

УДК 541.8 : 532.13

Марина ГРИНЧАК, Н. ХЯРСИНГ, Л. КУДРЯВЦЕВА

КИНЕМАТИЧЕСКАЯ ВЯЗКОСТЬ СПИРТОУГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ

(Представил О. Эйзен)

Вязкость — одна из тех основных характеристик процессов переноса в жидкостях, которые отражают структуру последних и скорость их перестройки, а также взаимодействие частиц. Данные о вязкости жидких смесей необходимы для решения многих практических задач химии и химической технологии. Известные в настоящее время теории вязкости не позволяют априори получать надежные данные о параметрах вязкого течения растворов, поэтому в основе их определения лежат экспериментальные данные о температурной и концентрационной зависимости вязкости.

В целях изучения характера вязкого течения и нахождения его энергетических характеристик в системах, включающих ненасыщенные соединения, нами исследована кинематическая вязкость в смесях 1-октена с 1-пропанолом и 1-бутанолом во всем диапазоне составов и интервале температур 288,15—303,15 К. Для установления влияния кратной связи на значение вязкости в этих же условиях исследованы смеси *n*-октана с этанолом и 1-пропанолом.

Спирты и *n*-октан были квалификации «хч» (для хроматографии) и применялись без дополнительной очистки; 1-октен был очищен до 99,8% двукратной ректификацией. Смеси приготавливали разбавлением близких к эквимолярным растворов методом взвешивания и параллельно проводили хроматографический анализ (набивная колонка ПЭГ 20М, хроматограф «Хром-5»).

Кинематическую вязкость чистых компонентов и смесей измеряли с использованием стеклянных капиллярных вискозиметров ВПЖ-2, предварительно откалиброванных чистыми веществами. Температуру водяной бани (объемом ~5 л) поддерживали с точностью $\pm 0,1$ °С с помощью ультратермостата У-8; время истечения измеряли секундомером с точностью $\pm 0,1$ с и усредняли по 5—10 измерениям.

Кинематическую вязкость (ν , сСт) определяли из соотношения

$$\nu = a\tau - b/\tau, \quad (1)$$

где τ — время истечения, с; a и b — константы вискозиметра.

Константы вискозиметров рассчитывали путем минимизации среднеквадратичного отклонения экспериментальных значений вязкости калибровочных веществ от литературных данных. Для калибровки использовали *n*-алканы C_6 — C_{14} и дистиллированную воду, кинематическая вязкость которых известна из литературы.

Полученные значения вязкости чистых веществ при 298,15 К отличаются от литературных (табл. 1), среди которых также наблюдаются значительные расхождения, особенно в данных о вязкости спиртов. Результаты измерения вязкости 1-октена мы не нашли в литературе.

Кинематическая вязкость исследованных веществ
при 298,15 К, сСт

Соединение	$\nu_{\text{эксп}}$	$\nu_{\text{лит}}$
n-Октан	0,728	0,737 [1]; 0,7274 [2]
1-Октен	0,660	—
Этанол	1,387	1,376 [2]; 1,445, 1,369, 1,373 [3]; 1,3965 [4]; 1,3461 [5];
1-Пропанол	2,457	2,203 [6]; 2,3743 [4]
1-Бутанол	3,197	3,516, 3,133 [4]; 3,133 [6]

Таблица 2

Коэффициенты уравнения (2) и стандартная ошибка аппроксимации σ

Соединение	A	B	C	σ
n-Октан	-1,2078	-244,8	-69,4	$3 \cdot 10^{-4}$
1-Октен	-1,3607	-320,4	-26,6	$3 \cdot 10^{-4}$
Этанол	-1,3630	-290,5	-105,1	$1,7 \cdot 10^{-3}$
1-Пропанол	-2,4559	-808,4	-14,1	$1,2 \cdot 10^{-3}$
1-Бутанол	-2,7837	-990,7	3,1	$2,6 \cdot 10^{-3}$

В интервале 288,15—303,15 К температурную зависимость вязкости веществ аппроксимировали уравнением типа уравнения Антуана [7]

$$\lg \nu = A - \frac{B}{C+T}, \quad (2)$$

где A, B, C — константы.

Точность аппроксимации для углеводородов оказалась приблизительно на порядок выше, чем для спиртов (табл. 2).

Результаты измерений, их аппроксимация

Результаты измерения кинематической вязкости бинарных систем приведены в табл. 3—6 и изображены на рис. 1 при температуре 293,15 К.

