

Научная статья
УДК 621.892
DOI 10.18101/2306-2363-2022-1-32-46

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ МОДИФИЦИРОВАННОГО УРАВНЕНИЯ
ЭЙРИНГА ДЛЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ
ЖИДКОСТЕЙ**

© Митыпов Ч. М.

магистрант,
Сибирский федеральный университет
660041, Красноярск, пр. Свободный, 79
chinamit@mail.ru

© Дамдинов Б. Б.

доктор физико-математических наук, профессор,
Сибирский федеральный университет
660041, Красноярск, пр. Свободный, 79
Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова
670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а
dababa@mail.ru

© Ершов А. А.

старший преподаватель,
Сибирский федеральный университет
660041, Красноярск, пр. Свободный, 79
vines91@mail.ru

Аннотация. С проблемами исследования вязкости приходится встречаться в технике, при разработке технологии разнообразных производственных процессов, при проектных работах и конструкторских расчётах, относящихся к самым различным жидким материалам. Изучением вязкости жидкостей занимаются сразу несколько направлений: физическая акустика, гидродинамика, молекулярно-кинетическая теория газов и жидкостей. В работе получена теоретическая зависимость вязкости жидкостей от температуры на основе модифицированного уравнения Эйринга. Проведена аппроксимация экспериментальных данных из справочных материалов. Показано, что большинство жидкостей разного типа подтверждают данную формулу. Проведен тщательный анализ полученных данных, обнаружена зависимость между силами межмолекулярного взаимодействия и вязким течением.

Ключевые слова: вязкость жидкостей, строение жидкостей, уравнение Эйринга, модификация, численное моделирование, структура, молярный и свободный объем, молекулы.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках проекта № 20-42-240015р_а Красноярск.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ФГАОУ ВО Сибирский федеральный университет (номер FSRZ-2020-0012).

Для цитирования

Митыпов Ч. М., Дамдинов Б. Б. Еришов А. А. Определение параметров модифицированного уравнения Эйринга для температурной зависимости вязкости жидкостей // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. 2022. Вып. 1. С. 32–46.

Вязкость является одним из важнейших физических свойств вещества. Вязкость — способность вещества сопротивляться изменению структуры вещества, под действием механического воздействия. Силы трения, возникающие между слоями жидкости или газа при направленном движении слое относительно друг друга, называются силами вязкого трения.

Вязкость различных жидкостей и их смесей достаточно точно измерена для большинства веществ при различных температурах, но до сих пор не существует единой теории, объяснение её зависимости при различных температурах. В основном используются эмпирические формулы для описания вязкости жидких систем. Зависимость вязкости большинства жидкостей от температуры выражена формулой Френкеля [1]:

$$\eta = B \exp\left(\frac{E_0}{RT}\right) \quad (1)$$

где B — эмпирический коэффициент, характеризующий вязкость при нулевой температуре, E_0 — энергия активации вязкого течения, который также определяется опытным путем.

Для определения физического смысла постоянных в теории вязкости жидкостей Эйринг [2] предположил, что процесс вязкого течения имеет определенную скорость. Используя теорию абсолютных скоростей реакций и химической кинетики Аррениуса, Эйринг получил следующую формулу:

$$\eta = \frac{N(2\pi mkT)^{1/2}}{V} v_f^{1/3} \exp\left(\frac{E_0}{RT}\right) \quad (2)$$

где v_f — «свободный» объем, E_0 — энергия активации (потенциального барьера). Он предполагал, что в процессе вязкого течения молекулы должны преодолевать энергетический барьер между двумя соседними положениями. Энергия этого барьера и есть энергия активации вязкого течения.

Несмотря на то, что молекулы жидкости упакованы довольно плотно, в этой же упаковке все же имеется свободное пространство, зависящее от структуры самого вещества. С макроскопической точки зрения, свободный объем одного моля вещества можно выразить через это выражение:

$$v_f = V - v_m N_A \quad (3)$$

где V — молярный объем, v_m — объем молекулы, N_A — постоянная Авогадро. Исходя из уравнения суммы состояний молекул в жидкости, и согласно термодинамическим выражениям, внешнее давление выражается следующим образом [3]:

$$p = RT \left(\frac{\partial \ln v_f}{\partial v} \right)_T - \left(\frac{\partial E_{vap}}{\partial v} \right)_T \quad (4)$$

где E_{vap} — энергия испарения на молекулу жидкости, v — объем, занимаемый молекулой. Теперь необходимо вывести соотношение, связывающее свободный объем с величиной v , который означает эффективный объем, занимаемый моле-

кулой. Каждая молекула колеблется вокруг своего занимаемого места в определенной потенциальной «яме» из-за межмолекулярного взаимодействия, образуя вокруг себя некую виртуальную сферу, которая называется эффективным объемом. Следует отметить, что молекула имеет локализованный характер. Тогда объем жидкости можно представить в следующем виде:

$$V = vN_A \quad (5)$$

Здесь v — эффективный объем молекулы. Следовательно, уравнение (2) преобразуется к следующему виду:

$$v_f = vN_A - v_m N_A = N_A(v - v_m) \quad (6)$$

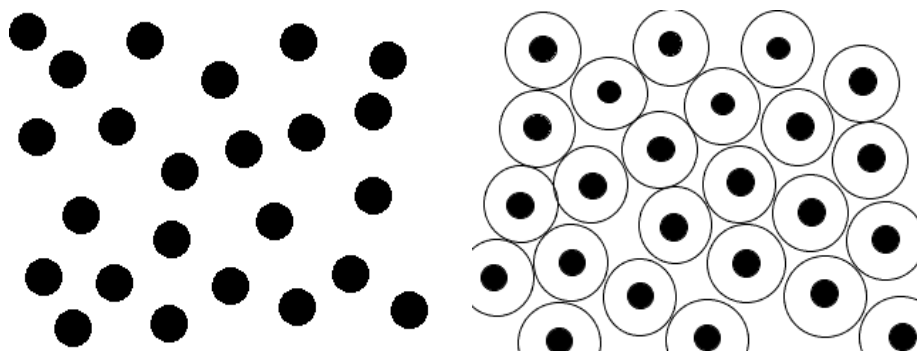


Рис. 1. Внутреннее строение жидкости

На рис. 1 изображено внутреннее строение жидкости: где черными точками обозначены молекулы, а сферы, нарисованные вокруг молекул, указывают на эффективный объем v . Пустое пространство внутри сферы характеризует свободный объем v_f . Следует отметить, что каждая сфера имеет различный объем, но с учетом их большого количества, мы берем среднее значение. Также мы не учитываем свободное пространство, не входящее в сферы, и считаем их бесконечно малым. Сжатие и расширение жидкости происходит вследствие изменения v_f .

