

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.8,539.199

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ВОДА–ПЭГ–LiOH, NaOH, KOH
ПО ДАННЫМ ВИСКОЗИМЕТРИИ И ДЕНСИТОМЕТРИИ

© 2019 г. Э. А. Масимов^а, Б. Г. Пашаев^{а,*}, М. Р. Раджабов^а

^а Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

* e-mail: p.g.bakhtiyar@gmail.com

Поступила в редакцию 12.03.2019 г.

После доработки 03.05.2019 г.

Принята к публикации 14.05.2019 г.

Измерены динамическая вязкость и плотность систем вода–ПЭГ, вода–ПЭГ–LiOH, вода–ПЭГ–NaOH и вода–ПЭГ–KOH в интервале температур 293.15–323.15 К и 0–0.001 мол. доли ПЭГ. Вычислены активационные параметры вязкого течения и парциальные молярные объемы ПЭГ. Определены зависимости этих параметров от концентрации ПЭГ в данном интервале температур и концентраций исследуемых систем. Установлено, что ПЭГ оказывает структурное воздействие как на воду, так и на системы вода–LiOH, вода–NaOH и вода–KOH, при этом присутствие LiOH, NaOH, KOH последовательно ослабляет структурное влияние ПЭГ, что связано с воздействием LiOH, NaOH, KOH на структуры растворов в данной последовательности.

Ключевые слова: полиэтиленгликоль, LiOH, NaOH, KOH, водные растворы, параметры активации вязкого течения, парциальный молярный объем

DOI: 10.1134/S0044453719120197

Известно, что функциональная активность биологических объектов определяется структурой воды, а физические свойства водного раствора сильно зависят от природы компонентов в нем. Следует отметить, что образование водных растворов сопровождается рядом процессов. Эти процессы связаны с взаимодействием молекул воды, молекул растворимого вещества и с взаимодействием между молекулами воды и растворимого вещества. Такие молекулярные взаимодействия за счет водородных, ион-дипольных и других связей в первую очередь влияют на свойства вязкостного течения и объемного свойства раствора [1–6]. Поэтому изучение вязкостного течения и объемных свойств водных растворов имеет большое значение в современной физико-химии и биофизике.

В данной работе исследованы структурные особенности систем вода–ПЭГ, вода–ПЭГ–LiOH, вода–ПЭГ–NaOH и вода–ПЭГ–KOH методами вискозиметрии и пикнометрии в интервале температур 293.15–323.15 К и 0–0.001 мол. доли ПЭГ. Рассмотрены фракции полиэтиленгликоля (ПЭГ) с молярной массой $M_{PEQ} = 1000$ и $M_{PEQ} = 4000$. Концентрация гидроксидов щелочных металлов (LiOH, NaOH, KOH) в системах вода–ПЭГ–LiOH, вода–ПЭГ–NaOH, вода–ПЭГ–KOH составляла 0.01 мол. доли. Динамическую вязкость и плотность исследуемых растворов из-

меряли в указанных интервалах температуры и концентрации, на основе экспериментальных оценок вычисляли активационную энергию Гиббса ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$) вязкого течения, энтальпию активации вязкого течения ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$), энтропию активации вязкого течения ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$), парциальный молярный объем ПЭГ в растворе (\bar{V}) и анализировали их зависимости от концентрации ПЭГ (x).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и методы исследования. Объекты исследования – ПЭГ с молярной массой 1000 и 4000, LiOH, NaOH и KOH. Отметим, что используемые вещества – марки “х.ч.”. При приготовлении растворов использовали бидистиллированную воду. Вязкость измеряли капиллярным вискозиметром, а плотность – пикнометром.

По теории Эйринга [7], активационная энергия Гиббса ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$) вязкого течения определяется выражением:

$$\Delta G_{\eta}^{\ddagger} = RT \ln \frac{\eta}{\eta_0}. \quad (1)$$

Здесь $\eta_0 = N_A h \nu / M$, R – универсальная газовая постоянная, N_A – число Авогадро, h – постоян-

