

**КОМПЕНСАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ В ТЕРМОДИНАМИКЕ АКТИВАЦИИ
ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ n-АЛКАНОЛОВ***Национальный технический университет Украины «КПИ»*

По уравнению Эйринга для вязкости жидкостей определены термодинамические характеристики активации вязкого течения в гомологическом ряду n-спиртов. Подтвержден сделанный нами ранее вывод о том, что параметры соотношения, описывающего компенсационный эффект, и величины истинного трансмиссионного коэффициента в формуле Эйринга зависят от степени структурированности жидкостей.

Ключевые слова: термодинамика активации, вязкое течение жидкостей, компенсационный эффект, n-алканолаы.

By Eyring equation for liquids viscosity the thermodynamic activation characteristics of viscous flow in the homologous n-alcohols' series have been calculated. The our earlier made conclusion that the parameters of the compensation effect equation and the true values of transmission coefficient in Eyring formula depend on the degree of liquids structure was confirmed.

Keywords: activation thermodynamics, liquid viscous flow, compensation effect, n-alcohols.

С целью дальнейшего исследования природы компенсационного эффекта, который в термодинамике активации вязкого течения жидкостей одного гомологического ряда проявляется в виде линейной зависимости между истинными энтальпиями $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ и эмпирическими энтропиями $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ активации и описывается уравнением [1]

$$\Delta H_{\eta}^{\ddagger} = A + B \Delta S_{\eta}^{\ddagger}, \quad (1)$$

нами были изучены соответствующие термодинамические характеристики гомологов ряда n-спиртов.

Определение термодинамических параметров активации вязкости жидкостей, основанное на использовании известного уравнения Эйринга [2], осуществлялось по методике, подробно описанной в работе [3]. Результаты расчетов $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ и $\Delta S_{\eta\varepsilon}^{\ddagger}$, выполненные по данным [4] для десяти спиртов при нескольких температурах, представлены в таблице 1.

Таблица 1

Величины истинных энтальпий $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ и эмпирических энтропий $\Delta S_{\eta\varepsilon}^{\ddagger}$ активации вязкого течения n-алканолов при разных температурах*

Спирт	$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$	$\Delta S_{\eta\varepsilon}^{\ddagger}$	$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$	$\Delta S_{\eta\varepsilon}^{\ddagger}$	$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$	$\Delta S_{\eta\varepsilon}^{\ddagger}$	$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$	$\Delta S_{\eta\varepsilon}^{\ddagger}$
	288,15 К		298,15		308,15 К		318,15 К	
CH ₃ OH	9,44	-1,7	9,38	-1,9	9,30	-2,1	9,26	-2,3
C ₂ H ₅ OH	12,8	0,9	13,1	1,6	13,3	2,4	13,5	3,1
C ₃ H ₇ OH	16,9	7,7	17,1	8,2	17,2	8,7	17,4	9,2
C ₄ H ₉ OH	17,4	8,0	18,5	8,9	19,7	12,8	20,9	16,7
C ₅ H ₁₁ OH	20,3	11,1	20,6	11,9	20,8	12,8	21,1	13,7
C ₆ H ₁₃ OH	21,7	12,2	22,3	14,3	22,9	16,3	23,5	18,3
C ₇ H ₁₅ OH	24,0	17,0	24,0	17,0	24,0	17,0	24,0	17,0
C ₈ H ₁₇ OH	25,9	20,4	25,3	18,6	24,8	17,8	24,2	15,0
C ₉ H ₁₉ OH	26,6	22,0	26,4	19,5	26,3	19,1	26,2	18,7
C ₁₀ H ₂₁ OH	28,6	24,9	27,8	22,2	27,0	19,6	26,4	17,0

* значения $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ приведены в кДж/моль, а $\Delta S_{\eta\varepsilon}^{\ddagger}$ – в Дж/(моль·К).

Как следует из анализа данных табл. 1, по мере усложнения молекулы спирта величины $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ и $\Delta S_{\eta\varepsilon}^{\ddagger}$ растут. Исключение составляют только энтропии активации при температуре 318,15 К, для которых найденная закономерность нарушается. Это связано, по-видимому, с тем, что указанная температура для некоторых спиртов являлась границей температурного интервала, в пределах которого проводилась аппроксимация политерм $\Delta G_{\eta\varepsilon}^{\ddagger}$ с

целью дальнейшего нахождения ΔS_{η}^{\neq} . А граничные значения параметров, как известно, определяются с существенно более высокой погрешностью по сравнению с теми, что соответствуют середине аппроксимируемого интервала.

Поскольку вязкость и плотность исследуемых спиртов при одной и той же температуре также увеличиваются вследствие удлинения углеводородного радикала в молекулах рассматриваемых жидкостей, то есть их ассоциативная структура усложняется, можно сделать вывод о том, что характер изменения активационных параметров в пределах гомологического ряда спиртов отражает имеющее место изменения структуры жидких сред.

Анализируя влияние температуры на полученные термодинамические свойства, следует отметить следующее. Для низших спиртов вплоть до гексанола (за исключением метанола) рост температуры приводит к увеличению ΔH_{η}^{\neq} и ΔS_{η}^{\neq} , в случае $C_7H_{15}OH$ эти параметры не зависят от температуры, а для трех последних гомологов наблюдается обратная тенденция: при повышении температуры энтальпия и энтропия активации закономерно уменьшаются. Причины аномального температурного поведения ΔH_{η}^{\neq} и ΔS_{η}^{\neq} в ряду низших спиртов в данной статье не обсуждаются.

Компенсационный эффект, который являлся целью данного исследования, обнаруживается в рассматриваемой гомологической серии спиртов при всех изученных температурах. В табл. 2 приведены параметры A и B уравнения (1) при трех ее значениях.

Таблица 2

Параметры уравнения (1) и истинные трансмиссионные коэффициенты уравнения Эйринга

T, K	$A, \text{кДж/моль}$	B, K	R	$\chi_{ист.}$
288,15	12,2	695	0,9940	0,12
298,15	11,4	755	,9990	0,16
308,15	10,8	790	0,9966	0,19

Здесь же представлены величины коэффициентов корреляции R полученных линейных зависимостей (1) и значения истинных трансмиссионных коэффициентов $\chi_{ист.}$ в уравнении Эйринга, найденные по описанной в [3] методике.

Ранее нами было показано [3], что коэффициенты A и B соотношения (1), а также величины истинного трансмиссионного коэффициента в уравнении для вязкого течения Эйринга являются структурозависимыми параметрами: усиление разного рода взаимодействий в жидких средах сопровождается ростом A и одновременным уменьшением B и $\chi_{ист.}$. Поскольку общеизвестно, что увеличение температуры действует на структуру жидкостей разрушающе, то данные табл. 2 подтверждают выводы, сделанные в упомянутой работе.

Литература:

1. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Расчет истинных термодинамических параметров активации вязкого течения в жидкостях // Докл. АН УССР. Серия Б. – 1985. – № 11. – С. 36 – 40.
2. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. – М.: Мир, 1976. – 592 с.
3. Рудницька Г.А., Каменська Т.А., Ренський І.О. Зв'язок між параметрами рівняння кінетичного компенсаційного ефекту в термодинаміці активації в'язкої течії рідин і структурою розчинів // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2008. – № 5. – С. 114 – 117.
4. Bartel J., Neueder R., Meier R. In: Kreysa G (ed) DECHEMA chemistry data series. Viscosity of Nonaqueous Solutions. – V.XII. – Part 1. – 1992, Part 1a. – 1993, Part 1b. – 1994, Part 3. – 1997.