

## Обзоры

УДК 538.9;535.36

### Релаксационные и равновесные свойства разбавленных водных растворов спиртов

Л. А. Булавин, В. Я. Гоцульский, \* Н. П. Маломуж, В. Е. Чечко

*Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,  
Украина, 65086 Одесса, ул. Пастера, 27.  
E-mail: vygot@onu.edu.ua*

Рассмотрены особенности установления равновесного состояния в разбавленных водных растворах спиртов, а также концентрационная и температурная зависимости контракции, являющейся одной из простейших и важнейших термодинамических характеристик растворов. Показано, что равновесное состояние в водных растворах спиртов устанавливается в течение суток и даже недель после их приготовления. Столь медленный релаксационный процесс непосредственно связан с формированием микронеоднородного состояния системы и особенностями его временной эволюции. Характер температурных и концентрационных зависимостей контракции удовлетворительно объясняется на основе простейшего вириального уравнения состояния в предположении, что его параметры определяются усредненными потенциалами межмолекулярного взаимодействия. Рассмотрена физическая природа особых точек водно-спиртовых растворов — точек пересечения кривых контракции либо точек, в окрестности которых наблюдается аномальное возрастание интенсивности молекулярного рассеяния света. Возникновение особых точек зависит от ориентационных корреляций в воде. Обсуждена также возможность существования особых точек в других бинарных растворах.

**Ключевые слова:** микронеоднородность растворов, контракция, особые точки, термодинамические свойства растворов, кинетика установления равновесия в растворах, специфика интерпретации результатов экспериментов.

#### 1. Введение

Исследователи и инженеры, постоянно работающие с растворами, всегда отмечали важность временных выдержек при их приготовлении. Впервые это было отмечено еще Д. И. Менделеевым<sup>1</sup>. На качественном уровне понимание важности процессов установления равновесия в водных растворах спиртов характерно и для изготовителей ликероводочной

продукции. В заводских инструкциях отмечается, что спиртосодержащие изделия приобретают свои оптимальные свойства только спустя несколько часов после их приготовления. В работе<sup>2</sup> при изучении интегральной интенсивности молекулярного рассеяния света (МРС) в разбавленных водных растворах тетрагидрофурана показано, что равновесное значение интенсивности рассеянного света устанавливается в течение 1 суток. В связи с этим отметим, что МРС стало

одним из основных средств изучения свойств растворов еще в 1950-е годы и оставалось таковым на протяжении всех последующих шестидесяти лет. Это обусловлено тем, что рассеяние света связано с микроскопическими оптическими неоднородностями разного масштаба, которые можно обнаружить путем измерения углов рассеяния, а характер их временной зависимости — путем измерения частоты рассеянного света<sup>3–7</sup>.

Очень важные результаты были получены группой М. Ф. Вукса в Санкт-Петербургском государственном университете, которая обнаружила и подробно описала существование особой точки в установившихся (равновесных) состояниях разбавленных водно-спиртовых растворов<sup>3,8–10</sup>. Было показано, что в таких растворах зависимость полной интенсивности МРС от концентрации имеет два максимума: один из них — основной — при концентрации спирта  $x \approx 0.2–0.5$  и другой, более резкий, при  $x \approx 0.01–0.05$  (рис. 1).

Основной максимум обусловлен рассеянием света на флуктуациях концентрации. Его положение и амплитуда четко коррелируют с результатами расчетов, выполненных в рамках термодинамической теории флуктуации. Изменением температуры можно локализовать критическую точку расслаивания, в окрестности которой наблюдается критическая опалесценция света. Отметим, что рассеяние тепловых нейтронов при приближении раствора к критической точке расслаивания также обнаруживает нейтронную критическую опалесценцию<sup>11,12</sup>.

Природа низкоконцентрационного максимума до настоящего времени детально не изучена. Вместе с тем эксперименты по исследованию концентрационной зависимости теплоемкости водно-спиртовых растворов показали наличие максимума в том же месте, где находится дополнительный максимум МРС. Высказано предположение, что это свидетельствует

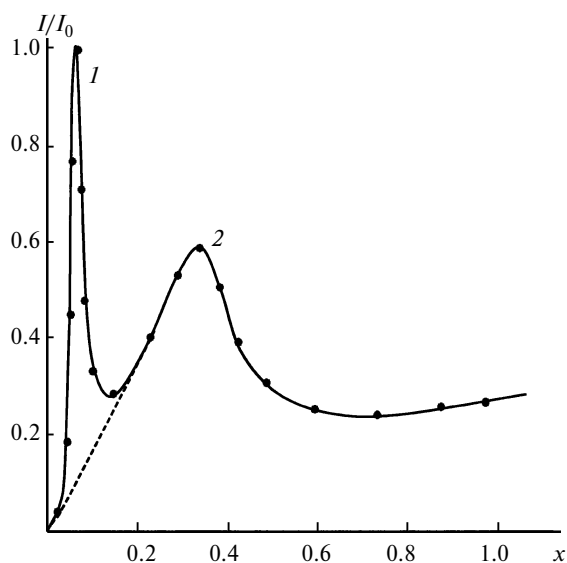


Рис. 1. Концентрационная зависимость интегральной интенсивности МРС в водных растворах спиртов: низкоконцентрационный максимум (1), основной максимум (2).

о наличии структурных изменений в рассматриваемых системах<sup>3,13</sup>.

Г. П. Рощина (Киевский университет), по-видимому, была первой, кто наблюдал за изменением интенсивности МРС в спиртовых растворах некоторых солей на протяжении нескольких суток и даже недель<sup>14</sup>. Л. В. Ланшиной (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова) было установлено, что аномальное возрастание интенсивности МРС наблюдается не только в разбавленных равновесных водно-спиртовых растворах<sup>15</sup>, но также и в разбавленных растворах другого типа: растворах фосфатов, ацетона и др.<sup>16–24</sup>

Основное внимание В. Г. Зарембы (Одесский университет) было сосредоточено на особенностях МРС в разбавленных водных растворах глицерина<sup>25–28</sup>. Показано, что отсутствие изменений интенсивности МРС наблюдается только через 1 сутки после приготовления раствора. Кроме того, методами корреляционной спектроскопии определены характерные времена затухания флуктуаций и характерные размеры тех молекулярных кластеров, которые формируют картину светорассеяния. Установлено, что интенсивность деполяризованного рассеяния света и коэффициент деполяризации приближаются к своим равновесным значениям немонотонно. Фактически впервые была обнаружена роль наномасштабных эффектов в процессах установления равновесных свойств растворов.

В работах<sup>29–32</sup> группы М. А. Анисимова в Мерилендском университете временная эволюция флуктуаций в водном растворе *трет*-бутилового спирта также исследовалась методами корреляционной спектроскопии. Показано, что эволюция флуктуаций определяется, главным образом, двумя характерными временами:  $\tau_1 \approx 10^{-5}$  с и  $\tau_2 \approx 10^{-2}$  с. При этом высказано предположение, что большее из них соответствует разрушению кластеров, порождаемых естественными для *трет*-бутилового спирта микропримесями пропиленоксида. Однако этот вопрос нуждается в дальнейшем исследовании.

Объектом изучения<sup>33–39</sup> Л. М. Сабирова (Самаркандский университет) была полуширина компонентов Мандельштама—Бриллюэна в растворах  $\gamma$ -пиколлин—вода. Другими словами, исследованы процессы в разбавленных водных растворах на гиперзвуковых частотах.

Отдельного упоминания заслуживают работы<sup>40–43</sup>, в которых методами молекулярной динамики изучены спектральные свойства корреляционных функций, ответственных за формирование спектров комбинационного рассеяния света водными растворами ацетона, мочевины и спиртов. Хотя эти вопросы и не имеют прямого отношения к термодинамическим свойствам растворов, однако можно надеяться, что специфика кластеризации растворов в окрестности особых точек будет проявляться и в спектрах комбинационного рассеяния света.

Необходимо подчеркнуть, что воспроизводимое аномальное возрастание интенсивности светорассеяния при концентрациях спиртов  $x \approx 0.01–0.05$  наблю-

дается только в установившихся состояниях растворов. Принято говорить, что максимум интенсивности МРС формируется при приближении к особой точке раствора. Положение особой точки и величина максимума интенсивности МРС зависят не только от концентрации, но и от температуры и давления растворов.

Существование особых точек растворов проявляется также в ультразвуковых экспериментах<sup>23</sup>, в рассеянии тепловых нейтронов<sup>11,12</sup> и в особенностях поведения термодинамических величин — контракции, энтальпии растворения и т.п.<sup>13,44–47</sup>

Аномальное возрастание интенсивности МРС в окрестности особых точек бинарных растворов явно указывает на то, что однородное состояние раствора является неустойчивым. В его непосредственной окрестности находится состояние с близкими значениями химических потенциалов компонентов, но существенно отличающимся характером локальной структуры. Возрастание интенсивности МРС является следствием флуктуационных переходов между однородными и микронеоднородными состояниями (см. раздел 3).

Процесс рассасывания зародышей — наиболее медленный и зависит от размера зародышей. При размерах зародышей 50–100 Å характерное время их рассасывания можно оценить как  $\sim 10^{-3}$  с, что вполне удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными<sup>27–31</sup>. В связи с этим необходимо отметить, что характерное время обычной молекулярной диффузии на два-три порядка меньше:  $10^{-5}$  с. Это позволяет заключить, что особенности временной зависимости корреляционной функции интенсивностей рассеянного света определяются как обычной диффузией вещества, так и рассасыванием зародышей нано- и мезоскопических размеров.

Появление метастабильных состояний отражает процессы кластеризации в растворах. В свою очередь, последние являются результатом более сильного взаимодействия между молекулами различных компонентов по сравнению с таковым для молекул одного сорта. Часто это приписывают водородным связям, образующимся между молекулами<sup>48</sup>.

Согласно работам<sup>46,47</sup> водородная связь образуется в виде мостика с участием трех атомов, расположенных на одной прямой. Край мостика составляют атомы кислорода, а атом водорода расположен между ними. Вместо каждого из атомов кислорода на концах мостика могут быть атомы азота, углерода или фтора. Вследствие электроотрицательности один из крайних атомов притягивает к себе 1s-электрон атома водорода, уменьшая экранирование его ядра — протона. В свою очередь, электроотрицательный атом с другого конца мостика начинает сильнее взаимодействовать с почти не экранированным протоном.

В дополнение к этому указывается<sup>49,50</sup>, что водородная связь образуется в результате перераспределения заряда между донором и акцептором, а также электростатического взаимодействия между ними,

а прочность водородной связи зависит от поляризации электронных оболочек под действием полей электроотрицательных атомов. Кроме того, предлагается обращать внимание на степень линейности водородной связи и величину энергии связи.

Отметим, что взаимодействие между молекулами, образующими водородную связь, практически не отличается от мультипольного, если молекулы находятся на расстояниях, превышающих размеры молекул воды. При их сближении электронные оболочки начинают деформироваться и слабо перекрываться<sup>51–55</sup>, вследствие чего к электростатической составляющей взаимодействия добавляется неприводимая составляющая, обусловленная квантово-химическими эффектами. Фактически ее следовало бы называть неприводимой составляющей водородной связи. Более детальный анализ показывает<sup>56</sup>, что энергия неприводимой составляющей водородной связи не превышает 20% от энергии электростатического взаимодействия между молекулами. Именно по этой причине Н. Д. Соколов<sup>48</sup> более 60 лет назад подчеркивал электростатическую природу водородных связей. Отсюда следует, что вклад неприводимых составляющих водородных связей в термодинамические потенциалы может быть учтен с помощью теории возмущений. Добавим, что неприводимые составляющие водородных связей ответственны за температурную зависимость теплоемкости воды<sup>57</sup>.

Более сильное взаимодействие между молекулами разных сортов приводит не только к формированию кластеров, но и к специфической концентрационной зависимости удельного объема молекул и энтальпии раствора. Уменьшение суммарного объема раствора по сравнению с суммой объемов его компонентов формализуется с помощью величины, называемой контракцией раствора. Ее тщательный анализ показывает<sup>58,59</sup>, что пересечение концентрационных кривых контракции при разных температурах происходит при концентрации, соответствующей появлению аномального МРС.

Цель настоящего обзора — анализ релаксационных процессов в разбавленных водно-спиртовых растворах. Представлены следующие особенности кинетики установления равновесных состояний в растворах указанного типа:

- 1) зависимость времени установления равновесных состояний от температуры и концентрации;
- 2) характер релаксации раствора, полученного вследствие слабого возмущения его равновесного состояния;
- 3) влияние особенностей приготовления исходного раствора на процесс последующей релаксации;
- 4) зависимость интенсивности МРС и степени его деполяризации от промежутка времени между моментом приготовления раствора и моментом установления равновесия в системе;
- 5) характер рассасывания зародышей метастабильной фазы и типичные значения времен этого процесса.

