

АКТИВАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ
РАСТВОРОВ ВОДА–АЦЕТОН–МЕТИЛЭТИЛКЕТОН
С БОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ ВОДЫ:
СРАВНЕНИЕ С РАСТВОРАМИ ВОДА–СПИРТ–АЦЕТОН

© 2023 г. О. В. Гринева^{а,*}

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: ovg@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 19.05.2022 г.

После доработки 29.06.2022 г.

Принята к публикации 05.07.2022 г.

Для растворов вода–ацетон–метилэтилкетон в области большого содержания воды впервые определены значения кинематической вязкости и плотности в интервале температур 20–40°C. На их основе рассчитаны величины мольной кинематической вязкости (v_m), энергии Гиббса активации вязкого течения (ΔG_v^\ddagger) и энтропии активации вязкого течения. Проведено сравнение вискозиметрических характеристик данной системы и исследованных ранее систем вода–этанол–ацетон, вода–2-пропанол–ацетон, вода–2-бутанол–ацетон. При анализе использован метод построения зависимостей свойств от концентрации одного из органических компонентов при фиксированном содержании второго. Вискозиметрические параметры, учитывающие размер/массу компонентов (v_m и ΔG_v^\ddagger), тернарных растворов с метилэтилкетонном оказались близки к полученным для растворов с этанолом, а у растворов с 2-пропанолом и 2-бутанолом они заметно выше. На основании этого сделан вывод, что возможность участия молекул в образовании межмолекулярных водородных связей в качестве донора протона (спирты) повышает вязкость больше, чем увеличение размера/массы (метилэтилкетон). По литературным данным выполнено сравнение разных способов расчета энтропии активации вязкого течения (ΔS_v^\ddagger). Обнаружено, что в исследованной области концентраций тернарной системы вода–ацетон–метилэтилкетон ΔS_v^\ddagger выше, чем у воды, что характерно и для других водных растворов.

Ключевые слова: тернарная система, вязкость, энергия Гиббса активации вязкого течения, энтропия активации вязкого течения, межмолекулярные водородные связи

DOI: 10.31857/S0044453723010119, EDN: BVXPXD

Вязкость имеет важное значение для различных технологических процессов (перемешивания, транспортировки, распыления, впрыскивания и др.) [1]. Ее определение при обычных условиях не требует сложной аппаратуры, что позволяет широко использовать экспериментальное изучение вязкости как для решения практических задач, так и с научными целями. Согласно базе библиографических данных Scopus [2], в последние годы ежегодно появляется несколько сотен публикаций, посвященных изучению вязкости, и есть устойчивая тенденция к их увеличению (рис. 1).

Существующие в природе и используемые на практике растворы (в настоящей работе термин “раствор” относится ко всем жидким при условиях исследования смесям вне зависимости от агрегатного состояния исходных компонентов), как правило, являются многокомпонентными, по-

этому их изучение наиболее актуально. Однако для получения такой же по степени детализации информации для тернарной системы, как и для бинарной, необходимо выполнить значительно больше измерений. Поэтому, с одной стороны, публикаций, посвященных тернарным системам, существенно меньше, чем посвященных бинарным (как следует из данных рис. 1, ежегодное число публикаций по тернарным системам составляет обычно 20–40% от числа публикаций по бинарным), а с другой – среди них много работ, в которых трехкомпонентная часть системы исследована менее подробно, чем двухкомпонентные подсистемы.

Ежегодно среди изученных систем заметную долю составляют водные растворы (рис. 1): среди бинарных систем их обычно 15–25%, а среди тернарных – 30–50%. Это обусловлено тем, что водные растворы являются неотъемлемой частью

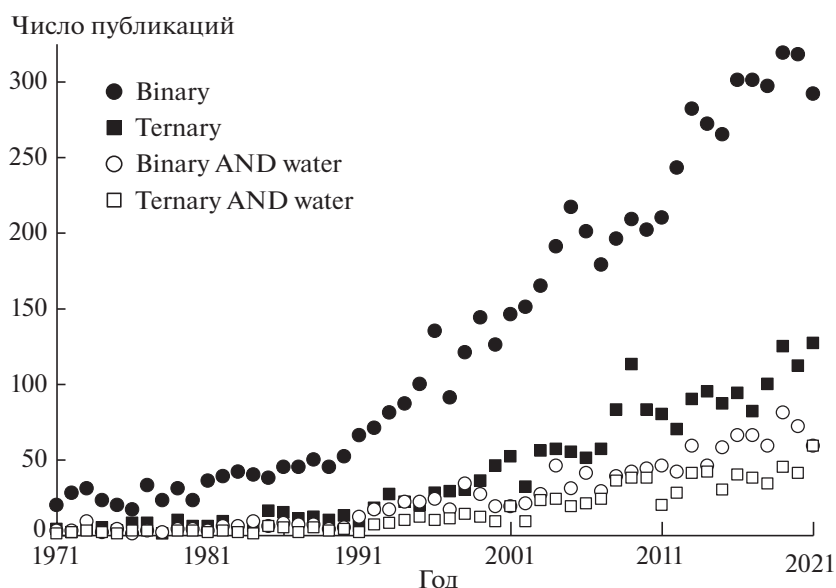


Рис. 1. Число публикаций, найденных в Scopus [2] в конце июня 2022 г. по запросам “viscosity AND binary AND (mixtures OR solutions)” (обозначение на рис. binary), “viscosity AND ternary AND (mixtures OR solutions)” (обозначение ternary), “viscosity AND water AND binary AND (mixtures OR solutions)” (обозначение binary AND water), “viscosity AND water AND ternary AND (mixtures OR solutions)” (обозначение ternary AND water).