Дифференцируя уравнение (3), подставив формулу для объема, получаем

$$\left(\frac{\partial \ln v_f}{\partial v} \right)_T = \frac{1}{v - v_m} \quad (7)$$

Согласно Эйрингу, производную от энергии испарения по объему приближенно можно заменить на:

$$\left(\frac{\partial E_{vap}}{\partial v} \right)_T = \frac{E_{vap}}{v} \quad (8)$$

После подстановок и дифференцирования, конечный вид уравнения (3) выглядит следующим образом:

$$p = \frac{RT}{v - v_m} - \frac{E_{vap}}{v} \quad (9)$$

Внешнее давление мало по сравнению с E_{vap}/v , поэтому значением p можно вообще пренебречь, вследствие чего уравнение (8) примет следующий вид:

$$\frac{RT}{v - v_m} = \frac{E_{vap}}{v} \quad (10)$$

Если теперь $v - v_m$ заменить на v_f/N_A и v на V/V_A , получаем

$$\frac{RTN_A}{v_f} = \frac{E_{vap}N_A}{V} \Rightarrow v_f = \frac{RTV}{E_{vap}} \quad (11)$$

с помощью которой можно вычислить свободный объем жидкости.

Из-за того, что процесс вязкого течения связан с образованием свободного пространства, энергия активации вязкого течения должен составлять некоторую долю от теплоты испарения:

$$E_0 = \frac{E_{vap}}{n} \quad (12)$$

где n — коэффициент, показывающий, какая доля энергии испарения приходится на вязкое течение. Тогда выражение для вязкости при подстановке выражений для свободного объема (10) и энергии активации будет выглядеть следующим образом:

$$\eta = \frac{N(2\pi Mk)^{1/2} R^{1/3} T^{5/6}}{V^{2/3} E_{vap}^{1/3}} \exp\left(\frac{E_{vap}}{nRT}\right) \quad (13)$$

Сам же Эйринг, получил следующую формулу:

$$\eta = \frac{N^{2/3} (2\pi Mk)^{1/2} RT^{3/2}}{V^{2/3} E_{vap}} \exp\left(\frac{E_{vap}}{nRT}\right) \quad (14)$$

Как мы видим, уравнение Эйринга значительно отличается от выражения, в частности от предэкспоненциальным коэффициентом, полученного нами, хотя и присутствует аналогия. В уравнения (13) и в уравнении (14) температурная зависимость выражается $T^{5/6}$ и $T^{3/2}$ соответственно. Кроме того, отличаются с показатели степени для теплоты испарения и числа частиц.

Материалы и метод расчета

Объектами исследования являлись органические жидкости, низкотемпературные конденсированные газы, а также вода при различных температурах. Отметим, что плотность и теплота испарения зависит от температуры, поэтому были выбраны значения плотности при нормальных условиях и теплота испарения при температуре кипения.

При прямых расчетах формула (13) дает значения порядка 10^{13} . С учетом этого, потребовалось ввести поправочный эмпирический коэффициент C .

$$\eta = \frac{cN(2\pi Mk)^{1/2} R^{1/3} T^{5/6}}{V^{2/3} E_{vap}^{1/3}} \exp\left(\frac{E_{vap}}{nRT}\right) \quad (15)$$

Таким образом, в модифицированном уравнении Эйринга, эмпирическими константами являются коэффициенты n и c . Для определения этих параметров был использован регрессионный анализ. В качестве метода оптимизации был выбран алгоритм Левенберга-Марквардта [4], который заключается в последовательном приближении заданных начальных параметров к исходным данным. Алгоритм в целом представляет собой аппроксимацию данных к заранее заданной произвольной функции. В качестве расчетной программы использовался мате-

матический пакет Mathcad 15, так как в нем имеется встроенный алгоритм нелинейного регрессионного анализа.

Для начала находился молярный объем соответствующей жидкости, который зависит от температуры, что косвенно является функцией плотности. Для вычисления молярного объема были взяты значения плотности при нормальных условиях (или близких к нему), и считалось, что она постоянна.

$$V = M/\rho \quad (16)$$

где ρ — плотность вещества (кг/м^3).

Справочные данные плотности и энтальпий испарения были взяты из следующих различных источников [5-8]. Величина констант в уравнении (15):

$$R = 8,3144 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}, k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}, N = 6,023 \cdot 10^{23}$$

Алгоритм Левенберга-Марквардта требует заранее заданных параметров (эмпирических коэффициентов) уравнения (хотя бы для одного параметра), к которым будет коррелироваться исходные данные. Эйринг рассчитал [2], что значение множителя n , который связан с размером вакансий, находится в интервале от 1 до 5. Поэтому в программе последовательно изменялось значение n от 1 до 5, одновременно рассматривая среднюю абсолютную погрешность. Следовательно, было выбрано то значение, при котором средняя абсолютная погрешность минимальна. Второй параметр, который является коэффициентом c , определялся произвольным образом самой программой на основе исходных данных.

Для достоверности результатов была вычислена средняя ошибка аппроксимации соответствующих уравнений вязкости для каждого вещества:

$$A = \frac{1}{n} \sum \left| \frac{\eta_i - \mu_i}{\mu_i} \right| \cdot 100\% \quad (17)$$

где η_i — вязкость, рассчитанная аппроксимацией уравнения (13), μ_i — значение экспериментальных данных вязкости.

