

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ АССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ ПО ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ

В. С. СМОРОДИНОВ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Для исследования водородной связи (H -связи) в индивидуальных жидкостях применяются ИК-спектроскопия, комбинационное рассеяние света, поглощение звука и ультразвука. Применению других методов [1] препятствуют те огромные трудности, на которые наталкивается любая теоретическая трактовка жидкого состояния.

В настоящей работе рассматривается возможность определения среднего молекулярного веса ассоциированных жидкостей (или степени ассоциации молекул) по температурной зависимости вязкости.

Зависимость вязкости жидкостей η от температуры T выражается эмпирической формулой Я. И. Френкеля

$$\eta = Ae^{E/RT}, \quad (1)$$

где A и E — эмпирические постоянные, R — универсальная газовая постоянная; и теоретическим уравнением Г. М. Панченкова [2], включающим в явном виде молекулярный вес жидкости. Теоретическое уравнение не может быть использовано для решения поставленной задачи главным образом потому, что при выводе теоретической зависимости вязкости жидкостей от температуры ассоциации молекул, сохраняющиеся в процессе вязкого течения жидкостей, не учитываются. Поэтому определение молекулярного веса ассоциированных жидкостей по теоретическому уравнению должно приводить к молекулярному весу мономера. Для выяснения возможности определения молекулярного веса жидкости по коэффициенту E рассмотрен его физический смысл с позиций теории переходного состояния [3] и теории вязкости жидкостей [2]. В теории переходного состояния коэффициент E имеет смысл теплоты активации вязкого течения жидкости [3]. В процессе вязкого течения низкомолекулярных жидкостей цепи молекул перемещаются как целое, и можно ожидать пропорциональную зависимость между теплотой активации вязкого течения жидкости E и длиной равномерной цепи молекулы (или молекулярным весом такой цепи).

Механизм передачи движения в жидкостях рассматривается в теории Г. М. Панченкова [2]. Основные предпосылки теории сводятся к следующему. Передача количества движения от слоя к слою в жидкости происходит за счет временного объединения молекул на границе слоев при крайних отклонениях от положения равновесия при колебаниях и совершается только теми молекулами, энергия дви-

жения которых меньше некоторого значения E , называемого энергией связи молекул (приблизительно совпадает с теплотой активации вязкого течения жидкости).

Расчет энергии связи молекул по внутренней теплоте испарения [2] вполне оправдан для «нормальных» жидкостей, ибо как в процессе вязкого течения их, так и при их испарении разрываются одни и те же, ван-дер-ваальсовы, связи. В случае ассоциированных жидкостей такой расчет не должен оправдываться. К этому выводу можно прийти путем сравнения периода колебания молекул жидкости и «периода жизни» ассоциированных молекул.

Период колебания молекул жидкости обычно принимается равным 10^{-13} сек [4]. Средний период жизни ассоциата зависит от времени релаксации τ . Чем больше время релаксации, тем больше период жизни ассоциата. Для низкомолекулярных жидкостей $\tau \sim 10^{-10}$ сек [3], и время, необходимое для молекулярных перестроек в жидкости, составляет $10^{-11} \div 10^{-10}$ сек и более [1]. За этот период молекулы совершают около 10—100 поступательных колебаний. Сравнение периода колебания молекул в жидкости и времени, необходимого для молекулярных перестроек, показывает, что в теоретическом уравнении для вязкости ассоциированные молекулы следует рассматривать как самостоятельные частицы в жидкости. Большие значения теплоты активации E ассоциированных жидкостей по сравнению с теплотами активации E углеводородов с таким же молекулярным весом характеризуют не прочность H -связи, а действительное возрастание молекулярного веса частиц в результате ассоциации молекул. Определяемый по температурной зависимости вязкости ассоциированных жидкостей коэффициент E следует рассматривать как среднюю энергию обычных ван-дер-ваальсовых связей между ассоциированными молекулами.