Таблица 3

Кинематическая вязкость в системе этанол—n-октан, сСт

x_1	Температура, К			
	288,15	293,15	298,15	303,15
0	0,815	0,764	0,728	0,691
0,15	0,819	0,772	0,729	0,692
0,31	0,861	0,810	0,764	0,713
0,36	0,891	0,833	0,782	0,732
0,50	0,985	0,917	0,853	0,796
0,67	1,118	1,034	0,959	0,888
0,81	1,263	1,160	1,070	0,989
0,90	1,430	1,308	1,201	1,102
0,97	1,604	1,462	1,344	1,227
0,99	1,647	1,501	1,344	1,254
1,0	1,676	1,519	1,387	1,270

Таблица 4

Кинематическая вязкость в системе 1-пропанол—*n*-октан, сСт

x_1	Температура, К			
	288,15	293,15	298,15	303,15
0	0,815	0,769	0,728	0,691
0,16	0,862	0,813	0,765	0,723
0,28	0,940	0,878	0,829	0,772
0,40	1,082	1,001	0,929	0,863
0,50	1,227	1,101	1,014	0,938
0,66	1,568	1,419	1,269	1,143
0,75	1,803	1,626	1,471	1,334
0,81	2,113	1,809	1,663	1,502
0,91	2,559	2,276	2,046	1,834
0,98	2,964	2,632	2,345	2,093
1,0	3,121	2,765	2,457	2,194

Таблица 5

Кинематическая вязкость в системе 1-пропанол—1-октен, сСт

x_1	Температура, К			
	288,15	293,15	298,15	303,15
0	0,732	0,695	0,660	0,628
0,14	0,757	0,712	0,674	0,638
0,26	0,829	0,777	0,730	0,689
0,36	0,884	0,841	0,788	0,733
0,55	1,084	1,014	0,940	0,873
0,70	1,483	1,345	1,224	1,119
0,82	1,957	1,757	1,585	1,433
0,88	2,348	2,096	1,879	1,689
0,93	2,657	2,378	2,118	1,898
1,0	3,121	2,765	2,457	2,194

Таблица 6

Кинематическая вязкость в системе 1-бутанол—1-октен, сСт

x_1	Температура, К			
	288,15	293,15	298,15	303,15
0	0,732	0,695	0,660	0,628
0,14	0,789	0,741	0,701	0,665
0,30	0,914	0,855	0,800	0,767
0,50	1,220	1,119	1,030	0,953
0,65	1,605	1,448	1,316	1,199
0,78	2,295	2,045	1,830	1,645
0,87	3,016	2,664	2,366	2,125
0,95	3,714	3,272	2,870	2,549
1,0	4,145	3,629	3,197	2,824

На основе полученных данных рассчитывали два параметра, характеризующие отклонение свойств исследуемых систем от идеальных: избыточную кинематическую вязкость (v^E) (табл. 7—10, рис. 2) и молярную избыточную энергию Гиббса активации течения (ΔG^{*E}) (рис. 3).

Рис. 1. Концентрационная зависимость кинематической вязкости при $T=293,15$ К для систем этанол—*n*-октан (1), 1-пропанол—*n*-октан (2), 1-пропанол—1-октен (3) и 1-бутанол—1-октен (4) (здесь и на рис. 2, 3).

