

О СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ В РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ NaOH И KOH

Э.А. МАСИМОВ,

*Бакинский Государственный Университет
AZ-1148, ул. З.Халилова, 23*

В.Г. ПАШАЕВ,

*Азербайджанский Международный Университет
7-Микрорайон Внешнекруговая улица, 3173 квартал*

Г.Ш. ГАСАНОВ, Х.Ф. АББАСОВ

*Бакинский Государственный Университет
AZ1148, ул. З.Халилова, 23*

Были исследованы активационные параметры вязкого течения и электропроводности разбавленных водных растворов NaOH и KOH при температурах 293.15-323.15 К, а также изучены зависимости парциальных молярных объемов NaOH и KOH от их концентрации в растворе. Полученные результаты показывают, что оба вещества при рассмотренных температурах и концентрациях разрушают структуру воды.

It was investigated the activation parameters of viscous flow and electroconductivity for diluted water solutions NaOH and KOH at temperature 293.15-323.15 K and it was study the cocentration dependences of partial molar volume of NaOH and KOH in solutions, too. The obtained results show that both matters destroy the water structure in the considered temperature and concentration ranges.

Известно, что ионы Na^+ и K^+ выполняют очень важную роль в мембранах клетки, а также при передаче информации. Благодаря тому, что все эти процессы происходят в водной среде, исследование структурных изменений в водных растворах NaOH и KOH является весьма актуальной задачей, стоящей перед современной биофизикой и физической химией.

В данной работе измерены динамическая вязкость, электропроводность и плотность водных растворов NaOH и KOH в интервале температур 293.15-323.15 К и при концентрациях 0.1-0.5 моль/л. Используя полученные из опыта результаты, были определены активационные параметры вязкого течения (ΔG_η^\ddagger , ΔS_η^\ddagger , ΔH_η^\ddagger) и электропроводности (ΔG_σ^\ddagger , ΔS_σ^\ddagger , ΔH_σ^\ddagger), а также парциальные молярные объемы (\tilde{V}) NaOH и KOH в растворе при рассмотренных температурах и концентрациях и были проанализированы структурные изменения, происходящие в этих растворах.

Свободная Гиббсова энергия активации вязкого течения (ΔG_η^\ddagger) в растворах была вычислена по формуле [1,2]:

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

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, η – динамическая вязкость раствора, η_0 – вязкость при бесконечно большой температуре, т.е. соответствующая вязкости газовой фазы.

η_0 было определено по теории Эйринга по формуле

$$\eta_0 = \frac{N_A h \rho}{\sum_{i=1}^N x_i M_i} \quad (2)$$

где N_A – постоянная Авогадро, h – постоянная Планка, ρ – плотность раствора, x_i и M_i – молярная доля и молярная масса i -го компонента раствора, соответственно.

Энтальпия активации вязкого течения (ΔH_η^\ddagger) была вычислена по формуле [3]

$$\Delta H_\eta^\ddagger = R \frac{d \ln \frac{\eta}{\rho}}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (3)$$

Для этого был построен график зависимости $\ln \frac{\eta}{\rho}$ от температуры для каждой концентрации и была выбрана функция, наилучшим образом описывающая данную зависимость:

$$\ln \frac{\eta}{\rho} = a_0 + a_1 \left(\frac{1}{T} \right) + a_2 \left(\frac{1}{T} \right)^2 \quad (4)$$

где a_0 , a_1 и a_2 – не зависящие от температуры коэффициенты, которые определялись методом математической оптимизации. Учитывая (4) в (3), для ΔH_η^\ddagger получим следующее выражение:

$$\Delta H_\eta^\ddagger = R \left(a_1 + 2a_2 \left(\frac{1}{T} \right) \right) \quad (5)$$

Вычисляя $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ по формуле (1), а $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ – по формуле (5), можно найти энтропию активации $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ из известного выражения:

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

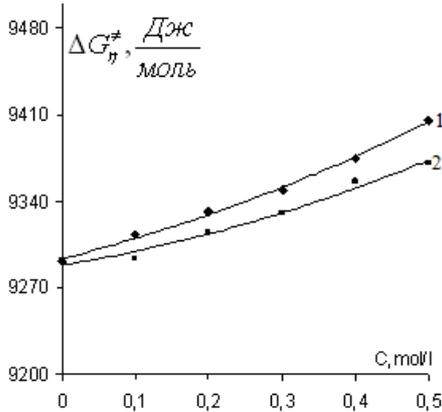


Рис.1. Концентрационная зависимость Гиббсовой энергии активации вязкого течения водных растворов NaOH и KOH (T=293.15 K) 1-NaOH, 2-KOH

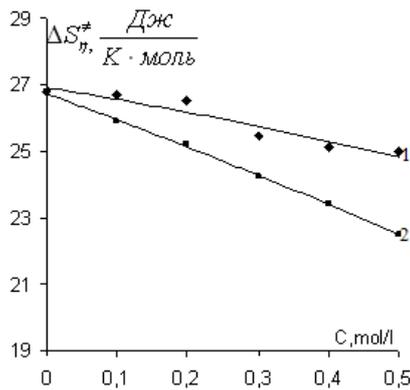


Рис.2. Концентрационная зависимость энтропии активации вязкого течения водных растворов NaOH и KOH (T=293.15 K) 1-NaOH, 2-KOH

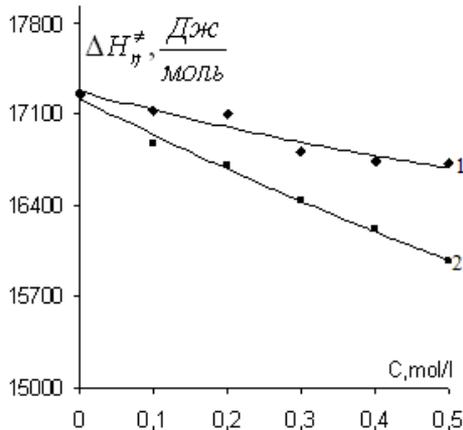


Рис.3. Концентрационная зависимость энтальпии активации вязкого течения водных растворов NaOH и KOH (T=293.15 K) 1-NaOH, 2-KOH

течения водных растворов NaOH и KOH при температуре T=293.15 K.

Как видно из рисунков, с ростом концентрации обоих веществ параметр $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ растет, а $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ и $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ уменьшаются.

Энергия Гиббса активации электропроводности $\Delta G_{\sigma}^{\ddagger}$ растворов была найдена по формуле [2,4]

$$\Delta G_{\sigma}^{\ddagger} = -RT \ln \frac{\sigma}{\sigma_0} \quad (7)$$

где σ - электропроводность раствора при температуре T, σ_0 - коэффициент, зависящий от природы, концентрации раствора и слабо зависящий от температуры.

Как видно из формулы (7), $\Delta G_{\sigma}^{\ddagger}$ строго зависит от значения σ_0 . Для нахождения σ_0 был использован следующий метод приближения. Сначала для проверки закона Вальдена построили график температурной зависимости произведения $\eta\sigma$ для обоих растворов [2].

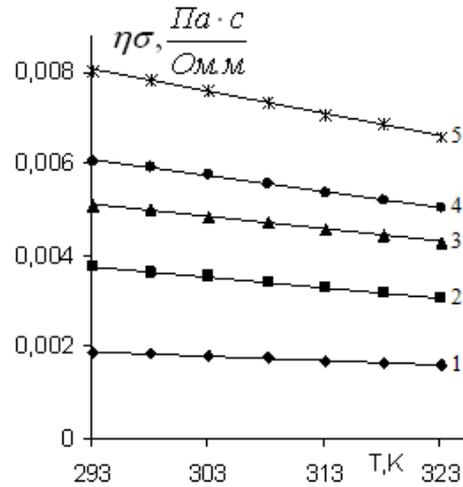


Рис.4. Температурная зависимость произведения $\eta\sigma$ для водного раствора NaOH при разных концентрациях

1- $0.1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, 2- $0.2 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, 3- $0.3 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$,
4- $0.4 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, 5- $0.5 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$