Таблица 1. Значения параметров a_1 , b_1 и a_2 , b_2 в зависимостях $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}(x)$ и $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}(x)$ от концентрации ПЭГ в системах вода–ПЭГ (I), вода–ПЭГ–LiOH (II), вода–ПЭГ–NaOH (III) и вода–ПЭГ–KOH (IV) ($T = 293.15$ К, $x_{\text{LiOH}} = 0.01$, $x_{\text{NaOH}} = 0.01$, $x_{\text{KOH}} = 0.01$)

a_i, b_i	I	II	III	IV
$\Delta G_{\eta}^{\ddagger}(x)$, Дж/К ($M_{\text{ПЭГ}} = 1000$)				
a_1	9287	9598	9535	9470
b_1	777499	776830	760281	715402
$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}(x)$, Дж/К ($M_{\text{ПЭГ}} = 1000$)				
a_2	17422	17662	17458	16760
b_2	1102836	1057843	1099165	1416460
$\Delta G_{\eta}^{\ddagger}(x)$, Дж/К ($M_{\text{ПЭГ}} = 4000$)				
a_1	9368	9625	9566	9491
b_1	3820199	3827971	3829175	3718534
$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}(x)$, Дж/К ($M_{\text{ПЭГ}} = 4000$)				
a_2	17491	17687	17501	16838
b_2	4768504	4785696	4880156	5048465

ная Планка, $M = \sum_{i=1}^N x_i M_i$ – молярная масса раствора, x_i и M_i – мольная доля и молярная масса i -того компонента соответственно. При абсолютной температуре T динамическую вязкость (η) и плотность (ρ) раствора определяли в эксперименте.

Энтальпия вязкого течения определяется выражением [1–4]:

$$\Delta H_{\eta}^{\ddagger} = R \frac{\partial \ln(\eta/\eta_0)}{\partial (1/T)}. \quad (2)$$

Учитывая выражения (1) и (2) в выражении, известном в термодинамике [1–4]:

$$\Delta G_{\eta}^{\ddagger} = \Delta H_{\eta}^{\ddagger} - T \Delta S_{\eta}^{\ddagger}, \quad (3)$$

мы можем определить энтропию активации вязкого течения.

Парциальный молярный объем (\tilde{V}) в растворе ПЭГ определяли по формуле [1, 3]:

$$\tilde{V} = V_m + (1-x) \left(\frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{p,T}, \quad (4)$$

где $V_m = \frac{\sum x_i M_i}{\rho}$ – молярный объем раствора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вычисления показывают, что в рассмотренном интервале концентрации и температуре для каждого ПЭГ, массы которых 1000 и 4000, системы вода–ПЭГ, вода–ПЭГ–LiOH, вода–ПЭГ–NaOH и вода–ПЭГ–KOH энергии Гиббса активации вязкого течения ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$) и зависимости энтальпии ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$) от концентрации ПЭГ (x) носят линейный характер. Эти зависимости можно представить как $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}(x) = a_1 + b_1 x$ и $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}(x) = a_2 + b_2 x$. Для исследуемых растворов при температуре 293.15 К и 0–0.001 мол. доли ПЭГ значения введенных в зависимости $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}(x)$ и $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}(x)$ параметров a_1 , b_1 и a_2 , b_2 , приведены в табл. 1. В табл. 1 представлены также зависимости энергии Гиббса активации вязкого течения ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$) и энтальпии активации вязкого течения ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$) от концентрации ПЭГ (x). На рис. 1 показана зависимость энтропии активации вязкого течения $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ от концентрации ПЭГ (x) в исследуемых системах при 293.15 К.

Как видно из табл. 1 и рис. 1, для исследуемых систем активационные параметры вязкого течения ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) увеличиваются с ростом концентрации при данной температуре. Известно, что $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ – энергия перехода молекул из связанного состояния в активное, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ характеризует происходящие в растворе изменения энергии, а $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ – структурные изменения. Таким образом, увеличение $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ с ростом концентрации показывает, что для преодоления потенциального барьера для молекулы понадобится больше энергии.

Увеличение $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ свидетельствует о более устойчивой структуре системы, а увеличение $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ показывает, что система перешла в более структурированное состояние [1–6]. Согласно зависимостям активационных параметров вязкого течения ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) от концентрации, исследуемые системы при заданной температуре становятся более структурированными с ростом концентрации ПЭГ.

Как видно из рис. 1, при добавлении одинаковой концентрации LiOH, NaOH и KOH ($x = 0.01$) в систему вода–ПЭГ значение параметра $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ при данной температуре и концентрации уменьшается в соответствующей последовательности. Это указывает на то, что структурирование раствора за счет ПЭГ ослабляется в соответствующей последовательности. Это свидетельствует о том, что LiOH, NaOH и KOH оказывают более разрушительное действие (в соответствующей последовательности).

