

УДК 539.2:539.19:532.13:537.31

## Вплив молекул декстрану на дифузію іонів у водних розчинах NaCl

О.М. Алексєєв, Л.А. Булавін, Л.М. Гаркуша, Ю.Ф. Забашта, С.Ю. Ткачов

Київський національний університет ім. Т.Г. Шевченка, фізичний факультет  
2, пр. Глушкова, Київ, 03680, Україна

*Визначено ефективний коефіцієнт дифузії іонів для водного розчину NaCl з добавкою декстрану з молекулярною масою 40000 та без них у температурному інтервалі 283ч353 К. Показано, що при введенні добавок декстрану в розчин іони проникають всередину клубка декстрану і далі рухаються разом з ним як ціле, що призводить до зменшення ефективного коефіцієнта дифузії іонів. Визначена концентрація іонів всередині клубків.*

**Ключові слова:** дифузія, клубок, водний розчин, NaCl, декстран, електропровідність, в'язкість.

### Вступ.

Властивості розчинів декстрану досліджені нами в роботі [1]. Дослідження цих об'єктів має важливе значення в зв'язку із їх застосуванням у медицині як замінників плазми крові [2]. До складу останніх, крім декстрану, входять інші компоненти, зокрема NaCl. Це зумовило вибір об'єктів дослідження, а саме вивчення водних розчинів декстрану з добавками NaCl.

Метою роботи було вивчення дифузії іонів у полімерних розчинах зокрема, в розчинах декстрану.

### Методика й результати експерименту.

Для визначення коефіцієнта дифузії іонів нами проведені дослідження електропровідності відповідних розчинів на установці, описаній в [3]. На рис. 1 подано частотні залежності електропровідності для

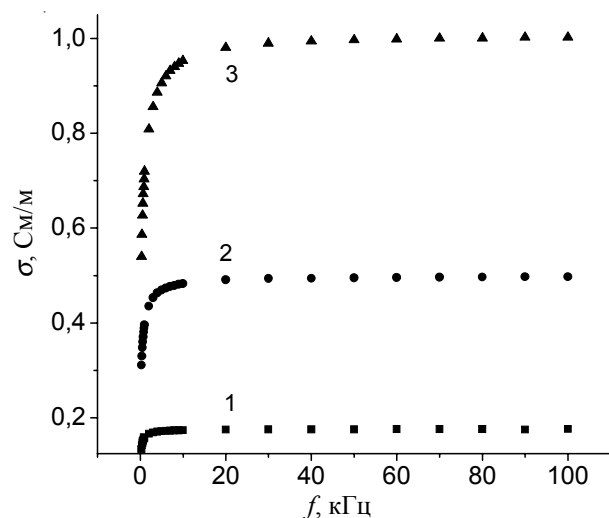


Рис. 1. Залежність питомої електропровідності водного розчину NaCl від частоти змінного струму за концентрації NaCl: 1,8 (1); 4,5 (2) та 9,0 г/л (3)

водних розчинів NaCl. Температурні залежності питомої електропровідності водних розчинів NaCl подані на рис. 2, а розчинів декстран–NaCl–вода – на рис. 3. Порівняння питомої електропровідності для розчинів з декстраном і без нього за фіксованої концентрації NaCl наведені на рис. 4, 5.

При аналізі механізму дифузії нами використані дані віскозиметричного експерименту, наведені на рис. 6–8.

### Методика визначення коефіцієнта дифузії.

Як відомо, у випадку, коли струм пов'язаний із рухом іонів, для густини сили струму маємо вираз:

