

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.275.2

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА РАСТВОРА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ–ВОДА
ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 298 К

© 2019 г. В. В. Лоскутов^{a,*}, Г. Н. Косова^{a,b}

^aМарийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия

^bПоволжский государственный технологический университет, Йошкар-Ола, Россия

*e-mail: val_losk@rambler.ru

Поступила в редакцию 26.04.2018 г.

Проанализирована молекулярная структура смеси этиленгликоль–вода (ЭГВ) при концентрациях ЭГ $x_{EG} = 0–1.0$ на основе измерений концентрационных зависимостей вязкости и удельной электропроводности смеси при температуре 298 К. Рассчитаны значения избыточной вязкости и удельной электропроводности смеси, а также параметр Грюнберга–Ниссана. Показано, что максимум электропроводности соответствует концентрации $x_{EG} = 0.11$ и отношению молекулярного состава смеси ЭГ : вода = 1 : 8 и минимум избыточной вязкости – концентрации $x_{EG} = 0.46$ и отношению ЭГ : вода = 3 : 4.

Ключевые слова: смесь этиленгликоль–вода, вязкость, электропроводность, комплексы

DOI: 10.1134/S0044453719020171

Этиленгликоль (ЭГ, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, этандиол-2) – это простая полярная молекула. ЭГ является простейшим спиртом. В жидком состоянии ЭГ гигроскопичен, полностью смешивается с водой и многими другими полярными растворителями. Подобно воде, ЭГ формирует пространственную сетку водородных связей [1, 2], которая во многом определяет его физические и химические свойства. Как универсальный растворитель, ЭГ представляет огромный интерес в фармацевтической, химической, косметической и пищевой промышленности.

ЭГ изучался как теоретически [2–5], так и экспериментально, такими методами, как диэлектрическая релаксация [6], инфракрасная [7] и микроволновая [8] спектроскопия, ЯМР-спектроскопия [9, 10].

Смесь ЭГ с водой формирует стеклообразное состояние даже при относительно низкой концентрации ЭГ, предотвращая процесс кристаллизации при отрицательных температурах. Поэтому ЭГ является одним из важных криопротектантов [11]. ЭГ также представляет собой модельную систему для изучения конкуренции между внутри- и межмолекулярным формированием водородных связей.

Ввиду большой практической значимости ЭГ в литературе было опубликовано большое количество работ, посвященных исследованию водных растворов ЭГ, содержащих различные соли и растворенные газы. В этих работах представлены

данные о фазовых равновесиях [12–14], термодинамических и транспортных свойствах [15, 16], которые позволяют моделировать физико-химические процессы с участием ЭГ.

В последние годы был опубликован ряд работ, посвященных проводимости различных ионов в водных растворах ЭГ. Так в работе [17] исследовались транспортные свойства симметричных 1 : 1 и 2 : 2 электролитов, а также сульфата цинка в бинарной системе ЭГ–вода (ЭГВ). Анализ экспериментальных данных проводился с помощью уравнения Ли-Ватона и в этих работах были получены значения предельной молярной проводимости, константы ассоциации и расстояния между центрами ионных пар. Исходя из предельных ионных проводимостей, был рассчитан радиус Стокса. В работе [18] для модельной системы ЭГ + H_2O + CO_2 + Na_2CO_3 + NaHCO_3 представлены важные для понимания и моделирования подобных систем результаты, однако, ограниченные только карбонатами и карбогидратами.

При этом необходимо отметить, что результаты прямых измерений электропроводности системы ЭГВ в литературе практически отсутствуют, либо носят несистемный характер. Например, в работе [19] представлены результаты измерений концентрационной зависимости удельной электропроводности смеси ЭГВ в диапазоне концентраций от 0.3 до 1. Эта зависимость показывает монотонное убывание удельной электропроводности с увеличением содержания ЭГ.

