

- (1) стержнеобразные наноструктуры толщиной ~10 нм, шириной ~100 нм и длиной несколько микрометров;
- (2) кольцеобразные наноструктуры диаметром ~ 1 мкм и толщиной ~10 нм.

Профили поперечного сечения наноструктур двух типов совпадают, следовательно, вторые образуются из первых в растворе или в результате взаимодействия с подложкой. Оба типа наноструктур соотносятся с H\*-агрегатами красителя.

Таким образом, H\*-агрегаты индотрикарбоцианинового красителя представляют собой наноразмерные объекты, обладают узкой полосой поглощения в коротковолновой области и проявляют фотоэлектрохимическую активность. Существование нескольких форм красителя – мономеров, димеров и H\*-агрегатов – позволяет генерировать фототок в широком спектральном диапазоне от 500 до 900 нм.

*Работа частично выполнена при поддержке БРФФИ, проект Ф19М-074.*

#### *Список литературы*

1. Kirstein, S. Cyanine dyes: J-aggregates of amphiphilic cyanine dyes: Self-organization of artificial light harvesting complexes / S. Kirstein, S. Dähne // *Int. J. Photoenergy*. – 2006. – Vol. 2006, № 20363. – P. 1–21.
2. Parton, L. R. Dimerization reactions of cyanine radical dications / L. R. Parton, J. R. Lenhard // *J. Org. Chem.* – 1990. – Vol. 55, № 1. – P. 49–57.
3. Ishchenko, A. A. Structure and spectral-luminescent properties of polymethine dyes / A. A. Ishchenko // *Russ. Chem. Rev.* – 1991. – Vol. 60, № 8. – P. 865–884.
4. Würthner, F. J-aggregates: from serendipitous discovery to supramolecular engineering of functional dye materials / F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – Vol. 50, № 15. – P. 3376–3410.
5. Спектрально-люминесцентные свойства и морфология самоорганизованных наноструктур индотрикарбоцианинового красителя / Н. В. Белько [и др.] // *Журн. прикл. спектр.* – 2018. – Т. 85, № 6. – С. 868–878.

H\*-aggregates of an indotricarbocyanine dye are characterized by a narrow short-wave absorption band and are able of generating photocurrent when immobilized on a substrate. The aggregates comprise nanoscale objects and can be utilized in molecular nanoelectronics.

*Белько Никита Викторович*, аспирант физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, nikita.belko@gmail.com.

*Мальтанова Анна Михайловна*, кандидат химических наук, научный сотрудник НИИФХП Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, annamaltanova@gmail.com.

Научные руководители – *Самцов Михаил Петрович*, доктор физико-математических наук, доцент, НИИПФП им. А. Н. Севченко Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, samtsov@mail.ru.

*Позняк Сергей Кондратьевич*, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, НИИФХП Белорусского государственного университета, roznyak@bsu.by.

УДК 544.35:547.427.2

К. Ю. ВАЩЕНКО, Р. О. САЕНКО, О. В. САЕНКО

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ РИБИТА И КСИЛИТА

В работе на основании полученных экспериментальных данных о плотности и вязкости проведены расчёты термодинамических характеристик вязкого течения водных растворов рибита и ксилита, а также времени релаксации сдвиговой вязкости.

Объектом нашего исследования являются водные растворы пятиатомных спиртов (полиолов) с общей формулой  $C_5H_{12}O_5$ , рибита (адонита) и ксилита, которые являются изомерами. Выбор объектов обусловлен их широким использованием в современных технологических процессах [1; 2; 3]. Обладая хорошей растворимостью в воде, эти вещества позволяют исследовать особенности теплового движения и молекулярного строения достаточно концентрированных водных растворов. Нами исследованы растворы рибита с концентрациями 20, 30, 40, 50 масс. % и растворы ксилита с концентрациями 20, 30, 40, 50, 60 масс. %.

Растворы были приготовлены из дважды дистиллированной воды, рибита и ксилита (чистота 99%) имеющих температуры плавления  $T_{пл} \approx 102 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $T_{пл} \approx 120 \text{ }^\circ\text{C}$  соответственно.

Измерения кинематической вязкости проводились с помощью капиллярного вискозиметра [4], в интервале температур 283–363 К. Плотность определяли с помощью пикнометра, прежде проградуированного дважды дистиллированной водой. Все необходимые взвешивания проводились на аналитических весах AS фирмы «RADWAG». Термостатирование осуществлялось циркуляционным термостатом серии LOIP LT-316. Температура поддерживалась с точностью  $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Измерения вязкости и плотности проводили в соответствии с методиками, описанными в [4; 5].

Результаты экспериментальных исследований проиллюстрируем на примере рибита, поскольку для ксилита полученные зависимости имеют подобный вид. На рисунке 1 представлены температурные значения плотности рибита различных концентраций, а на рисунке 2 значения коэффициента динамической вязкости.