В дополнение к этому рассмотрены важнейшие особенности равновесных состояний разбавленных водно-спиртовых растворов:

- 1) зависимость параметров пика аномального рассеяния света от температуры и концентрации раствора, положение особой точки раствора;
- 2) свойства контракции растворов в окрестности их особых точек, проявление особых точек в поведении других термодинамических величин;
- 3) природа удивительных свойств контракции на основе молекулярно-статистических представлений.

## 2. Установление равновесия в водно-спиртовых растворах

### 2.1. Причина длительности установления равновесия в водных растворах спиртов.

Проанализируем результаты изучения с помощью МРС длительности установления равновесия в водных растворах спиртов.

*2.1.1. Долговременная релаксация в разбавленных растворах электролитов в метаноле.* По-видимому, первой из работ этого направления является статья<sup>14</sup>, которая непосредственно не связана с водно-спиртовыми растворами. Она посвящена исследованию интенсивности МРС спиртовыми растворами электролитов. Изучены<sup>14</sup> интенсивности изотропной и анизотропной составляющих МРС в растворах солей NaCl, NaBr и NaI в спиртах гомологического ряда метанола. Установлено, что значения интенсивности изотропной составляющей МРС являются наибольшими для свежеприготовленных растворов и постепенно уменьшаются до тех пор, пока не достигнут постоянной величины (рис. 2).

Как видно из рисунка 2, для установления равновесных (не изменяющихся со временем) значений интенсивностей изотропного МРС требуется несколько недель. Анизотропная составляющая устанавливается несколько быстрее. Отмечено, что такой же характер временной зависимости в подобных растворах должны иметь и другие физические свойства, связанные с флуктуациями концентрации (диффузия, поглощение ультразвука и др.).

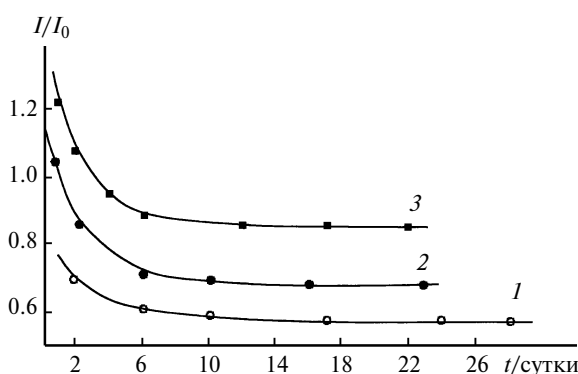


Рис. 2. Зависимости интенсивностей изотропного МРС от времени в растворах солей в метаноле:<sup>14</sup> 0,15 мас.% NaCl (1), 13,8 мас.% NaBr (2), 25 мас.% NaI (3).

*2.1.2. Качественные свидетельства долговременной релаксации в водно-спиртовых растворах.* При изучении<sup>60</sup> интенсивности МРС в разбавленных водных растворах трет-бутилового спирта исследователи явно сталкивались с проявлением неравновесных свойств раствора, однако полученные ими результаты, к сожалению, не позволили выделить явные временные зависимости. Основное внимание уделялось<sup>60</sup> температурным зависимостям интенсивности МРС, измеренной под углом 90°, и параметра асимметрии  $Z = I_{45^\circ}/I_{135^\circ}$  (рис. 3, а). Интенсивности МРС измерены при мольной концентрации спирта  $x_a \approx 0,03$ . Отмечены<sup>60</sup> сложный ход зависимостей интенсивности  $I_{90^\circ}$  от температуры и несовпадение кривых интенсивности при нагревании и охлаждении. Воспроизводимость зависимостей  $I_{90^\circ}(T)$  и  $Z(T)$  не наблюдалась на протяжении нескольких циклов нагревания и охлаждения, что, по мнению авторов, свидетельствует о неравновесности системы в изучаемых состояниях. В конце концов система переходила в равновесное состояние (см. рис. 3, б), характеризующееся воспроизводимым ходом зависимостей  $I_{90^\circ}(T)$  и  $Z(T)$ .

В работе<sup>60</sup> обращается внимание на величину угловой асимметрии рассеяния света ( $L$ ), которую можно вычислить по формуле Дебая<sup>61</sup>:

$$L^2 = 3\lambda^2/(8\pi^2)(I_0/I_{180^\circ} - 1), \quad (1)$$

где  $\lambda$  — длина волны рассеянного света, которая позволяет оценить размер оптических неоднородностей, приводящих к асимметрии интенсивности МРС. Формула Дебая используется для описания критической опалесценции<sup>4</sup>. С учетом наблюдаемого значения  $Z = 15-20$  сделан вывод<sup>60</sup>, что особенности угловой зависимости МРС обусловлены крупными, порядка световой волны, агрегатами молекул. При этом значение  $I_0/I_{180^\circ}$  в работе<sup>60</sup> аппроксимируется значением  $I_{45^\circ}/I_{135^\circ}$ .

Отметим, что А. Е. Нестеров и В. Е. Эскин, по-видимому, были первыми, кто использовал термин «аномальное рассеяние света» для низкоконтрационного максимума в водно-спиртовых растворах<sup>3,8-10,18,21</sup>.

К сожалению, в работе<sup>60</sup> скорость изменения температуры не указана. Но если предположить, что выполнялись обычные требования по выдерживанию образца при каждой температуре в течение ~1 ч, то можно сделать вывод, что равновесное состояние в изучаемом растворе устанавливается в течение нескольких суток.

Отмечалась зависимость интенсивности МРС от степени очистки и особенностей приготовления раствора<sup>10,62</sup>. Способ приготовления раствора рассматривается как один из факторов предыстории. К сожалению, временной фактор в методиках<sup>10,62</sup> также не был адекватно учтен.

*2.1.3. Особенности долговременной релаксации в разбавленных водных растворах глицерина.* Изучены<sup>63</sup> интенсивности МРС в водных растворах глицерина

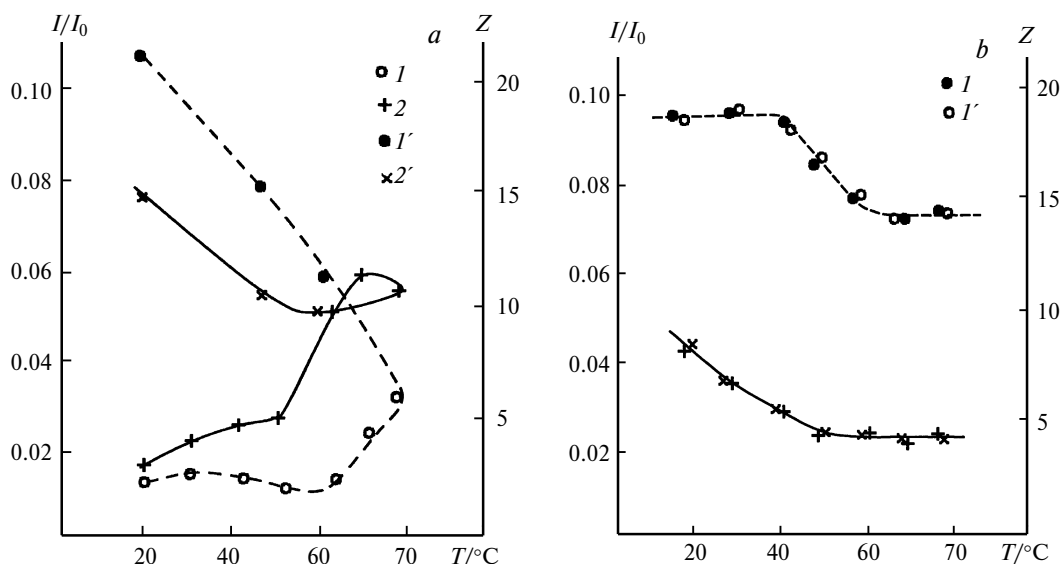


Рис. 3. Температурные зависимости<sup>60</sup> интенсивности  $I_{90^\circ}$  (сплошная линия) и параметра  $Z = I_{45^\circ}/I_{135^\circ}$  (штриховая линия) асимметрии рассеяния в водном растворе *трет*-бутилового спирта (3 мол.%) при нагревании (1, 2) и охлаждении (1', 2') (а), а также после нескольких циклов нагревания и охлаждения (b); по-разному обозначенные точки соответствуют различным сериям измерений<sup>60</sup>.

и гликоля. Характерное поведение интенсивностей деполаризованного  $I_V^H(t)$  и поляризованного  $I_V^V$  рассеяний света, а также коэффициента деполаризации  $\Delta = I_V^H/I_V^V$  на начальных этапах установления равновесия приведены на рисунке 4. Как и в экспериментах для метанольных растворов электролитов<sup>14</sup>, в водных растворах глицерина<sup>63</sup> поляризованное (изотропное) рассеяние света изменяется гораздо более существенно.

Зависимости коэффициентов деполаризации рассеянного света  $\Delta = I_V^H/I_V^V$  в растворах вода—глице-

рин от времени, прошедшего после приготовления растворов, представлены на рисунке 5.

Отмечается<sup>63</sup>, что 1) о формировании определенных закономерностей в поведении интенсивностей поляризованного и деполаризованного рассеяний света можно говорить только спустя 20—30 мин после приготовления раствора и 2) неизменное значение интенсивности рассеяния устанавливается через ~1 сутки. По-видимому, отсутствие начального этапа продолжительностью ~2 ч на графиках из работы<sup>14</sup> вызвано аналогичными причинами. Значительный разброс значений интенсивности МРС на начальном

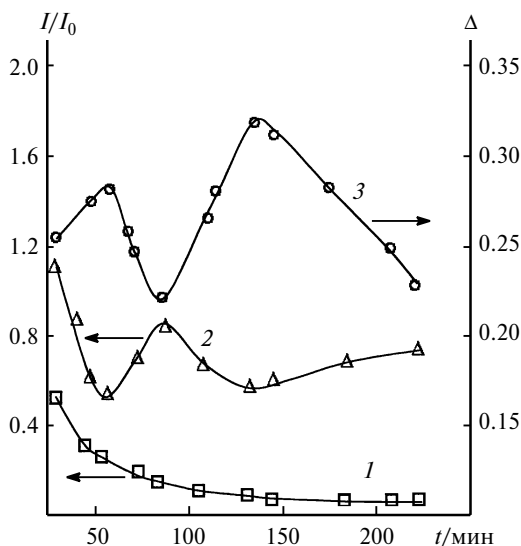


Рис. 4. Интенсивности деполаризованного (1) и поляризованного (2) рассеяния света, а также коэффициент деполаризации (3) в зависимости от времени, прошедшего после приготовления водного раствора глицерина<sup>63</sup>. Концентрация раствора ( $x_2 = 0.046$ ) соответствует максимуму аномального рассеяния света при 20 °С.

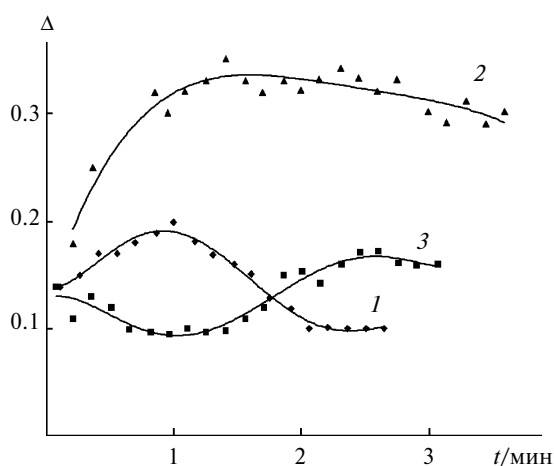


Рис. 5. Зависимости коэффициента деполаризации рассеянного света  $\Delta = I_V^H/I_V^V$  в растворах вода—глицерин от времени, прошедшего после приготовления раствора при температуре 10 °С и следующих мольных долях ( $x$ ) глицерина в растворе: 0.031 (1), 0.035 (2), 0.046 (3)<sup>63</sup>. Сплошные линии — результаты математического сглаживания данных. Кривая 3 соответствует концентрации, при которой наблюдается аномальный пик рассеяния света.

этапе не является все же совершенно хаотичным<sup>63</sup>. Отмечено, и на это также указывает кривая 2 (см. рис. 5), что отклонение от усредненных значений интенсивности имеет осцилляционный характер.

**2.1.4. Долговременная релаксация угловой анизотропии рассеяния в водных растворах глицерина.** Изучена<sup>63</sup> временная эволюция угловой асимметрии интенсивности рассеянного излучения в растворах вода—глицерин. Рассмотрено установление равновесных состояний растворов при концентрациях, близких к  $x_a \approx 0.046$ , что соответствует положению аномального пика светорассеяния.