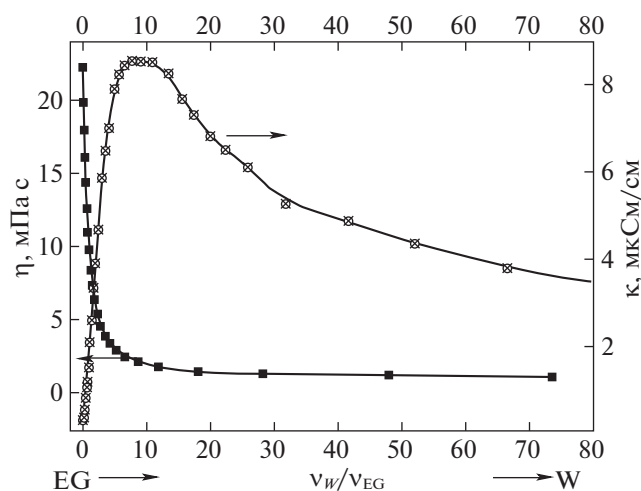


Рис. 1. Концентрационные зависимости вязкости (η) и удельной электропроводности (κ) бинарной системы этиленгликоль–вода как функция отношения количества молей воды к этиленгликолю при температуре 25°C. (Сплошные линии показаны только для большей наглядности.)

Однако, как будет показано ниже, эта зависимость имеет ярко выраженный максимум.

В работе [20] представлены значения энергии активации электропроводности бинарной смеси ЭГВ для трех значений концентрации, что очевидно, не позволяет сделать какие-либо выводы относительно влияния состава на энергию активации.

Тем не менее, анализ концентрационных зависимостей электропроводности и вязкости, так же как и их энергий активации, может помочь в изучении структуры, процессов сольватации и механизмов протонного переноса для определения влияния структуры цепочки ЭГВ на протонную проводимость при различных концентрациях. Хотя теория протонной проводимости в водных растворах началась более двухсот лет назад [21], понимание и объяснение механизмов протонного переноса получило свое развитие в последние два десятилетия.

Система ЭГВ является одной из простейших систем, которые можно рассматривать как модельные и, в то же время, как системы, на основании которых разрабатываются новые материалы, имеющие проводимость, сравнимую (и даже выше) с проводимостью электролитов, но при этом гораздо менее химически агрессивные.

Данная статья представляет собой первую часть анализа температурных и концентрационных зависимостей вязкости и удельной электропроводности бинарной системы ЭГВ. В этой работе проводится сравнительный анализ концентрационных зависимостей вязкости и проводимости при температуре 25°C с целью

оценки изменения структуры комплексов, формирующихся в бинарной смеси при изменении ее состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Смеси ЭГВ различной концентрации готовились весовым методом с помощью электронных весов (точность измерения ± 0.0001 г). Для приготовления растворов использовалась бидистиллированная вода. Чистота воды контролировалась измерением удельной электропроводности, значение которой не превышало 1.0 мкСм/см при 20°C. Погрешность в определении мольного содержания каждой жидкости не превышало ± 0.0001 . Этиленгликоль предоставлен ЗАО “ЭКОС-1”, “ч.д.а”.

Вязкости чистых жидкостей и бинарных смесей определялись с помощью вибро-вискозиметра SV-10 (AND, Japan). Образцы помещались в термостатирующую ванну. Точность определения температуры в ходе измерений составляла величину порядка ± 0.02 К. Погрешность измерения коэффициента вязкости не превышала 3%.

Удельная электропроводность исследуемых растворов и чистых жидкостей определялась погружным четырех-контактным кондуктометром HI 2300 (Hanna Instrument, USA) с датчиком HI 76310.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и в табл. 1, 2 представлены экспериментальные данные измерений концентрационных зависимостей вязкости η и удельной электропроводности κ смеси ЭГВ при температуре 25°C.

Существует несколько способов интерпретации концентрационных зависимостей вязкости, которые, требуют введения некоторых регулируемых параметров [22]. Один из наиболее употребимых способов является использование избыточной вязкости η^E , которая представляет собой разность между вязкостью смеси η и вязкостью компонентов:

$$\eta^E = \eta - (1 - x)\eta_W - x\eta_{EG},$$

где η_W и η_{EG} – вязкости чистых воды и ЭГ, x – мольная доля ЭГ. На рис. 2 представлена избыточная вязкость η^E как функция содержания ЭГ в смеси.

