

УДК 66.061.014

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ ВОДНОГО РАСТВОРА ЭТАНОЛА

Арефьев Р.В., Монастырский Л.М.

ГОУ ВПО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, e-mail: info@sfedu.ru

В ходе выполнения одной из работ лабораторного физического практикума по молекулярной физике были получены не совсем обычные результаты, в результате чего было принято решение провести эксперимент с большей точностью, дабы опровергнуть или подтвердить первоначальные данные. В данной работе исследовалась зависимость динамической вязкости водных растворов этанола от различных его концентраций при температуре 25 °С. По результатам измерений построен график зависимости вязкости от концентрации. В районе концентрации этанола ~ 50% обнаружен максимум исследуемой зависимости. Результаты эксперимента сравнивались с данными других авторов по аналогичным растворам. Сделаны попытки объяснить его происхождение тем, что при этих концентрациях молекулы образуют упорядоченные и довольно устойчивые комплексы. В области высоких концентраций спирта происходит встраивание молекул воды в собственную структуру спирта. Встроенные в линейные водно-спиртовые ассоциаты молекулы воды сшивают соседние цепи поперечными водородными связями, что проявляется, в частности, в увеличении вязкости при добавлении к спирту уже небольших количеств воды. Можно также предположить, что на молекуле воды замыкаются своими концами три или четыре цепи из молекул спирта. В водно-спиртовых смесях наиболее весомый вклад в образование комплексов молекул вносят специфичные свойства воды как растворителя, а именно образование водородных связей между молекулами воды и спирта.

Ключевые слова: водный раствор, этанол, динамическая вязкость, число степеней свободы, водородная связь

VALIDATION OF THE EXPERIMENTAL DISTRIBUTION MEASURED PHYSICAL QUANTITY CLOSE TO THE NORMAL DISTRIBUTION

Arefiev R.V., Monastyrskiy L.M.

Southern federal University, Rostov-on-Don, e-mail: e-mail: info@sfedu.ru

In the course of performing the practical work on molecular physics were obtained is not quite usual results, with the result that it was decided to conduct an experiment with greater precision in order to refute or confirm the initial data. In this work, we investigated the dependence of dynamic viscosity of aqueous solutions of ethanol from various concentrations at a temperature of 25 °С. The results of measurements built by the graph of dependence of viscosity on concentration. In the area of concentration of ethanol ~ 50% of the detected maximum of the investigated dependence. The experimental results were compared with data of other authors for similar solutions. Attempts to explain its origin by the fact that at these concentrations the molecules form orderly and fairly stable complexes. In the field of high concentrate alcohol is the embedding of water molecules in the own structure of the alcohol. Built-in linear water-spirit associates of the water molecules legated adjacent cross chain hydrogen bonds, which is manifested, in particular, the viscosity increase by adding to the alcohol already small amounts of water. We can also assume that the water molecule are looped at their ends about three or four chains of alcohol molecules In water-alcohol mixtures the most significant contribution to the formation of complexes of molecules contribute to the specific properties of the water solvent, namely, the formation of hydrogen bonds between molecules of water and alcohol.

Keywords: aqueous solution, ethanol, dynamic viscosity, the number of degrees of freedom, hydrogen bond

В ходе выполнения одной из работ физического практикума по молекулярной физике были получены не совсем обычные результаты, в результате чего было принято решение провести эксперимент с большей точностью, дабы опровергнуть или подтвердить первоначальные данные.

В данной работе исследовалась зависимость динамической вязкости водных растворов этанола от различных его концентраций при температуре 25 °С. В качестве оборудования использовался капиллярный вискозиметр, представляющий собой два сообщающихся сосуда, один из которых соединён с грушей и содержит в себе капилляр, через который под действием силы тяжести проходит строго фиксированный

объём исследуемой жидкости. После каждой серии замеров вся конструкция тщательно промывалась, чтобы не допустить смешения растворов и нарушения концентрации. Результаты эксперимента приведены в табл. 1.

По результатам измерений построен график зависимости вязкости от концентрации, представленный на рис. 1.

Мы сравнили результаты нашего эксперимента с некоторыми результатами [2] исследования зависимости динамической вязкости от концентрации метанола (рис. 2) и 1-пропанола (рис. 3).