природы, широко распространены в промышленности и, кроме того, весьма интересны с теоретической точки зрения, поскольку позволяют исследовать влияние различных соединений на уникальную систему водородных связей, существующую в воде. Химическая природа компонентов (неорганические соли, низкомолекулярные органические соединения, высокомолекулярные соединения и т.д.) сильно влияет на свойства и, очевидно, на строение водных растворов, поэтому системы, имеющие принципиально различное строение компонентов, целесообразно рассматривать отдельно. С другой стороны, часто в статьях авторы ограничиваются сопоставлением свойств систем, содержащих только очень похожие по строению (как правило, гомологичные) молекулы. Информации о том, как влияет замена функциональных групп в молекулах на вязкость и вискозиметрические параметры, немного, особенно для многокомпонентных систем. Поэтому цель данной работы состояла в расширении круга тернарных систем, для которых в области большого содержания воды определены вязкость и активационные параметры вязкого течения в рамках теории Эйринга [3, 4].

Следует отметить, что при изучении тернарных систем помимо общих (характерных и для бинарных систем) проблем, связанных с выбором наиболее адекватного тем или иным задачам варианта анализа данных [5], появляется дополнительная – выбор визуального способа представления результатов. Построение трехмерных графиков, в принципе, возможно при любом числе

исследованных растворов. Однако, как уже было отмечено, детальное изучение тернарных систем требует значительных ресурсов, а трехмерные графики, построенные по небольшому числу точек, могут не выявить важных особенностей функций, поэтому желательно построение двумерных сечений, причем по экспериментальным, а не интерполированным значениям. Следовательно, уже на стадии планирования эксперимента необходимо выбрать концентрации, которые в дальнейшем будут использованы для построения двумерных графиков. Есть два основных варианта для такого выбора: фиксирование концентрации одного из компонентов или фиксирование соотношения двух компонентов. В наших предыдущих работах [6–9] был использован первый из них, поэтому и в настоящей работе концентрации растворов были выбраны так, чтобы далее анализировать зависимости свойств при фиксированной концентрации любого из двух органических компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления растворов были использованы дистиллированная деионизированная вода, ацетон (Экос-1) квалификации “ос. ч.” и метилэтилкетон (Schuchardt) с содержанием основного компонента >99%. Растворы были приготовлены весовым методом, точность концентрации каждого компонента была в пределах ± 0.01 мол. %. Для определения кинематической вязкости (ν) в интервале 20–40°C с шагом 5° был использован

капиллярный вискозиметр с висязчим уровнем, калибровка которого была выполнена по воде на основании данных о плотности (ρ) и динамической вязкости (η) из [10] ($\nu = \eta/\rho$). Воспроизводимость измерения времени цифровым секундомером в 5–7 измерениях была не хуже $\pm 0.2\%$, стабильность поддержания температуры – в пределах $\pm 0.01^\circ\text{C}$. Общую погрешность определения вязкости можно оценить как не превосходящую $\pm 0.5\%$.

Для оценки чистоты использованных органических соединений были выполнены измерения плотности пикнометрическим методом и с помощью вибрационного плотномера ВИП-2МР с точностью $\pm 0.0001 \text{ г/см}^3$. При 25°C значения для ацетона и метилэтилкетона составляли 0.7846 и 0.7999 г/см^3 соответственно, что находится в хорошем согласии с литературными данными (например, 0.7848 и 0.7998 в [11]). Сравнение значений кинематической вязкости для индивидуальных жидкостей с литературными данными не вполне показательны, поскольку для корректного выполнения этих измерений был использован вискозиметр с другим (меньшим) диаметром капилляра. Тем не менее, можно отметить прекрасное совпадение значения кинематической вязкости метилэтилкетона при 25°C (0.481 в данной работе и 0.4806 сСт в [12]).

Для проведения некоторых дополнительных расчетов для всех растворов были измерены значения плотности в том же интервале температур и с тем же шагом, что и для кинематической вязкости.

