

Р.О. САЄНКО,¹ О.В. САЄНКО,¹ О.С. СВЕЧНИКОВА²

¹ Полтавський національний педагогічний університет імені В.Г. Короленка
(Вул. Остроградського, 2, Полтава 36003; e-mail: Saenkooleg1966@gmail.com)

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет
(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601; e-mail: oksana.svechnikova@gmail.com)

АДІАБАТИЧНА СТИСЛИВІСТЬ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ПОЛІОЛІВ

УДК 532.12:661.725.81

За експериментальними даними про густина і швидкість поширення ультразвукових хвиль проведено розрахунки адіабатичної стисливості у водних розчинах еритриту, ксиліту, сорбіту і маніту. Встановлено, що температурні залежності адіабатичної стисливості досліджених систем проходять через мінімуми. Зі збільшенням концентрації поліолу у воді мінімум адіабатичної стисливості зміщується у бік нижчих температур. Розраховано значення температур мінімумів молярної адіабатичної стисливості. Показано, що концентраційна залежність температур мінімуму молярної адіабатичної стисливості носить лінійний характер. Встановлено наявність особливої точки для досліджуваних водних розчинів поліолів.

Ключові слова: адіабатична стисливість, поліолі, водні розчини.

1. Вступ

За останні два десятиліття вивчення критичних явищ у рідинних системах дістало новий поштовх і набуло якісно нового змісту [1–4]. Це зумовлено дослідженнями систем, яким властива поведінка, що спостерігається при неперервних фазових переходах. До таких систем, у першу чергу, необхідно віднести воду [5, 6], де було відкрито перехід рідина-рідина [7–9], і водних розчинів, зокрема, спиртів [10–14].

Властивості рідинних систем в околі їхніх особливих точок досліджують різними методами [15–20], зокрема, і методами акустичної спектроскопії [21–23].

Поліолі (цукрові спирти) та їхні водні розчини набули широкого використання в екстренній медицині (основа плазмозамінних препаратів), фарма-

цевтичній (допоміжні речовини в ліках), харчовій промисловості (природні заміники цукру, дієтичні добавки у харчуванні) і є потрібними у ряді хімічних виробництв. Тому такі дослідження є необхідними і важливими.

Метою даної роботи є дослідження температурних та концентраційних залежностей адіабатичної стисливості водних розчинів поліолів.

2. Методи та об'єкти досліджень

Розрахувати адіабатичну стисливість можна за відомим співвідношенням Ньютона–Лапласа [23]:

$$\beta_S = (\rho c^2)^{-1}, \quad (1)$$

маючи дані про густина (ρ) та швидкість поширення звукових коливань (c) у досліджуваній системі.

Для розрахунків адіабатичної стисливості β_S за формулою (1) були проведені експериментальні дослідження густини і швидкості поширення звуку у розчинах поліолів.

© Р.О. САЄНКО, О.В. САЄНКО,
О.С. СВЕЧНИКОВА, 2021

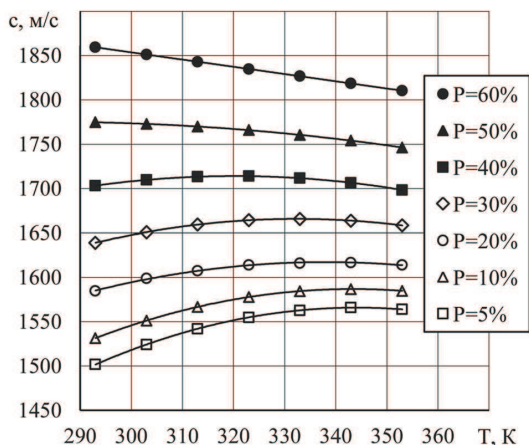


Рис. 1. Температурні залежності швидкості поширення ультразвуку у водних розчинах ксиліту

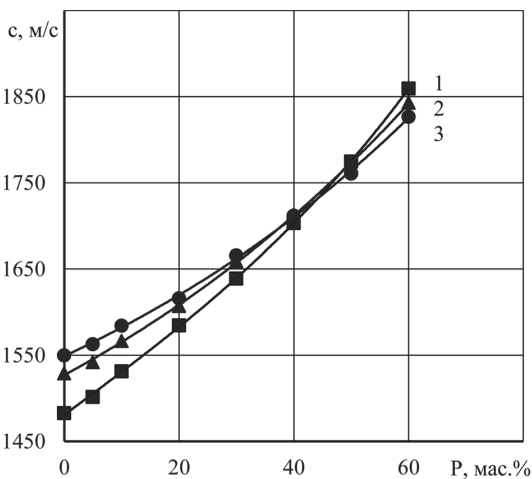


Рис. 2. Концентраційна залежність швидкості поширення звуку у водних розчинах сорбіту за різних температур (1 – 293 К; 2 – 313 К; 3 – 333 К)

