если ей можно пренебречь;

б) отсутствии побочных реакций, кроме реакции образования соединения $(A_m B_n)_f$;

в) постоянстве состава соединения, так как только при этом условии коэффициенты a_{33} , a_{13} , a_{23} и f остаются постоянными.

Возможность такого расчета показала на примере системы o — анизидин (B) — аллиловое горчичное масло (A), в которой образуется устойчивое соединение эквимолекулярного состава [6] — аллил — o — анизидилтиомочевина $(AB)_f$ по реакции



Анализ строения молекул компонентов этой смеси и обзор некоторых свойств их, в том числе низкое значение вязкости, позволяет предполагать отсутствие значительной ассоциации компонентов.

В этой системе протекает два побочных процесса. Так, в области избытка аллилового горчичного масла на ветви изотермы имеется точ-

ка перегиба (рис. 2). Точка перегиба наблюдается и в других системах, образованных аллиловым горчичным маслом и вторичными аминами. Трифонов [5, стр. 159] связывает ее появление с наличием некоторого взаимодействия между молекулами аллилового горчичного масла и соединением. Подтверждение этого он находит в форме кри-

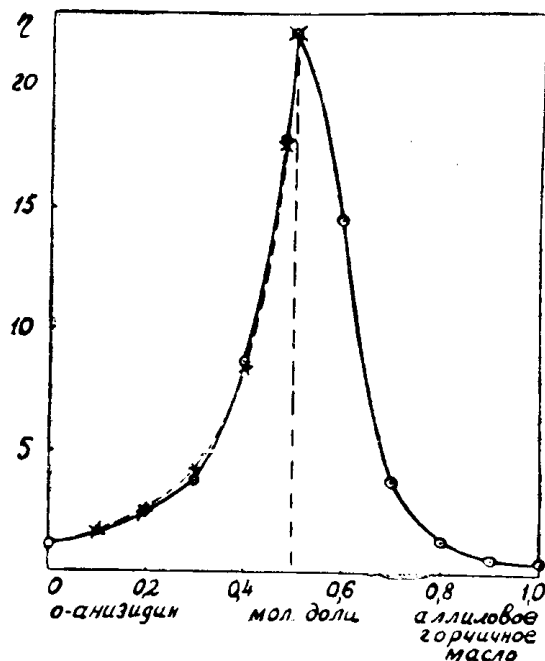
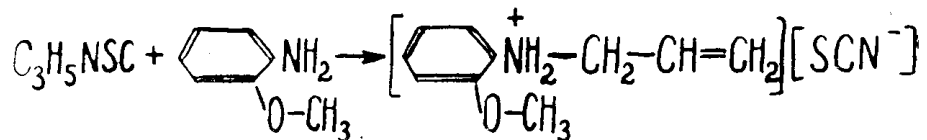


Рис. 2. Изотерма вязкости системы о-анизидин-аллиловое горчичное масло при 70°: сплошная кривая — экспериментальная, пунктирная линия — расчетная ветвь.

вых плавкости систем. Поэтому для расчета использована другая ветвь изотермы вязкости, соответствующая смесям с избытком амина, не имеющая точки перегиба, что указывает на отсутствие побочных реакций.

На основании того, что растворы этой системы обладают значительной электропроводностью, а $(AB)_f$ не может являться электролитом, Мискиджьян [6] предполагает протекание параллельной реакции с образованием роданистоводородного аллил-о-анизида:



Однако при отсутствии длительного нагревания эта реакция протекает медленно и концентрация побочного продукта не превышает 2,5%. Так как вязкость смесей измерялась сразу после их приготовления, то побочным процессом можно пренебречь.

