

УДК 541.8 : 532.13

Марина ГРИНЧАК, Анне ЭЛЬВЕЛЬТ, Эне КИРЬЯНЕН

ИЗБЫТОЧНЫЕ ВЯЗКОСТИ И ОБЪЕМЫ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ
1-БУТАНОЛА С ТЕТРАХЛОРМЕТАНОМ

(Представил О. Киррет)

Данные по кинематической вязкости и плотности бинарных смесей позволяют получить представление о характере межчастичных взаимодействий в растворе.

Задачей данной работы являлось политермическое (в интервале температур 293,15—323,15 К) исследование вязкости и плотности системы 1-бутанол—тетрахлорметан во всем диапазоне составов. Эта система представляла интерес для отработки методики эксперимента и математического описания результатов, так как ее компоненты сильно различаются по плотности и вязкости. Кроме того, молекулы тетрахлорметана и 1-бутанола различны по геометрическим параметрам (форме и размерам) и степени ассоциации в чистом виде.

1-Бутанол квалификации «хч» (для хроматографии) применялся без дополнительной очистки. Тетрахлорметан очищен ректификацией, чистота его определялась хроматографически и сравнением измеренных для ряда температур плотностей с данными [1] (табл. 1).

Плотности (ρ) чистых компонентов и смесей 1-бутанола с тетрахлорметаном определяли пикнометрическим методом при температурах 293,15, 298,15, 308,15 и 318,15 К. Использовали пикнометры с градуированной шейкой емкостью ~2,5 мл. Воспроизводимость измерений составляла $\pm 0,2$ кг/м³. Температура водяного термостата (емкостью ~5 л) контролировалась ртутным термометром с точностью $\pm 0,05$ К.

В исследованной нами системе зависимость плотности смесей от концентрации выражена уравнением прямой

$$\rho = a + b x_1, \quad (1)$$

где x_1 — мольная доля первого компонента в растворе, a и b — эмпирические коэффициенты, рассчитанные методом наименьших квадратов. Их значения наряду с результатами измерения плотностей и стандартными ошибками аппроксимации (δ) приведены в табл. 1.

Результаты корреляции плотностей использовали для расчета избыточного мольного объема (V^E) по уравнению

$$V^E = M_1 x_1 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) + M_2 x_2 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2} \right), \quad (2)$$

где M_1 и M_2 — молекулярная масса компонентов, x_1 и x_2 — их мольные доли, ρ_1 и ρ_2 — экспериментально измеренные плотности чистых компонентов, ρ — плотности смесей, аппроксимированные уравнением (1).

Концентрационные зависимости избыточных мольных объемов исследованной нами системы приведены на рис. 1 и в табл. 1. Величина V^E положительна при концентрации спирта в растворе, меньшей 0,88, т. е. в этом интервале концентраций происходит увеличение объема смесей. При разбавлении чистого спирта до $x_1 = 0,88$ тетрахлорметаном наблюдается сжатие объема. Вид графика V^E — x исследуемой системы свидетельствует о конкуренции различных процессов (физического и хими-

ческого), дающих положительный эффект в V^E , и структурных изменений, вклад которых отрицателен. Температурный коэффициент изменения V^E положителен, т.е. в области, обогащенной спиртом, повышение температуры уменьшает абсолютное значение минимума, а в области положительных значений величина V^E возрастает.

Таблица 1

Плотности (ρ , кг/м³), избыточные мольные объемы (V^E , см³/моль), коэффициенты уравнения (1) (a и b) и стандартная ошибка аппроксимации (δ) в системе 1-бутанол(1)—тетрахлорметан(2)