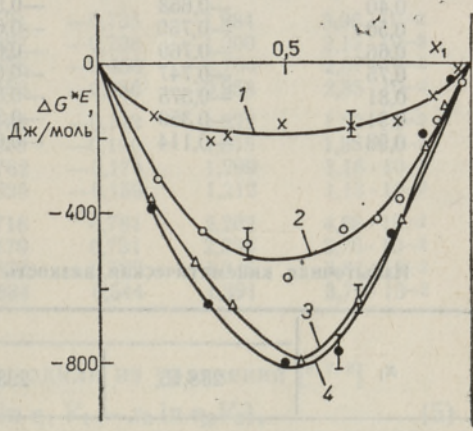
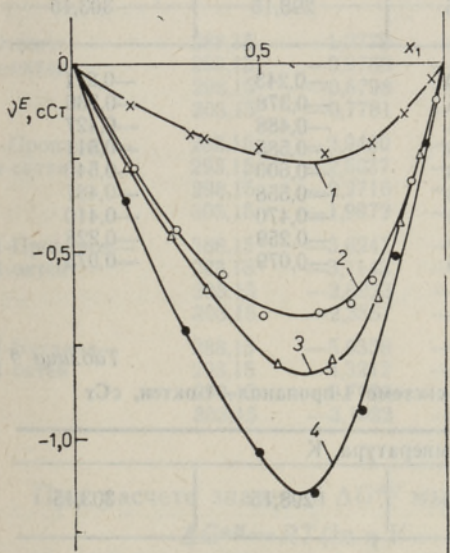
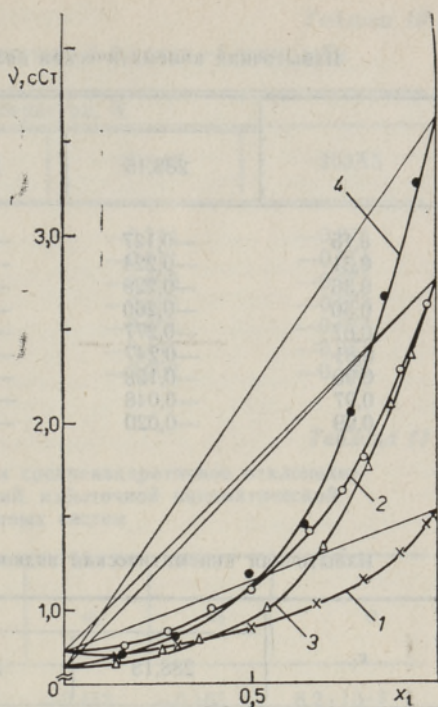


Рис. 2. Концентрационная зависимость избыточной кинематической вязкости ν^E при $T=293,15$ К для исследованных систем (см. рис. 1). Точки — эксперимент, кривые — аппроксимация по уравнению (4).

Рис. 3. Концентрационная зависимость избыточной энергии Гиббса активации течения ΔG^{*E} при $T=293,15$ К для исследованных систем (см. рис. 1). Точки — эксперимент, кривые — аппроксимация по уравнению (4).

Концентрационную зависимость первого параметра, рассчитанную по уравнению

$$\nu^E = \nu_{\text{см}} - \nu_{\text{ид}} = \nu_{\text{см}} - (x_1\nu_1 + x_2\nu_2); \quad (3)$$

где $\nu_{\text{см}}$ — экспериментальная величина вязкости бинарной смеси, x_1 и

Таблица 7

Избыточная кинематическая вязкость в системе этанол—*n*-октан, сСт

x_1	Температура, К			
	288,15	293,15	298,15	303,15
0,15	-0,127	-0,112	-0,099	-0,087
0,31	-0,224	-0,194	-0,171	-0,159
0,36	-0,229	-0,203	-0,180	-0,165
0,50	-0,260	-0,227	-0,204	-0,184
0,67	-0,277	-0,241	-0,213	-0,193
0,81	-0,247	-0,215	-0,190	-0,170
0,90	-0,158	-0,135	-0,120	-0,109
0,97	-0,048	-0,038	-0,026	-0,036
0,99	-0,020	-0,011	-0,009	-0,011

Таблица 8

Избыточная кинематическая вязкость в системе 1-пропанол—*n*-октан, сСт

x_1	Температура, К			
	288,15	293,15	298,15	303,15
0,16	-0,327	-0,280	-0,243	-0,211
0,28	-0,515	-0,445	-0,378	-0,336
0,40	-0,653	-0,564	-0,488	-0,427
0,50	-0,750	-0,675	-0,585	-0,511
0,66	-0,769	-0,668	-0,600	-0,540
0,75	-0,747	-0,644	-0,558	-0,487
0,81	-0,575	-0,584	-0,470	-0,410
0,91	-0,359	-0,315	-0,259	-0,228
0,98	-0,114	-0,096	-0,079	-0,073