Временные зависимости коэффициента угловой асимметрии рассеянного света в растворах вода—глицерин для трех концентраций в окрестности  $x_a \approx 0.046$  приведены на рисунке 6. Видно, что на первом этапе после приготовления раствора изменение коэффициента угловой асимметрии носит сложный характер. Общим для всех трех концентраций является осцилляционный характер начальной эволюции. Неизменное значение параметра  $Z$  устанавливается через 1 сутки после приготовления раствора (на рис. 6 равновесные значения  $Z$  обозначены точками, расположенными после разрыва кривых).

Отметим, что коэффициенты угловой асимметрии интенсивности рассеяния заметно больше единицы. Это свидетельствует о том, что наблюдаемый характер угловой зависимости вызывается микронеоднородностями, масштаб которых значительно превышает молекулярные размеры. В этом отношении полученные результаты<sup>63</sup> коррелируют с таковыми в работе<sup>60</sup>.

Отличие заключается только в том, что размеры неоднородностей в водном растворе глицерина примерно на полтора порядка меньше по сравнению с таковыми в растворе вода—*трет*-бутиловый спирт. Другими словами, при приближении концентрации раствора к концентрации особой точки — максимума интенсивности светорассеяния — происходит плав-

ный переход от релеевского рассеяния к рассеянию, имеющему черты сходства с критической опалесценцией. Однако, в отличие от последней, в особой точке интенсивность рассеянного света остается ограниченной.

**2.1.5. Эволюция размеров оптических неоднородностей в водных растворах глицерина.** Проанализируем временную зависимость размеров пространственных неоднородностей в водных растворах глицерина, измеренную<sup>25</sup> методами динамического рассеяния света. Для этого воспользуемся результатами определения<sup>27</sup> характерных времен релаксации корреляционной функции интенсивностей рассеянного света и расчета по ним средних размеров оптических неоднородностей.

Принимается, что корреляционная функция интенсивностей рассеянного света изменяется по закону<sup>5–7</sup>

$$g^{(2)}(t) = \left\langle \frac{I(0)I(t)}{I^2} \right\rangle \approx 1 + \left| \exp\left(\frac{t}{\tau}\right) \right|^2 \Rightarrow \\ \Rightarrow 1 + \exp(-2Dq^2t),$$

где  $D$  — коэффициент диффузии,  $q = (4\pi n/\lambda_0)\sin(\theta/2)$  — волновой вектор рассеяния,  $\theta$  — угол рассеяния,  $\lambda_0$  — длина волны падающего излучения,  $n$  — показатель преломления раствора. Полагая, что  $D = k_B T / (6\pi\eta r)$ , для величины  $r$  характерного размера оптических неоднородностей находим<sup>64</sup>:

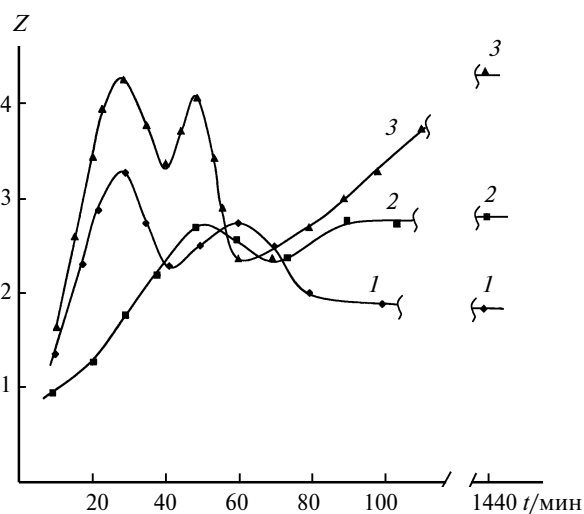
$$r = 8\pi n^2 \sin^2(\theta/2) k_B T \tau / (3\eta \lambda_0^2), \quad (2)$$

где  $\eta$  — динамическая сдвиговая вязкость раствора,  $k_B T$  — произведение постоянной Больцмана и температуры.

Результаты расчетов по формуле (2) временной зависимости размеров оптических неоднородностей в водных растворах глицерина со значениями концентрации из окрестности особой точки приведены на рисунке 7.

Отметим, что оценки размеров пространственных неоднородностей, полученные с помощью формулы Дебая (1) и на основе формулы Эйнштейна для коэффициента диффузии (2), различаются между собой примерно на порядок. Одной из причин такого различия является то, что формула Дебая соответствует статической корреляционной функции флуктуации концентрации, а формула Эйнштейна описывает кинетику флуктуаций концентрации. Кроме того, подход Дебая используется нами для состояний, не являющихся равновесными, а формула (2) строго применима только к временной эволюции коллоидных систем.

**2.1.6. Релаксационные процессы в разбавленных водных растворах этанола.** Важные результаты для указанных растворов получены<sup>65</sup> с помощью модифицированного коррелометра, регистрирующего корреляционные функции интенсивности рассеянного света в режиме счета фотонов<sup>66–68</sup>. Он был модернизирован таким образом, чтобы фиксировать сигнал неограниченное время, а характерные времена процес-



**Рис. 6.** Угловая асимметрия интенсивности рассеянного света ( $Z = I_{45^\circ}/I_{135^\circ}$ ) в зависимости от времени после приготовления водного раствора глицерина путем ультразвукового перемешивания:  $x = 0.047$  (1), 0.035 (2), 0.056 (3).

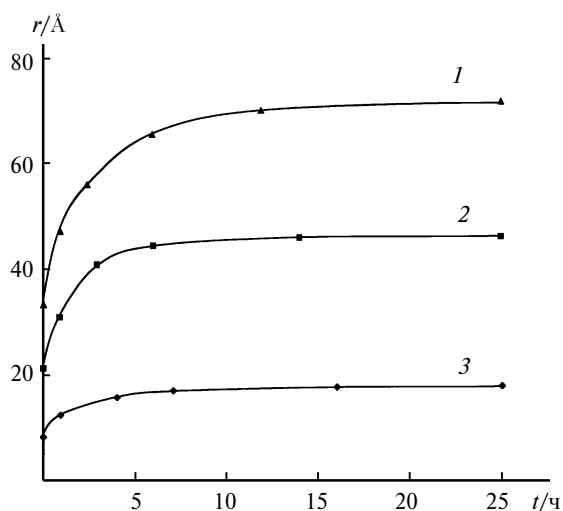


Рис. 7. Зависимость размеров оптических неоднородностей ( $r$ ) при температуре  $20\text{ }^\circ\text{C}$  в растворах вода—глицерин от времени, прошедшего после приготовления раствора, и концентрациях  $x = 0.031$  (1),  $0.035$  (2),  $0.047$  (3).

сов  $\tau_c$  определять автоматически в любой момент наблюдения. Благодаря этому стало возможным изучение временной эволюции  $\tau_c(t)$ , где время  $t$  отсчитывается от момента приготовления раствора (рис. 8). Большие численные значения  $\tau_c$  обусловлены малостью угла рассеяния в эксперименте:  $\theta = 20^\circ$ . При этом длина волны зондирующего излучения составляла  $\lambda = 580\text{ нм}$ . Выбор столь малых углов рассеяния позволяет выделять из набора характерных времен ( $10^{-5}$ – $10^{-2}$  с) те, которые соответствуют мезомасштабным оптическим неоднородностям и проявляются в аномальном рассеянии света.

Как видим, на начальной стадии эволюции раствора, состояние которого далеко от равновесного, наблюдается хаотическое изменение его параметров. С течением времени степень хаотичности изме-

нений  $\tau_c(t)$  уменьшается. Равновесное состояние устанавливается лишь через 7 суток после приготовления раствора. Ему соответствует неизменное значение времени корреляции  $\tau_c^{(eq)}$  (см. рис. 8).

**2.2. Релаксация слабо неравновесных состояний в водных растворах спиртов.** Рассмотрим характер релаксации слабо неравновесных состояний в водных растворах спиртов. Такие состояния могут возникать путем механического или калорического возмущения равновесного состояния раствора, а также формироваться вследствие флуктуаций. Как мы полагаем, характер релаксации указанных состояний не зависит от способа их возбуждения, что естественно для теории тепловых гидродинамических флуктуаций<sup>69,70</sup> и находит повсеместное использование в теории МРС.<sup>3,4</sup> Особенности релаксационных процессов такого рода определяют характер временных зависимостей корреляционных функций интенсивности молекулярного рассеяния света и величину сдвигов компонентов Мандельштама—Бриллюэна. Проанализируем водные растворы этанола, *трет*-бутилового спирта и глицерина, а также  $\beta$ - и  $\gamma$ -пиколинов.

**2.2.1. Релаксация слабо неравновесных состояний в растворах вода—этанол.** В качестве слабых возмущений равновесного состояния раствора рассматривается кратковременное перемешивание. К аналогичным результатам приводит и импульсное тепловое воздействие.

На рисунке 9 приведены автокорреляционные функции интенсивности рассеянного света для равновесного состояния раствора (кривая 1), возмущенного состояния раствора через 1 мин после взбалтывания (кривые 2 и 3) и через 5 мин после возмущения (кривая 3). Через 10–15 мин измеряемые корреляционные функции стремятся к кривой 1. Следует отметить, что возмущение приводит к возрастанию интенсивности в несколько раз (это видно по изменению положения границы «необеспеченности»  $t_B$ , т.е.

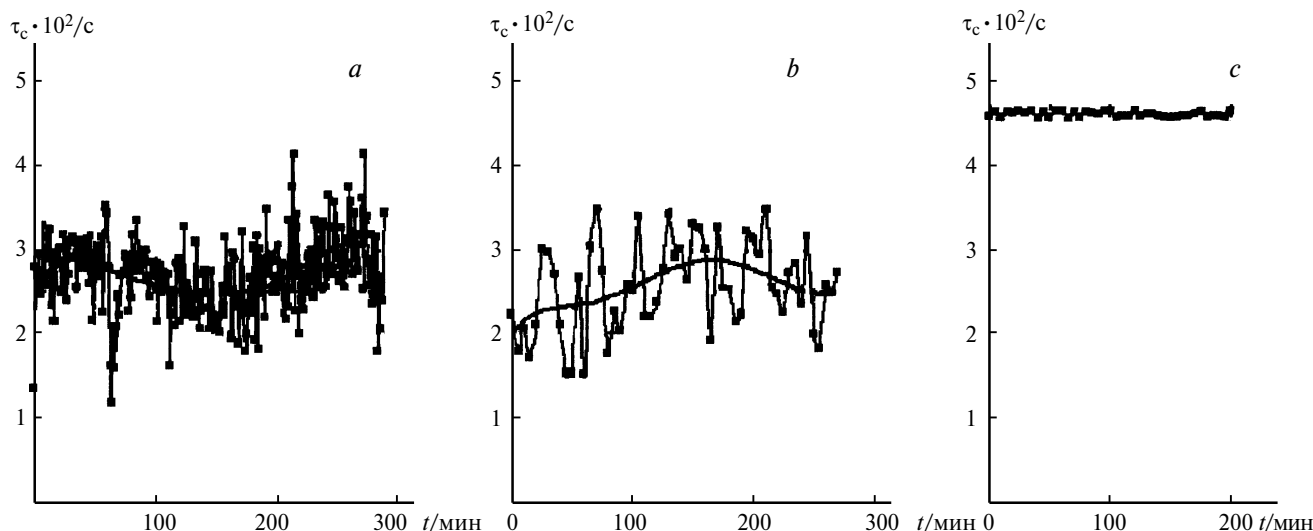


Рис. 8. Зависимость времен корреляции от времени, прошедшего после приготовления водного раствора этанола, среда после приготовления (а), через 1 (б) и 7 суток (с). Концентрация этанола —  $0.095$  мол. доли — соответствует аномальному рассеянию света при  $22\text{ }^\circ\text{C}$ . Экспозиция каждой точки графика составляет  $\sim 15$  с.

резкого уменьшения значений корреляционной функции из-за технически ограниченного времени выборки<sup>71–73</sup>.

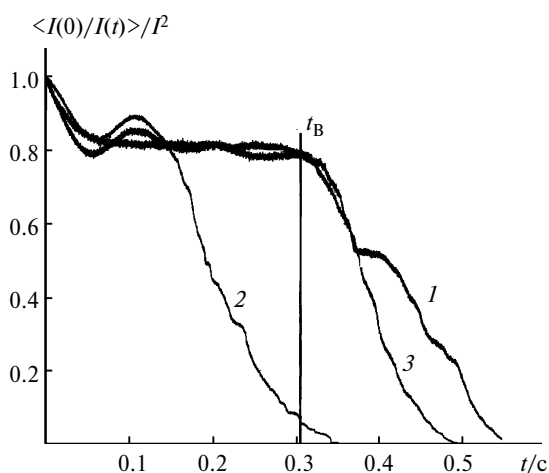
Время корреляции для невозмущенного состояния раствора определяли в гауссовом приближении согласно формуле  $q^{(2)}(t) = \langle I(0)I(t) \rangle / \bar{I}^2 = A + B \exp(-2t/\tau_c)$ . При этом значения функции  $q^{(2)}(t)$ , соответствующие временам  $t > t_B$ , не использовали.