x_1	ρ	V^E	ρ	V^E	ρ	V^E	ρ	V^E
	Температура, К							
	293,15		298,15		308,15		318,15	
0	1592,9	0	1583,3	0	1564,0	0	1544,1	0
	1592,8—		1583,9—		1561,8—		1543,9—	
	—1595,0[1]		—1585,0[1]		—1565,0[1]		—1545,7[1]	
0,091	1521,8	0,1383	1512,8	0,1518	1493,9	0,1798	1475,2	0,2012
0,211	1430,2	0,3507	1421,6	0,3713	1404,6	0,4133	1387,1	0,4438
0,382	1296,0	0,5512	1288,7	0,5594	1273,7	0,6185	1258,6	0,6717
0,386	1293,8	0,5501	1286,1	0,5720	1271,4	0,6239	1256,1	0,6741
0,509	1195,0	0,6025	1188,5	0,6198	1175,0	0,6789	1161,2	0,7356
0,846	936,3	0,1395	931,8	0,1413	922,4	0,1647	912,9	0,2033
0,891	899,7	—0,0115	895,3	—0,0174	886,1	—0,0090	877,1	—0,0167
0,913	881,9	—0,0964	877,7	—0,1127	869,1	—0,1037	860,4	—0,0760
0,935	863,8	—0,1967	859,8	—0,2021	851,4	—0,2025	842,8	—0,1833
1,0	809,5	0	805,7	0	798,0	0	790,4	0
	809,5—		805,6—		797,8—		790,0—	
	—810,0[1]		—806,5[1]		—798,5[1]		—791,2[1]	
a	1593,7		1583,9		1564,3		1544,4	
b	779,47		773,38		761,33		749,09	
σ	1,3		1,2		1,3		1,3	

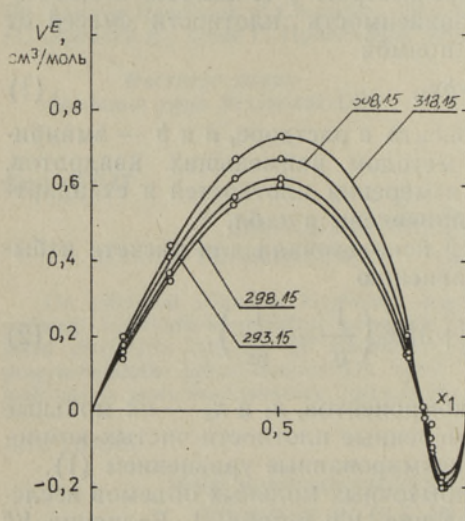


Рис. 1. Концентрационные зависимости избыточного мольного объема в системе 1-бутанол(1)—тетрахлорметан(2) при различных температурах.

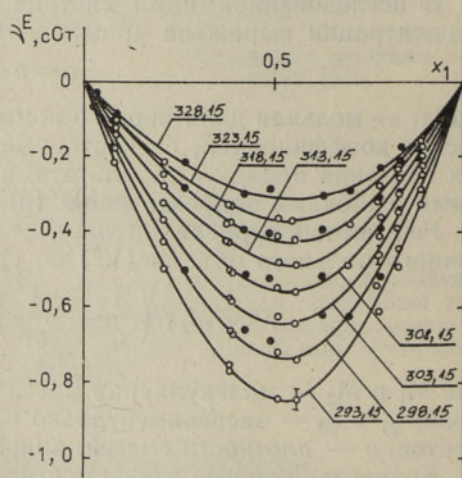


Рис. 2. Концентрационные зависимости избыточной кинематической вязкости в системе 1-бутанол(1)—тетрахлорметан(2) при различных температурах (O — по данным настоящей работы, ● — по данным [1]).

Таблица 2

Кинематическая вязкость в системе 1-бутанол(1)—тетрахлорметан(2)

x_1	Температура, К						
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
0	0,621	0,578	0,544	0,514	0,486	0,460	0,436
0,091	0,672	0,631	0,594	0,555	0,509	0,484	0,454
0,211	0,758	0,702	0,652	0,609	0,569	0,534	0,502
0,386	1,010	0,924	0,847	0,781	0,721	0,672	0,625
0,509	1,310	1,191	1,079	0,977	0,891	0,821	0,755
0,558	1,451	1,299	1,171	1,062	0,964	0,884	0,809
0,778	2,352	2,078	1,852	1,646	1,475	1,329	1,203
0,888	2,970	2,617	2,321	2,057	1,830	1,641	1,477
1,0	3,629	3,197	2,824	2,500	2,220	1,985	1,778

Сравнение наших и данных [1] по избыточным молярным объемам показало, что результаты наших измерений приблизительно в два раза больше. Это можно объяснить сильной чувствительностью величины V^E к ошибкам в экспериментальных данных, обусловленным сильным различием плотностей компонентов и малым отклонением от идеальности свойств образуемых ими смесей.