Таблица 9

Избыточная кинематическая вязкость в системе 1-пропанол—1-октен, сСт

x_1	Температура, К			
	288,15	293,15	298,15	303,15
0,14	-0,311	-0,274	-0,238	-0,210
0,26	-0,530	-0,461	-0,402	-0,350
0,36	-0,710	-0,600	-0,520	-0,460
0,55	-0,952	-0,810	-0,701	-0,611
0,70	-0,912	-0,793	-0,688	-0,601
0,82	-0,731	-0,633	-0,547	-0,478
0,88	-0,494	-0,425	-0,367	-0,322
0,93	-0,303	-0,247	-0,218	-0,190

x_2 — мольные доли компонентов, ν_1 и ν_2 — вязкости чистых компонентов, аппроксимировали полиномом 4-й степени (табл. 11)

$$\nu^E = x_1 x_2 \sum_{j=1}^k a_{j-1} (2x - 1)^{j-1}, \quad (4)$$

где a_{j-1} — коэффициенты полинома, k — степень полинома,

Таблица 10

Избыточная кинематическая вязкость в системе 1-бутанол—1-октен, сСт

x_1	Температура, К			
	288,15	293,15	298,15	303,15
0,14	-0,422	-0,365	-0,314	-0,271
0,30	-0,829	-0,709	-0,611	-0,511
0,50	-1,215	-1,040	-0,896	-0,771
0,65	-1,340	-1,149	-0,989	-0,853
0,78	-1,085	-0,928	-0,800	-0,687
0,87	-0,604	-0,513	-0,441	-0,361
0,95	-0,260	-0,210	-0,200	-0,165

Таблица 11

Коэффициенты полинома (уравнение 4) и среднее квадратичное отклонение экспериментальных и расчетных значений избыточной кинематической вязкости исследованных систем

Система	Температура, К	a_0	a_1	a_2	a_3	σ
Этанол— н-октан	288,15	-1,0779	-0,373	-0,483	-0,163	$6,2 \cdot 10^{-3}$
	293,15	-0,9760	-0,620	-0,333	0,603	$1,45 \cdot 10^{-2}$
	298,15	-0,8798	-0,617	-0,234	0,724	$1,53 \cdot 10^{-2}$
	303,15	-0,7781	-0,348	-0,262	0,101	$7,5 \cdot 10^{-3}$
1-Пропанол— н-октан	288,15	-2,9460	-0,531	-0,735	-1,984	$3,96 \cdot 10^{-2}$
	293,15	-2,6037	-0,887	-0,708	-1,000	$2,12 \cdot 10^{-2}$
	298,15	-2,2716	-0,756	-0,450	-0,764	$2,07 \cdot 10^{-2}$
	303,15	-1,9972	-0,568	-0,386	-0,958	$2,35 \cdot 10^{-2}$
1-Пропанол— 1-октен	288,15	-3,6247	-2,189	-0,143	-1,222	$1,50 \cdot 10^{-2}$
	293,15	-3,1143	-2,089	-0,166	1,615	$1,55 \cdot 10^{-2}$
	298,15	-2,6923	-1,762	-0,174	1,299	$1,16 \cdot 10^{-2}$
	303,15	-2,3557	-1,525	-0,159	1,212	$1,13 \cdot 10^{-2}$
1-Бутанол— 1-октен	288,15	-5,0358	-2,716	0,781	2,202	$4,68 \cdot 10^{-2}$
	293,15	-4,3212	-2,470	0,731	2,328	$3,76 \cdot 10^{-2}$
	298,15	-3,7036	-1,875	0,509	1,345	$3,84 \cdot 10^{-2}$
	303,15	-3,1932	-1,684	0,544	1,391	$3,70 \cdot 10^{-2}$

При расчете значений ΔG^{*E} мы исходили из уравнения [5, 7, 8]

$$\Delta G^{*E} = RT(\ln \eta V - x_1 \ln \eta_1 V_1 - x_2 \ln \eta_2 V_2), \quad (5)$$

где η , η_1 и η_2 — динамическая вязкость смеси и чистых компонентов при температуре T соответственно; V , V_1 и V_2 — молярный объем смеси и чистых компонентов соответственно.

С учетом соотношений

$$V = \bar{M}/\rho, \quad (6)$$

$$\bar{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2, \quad (7)$$

где \bar{M} , M_1 и M_2 — молярная масса смеси и ее компонентов, ρ — плотность смеси, и связи между кинематической и динамической вязкостью $\eta = \nu \cdot \rho$ уравнение (5) принимает вид

$$\Delta G^{*E} = RT(\ln \nu \bar{M} - x_1 \ln \nu_1 M_1 - x_2 \ln \nu_2 M_2). \quad (8)$$

С помощью этого уравнения значения ΔG^{*E} рассчитывали из результатов измерения кинематической вязкости при 293,15 К (рис. 3).