Расчет коэффициентов a_{23} и f состоит в подборе таких их значений, которые удовлетворяют равенству (6, а) для различных смесей. Принимая для данной системы $m = n = 1$, выражение (6, а) можно упростить

$$\eta'' = \frac{a_{22} [f(1 - 2N_1)]^2 + 2a_{23} f N_1 (1 - 2N_1) + a_{33} N_1^2}{[f(1 - 2N_1) + N_1]^2} \quad (6, б)$$

Решая уравнение относительно a_{23} , получим

$$a_{23} = Af + B - \frac{C}{f}, \quad (7)$$

где $A = \frac{1}{2}(\eta'' - a_{22})\left(\frac{1}{N_1} - 2\right)$; $B = \eta''$; $C = \frac{(a_{33} - \eta'')}{2\left(\frac{1}{N_1} - 2\right)f}$.

Уравнение (7) относительно f второй степени, то есть каждому значению a_{23} соответствует в общем случае два значения f . Коэффициенты a_{23} и f определяются графически методом подбора по известным из опыта вязкостям смесей разного состава. При этом принимаем, что $f \gg 1$ и представляет целые числа, а $0 < a_{23} < a_{33}$, так как a_{23} пропорционально размеру молекул. Выбирая $f=1, 2, 3$ и т. д., определяем a_{23} по уравнению (7).

На основании расчетных данных табл. 2 построен график зависимости $a_{23} = \varphi(f)$ для различных смесей (рис. 3). Истинные значения

Т а б л и ц а 2

Расчетные значения f и a_{23}

№ пп	N_1	$\eta_{оп}, \text{сн}$ $t=70^\circ$	Коэффициенты уравне- ния (7)			Значения a_{23} при разных f		
			A	B	$-C$	1	2	3
1	0	1,14	—	—	—	—	—	—
2	0,1	1,67	2,12	1,67	1,28	2,5	5	7,6
3	0,2	2,37	1,85	2,37	3,31	0,91	4,4	6,8
4	0,3	3,75	1,74	3,75	6,92	-1,42	3,8	6,7
5	0,4	8,63	1,88	8,63	13,55	-3,05	5,61	9,74
6	0,48	17,78	0,72	17,78	25,65	-7,15	6,39	11,38
7	0,5	22,19	—	—	—	—	—	—
8	1,0	0,4	—	—	—	—	—	—

коэффициентов a_{23} и f соответствуют координатам точки пересечения кривых для различных смесей. Из графика видно, что $f \approx 1,8$ и $a_{23} \approx 4,3$ (кривые для 3, 4 смесей, вероятно, из-за неточности измерений вязкости не проходят через точку пересечения кривых трех других смесей и поэтому не нанесены на график).

Опытные данные по определению коэффициента ассоциации для данной системы другим методом нам не известны. Однако для аналогичной системы (аллиловое горчичное масло-анилин) из изотермы растворимости в индифферентном растворителе (нафталине) следует, что степень ассоциации для химического соединения между аллиловым горчичным маслом и анилином равна двум [5, стр. 837].

Такое совпадение численного значения степени ассоциации, полученного двумя разными методами для двух аналогичных систем, может служить достаточно убедительным доказательством правильности предложенного метода расчета степени ассоциации по вязкости двойных систем.

Выбрав среднее значение $a_{23} = 5,0$ при ближайшем к точке пересечения кривых целом значении $f = 2$, рассчитываем левую ветвь изотермы вязкости системы по уравнению (6,б). Расчетные и опытные

данные по вязкости смесей приведены на рис. 2. Как видно из приведенных данных, наблюдается хорошее совпадение результатов.