Для слабо возмущенных растворов корреляционные функции интенсивности рассеянного света имеют вид затухающих осцилляций. При этом период осцилляций составляет  $\sim 0.1$  с. Для растворов с концентрациями от 0.06 до 0.15 мол. доли спирта, т.е. в окрестности точки  $x \approx 0.095$ , значения периода осцилляций находятся в интервале 0.1–0.005 с. При этом периоды осцилляций максимальны в тех растворах, в которых наблюдается максимум интенсивности рассеянного света. Для этих же растворов характерны и наиболее длительные процессы возвращения в равновесное состояние — десятки минут.

Результаты экспериментов приводят к выводу о наличии в растворе микронеоднородной структуры, обусловленной формированием в нем областей метастабильной фазы субмикронных размеров, а также флуктуационных переходов из основного состояния раствора в метастабильное и наоборот.

Показано<sup>9,58,59,63</sup>, что аномалии интенсивности низкоконцентрационного рассеяния света в водных растворах этанола связаны с температурными особенностями поведения их контракции. В свою очередь, ее особенности, а также особенности поведения других термодинамических величин отражают существование особой точки на фазовой диаграмме раствора. Было предложено<sup>74</sup> интерпретировать аномалии растворов в окрестности особой точки, исходя из предположения о «близости системы к недостижимой точке расслоения».

В связи с этим упомянем, что в 1970-е годы был опубликован ряд работ по влиянию возмущений (в частности, перемешивания) на скорость достиже-



**Рис 9.** Временная зависимость корреляционных функций интенсивностей рассеянного света для слабовозмущенных состояний раствора вода—этанол: равновесное состояние раствора (1), возмущенное состояние раствора через 1 мин после взбалтывания (2, 3) и через 5 мин после возмущения (3).

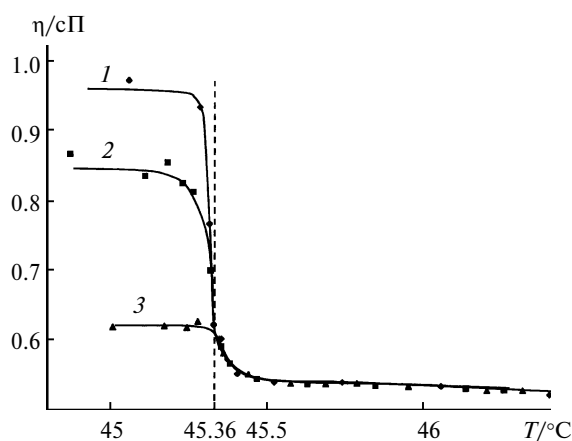
ния системой критического состояния<sup>13,44</sup>. Например, при исследовании<sup>75</sup> температурной зависимости вязкости раствора метанол—циклогексан вблизи точки их расслаивания было обнаружено, что данные для возмущенных состояний раствора отличаются в два-три раза от соответствующих его равновесному состоянию (рис. 10). Однако релаксация системы к равновесному состоянию происходит сравнительно быстро, за время порядка 5–10 мин.

**2.3. Мезомасштабные явления в водных растворах 3-метилпиридина.** Очень интересным дополнением к изложенным нами результатам являются факты, установленные<sup>31</sup> для водных растворов 3-метилпиридина с примесями антагонистической соли. Показано, что характер временной зависимости нормированных корреляционных функций интенсивности МРС существенно зависит от температуры (рис. 11).

Из рисунка 11 следует, что временные зависимости корреляционных функций интенсивностей МРС при  $T > 25$  °C указывают на существование только одного релаксационного процесса с характерным временем  $\tau_1 \approx 10^{-5}$  с, что соответствует диффузионному механизму рассасывания флуктуаций концентрации. При более низких температурах,  $T < 25$  °C, наблюдается проявление двух релаксационных механизмов, один из которых характеризуется тем же временем релаксации  $\tau_1 \approx 10^{-5}$  с, а другой — характерным временем  $\tau_2 \approx 10^{-2}$  с, отвечающим времени рассасывания зародышей радиусом  $r \approx 10^{-5}$  см.

Показано<sup>31</sup>, что релаксационные механизмы с характерным временем  $\tau_2 \approx 10^{-2}$  с наблюдаются в водных растворах 3-метилпиридина как с примесью антагонистической соли, так и без нее. При этом существование медленной релаксационной моды не зависит от типа воды — обычной или дейтерированной.

Согласно данным работы<sup>31</sup> эти медленные моды тепловых движений регистрировались только для загрязненных образцов и исчезали при низкотемпературной фильтрации растворов. Речь идет о существовании гидрофобных примесей<sup>31</sup>. После фильтрации медленные моды восстанавливались путем добавления микроколичеств гидрофобной примеси ( $\sim 10^{-5}$  мол.



**Рис 10.** Вязкость вблизи критической точки смешения. Данные в двухфазной области получены после интенсивного перемешивания раствора сразу после перемешивания (1), через 1 (2) и 5 мин (3) после перемешивания<sup>75</sup>.



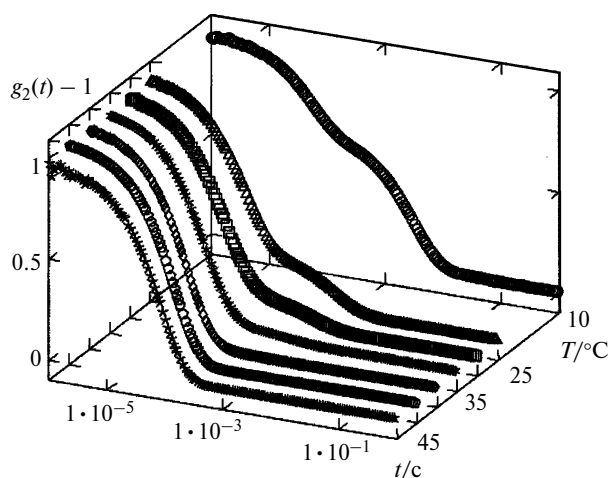
доли). К сожалению, остается неясным, какое время после фильтрации выдерживался «очищенный» раствор. Важность этого вопроса явно иллюстрирует рисунок 12, взятый из работы<sup>31</sup>. В соответствии с ним установление равновесия в водном растворе 3-метилпиридина с добавлением антагонистической соли происходит в течение 40–50 суток после приготовления раствора.

В дополнение к этому отметим, что в тройной системе  $3MP-D_2O-NaBPh_4$  обнаружены периодические структуры с пространственным масштабом 10 нм, но их связь с медленными движениями в системе не обсуждается. К заключению о существовании мезомасштабных неоднородностей приводит и малоугловое рассеяние нейтронов<sup>31</sup>.

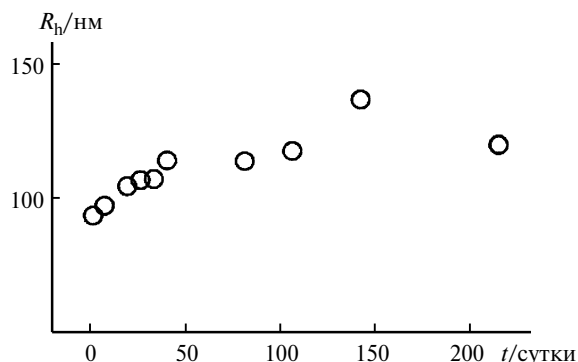
Столь заметную реакцию раствора на добавление микропримесей естественно объяснить тем, что водный раствор 3-метилпиридина фактически находится в неглубоком метастабильном состоянии<sup>76–78</sup>. С подобной реакцией системы мы сталкиваемся, когда в переохлажденную воду добавляют ионы<sup>79</sup>.

В рамках нашего подхода причину возникновения метастабильных состояний и мезоструктуры в рассматриваемом растворе следует искать в его кластеризации. Точнее, вначале образуются элементарные кластеры, состоящие из  $z_w$  молекул воды и  $z_a$  молекул 3-метилпиридина. Различные элементарные кластеры, взаимодействуя между собой посредством дисперсионных и электростатических сил, стремятся образовать каплю мезомасштабных размеров.

Однако при достижении определенных размеров капли становятся неустойчивыми из-за малости поверхностного натяжения. Вследствие тепловых флуктуаций капли, размер которых превышает  $r \approx 10^{-5}$  см, распадаются на более мелкие и процесс подобной структуризации раствора продолжается неограниченно долго. Наличие микропримесей может стимулировать процессы кластеризации или подавлять их. Бо-



**Рис. 11.** Нормированные автокорреляционные функции интенсивности рассеянного света, полученные<sup>31</sup> для тройного раствора  $3MP-D_2O-NaBPh_4$  ( $3MP$  — 3-метилпиридин) при угле рассеяния  $90^\circ$ . Концентрация 3-метилпиридина — 0.0755 мол. доли, соли  $NaBPh_4$  — 7.07 ммоль  $\cdot$  л $^{-1}$ .



**Рис. 12.** Временная зависимость величины гидродинамического радиуса ( $R_h$ ) мезомасштабных капель<sup>31</sup>, образующихся в тройном растворе  $3MP-D_2O-NaBPh_4$  при температуре  $25^\circ C$ . Концентрация 3-метилпиридина составляет 0.0759 мол. доли, соли  $NaBPh_4$  — 6.88 ммоль  $\cdot$  л $^{-1}$ .

лее подробно роль процессов кластеризации в разбавленных водных растворах спиртов в окрестности их особых точек описана в работах<sup>76–78</sup>.

### 3. Термодинамические свойства разбавленных водно-спиртовых растворов в их равновесных состояниях

Рассмотрим свойства двух простейших термодинамических характеристик растворов — контракции и энтальпии растворения. Первая из них описывает относительное изменение объема системы вследствие растворения компонентов. Контракция  $\phi$  определяется соотношением

$$\phi = V_{12}/(V_1 + V_2) - 1, \quad (3)$$

где  $V_{12}$  — объем раствора,  $V_1$  и  $V_2$  — исходные объемы его компонентов. В общем случае контракция является функцией концентрации и температуры. Введя удельные объемы молекул компонентов раствора  $v_1$  и  $v_2$ , а также эффективный удельный объем раствора  $v_{12} = V_{12}/(N_1 + N_2)$ , соотношению (3) можно придать следующий вид:

$$\Delta v(x) = \phi(x)[(1-x)v_1^{(0)} + xv_2^{(0)}], \quad (4)$$

где  $v_1^{(0)}$  и  $v_2^{(0)}$  — удельные объемы молекул компонентов, определяемые уравнениями  $V_i = v_i^{(0)}N_i$  ( $i = 1, 2$ ),  $x = N_2 / (N_1 + N_2)$  — мольная доля второго из компонентов. Величина  $\Delta v(x) = v_{12}(x) - v_{id}(x)$  ( $v_{id}(x) = (1-x)v_1^{(0)} - xv_2^{(0)}$ ) представляет собой отклонение удельного объема раствора от его значения в идеальном растворе.

Подобным образом можно характеризовать также тепловые или калорические свойства раствора:

$$\Delta h(x) = h(x)[(1-x)h_1^{(0)} + xh_2^{(0)}], \quad (5)$$

где  $h$  обозначает энтальпию раствора, а  $\Delta h(x) = h_{12}(x) - h_{id}(x)$  представляет собой отклонение энтальпии от ее значения в идеальном растворе:  $\Delta h(x) = (1-x)h_1^{(0)} + xh_2^{(0)}$ .

Концентрационная и температурная зависимости контракции или отклонения удельного объема молекул раствора от его значения в идеальном растворе были объектом изучения в многочисленных работах, особенно последнего времени<sup>80–85</sup>. Первые исследования контракции раствора вода—этанол выполнены Д. И. Менделеевым более 140 лет назад<sup>1</sup>. Тогда же он сделал и вывод о существовании ряда особых точек в упомянутом растворе, в частности, точки, соответствующей  $x_M \approx 0.077$ .

Основное внимание мы уделим поведению водно-спиртовых растворов в интервалах концентрации, охватывающих их низкоконцентрационные особые точки. Обычно эти интервалы концентрации не превышают 0.1 мол. доли, в этой области особый интерес представляют тонкие эффекты концентрационной и температурной зависимости, в первую очередь, контракции. Большая группа работ<sup>47,86–91</sup> посвящена волюметрическим измерениям, однако возможность существования особых точек в них не обсуждается. По-видимому, это связано с тем, что в области расположения особых точек не ожидается сколько-нибудь существенных отклонений от идеальности раствора. В дополнение к ним изучаются также реологические и рефрактометрические свойства<sup>92,93</sup>. При этом исследователи стремятся максимально охватить весь интервал изменения концентрации.