Обсуждение результатов

Кинематическая вязкость спиртовых растворов исследованных углеводородов увеличивается с ростом радикала спирта (рис. 1). При одинаковом числе атомов углерода в молекуле вязкость *n*-октана больше, чем 1-октена, и это различие сохраняется в растворах 1-пропанола, уменьшаясь с ростом концентрации последнего и температуры (табл. 3 и 5).

Величина избыточной кинематической вязкости отрицательна во всем концентрационном интервале исследованных систем (рис. 2), что характерно для спиртоуглеводородных систем, которые отличаются сильным положительным отклонением от закона Рауля, и означает, что смеси более летучи, чем чистые компоненты, и что межмолекулярные взаимодействия смешиваемых компонентов незначительны и определяются, в основном, дисперсионными силами. Отрицательное отклонение кинематической вязкости от аддитивности увеличивается с ростом углеводородного радикала спирта, а в растворе 1-октена с 1-пропанолом оно больше, чем в растворе *n*-октана с этим же спиртом. Асимметрию кривых концентрационной зависимости избыточной кинематической вязкости следует отнести за счет неравномерного распада ассоциатов спирта при добавлении углеводорода. Минимум этих зависимостей смещен в область составов, обогащенных спиртом, и состав в точке экстремума практически не зависит от температуры (табл. 7—10).

Зависимость ΔG^{*E} от концентрации, рассчитанная по уравнению (8), имеет также параболический характер с минимумом, абсолютное значение которого увеличивается при переходе от этанола к 1-пропанолу в растворах *n*-октана и имеет близкие значения в смесях 1-октена с 1-пропанолом и 1-бутанолом (рис. 3).

Определяющее влияние на энергию активации вязкого течения спиртоуглеводородных систем, несомненно, оказывает процесс разрушения ассоциатов спирта. Выводы о вкладах различных процессов в активационные параметры и об их соотношении могут быть сделаны на основе результатов исследования других свойств, в частности некоторых избыточных термодинамических функций спиртоуглеводородных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. Под ред. В. М. Татевского. М., 1960.
2. Physico-Chemical Constants of Pure Compounds. Ed. J. Timmermans. New York, 1950.
3. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, вып. 6. Под ред. М. Д. Тиличеева. М., 1957.
4. Никифоров М. Ю., Кондратьев Е. А., Альпер Г. А. Вязкость бинарных растворов неэлектролитов на основе хлороформа и ацетонитрила. — Деп. ВИНТИ, 9. 04. 1986, № 3056—В86.
5. Rauf, M. A., Stewart, G. H., Farhataziz. Viscosities and densities of binary mixtures of 1-alkanols from 15 to 55 °C. — J. Chem. Eng. Data, 1983, 28, 324—328.
6. Aucejo, A., Part, E., Medina, P., Sancho-Tello, M. Viscosity of some *n*-alkane/1-chloroalkane binary liquid mixtures. — J. Chem. Eng. Data, 1986, 31, 143—145.
7. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л., 1982.
8. Awward, A. M., Allos, E. I. Thermodynamic properties of binary mixtures of iso-octane and *n*-alkane at 298.15 K. — Fluid Phase Equil., 1985, 22, 353—365.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
1/XII 1987

SUSTEEMIDE SÜSIVESINIK—ALKOHOL KINEMAATILINE VISKOOSUS

Temperatuuride juures 288,15, 293,15, 298,15 ja 303,15K mõõdeti kinemaatilise viskoossuse sõltuvust kontsentratsioonist segudel *n*-oktaan—etanool, *n*-oktaan—1-propanool, 1-okteen—1-propanool ja 1-okteen—1-butanool. See võimaldas arvutada liigviskoossuse ja voolamise aktivatsiooni molaarse vaba energia liigsuuruse. Uuritud süsteemid on negatiivse kõrvalekaldega ideaalsusest.

THE KINEMATIC VISCOSITY OF HYDROCARBON—ALCOHOL SYSTEMS

The kinematic viscosities of the binary systems 1-octene—1-propanol, 1-octene—1-butanol and *n*-octane—ethanol, *n*-octane—1-propanol have been measured at 288.15, 293.15, 298.15 and 303.15 K over entire range of the composition. The results were used for calculating excess viscosity and excess molar energy of activation of the flow. All four mixtures at the investigated temperature range reveal negative deviations from ideal behaviour.