Ввиду того, что для проведения эксперимента не удалось найти метанол и 1-пропанол, графики для их растворов построе-

ны по справочным данным, в то время как график 1 построен исходя из данных, полученных в ходе нашего эксперимента. Из построенных графиков ясно видно, что зависимость вязкости от концентрации спиртов содержит экстремум. Для этанола максимум расположен при концентрации ~ 50% , для метанола ~ 40% и для 1-пропанола ~ 60%.

Аналогичные результаты приведены в [3] для водного раствора этилового спирта, где также виден максимум концентрации этилового спирта при 60% содержания спирта.

Таблица 1
Зависимость водного раствора этанола от концентрации

Концентрация, %	Среднее значение вязкости, Па·с·10 ⁻³	Погрешность измерения
20	1,45	0,014
30	1,74	0,026
40	1,78	0,01
50	1,84	0,03
60	1,70	0,01
70	1,56	0,03
80	1,48	0,01
96	1,33	0,01

Описание термодинамических свойств и строения смесей воды со спиртами во всем интервале концентраций на основе какой-либо одной и простой модели невозможно. Смесей воды со спиртами в области

высоких концентраций следует рассматривать как смеси спиртов с некими особыми нереализуемыми непосредственно состояниями воды, в которых структура, свойственная собственно воде, разрушена.

Вода и спирты обладают протоиодонорными протоиоакцепторными группами. Поэтому молекулы воды друг с другом и молекулы спирта друг с другом образуют водородные связи [4]. Следовательно, обе жидкости ассоциированы, но обладают различной структурой. Их взаимное смешение зависит от соотношения энергии Н-связи «вода-вода» и «спирт-вода», от взаимодействия алкильных радикалов друг с другом и от гидрофобного взаимодействия последних с водой. В зависимости от всех этих взаимодействий наблюдаются разные величины и знаки термодинамических параметров смешения.

Существуют различные механизмы растворения спиртов в воде и воды в спиртах. При переходе в раствор воды её трехмерная сетка водородных связей распадается на небольшие фрагменты и мономерные молекулы. И те и другие образуют Н-связи с молекулами спирта. Полагают, что при этом происходит почти полная замена Н-связей «вода-вода» на связи «вода-спирт», что сопровождается экзотермическим эффектом. При растворении спирта в воде маленькие молекулы спирта могут внедряться в её ажурную структуру, а при внедрении больших молекул необходимо затратить работу на образование полостей в воде – растворение сопровождается поглощением тепла.