Для сравнительного анализа поведения вязкости и удельной электропроводности можно аналогично ввести избыточную электропроводность

$$\kappa^E = \kappa - (1 - x)\kappa_W - x\kappa_{EG},$$

Таблица 1. Значения удельной электропроводности (κ , мкСм/см) бинарной системы ЭГВ при температуре 25°C (x – мольная доля ЭГ)

x	κ	x	κ	x	κ
1.0	0.14 ± 0.01	0.2587	5.825 ± 0.015	0.043	6.49 ± 0.01
0.9625	0.25 ± 0.01	0.2247	6.46 ± 0.01	0.0373	6.08 ± 0.01
0.8944	0.325 ± 0.005	0.1985	6.98 ± 0.01	0.0306	5.25 ± 0.01
0.7897	0.495 ± 0.005	0.1693	7.905 ± 0.015	0.0235	4.84 ± 0.01
0.6935	0.77 ± 0.01	0.152	8.235 ± 0.025	0.0189	4.32 ± 0.01
0.6344	0.995 ± 0.015	0.1345	8.45 ± 0.03	0.0148	3.765 ± 0.005
0.6015	1.125 ± 0.015	0.1166	8.545 ± 0.025	0.0112	3.235 ± 0.005
0.5481	1.46 ± 0.02	0.0999	8.525 ± 0.015	0.008	3.045 ± 0.005
0.4859	2.04 ± 0.02	0.0846	8.51 ± 0.02	0.005	2.6 ± 0.01
0.4284	2.555 ± 0.025	0.0694	8.25 ± 0.02	0.003	2.095 ± 0.015
0.3811	3.29 ± 0.02	0.0605	7.66 ± 0.02	0.001	1.85 ± 0.02
0.3412	3.86 ± 0.01	0.0546	7.29 ± 0.01	0.0	1.44 ± 0.02
0.2972	4.66 ± 0.01	0.0477	6.81 ± 0.02		

где κ , κ_W и κ_{EG} – удельные электропроводности смеси и чистых компонент. Концентрационная зависимость избыточной электропроводности показана также на рис. 2.

Здесь можно отметить, что избыточная электропроводность не является общепризнанным параметром, поэтому вводится скорее для общности рассмотрения разных характеристик в единой шкале. При этом значения электропроводности чистых компонент очень малы и не оказывают существенного влияния на характер концентрационной зависимости электропроводности.

Как видно из рис. 2, в исследуемой системе можно выделить две критические концентрации, соответствующие максимуму избыточной электропроводности κ^E и минимуму избыточной вязкости η^E , которые отвечают значениям концентраций $X_1 = 0.11$ и $X_2 = 0.46$ соответственно.

Одна из самых ранних и наиболее эффективных попыток описания динамической вязкости бинарных смесей как функции их чистых компонентов была предпринята Грюнбергом и Ниссаном [23]. Они предложили простое уравнение, содержащее один регулируемый параметр, который является атрибутом межмолекулярного взаимодействия между компонентами. Уравнение

$$\ln \eta = (1 - x) \ln \eta_W + x \ln \eta_{EG} + x(x - 1)G \quad (1)$$

позволяет определить параметр Грюнберга–Ниссана G , который рассматривается как мера интенсивности взаимодействия между разными молекулами.

Для каждого значения состава x смеси, согласно (1), было определено значение параметра G :

$$G = \frac{\ln \eta - (1 - x) \ln \eta_W - x \ln \eta_{EG}}{x(x - 1)}$$

На рис. 3 показана зависимость параметра G от состава смеси при температуре 25°C. Согласно представленным данным, можно выделить три области, в двух из которых где параметр G изменяется практически линейно, но с разными наклонными аппроксимирующими линиями и область, где параметр G имеет экстремум. Значения концентраций, разделяющих эти области, очень близки по значениям концентрациям, отмеченным на рис. 2 для избыточных величин вязкости и электропроводности, т.е. $X_1 = 0.11$ и $X_2 = 0.46$. Эти концентрации соответствуют значениям, полученным в работе [24], где методами молекулярной динамики анализировались структура и характеристики сетки водородных связей смеси ЭГВ при концентрациях от 0 до 1 с шагом 0.1.