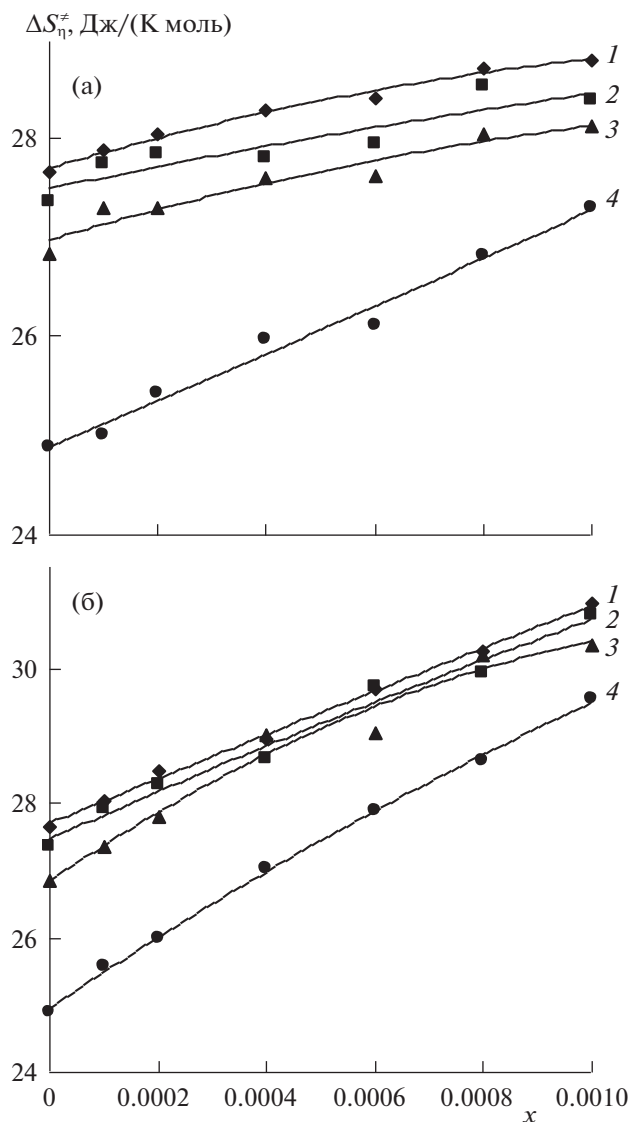


Рис. 1. Зависимости энтропии активации вязкого течения от концентрации ПЭГ в системах вода–ПЭГ (1), вода–ПЭГ–LiOH (2), вода–ПЭГ–NaOH (3) и вода–ПЭГ–KOH (4); $M_{\text{ПЭГ}} = 1000$ (а) и 4000 (б), $T = 293.15$ К, $x_{\text{LiOH}} = 0.01$, $x_{\text{NaOH}} = 0.01$, $x_{\text{KOH}} = 0.01$.

тельности) на систему вода–ПЭГ. Для объяснения этого необходимо учитывать процесс гидратации, который обусловлен электростатическим взаимодействием между ионами и молекулами воды. Отметим, что по сравнению с ионом Na^+ ион Li^+ , а по сравнению с ионом Li^+ ион K^+ характеризуются относительно слабой гидратацией [8]. Очевидно, что NaOH по сравнению с LiOH, а KOH по сравнению с NaOH системы вода–ПЭГ при данных температурах и концентрациях ока-