Кинематические вязкости чистых жидкостей и их смесей, измеренные по методике [2], приведены в табл. 2. Рассчитанные на основе этих данных избыточные кинематические вязкости (v^E) в зависимости от состава раствора сопоставлены с v^E , вычисленными по справочным данным о плотности и динамической вязкости [1] для температур 298,15, 308,15, 318,15 и 328,15 К (рис. 2). Расхождение не превышает погрешности наших опытов.

Таблица 3

Коэффициенты уравнения (3) и результаты оценки надежности аппроксимации

Величина	Коэффициент	Температура, К						
		293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
v^E , сСт	a_0	-3,3727	-2,9167	-2,5373	-2,2082	-1,9247	-1,6761	-1,4706
	a_1	-0,4275	-0,3443	-0,2816	-0,2881	-0,3821	-0,2988	-0,3094
	a_2	0,6253	0,5293	0,5041	0,3762	0,1996	0,1687	0,1329
	a_3	0,1862	-0,0436	-0,0876	-0,0319	0,2817	0,1365	0,2452
	КК*	0,993	0,991	0,988	0,992	0,996	0,993	0,992
	σ^{**}	$6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
$[\ln(vM)]^E$	a_0	-0,3692	-0,3776	-0,4019	-0,4231	-0,4375	-0,4305	-0,4351
	a_1	0,9345	0,9499	0,9337	0,8186	0,5330	0,5637	0,4333
	a_2	0,1992	0,2763	0,3389	0,2846	0,0807	0,1182	0,0789
	a_3	-0,3939	-0,6317	-0,7008	-0,5255	0,1370	-0,0545	0,1917
	КК	0,997	0,992	0,989	0,992	0,999	0,998	0,999
	σ	$7 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$

* КК — коэффициент корреляции.

** σ — среднеквадратичное отклонение расчетных данных от экспериментальных.

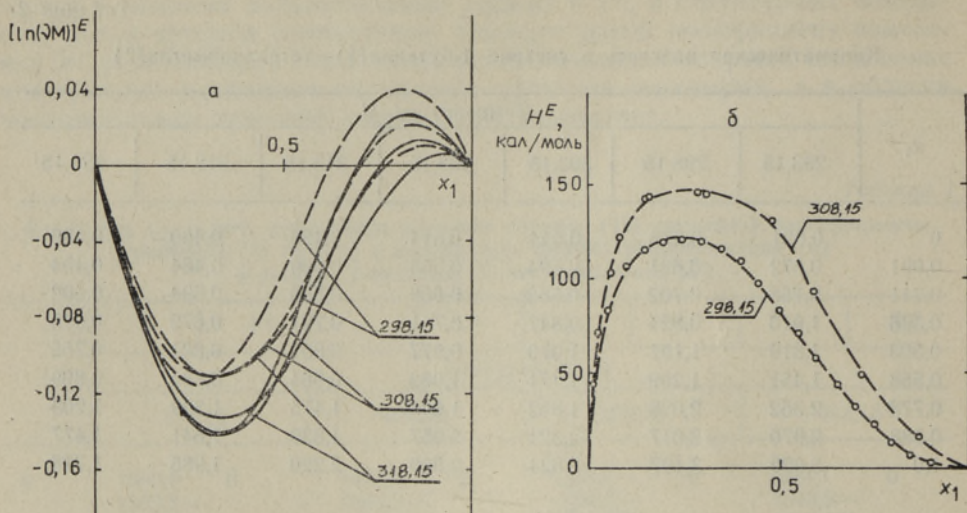


Рис. 3. Концентрационные зависимости избыточного логарифма молярной вязкости (а) и теплот смешения (б) в системе 1-бутанол(1)—тетрахлорметан(2) при различных температурах (сплошная линия — по данным настоящей работы, пунктир — по данным [1,4]).

Концентрационная зависимость v^E аппроксимирована уравнением

$$v^E = x_1 x_2 \sum_{j=1}^h a_{j-1} (2x_1 - 1)^{j-1}, \quad (3)$$

коэффициенты которого (a_{j-1}) совместно с оценкой надежности аппроксимации приведены в табл. 3.

