

В'ЯЗКОПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ КСИЛІТУ

Сасенко Р.О.

Полтавський національний педагогічний університет імені В. Г. Короленка

Науковий керівник – Сасенко О.В., кандидат фізико-математичних наук, доцент, завідувач кафедри загальної фізики та математики Полтавського національного педагогічного університету імені В. Г. Короленка

Ряд певною мірою унікальних властивостей поліолів або багатоатомних спиртів зумовили їх широке використання в харчовій промисловості, медицині, косметології та інших галузях [1].

Робота присвячена експериментальному дослідженню в'язко-пружних властивостей водних розчинів одного з п'ятитомних спиртів – ксиліту.

Нами проведені експериментальні дослідження густини, коефіцієнта зсувної в'язкості та швидкості поширення ультразвуку у водних розчинах ксиліту в інтервалі температур 283-363 К. Вимірювання густини (ρ) проводили пікнометричним методом з похибкою 0,05%, в'язкість (ν) визначалася за допомогою капілярного віскозиметра [2] з похибкою 0,5-1%. Швидкість (c) поширення ультразвукових коливань вимірювали імпульсно-фазовим методом на частоті 15 МГц, з похибкою 0,5%, згідно з методикою [3]. Необхідні зважування проводилися на аналітичних терезах ВЛА-200 М. Температуру підтримували з точністю до 0,1°C, за допомогою ультратермостата. Досліджувалися розчини з концентраціями 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 мас.%.

Результати вимірювання густини та в'язкості показали, що при зростанні температури спостерігається зменшення як густини, так і в'язкості розчинів вивчених концентрацій у всьому інтервалі температур.

При збільшенні вмісту ксиліту густина розчинів зростає. Підвищення густини при зростанні концентрації добре описується квадратичним законом:

$$\rho = \rho_0 + kP^2 + dP, \quad (1)$$

де ρ_0 – густина води при відповідній температурі, k і d – емпіричні сталі, значення яких наведено в таблиці 1, P – концентрація у мас.%. Розраховані за рівнянням (1) значення густини відхилятимуться від експериментальних не більше ніж на 0,1%.

Коефіцієнт в'язкості розчинів з підвищенням концентрації також зростає. Проте, швидкість зміни η_s залежить від концентрації. Так, якщо в інтервалі 5 – 30 мас.% коефіцієнт в'язкості зростає в 2,5 рази, то в інтервалі 30-60 мас.% зміна сягає 7,8 рази.

Таблиця 1 – Значення величин, які входять до рівнянь (1) і (2)

T, К	$k, 10^{-6}$ $\text{кг/м}^3(\text{мас}\%)^2$	$d, 10^{-3}$ $\text{кг/м}^3(\text{мас}\%)$	$a, 10^{-2}$ $\text{м/с}(\text{мас}\%)^2$	b $\text{м/с}(\text{мас}\%)$
293	7	3	2,84	4,4812
313	8	3,3	3,14	3,3225
333	8	3,2	2,8	2,8963

Швидкості звуку в розчинах з концентрацією 60 мас.% монотонно зменшуються зі зростанням температури за лінійним законом. Для розчинів з концентраціями 50 мас.% та нижче, температурні залежності швидкості звуку, як і у воді, носять нелінійний характер та мають чітко виражений максимум швидкості, який зміщується, порівняно з водою, в бік нижчих температур, зі збільшенням концентрації.

Концентраційні залежності швидкості поширення звуку в розглядуваному інтервалі температур добре описуються квадратичною залежністю:

$$c = c_0 + aP^2 + bP, \quad (2)$$

де c_0 – швидкість звуку у воді при відповідній температурі, P – концентрація у мас.%, a і b – емпіричні сталі, значення яких, для ряду температур, наведені в таблиці 2. Розраховані за (2) значення швидкості не відрізняються від експериментальних більше ніж на 0,5%.

Для визначення термодинамічних характеристик в'язкої течії користуються теорією [4], відповідно до якої:

$$\eta_s = \frac{hN_A}{\chi'V_\mu} \exp(\Delta G_{\eta_s}^\ddagger / RT) = \frac{hN_A}{\chi'V_\mu} \exp\left(\frac{\Delta H_{\eta_s}^\ddagger - T\Delta S_{\eta_s}^\ddagger}{RT}\right), \quad (3)$$

де h – стала Планка, N_A – стала Авогадро, χ' – трансмісійний коефіцієнт, V_μ – молярний об'єм, $\Delta G_{\eta_s}^\ddagger$ – вільна енергія, $\Delta H_{\eta_s}^\ddagger$ – ентальпія, $\Delta S_{\eta_s}^\ddagger$ – ентропія активації в'язкої течії.