В табл. 1 приведены результаты расчета теплоты активации E по температурной зависимости вязкости (1) для некоторых углеводородов

Таблица 1

Сравнение удельной теплоты активации вязкого течения углеводородов и их галогенопроизводных при 15°

Жидкость	Формула	Молек. масса M	Плотность при 20°C, г/см ³	Вязкость при 15°C, спуз	$\frac{E_{\text{акт.}}}{M} \times 10^2$, ккал/г
Пентан	C ₅ H ₁₂	72,2	0,6962	0,237	2,28
Бутил хлористый	C ₄ H ₉ Cl	92,6	—	0,469	1,84
—“— бромистый	C ₄ H ₉ Br	137	1,299	0,626	1,48
—“— иодистый	C ₄ H ₉ I	184	1,617	0,918	1,05
Гексан	C ₆ H ₁₄	86,2	0,6594	0,307 (20°)	2,05
Амил фтористый	C ₅ H ₁₁ F	90,2	0,7880	0,372 (20°)	2,04

и их галогенопроизводных. Как следует из приведенных в табл. 1 данных, при замене группы —CH₃ на атом фтора удельная теплота активации вязкого течения не изменяется, а вязкости и плотности соответствующих жидкостей при этом различаются. Проверить это правило при замещении концевой группы —CH₃ на другие, близкие ей по весу группы (—OH, =O, —NH₂), не удастся, так как такие жидкости ассоциированы в большей или меньшей степени.

На рис. 1 представлена графически зависимость теплоты активации вязкого течения углеводородов нормального строения E от мо-

лекулярного веса при различных температурах. Как видно из приведенных на рис. 1 данных, величина E увеличивается с ростом молекулярного веса углеводородов, и при 25° эта зависимость прямо пропорциональная. Удельная теплота активации углеводородов в среднем составляет $18,4 \text{ кал/г}$.

Приближенный расчет молекулярного веса ассоциированных жидкостей по теплоте активации вязкого течения основан на следующих допущениях: 1) ассоциированные молекулы рассматриваются как самостоятельные частицы в процессе вязкого течения жидкости; 2) средняя удельная теплота активации вязкого течения углеводородов нормального строения и их производных с замещенной концевой группой $-\text{CH}_3$ на близкие ей по весу группы при 25° составляет $18,4 \text{ кал/г}$.

В большей степени эти допущения и расчеты должны оправдываться для таких форм ассоциации, в которых диполи располагаются антипараллельно друг другу, что приводит к уменьшению суммарного дипольного момента, а также для молекул с длинной углеводородной цепью или при большой степени ассоциации молекул, когда влияние дипольного момента на межмолекулярное взаимодействие и теплоту активации вязкого течения ослабляется.

Молекулярный вес ассоциированных частиц $M_{\text{асс}}$ при 25° определяется графически (рис. 1) или по формуле

$$M_{\text{асс}} = \frac{E_{\text{акт}}}{18,4}, \quad (2)$$

где $E_{\text{акт}}$ — теплота активации вязкости течения ассоциированной жидкости при 25° . Степень ассоциации молекул $f_{\text{асс}}$ определяется из соотношения

$$f_{\text{асс}} = \frac{M_{\text{асс}}}{M_{\text{фор}}}, \quad (3)$$

где $M_{\text{фор}}$ — формульный молекулярный вес мономера.