$$I = eJ, \quad (1)$$

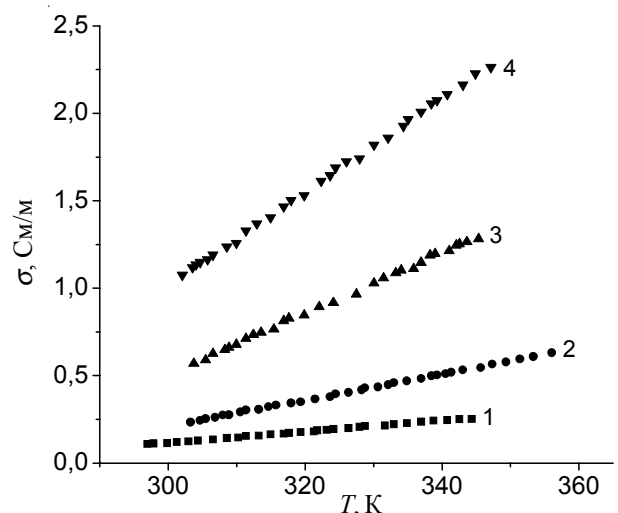


Рис. 2. Температурна залежність питомої електропровідності водного розчину NaCl за концентрації NaCl: 0,9 (1); 1,8 (2); 4,5 (3) та 9,0 г/л (4) (розрахована зі значень опору за частоти змінного струму 80 кГц)

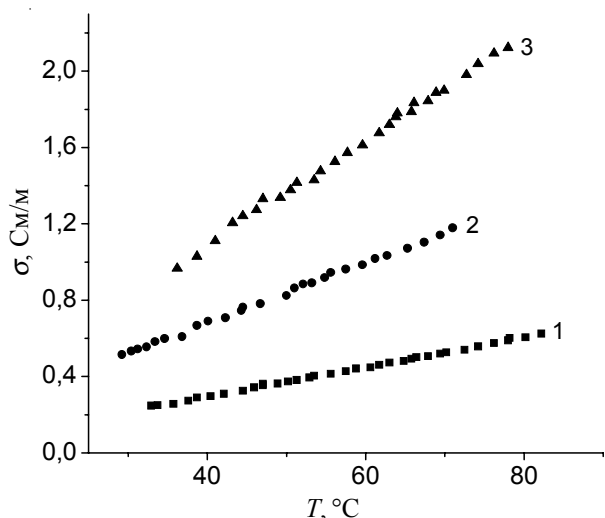


Рис. 3. Температурна залежність питомої електропровідності системи вода-NaCl-декстран D40 з концентраціями NaCl та декстрану: 1,8 і 20,0 (1); 4,5 і 50,0 (2) та 9,0 і 100,0 г/л (3) (розрахована зі значень опору за частоти змінного струму 80 кГц)

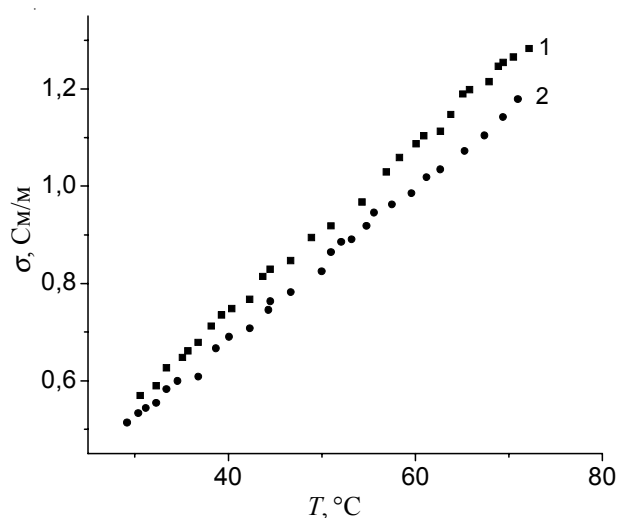


Рис. 4. Температурні залежності питомої електропровідності водного розчину NaCl за концентрації NaCl = 4,5 г/л: 1 – без декстрану; 2 – з декстраном за концентрації 50 г/л