Компоненты в бинарных системах вода–ацетон и ацетон–метилэтилкетон обладают полной взаимной смешиваемостью, а в системе вода–метилэтилкетон только частичной. Результаты тщательного анализа литературных данных о взаимной растворимости воды и метилэтилкетона приведены в [13]. Из них следует, что в интервале температур 20–40 $^\circ\text{C}$, в котором выполнены измерения в данной работе, растворимость метилэтилкетона в воде уменьшается от ~8 мол. % при 20 $^\circ\text{C}$ до ~6 мол. % при 40 $^\circ\text{C}$, что было учтено при выборе максимального содержания метилэтилкетона в бинарных растворах с водой. Подробные сведения о взаимной растворимости компонентов в тернарной системе вода–ацетон–метилэтилкетон в литературе не найдены. Из приведенных в [11] данных при 25°C можно сделать вывод, что с увеличением концентрации ацетона возможная растворимость метилэтилкетона увеличивается.

В качестве примера на рис. 2 приведены зависимости кинематической вязкости растворов вода–ацетон–метилэтилкетон при 25°C от концентрации одного из кетонов при фиксированном содержании второго.

АКТИВАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ В РАМКАХ ТЕОРИИ ЭЙРИНГА

При анализе вязкости растворов часто используют полностью эмпирические подходы [1]. На текущий момент теория Эйринга [3, 4] является единственным имеющим некоторое теоретическое обоснование и широко принятым вариантом расчета энергетических параметров для сложных (в данном контексте не одноатомных) жидкостей на основе значений вязкости. При этом следует помнить, что степень применимости теории активированного комплекса к процессу вязкого течения может быть различной (и не определяемой независимо) для разных систем, как и адекватность тех приближений, которые приводят [3, 4] к выражению для энергии Гиббса активации вязкого течения:

$$\Delta G_v^\ddagger = RT \ln(\nu M / h N_A), \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, h – постоянная Планка, N_A – число Авогадро. Тем не менее, вне зависимости от того, насколько верно абсолютное значение ΔG_v^\ddagger , рассчитанное по уравнению (1), дальнейшие действия с этим параметром подчиняются классическим термодинамическим соотношениям. Одно из этих соотношений: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ – приводят почти в каждой статье, содержащей расчет ΔG_v^\ddagger (например, [14]). Парадоксально, но другое термодинамическое соотношение (2) ([15], рис. 5.1):

$$S = -(\partial G / \partial T)_{p,n} \quad (2)$$

в статьях, посвященных анализу вязкости, почти не используют. Между тем, именно оно позволяет оценить все активационные характеристики вязкого течения исследуемой жидкости, зная значения кинематической вязкости всего лишь при двух температурах, а знание ν при большем количестве температур дает возможность получить представление о зависимости от температуры каждого из параметров.

Дифференцирование может быть заменено отношением разностей:

$$\Delta S_v^\ddagger = (\Delta G_{v1}^\ddagger - \Delta G_{v2}^\ddagger) / (T_2 - T_1), \quad (3)$$

при этом ΔS_v^\ddagger соответствует середине выбранного температурного интервала. Таким способом были определены значения ΔS_v^\ddagger в [6, 7]. Преимущество расчета с использованием разностей заключается в том, что не надо подбирать функцию для аппроксимации ΔG_v^\ddagger ; с другой стороны, аппроксимация с последующим дифференцированием позволяет сгладить “выпадающие” значения, которые, как правило, обусловлены случайными