Результаты расчета степени ассоциации спиртов, карбоновых кислот нормального строения и некоторых других жидкостей по данным [5, 6] приведены в табл. 2. Теплоты активации вязкого течения жидкостей определены графическим путем по формуле

$$E_{\text{акт}} = 4575 \text{ tg } \Theta, \quad (4)$$

где $\text{tg } \Theta$ — угловой коэффициент прямой, построенной в координатах $\lg \eta$ — $1000/T$. Зависимость степени ассоциации спиртов и кислот от

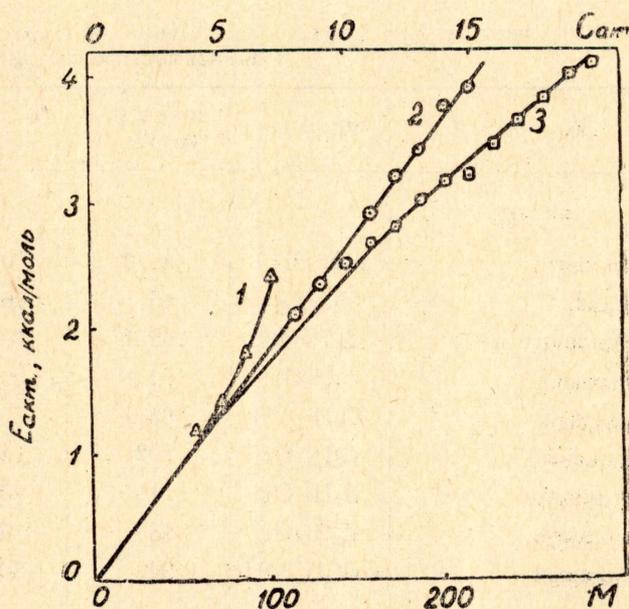


Рис. 1. Зависимость теплоты активации вязкого течения предельных углеводородов нормального строения от молекулярного веса при различных температурах: -70° —1; 25° —2; 70° —3

числа атомов углерода в мономере представлена на рис. 2, откуда следует, что степень ассоциации спиртов, молекулы которых содержат 1—3 атома углерода, близка 4; для спиртов с 3—6 атомами углерода в молекуле степень ассоциации близка 3; степень ассоциации других спиртов меньше 3. Эти данные хорошо согласуются с результатами исследования ассоциации низших спиртов спектральными методами [7, 8]. Имеются данные [8], что в агрегатах метилового, этилового и

Таблица 2

К расчету средней степени ассоциации молекул жидкости по температурной зависимости вязкости

Жидкость	Формула	Молек. мас- са $M_{\text{фор.}}$	$t^{\circ}\text{C}$	$E_{\text{акт}}$, ккал/моль	f
Спирты:					
Метиловый	$\text{C}_1\text{H}_3\text{OH}$	32,0	10—40	2,50	4,25
Этиловый	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46,1	10—40	3,12	3,73
Пропиловый	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	60,1	10—40	4,41	3,99
Бутиловый	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	74,1	10—40	4,54	3,32
Амиловый	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	88,2	15—30	5,05	3,12
Гексиловый	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	102	15—25	5,30	2,82
Гептиловый	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$	116	20—30	5,60	2,61
Октиловый	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$	130	15—30	6,29	2,62
Цетиловый	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$	243	50—60	9,94	2,23
Кислоты:					
Муравьиная	$\text{C}_1\text{H}_2\text{O}_2$	46,0	10—40	3,53	4,17
Уксусная	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	60,1	10—40	2,75	2,48
Пропионовая	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	74,1	10—40	2,48	1,82
Масляная	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	88,1	10—40	2,94	1,82
Валериановая	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	102	15—50	3,20	1,71
Капроновая	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	116	20—40	3,79	1,77
Энантовая	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	130	10—40	4,18	1,75
Каприловая	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	144	20—30	3,81	1,43
Лауриновая	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	200	50—60	5,06	1,37
Альдегиды:					
Уксусный	$\text{C}_2\text{H}_3\text{CHO}$	44,1	0—20	1,63	2,01
Пропионовый	$\text{C}_3\text{H}_5\text{CHO}$	58,1	0—40	1,65	1,54
Этиленгликоль*	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62,1	20—30	11,3	9,88
Глицерин*	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	92,1	20—30	15,2	8,95
Вода*	H_2O	18,0	20—30	3,86	11,6

Примечание: *В связи с принятыми допущениями в строении молекул расчет f имеет приближенный характер.