Вывод и обсуждение результатов

В качестве объектов исследования были взяты температурные данные динамической вязкости жидких органических веществ в том числе, низкотемпературные конденсированные газы, а также несколько неорганических жидкостей. Полученные результаты были занесены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты расчетов.

(результаты с $(*)$ — вещества с явными водородными связями, с $(**)$ — вещества с аномальным показателем n)

Вещество	Формула	T , К	ρ , кг/м^3	E_{vap} , кДж/моль	c	n	A , %
НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА							
Вода*	H_2O	273-373	1000	40,6	$6,45 \times 10^{-23}$	2,16	4,67
Гидразин	N_2H_4	278-298	1010	44,7	$1,15 \times 10^{-21}$	3,76	0,14
Бром	Br_2	273-333	3102	30,8	$1,42 \times 10^{-21}$	3,19	0,15
Свинец	Pb	628-1128	11341	177,8	$5,14 \times 10^{-21}$	11,7	0,75
Олово	Sn	513-1073	7310	296,0	$8,66 \times 10^{-21}$	26,5	2,75

Ч. М. Митыпов, Б. Б. Дамдинов, А. А. Еришов. Определение параметров модифицированного уравнения Эйринга для температурной зависимости вязкости жидкостей

АЛКАНЫ							
Этан	C ₂ H ₆	101-201	561	14,7	2,62×10 ⁻²⁰	3,61	6,50
Пропан	C ₃ H ₈	81-175	500	19,4	6,26×10 ⁻²¹	4,08	15,64
<i>n</i> -Бутан	C ₄ H ₁₀	203-273	601	22,4	2,14×10 ⁻²¹	3,29	1,01
Изобутан	C ₄ H ₁₀	203-273	582	21,3	1,63×10 ⁻²¹	2,84	0,98
<i>n</i> -Пентан	C ₅ H ₁₂	153-303	626	25,8	1,97×10 ⁻²¹	3,37	3,44
<i>n</i> -Гептан	C ₇ H ₁₆	100,2	679	31,7	8,12×10 ⁻²²	2,85	5,75
<i>n</i> -Нонан	C ₉ H ₂₀	263-423	718	37,2	1,22×10 ⁻²¹	3,11	0,23
<i>n</i> -Декан	C ₁₀ H ₂₂	243-293	730	40,0	6,52×10 ⁻²²	2,84	1,18
<i>n</i> -Ундекан	C ₁₁ H ₂₄	263-473	740	40,1	8,74×10 ⁻²²	2,84	1,89
<i>n</i> -Додекан	C ₁₂ H ₂₆	263-373	749	43,7	6,82×10 ⁻²²	2,84	2,12
<i>n</i> -Тридекан	C ₁₃ H ₂₈	273-473	756	45,6	7,17×10 ⁻²²	2,87	3,06
<i>n</i> -Тетрадекан	C ₁₄ H ₃₀	283-373	762	47,7	5,96×10 ⁻²²	2,83	2,04
<i>n</i> -Пентадекан	C ₁₅ H ₃₂	293-373	768	49,4	6,31×10 ⁻²²	2,87	1,68
<i>n</i> -Гексадекан	C ₁₆ H ₃₄	293-513	733	51,5	6,71×10 ⁻²²	2,93	2,89
<i>n</i> -Гептадекан	C ₁₇ H ₃₆	303-573	777	53,1	7,26×10 ⁻²²	2,98	2,87
<i>n</i> -Октадекан	C ₁₈ H ₃₈	303-373	776	54,8	5,60×10 ⁻²²	2,90	0,95
<i>n</i> -Эйкозан	C ₂₀ H ₄₂	313-493	778	57,8	6,83×10 ⁻²²	3,01	3,25
ЦИКЛОАЛКАНЫ							
Циклопентан	C ₅ H ₁₀	273-313	751	27,3	1,32×10 ⁻²¹	2,74	0,24
Метилциклопентан	C ₆ H ₁₂	248-323	749	29,4	2,05×10 ⁻²¹	3,11	6,32
Этилциклопентан	C ₇ H ₁₄	253-323	763	31,9	1,77×10 ⁻²¹	3,16	0,38
Циклогексан**	C ₆ H ₁₂	283-353	774	29,9	5,57×10 ⁻²²	2,11	0,38
Метилциклогексан**	C ₇ H ₁₄	273-313	770	31,2	1,00×10 ⁻²¹	2,58	0,07
Этилциклогексан	C ₈ H ₁₆	273-313	779	34,0	1,24×10 ⁻²¹	2,82	0,11
АЛКЕНЫ							
Этилен	C ₂ H ₄	108-173	566	13,5	2,19×10 ⁻²¹	3,31	0,58
Пропилен**	C ₃ H ₆	88-174	609	18,4	1,66×10 ⁻²³	2,36	21,95
Пентен-1	C ₅ H ₁₀	183-273	635	25,2	3,20×10 ⁻²¹	3,79	6,11
Гексен-1	C ₆ H ₁₂	218-313	673	28,6	1,65×10 ⁻²¹	3,35	1,49
Гептен-1	C ₇ H ₁₄	273-368	697	31,5	1,71×10 ⁻²¹	3,42	0,72
Октен-1	C ₈ H ₁₆	273-388	710	34,1	1,52×10 ⁻²¹	3,31	0,36
Циклогексен**	C ₆ H ₁₀	273-313	806	30,4	1,04×10 ⁻²¹	2,62	0,05
АЛКАДИЕНЫ							
Бутадиен-1,3**	C ₄ H ₆	253-333	621	22,4	4,49×10 ⁻²²	2,25	1,60
АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)							
Толуол	C ₇ H ₈	273-453	862	33,2	1,08×10 ⁻²¹	2,95	2,24
<i>o</i> -Ксилол	C ₈ H ₁₀	268-393	875	36,2	1,08×10 ⁻²¹	2,99	0,49
<i>m</i> -Ксилол	C ₈ H ₁₀	273-453	864	35,6	1,98×10 ⁻²¹	3,57	4,02
<i>n</i> -Ксилол	C ₈ H ₁₀	283-403	861	35,6	1,21×10 ⁻²¹	3,15	0,58
Этилбензол	C ₈ H ₁₀	253-353	867	35,6	1,57×10 ⁻²¹	3,31	0,69
Изопропилбензол	C ₉ H ₁₂	273-313	857	38,0	1,11×10 ⁻²¹	3,14	0,22
<i>n</i> -Бутилбензол	C ₁₀ H ₁₄	283-353	795	38,8	1,15×10 ⁻²¹	3,03	0,49
Винилбензол	C ₈ H ₈	273-413	906	38,7	8,85×10 ⁻²²	3,11	1,25
СПИРТЫ							
Метанол*	CH ₄ O	173-333	792	37,4	2,00×10 ⁻²²	2,61	19,58
Этанол*	C ₂ H ₆ O	175-348	789	38,5	3,40×10 ⁻²²	2,64	3,99
Аллиловый спирт*	C ₃ H ₆ O	273-363	854	40,0	1,99×10 ⁻²²	2,30	1,11
Пропиловый спирт*	C ₃ H ₈ O	213-373	800	41,4	1,89×10 ⁻²²	2,19	4,82
Изопропанол*	C ₃ H ₈ O	213-353	785	39,8	3,63×10 ⁻²³	1,72	3,72