Как видно из рис. 4 и 5, произведение $\eta\sigma$ для водных растворов как NaOH, так и KOH с ростом температуры уменьшается, и скорость этого спада с ростом концентрации растет. Затем построили график температурной зависимости $\eta\sigma^m$ (рис. 6 и 7), предварительно выбрав m так, чтобы рассмотренное произведение не зависело от температуры [2]. Для обоих рассмотренных растворов было получено m=1.485. Тогда можно написать:

$$\eta\sigma^m = \eta_0\sigma_0^m \quad (8)$$

На рис. 1, 2 и 3 показаны графики концентрационных зависимостей активационных параметров вязкого

или

$$\sigma_0 = \sigma_m \sqrt{\frac{\eta}{\eta_0}} \quad (9)$$

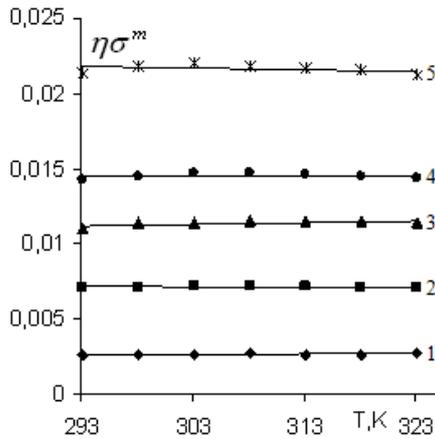


Рис.5. Температурная зависимость произведения $\eta\sigma$ для водного раствора KOH при разных концентрациях

- 1- $0.1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, 2- $0.2 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, 3- $0.3 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$,
4- $0.4 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, 5- $0.5 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$

Определяя η_0 по формуле (2) и подставив экспериментальные значения η и σ в формулу (9) находим σ_0 .

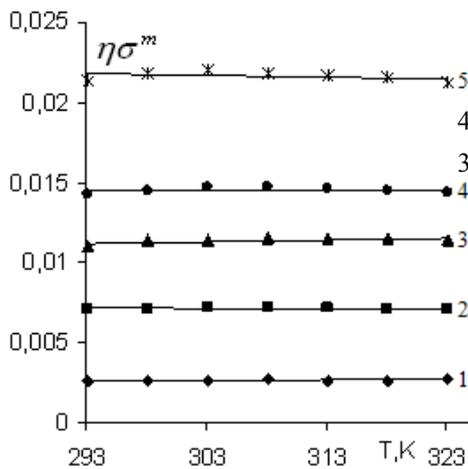


Рис.6. Температурная зависимость произведения $\eta\sigma^m$ водного раствора NaOH при разных концентрациях

- 1- $0.1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, 2- $0.2 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, 3- $0.3 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$,
4- $0.4 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, 5- $0.5 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$

Энтальпию активации электропроводности (ΔH_σ^\ddagger) можно определить по формуле

$$\Delta H_\sigma^\ddagger = -R \frac{d \ln \sigma}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (10)$$

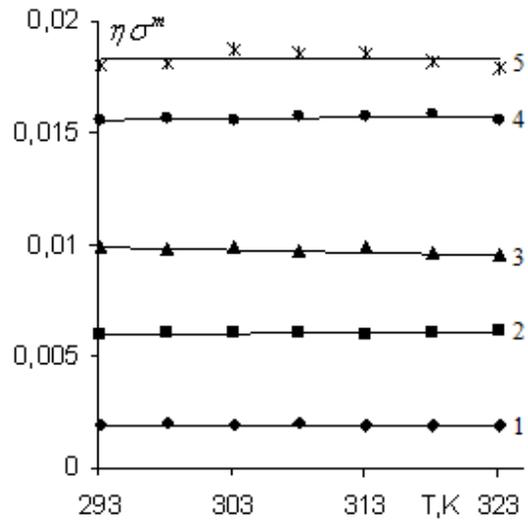


Рис.7. Температурная зависимость произведения $\eta\sigma^m$ водного раствора KOH при разных концентрациях

- 1- $0.1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, 2- $0.2 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, 3- $0.3 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$,
4- $0.4 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, 5- $0.5 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$

С этой целью были построены графики температурной зависимости $\ln \sigma$ для каждой концентрации и найдена функция, достаточно правильно описывающая эту зависимость:

$$\ln \sigma = b_0 + b_1 \left(\frac{1}{T} \right) + b_2 \left(\frac{1}{T} \right)^2 \quad (11)$$

