

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ ПЛОТНОСТЬЮ И АССОЦИАЦИЕЙ

И. В. Рабинович

В предыдущей статье при объяснении температурного хода вязкости мы исходили из того, что распад „микрорекристалликов“ и уменьшение степени ассоциации приводит к увеличению свободного объема. На этом вопросе следует немного остановиться.

Хотя большинство исследователей считает, что ассоциация приводит к увеличению вязкости, а отсюда, значит, к уменьшению свободного объема, и максимумы на кривых вязкость-состав, в случае, если компоненты смеси не образуют соединения, объясняют увеличением ассоциации¹ (смесь ассоциирована сильнее составляющих ее компонентов), однако, некоторые исследователи, как например, Джонс и Визей², считают, что, поскольку при ассоциации из большего числа отдельных молекул образуется меньшее число комплексов и что, таким образом, „поверхность трения“ уменьшается, вязкость должна с увеличением ассоциации уменьшаться (а, значит, должен увеличиться свободный объем).

Величина вязкости, однако, определяется вовсе не „поверхностью трения“—механизм вязкости совершенно иной, и поэтому утверждение авторов об уменьшении вязкости при увеличении степени ассоциации следует считать неверным.

Ван-Лаар³ считает, что сжатие в смесях вода-алкоголи есть результат распада ассоциированных комплексов, а не увеличения степени ассоциации. Ввиду этого, интересны исследования Аткинса и Уоллеса⁴. Согласно этим исследованиям, плотности эквимольных смесей алифатических спиртов и воды изменяются с изменением температуры быстрее, чем таковые чистых воды и алкоголей; из этого они делают вывод, обратный утверждению Ван-Лаара, считая, что смеси вода-алкоголи сильнее ассоциированы компонентов в отдельности.

Следует, однако, считать, что в случае смесей вода-алкоголи сжатие вряд ли вообще можно объяснить изменением степени ассоциации. Более вероятно в этом слу-

чае образование соединений. Действительно, кривые вязкость-состав этих систем имеют максимумы при рациональных отношениях молярных концентраций компонентов.⁵

Так, система метилалкоголь-вода дает максимумы на кривой при отношениях 1 спирт—3 вода и 1 спирт—2 вода.

Система этилалкоголь-вода дает максимумы при соотношениях: 1 спирт—3 вода; 1 спирт—2 вода; 1 спирт—6 вода; 1 спирт—4 вода и 1 спирт—22 вода. Во всяком случае ясно, что нет единодушия в вопросе о характере зависимости между степенью ассоциации и вязкостью, между степенью ассоциации и свободным объемом. Поэтому не будет излишним на этом вопросе остановиться.

Уже тот факт, что, например, вода при ее молекулярном весе является жидкостью, в то время, как любые другие вещества с подобным молекулярным весом и ряд веществ даже с вдвое большим молекулярным весом являются при комнатной температуре газами, говорит за то, что ассоциация ведет к уплотнению, а, значит, к уменьшению свободного объема. Далее, в то время, как бутан, молекулярный вес которого = 58, при обыкновенной температуре является газом, метиловый алкоголь, молекулярный вес которого 32—жидкость. Этот факт становится ясным, если учесть, что метиловый алкоголь сильно ассоциирован.

К разбираемому вопросу можно подойти следующим образом: из формул

$$\mu = \frac{c}{v - \omega} \quad (1)$$

$$\text{и} \quad \mu = \frac{c}{T^n} \quad (2)$$

следует, что $v - \omega = KT^n$

где K —некоторая постоянная.

Поскольку свободный объем для всех жидкостей в критической точке приблизительно одинаков, и равен 0,7 критического объема, то если относить свободный объем ко всему объему, как к единице *), то $(v - \omega)^c = 0,7$,

*) Поскольку мы относим свободный объем ко всему объему, как к единице, то свободный объем будет выражаться отвлеченным числом и станет наименованным, если это отвлеченное число умножить на величину удельного объема при данной температуре, т.е. на объем одного грамма. Так, например, значение свободного объема на грамм в критической точке находится умножением удельного объема критической точки на 0,7.

где $(v-\omega)^c$ — свободный об'ем в критической точке.