Расчетные данные подтверждают тот опытный факт (на примере углеводов одного гомологического ряда), что вязкость растёт

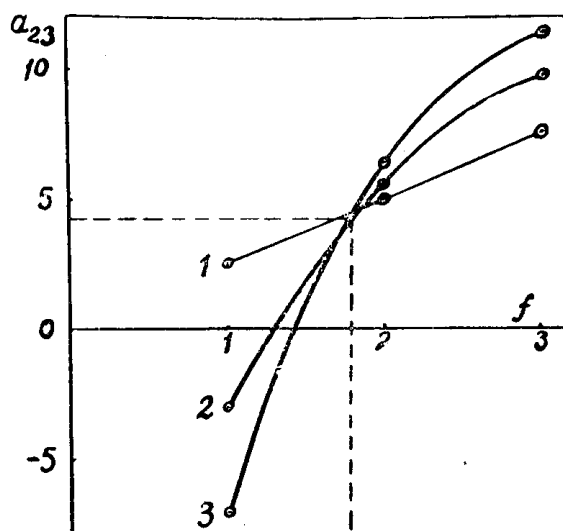


Рис. 3. Графическое определение коэффициентов уравнения (7) a_{23} и f системы о-анизидин-аллиловое горчичное масло при 70°: кривые 1, 2 и 3 при N_1 соответственно 0,1; 0,4; 0,48.

в несколько раз быстрее, чем молекулярный вес, при усложнении молекулы. В данной системе

$$\frac{\eta_{(AB)_2}}{\eta_B} : \frac{M_{(AB)_2}}{M_B} = \frac{22,14}{1,14} : \frac{444,6}{123,12} = 5,4,$$

то есть вязкость соединения растёт в 5,4 раза быстрее, чем молекулярный вес при усложнении молекулы. Это правило после уточнения может быть использовано для определения степени ассоциации соединения непосредственно по значению вязкостей компонентов и соединения.

Вязкость эквимолекулярных смесей других систем — вторичные амины-горчичные масла — превышает вязкость наиболее вязкого компонента в 200 и более раз, причем такие системы не способны к кристаллизации [7]. Так в системе диэтиламин-фениловое горчичное масло это отношение равно 26500.

Эти данные подтверждают способность компонентов рассматриваемых систем образовывать полимерно-ассоциированные соединения.

На основании литературных данных [7] проведен расчет величин a_{23} и f в некоторых других системах. В табл. 3 приведены результаты расчета.

Приведенные в табл. 3 данные показывают, что при высокой степени ассоциации соединения не кристаллизуется. При охлаждении системы степень ассоциации повышается. Так, если в первой системе при 125° $f=1$, при 100° $f=1,4$, то при более низкой температуре в опытах по растворимости этой системы в нафталине [5, стр. 837] соединение имеет состав $(AB)_2$.

При большой разнице вязкостей компонентов и соединения (3 система) соединение не кристаллизуется.

Таблица 3

Расчетные значения f a_{23} в различных системах

№ пп	Компоненты систем		$t^{\circ}_{пл}(AB)_f$	t^2	Вязкость, сп у аз				Из уравнения (7)			D	lgD	lgf
	A	B			η_A	η_B	$\eta_{(AB)f}$	f	a_{23}					
1	Аллиловое горчичное масло	апплин	98,5	125	0,263	0,492	3,762	1	1	4,99	0,7	0		
2	Аллиловое горчичное масло	о-анизидин	67	100	0,316	0,691	9,066	1,4	1,8	9,01	0,96	0,15		
3	Фениловое горчичное масло	диэтиламин	не крист.	70	0,4	1,14	22,19	1,8	4,3	14,22	1,15	0,26		
				25	1,397	0,347	37089	12	--					

Для двойных систем с кристаллизующимся соединением по данным табл. 3 может быть установлена эмпирическая зависимость степени ассоциации соединения от вязкости вида: $f = \varphi(D)$, где

$$D = \frac{\eta_{(AB)} f}{\eta_A + \eta_B} \quad (8)$$

На рис. 4 представлен график зависимости f от D в логарифмических координатах, отражающий прямолинейную зависимость $\lg f$ от $\lg D$. Эмпирическая формула

$$f = 0,4 \left(\frac{\eta_{\max}}{\eta_A + \eta_B} \right)^{0,6} \quad (9)$$

Из данных табл. 3 видно, что превышение максимальной вязкости смеси в 5 раз по сравнению с суммой вязкостей компонентов указывает на ассоциацию образующегося соединения.