В данном представлении концентрационная зависимость параметра G позволяет провести

Таблица 2. Значения вязкости (η , мПа·с) бинарной системы ЭГВ при температуре 25°C (x – мольная доля ЭГ)

x	η	x	η	x	η
1.0	22.23	0.4668	8.46	0.1315	2.576
0.9273	19.84	0.4126	7.36	0.1039	2.215
0.8587	17.965	0.3622	6.45	0.078	1.886
0.7901	16.125	0.3106	5.465	0.0525	1.595
0.7212	14.37	0.2667	4.645	0.0343	1.408
0.6531	12.61	0.2261	3.96	0.0204	1.28
0.5874	11.05	0.1927	3.48	0.0134	1.2
0.5257	9.71	0.161	3.005		

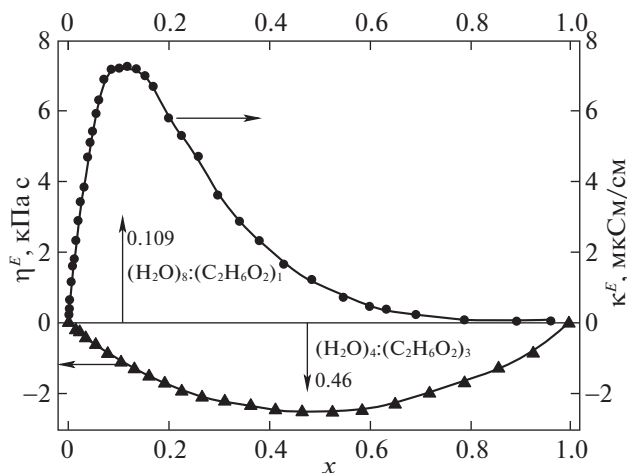


Рис. 2. Зависимость избыточной вязкости (η^E) и избыточной электропроводности (κ^E) смеси ЭГВ. На графике отмечены значения концентрации, соответствующие экстремальным значениям η^E и κ^E : максимум избыточной проводимости при $x = 0.11$ и минимум избыточной вязкости при $x = 0.46$. (Линии на графике показаны только для большей наглядности.)

аналитическое описание, тем не менее, эта задача остается вне рамок данной статьи, поскольку поведение параметра G в области $x < 0.1$ требует дополнительного исследования. Поведение $G(x)$ в этой области очень сильно зависит от значения вязкости чистой воды и в пределах погрешности измерений изменяется достаточно существенно, что не позволяет делать однозначные выводы. Однако можно отметить, что представленные результаты хорошо согласуются с аналогичными для системы метанол–вода [25].

В соответствии с [26], для идеальной жидкой смеси, состоящей из подобных молекул, концентрационная зависимость вязкости описывается уравнением

$$\eta = \exp(x \ln \eta_1 + (x - 1) \ln \eta_2), \quad (2)$$

что соответствует (1) при $G = 0$. Однако, экспериментальная вязкость смеси жидкостей, состоящих из молекул разной структуры, сильно отличается от закона, определяемого уравнением (2). Формирование комплексов в растворе приводит к увеличению вязкости по сравнению с теоретическим значением (2). На рис. 4 показано сравнение экспериментальных данных с вязкостью идеальной смеси.