Розчини виготовлялися із двічі дистильованої води та поліолів марки ХЧ. Усі зважування проводилися на аналітичних терезах з похибкою $\pm 2 \times 10^{-4}$ г. Були досліджені розчини таких концентрацій: еритриту (1, 5, 15, 25, 30, 35 мас.%), ксиліту (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 мас.%), сорбіту (5, 10, 20, 30, 40, 60, 70 мас.%), маніту (1, 3, 10, 15, 20 мас.%).

Густина розчинів визначали пікнометричним методом за допомогою двокапілярного пікнометра. Швидкість ультразвуку в рідинних системах вимірювали імпульсно-фазовим методом на частоті 15 МГц. Дослідження проводилися в інтервалі температур 283–353 К при атмосферно-

му тиску. Термостатування зразків проводилося циркуляційним рідинним термостатом з похибкою $\pm 0,1$ °С. Відносні похибки вимірювання густини і швидкості становили відповідно 0,05 % та 0,5 %.

3. Результати експерименту

На рис. 1 наведено температурні залежності швидкості поширення ультразвуку у водних розчинах ксиліту. Як для розчинів ксиліту, так і для всіх інших розчинів досліджуваних об'єктів при концентраціях поліолів, далеких від насичення, на температурних залежностях швидкості спостерігаються максимуми, які при збільшенні вмісту неводного компонента зміщуються у бік низьких температур. У розчинах ксиліту і сорбіту з концентраціями >40 мас.% максимуми швидкості ультразвуку в досліджуваному інтервалі температур зникають, і швидкість звуку при підвищенні температури монотонно зменшується.

При підвищенні вмісту поліолу у розчинах спостерігається зростання швидкості поширення звукових хвиль у них. Приклад концентраційної залежності швидкості звуку наведено на рис. 2. У розчинах із вмістом поліолу до 20 мас.% спостерігається майже лінійне зростання швидкості при збільшенні концентрації. У розчинах поліолів, концентрації яких більші за 20 мас.%, спостерігається відхилення від лінійності.

Із проведених експериментів випливає, що густини водних розчинів еритриту, ксиліту, сорбіту і маніту немонотонно зменшуються з підвищенням температури та збільшуються зі зростанням вмісту поліолів.

Характерні температурні залежності адіабатичної стисливості водних розчинів досліджуваних поліолів, розраховані за формулою (1), наведено на рис. 3, 4.

Як бачимо з рис. 3, 4, адіабатична стисливість розчинів при зміні температури проходить через мінімуми. Мінімуми адіабатичної стисливості знають зміщення в область більш низьких температур. У розчинах поліолів із концентраціями, більшими за 40 мас.%, у досліджуваному інтервалі температур мінімуми адіабатичної стисливості зникають і вона зростає за лінійним законом.

Ізотерми концентраційних залежностей адіабатичної стисливості у вивчених системах проходять через мінімуми та мають точки перетину, які по-

ступово зміщуються в область меншого вмісту неводного компонента.

4. Обговорення результатів

Автори [24] прийшли до висновку, що наочніше при вивченні водних розчинів аналізувати поведінку не величин адіабатичної стисливості β_S , а молярної адіабатичної стисливості $\beta_{S\text{mol}}$, яку визначають з формули:

$$\beta_{S\text{mol}} = \beta_S V_m, \quad (2)$$

де V_m – мольний об’єм, який визначається з формули $V_m = M/\rho$, де M – молярна маса розчину.

Це пояснюється тим, що значення мольної адіабатичної стисливості відноситься до однакової кількості молекул, а тому, наприклад, значення температури, яка відповідає мінімуму молярної адіабатичної стисливості, може бути більш інформативним.

Зазначимо, що для водних розчинів визначеної концентрації мінімуми на залежностях адіабатичної стисливості та молярної адіабатичної стисливості спостерігаються за різних температур. Мінімум молярної адіабатичної стисливості спостерігається за нижчої на $\sim(10-15)$ К температури, ніж адіабатичної стисливості.