**3.1. Особенности контракции для водных растворов этанола.** Концентрационная зависимость контракции  $\varphi(x)$  при различных температурах для раствора вода—этанол представлена на рисунке 13.

Как видим, объемы всех растворов меньше суммы объемов их компонентов. Семейство кривых (см. рис. 13) характеризуется тремя важнейшими особенностями: 1) все они имеют минимум при  $x_m \approx 0.23$ , 2) глубина минимума монотонно и почти линейно убывает при повышении температуры (рис. 14) и 3) при  $x_p \approx 0.074$  все кривые концентрационных зависимостей контракции пересекаются в одной точке (см. рис. 13 и 15). Именно эту точку в дальнейшем будем называть особой точкой растворов вода—этанол. Ее положение близко к указанному в работе<sup>9</sup> и незначительно отличается от положения инверсной точки<sup>15</sup> для адиабатической сжимаемости раствора вода—этанол.

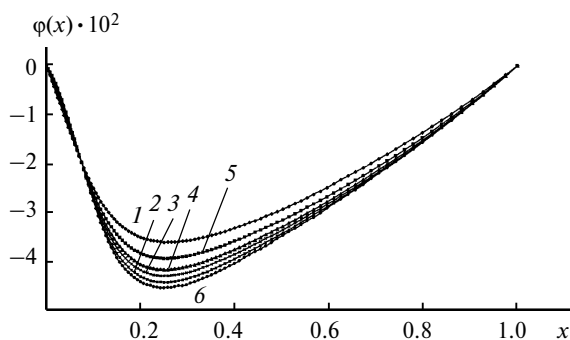


Рис. 13. Семейство концентрационных зависимостей  $\varphi(x)$  для водных растворов этанола<sup>59</sup> при различных температурах: 40 (1), 20 (2), 10 (3), 5 (4), 0 (5),  $-5^\circ\text{C}$  (6).

Таким образом, в особой точке раствора отклонение удельного объема от идеальности не зависит от температуры. Наибольшие отклонения от идеальности наблюдаются при  $x \approx x_m$ .

Особая точка раствора вода—этанол разделяет концентрационный интервал  $0 < x < 1$  на две области ( $x < x_p$  и  $x > x_p$ ), в которых температурные зависимости контракции при фиксированной концентрации имеют противоположный характер (рис. 15). В области  $x < x_p$  значения контракции увеличиваются при понижении температуры, в то время как в более широком температурном интервале  $x > x_p$ , наоборот, убывают.

Подобное поведение характерно и для адиабатической сжимаемости<sup>15</sup>. Однако использование термина «инверсная точка» в нашем случае нам кажется не совсем адекватным, поскольку никакой инверсии температурных производных от интенсивности молекулярного рассеяния света в этой точке не происходит.

Для дальнейшей интерпретации полученных результатов оценим эффективные радиусы молекул воды и этилового спирта (фактически радиусы гидратации, которые можно получить с помощью эксперимента по малоугловому рассеянию нейтронов<sup>11</sup>). Отметим, что введение таких радиусов является корректным, поскольку молекулы воды и этилового спирта постоянно находятся во вращательном движении. Как

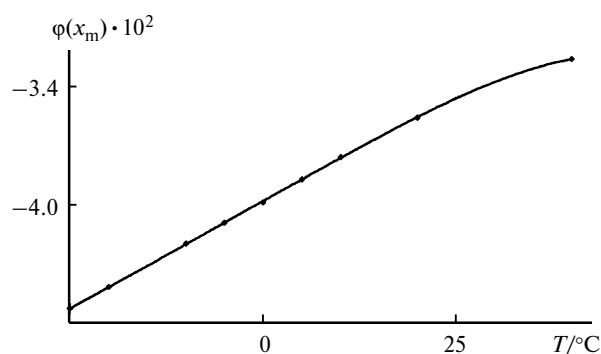


Рис. 14. Температурная зависимость глубины минимума контракции для раствора вода—этанол<sup>58</sup>.

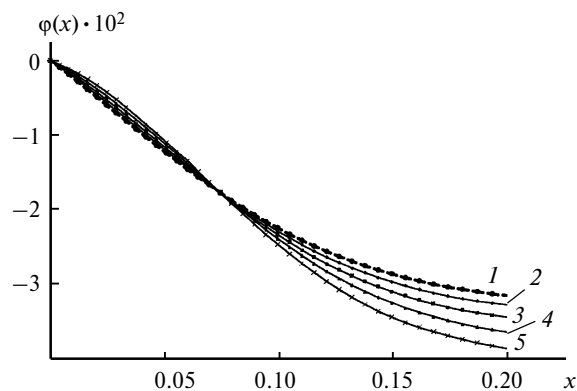


Рис. 15. Изменение контракции раствора вода—этанол<sup>58</sup> вблизи особой точки при различных температурах: 40 (1), 20 (2), 10 (3), 5 (4),  $0^\circ\text{C}$  (5).

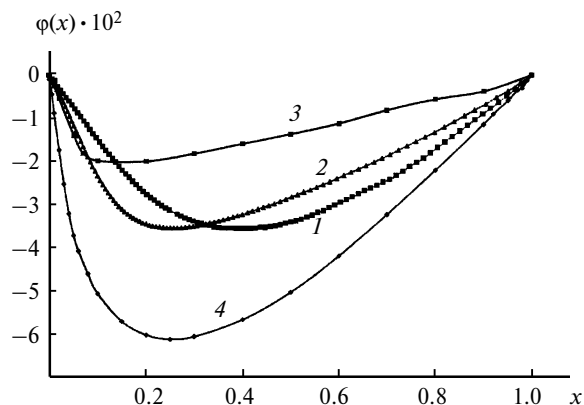
следствие, термодинамические свойства этих жидкостей эквивалентны термодинамическим свойствам систем с частицами сферической формы, взаимодействие между которыми может быть описано с помощью усредненных потенциалов типа Леннард-Джонса<sup>94</sup>. Эффективные радиусы молекул воды и этанола можно получить по формуле  $r_{\text{eff}}^{(\text{Et})} \approx 0.5n^{-1/3}$ , которая в случае воды приводит к  $r_{\text{eff}}^{(\text{w})} \approx 1.4 \text{ \AA}$ , а для этанола к  $r_{\text{eff}}^{(\text{Et})} \approx 2.3 \text{ \AA}$ . Это соответствует  $r_{\text{eff}}^{(\text{Et})} : r_{\text{eff}}^{(\text{w})} \approx 5 : 3$ .

Сравнительное поведение концентрационных зависимостей контракции для водных растворов различных спиртов при  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  представлено на рисунке 16.

Для разделения эффектов, обусловленных силами притяжения и отталкивания, остановимся на концентрационной зависимости контракции для модели смеси твердых сфер с таким же отношением их радиусов, как для воды и этанола. Впервые идея целесообразности этого исследования была высказана Д. И. Менделеевым<sup>1</sup> (см. также лит.<sup>99</sup>).

**3.2. Модельная контракция смеси твердых сфер.** Концентрационную зависимость контракции смеси жестких сфер различного радиуса исследовали при такой общей численности шариков, когда влиянием граничных эффектов можно было пренебречь. Отношение радиусов шаров в трех экспериментальных сериях составляло  $r_1 : r_2 = 3 : 5, 1 : 2, 1 : 5$ . Отметим, что первая серия ( $r_1 : r_2 = 3 : 5$ ) практически точно соответствует отношению эффективных радиусов в растворе вода—этанол. Результаты исследования контракции такой модельной системы приведены на рисунке 17.

Обращает на себя внимание тот факт, что при значительном превышении размера шариков одного сорта над размером шариков второго сорта знак контракции становится отрицательным. Это объясняется тем, что при перемешивании маленькие шарики заполняют пустоты, образующиеся при упаковке шаров существенно большего размера. Когда концентрация маленьких шариков превышает пороговую, которой соответствует заполнение всех пустот, контракция



**Рис. 16.** Концентрационные зависимости контракции для водных растворов спиртов при температуре  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ : метанол (1), этанол (2), пропанол (3), *трет*-бутиловый спирт (4)<sup>84,95–98</sup>.

стремится к нулю и, возможно, становится слабо положительной.

Если  $v_1^{(0)} \ll v_2^{(0)}$ , то можно сделать также определенные выводы относительно характера убывания  $\phi(x)$  в случаях, когда  $x \rightarrow 0$  и  $x \rightarrow 1$ . В первом из этих случаев малые шарики первого сорта будут заполнять пустоты, образующиеся между шариками второго сорта, до тех пор, пока концентрация шариков первого сорта будет ниже пороговой. При этом объем раствора равен объему, занимаемому молекулами второго сорта. Таким образом, параметр  $\phi(x)$  будет иметь асимптотику

$$\phi(x) \underset{x \rightarrow 1}{\approx} \frac{xv_2^{(0)}}{(1-x)v_1^{(0)} + xv_2^{(0)}} - 1 \approx (1-x) \frac{v_1^{(0)}}{v_2^{(0)}}. \quad (6)$$

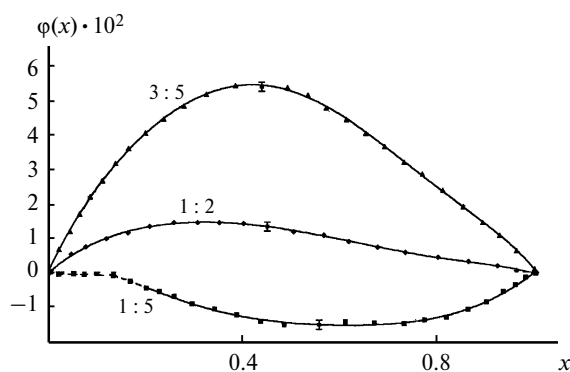
Соответствующий тангенс угла наклона кривой  $\phi(x)$  при  $x \rightarrow 1$  оказывается равным

$$\phi'_x(x) \underset{x \rightarrow 1}{\approx} \frac{v_1^{(0)}}{v_2^{(0)}}. \quad (7)$$

Его величина составляет 0.20—0.25, что удовлетворительно согласуется с экспериментально наблюдаемым значением тангенса угла наклона кривой контракции для смеси твердых сфер при  $r_1 : r_2 = 1 : 5$  и  $x \rightarrow 1$ .

Если в систему твердых сфер первого сорта добавлять существенно большие по размеру сферы второго сорта, то объем раствора будет уменьшаться за счет потери пустот во второй составляющей смеси.

Интересная модификация распределения шариков происходит при слабом встряхивании системы, действие которого можно считать эквивалентным кратковременному перемешиванию реальных растворов или импульсному тепловому воздействию на молекулярную систему (см. раздел 1.2). Даже незначительные встряхивания приводят к образованию групп однотипных частиц, иначе говоря, кластеров или зародышей новой фазы. При росте интенсивности встряхивания возникают зародыши новой фазы большего размера, а при дальнейшем росте интенсивности встряхивания происходит расслоение фаз. Это обсто-



**Рис. 17.** Концентрационные зависимости контракции смеси твердых шариков при отношении их радиусов  $r_1 : r_2 = 3 : 5, 1 : 2, 1 : 5$ .

ательство хорошо известно в физике гранулированных сред<sup>100</sup>.

Характер упаковки твердых сфер разного размера является также предметом изучения в компьютерных экспериментах<sup>101–103</sup>. Интересно, что полученные таким путем результаты используются не только в молекулярной физике, но также для интерпретации сетевых моделей взаимодействия<sup>101</sup>.

**3.3. Теоретический анализ особенностей контракции водных растворов спиртов гомологического ряда метанола.** Рассмотрим следующие основные характеристики поведения контракции: 1) минимальное значение контракции при заданной температуре  $\varphi_{\min}(T)$ ; 2) мольная концентрация спирта в точке минимума ее контракции  $x_{\min}(T)$ ; 3) значение и знак температурной производной контракции в точке минимума  $d\varphi_{\min}(T)/dT$ .

Эти параметры контракции зависят от особенностей межмолекулярных потенциалов нетривиальным образом, поскольку из таблицы 1, в частности, следует, что температурная производная  $d\varphi_{\min}(T)/dT$  для метанола на порядок меньше, чем для растворов других спиртов; знак производной  $d\varphi_{\min}(T)/dT$  для *трет*-бутилового спирта противоположен наблюдаемым для других спиртов.