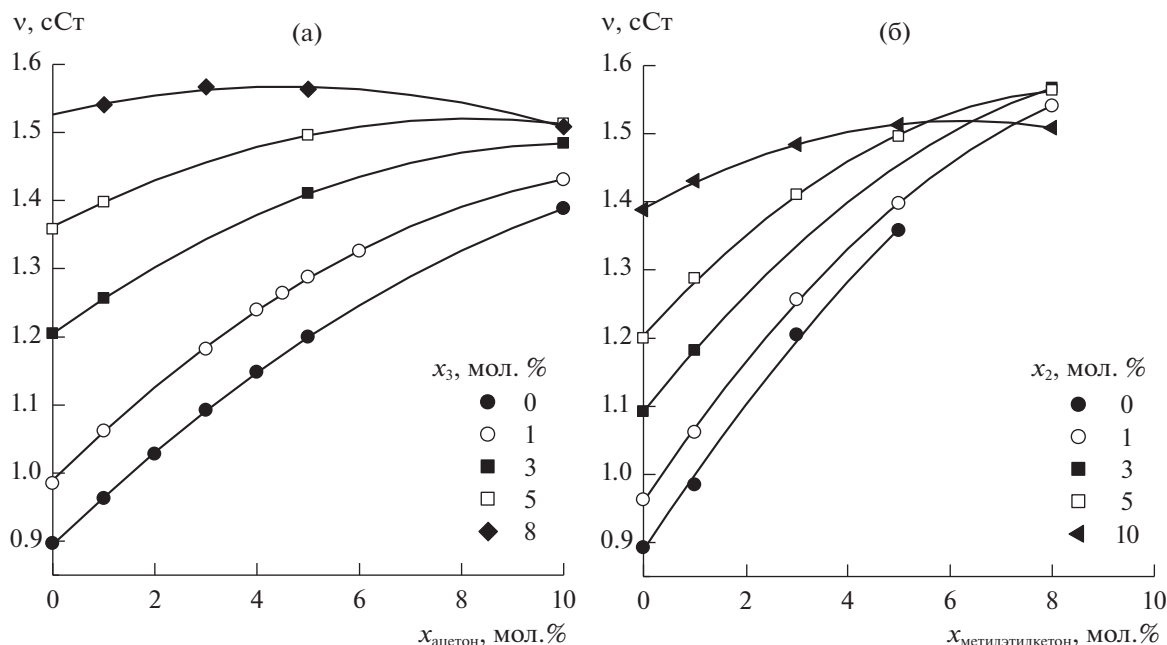


Рис. 2. Концентрационные зависимости кинематической вязкости растворов вода–ацетон–метилэтилкетон при 25°C при фиксированном содержании метилэтилкетона (а) и ацетона (б). Здесь и далее (если не указано иное) линии показывают аппроксимацию экспериментальных или расчетных данных полиномами вида $a_0 + a_1x + a_2x^2$, где a_0 , a_1 и a_2 – коэффициенты, x – концентрация.

причинами и затрудняют интерпретацию данных для растворов, особенно многокомпонентных.

В настоящей работе на основе данных о вязкости воды [10], 2-бутанола [12] и метилэтилкетона [12] выполнена оценка влияния способов расчета ΔS_v^\ddagger на получаемые значения. Для анализа был выбран интервал 10–70°C как охватывающий температурную область, которую чаще всего можно встретить в работах, посвященных изучению вязкости при обычных условиях, при этом для рассмотренных жидкостей в [10, 12] есть данные для несколько более широких диапазонов температур. Значения ΔS_v^\ddagger были получены: 1) по уравнению (3) с $(T_2 - T_1) = 10^\circ\text{C}$ (т. е. для определения ΔS_v^\ddagger при 15°C были использованы значения ΔG_v^\ddagger при 10 и 20°C и т.д.); 2) по уравнению (2) с предварительной аппроксимацией $\Delta G_v^\ddagger(T)$ в интервале 10–70°C полиномами, при этом для каждого вещества было выбрано наиболее подходящее значение n ; 3) по уравнению (2) с предварительной аппроксимацией $\Delta G_v^\ddagger(T)$ в интервале 20–40°C полиномами с $n = 2$. Температурные зависимости величин ΔS_v^\ddagger , рассчитанных первым и третьим способами, приведены на рис. 3; отклонения значений, полученных вторым и третьим способами от полученных первым, представлены на рис. 4.

Видно (рис. 3), что в жидкостях с классическими межмолекулярными водородными связями (вода, 2-бутанол) величины ΔS_v^\ddagger , во-первых, положительны, во-вторых, сильно зависят от температуры, причем уменьшение значений с увеличением температуры в интервале 15–35°C происходит у 2-бутанола существенно более резко, чем у воды. У метилэтилкетона величины ΔS_v^\ddagger отрицательны и мало меняются при изменении температуры, при этом, согласно использованным данным [12], есть тенденция к их уменьшению с увеличением температуры, как и у двух других жидкостей.

Из рис. 4 видно, что если используемые для расчета ΔS_v^\ddagger значения вязкости уже сглажены (усреднение многих работ и/или были предварительно аппроксимированы каким-то уравнением), как в случае воды [10], то расчеты по уравнениям (2) и (3) приводят к очень близким результатам – различие не превышает 0.4% для интервала 10–70°C при $n = 4$ и 0.5% для интервала 20–40°C при $n = 2$. Возможно, не всегда полиномиальные функции могут хорошо описать зависимости $\Delta G_v^\ddagger(T)$ в большом интервале температур: для 2-бутанола отклонения ΔS_v^\ddagger от значений по уравнению (3) при аппроксимации $\Delta G_v^\ddagger(T)$ в интервале 10–70°C полиномом с $n = 3$ достигают 1.9%, а для более узкого диапазона 20–40°C не превосхо-

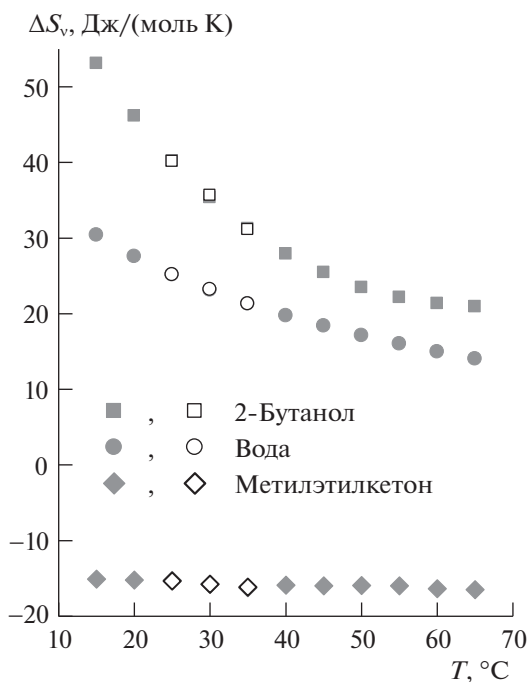


Рис. 3. Значения ΔS_v^\ddagger , рассчитанные первым (серые символы) и третьим (белые символы) способами (описание способов расчета см. в тексте), при различных температурах.