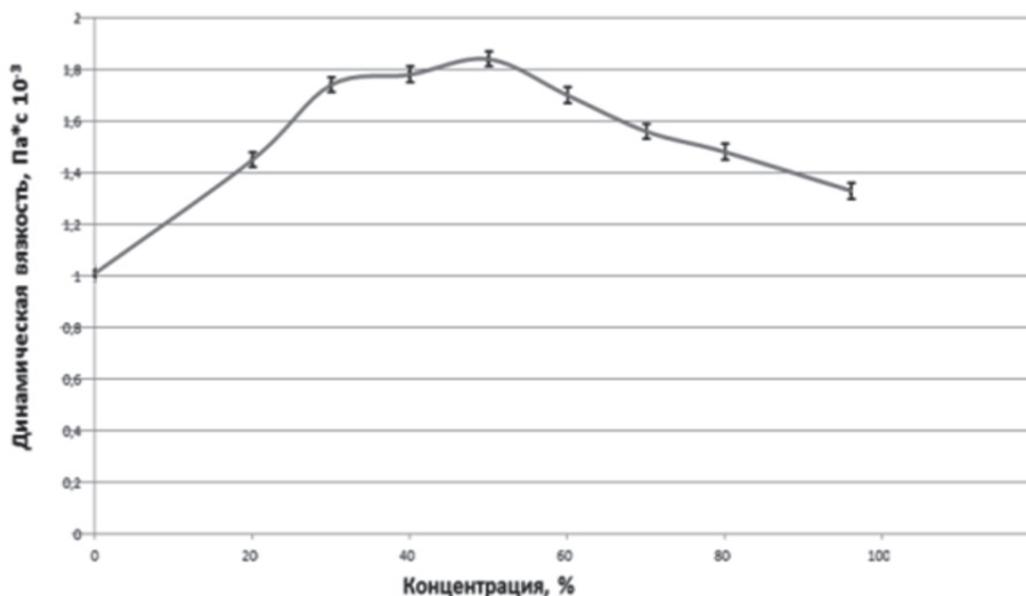


Рис. 1. Раствор этанола

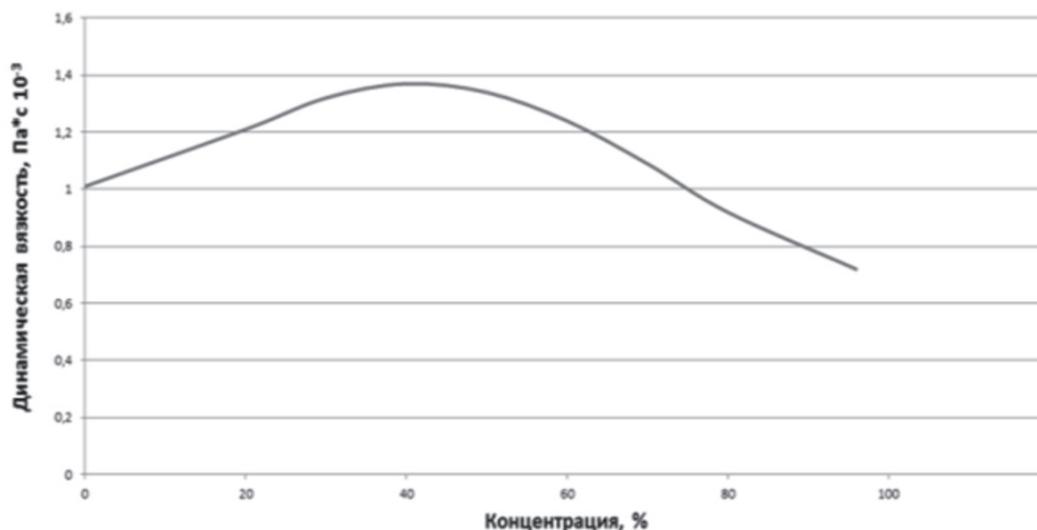


Рис. 2. Раствор метанола

Таблица 2

Вязкость водных растворов этилового спирта

Вещество	$\eta \cdot 10^3$ (Па·с) при содержании растворенного вещества, вес. %									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Этиловый спирт, T = 298K	1,323	1,815	2,18	2,35	2,4	2,24	2,04	1,75	1,42	1,096

В области высоких концентраций спирта происходит встраивание молекул воды в собственную структуру спирта. Встроенные в линейные водно-спиртовые ассоциаты молекулы воды сшивают соседние цепи поперечными водородными связями, что проявляется, в частности, в увеличении вязкости при добавлении к спирту уже небольших количеств воды. Можно также предположить, что на молекуле воды замыкаются своими концами три или четыре цепи из молекул спирта.

Феноменологическую картину взаимодействия компонентов раствора можно представить следующим образом. Для простоты рассмотрим систему из двух частиц, которые находятся на бесконечно большом расстоянии друг от друга, и между ними не действуют никакие силы. При сближении частиц на некотором расстоянии друг от друга между ними возникает взаимодействие электростатической природы как наиболее дальнедействующее. При этом электростатическое взаимодействие вносит основной вклад в работу сил притяжения. За счет действия этих сил расстояние между частицами уменьшается до некоторого равновесного расстояния r , которое соответствует равенству сил притяжения и отталкивания электростатической природы. Но на расстоянии r уже

возникает взаимодействие, обусловленное химической природой частиц, которое, начиная с расстояния r , превалирует во вкладе сил притяжения и сближает частицы до другого равновесного расстояния.

Следует отметить, что химическая природа частиц может приводить не только к притяжению (взаимодействия типа «донор-акцептор», «кислота-основание», «нуклеофил-электрофил» и др.), но и к отталкиванию. Вполне очевидно, что на расстояниях меньших электростатическое взаимодействие проявляется только в работе сил отталкивания.

Механизм появления данного экстремума можно объяснить тем, что при данной концентрации молекулы образуют упорядоченные и довольно устойчивые комплексы, которые и приводят к образованию максимальной вязкости раствора [3].

С появлением связи между молекулами воды и спирта число внешних степеней свободы частиц уменьшается, что ведёт к уменьшению энтропии раствора и стабилизации образовавшегося комплекса. В водно-спиртовых смесях наиболее весомый вклад в образование комплексов молекул вносят специфические свойства воды как растворителя, а именно образование водородных связей между молекулами воды и спирта [3, 4].