Проанализируем эти параметры на основе представлений, развитых в работах<sup>65,105</sup>. В них контракция водно-спиртового раствора моделируется контракцией водно-спиртовой газоподобной смеси. Использование такой модели раствора оправдывается тем, что влияние локальной структуры водно-спиртового раствора на поведение контракции проявляется только в окрестности особых точек растворов, определяемых как точки самопересечения кривых контракции (см. работы<sup>58,59</sup>).

**3.3.1. Особенности потенциалов межмолекулярного взаимодействия.** Потенциалы межмолекулярного взаимодействия в классических молекулярных жидкостях и молекулярных растворах в общем случае можно представить в следующем виде<sup>106–112</sup>:

$$U(q_1, q_2) = U_R(q_1, q_2) + U_D(q_1, q_2) + U_E(q_1, q_2) + U_H(q_1, q_2), \quad (8)$$

где  $q_i$  ( $i = 1, 2$ ) обозначают полные наборы поступательных и угловых координат  $i$ -й молекулы. Первое и второе слагаемые в выражении (8) описывают силы отталкивания и дисперсионные силы (ван-дер-вааль-

совы),  $U_E(q_1, q_2)$  — электростатическое мультипольное взаимодействие и  $U_H(q_1, q_2)$  — составляющую, отражающую образование неприводимых составляющих водородных связей.

В нашем подходе принимается, что водородная связь<sup>48,113,114</sup> образуется в точном соответствии с описанным во Введении механизмом. Кажущееся различие возникает на этапе описания взаимодействия двух молекул воды или спирта посредством водородной связи. Перераспределение зарядов, используемое в определении водородной связи, порождает мультипольные моменты молекул воды или спиртов, вследствие чего энергию межмолекулярного взаимодействия можно рассматривать, главным образом, как электростатическую. Эту составляющую можно также описывать с помощью набора эффективных зарядов<sup>108–112</sup>. Вместе с тем наряду с прямым электростатическим взаимодействием между молекулами, образующими водородную связь в рекомендуемом IUPAC смысле, имеется и относительно слабое неприводимое взаимодействие, обусловленное обменными эффектами<sup>56</sup>.

В соответствии с упомянутым во Введении взаимодействием между молекулами посредством водородной связи нередко моделируется суммой двух последних слагаемых выражения (8):

$$\varphi_H(q_1, q_2) = U_E(q_1, q_2) + U_H(q_1, q_2), \quad (9)$$

что впервые было отмечено Н. Д. Соколовым (см. лит.<sup>48</sup>). Показано<sup>56</sup>, что

$$|U_E(q_1, q_2)| : |U_H(q_1, q_2)| \approx 10 : 2.$$

Это означает, что влияние неприводимых составляющих водородных связей естественно описывать с помощью термодинамической теории возмущений<sup>94,115</sup>.

При анализе на основе статистической теории термодинамических свойств жидкостей и растворов необходимо учитывать, что их молекулы находятся в непрерывном вращательном (заторможенном) движении. Нетрудно убедиться, что характерный период теплового вращения молекул оказывается заметно меньшим по сравнению с характерными временами изменения конфигураций, образованных поступательными степенями свободы. Поэтому термодинамические свойства жидкостей определяются главным образом потенциалами  $U_A(r_{12})$ , усредненными по всем угловым переменным<sup>94</sup> (здесь  $r_{12}$  — расстояния между центрами масс молекул). Показано<sup>53,94</sup>, что усредненный потенциал имеет структуру потенциала Сазерленда<sup>107</sup>:

$$U_A(r_{12}) \Rightarrow \begin{cases} \infty, & r_{12} < r_0, \\ U_a(r_{12}), & r_{12} > r_0, \end{cases} \quad (10)$$

где  $U_a(r)$  — потенциал притяжения, убывающий на достаточно больших расстояниях по закону  $1/r_{12}^6$ . Практически с той же точностью усредненный по-

**Таблица 1.** Параметры контракции водных растворов спиртов при  $T = 293$  К, полученные на основе экспериментальных данных

Спирт	$x_{\min}(T)$	$\varphi_{\min}(T)$	$d\varphi_{\min}(T)/dT$
Метанол <sup>95,96</sup>	0.417	-0.0357	$3.64 \cdot 10^{-5}$
Этанол <sup>97</sup>	0.258	-0.0355	$1.85 \cdot 10^{-4}$
Пропан-1-ол <sup>104</sup>	0.150	-0.0200	$1.14 \cdot 10^{-4}$
Пропан-2-ол <sup>104</sup>	0.200	-0.0310	$1.58 \cdot 10^{-4}$
<i>трет</i> -Бутиловый спирт <sup>98</sup>	0.260	-0.0614	$-1.50 \cdot 10^{-4}$

тенциал может аппроксимироваться потенциалом Леннарда-Джонса<sup>53,94</sup>:

$$U_A(r_{12}) \Rightarrow U_L(r_{12}),$$

$$U_L(r_{12}) = -4\epsilon[(\sigma/r_{12})^{12} - (\sigma/r_{12})]^6. \quad (11)$$

Благодаря вращению молекул термодинамические свойства жидкостей, состоящих из анизотропных молекул, оказываются практически подобными соответствующим свойствам атомарных жидкостей типа аргона<sup>94</sup>. Небольшие отклонения от свойств подобия обусловлены слабыми угловыми корреляциями, которые могут быть учтены по теории возмущений. Наиболее заметно угловые корреляции проявляют себя в области переохлажденных состояний жидкостей, а также в формировании их мгновенной локальной структуры<sup>106,114</sup>. Это обстоятельство является предпосылкой появления особых точек в водных растворах спиртов (см. далее).

### 3.3.2. Уравнение состояния и контракция раствора.

Опираясь на указанную структуру усредненных потенциалов взаимодействия между молекулами воды и спиртов, уравнение состояния водно-спиртовых растворов можно моделировать<sup>65,105</sup> уравнением состояния газовых смесей:

$$p = T/v + (T/v^2)[(1-x)^2 B_{11} + 2x(1-x)B_{12} + x^2 B_{22}] + \dots, \quad (12)$$

где  $v = V/N$  — удельный объем молекул,  $B_{ik}$  — совокупность вторых вириальных коэффициентов,  $T$  — температура системы.

Нетрудно убедиться, что в рамках этой модели контракция газовой смеси определяется выражением

$$\varphi = \frac{(1-x)\delta v_1 + x\delta v_2}{(1-x)v_1^{(0)} + xv_2^{(0)}}, \quad (13)$$

где  $\delta v_1$  и  $\delta v_2$  — изменения объемов молекул раствора и растворенного вещества вследствие эффектов взаимодействия в растворах:

$$\begin{aligned} \delta v_1 &= xB_{11} + xB_{12} - (2/v_0)(1-3x+3x^2)B_{11}^2 - \\ &\quad - (2/v_0)x(4-7x)B_{11}B_{12} - (4/v_0)x^2B_{12}^2, \\ \delta v_2 &= -(1-x)B_{22} + (1-x)B_{12} - (2/v_0)4x^2B_{22}B_{12} - \\ &\quad - (2/v_0)2x(1-2x)B_{12}^2 - \\ &\quad - (2/v_0)x(1-2x)B_{11}B_{22}. \end{aligned} \quad (14)$$

Концентрационные зависимости контракции для водного раствора этанола, построенные по формуле (13), представлены на рисунке 18. Из них следует, что общий характер поведения контракции передается вполне удовлетворительно. Существенным недостатком является то, что кривые контракции не пересекаются. Это — следствие упрощенного вида уравнения состояния: в уравнениях (12) и (13) полностью игно-

рируются ориентационные вклады и локальная структура раствора.

3.3.3. Связь характеристик контракции с молекулярными параметрами и константами межмолекулярных взаимодействий. Показано<sup>65,105</sup>, что положение минимума контракции, которое является простейшей из перечисленных выше характеристик, определяется выражением

$$x_{\min} = 1 / (\sqrt{v_a^{(0)}/v_w^{(0)}} + 1), \quad (15)$$

где  $v_w^{(0)}$  и  $v_a^{(0)}$  — удельные объемы молекул воды и спирта соответственно.

Минимальное значение контракции зависит как от удельных объемов молекул, так и от параметров, задающих энергию взаимодействия между молекулами:

$$\varphi_{\min} = -\Delta B / (\sqrt{v_w^{(0)}} + \sqrt{v_a^{(0)}})^2, \quad (16)$$

где  $\Delta B$  — определенная комбинация вириальных коэффициентов.

Температурную производную от контракции в точке минимума с удовлетворительной точностью можно описать следующим уравнением:

$$\frac{d\varphi_{\min}}{dT} = -\frac{\Delta\alpha}{(\sqrt{v_2^{(0)}} + \sqrt{v_1^{(0)}})^2} \cdot \frac{1}{k_2 T^2}, \quad (17)$$

где  $\Delta\alpha$  — комбинация вкладов в вириальные коэффициенты, описывающих притяжение между молекулами.

Установлено<sup>65,105</sup>, что при справочных значениях постоянных, задающих потенциалы межмолекулярного взаимодействия, все указанные в таблице 2 параметры контракции воспроизводятся согласованно. При этом необходимо отметить, что поведение контракции весьма чувствительно к изменению определенных комбинаций молекулярных постоянных.

Это связано с тем, что решения уравнения состояния (12) неустойчивы по отношению к малым изменениям отмеченных выше комбинаций коэффициентов.

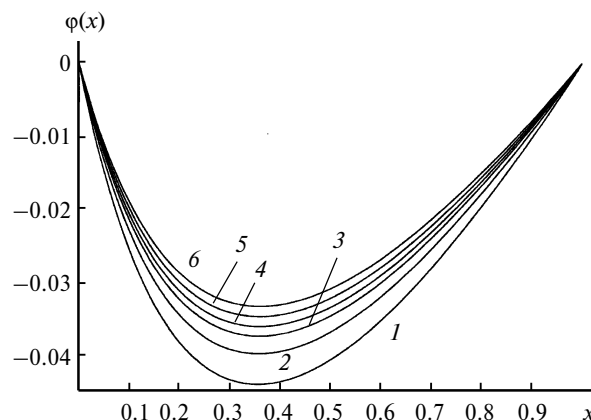


Рис. 18. Поведение контракции растворов вода—этанол, рассчитанной<sup>105</sup> согласно уравнению (13) при  $-5$  (1),  $0$  (2),  $5$  (3),  $10$  (4),  $20$  (5) и  $40$  °C (6).

**3.4. Определение особой точки водно-спиртовых растворов на основе их контракции.** Особые точки определяются нами как точки пересечения кривых контракции при разных температурах.

Положение  $x_{Et}^{(p)} = 0.077$  особой точки в растворах вода—этанол практически совпадает с положением низкоконтрационного пика MPC<sup>58,59</sup> ( $x_{Et}^{(p)}(MLS) = 0.08$ ). Для водных растворов метанола такое соответствие имеет место с несколько меньшей точностью:  $x_{Et}^{(p)}(MLS) = 0.12$ , т.е. оказывается смещенным в область более низких концентраций по сравнению с  $x_{Me}^{(p)} = 0.16$ .

Отметим, что в гомологическом ряду метанола наиболее отчетливо особая точка проявляется в водных растворах этанола. Для водных растворах спиртов с большей молекулярной массой экспериментальные данные о поведении плотности существенно менее детальны<sup>95–98</sup>. Поэтому судить с уверенностью о существовании в них точек пересечения кривых контракции затруднительно. Так, в отношении водных растворов *трет*-бутилового спирта при  $x^{(p)}_{Bu} = 0.03$ , регистрируемой с помощью MPC (см. лит.<sup>13,29,60</sup>), на основании экспериментальных данных<sup>98</sup> можно говорить только о сближении кривых контракции.

Наш анализ показывает, что качественным критерием появления особой точки, судя по поведению контракции в разбавленных растворах спиртов, является выполнение неравенства между плотностями спирта и воды  $\rho_a \leq \rho_w$ . Это условие выполняется для всех спиртов гомологического ряда метанола. В случае глицерина выполняется противоположное неравенство и, как следствие, наиболее интересные особенности наблюдаются в разбавленных глицерин-водных растворах.

**3.4.1. Базовая и избыточная контракции водного раствора этанола.** Обратим внимание на характер выпуклости кривых контракции при разных температурах относительно кривой  $\varphi_s(x) = \varphi(T = 42^\circ\text{C})$ . Такая кривая на рисунке 13 отсутствует. Однако естественно считать, что кривая  $\varphi_s(x) = \varphi(T = 40^\circ\text{C}, x)$  (см. рис. 15), соответствующая наиболее высокой из представленных на рисунке 13 температур, очень близка к кривой  $\varphi(T = 42^\circ\text{C}, x)$ .