дят 0.8% при $n = 2$. Однако, как было отмечено выше, расчет по уравнению (2) с предварительной аппроксимацией $\Delta G_v^\ddagger(T)$ позволяет сглаживать “выбросы” на температурных, а в случае растворов и на концентрационных, зависимостях ΔS_v^\ddagger . Среди рассмотренных примеров наиболее

заметные отклонения от плавной зависимости у значения вязкости метилэтилкетона [12] при 30°C, что приводит к заметным различиям (до 3%) значений ΔS_v^\ddagger , рассчитанных по уравнениям (2) и (3) при 25 и 35°C.

Таким образом, точность расчета ΔS_v^\ddagger по данным одной работы составляет ~1%, если значения вязкости имеют плавную зависимость от температуры, при этом расхождения между расчетами по данным разных исследований могут достигать нескольких процентов.

СРАВНЕНИЕ РАСТВОРОВ ВОДА–АЦЕТОН–МЕТИЛЭТИЛКЕТОН С РАСТВОРАМИ ВОДА–СПИРТ–АЦЕТОН В ОБЛАСТИ БОЛЬШОГО СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ

В многокомпонентных системах одно и то же значение физического свойства (в том числе вязкости) может соответствовать нескольким разным составам, и построение изолиний – довольно распространенный способ анализа свойств тернарных систем. Ранее при обсуждении растворов вода–2-пропанол–ацетон [7] было впервые отмечено, что при некоторой концентрации 2-пропанола (меняющейся от 5.5 до 6 мол. % при изменении температуры от 20 до 35°C) динамическая вязкость остается почти постоянной при изменении концентрации ацетона от 0 до ~6 мол. %. Позднее та же особенность была обнаружена для динамической и кинематической вязкостей в системах вода–2-пропанол–метилэтилкетон [8] и вода–этанол–ацетон [9]. Приведенные на рис. 2а зависимости показывают, что в системе вода–ацетон–метилэтилкетон тоже есть такая концентрация метилэтилкетона (~8 мол. % при 25°C),

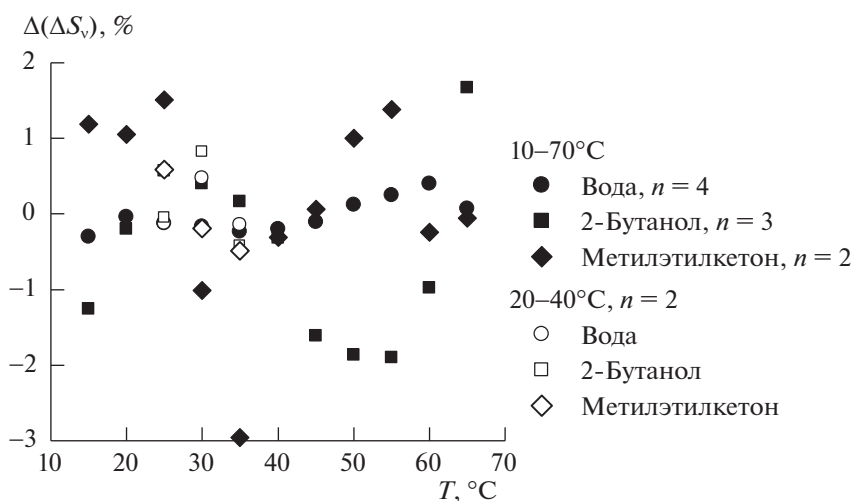


Рис. 4. Отклонения значений ΔS_v^\ddagger , рассчитанных вторым (черные символы, n – степень полинома, использованного для описания $\Delta G_v^\ddagger(T)$) и третьим (белые символы) способами от рассчитанных первым (описание способов расчета см. в тексте), при различных температурах.

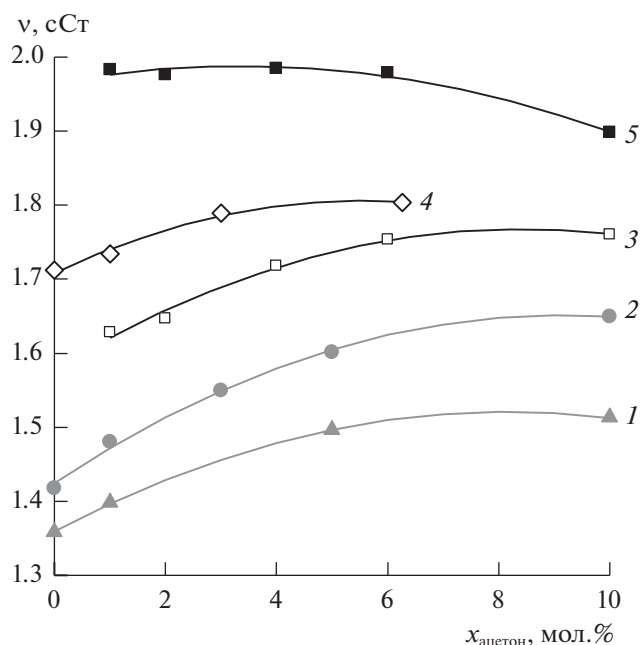


Рис. 5. Зависимости кинематической вязкости растворов вода–ацетон–органическое соединение от концентрации ацетона при 25°C и фиксированном содержании третьего компонента: 1 – 5 мол. % метилэтилкетона (данная работа), 2 – 5 мол. % этанола [9], 3 – 4 мол. % 2-пропанола [7], 4 – 4 мол. % 2-бутанола [6], 5 – 6 мол. % 2-пропанола [7].