Анализ результатов измерения плотности показал, что плотность растворов рибита и ксилита закономерно уменьшается при увеличении температуры и увеличивается с увеличением концентрации. Увеличение плотности при увеличении концентрации происходит по линейному закону.

Вязкость растворов носит типичный экспоненциальный характер, как и большинство жидкостных систем. По уравнению Эйринга нами были рассчитаны термодинамические параметры активации вязкого течения [5; 6].

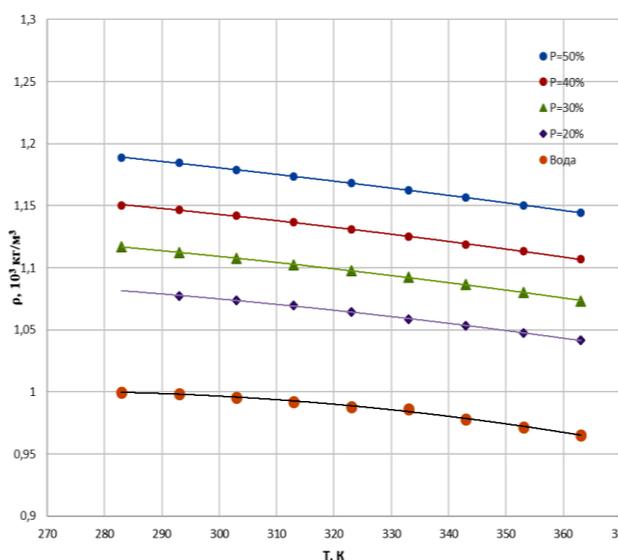


Рисунок 1 – Зависимости плотности водных растворов рибита различных концентраций от температуры

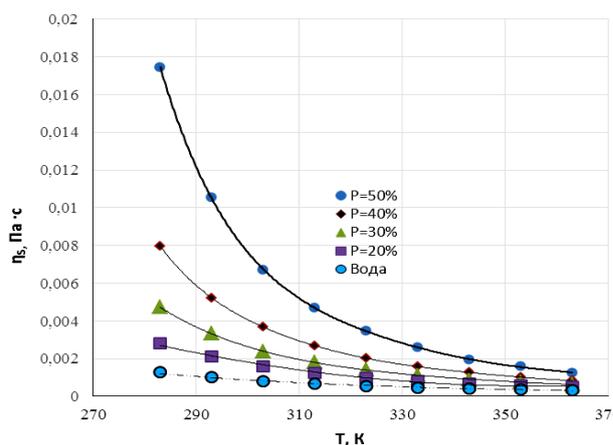


Рисунок 2 – Зависимости коэффициента вязкости водных растворов рибита различных концентраций от температуры

$$\Delta G_{\eta_s}^\ddagger = RT \ln(\eta_s V_\mu / h N_A) = RT \ln(v \mu / h N_A),$$

где  $v$  – кинематическая вязкость,  $\mu$  – молярная масса. Поскольку  $\Delta G_{\eta_s}^\ddagger = \Delta H_{\eta_s}^\ddagger - T \Delta S_{\eta_s}^\ddagger$ , то величину энтропии определяют как  $\Delta H_{\eta_s}^\ddagger = R \partial \ln v / \partial T^{-1}$ , при таком подходе величину  $\Delta H_{\eta_s}^\ddagger$  рассчитывают, используя экспериментальные данные кинематической вязкости, а величины  $\Delta S_{\eta_s}^\ddagger$  и  $\Delta G_{\eta_s}^\ddagger$  не являются истинными, так как зависят от трансмиссионного коэффициента  $\chi$ , их называют эмпирическими и обозначают  $\Delta S_{\eta_{sy}}^\ddagger$  и  $\Delta G_{\eta_{sy}}^\ddagger$ . Истинные же значения величин  $\Delta S_{\eta_s}^\ddagger$  и  $\Delta G_{\eta_s}^\ddagger$  легче рассчитать когда,  $\Delta G_{\eta_s}^\ddagger = 0$  и  $\Delta H_{\eta_s}^\ddagger = T_k^\ddagger \Delta S_{\eta_s}^\ddagger$ . Здесь  $T_k^\ddagger$  – изокинетическая температура, в большинстве случаев она остается неизвестной. Поэтому для определения истинных значений  $\Delta S_{\eta_s}^\ddagger$  и  $\Delta G_{\eta_s}^\ddagger$  пользуются линейной зависимостью между изменением энтальпии и энтропии – кинетическим компенсационным эффектом  $\Delta H_{\eta_s}^\ddagger = A + T_k^\ddagger \Delta S_{\eta_{sy}}^\ddagger$ . Здесь  $A$  – длина отрезка, который прямая отсекает по оси ординат, а отрезок, отсекаемый по оси абсцисс, равен  $R \ln 4\pi e \chi$  [6; 7].