Проаналізувавши експериментальні дані про в'язкості розчинів ксиліту, ми встановили, що логарифм кінематичної в'язкості від оберненої температури має лінійну залежність. Це дозволило, використовуючи співвідношення:

$$\Delta H_{\eta_s}^\ddagger = R \partial \ln \nu / \partial T^{-1}, \quad (4)$$

де $\nu = \eta_s / \rho$ – кінематична в'язкість, визначити ентальпію активації в'язкої течії.

Далі, поклавши $\chi' = 1$ послідовно застосовуючи формули:

$$\Delta G_{\eta_s e}^\ddagger = RT \ln(\nu \mu / hN_A), \quad (5)$$

$$\Delta G_{\eta_s e}^\ddagger = \Delta H_{\eta_s}^\ddagger - T\Delta S_{\eta_s e}^\ddagger, \quad (6)$$

визначаємо емпіричні вільну енергію й ентропію активації в'язкої течії.

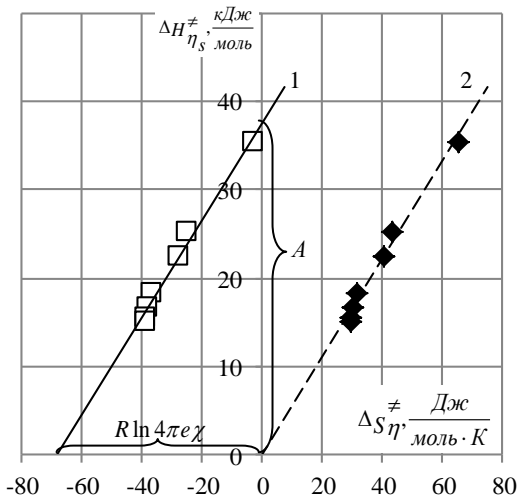


Рис. 1. Залежність ентальпії активації в'язкої течії від емпіричної ентропії (1). Залежність ентальпії активації в'язкої течії від істинної ентропії (2).

Істинні значення величин $\Delta S_{\eta_s}^\ddagger$ і $\Delta G_{\eta_s}^\ddagger$ розраховують, користуючись лінійною залежністю між ентальпією та ентропією – кінетичним компенсаційним ефектом, яка описується рівнянням

$$\Delta H_{\eta_s}^\ddagger = A + T_k^\ddagger \Delta S_{\eta_{se}}^\ddagger \quad (7)$$

і зображена на *рисунку 2* (пряма 1).

За даними *рисунка 1*, легко визначити величини A та χ , а потім істинні значення ентропії та вільної енергії за співвідношеннями:

$$\Delta S_{\eta_s}^\ddagger = \Delta S_{\eta_{se}}^\ddagger - R \ln 4\pi\epsilon\chi, \quad (8)$$

$$\Delta G_{\eta_s}^\ddagger = \Delta G_{\eta_{se}}^\ddagger + RT \ln 4\pi\epsilon\chi. \quad (9)$$

За нашими даними, величина $A = 37,7$ кДж/моль, а $T_k^\ddagger \approx 550$ К. Трансмісійний коефіцієнт дорівнює $\chi = 8 \cdot 10^{-6}$.

Результати розрахунку зазначених величин для всіх досліджених розчинів представлено в таблиці 2.

Маючи значення трансмісійного коефіцієнта χ , розраховують енергію фононів ΔE^+ , необхідну для в'язкої течії, використавши рівняння:

$$\Delta E^+ / RT_k^\ddagger = \sqrt{-2 \ln 2 \chi}. \quad (10)$$

Одержані значення вільної енергії активації в'язкої течії дозволяють розрахувати час релаксації зсувної в'язкості досліджуваних розчинів

$$\tau_{\eta_s} = (h/kT) \cdot \exp(\Delta G_{\eta_s}^\ddagger / RT). \quad (11)$$

Значення енергії збудження у водних розчинах ксиліту, відповідно до (11), складає $\Delta E^+ = 19,1$ кДж/моль, а величина $\Delta E^+ / RT_k^\ddagger \approx 5$, це означає, що перехідний стан активного комплексу в процесі в'язкої течії виникає за участі щонайменше п'яти фононів.