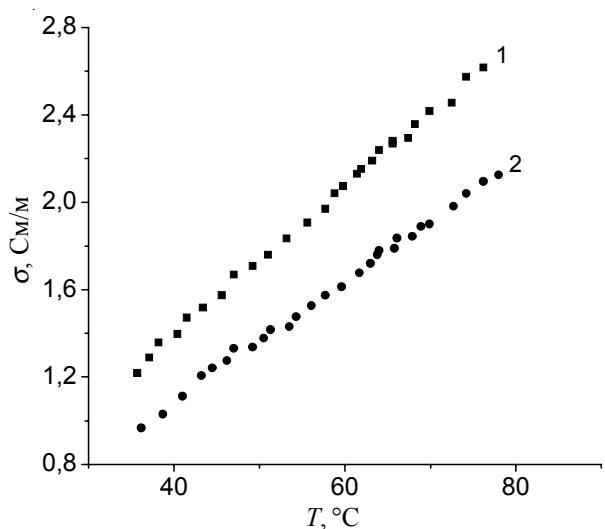


Рис. 5. Температурні залежності питомої електропровідності водного розчину NaCl за концентрації NaCl = 9 г/л: 1 – без декстрану; 2 – з декстраном, за концентрації 100 г/л

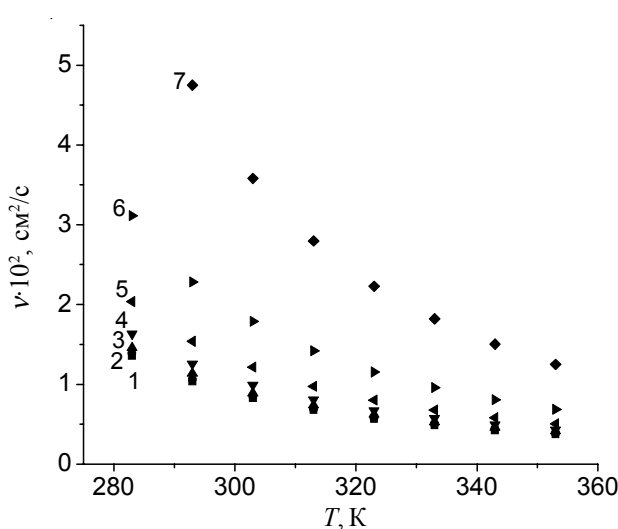


Рис. 6. Температурна залежність кінематичної в'язкості водного розчину декстрану з концентраціями декстрану: 1,56 (1); 3,13 (2); 6,25 (3); 12,5 (4); 25,0 (5); 50,0 (6) і 100,0 г/л (7)

де:  $e$  – заряд іона,  $J$  – густина потоку іонів. Як відомо [4], при дії зовнішньої сили  $J$  записується у вигляді суми:

$$J = J_D + J_K \quad (2)$$

в якій  $J_D$  відповідає дифузійній, а  $J_K$  – конвективній густині потоку.

Для згаданих доданків маємо вирази:

$$J_D = -D \frac{\partial n}{\partial x}, \quad (3)$$

$$J_K = nbF, \quad (4)$$

де:  $F = eV$  – сила, що діє на іон;  $E$  – напруженість електричного поля;  $b$  – рухомість іона, яку зв'язує з коефіцієнтом дифузії співвідношення Ейнштейна:

$$bk_B T = D. \quad (5)$$

Маємо справу зі змінним струмом, тобто:

$$E = E_0 \exp(-i\omega t). \quad (6)$$

Як це видно з рис. 1, електропровідність зі зростанням частоти збільшується тільки до деякої частоти  $\omega_Q$ , що має порядок  $10^4 \text{ c}^{-1}$ . За частот, більших за  $\omega_Q$ , електропровідність практично не змінюється. Таку поведінку електропровідності можна пояснити таким чином: згідно з формулами (2–4) дифузійний потік протидіє конвективному, зменшуючи останній. За високих частот зовнішньої сили, коли виконується нерівність:

$$\omega\tau_Q \gg 1, \quad (7)$$

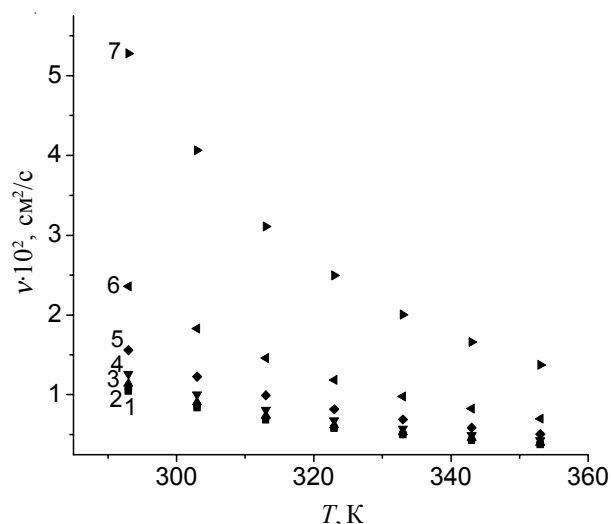


Рис. 7. Температурна залежність кінематичної в'язкості трикомпонентного водного розчину NaCl за концентрації 9 г/л і декстрану за концентрації: 1,56 (1); 3,13 (2); 6,25 (3); 12,5 (4); 25,0 (5); 50,0 (6) і 100,0 г/л (7)

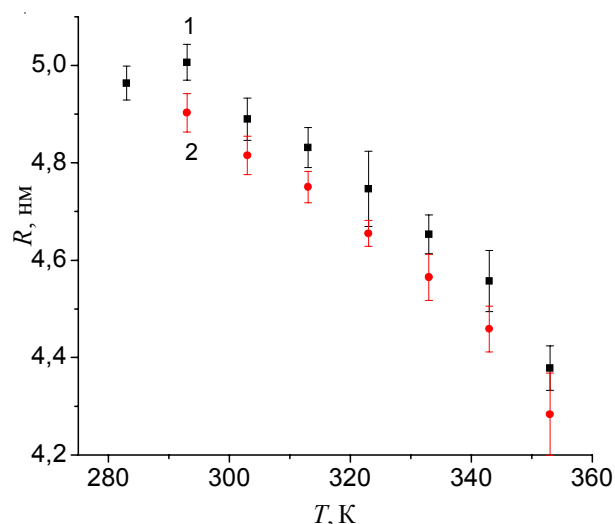


Рис. 8. Температурна залежність гідродинамічного радіуса молекули декстрану у водному розчині: без добавок (1); з добавкою NaCl концентрації 9 г/л (2)

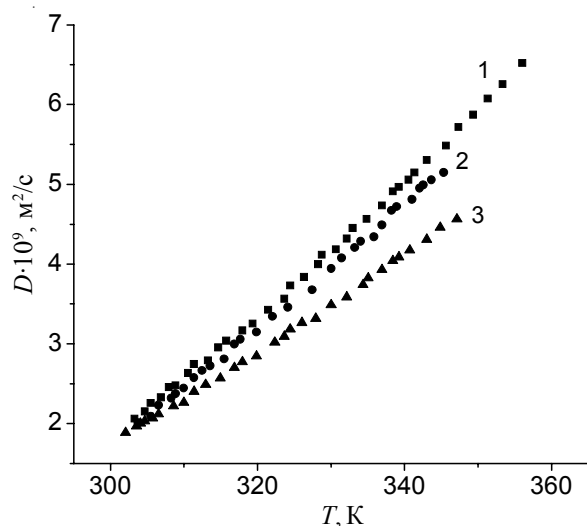


Рис. 9. Температурна залежність ефективного коефіцієнта дифузії іонів у водному розчині NaCl за концентрації NaCl: 1,8 (1); 4,5 (2) та 9,0 г/л (3)

дифузійні моди “не встигають слідкувати” за зовнішнім полем, так що при виконанні нерівності (7) дифузійний потік практично відсутній. Залишається тільки потік конвективний, і, відповідно, формула (1) набуває вигляду:

$$I = \frac{e^2 n D}{k_B T} E, \quad (8)$$

З цієї формули видно, що при виконанні умови (7) електропровідність  $\sigma$  визначається виразом:

$$\sigma = \frac{e^2 n D}{k_B T}, \quad (9)$$

Розрахований за цією формулою коефіцієнт дифузії для розчину NaCl–вода наведено на рис. 9,