Для анализа межчастичных взаимодействий рекомендуется [3] величина молярной вязкости

$$\eta_M \equiv \eta / \Sigma N = vM \quad (4)$$

или ее логарифм, где η и v — динамическая и кинематическая вязкость смеси, N — число молей в 1 л растворителя.

Концентрационная зависимость отклонения от аддитивности логарифма молярной вязкости* аппроксимирована также уравнением (3), коэффициенты которого приведены в табл. 3.

Сравнение (рис. 3) показывает качественную сходимость наших данных с литературными [1]: S-образная кривая концентрационной зависимости с минимумом в области, обогащенной тетрачлорметаном, и относительно небольшим максимумом в области с большим содержанием спирта. Количественное расхождение кривых (рис. 3, а) объясняется, очевидно, различием наших и литературных данных по избыточным молярным объемам, погрешности измерения которых накладываются на погрешности измерения динамической вязкости [1].

Наличие минимума на кривой $[\ln(vM)]^E - x_1$ в области малой концентрации спирта согласуется с крутым подъемом кривой концентрационной зависимости энтальпии смешения в этой системе (рис. 2, б), обусловленным разрывом водородных связей между молекулами спирта при большой концентрации тетрачлорметана. Температурное смещение кривых $[\ln(vM)]^E$ и H^E также объясняется прежде всего изменением интенсивности разрушения ассоциатов спирта при изменении темпера-

* Назовем его избыточным логарифмом молярной вязкости $[\ln(vM)]^E$.

Таблица 4

Энергетические параметры активации вязкого течения системы 1-бутанол(1)—тетрахлорметан(2)

x_1	$\frac{\Delta H_{\eta},}{\text{кДж}} \over \text{моль}$	$\Delta G_{\eta}, \text{ кДж/моль}$							$\frac{\Delta S_{\eta},}{\text{Дж}} \over \text{моль} \cdot \text{град}$
		Температура, К							
		293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15	
0	9,172	13,335	13,406	13,477	13,548	13,619	13,690	13,761	—14,2
0,091	10,476	13,437	13,487	13,538	13,588	13,639	13,689	13,740	—10,1
0,211	10,794	13,550	13,597	13,644	13,691	13,738	13,785	13,832	—9,4
0,386	12,616	13,994	14,017	14,041	14,064	14,088	14,111	14,135	—4,7
0,509	14,572	14,425	14,423	14,420	14,418	14,415	14,413	14,410	0,5
0,558	15,306	14,573	14,560	14,548	14,535	14,523	14,510	14,498	2,5
0,778	17,641	15,325	15,286	15,246	15,207	15,167	15,128	15,088	7,9
0,888	18,391	15,664	15,618	15,571	15,525	15,478	15,432	15,385	9,3
1,0	18,768	15,866	15,816	15,767	15,717	15,668	15,618	15,569	9,9

В области небольших концентраций тетрахлорметана разрыв части водородных связей между молекулами спирта при 298,15 К компенсируется ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между разнородными молекулами. Повышение температуры ведет к возрастанию эндотермичности эффекта и уменьшению избыточного логарифма молярной вязкости, поскольку степень ассоциации спирта при этом уменьшается в растворе в большей степени, чем в чистом спирте.

На основании полученных экспериментальных данных по формуле Эйринга [5] рассчитаны термодинамические параметры активации вязкого течения

$$\ln(\nu M) = \left[\ln(h N_A) - \frac{\Delta S_\eta}{R} \right] + \frac{\Delta H_\eta}{RT}, \quad (5)$$

где h — постоянная Планка, N_A — число Авогадро, R — газовая постоянная, ΔS_η и ΔH_η — энтропия и энтальпия активации вязкого течения.