Таблиця 2 – Термодинамічні характеристики та час релаксації зсувної в'язкості водних розчинів ксиліту

Р мас. %	$\Delta H_{\eta_s}^\ddagger$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G_{\eta_{se}}^\ddagger$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta S_{\eta_{se}}^\ddagger$, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\Delta G_{\eta_s}^\ddagger$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta S_{\eta_s}^\ddagger$, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\tau_s, 10^{-12} \text{ с}$
5	15,0	26,8	-39,1	6,2	29,1	1,8
10	15,6	27,3	-38,6	6,6	29,6	2,2
20	16,8	28,3	-38,0	7,6	30,1	3,3
30	18,3	29,4	-36,9	8,8	31,3	5,2

40	22,5	30,9	-27,7	10,2	40,5	9,3
50	25,2	32,7	-24,8	12,1	43,4	19,0
60	35,5	36,4	-2,8	15,7	65,3	81,2

Результати розрахунку часу релаксації зсувної в'язкості τ_{η_s} досліджуваних розчинів, виконані за формулою (11), представлені в таблиці 3. Звертає на себе увагу той факт, що значення τ_{η_s} зазнає 9-разового зростання в інтервалі концентрацій 40-60 мас.%, тоді як в області 0-40 мас.% зростання складає тільки 5 разів. Зростання активаційних параметрів в'язкої течії швидше за все свідчить про зміну характеру й енергії міжмолекулярних зв'язків при відсутності принципових відмінностей в механізмах в'язкої течії.

Експериментально отримані дані про швидкість поширення ультразвуку та густину дають можливість розрахувати значення адіабатичної стисливості [4] $\beta_s = 1/\rho c^2$. Результати розрахунків адіабатичної стисливості представлені на

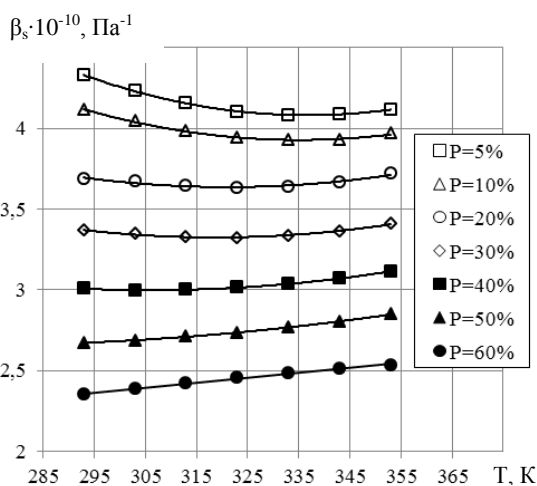


Рис. 2. Залежності адіабатичної стисливості від температури водних розчинів ксиліту різних концентрацій.

рис. 2, у вигляді залежності адіабатичної стисливості від температури. Як бачимо з рисунка 2, мінімум стисливості зазнає зміщення в бік низьких температур. Така поведінка температури мінімуму стисливості свідчить про значний вплив розчинених молекул ксиліту на найближчі молекули води. Тобто стисливість водних розчинів ксиліту до концентрацій 30 мас.% визначається, у першу чергу, ближньою гідратацією.

У розчинах ксиліту з концентраціями 40-50 мас.% формується принципово нова структура розчину, в якій все більшу роль починають відігравати процеси взаємодії

між гідратованими молекулами ксиліту. У розчинах з концентрацією 60 мас.% переважною, очевидно, є структура рідкого ксиліту, й мінімум стисливості та максимуми швидкості зникають.

Проведені дослідження водних розчинів ксиліту дозволяють стверджувати, що процеси, які протікають при зсувних деформаціях у розчинах ксиліту, є однотипними, оскільки спостерігається компенсаційний ефект. Крім того, ці процеси можна розглядати як мономолекулярні реакції розриву й утворення міжмолекулярних зв'язків між кінетичними одиницями динамічної макросистеми, якою є будь-який об'єм розчину ксиліту.

Список використаних джерел:

1. Ghosh S., Sudha M. L. A review on polyols: new frontiers for health-based bakery products. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*. 2012. Vol. 63 (3). P. 372–379.

2. Пристрій для вимірювання в'язкості рідких речовин: пат. 94735 Україна: МПК G01N 11/00/2014. № u201406993; заявл. 23.06.2014, опубл. 25.11.2014, Бюл. № 22. 7 с.
3. Руденко О. П., Сперкач В. С. Експериментальні методи визначення поглинання звуку в рідинах: метод. реком. для студ. фізичн. спец. Полтава: ПДПУ, 1992. 68 с.
4. Шапаронов М. И. Механизмы быстрых процессов в гидкостях. М. : Высш. шк., 1980. 352 с.