Из рисунка 13 следует, что выпуклость кривой контракции  $\varphi(T = 40^\circ\text{C}, x)$  в интервале  $0 < x < x_{Et}^{(p)}$  пренебрежимо мала и в указанном интервале концентраций поведение контракции весьма близко к прямолинейному. В этом же интервале концентраций,

но при более низких температурах все другие кривые контракции являются выпуклыми вверх по отношению к  $\varphi_s(x)$ . При этом чем ниже температура, тем большей оказывается степень выпуклости.

При концентрациях  $x > x_{Et}^{(p)}$  температурная тенденция в поведении кривых контракции является прямо противоположной.

Кривая  $\varphi_s(x)$ , определенная выше, имеет смысл сепаратрисы, которая разделяет семейства контракций, соответствующих «структурированной» и «слабоструктурированной» воде (см. далее). Обратим внимание на тот факт, что убывание сепаратрисы  $\varphi_s(x)$  в интервале концентраций  $0 < x < x_{Et}^{(p)}$  близко к прямолинейному. Мы предполагаем, что отсутствие выпуклости кривых контракции для разбавленных растворов должно было сохраняться и при более низких температурах, если бы можно было исключить эффекты структурирования. Это обстоятельство можно аргументировать тем, что модельное построение кривых контракции в работах<sup>65,105</sup> не приводит к их выпуклости. Главной причиной в этом случае является использование усредненных радиально-симметричных потенциалов межмолекулярного взаимодействия между компонентами раствора. В рамках подобного подхода вполне удовлетворительно воспроизводятся все существенные свойства кривых контракции: положение минимумов контракции, характер их температурной зависимости, наклоны кривых контракции в предельно разбавленных водно-спиртовых и спиртово-водных растворах и т.п. Однако точки пересечения кривых контракции отсутствуют. Это означает, что последние возникают благодаря отклонениям потенциалов взаимодействия между компонентами растворов от радиально-симметричных. Но именно такие отклонения и приводят к нетривиальной локальной структуре воды<sup>114</sup>, а также спиртов и других жидкостей с анизотропными молекулами. Влияние эффектов структурирования воды на поведение контракции водно-спиртовых растворов естественно описывать функцией

$$\varphi(T, x) = \varphi(T, x) - a(T, x), \quad 0 < x < x_t(T), \quad (18)$$

задающей отклонения кривой контракции при температуре  $T$  от касательной к этой же кривой при той же температуре и проходящей через начало координат (рис. 19). В соответствии со сказанным коэффициент  $a(T)$  определяется уравнением

$$a(T) = \varphi(x_t(T), T), \quad (19)$$

в котором  $x_t(T)$  обозначает концентрацию раствора, соответствующую точке касания.

Величину  $\varphi(T, x)$  будем называть избыточной контракцией. Характер ее поведения представлен на рисунке 20.

Как видим, кривые избыточной контракции при  $T > 0^\circ\text{C}$  касаются оси абсцисс в разных точках, что существенно отличает их от кривых контракции на рисунке 13, которые пересекаются в особой точке. При этом с повышением температуры определенные

**Таблица 2.** Значения  $r_i$ ,  $z_w$  и  $x^{(p)}$  для типичных водно-спиртовых растворов

Раствор	$r_i$	$z_w$	$x^{(p)}$	$x^{(p)}(\text{exp})$
Вода—метанол	2.03	22.12	~0.080	0.120
Вода—этанол	2.30	25.64	~0.070	0.077
Вода— <i>трет</i> -бутиловый спирт	2.70	31.36	0.031	0.032
Вода—глицерин	2.47	28.05	0.034	0.046

выше точки касания смещаются в сторону меньших концентраций. В точках касания

$$\varphi(T, x_{\tau}(T)) = 0. \quad (20)$$

При  $T < 0^{\circ}\text{C}$  кривые избыточной контракции заканчиваются в точках с концентрациями, расположенными правее особой точки. Естественно, что эти точки попадают на изотермы контракции, соответствующие более высоким температурам. Очевидно, что в этих точках

$$\partial\varphi(T, x_{\text{cr}})/\partial T|_{T_{\text{cr}}} = 0. \quad (21)$$

Набор этих точек образует равновесную кривую кристаллизации  $x_{\text{cr}}(T)$  водно-этанольного раствора.

Такое поведение кривых контракции при  $0 < x < x^{(p)}(T)$  естественно связывать со свойствами воды. Показано<sup>116–118</sup>, что в интервале температур  $0 < T < T_{\text{H}} = 42^{\circ}\text{C}$  ( $T_{\text{H}}$  — характеристическая температура воды), а также в переохлажденных состояниях тепловое движение молекул в воде имеет кристаллоподобный характер<sup>119</sup>.

Время  $\tau_0$  имеет смысл времени оседлой жизни молекулы вблизи некоторого временного положения равновесия и может быть определено на основе дан-

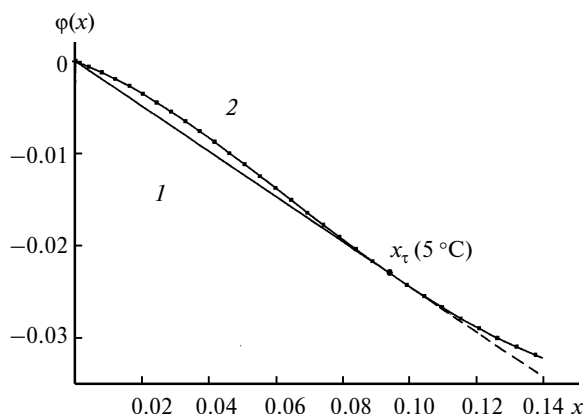


Рис. 19. Касательная (1) к кривой контракции водного раствора этанола (2) при температуре  $5^{\circ}\text{C}$ . Точка касания<sup>82</sup> отмечена символом  $x_{\tau}(5^{\circ}\text{C})$ .

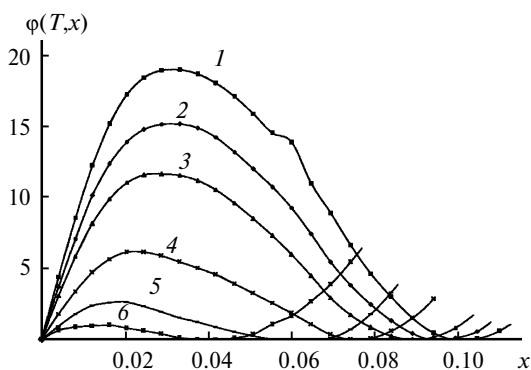


Рис. 20. Концентрационная зависимость избыточной контракции в растворе вода—этанол<sup>82</sup> при  $0$  (1),  $5$  (2),  $10$  (3),  $20$  (4),  $30$  (5) и  $40^{\circ}\text{C}$  (6).

ных по квазиупругому рассеянию нейтронов<sup>12</sup>, а  $\tau_1$  — время перехода от одного временного положения колебаний к другому. Условие применимости квазикристаллических представлений задается неравенством  $\tau_1 \ll \tau_0$ . Кристаллоподобный характер теплового движения молекул при  $0^{\circ}\text{C} < T < T_{\text{H}}$  и в переохлажденной области подтверждается также анализом вращательного движения молекул<sup>120–122</sup>. Наиболее явно последнее проявляется в особенностях температурной зависимости времени дипольной релаксации.

В противоположном случае, при  $T_{\text{H}} < T$ , характер теплового движения имеет аргонподобный характер. Это значит, что молекула плавно дрейфует от одного положения к другому (осцилляции отсутствуют).

Важные заключения о свойствах воды в переохлажденной области и при  $0 < T < T_{\text{H}}$  можно сделать из анализа величины и температурной зависимости радиуса корреляции  $r_c$ . Согласно опубликованным данным<sup>123,124</sup> его можно идентифицировать с радиусом лагранжевой частицы:  $r_L = 2\sqrt{\nu\tau_M}$  ( $\nu$  — кинематическая сдвиговая вязкость, а  $\tau_M$  — максвелловское время релаксации сдвиговых натяжений). Отношение  $r_L$  к ван-дер-ваальсову радиусу молекулы воды  $r_W$  исследовано в работе<sup>124</sup>, где показано, что в области квазикристалличности  $r_L/r_W \geq 4$ , т.е. радиус корреляции оказывается заметно большим по сравнению с межчастичным расстоянием в воде. Отсюда следует, что структура воды при  $0 < T < T_{\text{H}}$  является микронеоднородной: в ней формируются нанобласти с кристаллоподобным характером упорядочения молекул воды. При этом температура  $T_{\text{H}}$  имеет смысл предельной температуры, выше которой наноструктура воды практически полностью разрушается. Естественно также, что существование в жидкой воде нанобластей, более упорядоченных по сравнению с их окружением, будет затруднять растворение спирта.

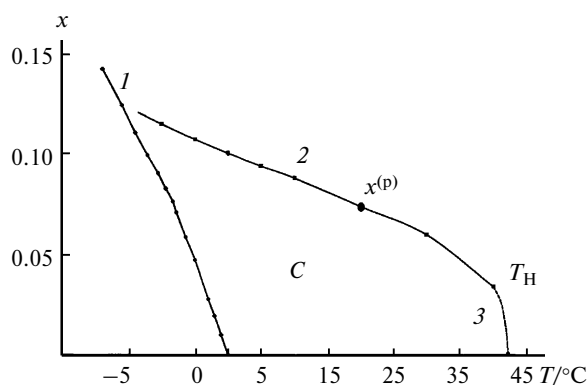
При  $T > T_{\text{H}}$  удельный объем упорядоченных нанобластей становится заметно меньшим и условия растворения спирта будут определяться главным образом спецификой усредненного взаимодействия молекул воды и спирта. Другими словами, свойства растворов и, в частности, поведение контракции, будут иметь тот же характер, что и для газоподобной водно-спиртовой смеси<sup>65,105</sup>.

Возрастание концентрации примесных молекул спирта при  $0 < T < T_{\text{H}}$  будет приводить к такому же разрушению неоднородной наноструктуры воды и водного раствора, как и повышение температуры. В плоскости температура—мольная концентрация спирта существует область  $C$  (рис. 21), ограниченная отрезком  $0 < T < T_{\text{H}}$  оси абсцисс (температур), линией кристаллизации (1) водного раствора этанола и линией (2), образованной точками касания  $x_{\tau}(T)$  при температуре  $T$ , а также кривой 3, продолжающей кривую 2 до точки  $(0, T_{\text{H}})$ . Вне области  $C$  эффекты квазикристаллического упорядочения молекул водного раствора этанола не проявляются.

Внутри области  $C$  избыточная контракция водно-этанольного раствора положительна. Максимальные

значения  $\varphi(T, x)$  на изотермах убывают слева направо. При этом на пограничной кривой  $\varphi = 0$ , за исключением линии кристаллизации. Весьма нетривиальным является тот факт, что особая точка, проявляемая в поведении контракции (см. рис. 13) и в молекулярном рассеянии света в растворе вода—этанол<sup>9</sup>, попадает на линию 2, образованную точками касания. Более того, отмечалось<sup>3</sup>, что при повышении температуры значения концентрации, при которых наблюдается аномальное возрастание интенсивности МРС, уменьшаются. Это качественно согласуется с поведением линии 2 (см. рис. 21).

Если сделанные нами предположения относительно растворения этанола верны, то следует ожидать, что существование нанообластей упорядочения молекул воды должно проявляться и в растворении других веществ. Подтверждение будет особенно убедительным, если примесные молекулы обладают простой структурой.



**Рис. 21.** Область состояний раствора вода—этанол, в которой проявляются эффекты квазикристаллического упорядочения в воде: 1 — линия кристаллизации водного раствора этанола, 2 — линия точек касания  $x_t(T)$ , 3 — предполагаемый ход линии 2 при приближении к характеристической температуре 42 °C;  $x^{(p)}$  — положение особой точки; C — область, описанная в тексте.

С этой точки зрения особенно показательными являются результаты исследования<sup>125</sup> растворения кислорода в водных растворах этанола. Изотермы растворимости  $O_2$  при интересующих нас температурах приведены на рисунке 22.