Бутиловый спирт*	C ₄ H ₁₀ O	223-393	810	43,3	1,15×10 ⁻²²	2,07	3,17
Изобутиловый спирт*	C ₄ H ₁₀ O	233-373	801	41,8	1,64×10 ⁻²³	1,59	3,53
Этиленгликоль*	C ₂ H ₆ O ₂	293-413	1113	50,5	1,61×10 ⁻²³	1,69	10,98
Глицерин*	C ₃ H ₈ O ₃	273-473	1261	61,0	3,24×10 ⁻²⁹	0,84	47,02
ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ							
Муравьиная кислота*	CH ₂ O ₂	283-373	1219	22,7	2,39×10 ⁻²²	1,37	1,97
Уксусная кислота*	C ₂ H ₄ O ₂	293-373	1082	23,7	7,14×10 ⁻²²	1,79	0,33
Пропионовая кислота*	C ₃ H ₆ O ₂	273-413	990	29,6	1,02×10 ⁻²¹	2,37	0,68
Масляная кислота**	C ₄ H ₈ O ₂	273-433	956	41,0	7,85×10 ⁻²¹	2,85	0,74
Валерьяновая кислота**	C ₅ H ₁₀ O ₂	288-363	940	44,1	6,78×10 ⁻²¹	2,80	2,10
ЭФИРЫ							
Метилформиат	C ₂ H ₄ O ₂	273-303	970	27,9	1,31×10 ⁻²¹	3,11	0,37
Этилформиат	C ₃ H ₆ O ₂	273-343	917	29,9	1,26×10 ⁻²¹	3,09	0,73
Метилацетат	C ₃ H ₆ O ₂	273-413	933	30,3	8,38×10 ⁻²¹	2,89	2,78
Этилацетат	C ₄ H ₈ O ₂	273-343	902	31,9	7,75×10 ⁻²¹	2,83	4,17
Диэтиловый эфир	C ₄ H ₁₀ O	74,12	714	26,5	9,52×10 ⁻²²	2,93	7,25
Метилпропиловый эфир	C ₄ H ₁₀ O	273-303	660	26,7	1,63×10 ⁻²¹	3,17	0,26
Пропилацетат	C ₅ H ₁₀ O ₂	273-363	888	33,9	9,56×10 ⁻²²	2,94	0,62
Этилпропионат	C ₅ H ₁₀ O ₂	273-363	884	33,9	1,18×10 ⁻²¹	3,14	0,49
Метилизобутилов. эфир	C ₅ H ₁₂ O	88,15	700	28,0	1,48×10 ⁻²¹	3,07	0,09
Этилпропиловый эфир	C ₅ H ₁₂ O	273-323	750	28,9	1,37×10 ⁻²¹	3,11	0,23
Бутилацетат	C ₆ H ₁₂ O ₂	273-373	881	36,3	9,25×10 ⁻²²	2,95	0,30
Изобутилацетат	C ₆ H ₁₂ O ₂	293-400	871	35,9	8,93×10 ⁻²²	2,91	4,63
Этилбуаноат	C ₆ H ₁₂ O ₂	288-343	879	35,5	1,15×10 ⁻²²	3,08	0,73
Дипропиловый эфир	C ₆ H ₁₄ O	273-343	736	31,3	1,28×10 ⁻²¹	3,04	0,30
Этилпентаноат	C ₇ H ₁₄ O ₂	273-373	877	36,9	1,02×10 ⁻²¹	2,97	0,50
Дибутиловый эфир	C ₈ H ₁₈ O	273-373	758	36,5	1,11×10 ⁻²¹	3,04	0,49
Бензилбензоат**	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	278-373	1120	53,6	2,31×10 ⁻²³	1,91	13,49
Дибутилфталат**	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	288-308	1050	79,2	1,86×10 ⁻²⁴	2,17	4,20
ГАЛОГЕНИДЫ УГЛЕВОДОРОДОВ							
Тетрахлорметан**	CCl ₄	273-373	1590	29,8	7,52×10 ⁻²²	2,39	0,41
Хлороформ	CHCl ₃	260-333	1483	29,2	1,35×10 ⁻²²	3,01	0,72
Дихлорметан	CH ₂ Cl ₂	253-313	1326	28,1	1,45×10 ⁻²¹	3,15	0,52
Иодметан	CH ₃ I	273-313	2279	27,3	1,58×10 ⁻²¹	3,28	0,32
Тетрахлорэтилен	C ₂ Cl ₄	273-393	1623	34,7	1,81×10 ⁻²¹	3,39	0,58
Трихлорэтилен	C ₂ HCl ₃	263-348	1464	31,4	2,05×10 ⁻²¹	3,54	0,58
1,2-дихлорэтан**	C ₂ H ₄ Cl ₂	273-353	1253	32,0	8,94×10 ⁻²²	2,68	0,55
1,2-дибромэтан**	C ₂ H ₄ Br ₂	273-393	2180	34,7	8,53×10 ⁻²²	2,62	0,67
Хлорэтан	C ₂ H ₅ Cl	253-313	903	24,6	1,50×10 ⁻²¹	3,06	0,59
Бромэтан	C ₂ H ₅ Br	153-433	1455	27,0	1,55×10 ⁻²¹	3,19	10,11
Иодэтан	C ₂ H ₅ I	273-343	1940	29,4	1,69×10 ⁻²¹	3,29	0,42