где b_0 , b_1 и b_2 – не зависящие от температуры коэффициенты, определяемые методом математической оптимизации. Учитывая (11) и (10) получим:

$$\Delta H_\sigma^\ddagger = -R \left(b_1 + 2b_2 \left(\frac{1}{T} \right) \right) \quad (12)$$

Определяя ΔG_σ^\ddagger по формуле (7), а ΔH_σ^\ddagger по формуле (12), ΔS_σ^\ddagger находим по формуле

$$\Delta G_\sigma^\ddagger = \Delta H_\sigma^\ddagger - T \Delta S_\sigma^\ddagger \quad (13)$$

Концентрационные зависимости активационных параметров электропроводности водных растворов NaOH и KOH приведены на рис. 8, 9 и 10 ($T=293.15 \text{ K}$).

Аналогично вязкому течению и в данном случае с ростом концентрации NaOH и KOH в растворе $\Delta G_{\sigma}^{\ddagger}$ растет (рис. 8), а $\Delta S_{\sigma}^{\ddagger}$ и $\Delta H_{\sigma}^{\ddagger}$ падают (рис. 9 и 10).

Далее был вычислен парциальный молярный объем растворенного вещества можно вычислить по следующей формуле [5]:

$$\tilde{V} = V + (1-x) \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_{p,T} = \frac{M_2 \rho (1-x) - nM \left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right)_{p,T}}{\rho^2 (1-x)} \quad (14)$$

где V- молярный объем, ρ - плотность, M- молярная масса раствора, n-количество вещества воды в растворе, C- количество вещества, x- молярная часть, M_2 -молярная масса растворенного вещества.

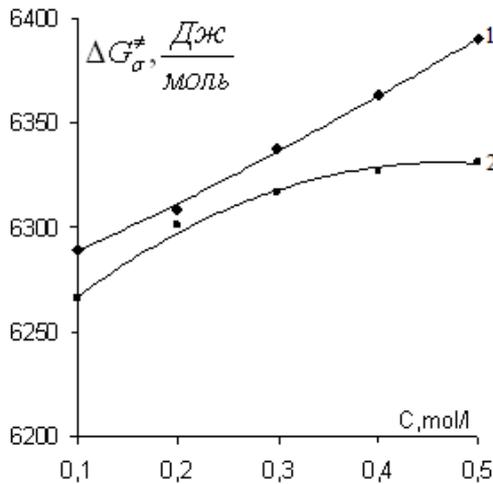


Рис.8. Концентрационная зависимость Гиббсовой энергии активации электропроводности водных растворов NaOH и KOH (T=293.15 K) 1-NaOH, 2-KOH

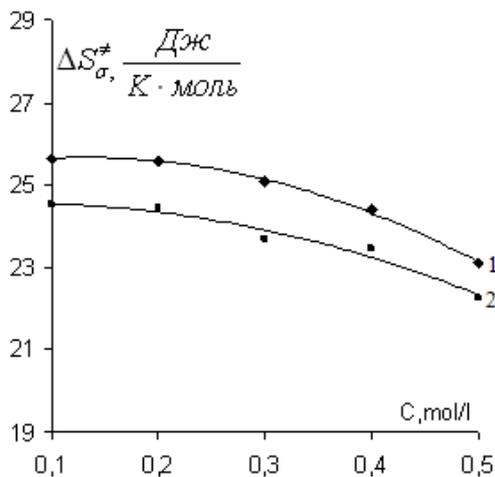


Рис.9. Концентрационная зависимость энтропии активации электропроводности водных растворов NaOH и KOH (T=293.15 K) 1-NaOH, 2-KOH

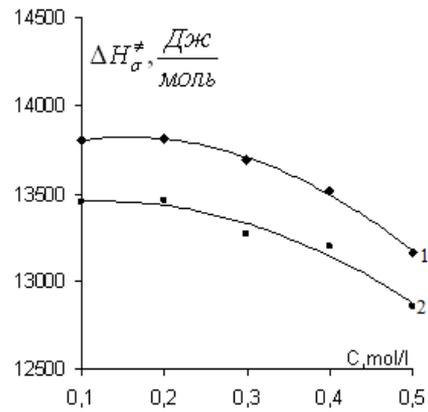


Рис.10. Концентрационная зависимость энтальпии активации электропроводности водных растворов NaOH и KOH (T=293.15 K) 1-NaOH, 2-KOH