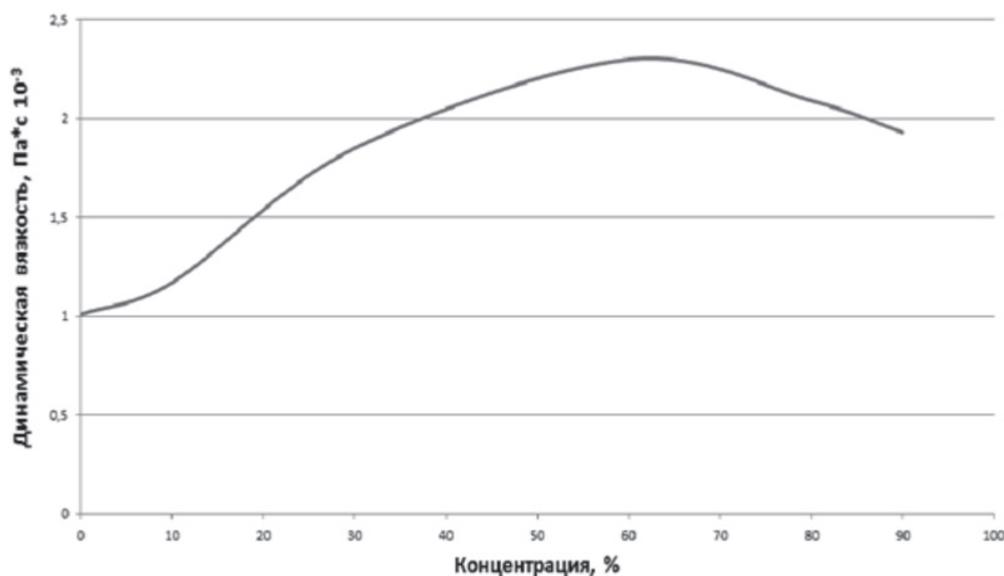


Рис. 3. Раствор 1-пропанола

Исследования спиртов показали, что в жидких спиртах имеются прочные ассоциаты, обязанные образованию водородных связей между молекулами. При этом молекулы метилового, этилового и высших спиртов образует цепочечные ассоциаты. Начиная от пропанола, по мере увеличения размера алкильного радикала структура спирта становится более плотной: среднее число ближайших соседей фиксированной молекулы увеличивается от 3,0 у бутилового до 5,3 у децилового спирта. Следовательно, с увеличением числа атомов углерода в алкильном радикале, вследствие дисперсионного взаимодействия, упорядоченность спиртов возрастает.

Водород принято считать одновалентным, но это не полностью отражает способность водорода соединяться с другими атомами. Атом водорода, имеющий сильную хим. связь с каким-либо атомом X (в данном случае это преимущественно кислород) часто может образовывать вторую хим. связь с другим атомом или группой атомов Y [1]. Обычно эта вторая связь намного слабее первой. Чтобы различить их, слабую связь называют водородной или H-связью и обозначают X- H.....Y. Однако бывают случаи, когда обе связи водорода различаются мало или даже одинаковы.

H-связь широко распространена и сильно влияет на свойства не только воды, но и многих других веществ. Водородная связь, подобно другим химическим связям, образуется только при непосредственном контакте между молекулами. Она локали-

зована в пространстве. Положение водородной связи в молекуле и направление её действия фиксированы, хотя и не столь жёстко, как для сильных химических связей.

Положение водородной связи в пространстве и её направление строго фиксировано, хотя и не столь сильно, как для сильных хим. связей. Водородные связи в зависимости от того, с каким атомом её образует водород, условно можно разделить на сильные и слабые. Так, например, к сильным можно отнести связи O-H с энергией 20 кДж/моль, а к слабым – C-H с энергией 4 кДж/моль.

Способность молекул спирта к образованию H-связей зависит также от конфигурации радикалов. По мере роста алкильного ряда спиртов, радикалы частично или полностью экранируют другие атомы, препятствуя тем самым образованию устойчивых связей. При образовании водородной связи происходит перераспределение электронной плотности между атомами, её образующими.

Следующая формула позволяет рассчитать значение величины K, которая несет информацию о силе связи H – O:

$$K = \frac{N_1}{N_2} = \frac{\omega M_2}{(1 - \omega)M_1},$$

где N_1 – число молекул спирта,
 N_2 – число молекул воды,
 M_1 – молярная масса спирта,
 M_2 – молярная масса воды,
 ω – концентрация раствора.