Ч. М. Митылов, Б. Б. Дамдинов, А. А. Еришов. Определение параметров модифицированного уравнения Эйринга для температурной зависимости вязкости жидкостей

Аллилхлорид	C ₃ H ₅ Cl	273-313	937	29,0	1,37×10 ⁻²¹	3,24	0,95
Аллилбромид	C ₃ H ₅ Br	273-343	1398	30,2	1,52×10 ⁻²¹	3,26	0,31
1-хлорпропан	C ₃ H ₇ Cl	273-318	890	27,2	1,31×10 ⁻²¹	2,94	0,17
2-хлорпропан	C ₃ H ₇ Cl	273-303	862	26,3	9,86×10 ⁻²²	2,71	0,52
1-бромпропан	C ₃ H ₇ Br	273-313	1354	29,8	1,46×10 ⁻²¹	3,14	1,27
2-бромпропан	C ₃ H ₇ Br	273-323	1310	28,3	1,22×10 ⁻²¹	2,89	1,48
1-йодпропан	C ₃ H ₇ I	273-373	1747	32,1	1,52×10 ⁻²¹	3,19	0,60
2-йодпропан	C ₃ H ₇ I	273-353	1703	30,7	1,43×10 ⁻²¹	3,06	0,48
Хлорбензол	C ₆ H ₅ Cl	273-513	1107	35,2	1,40×10 ⁻²¹	3,17	0,73
Бромбензол	C ₆ H ₅ Br	273-415	1495	37,8	1,48×10 ⁻²¹	3,29	1,03
Йодбензол	C ₆ H ₅ I	283-413	1823	39,5	1,27×10 ⁻²¹	3,12	1,08
НЕКОТОРЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ							
Пропаналь	C ₃ H ₆ O	273-313	1070	28,3	2,04×10 ⁻²¹	3,51	2,41
Ацетофенон	C ₈ H ₈ O	289-368	1028	44,0	1,10×10 ⁻²¹	3,13	3,42
Уксусный ангидрид	C ₄ H ₆ O ₃	273-393	1082	38,2	1,01×10 ⁻²⁴	3,12	0,65
Анилин*	C ₆ H ₇ N	268-393	1022	42,4	7,45×10 ⁻²⁴	1,49	19,66
Фенол*	C ₆ H ₆ O	293-413	1070	45,7	3,61×10 ⁻²⁴	1,41	16,02
Нафталин**	C ₁₀ H ₈	353-425	962	43,2	1,12×10 ⁻²³	1,54	3,93
Ацетон	C ₃ H ₆ O	183-323	790	29,1	1,33×10 ⁻²¹	3,20	1,57
Нитробензол	C ₆ H ₅ NO ₂	273-480	1199	48,9	8,36×10 ⁻²²	3,30	3,62

Уравнение (14) удовлетворительно описывает зависимость вязкости от температуры для большинства жидкостей, так как среднее значение относительной погрешности для 105 различных веществ, включая жидкие металлы, конденсированные неорганические газы, жидкие углеводороды составило

$$A_{\text{ср.}} = \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{n} = 3,16 \%, \quad (18)$$

что говорит об истинности данной формулы, но требует более подробного разбора.

Также был произведен расчет доли свободного объема по следующей формуле:

$$k = v_f/V \cdot 100\% \quad (19)$$

Анализ полученных результатов показал, что величина n зависит от теплоты испарения, а коэффициент c зависит от молекулярной массы и плотности. Теплота испарения является величиной, при котором молекулы становятся свободными, теряя все межмолекулярные связи.

Если в молекуле содержится гидроксильная группа в молекуле (фенолы, спирты, карбоновые кислоты), то атомы кислорода гидроксильных групп двух молекул могут тесно сблизиться, образуя водородную связь. В гидроксильной группе положительный конец диполя находится у атома водорода, благодаря чему через водород может образовываться связь с анионами или электроотрицательными атомами, имеющими неподеленные пары, например, с атомом кислорода другой молекулы. В общем, сила водородной связи зависит от электроотрицательности связанных атомов. Чем больше разность электроотрицательностей атомов, тем сильнее водородные связи. В жидком аммиаке и аминах водородные связи более прочные, чем в воде и спиртах [9].

Жидкости с водородными связями называются «ассоциированными» жидкостями. Величина n , характеризующая долю энергии активации от теплоты испарения, является максимальной энергией вязкого течения, если рассматривать вязкость как процесс перемещения молекул в веществе. Следовательно, в ассо-

цированных жидкостях значение n должно быть гораздо меньше, чем в неассоциированных жидкостях. Расчеты показали, что в жидкостях.