Розраховані за формулою (2) значення $\beta_{S\text{mol}}$ були використані для визначення температур T_{min} , які відповідають мінімумам молярної адіабатичної стисливості. Для певного розчину величини T_{min} визначали, досліджуючи залежності $\beta_{S\text{mol}} = f(T)$ на екстремум. Розрахунки були виконані за допомогою програми “Advanced Grapher”. Результати розрахунків наведені на рис. 5, 6, на яких зображено залежності $\partial\beta_{S\text{mol}}/\partial T = f(T)$.

На рис. 7 наведені залежності температур T_{min} від концентрації поліолів у воді. Збільшення вмісту поліолу у воді спричинює монотонне зміщення температури мінімуму молярної адіабатичної стисливості у бік низьких температур. Для усіх досліджених розчинів у межах похибки визначення величини $T_{\text{min}} \pm(2-3)\%$ концентраційні залежності температури мінімуму молекулярної адіабатичної стисливості згруповані вздовж одної прямої l (рис. 7). Така поведінка концентраційної залежності температури мінімумів молярної адіабатичної стисливості спостерігається для усіх досліджених

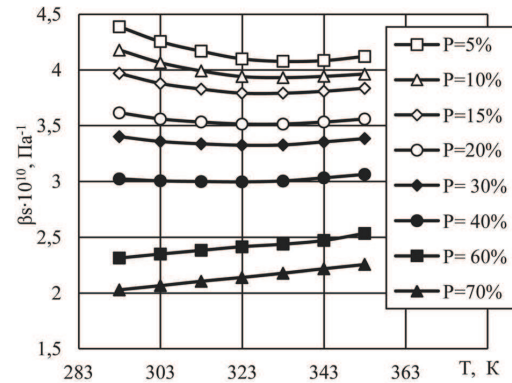


Рис. 3. Залежність коефіцієнта адіабатичної стисливості від температури водних розчинів сорбіту за різних концентрацій

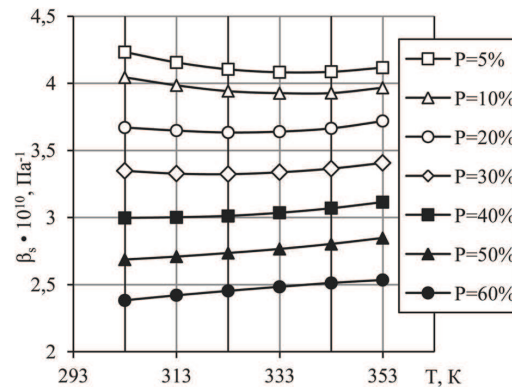


Рис. 4. Залежності адіабатичної стисливості від температури водних розчинів ксиліту різних концентрацій

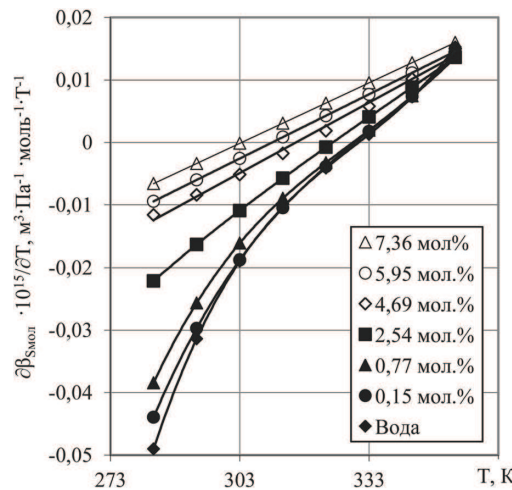


Рис. 5. Залежність температурного коефіцієнта молярної адіабатичної стисливості від температури для водних розчинів еретриту різних концентрацій

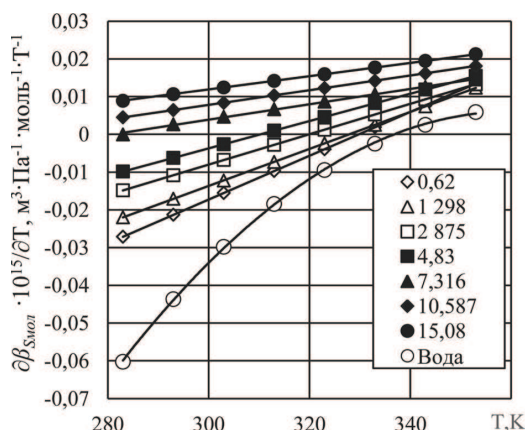


Рис. 6. Залежність температурного коефіцієнта молярної адіабатичної стисливості від температури для водних розчинів сорбіту різних концентрацій