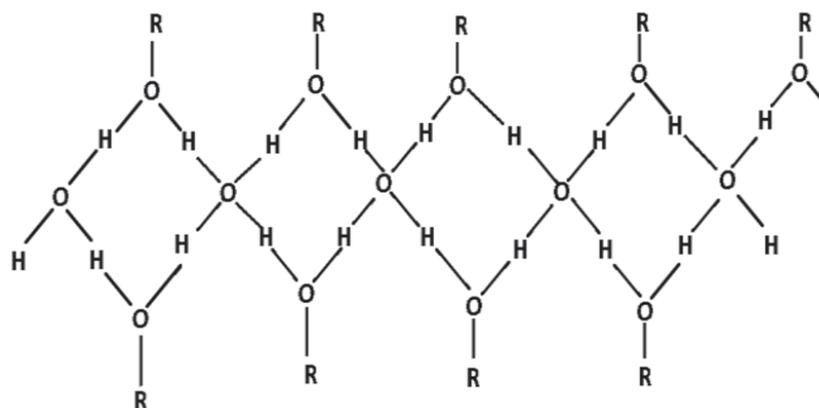


Рис. 4. Одна из возможных конформаций комплексов

Если предположить, что в растворе будут образовываться только сильные связи Н-О между молекулами воды и гидроксильной группой в спиртах, то отношение K было бы 0,5. Если предположить, что каждая молекула спирта будет образовывать как сильные, так и слабые связи с молекулами воды, то $K < 0,5$, но по мере роста алкильного ряда будет стремиться к 0,5, из-за того что радикалы будут частично экранировать атомы, участвующие в образовании водородной связи. Для наших растворов получены следующие значения: $K_M = 0,37$, $K_{ст} = 0,39$, $K_{пр} = 0,45$. Это полностью подтверждает наши предположения.

Молекулы воды в растворе всегда связаны 4 Н-связями с соседними молекулами [5]. При этом возможно несколько способов (рис. 4) размещения воды в растворе:

- встраивание воды в линейные ассоциаты спирта;
- образование смешанных водно-спиртовых ассоциатов, причём молекулы воды могут сшивать соседние цепи поперечными водородными связями.

Общая картина растворения воды в спиртах может выглядеть следующим образом: при переходе в раствор первичная структура воды, связанная трёхмерной системой Н-связей, диспергируется на небольшие фрагменты и мономерные молекулы. Те и другие образуют Н-связи с молекулами спирта. Свободные молекулы воды по данным ИК-спектроскопии в изучаемых растворах отсутствуют. Наименьшая доля спектроскопических мономеров воды обнаружена в её растворах в метаноле. Это позволяет предположить, что при образовании

подобных растворов происходит почти полная замена разорванных Н-связей «вода-вода» на связи «спирт-вода». В пользу такого предположения свидетельствует также экзотермический эффект растворения воды в метиловом спирте.

В заключение заметим, что, несмотря на большую информативность, методы классической термодинамики, использованные в этой работе, имеют измestные ограничения. Так, классическая термодинамика не позволяет рассчитать абсолютные значения термодинамических функций, она не описывает отклонения от равномерного распределения, т.е. те флуктуации, которые играют существенную роль, она не вскрывает связи макроскопических свойств системы с микроскопическими характеристиками молекул. Поэтому для выяснения полной картины наблюдаемых в работе закономерностей необходимо использовать более строгие методы статистической теории растворов.

Список литературы

1. Белоусов В.П. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. – Л. Химия, 1983 – 264 с.
2. Михайлов В.А., Григорьева Э.Ф. Строение и термодинамика водных растворов спиртов в области высоких концентраций спирта. II Журнал структурной химии. – 1975. – Т. 16. – № 3. – С. 401–409.
3. Справочник химика. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. Том 3, изд. 2. – М. Химия, 1965. – 1008 с.
4. Тагер А.А. Основы учения о растворах неэлектролитов. Учеб. Пособие. – Екатеринбург. Изд-во Урал. ун-та, 1993. – 312 с.
5. Шахпаронов М. И. Введение в современную теорию растворов. Учеб. Пособие для вузов. – М.: «Высш. школа», 1976. – 296 с.