Величины ΔH_η и ΔS_η (табл. 4) определены в предположении линейной зависимости $\ln(\nu M) = f(T)$ по ее наклону и начальной ординате. По ним рассчитана свободная энергия активации вязкого течения

$$\Delta G_\eta = \Delta H_\eta - T \Delta S_\eta. \quad (6)$$

Таблица 5

Величина избыточной свободной энергии активации вязкого течения ΔG_η^E (Дж/моль) в системе 1-бутанол(1)—тетрахлорметан(2)

x_1	Температура, К						
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
0	—	—	—	—	—	—	—
0,091	—128	—138	—147	—157	—166	—176	—185
0,211	—319	—317	—316	—315	—313	—312	—310
0,386	—318	—319	—320	—321	—322	—323	—324
0,509	—198	—210	—223	—234	—247	—258	—271
0,558	—174	—191	—207	—223	—239	—256	—272
0,778	21	5	—13	—28	—46	—62	—80
0,888	81	72	60	51	39	30	18
1,0	—	—	—	—	—	—	—

Энтропия активации вязкого течения в области эквимольной точки меняет знак с отрицательного на положительный.

Добавление к тетрахлорметану 1-бутанола ведет к увеличению вклада энтальпийной составляющей в свободную энергию активации течения (отношение $\Delta H_{\eta}/\Delta G_{\eta}$). При $x_1 > 0,5$ этот вклад возрастает с увеличением температуры.

Величина избыточной свободной энергии активации вязкого течения ΔG_{η}^E (табл. 5) имеет S-образный вид с минимумом для смесей, обогащенных тетрахлорметаном. В области малых концентраций тетрахлорметана на кривой $\Delta G_{\eta}^E = f(x_1)$ имеется максимум, связанный, возможно, с образованием комплексов тетрахлорметана с 1-бутанолом при одновременном сохранении водородных связей между молекулами спирта. С увеличением содержания тетрахлорметана в смеси происходит постепенное разрушение структуры спирта, проявляющееся в уменьшении вязкости раствора. Величина ΔG_{η}^E становится отрицательной, достигая минимума в смеси с содержанием тетрахлорметана $\sim 0,6$ мольных долей.

Результаты проведенной работы показали сложный характер изотерм молярной вязкости и мольного объема системы 1-бутанол—тетрахлорметан и определяющее влияние на них процессов ассоциации спирта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крестов Г. А., Афанасьев В. Н., Ефремова Л. С. Физико-химические свойства бинарных растворов. Л., 1988.
2. Гринчак М., Хярсинг Н., Кудрявцева Л. Кинематическая вязкость спиртоуглеводородных систем // Изв. АН ЭССР. Хим., 1988, 37, № 2, 122—128.
3. Давыдова О. И., Афанасьев В. Н., Жуков, Б. А., Крестов Г. А. Изучение вязкости системы нитрометан—ацетонитрил // Ж. физ. хим., 1986, 60, № 4, 982—984.
4. Белоусов В. П., Морачевский А. Г. Теплоты смешения жидкостей. Л., 1970, 88.
5. Bloomfield, V. A., Dewan, R. K. Viscosity of liquid mixtures // J. Phys. Chem., 1971, 75, N 20, 3113—3119.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
21/III 1989

Marina GRINTSAK, Anne ELVELT, Ene KIRJANEN

1-BUTANOLI JA TETRAKLOORMETAANI BINAARSETE SEGUDE LIIGVISKOOSUS JA LIIGMAHT

Mõõdeti nimetatud süsteemi tihedust ja kinemaatilist viskoossust sõltuvalt kontsentratsioonist temperatuuri vahemikus 293,15—323,15 K. Eksperimenti tulemuste põhjal arvutati molaarse liigviskoossuse, liigmahu ja vedeliku viskoosse voolamise aktivatsiooni energetilised parameetrid. Arvutatud suurused näitasid, et assotsiatsioon avaldab märgatavat mõju lahuse viskoossuse ja liigmahtude isothermidele.

Marina GRINCHAK, Anne ELVELT and Ene KIRJANEN

EXCESS VISCOSITY AND VOLUME OF BINARY MIXTURES OF 1-BUTANOL AND CARBON TETRACHLORIDE

The density and kinematic viscosity of the 1-butanol—carbon tetrachloride system over the whole composition range at 293.15—323.15 K were used to calculate the excess molar volume, molar viscosity and excess free energy of the flow activation.

The results indicate that the association processes influence considerably the isotherms of the solution viscosity and excess volumes.