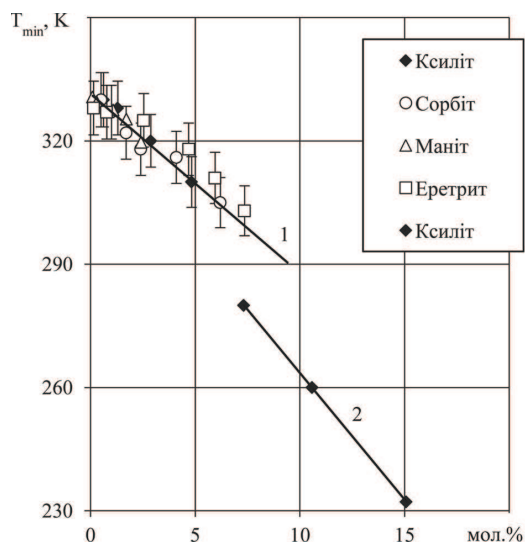


Рис. 7. Концентраційні залежності температури мінімумів молярної адіабатичної стисливості розчинів поліолів у воді

розчинів до концентрацій $\sim(6-7)$ (мольних %), при цьому величина $T_{\text{min}} = (305 \pm 6)$ К.

Ксилїт і сорбіт утворюють водні розчини з концентраціями >7 (мольних %). Для цих розчинів у області концентрацій 6–7 (мольних %) температури мінімуму молярної адіабатичної стисливості зазнають “стрибоподібної” зміни до низьких температур (рис. 7, пряма 2).

Одержане значення температур мінімумів адіабатичної стисливості $T_{\text{min}} = (305 \pm 6)$ К добре узгоджується із значеннями температур особливих

точок у водних розчинах пропілових спиртів [3] і свідчить про наявність особливих точок у водних розчинах поліолів.

5. Висновки

1. Проведені дослідження водних розчинів поліолів за різної їх концентрації показали, що адіабатична стисливість вивчених систем при зміні температури проходить через мінімум.

2. Температура мінімуму молярної адіабатичної стисливості лінійно знижується зі зростанням концентрації поліолу у воді.

3. Зміна кута нахилу залежності (злам) температур мінімуму молярної адіабатичної стисливості від концентрації у водних розчинах досліджених поліолів поблизу особливої точки води (315 К) свідчить про наявність особливої точки у вивчених розчинах.

1. L.A. Bulavin, V.L. Kulinskii, N.P. Malomuzh. The singularity of the diameter for the binodal in terms of the entropy-temperature for atomic and molecular liquids. *Ukr. J. Phys.* **55** (12), 1282 (2010).
2. L.A. Bulavin, V.L. Kulinskii. Generalized principle of corresponding states and the scale invariant mean-field approach. *J. Chem. Phys.* **133**, 134101 (2010).
3. L.A. Bulavin, V.L. Kulinskii, N.P. Malomuzh. Peculiarities in the behavior of the entropy diameter for molecular liquids as the reflection of molecular rotations and the excluded volume effects. *J. Mol. Liq.* **161** (1), 19 (2011).
4. L.A. Bulavin, V.L. Kulinskii. The unified picture for the classical laws of Batschinski and the rectilinear diameter for molecular fluids. *J. Phys. Chem. B* **115** (19), 6061 (2011).
5. V. Pogorelov, I. Doroshenko, G. Pitsevich, V. Balevicius, V. Sablinskas, B. Krivenko, L.G.M. Pettersson. From clusters to condensed phase – FTIR studies of water. *J. Mol. Liq.* **235**, 7 (2017).
6. A. Vasylieva, I. Doroshenko, Ye. Vaskivskyi, Ye. Chernolevska, V. Pogorelov. FTIR study of condensed water structure. *J. Mol. Struct.* **1167**, 232 (2018).
7. P. Jedlovsky, L.B. Pártay, A.P. Bartók, V.P. Voloshin, N.N. Medvedev, G. Garberoglio, R. Vallauri. Structural and thermodynamic properties of different phases of supercooled liquid water. *J. Chem. Phys.* **128**, 244503 (2008).
8. H.E. Stanley. Understanding static and dynamic heterogeneities in confined water. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **223** (9), 939 (2009).
9. L.A. Bulavin, Y.F. Zabashta, A.M. Khlopov, A.V. Khorol'skii. Molecular mechanism of the viscosity of aqueous glucose solutions. *Russ. J. Phys. Chem.* **91**, 89 (2017).
10. L.A. Bulavin, A.V. Chalvi, O.I. Bilous. Anomalous propagation and scattering of ultrasound in 2-propanol