Фактически, различие между значениями вязкости является следствием неидеальности исследуемой системы, которая обусловлена образованием комплексов между молекулами воды и ЭГ. Наличие комплексов в смеси ЭГВ подтверждает-

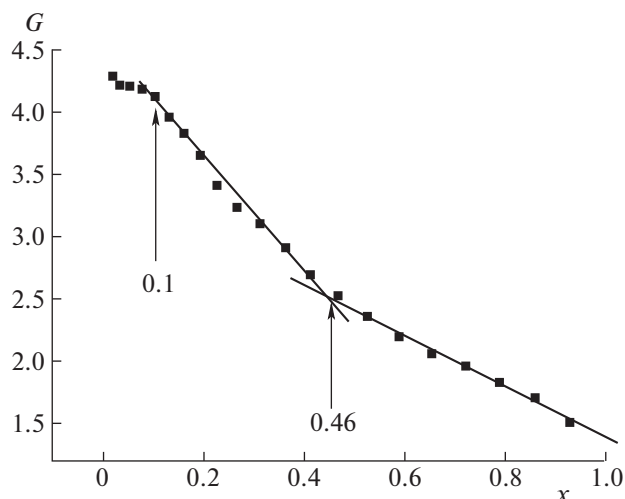


Рис. 3. Концентрационная зависимость параметра Грюнберга–Ниссана при температуре 25°C.

ся рядом экспериментальных работ с использованием различных методов, как правило, сопровождаемых компьютерным моделированием [4, 5].

Таким образом, можно сделать вывод, что значения концентраций $X_1 = 0.11$ и $X_2 = 0.46$ разделяют диапазоны концентраций, где молекулярные комплексы имеют разную структуру, т.е. варьирование параметра Грюнберга–Ниссана G соответствует изменению характера взаимодействия между водой и ЭГ при изменении состава смеси.

Количественные оценки влияния концентрации на взаимодействие молекул были проведены в работе [24], где показано, что при низкой концентрации ЭГ среднее число водородных связей,

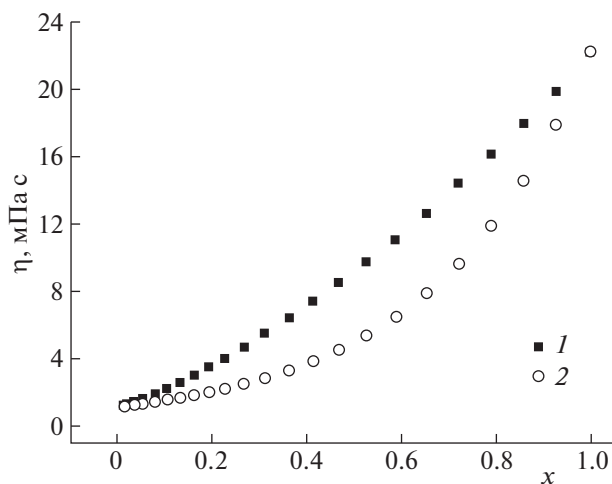


Рис. 4. Сравнение экспериментальной концентрационной зависимости (1) вязкости смеси ЭГВ с теоретическим значением (2), рассчитанным согласно (2).

приходящихся на одну молекулу спирта, оказывается очень большое: 4.79 ОН-связей на молекулу ЭГ при концентрации $x = 0.1$. Отсюда можно сделать предположение, что при концентрации ЭГ $X_1 = 0.11$ формируется цепь (кластер) из 8–9 молекул воды, к концам которой присоединены молекулы ЭГ. В случае одноатомных спиртов (метиловый, этиловый, пропиловый) эта цепь оказывается замкнутой, и образуются достаточно устойчивые комплексы, что приводит к максимуму концентрационной зависимости вязкости. В случае многоатомных спиртов подобная цепь является незамкнутой, что позволяет осуществлять обмен с другими комплексами. Поскольку такая структура соответствует максимуму электропроводности, то можно предположить, что перенос протонов в таких образованиях может происходить вдоль нескольких молекул воды, т.е. на большие расстояния без необходимости вращения молекул для создания благоприятных условий, необходимых для переноса протона. При этом, перенос протонов между комплексами осуществляется молекулой ЭГ.

В подтверждение предложенной модели можно привести результаты [24], согласно которым в этой области концентраций смешанные связи для ЭГ (ЭГ–H₂O) оказываются доминирующими на подобными (ЭГ–ЭГ) и в большинстве случаев перенос протонов осуществляется через кислород ЭГ.