при которой кинематическая вязкость мало меняется при увеличении концентрации ацетона от ~1 до ~6 мол. %. Возможно, подобный эффект наблюдается и при фиксированной концентрации ацетона, но, как следует из рис. 2б, она должна быть больше 10 мол. %.

Для оценки влияния замены в тернарных водных системах одного компонента на рис. 5 приведены зависимости кинематической вязкости для четырех систем вода–ацетон–органическое соединение, построенные для близких фиксированных концентраций третьего компонента на основании результатов данной и предыдущих работ [6, 7, 9] (интенсивность окраски символов соответствует возрастанию концентрации x_3 : белые – 4 мол. %, серые – 5 мол. %, черные – 6 мол. %). Для системы вода–ацетон–2-бутанол дополнительно к [6] был исследован раствор с содержанием ацетона 6.25 мол. % и 2-бутанола 4 мол. %.

Видно, что вязкость растворов с 4 мол. % 2-пропанола (кривая 3) меньше вязкости растворов с 6 мол. % 2-пропанола (кривая 5), т.е. вязкость растворов с 5 мол. % 2-пропанола, очевидно, имеет промежуточные значения, а вязкость растворов с 4 мол. % 2-бутанола (кривая 4) больше вязкости растворов с 4 мол. % 2-пропанола (кривая 3). Таким образом, в рассматриваемой области концентраций для растворов со спиртами наблюда-

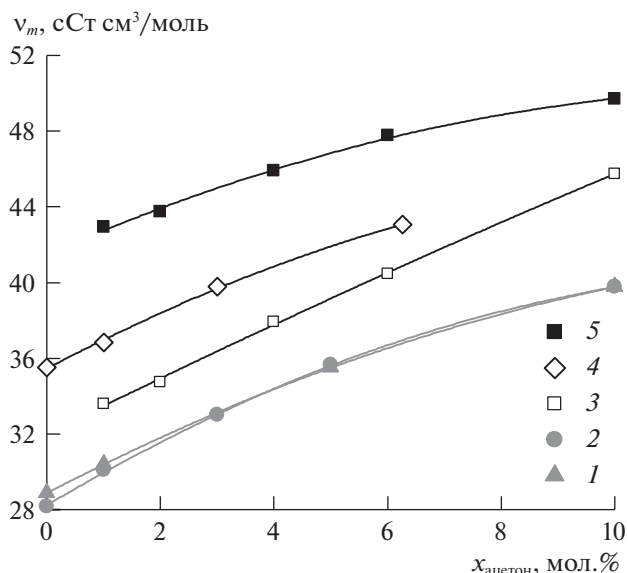


Рис. 6. Зависимости мольной кинематической вязкости растворов вода–ацетон–органическое соединение от концентрации ацетона при 25°C и фиксированном содержании третьего компонента. Обозначения как на рис. 5.

ется ожидаемое возрастание вязкости с увеличением молекулярной массы соединения: $v_{\text{этанол}} (M = 46) < v_{2\text{-пропанол}} (M = 60) < v_{2\text{-бутанол}} (M = 74)$. Молекулярная масса метилэтилкетона (72) чуть ниже, чем у 2-бутанола, однако кинематическая вязкость его растворов (кривая 1) существенно ниже вязкости не только растворов с 2-бутанолом, но и растворов с этанолом и 2-пропанолом.

В [5] было отмечено, что для интерпретации данных о вязкости на молекулярном уровне следует учитывать размер молекул (мольный объем) компонентов. Это можно сделать несколькими способами, в настоящей работе использованы два из них.

Первый вариант заключается в переходе к значениям мольной вязкости [5, 16]: $v_m = vV_m$, где V_m – мольный объем, который для растворов рассчитывают как $\sum_i x_i M_i / \rho$ (i – число компонентов раствора, ρ – плотность раствора). Соответствующие графики приведены на рис. 6.

Видно, что концентрационная зависимость v_m растворов с метилэтилкетонам (кривая 1) очень близка к зависимости для растворов с этанолом (кривая 2), но, как и в случае обычной кинематической вязкости, проходит заметно ниже зависимостей для растворов с 2-пропанолом и 2-бутанолом.