пропилового спиртов при температуре 0—20° содержится в среднем по 4,5—5 молекул. Расчет степени ассоциации спиртов другими приближенными методами по формулам Лонгинеску, Этвеша, Рамзая и Шильдса дает в 1,5—2 раза меньшие значения.

Муравьиная ($f \approx 4,2$) и в небольшой степени уксусная кислоты ($f \approx 2,5$) в жидком состоянии способны к полимерной ассоциации,

другие карбоновые кислоты ассоциированы преимущественно в димеры ($f \approx 1,8$) (табл. 2, рис. 2). Полученные результаты согласуются с известными литературными данными по ассоциации карбоновых кислот [1].

Способность альдегидных групп к образованию H -связей до сих пор остается невыясненной [1]. Расчет степени ассоциации альдегидов по теплоте активации вязкого течения приводит к таким результатам (табл. 2): $f = 2$ для уксусного и $f = 1,5$ для пропионового альдегидов.

Расчетные значения степени ассоциации некоторых других жидкостей соответственно равны: этиленгликоля ~ 10 , глицерина ~ 9 , воды — 11,6. Последние расчеты могут оказаться более приближенными, так как при числе H -связей, равном трем и более, ассоциация молекул имеет тенденцию распространяться на всю массу жидкости.

При смешении двух химически не взаимодействующих между собой компонентов с прямой цепью молекул (молекулярный вес смеси $M_{см}$ аддитивен при выражении состава в относительных мольных единицах), вязкости которых различаются не более, чем в 6 раз, теплота активации вязкого течения является аддитивной величиной. Можно показать, что удельная теплота активации вязкого течения такой смеси и составляющих ее компонентов одинаковы. Это обстоятельство использовано для определения среднего молекулярного веса частиц в растворах ассоциированных жидкостей с учетом принятых ранее допущений по формуле (2) на примере смесей вода (В) — метанол (А) по данным Г. М. Панченкова [2]. При содержании в смеси 27,3 мол. % метанола величина E равна 5,1 ккал/моль, что соответствует молекулярному весу частиц, равному 277. Учитывая, что молекула метанола наиболее прочно сольватируется тремя молекулами воды [8], следует полагать, что гидрат метанола имеет форму $(AB_3)_3$ с молекулярным весом, равным 258.

Степени ассоциации молекул, рассчитанные приближенным методом по температурной зависимости вязкости, использованы для оценки прочности H -связей по теплотам испарения ассоциированных жидкостей.

Определяемая опытным путем теплота испарения ассоциированных жидкостей (при отсутствии ассоциации молекул в парах) $\Delta H_{исп}^{acc}$ включает суммарную энергию разрыва H -связей $\Sigma \Delta H_n$ и теплоту испарения жидкости, состоящей из мономерных молекул (гипотетическое состояние жидкости при отсутствии H -связей) $\Delta H_{исп}^{гип}$.

$$\Delta H_{исп}^{acc} = \Sigma \Delta H_n + \Delta H_{исп}^{гип}. \quad (5)$$

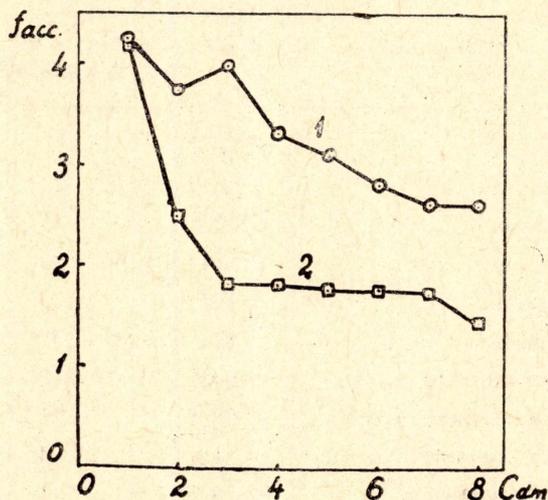


Рис. 2. Зависимость средней степени ассоциации спиртов (1) и карбоновых кислот (2) нормального строения от числа атомов углерода в их молекулах при 25°