Величину  $A$  легко определить, построив зависимость энтальпии вязкого течения от энтропии вязкого течения. Так, для растворов ксилита  $A = 37,7 \text{ кДж/моль}$ , а для растворов рибита  $A = 9,4 \text{ кДж/моль}$ . Рассчитываем значения трансмиссионного коэффициента  $\chi = 1,3 \cdot 10^{-5}$  и  $\chi = 9,5 \cdot 10^{-3}$  соответственно для ксилита и рибита. Изокинетическая температура определяется по углу наклона прямых и составляет для ксилита  $T_k^\ddagger = 620 \text{ К}$  и  $T_k^\ddagger = 570 \text{ К}$  для рибита.

Значения энтальпии и эмпирической энтропии используют для получения зависимости,

представленной на рисунке 1. Тогда между эмпирическими и истинными величинами имеют место соотношения  $\Delta S_{\eta_s}^{\#} = \Delta S_{\eta_s^{\#}}^{\#} - R \ln 4\pi e \chi$ ,  $\Delta G_{\eta_s}^{\#} = \Delta G_{\eta_s^{\#}}^{\#} + RT \ln 4\pi e \chi$ .

Результаты расчетов термодинамических характеристик вязкого течения исследованных объектов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Вещество	Р, масс. %	$\Delta H_{\eta_s}^{\#}$ , кДж моль	$\Delta G_{\eta_s^{\#}}^{\#}$ , кДж моль	$\Delta S_{\eta_s^{\#}}^{\#}$ , Дж моль × К	$\Delta G_{\eta_s}^{\#}$ , кДж моль	$\Delta S_{\eta_s}^{\#}$ , Дж моль × К	$\tau_s, 10^{-12}$ с
Рибит	20	21	12,6	27,5	9,8	36,9	7,7
	30	23,3	13,8	31,3	11,0	40,6	12,5
	40	27,3	15,6	38,5	12,8	47,9	25,5
	50	31,0	17,4	45,0	14,5	54,4	50,1
Ксилит	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

Рассчитанные значения свободной энергии активации вязкого течения позволяют определить время релаксации сдвиговой вязкости водных растворов ксилита и сорбита. Полученные нами по

формуле  $\tau_s = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta G_{\eta_s}^{\#}}{RT}\right)$  значения  $\tau_s$  для всех исследованных концентраций при температуре в 303 К

представлены в таблице 1. Из таблицы 1 видим, что время релаксации сдвиговой вязкости очень сильно возрастает при увеличении концентрации растворов.

#### Список литературы

1. Ghosh, S. A review on polyols: new frontiers for health-based bakery products / S. Ghosh, M. L. Sudha // International Journal of Food Sciences and Nutrition. – 2012. – № 63 (3). – P. 372–379.
2. Metzger, Jürgen. O. Production of Liquid Hydrocarbons from Biomass / Jürgen O. Metzger // Angewandte Chemie International Edition. – 2006. – Vol. 45, № 5. – P. 696–698.
3. Технологія борошняних кондитерських і хлібобулочних виробів : навч. посіб. / ред. Г. М. Лисюк. – Суми : Університетська книга, 2013. – 464 с.
4. Пат. України на корисну модель № 94735 МПК G01N 11/00/2014. Пристрій для вимірювання в'язкості рідких речовин / Р. О. Саснко, О. П. Руденко, А. М. Гетало, О. В. Саснко, С. В. Степаненко ; заявники і патентовласники Р. О. Саснко, О. В. Саснко, С. В. Степаненко. – № u201406993 ; заявл. 23.06.2014, опубл. 25.11.2014. Бюл. № 22.
5. Основы реологии : лаб. практикум для студентов физического факультета по специальности «Молекулярная физика» / сост.: Л. А. Булавин [и др.]. – Киев : Изд.-полиграф. центр «Киевский университет», 2001. – 56 с.
6. Глестон, С. Теория абсолютных скоростей реакций / С. Глестон, К. Лейдер, Г. Эйринг. – М. : И. Л., 1948. – С. 581.
7. Шахпаронов, М. И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях / М. И. Шахпаронов. – М. : Высш. шк., 1980. – 352 с.

On the basis of viscosity experimental data, we have calculated the enthalpy, entropy, free energy and relaxation time in aqueous solutions of ribitol and xylitol.

*Ващенко Кристина Юрьевна*, студентка физико-математического факультета Полтавского национального педагогического университета имени В. Г. Короленко, Полтава, Украина, rpru20@gmail.com.

*Саенко Роман Олегович*, аспирант Полтавского национального педагогического университета имени В. Г. Короленко, Полтава, Украина, saenkoroman89@gmail.com.

Научный руководитель – *Саенко Олег Васильевич*, кандидат физико-математических наук, доцент, Полтавский национальный педагогический университет имени В. Г. Короленко, Полтава, Украина, Saenkooleg1966@gmail.com.