- water solution near its singular point. *J. Mol. Liq.* **235**, 24 (2017).
11. V. Pogorelov, A. Yevglevsky, I. Doroshenko, L. Berezovchuk, Yu. Zhovtobryuch. Nanoscale molecular clusters and vibrational relaxation in simple alcohols. *Superlattices and microstructures* **44** (4–5), 571 (2008).
 12. P. Golub, V. Pogorelov, I. Doroshenko. The structural peculiarities of liquid *n*-heptanol and *n*-octanol. *J. Mol. Liq.* **169**, 80 (2012).
 13. O.V. Khorolskiy. The nature of viscosity of polyvinyl alcohol solutions in dimethyl sulfoxide and water. *Ukr. J. Phys.* **62**, 858 (2017).
 14. L.A. Bulavin, A.M. Getalo, O.P. Rudenko, O.V. Khorolskiy. Influence of fluorination on the physical properties of normal aliphatic alcohols. *Ukr. J. Phys.* **60** (5), 428 (2015).
 15. N.A. Atamas, A.M. Yaremko, L.A. Bulavin, V.E. Pogorelov, S. Berski, Z. Latajka, H. Ratajczak, A. Abkowicz-Bieńko. Anharmonic interactions and Fermi resonance in the vibrational spectra of alcohols. *J. Molecular Structure* **605** (2–3), 187 (2002).
 16. M.P. Kozlovskii. Free energy of 3D Ising-like system near the phase transition point. *Cond. Matter Phys.* **12** (2), 151 (2009).
 17. M.P. Kozlovskii, R.V. Romanik. Influence of an external field on the critical behavior of the 3D Ising-like model. *J. Mol. Liq.* **167**, 14 (2012).
 18. L.A. Bulavin, V.Ya. Gotsulskiy, V.E. Chechko. Light scattering by aqueous solution of alcohols near their singular points. *Ukr. J. Phys.* **59** (9), 881 (2014).
 19. V. Gotsulskiy, V. Chechko, Y. Melnik. The origin of light scattering by aqueous solutions of alcohols in vicinities of their singular points. *Ukr. J. Phys.* **60** (8), 780 (2019).
 20. L. Bulavin, V. Gotsulskiy, N. Malomuzh, M. Stiranets. Refractometry of water–ethanol solutions near their contraction point. *Ukr. J. Phys.* **60** (11), 1108 (2019).
 21. L. Bulavin, O. Bilous, O. Svechnikova. Relaxation time of concentration fluctuations in a vicinity of the critical stratification point of the binary mixture *n*-pentanol–nitromethane. *Ukr. J. Phys.* **61** (10), 879 (2019).
 22. L. Bulavin, O. Bilous, A. Balega, O. Svechnikova. Anomalies of the sound absorption coefficient for binary solutions with a critical stratification temperature. *Ukr. J. Phys.* **63** (4), 308 (2018).
 23. I.G. Mykhailov, V.A. Soloviov, Yu.P. Sirniov. *Fundamentals of Molecular Acoustics* (Nauka, 1964) [in Russian].
 24. O.V. Grineva, E.V. Belyaeva. Structure of water–glycine solutions in saturated and near-saturated regions according to compressibility data. *J. Struct. Chem.* **52**, 1139 (2011).

Одержано 08.09.20

R.O. Saienko, O.V. Saienko, O.S. Svechnikova

ADIABATIC COMPRESSIBILITY
OF AQUEOUS SOLUTIONS OF POLYOLS

According to experimental data on the density and speed of propagation of ultrasonic waves, calculations of adiabatic compressibility in aqueous solutions of erythritol, xylitol, sorbitol and mannitol were performed. It is established that temperature dependences of adiabatic compressibility pass through minima. As the concentration of polyol in water increases, the minimum of adiabatic compressibility shifts toward lower temperatures. The values of the temperatures of the minima of the molar adiabatic compressibility are calculated. It is shown that the concentration dependence of the minimum temperatures of molar adiabatic compressibility is linear. The presence of a special point in the studied aqueous solutions of polyols was established.

Keywords: adiabatic compressibility, polyols, aqueous solutions.