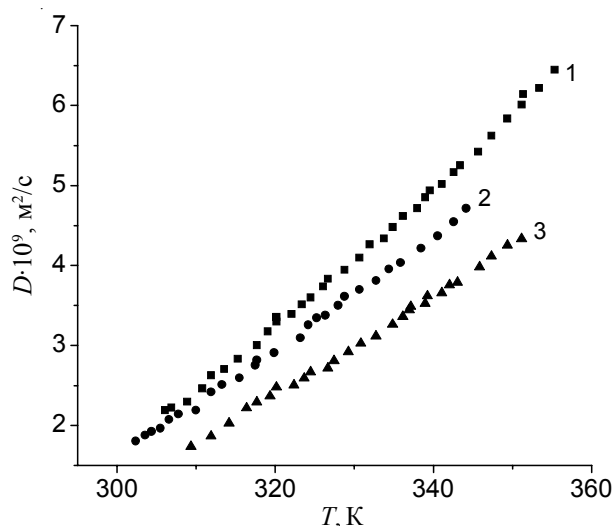


Рис. 10. Температурна залежність ефективного коефіцієнта дифузії іонів у системі вода–NaCl–декстран D40 за концентрацій NaCl і декстрану: 1,8 і 20 (1); 4,5 і 50 (2) та 9,0 і 100 г/л (3)

залежність коефіцієнта дифузії для розчину декстрану D40 з добавками NaCl – на рис. 10.

#### Обговорення результатів експерименту.

Для того, щоб показати, що іони  $\text{Na}^+$  та  $\text{Cl}^-$  проникають всередину клубків, позначимо через  $V$  об'єм області локальної рівноваги, через  $V_1$  – об'єм, зайнятий в цій області клубками, через  $N$  – кількість іонів в області локальної рівноваги, через  $N_1$  – кількість іонів в області з об'ємом  $V_1$ , через  $n = N/V$  – загальну концентрацію іонів в області локальної рівноваги, через  $n_1 = N_1/V_1$  – концентрацію іонів у клубку, через  $\varphi = V_1/V$  – відносний об'єм, зайнятий клубками. Концентрацію іонів у просторі поза межами клубків позначимо через  $n_2 = N_2/V_2$ , де  $N_2 = N - N_1$ ,  $V_2 = V - V_1$ . Введемо також позначення:

$$q = n_1/n_2, \quad (10)$$

Концентрації  $n_1, n_2$  та зв'язує очевидне співвідношення:

$$n = n_1\varphi + n_2(1 - \varphi). \quad (11)$$

З урахуванням попередніх тотожностей маємо:

$$N_2 = N \frac{1 - \varphi}{1 - \varphi + q\varphi}. \quad (12)$$

Розглянемо частотний інтервал, в якому перенос іонів відбувається виключно за рахунок конвективного потоку, густина якого, як відомо [5], визначається формулою:

$$j = nDQ/k_B T, \quad (13)$$

де:  $D$  – коефіцієнт дифузії;  $Q$  – сила, що діє на частинку.

Припустимо, що за наявності клубків не всі іони з області об'ємом  $V$  беруть участь у дифузії. Рух іонів середині клубка завдяки наявності полімерних ланок утруднений, так що можна вважати, що відносно клубка ці іони нерухомі. Крім того, згідно з [6], коефіцієнт дифузії клубка як цілого настільки малий порівняно з коефіцієнтом дифузії іонів, що сам клубок можна вважати нерухомим. Завдяки цим двом обставинам із дифузійного руху виключаються  $N_1$  іонів, так що формулу (13) слід записати у вигляді:

$$j = \frac{N_2}{V} DQ / k_B T. \quad (14)$$

Згідно з виразом (12) переписуємо попередню формулу у вигляді:

$$j = nD'Q/k_B T, \quad (15)$$

де введено ефективний коефіцієнт дифузії:

$$D' = D \frac{1 - \varphi}{1 - \varphi + q\varphi}, \quad (16)$$

де:  $D'$  – це коефіцієнт дифузії іонів, який ми визначимо експериментально, вимірюючи електропровідність розчину електроліту, що містить декстран. Величина  $D$  – це коефіцієнт дифузії іонів, отриманий за відсутності декстрану. Отже, у формулі (16) значення величин  $D'$  і  $D$  відомі з експерименту. Об'ємна частка полімеру ( $\varphi$ ) визначена з віскозиметричних даних з використанням формули Ейнштейна:

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \frac{5}{2} \varphi\right), \quad (17)$$

де:  $\eta$  і  $\eta_0$  – зсувна в'язкість розчину та розчинника відповідно;  $\varphi$  – відносний об'єм, зайнятий в розчині молекулами розчиненої речовини. Визначимо числові величини для трикомпонентного водного розчину з концентрацією NaCl 4,5 г/л і декстрану – 50 г/л за температури 30 °C:  $\varphi = 0,50$ ;  $D'/D = \sigma'/\sigma_t = 0,89$ . Підставляючи їх у згадану формулу, отримуємо  $q = 0,12$ . Відповідно, маємо масові концентрації  $c_1 = 1$  і  $c_2 = 8$  г/л, які відповідають  $n_1$  і  $n_2$ .

#### Висновки.

Згідно з проведеними дослідженнями, вплив полімерних молекул на дифузю іонів  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  проявляється в такому:

- Введення молекул декстрану у водний розчин NaCl призводить до зменшення його електропровідності.
- Це зменшення викликано тим, що полімерні клубки захоплюють частину іонів, виключаючи їх із загального потоку.
- Концентрація іонів всередині клубка становить 20 % від загальної.
- Іони всередині клубка рухаються тільки разом з клубками як ціле, що призводить до зменшення ефективного коефіцієнта дифузії іонів.

## Література

1. Булавін Л.А., Алексеев О.М., Гаркуша Л.М., Забашта Ю.Ф., Ткачов С.Ю. // Полімер. журн. – 2011. – 33, № 4. – С. 370-376.
2. Клюев М.А. Лекарственные средства. – Москва, 2001 – 575 с.
3. Булавін Л.А., Алексеев О.М., Забашта Ю.Ф., Ткачов С.Ю. // Укр. фіз. журн. – 2011. – 56, № 6. – С. 549-555.
4. Debye P., Hukel E. // Phys. Ztschr. – 1923. – № 24. – 185 p.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. – М.: Наука, 1988. – 736 с.
6. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул: учеб. руководство. – М.: Наука. (Гл. ред. физ.-мат. лит.), 1989. – 344 с.

Надійшла до редакції 7 червня 2013 р.

## Влияние молекул декстрана на диффузию ионов в водных растворах NaCl

*А.Н. Алексеев, Л.А. Булавин, Л.Н. Гаркуша, Ю.Ф. Забашта, С.Ю. Ткачѳв*

Киевский национальный университет им. Т. Г. Шевченко, физический факультет  
1, пр. Глушкова, Киев, 03680, Украина

*По предложенной в нашей предыдущей работе методике определѳн эффективный коэффициент диффузии ионов для водного раствора NaCl с примесями декстрана с молекулярной массой 40000 и без них в температурном интервале (283–353) К. Показано, что при введении примесей декстрана в раствор ионы проникают внутрь клубка декстрана и дальше двигаются вместе с ним как целое, что приводит к уменьшению эффективного коэффициента диффузии ионов. Определена концентрация ионов внутри клубков.*

**Ключевые слова:** диффузия, клубок, водный раствор, NaCl, декстран, электропроводность, вязкость.

## Influence of dextran molecules on diffusion in water solutions of NaCl

*A.N. Alekseev, L.A. Bulavin, L.N. Garkusha, U.F. Zabashta, S.U. Tkachev*

Taras Shevchenko Kyiv National University, physical faculty  
1, Glushlova av., Kyiv, 03680, Ukraine

*Using the method that was offered before in our previous work we determined an effective diffusion coefficient of ions for water-NaCl solution with dextran admixtures with molecular mass 40000 and without them in temperature interval (283–353) K. It was shown that leading dextran admixtures to solution results in penetration of ions inside the dextran balls and further movement of these ions and balls as a whole and thus in decrease of effective diffusion coefficient of ions. It was determined the concentration of ions inside the balls.*

**Key words:** diffusion, ball, water solution, NaCl, dextran, conductivity, viscosity.