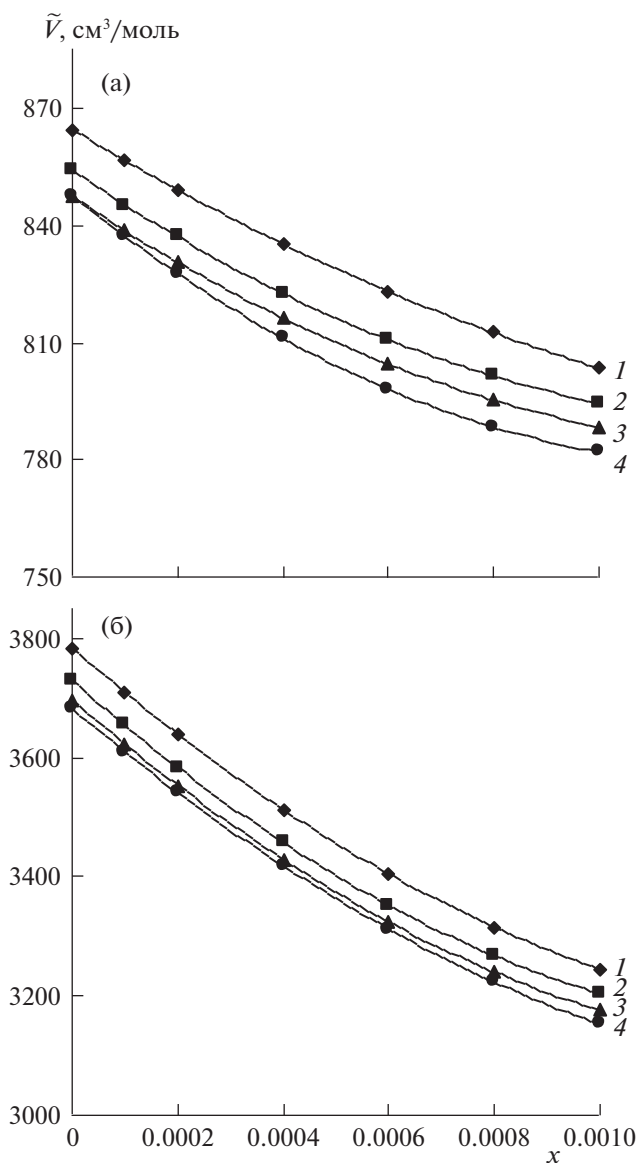


Рис. 2. Зависимости парциального молярного объема ПЭГ от концентрации ПЭГ в системах вода–ПЭГ (1), вода–ПЭГ–LiOH (2), вода–ПЭГ–NaOH (3) и вода–ПЭГ–KOH (4); $M_{\text{ПЭГ}} = 1000$ (а) и 4000 (б), $T = 293.15$ К, $x_{\text{LiOH}} = 0.01$, $x_{\text{NaOH}} = 0.01$, $x_{\text{KOH}} = 0.01$.

зывают более разрушительное действие на систему вода–ПЭГ.

На рис. 2 представлены зависимости парциального молярного объема ПЭГ в системах вода–ПЭГ, вода–ПЭГ–LiOH, вода–ПЭГ–NaOH и вода–ПЭГ–KOH при 293.15 К от концентрации ПЭГ. Как видно из рис. 2, парциальный молярный объем ПЭГ (\bar{V}) в исследуемых системах уменьшается с ростом концентрации ПЭГ. Известно, что парциальный молярный объем i -того компонента равен изменению объема при добав-

лении 1 моля компонента к данной системе [9]. Известно, что объемная доля ассоциатов больших размеров в пространстве меньше, чем сумма объемных долей разделенных на отдельные части ассоциатов в пространстве. Согласно модели двухструктурированной воды [10], вода состоит из кластеров разного размера, связанных водородными связями, и молекул свободной воды между кластерами. Согласно зависимости парциального молярного объема от концентрации, можно предположить, что молекулы ПЭГ прежде всего с помощью водородных связей соединяются со свободными молекулами воды. Это приводит к уменьшению парциального молярного объема ПЭГ за счет увеличения концентрации, т.е. за счет увеличения концентрации ПЭГ мы получаем более структурированный раствор.

Таким образом, по зависимости энтропии активированного течения и парциального молярного объема ПЭГ в растворе от концентрации можно считать, что ПЭГ оказывает структурированное влияние и на воду, и на системы вода–LiOH, вода–NaOH и вода–KOH. Но присутствие LiOH, NaOH, KOH последовательно ослабляет структурное влияние ПЭГ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Масимов Э.А., Гасанов Г.Ш., Пашаев Б.Г. // Журн. физ. химии, 2013. Т. 87. № 6. С. 969.
2. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш., Мусаева С.И. // Там же. 2013. Т. 87. № 12. С. 2151.
3. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш., Гасанов Н.Г. // Там же. 2015. Т. 89. № 7. С. 1133.
4. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш. // Там же. 2017. Т. 91. № 4. С. 644.
5. Дакар Г.М., Кораблева Е.Ю. // Там же. 1998. Т. 72. № 4. С. 662.
6. Дакар Г.М. // Там же. 2001. Т. 75. № 4. С. 656.
7. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 600 с.
8. Самойлов О.Я. // Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. С. 76–182.
9. Atkins P., De Paula J. // Physical Chemistry. Oxford University Press, 2006. 1067 p.
10. Nemethy G. // Istituto superiore di sanita-V.le Regina Elena, 299-Roma. Volume VI fascicolo speciale 1, 1970. P. 492–592.