Отсюда следует, что
$$K = \frac{0,7}{T^n}$$

и таким образом $v-\omega = 0,7 \left(\frac{T}{T_c} \right)^n$ (3)

где T_c критическая температура, а T — температура, для которой определяется значение $v-\omega$.

Поскольку отношение в скобках есть правильная дробь (ибо формула (3) применяется к жидкости), то величина $\left(\frac{T}{T_c} \right)^n$

будет тем меньше, чем большим является значение n . Из того, что n у ассоциированных жидкостей больше, чем у нормальных, следует, что ассоциирование ведет к уменьшению свободного об'ема.

Так, 337°K составляет у гексана $0,66$ критической температуры ($T_c = 507^\circ \text{K}$); n гексана при 337° равен $2,9$.

У бутилового алкоголя 373° составляет $0,66$ критической температуры ($T_c = 560^\circ \text{K}$). n бутилалкоголя при 373° приблизительно равен $6,1$. Ясно, что свободный об'ем бутилалкоголя при 373° гораздо меньше такового гексана при 337° , если даже считать, что $(v-\omega)^c$ с бутилалкоголя равен не $0,7$, а, например, $0,8$, хотя более вероятно обратное.

Следует далее учесть, что гексан надо бы сравнивать не с бутиловым, а с амиловым алкоголем (молекулярный вес гексана = 86 , амилового алкоголя также = 86). Между значениями n у амилового алкоголя больше, чем у бутилового. Из формулы (3), таким образом, с несомненностью следует, что ассоциирование ведет к уменьшению свободного об'ема.

Из формулы (3) следует, далее, что и распад „микрорекристалликов“ также приводит к увеличению свободного об'ема.

Очевидно, что при низких температурах концентрация и величина „микрорекристалликов“ большая, чем при температурах более высоких, и поскольку при более высоких температурах значение n меньше, (даже у нормальных жидкостей), то согласно формуле (3), уменьшение концентрации и величины „микрорекристалликов“ приводит к увеличению свободного об'ема.

Такой результат вполне естественен, если учесть, что кристаллические модификации всегда плотней аморфных.

Хотя формула (3) и не дает возможности определить точно величину свободного объема, однако, в случае нормальных жидкостей, в которых не особенно сильно изменяется с температурой, приближенное значение свободного объема по формуле (3) получить можно. В этом случае и в среднем можно принять равным 3-м.

Если, например, у октана при температурах, близких к точке плавления, и приближается к 4-м, а близ точки кипения к 3-м, то ясно, что при температурах близких к критическим, и будет меньше 3-х (в формулу (3) входит критическая температура), поэтому, приняв и равным 3-м, мы в данном случае больших погрешностей получить не должны, если будем вычислять свободный объем для температур ниже точки кипения.

Наоборот, гексан, для которого при 0° $n = 3$, при высоких температурах будет иметь меньше 3-х, ошибка не нивелируется и значение свободного объема для гексана может получиться менее точным, чем для октана.

Формулу (3) можно преобразовать таким образом, что в ней вместо критической температуры будет фигурировать температура кипения.

Согласно правила Г у л ь д б е р г а температура кипения нормальных жидкостей составляет приблизительно 0,65 критических температур; принимая $n = 3$ -м получаем:

$$K = \frac{0,7}{T_c^3} = \frac{0,7}{\left(\frac{T_s}{0,65}\right)^3} = \frac{0,19}{T_s^3}$$

$$\text{и } v - \omega = 0,19 \left(\frac{T}{T_s}\right)^3 \quad (4)$$

где 0,19, как видно из формулы, есть свободный объем (отнесенный ко всему объему, величина которого принята равной 1) в точке кипения, T_s — температура кипения, а T — температура, для которой определяется свободный объем.

В таблице 1-й приведены значения свободного объема, вычисленные по форме (4) для 0° С. Одновременно приводятся и значения Бачинского *), найденные им по графику функции (1).

*) Данные Бачинского взяты из „Временника общества им. Леденцова“ № 3 за 1913 г.

Таблица № 1.