Если предположить, что в системах с ассоциированным соединением соблюдается аддитивность логарифма вязкости и коэффициент ассоциации соединения вычислять по формуле

$$f = \frac{\lg a_{33} - \lg \eta''}{\lg \eta'' - \lg a_{22}} \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{N_1} - 2 \right)}, \quad (10)$$

получим численные значения f от 0,5 до 2, отличающиеся непостоянством для данной системы (до 2 раз), в том числе для системы с отношением вязкостей компонентов и соединения, равным 1:26500, что противоречит опытным фактам.

В заключение выражаю искреннюю благодарность проф. А. Г. Стромбергу за ценные советы при обсуждении результатов работы.

Выводы

1. На основе теории вязкости смесей Стромберга выведено уравнение зависимости вязкости от состава для двойных жидких систем, в которых образуется устойчивое химическое соединение.

2. Предложен графический метод определения степени ассоциации межмолекулярных соединений на основе выведенного уравнения.

3. Показано, что в системе аллиловое горчичное масло-о-анилин степень ассоциации межмолекулярного соединения при температуре 70° равна 1,8, в системе аллиловое горчичное масло-анилин при температурах 100 и 125° степень ассоциации соответственно равна 1,4 и 1,0.

4. Установлена эмпирическая зависимость для определения степени ассоциации кристаллизующихся межмолекулярных соединений по данным вязкостей компонентов и соединения в двойных системах — аллиловое горчичное масло-вторичные амины.

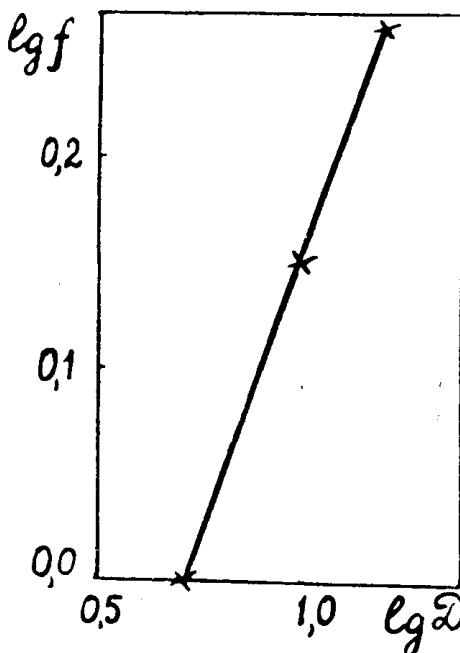


Рис. 4. К выводу эмпирической формулы $f = \varphi(D)$ для систем — вторичные амины-горчичные масла

5. Показано, что зависимость вязкости от состава идеальных систем, выражаемая эмпирической формулой Аррениуса, может быть получена как частный случай из теоретического уравнения Стромберга для вязкости двойных систем при определенном значении коэффициента «взаимной» вязкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Поспехов. Об аддитивности логарифма вязкости у двойных жидких систем. ЖФХ, 30, 1, 228, 1956.
 2. М. И. Усанович. О вязкости жидких смесей. Изв. АН Каз. ССР, сер. хим., в. 10, 30, 1956.
 3. А. Б. Здановский. Закономерности вязкости при смешении жидкостей. ЖФХ, 29, 2, 209, 1955.
 4. А. Г. Стромберг. К теории вязкости двойных смесей жидкостей. ЖФХ, 15, 2, 205, 1941.
 5. В. Я. Аносов и С. А. Погодин. Основные начала физико-химического анализа. Изд. АН СССР, М., 1947.
 6. С. П. Мискиджьян. Электролитическая диссоциация в неводных системах. ЖФХ, 34, 4, 802, 1960.
 7. Н. С. Курнаков. Собрание избранных работ, т. I, ОНТИ, Л, 1938.
-