Для определения последней величины эмпирическим путем рассмотрено влияние молекулярного веса M на $\Delta H_{\text{исп}}$ неассоциированных жидкостей при 25° . В табл. 3 приведены удельные теплоты испарения жидкостей, молекулы которых не имеют разветвленной цепи и не содержат тяжелых атомов. Постоянство удельной теплоты испарения жидкостей определяет искомое соотношение:

Таблица 3

Теплоты испарения некоторых практически неассоциированных жидкостей

Жидкость	Молек. масса M	Число атомов в молекуле	$t_{\text{исп}}^\circ \text{C}$	$\Delta H_{\text{исп.}}$, ккал/моль	$\Delta H_{\text{исп.}} \times 10^2$, М ккал/г
Пентан	72,2	17	25	6,32	8,75
Гексан	86,2	20	25	7,54	8,74
Гептан	100	23	25	8,74	8,74
Октан	114	26	25	9,92	8,68
Нонан	128	29	25	11,1	8,67
Декан	142	32	25	12,3	8,63
Метилциклопентан	84,2	18	25	7,56	8,98
Метилциклогексан	98,2	21	25	8,45	8,60
Этилциклогексан	112	24	25	9,67	8,64
1-хлорпропан	78,5	11	20,8	6,91	8,80
Этиловый эфир	74,1	15	20	6,49	8,75
Сероуглерод	76,1	3	19,2	6,69	8,79
Среднее значение					8,72

$$\Delta H_{\text{исп.}}^{\text{гип.}} = 87,2 M_{\text{фор.}} \quad (6)$$

Для расчета прочности H -связи (ккал/моль на 1 H -связь) ΔH_n по $\Sigma \Delta H_n$ необходимо, кроме величины f , знать форму ассоциации молекул и координационное число жидкости по H -связи γ_n , определяемые спектральными методами. Прочность H -связи определяется по формуле

$$\Delta H_n = \frac{\Sigma \Delta H_n}{\frac{\gamma_n}{2} \left(\sum_m a_m + \sum_n b_n \frac{f_n - 1}{f_n} \right)} \quad (7)$$

где a_m , b_n — доли молекул, участвующих в циклической и нециклической ассоциациях m - и n -степени соответственно. Опытным путем определяется средняя степень ассоциации молекул:

$$f = \frac{1}{\sum_m \frac{a_m}{f_m} + \sum_n \frac{b_n}{f_n}} \quad (8)$$

Возможные случаи допущений при расчете числа H -связей, приходящихся на 1 молекулу: 1) преобладает нециклическая ассоциация $f = f_n$; 2) преобладает циклическая ассоциация $f = f_m$; 3) одна циклическая и одна не циклическая формы ассоциации разных степеней $f_m \neq f_n$.

С учетом двух форм ассоциации молекул соотношения (7, 8) принимают вид

$$\Delta H_n = \frac{\Sigma \Delta H_n}{\frac{\gamma_n}{2} \left[x + (1-x) \frac{f_n - 1}{f_n} \right]}, \quad (9)$$

$$f = \frac{1}{\frac{x}{f_m} + \frac{1-x}{f_n}}, \quad (10)$$

где $x = a_m$. Если ΔH_n определена каким-либо другим методом, содержание отдельных форм ассоциации молекул в структуре жидкости может быть вычислено следующим образом. Из соотношений (9, 10) путем исключения x получим

$$f_n = \frac{1 - f_m [1/f - (1 - K)]}{1 - K}, \quad (11)$$

где $K = \frac{\Sigma \Delta H_n}{\Delta H_n \cdot \gamma_n^2}$. Для получения однозначного результата f_n необходимо