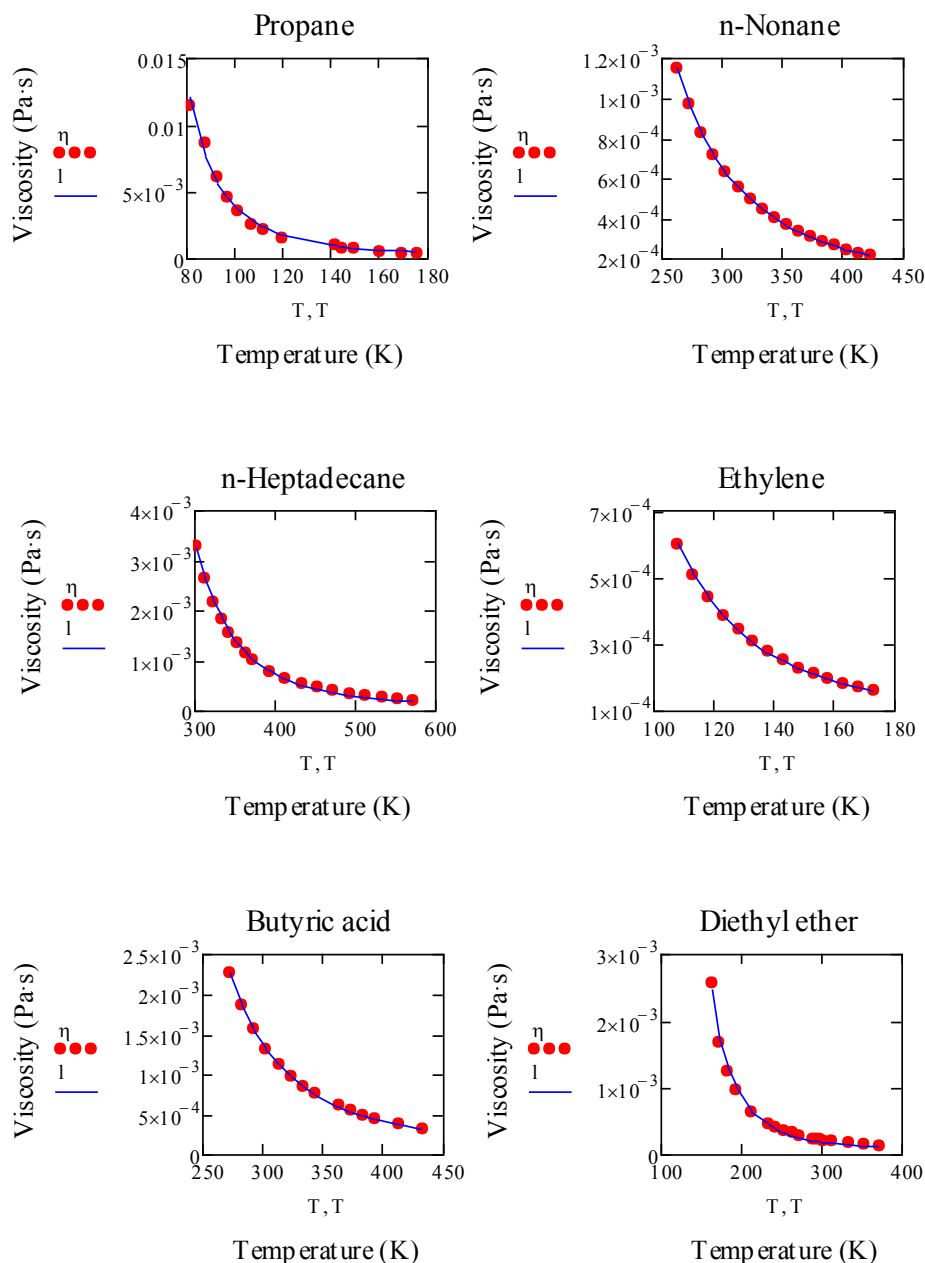


Рис. 2. Графики зависимостей вязкости различных веществ (где точки означают значения экспериментальных данных, а линия означает вязкость, полученная модифицированным уравнением Эйринга)

Таблица 2

Погрешности результатов для некоторых веществ, полученные классическим уравнением Эйринга (столбец № 3) и модифицированным уравнением Эйринга (столбец № 4)

Вещество	Формула	Погрешность по формуле (13)	Погрешность по формуле (14)
Вода	H ₂ O	4,67	4,39
Бром	Br ₂	0,14	0,17
Пропан	C ₃ H ₈	15,64	18,84
<i>n</i> -Пентан	C ₅ H ₁₂	3,44	1,37
<i>n</i> -Тридекан	C ₁₃ H ₂₈	3,06	2,16
Циклопентан	C ₅ H ₁₀	0,38	0,54
Пентен-1	C ₅ H ₁₀	6,11	6,50
Октен-1	C ₈ H ₁₆	0,36	0,42
Бутадиен-1,3	C ₄ H ₆	1,60	1,81
Толуол	C ₇ H ₈	2,24	2,97
<i>o</i> -Ксилол	C ₈ H ₁₀	0,49	0,74
Винилбензол	C ₈ H ₈	1,25	0,88
Метанол	CH ₄ O	19,58	17,56
Изопропанол	C ₃ H ₈ O	3,72	5,31
Изобутиловый спирт	C ₄ H ₁₀ O	3,53	2,43
Уксусная кислота	C ₂ H ₄ O ₂	0,33	0,29
Масляная кислота	C ₄ H ₈ O ₂	0,73	0,84
Диэтиловый эфир	C ₄ H ₁₀ O	7,28	5,65
Метилацетат	C ₃ H ₆ O ₂	2,78	3,22
Тетрахлорметан	CCl ₄	0,41	0,37
1,2-дихлорэтан	C ₂ H ₄ Cl ₂	0,55	0,61
Бромэтан	C ₂ H ₅ Br	10,11	15,91
Хлорбензол	C ₆ H ₅ Cl	0,73	0,97
Ацетон	C ₃ H ₆ O	1,56	1,61
Нитробензол	C ₆ H ₅ NO ₂	3,62	2,72

с водородными связями, величина n колебалась в пределах $0,84 < n < 2,64$ (они отмечены линией синего цвета), нижний предел у глицерина $n = 0,84$, верхний у этанола $n = 2,64$. Вещества, входящие в этот интервал, могут образовывать устойчивые ассоциаты с сильными водородными связями. Большинство результатов подтверждают эту выдвинутую теорию. Однако, органические кислоты с большой молекулярной массой, начиная с масляной кислоты, показывают расхождение с данной теорией. Также есть несколько отклонений, такие как циклогексан, метилциклогексан, пропилен, циклогексен, бутадиен-1,3 и т.д. (выделены точками красного цвета). Для объяснения этого расхождения было проанализировано множество литературных данных по межмолекулярным связям и стереохимии [9-12].