Еще один параметр, тесно связанный с вязкостью и при этом относящийся к одинаковому числу частиц (молю) – энергия Гиббса активации

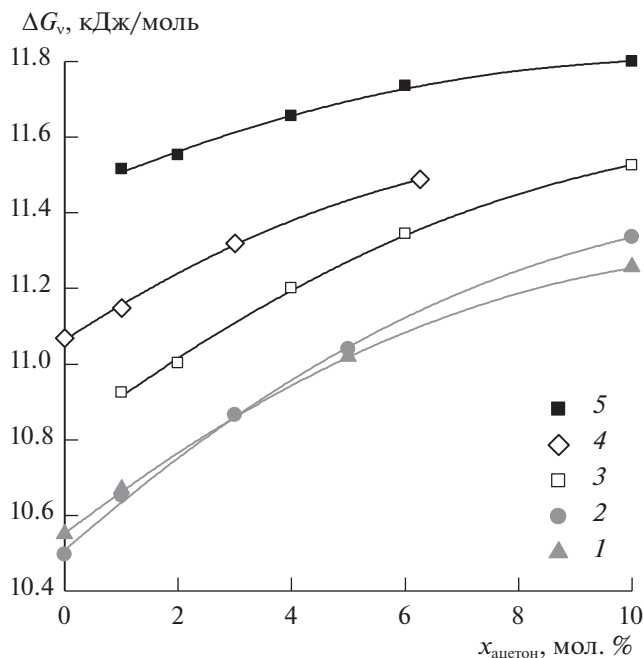


Рис. 7. Зависимости энергии Гиббса активации вязкого течения растворов вода–ацетон–органическое соединение от концентрации ацетона при 25°C и фиксированном содержании третьего компонента. Обозначения как на рис. 5.

вязкого течения, которую традиционно рассчитывают по уравнению (1). Соответствующие зависимости приведены на рис. 7.

Ранее [5] было обнаружено, что вид концентрационных зависимостей v_m и ΔG_v^\ddagger для конкретной системы часто бывает очень похожим (почти симбатным). Как видно из сравнения рис. 5 и 7, взаимное расположение графиков $v_m(x_{\text{ацетон}})$ и $\Delta G_v^\ddagger(x_{\text{ацетон}})$ для обсуждаемых в настоящей работе систем также очень похоже, т.е. в рассматриваемом интервале концентраций влияние плотности (учитываемой при расчете v_m , но не при расчете ΔG_v^\ddagger) оказывается незначительным.

Таким образом, можно сделать вывод, что наличие в молекуле одной гидроксильной группы (что делает возможным образование классических межмолекулярных водородных связей с водой как в качестве акцептора, так и в качестве донора протона) по вискозиметрическим характеристикам приблизительно эквивалентно увеличению молекулярной массы на 26 Да с возможностью участвовать в образовании межмолекулярных водородных связей только в качестве акцептора протона.

Для изучения строения растворов существенный интерес представляет анализ концентрационных зависимостей энтропии активации вязко-

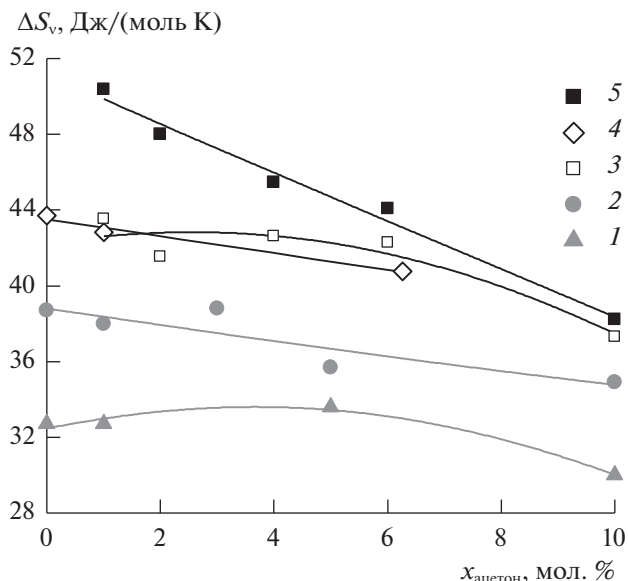


Рис. 8. Зависимости энтропии активации вязкого течения растворов вода–ацетон–органическое соединение от концентрации ацетона при 25°C и фиксированном содержании третьего компонента. Обозначения как на рис. 5.

го течения. В настоящей работе значения ΔS_v^\ddagger были рассчитаны по уравнению (2) с аппроксимацией $\Delta G_v^\ddagger(T)$ полиномами второй степени. В [6, 7] расчет проводили по уравнению (3), поэтому некоторые значения на рис. 8 немного отличаются от предыдущих.

Если дополнить данные предыдущего раздела расчетом ΔS_v^\ddagger (Дж/(моль К)) при 25°C для остальных компонентов обсуждаемых систем:

| Вода | Этанол | 2-Пропанол | 2-Бутанол | Ацетон | Метилэтилкетон |
|------|--------|------------|-----------|--------|----------------|
| 25 | 3 | 23 | 40 | -16 | -15 |

то видно, что ΔS_v^\ddagger спиртов заметно увеличивается с увеличением молекулярной массы, а у кетонов, в которых невозможно образование классических водородных связей, этот параметр меняется мало. Интересно отметить, что при данной температуре значения ΔS_v^\ddagger воды и 2-пропанола близки.