знать число молекул в циклической форме ассоциации f_m . Доказанным является существование циклических форм ассоциации с четным числом молекул 2, 4, 6. Результаты расчета $\Sigma \Delta H_n$ некоторых жидкостей по формулам (5, 6) приведены в табл. 4. Зависимость $\Delta H_{\text{исп}}^{\text{асс}}$ спиртов от их молекулярного веса представлена на рис. 3. Для четырех из восьми спиртов с 1—8 атомами углерода в молекуле $\Sigma \Delta H_n$ около 6,13 ккал/моль, для остальных спиртов она несколько меньше. Наименьшее значение $\Sigma \Delta H_n$ наблюдается у бутанола — 4,62 ккал/моль. Координационное число γ_n для спиртов принимают равным 2 [8]. Если учесть, что низшие спирты имеют циклическую форму ассоциации молекул [1], ΔH_n метанола, этанола и пропанола составляет около 6,13 ккал/моль, что близко к результату, полученному другими методами и принятому в литературе (6,2 ккал/моль) [9].

Если считать, что ΔH_n во всех спиртах примерно одинакова [9], то при $\Sigma \Delta H_n < 6,2$ ккал/моль необходимо допускать существование в структуре спиртов наряду с циклическими линейных форм ассоциации молекул, энергия разрыва H -связей которых в расчете на 1 молекулу меньше. Расчет содержания линейных форм ассоциации $(1-x)$ в бутаноле по формулам (9, 10) в предположении $f_m = 2, 4, 6$ дает 90, 80, 72% соответственно, что указывает на преобладание линейных форм ассоциации молекул бутанола. Для высших спиртов (гексанол, октанол) $\Sigma \Delta H_n$ соответствует прочности H -связи в спиртах. Учитывая, что степень ассоциации их меньше 3, можно предполагать, что они ассоциированы преимущественно в форме циклических димеров.

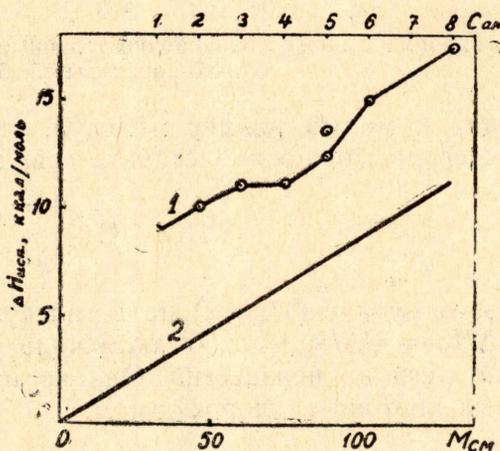


Рис. 3. Зависимость внешней теплоты испарения спиртов нормального строения (1) и гипотетической жидкости (2) от молекулярного веса при 25°.

Энергия разрыва H -связей при испарении альдегидов значительно меньше, чем спиртов (табл. 4). Учитывая активность атома водорода альдегидной группы, склонность альдегидов к циклической полимеризации

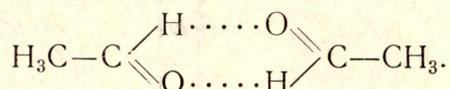
Таблица 4

Суммарная энергия разрыва водородных связей при испарении жидкостей, практически неассоциированных в парах

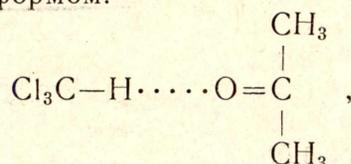
Жидкость	Молек. масса, $M_{\text{фор.}}$	$t_{\text{исп.}}^{\circ} \text{ C}$	$\Delta H_{\text{исп.}}$, ккал/моль	$\Delta H_{\text{исп.}}^{\text{гип.}}$, ккал/моль	$\Sigma \Delta H_{\text{н.}}$, ккал/моль
Спирты:					
Метилловый	32,0	25	8,94	2,79	6,15
Этиловый	46,1	25	10,12	4,02	6,12
Пропиловый	60,1	25	11,05	5,24	5,81
Бутиловый	74,1	20	11,08	6,46	4,62
Амиловый	88,2	25	12,45	7,69	4,76
			13,60		5,91
Гексиловый	102	25	15,02	8,89	6,13
Гептиловый	116	59	15,50	10,1	5,40
Октиловый	130	25	17,43	11,3	6,13
Уксусный альдегид	44,1	20,1	6,50	3,84	2,56
Вода	18,0	25	10,52	1,57	8,95