Дальнейшее увеличение содержания ЭГ приводит к разбиению водных кластеров и увеличению самоассоциации спирта. Эти структуры оказываются более стабильными и, как следствие, начинает увеличиваться избыточная вязкость. При концентрации $x > 0.46$, по-видимому, для молекул воды начинают доминировать смешанные связи (H₂O–ЭГ). В такой структуре перенос протона должен осуществляться поэтапно между молекулами воды и спирта, а процессом, определяющим скорость переноса протона, является вращение молекул. Как видно из рис. 2, при концентрации $x > 0.46$ электропроводность смеси изменяется очень слабо, выходя на значение электропроводности чистого ЭГ.

Таким образом, представлен комплексный анализ концентрационных зависимостей вязкости и удельной электропроводности системы этиленгликоль–вода с целью возможной интерпретации межмолекулярных взаимодействий и формирования комплексов на основе водородных связей. Очевидно, что для более полной картины необходим анализ энергетических характеристик, зависящих от состава исследуемой системы. Поэтому целью дальнейшего исследования является анализ температурных зависимостей вязко-

сти и проводимости системы и, соответственно, их энергий активации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saiz L., Padro J.A., Guardia E. // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. P. 3187.
2. Krest'yaninov M.A., Titova A.G., Zaichikov A.M. // Russ. J. Phys. Chem. 2014. V. 88. P. 2114.
3. Balabaev N.K., Kraevskii S.V., Rodnikova M.N. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. P. 1000.
4. Jindal A., Vasudevan S. // J. Phys. Chem. B. 2017. V. 121. P. 5595.
5. Kumar R.M., Baskar P., Balamurugan K. et al. // J. Phys. Chem. A. 2012. V. 116. P. 4239.
6. Murthy S.S.N. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 6955.
7. Rodnikova M.N., Chumaevskii N.A., Troitskii V.M. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2006. V. 80. P. 826.
8. Caminati W., Corbelli G. // J. Mol. Spectrosc. 1981. V. 90. P. 572.
9. Petterson K.A., Stein R.S., Drake M.D. et al. // Magn. Reson. Chem. 2005. V. 43. P. 225.
10. Price W.S., Ide H., Arata Y. // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. P. 4784.
11. Kandlikar S.G., Bulut M. // ASME. J. Heat Transfer. 2003. V. 125. P. 317.
12. Zhou Y.-H., Li S.-N., Zhai Q.-G. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2010. V. 42. P. 764.
13. Masoudi R., Tohidi B., Danesh A. et al. // Chem. Eng. Sci. 2005. V. 60. P. 4213.
14. Butyrskaya E.V., Belyakova N.V., Rozhkova M.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2012. V. 86. P. 1721.
15. Yang C., Ma P., Jing, F. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2003. V. 48. P. 836.
16. Sun T., Teja A. S. // J. Chem. Eng. Data. 2003. V. 48. P. 198.
17. Tsierkezos N.G., Molinou I.E. // Z. Phys. Chem. 2006. B. 216. S. 961.
18. Fosbol P.L., Thomsen K., Stenby E.H. // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. P. 4565.
19. Sesta B., Berardelli M.L. // Electrochim. Acta. 1972. V. 17. P. 915.
20. Nowak-Wozny D., Maczka T. // J. Electr. Eng. 2007. V. 58. P. 55.
21. de Grotthuss C.J.T. // Ann. Chim. (Paris). 1806. V. 58. P. 54.
22. Pal A., Dass G. // J. Chem. Eng. Data. 2000. V. 45. P. 693.
23. Grunberg L., Nissan A.H. // Nature. 1949. V. 164. P. 799.
24. Kaiser A., Ritter M., Nazmutdinov R. et al. // J. Phys. Chem. B. 2016. V. 120. P. 10515.
25. Guettari M., Gharbi A. // Phy. Chem. Liq. 2011. V. 49. P. 459.
26. Ердеу-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 595 с.