Из рис. 8 следует, что во всех системах в обсуждаемой области концентраций значения ΔS_v^\ddagger больше, чем у воды. Иными словами, даже если у обоих органических компонентов значения ΔS_v^\ddagger отрицательны (ацетон и метилэтилкетон) их добавление к воде приводит к увеличению ΔS_v^\ddagger . Кроме того, оказалось, что суммарное содержа-

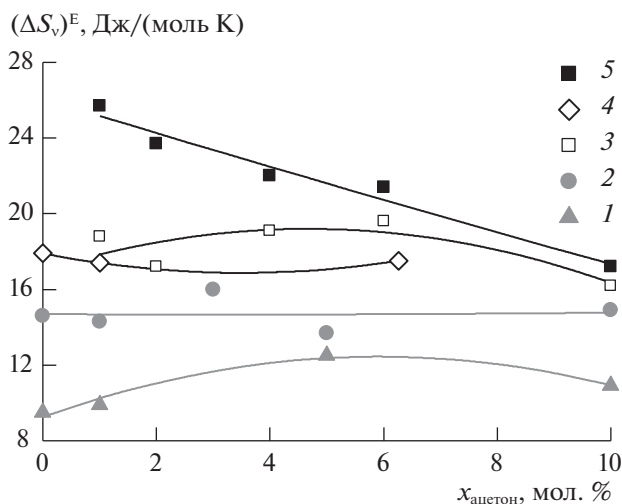


Рис. 9. Зависимости избыточных значений энтропии активации вязкого течения растворов вода–ацетон–органическое соединение от концентрации ацетона при 25°C и фиксированном содержании третьего компонента. Обозначения как на рис. 5.

ние кетонов, при котором наблюдается превышение ΔS_v^{\ddagger} воды, может быть довольно значительным: не менее 15 мол. % как следует из рис. 8 (кривая 1).

Ход концентрационных зависимостей избыточных значений энтропии активации вязкого течения (рис. 9) и их взаимное расположение для рассматриваемых систем коррелирует с графиками $\Delta S_v^{\ddagger}(x_{\text{ацетон}})$ (рис. 8). Видно, что избыточные значения для всех систем существенно положительные. Для растворов вода–ацетон–метилэтилкетон величины $(\Delta S_v^{\ddagger})^E$ составляют 40–60% от рассчитанных по аддитивной схеме.

Работа выполнена в рамках темы № 121031300090-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Viswanath D.S., Ghosh T.K., Prasad D.H.L. et al.* Viscosity of Liquids. Theory, Estimation, Experiment, and Data. Springer, 2007. XIV, 662 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5482-2>
2. *Baas J., Schotten M., Plume A. et al.* // Quant. Sci. Stud. 2020. V. 1. № 1. P. 377. https://doi.org/10.1162/qss_a_00019
3. *Kincaid J.F., Eyring H., Stearn A.E.* // Chem. Rev. 1941. V. 28. № 2. P. 301. <https://doi.org/10.1021/cr60090a005>
4. *Глестон С., Лейдер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 583 с.
5. *Гринева О.В., Кorableва Е.Ю.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 657. (*Grineva O.V., Korableva E.Yu.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 1998. V. 72. № 4. P. 567.)
6. *Дакар Г.М.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 4. С. 656. (*Dakar G.M.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2001. V. 75. № 4. P. 576.)
7. *Дакар Г.М., Гринева О.В.* // Там же. 2002. Т. 76. № 5. С. 862. (*Dakar G.M., Grineva O.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2002. V. 76. № 5. P. 761.)
8. *Дакар Г.М., Гринева О.В.* // Там же. 2002. Т. 76. № 11. С. 1945. (*Dakar G.M., Grineva O.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2002. V. 76. № 11. P. 1764.)
9. *Гринева О.В., Абрамович А.И.* // Там же. 2004. Т. 78. № 7. С. 1181. (*Grineva O.V., Abramovich A.I.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2004. V. 78. № 7. P. 1024.)
10. CRC Handbook of Chemistry and Physics 90th Edition / Ed. by *D.R. Lide*. Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor and Francis, 2010.
11. *Othmer D.F., Chudgar M.M., Sherman Levy S.L.* // Ind. Eng. Chem. 1952. V. 44. № 8. P. 1872.
12. *Faranda S., Foca G., Marchetti A. et al.* // J. Solut. Chem. 2004. V. 33. № 10. P. 1181. <https://doi.org/10.1007/s10953-004-7135-1>
13. *Maćzyński A., Shaw D.G., Góral M., Wiśniewska-Górcłowska B.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2008. V. 37. № 3. P. 1517.
14. *Ma D., Zhu C., Fu T. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 138. P. 350. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.06.032>
15. Основы физической химии. Теория и задачи: учеб. пособие для вузов / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин. М.: Изд-во “Экзамен”, 2005. 480 с.
16. *Афанасьев В.Н., Крестов Г.А.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 3. С. 620.