Примечание: Справочные данные по теплоте испарения амилового спирта противоречивы [5, 6].

зации и малый размер молекул, строение диаметра ($f = 2$) уксусного альдегида можно представить в виде



В этом случае ($\gamma_{\text{н}} = 2$) на 1 молекулу альдегида приходится 1 H -связь, и $\Delta H_{\text{н}} = \Sigma \Delta H_{\text{н}} = 2,56$ ккал/моль на 1 H -связь. Прочность H -связи в альдегидах неизвестна. Однако известна прочность H -связи в комплексе ацетона с хлороформом.



равная 2,5 ккал/моль [1]. По существу, в обоих рассматриваемых случаях наблюдается один и тот же тип H -связи $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}-\text{H} \cdots \cdots \text{O}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$, а близкие значения $\Delta H_{\text{н}}$ в обоих комплексах подтверждают правильность расчетов.

Энергия разрыва H -связей воды больше прочности любого типа H -связи в жидкостях (табл. 4). Прочность H -связи в воде в предположении отсутствия циклических форм ассоциации молекул ($\gamma_{\text{н}} = 4$ [8]) составляет 4,9 ккал/моль на 1 H -связь. Прочность H -связей воды в литературе оценивается в 5—6 ккал/моль [8], льда — 4,5 ккал/моль на 1 H -связь [1].

Выводы

1. Показано, что в теоретическом уравнении для вязкости жидкостей ассоциированные молекулы необходимо рассматривать как самостоятельные частицы в процессе вязкого течения жидкости.

2. Установлено, что для углеводов нормального строения и их производных, не содержащих тяжелых атомов, при отсутствии ассоциации молекул удельная теплота активации вязкого течения и удельная теплота испарения при 25° составляет соответственно 18,4 и 87,2 кал/г.

3. Предложены приближенные методы расчета степени ассоциации молекул по теплоте активации вязкого течения и суммарной энергии разрыва *H*-связей — по теплотам испарения ассоциированных жидкостей.

4. На основе теоретического уравнения показана возможность определения прочности *H*-связи (в ккал/моль на 1 *H*-связь) по этим данным при наличии дополнительных сведений о координационном числе жидкости по *H*-связи и формам ассоциации молекул.

5. Результаты расчета степени ассоциации и прочности *H*-связи предложенным методом хорошо согласуются с литературными данными, полученными главным образом спектральными методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан. Водородная связь, перевод с англ., Изд. Мир, М., 1964.
2. Г. М. Панченков. Теория вязкости жидкостей. Гостоптехиздат, М., 1947.
3. А. А. Тагер. Физико-химия полимеров. Госхимиздат, М., 1963.
4. М. И. Шапаронов. Методы исследования теплового движения молекул, Изд. МГУ, М., 1963.
5. Справочник химика, т. 1. Госхимиздат, М., 1963.
6. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. Органические растворители, перевод с англ., ИЛ, М., 1958.
7. З. С. Друтман. Науч. докл. высш. школы. Химия и хим. технол. Изд. Советская наука, М., 3, 513, 1958.
8. А. И. Алцыбеева, В. П. Белоусов, А. Г. Морачевский. Химия и термодинамика растворов. Сб. статей. Изд. ЛГУ, Л., 1964, стр. 145.
9. Т. И. Темникова. Курс теоретических основ органической химии. Госхимиздат, Л., 1962.