	Темп. кипения по абс. шкале.	V—ω на ед. объема при 0° по (4).	V—ω на ед. объема при 0° по Бачинскому.
Пентан	309,3	0,131	0,139
Изопентан	301,2	0,142	0,144
Гексан	342,0	0,097	0,110
Изогексан	335,0	0,103	0,116
Гептан	371,6	0,077	0,087
Изогептан	363,0	0,081	0,092
Октан	399,0	0,060	0,063
Изопрен	307,2	0,134	0,148
Диаллил	333,0	0,104	0,110
Пропилхлорид	319,67	0,117	0,117
Изопропилхлорид	308,94	0,130	0,122
Изобутилхлорид	342,0	0,096	0,089
Аллилхлорид	318,4	0,120	0,119
Метиленхлорид	315,0	0,123	0,118
Этиленхлорид	356,9	0,085	0,060
Хлороформ	334,5	0,103	0,103
Этилиденхлорид	330,5	0,107	0,097
Тетрахлорэтилен	333,3	0,064	0,072
Этилбромид	311,6	0,128	0,122
Пропилбромид	344,0	0,095	0,095
Изопропилбромид	332,93	0,104	0,097
Изобутилбромид	364,7	0,079	0,076
Аллилбромид	344,0	0,095	0,094
Метилиодид	316,0	0,122	0,112
Этилоидид	345,77	0,093	0,095
Пропилиодид	375,43	0,073	0,073
Изопропилиодид	362,9	0,081	0,079
Изобутилиодид	393,2	0,064	0,060
Аллилиодид	375,0	0,073	0,073
Метилсульфид	311,0	0,129	0,134
Этилсульфид	365,2	0,079	0,095
Тиофен	358,2	0,084	0,065
Сероуглерод	319,5	0,119	0,141
Ацетон	329,3	0,109	0,124
Метилэтилкетон	351,0	0,088	0,091
Диэтилкетон	374,0	0,076	0,084
Метилпропилкетон	374,9	0,073	0,077
Уксусный альдегид	293,4	0,154	0,163
Метилпропилэфир	312,1	0,127	0,131
Этилпропилэфир	336,64	0,101	0,109
Дипропилэфир	363,03	0,081	0,084
Метилизобутилэфир	332,49	0,105	0,104
Этилизобутилэфир	352,0	0,089	0,093
Метилформиат	304,98	0,136	0,126
Этилформиат	327,45	0,110	0,111
Пропилформиат	354,5	0,087	0,078
Метилацетат	320,2	0,107	0,107
Этилацетат	350,0	0,093	0,090
Пропилацетат	374,8	0,073	0,067
Метилпропионат	352,9	0,088	0,096

Продолжение таблицы № 1

	Темп. кипения по об- шкале.	$\nu-\omega$ на ед. аб'е- ма при $(^{\circ})$ по (10).	$\nu-\omega$ на ед. об'е- ма при $(^{\circ})$ по Бачинскому.
Этилпропионат	372,3	0,075	0,077
Метилбутират	375,0	0, 73	0,070
Метилизобутират	365,8	0,078	0,079
Бензол	353,0	0,088	—
Толуол	381,0	0,068	—
Этилбензол	409,0	0,056	0,057
Ортоксилол	414,0	0,053	0,044
Метаксилол	412,0	0,055	0,061
Пераксилол	409,0	0,056	0,054

Как видно из таблицы, расхождение между значениями, получаемыми по формуле (10) со значениями Бачинского не превышает в среднем 5%.

Для 7-ми (из 59) веществ получается даже полное совпадение; для 5-ти веществ расхождение равно лишь одной единице третьего знака, у 4-х веществ расхождение равно 2-м единицам третьего знака и у 6-ти веществ расхождение—3 единицы третьего знака, зато в отношении 14 веществ расхождение не меньше 10%, что вполне естественно, если учесть, что среднее значение ν может в ряде случаев сильно отличаться от трех. Тем не менее можно утверждать, что в первом приближении свободный об'ем большого количества нормальных жидкостей пропорционален третьей степени абсолютной температуры.

Л и т е р а т у р а

1. Гатчек „Вязкость жидкостей“ глава „Вязкость жидких смесей“, изд. 1935 г.
2. Гатчек, стр. 141, 156.
3. Van-Laag, Zs. ph. Ch., 31, I стр. (1899 г.).
4. Atkins and Wallase.—Journ. Chem. Soc. (Lond.), 103, 1461—1472 стр.
5. Dunstan. — Zs. Ph. Ch. 69, 590 стр. (1904 г.).