Таблица 3

Доля свободного объема при заданной температуре

Вещество	T , К	k , %
Вода	273	5,59
Бром	273	7,37
Пропан	81	3,49
<i>n</i> -Пентан	153	4,93
<i>n</i> -Тридекан	273	4,99
Циклопентан	273	8,31
Пентен-1	183	6,04
Октен-1	273	6,66
Бутадиен-1,3	253	9,36
Толуол	273	6,84
о-Ксилол	268	6,15
Винилбензол	273	5,86
Метанол	173	3,84
Изобутанол	233	4,63
Уксусная кислота	293	10,2
Масляная кислота	273	5,53
Диэтиловый эфир	163	5,11
Метилацетат	273	7,49
Тетрахлорметан	273	7,61
1,2-дихлорэтан	273	7,1
Бромэтан	153	4,71
Хлорбензол	273	6,45
Ацетон	183	5,23
Нитробензол	273	4,64

Оказалось, хотя это и очевидно, что пространственное строение молекул играет важную роль для образования межмолекулярных связей, а те в свою очередь влияют на макроскопические свойства вещества — вязкость, теплопроводность, теплоемкость и т.д. Было выяснено, что большинство органических соединений могут образовывать так называемые конформации — пространственные расположения молекул вращением вокруг одинарных связей (рис. 2). Конформации имеют определенную энергию.

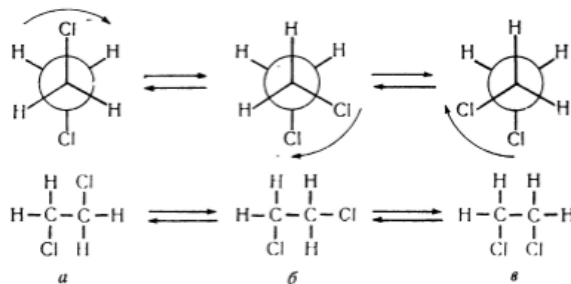


Рис. 3. Конформации 1,2-дихлорэтана. (Верхний ряд — вид вдоль связи С-С, нижний - структурная формула молекул; а — трансoidная (транс) конформация, б, в — скошенная (гош) конформация)

Для циклогексана возможны две энергетически возможные конформации молекул — аксиальные и экваториальные. При переходе их в друг друга аксиальные связи превращаются в экваториальные и наоборот. Такой процесс называют инверсией цикла. Инверсия осуществляется быстро, и циклогексан представляет смесь двух конформаций с одинаковой энергией. Частота перехода составляет 100000 раз в секунду, преодолевая большой энергетический барьер. Такое быстрое изменение конформаций создает флуктуации электронной плотности, которое влияет на межмолекулярные Ван дер Ваальсовы силы. Вероятнее всего процесс инверсии цикла в циклогексане и метилциклогексане повышает силу межмолекулярного взаимодействия [10].

При применении уравнения вязкости (14) к эфирам показало, что при больших молекулярных массах, в частности, такие соединения как бензилбензоат и дибутилфталат, наблюдается низкий показатель значения $n = 1,91$ и $n = 2,17$ соответственно. Как мы ранее говорили, что низкий показатель величины n указывает на более сильную связь между молекулами. В спиртах и фенолах наличие сильной межмолекулярной связи объясняется наличием гидроксильной группы, из-за которой образуются водородные связи, тем самым повышая межмолекулярное взаимодействие. Структура бензилбензоата представляет соединение двух бензольных колец: один из бензойной кислоты, а другой бензольного спирта. Таким образом, можно было ожидать, что вращение бензольных колец может уменьшить межмолекулярные силы, но есть сведения, что большую силу межмолекулярной связи в бензилбензоате обеспечивают дисперсионные межмолекулярные силы, которые не зависят от строения и поля. Межмолекулярные силы, которые преобладают для бензилбензоата, являются силами дисперсии или Лондона. Они прямо пропорциональны молекулярной массе, и, сгруппировав несколько таких молекул, можно ожидать, что образование мгновенных и индуцированных диполей будет происходить с большей вероятностью [11]. А что касается дибутилфталата, расчеты показали низкое значение свободного объема — доля составляет всего 3 % от всего объема (у остальных веществ эта доля составила от 5 % и выше), что указывает на сильное межмолекулярное взаимодействие и требует дальнейшего изучения. Так как дибутилфталат неполярен, в нем вероятнее всего преобладают Лондоновские силы притяжения.

Среди галогенопроизводных углеводородов аномальное значение n обнаружено у тетрахлометана, 1,2-дибромэтана и дихлорэтана, а также 2-хлопропана, хотя они и не сильно выражены и находятся у верхней границы. Лондонские дисперсионные силы (LDF) присутствуют во всех молекулах, полярных или неполярных. Молекулы, также проявляющие диполь-дипольные взаимодействия (в дополнение к LDF), должны обладать более сильными силами притяжения, чем молекулы, которые проявляют только LDF. Но при сравнении с хлороформом, которое является полярной молекулой (дипольный момент $D = 1,15$ Дебая) межмолекулярное взаимодействие более слабое, чем в тетрахлометане. Это объясняется тем, что молекула хлора, находящаяся в тетрахлометане, обладает большим объемом по сравнению с водородом. Поэтому тетрахлометан имеет большую молекулярную поверхность, что увеличивает прочность межмолекулярных сил, и в этом случае перевешивает слабые диполь-дипольные взаимодействия, присутствующие в хлороформе. С помощью спектров комбинационного рассеяния све-

та и спектров поглощения в инфракрасной области, а также путем измерения дипольных моментов и теплоемкостей было установлено, что 1,2-дихлорэтан представляет собой смесь трех конформаций (рис. 1) [12]. Рассмотрение трансoidной и скошенной форм 1,2-дибромэтана показывает, что эти конформации обладают различными дипольными моментами и имеет аналогичный характер как 1,2-дихлорэтана.