Для определения $\left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right)_{p,T}$, входящего в уравнение (14)

был построен график зависимости $\rho(C)$ и найдена функция, достаточно хорошо описывающая эту зависимость

$$\rho = d_0 + d_1 C + d_2 C^2 \quad (15)$$

где коэффициенты d_0 , d_1 и d_2 при данных давлении и температуре не зависят от концентрации и определяются методом математической оптимизации.

Из формулы (15) для $\left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right)_{p,T}$ получим следующее:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right)_{p,T} = d_1 + 2d_2 C \quad (16)$$

Концентрационные зависимости парциального молярного объема NaOH и KOH в растворе при температуре 293.15 K указаны на рис. 11.

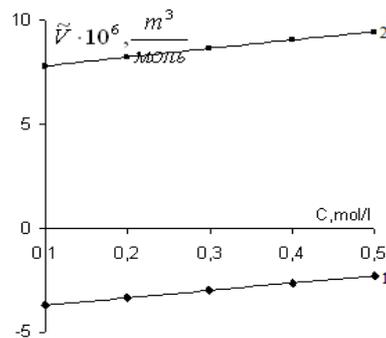


Рис.11. Концентрационная зависимость парциального молярного объема водных растворов NaOH и KOH (T=293.15 K) 1-NaOH, 2-KOH

Как видно из рисунка, парциальный молярный объем NaOH и KOH в растворе с ростом концентрации растет.

Результаты, полученные вышеуказанными методами, согласуются друг с другом и позволяют проанализировать структурные изменения, происходящие в растворе. По теориям вязкого течения [1, 2, 6] и электропроводности [2, 4] $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ и $\Delta G_{\sigma}^{\ddagger}$ являются работой по преодолению потенциального барьера между двумя состояниями молекул, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ и $\Delta H_{\sigma}^{\ddagger}$ характеризуют изменения,

О СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ В РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ NaOH и KOH

происходящие в растворе с энергетической точки зрения, а $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ и $\Delta S_{\sigma}^{\ddagger}$ характеризуют изменения структуры раствора.

С ростом концентрации NaOH и KOH в растворе число гидратированных ионов растёт, в результате чего работа по их перемещению увеличивается, что отражается на росте $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ и $\Delta G_{\sigma}^{\ddagger}$ с концентрацией. А уменьшение

$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ и $\Delta H_{\sigma}^{\ddagger}$, а также $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ и $\Delta S_{\sigma}^{\ddagger}$ с концентрацией, наверное, связано с разрушением структуры существующих в воде и образованных водородными связями надмолекулярных структур водного раствора.

Эти же изменения в растворе отражаются в концентрационной зависимости парциального молярного объема: увеличение парциального молярного объема с ростом концентрации свидетельствует о разрушении структуры системы.

-
- [1]. *С.Глестон, К.Лейдлер, Г.Эйринг* Теория абсолютных скоростей. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 600 с.
- [2]. *Я. И. Френкель* Кинетическая теория жидкостей. Издательство «Наука» Ленинградское отделение. Ленинград 1975, с.221-235.
- [3]. *Э.А.Масимов, Г.Ш.Гасанов, Б.Г.Пашаев, Н. Г. Гасанов* Методы определения активационных параметров вязкого течения. Вестник БГУ, серия физ-мат. наук, 2005, No 2, с.138-150.
- [4]. *Г.И. Сканави* Физика диэлектриков. I часть, 1949, гос. изд. тех. теор. лит. Москва-Ленинград.
- [5]. *В.П.Белоусов, М.Ю. Панов* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 265 с.
- [6]. *Г.М.Дакар, Е.Ю. Коралева* Энтропия активации вязкого течения и структурные особенности водных растворов неэлектролитов в области малых концентраций. Журнал физ. химии, 1998, т.72, №4, с.662-666.

Received: 10.02.2007