Следующее соединение, показывающее аномальные свойства, является нафталин. Он относится к полициклическим ароматическим углеводородам, имеющим два бензольных ядра наряду с азуреном. Все молекулы неполярны, поэтому вклад индукционных и ориентационных сил в межмолекулярное взаимодействие нет, но с другой стороны молекулы нафталина имеют плоскостное строение и большую молекулярную поверхность, что усиливает прочность дисперсионных сил Лондона (LDF). Подробный анализ структуры различных жидкостей и растворов можно найти в работах [13-15].

Заключение

Таким образом, модифицированное уравнение Эйринга показало высокую достоверность для большинства веществ в различных интервалах температур. Данная зависимость может быть использована для расчета коэффициентов динамической вязкости жидких веществ в широком диапазоне температур. Исключение составляет некоторые вещества, с высоким дисперсионным межмолекулярным взаимодействием (бензилбензоат, дибутилфталат), жидкости с конформационным инверсией цикла (циклогекса, 1,2-дихлорэтан и т.д.) В следующих работах будет рассмотрено значение второй эмпирической константы, определен физический смысл этого параметра.

Литература

1. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей Ленинград: Наука. ЛО, 1975. 594 с. Текст: непосредственный.
2. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. Москва: Издательство, 1948. 583 с. Текст: непосредственный.
3. Глестон С. Теоретическая химия. Москва: ИИЛ. 1950. 632 с. Текст: непосредственный.
4. Гилл Ф., Мюррей У., Райт М. Практическая оптимизация. Москва: Мир, 1985. 354 с. Текст: непосредственный.
5. Варгафтик М. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. Москва: Наука, 1972. 720 с. Текст: непосредственный.
6. Справочник химика. Том 1. Общие сведения, строение вещества, свойства важнейших веществ, лабораторная техника / под ред. Б. П. Никольского. Москва; Ленинград: Химия, 1966. 1071 с. Текст: непосредственный.
7. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 84th Edition Edited by David R. Lide (National Institute of Standards and Technology). CRC Press: Boca Raton, FL. 2004. 2556 p.
8. Грехов Л. В., Марков В. А. Эфиры — перспективные альтернативные моторные топлива для дизельных двигателей // Транспорт на альтернативном топливе. 2010. Т. 15, № 3. С. 62–71. Текст: непосредственный.
9. Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П. Органическая химия: учебник: в 4 частях. Москва: Лаборатория знаний, 2020: Ч. 1. 8-е изд. 568 с.; Ч. 2. 9-е изд. 624 с.; Ч. 3. 7-е изд. 544 с.; Ч. 4. 6-е изд. 726 с. Текст: непосредственный.
10. Илиел Э. Основы стереохимии. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 2-е изд. 119 с. Текст: непосредственный.

Ч. М. Митыпов, Б. Б. Дамдинов, А. А. Еришов. Определение параметров модифицированного уравнения Эйринга для температурной зависимости вязкости жидкостей

11. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 2345, Benzyl benzoate. Retrieved April 27, 2021 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Benzyl-benzoate>.
12. Матъе Ж., Алле А. Принципы органического синтеза (Введение в изучение механизма органических реакций). Москва: ИЛ, 1962. 624 с. Текст: непосредственный.
13. Headen T. F. Cullen P. L. Patel R., Taylor A., Skipper N. T. The structures of liquid pyridine and naphthalene: the effects of heteroatoms and core size on aromatic interactions // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20, № 4. P. 2704–2715.
14. Damdinov B. B., Danilova V. A., Minakov A. V., Pryazhnikov M. I. Rheological Properties of PVDF Solutions // J. Sib. Fed. Univ. Math. Phys. 2021. 14(3). P. 265–272.
15. Badmaev B. B., Damdinov B. B. Investigation of shear elasticity of organic liquids by acoustical method // Acoustical Physics. 2001. V. 47, № 5. P. 561–563.

Статья поступила в редакцию 10.02.2022; одобрена после рецензирования 07.03.2022; принята к публикации 11.05.2022

DETERMINATION OF THE PARAMETERS OF THE MODIFIED EYRING
EQUATION FOR THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE
VISCOSITY OF A LIQUID

Mityпов Ch. M.
Master's student
Siberian Federal University
660041, Krasnoyarsk, pr.Svobodny, 79
chinamit@mail.ru

Damdinov B.B.
Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor
Siberian Federal University
660041, Krasnoyarsk, pr.Svobodny, 79
Buryat State University
670000, Ulan-Ude, Smolina Str., 24a
dababa@mail.ru

Ershov A.A.
Lecturer
Siberian Federal University
660041, Krasnoyarsk, pr.Svobodny, 79
vines91@mail.ru

Abstract. The problems of studying viscosity are encountered in technology, in the development of technology for various production processes, in design work and design calculations related to a wide variety of liquid materials. Several areas are involved in the study of the viscosity of liquids at once: physical acoustics, hydrodynamics and the molecular-kinetic theory of gases and liquids. The theoretical dependence of the viscosity of liquids on temperature is obtained based on the modified Eyring equation. Approximation of experimental data from reference materials was carried out. It is shown that most liquids of various types confirm this formula. A thorough analysis of the obtained data was carried out, and a relationship was found between the forces of intermolecular interaction and viscous flow.

Keywords: viscosity of liquids, structure of liquids, Eyring equation, modification, numerical simulation, structure, molar and free volume, molecules.

Acknowledgments

The work was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research, the Government of the Krasnoyarsk Territory, the Krasnoyarsk Regional Science Foundation within the framework of project No. 20-42-240015R_A_KRASNOYARSK. The study was carried out within the framework of the state task of the Siberian Federal University (number FSRZ-2020-0012).

For citation

Mitygov Ch. M., Damdinov B. B., Ershov A. A. Determination of the parameters of the modified Eyring equation for the temperature dependence of the viscosity of a liquid // *Bulletin of Buryat State University. Chemistry. Physics.* 2022; 1: 32-46 (In Russ.)

The article was submitted 10.02.2022; approved after reviewing 07.03.2022; accepted for publication 11.05.2022