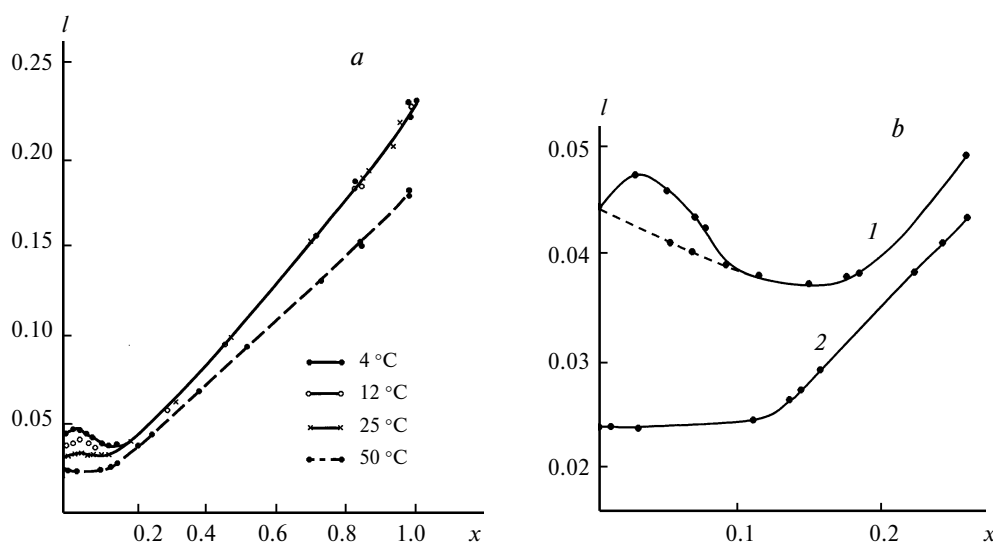
Обращает внимание, что при  $T = 50$  °C изотерма растворимости убывает монотонно вплоть до  $x_{Et} < 0.2$ , при более низких концентрациях этанола растворимость  $O_2$  оказывается практически постоянной, равной его растворимости при предельно низких концентрациях. При более низких температурах ( $T < 50$  °C) и  $x_{Et} > 0.2$  растворимость  $O_2$  ведет себя так же, как и в предыдущем случае. Однако при более низких мольных концентрациях этанола растворимость  $O_2$  становится немонотонной. При этом положение максимума растворимости оказывается близким к концентрации этанола в особой точке.

**3.5. Качественный анализ влияния вращения молекул спиртов на положение особой точки.** Проанализируем взаимосвязь вращения молекул воды и спиртов с положением их особых точек. Необходимо учитывать, что вращение молекул приводит к естественной сфероизации их формы. При этом влияние эффекта сфероизации ожидается особенно значительным для вытянутых и разветвленных молекул спиртов.

В этой ситуации молекулы воды и спирта можно рассматривать как взаимодействующие твердые сферы. Каждая молекула спирта, погруженная в воду, оказывается окруженной

$$z_w \approx -4[(r_a + r_w)/r_w]^2 \quad (22)$$

молекулами воды. В формуле (22)  $r_w$  и  $r_a$  обозначают радиусы эффективных твердых сфер, соответствующих молекулам воды и спирта. Формула получена в предположении, что  $z_w \approx 4\pi/\Omega_w$ , где  $\Omega_w \approx \pi r_w^2/(r_w + r_a)^2$  — телесный угол, в который попадает молекула воды, прилегающая к эффективной сферической поверхности молекулы спирта. Значения  $r_i$ ,  $z_w$  и  $x_M^{(p)}$ , вычисленные по формуле  $x^{(p)} = 1/(1 + z_w/2)$ , приведены в таблице 2.



**Рис. 22.** Изотермы растворимости ( $l$ ) молекул кислорода  $O_2$  в водных растворах этанола в зависимости от мольной доли спирта<sup>125</sup>: (a) при температурах 4, 12, 25 и 50 °C; (b) при 4 ( $l$ ) и 50 °C ( $2$ ) в области малых концентраций (штриховой линией показан ход кривой без тонкой структуры).



Как видно, в этом приближении наилучшее согласие расчетных и экспериментальных значений наблюдается именно для водного раствора *трет*-бутилового спирта, форма вращающейся молекулы которого наиболее удовлетворительно аппроксимируется сферой. Вместе с тем в водных растворах метанола и глицерина роль эффектов сфероизации оказывается завышенной.

Отметим, что полученные нами результаты фактически соответствуют плотному облепанию эффективной сферы, образуемой вращающейся молекулой спирта, квазисферическими молекулами воды. Предположение о плотном облепанию примесных молекул непосредственно подтверждается результатами компьютерного моделирования<sup>126</sup> (рис. 23).

Такой же вывод можно сделать из сравнения числа молекул воды, расположенных в «гидратной» оболочке молекулы этанола (фактически речь идет о числе ближайших соседей) и полученных на основе анализа структуры парциальных корреляционных функций. Из работы<sup>127</sup> следует, что для предельно разбавленного водного раствора  $z_w \approx 27$ , в то время как наша оценка ( $z_w \approx 26$ ) оказывается только на единицу меньше.

На основе геометрических представлений легко понять и отличие особой точки водно-спиртового раствора от любой другой точки в пространстве термодинамических состояний. В предельно разбавленном растворе вода—спирт каждая молекула последнего окружена плотным монослоем молекул воды (рис. 24). В частности, в водном растворе этанола число молекул воды в таком монослое составляет  $\sim 26$ . При возрастании концентрации примесных молекул некоторые молекулы попадают в области монослоя, разделяющего две молекулы спирта, т.е. такая молекула воды начинает принадлежать двум молекулам спирта. Наконец, при некоторой концентрации все молекулы воды попадают в монослои, разделяющие молекулы спирта (см. рис. 24). Эта концентрация явно выделена, и ее естественно связывать со значением концентрации в особой точке. В случае водного раствора этанола  $x^{(p)} = 1/(1 + z_w/2) \approx 0.072$ , т.е. практически совпадает с экспериментальным значением мольной концентрации в особой точке. Однако равномерное распределение молекул спирта в воде приводит к минимуму энтропии и термодинамической неустойчивости раствора. В таком растворе интенсивность

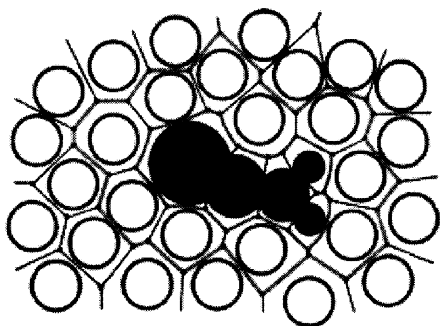


Рис. 23. Характер облепания примесной молекулы полимером молекулами воды (см. лит.<sup>126</sup>).

флуктуаций концентрации значительно возрастает. Происходит формирование и последующий распад кластеров, структура которых отличается от той, что соответствует равномерному распределению молекул спиртов.

Вывод о термодинамической неустойчивости водного раствора этанола в окрестности его особой точки подкрепляется результатами анализа флуктуаций объема и энтропии, а также перекрестных флуктуаций объема и энтропии при температурах 15, 25 и 35 °С.<sup>128,129</sup> С учетом экспериментальных данных<sup>130–133</sup> по изотермической сжимаемости, теплоемкости и коэффициенту теплового расширения при постоянном давлении, а также результатов применения термодинамической теории флуктуаций<sup>115,128</sup> проанализированы<sup>128,129</sup> флуктуации основных термодинамических характеристик растворов. В частности, показано, что уровень флуктуаций относительного объема в окрестности особой точки водного раствора этанола имеет минимум, а перекрестный коррелятор плотности и энтропии — максимум, расположенный точно при той же концентрации, что и особая точка. Аналогичные расчеты проделаны для водных растворов метанола и *n*-пропанола. К сожалению, в работах<sup>128,129</sup> связь максимумов и минимумов флуктуаций термодинамических величин растворов с существованием в них особых точек не обсуждается. Вместе с тем в этих работах также выделяются области концентраций с разными типами локальной упорядоченности: одна из областей соответствует концентрациям  $0 < x < 0.08$ , вторая — концентрациям  $x > 0.17$ .

Важно, что особая точка попадает на границу области *C* (см. рис. 21), что также является предпосылкой неустойчивости раствора в окрестности особой точки.

В наиболее важном случае ( $x < x^{(p)}$ ) следует различать две области температур:  $T > T_m$  и  $T < T_m$ , где  $T_m$  — температура плавления льда при атмосферном давлении. В первой из областей знак и порядок величины

$$\frac{\partial \phi}{\partial T} \approx \begin{cases} -10^{-4} \text{ K}^{-1}, & T_m < T < T_H \\ -10^{-4} \text{ K}^{-1}, & T_H < T \end{cases} \quad (23)$$

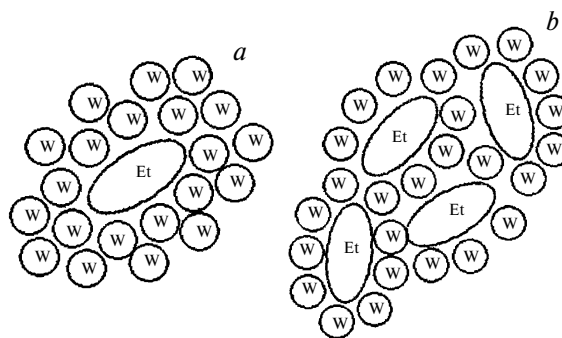


Рис. 24. Распределение молекул воды (W) в окрестности примесных молекул этанола (Et): предельное разбавление (a), вблизи особой точки (b).

совпадают с таковыми для коэффициента

$$K_w(T) = \frac{1}{V_w} \cdot \frac{\partial V_w}{\partial T} \Big|_x$$

теплового расширения чистой воды<sup>114</sup>:

$$K_w(T) \approx \begin{cases} -0.5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}, & T_m < T < T_{\min}, \\ (0.5 - 1) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}, & T_{\min} \leq T < T_H, \end{cases} \quad (24)$$

где  $T_{\min} \approx 4 \text{ }^\circ\text{C}$ . Отсюда следует, что температура  $T_H$  для контракции водного раствора этанола подобна  $T_{\min} \approx 4 \text{ }^\circ\text{C}$  для чистой воды, при которой ее плотность становится максимальной, а отрицательные знаки  $\partial \rho / \partial T$  и  $K_w(T)$  в соответствующих температурных интервалах указывают, что поведение контракции в области концентраций  $x < x^{(p)}$ , а также формирование особой точки растворов обусловлено специфическими структурными особенностями воды.

Отметим, что смесь твердых шаров не может служить моделью идеального раствора. Кроме того, отклонения от идеальности для смеси твердых шаров и реального раствора вода—этанол оказываются близкими по величине ( $-0.05$  при  $x_m \approx 0.23$ ), но имеют разные знаки.

#### 4. Качественная интерпретация результатов экспериментов

Для корректной интерпретации результатов необходимо очень тщательно выбирать понятия, характеризующие структуру раствора. Напомним, что в литературе<sup>106,114</sup> принято различать мгновенную, или I-структуру, колебательно-усредненную, или V-структуру, и диффузионную, или D-структуру. Каждой из них отвечает свое характерное время, в течение которого можно говорить о том или ином типе пространственного упорядочения.

С этой точки зрения рассмотрим некоторые ключевые положения, касающиеся локальной структуры водно-спиртовых растворов. Для интерпретации термодинамических свойств растворов, в первую очередь контракции и энтальпии смешения, необходимо помнить, что такие величины определяются путем усреднения по всем возможным молекулярным конфигурациям. При этом учтем, что в ансамбле анизотропных молекул понятие конфигурации включает как координаты центров масс молекул, так и их ориентации. Изменение конфигурации происходит вследствие как поступательных перемещений молекул, так и их непрерывных поворотов. Однако характерные времена полного оборота молекул заметно меньше по сравнению с характерными временами жизни тех или иных конфигураций. Действительно, типичное время поворота молекулы имеет порядок величины  $\tau_r \approx [I/(k_B T)]^{1/2}$  (здесь  $I$  — момент инерции). Наряду с этим типичное время изменения молекулярной конфигурации определяется диффузным механизмом и характеризуется оценкой  $\tau_D \approx l^2/D_s >$

$> 10^{-11}$  с, на порядок превышающей предыдущую ( $l$  — межчастичное расстояние).

Из этого следует, что термодинамические свойства растворов определяются усредненными потенциалами, а особенности структуры, ответственной за специфику поведения термодинамических величин, — усредненными характеристиками групп молекул, образующих молекулярные конфигурации. К числу усредненных характеристик групп молекул, часто называемых кластерами или клатратоподобными ассоциатами, относятся их размеры и соотношение числа молекул воды и спирта. Говорить о специфическом пространственном расположении молекул совершенно неприемлемо. Это допустимо только по отношению к затравочным кластерам (соответствующим локальной I-структуре раствора), время жизни которых такое же, как и типичное время оседлой жизни молекул  $\tau_0$ . В частности, время жизни квазикристаллических кластеров в воде заметно больше по сравнению с периодом межмолекулярных колебаний только в переохлажденных состояниях воды, а также для нормальных состояний в сравнительно узком интервале температур<sup>96</sup>:  $273 \text{ K} < T < 315 \text{ K}$ .

Существенно, что все усредненные конфигурации молекул раствора можно рассматривать как плотно упакованные группы сферических частиц, образуемых вращающимися молекулами воды и спирта. Их молекулярные объемы определяют с помощью соотношений  $v_i = n_i^{-1}$  ( $i = w, a$ ), где  $n_w$  и  $n_a$  — плотности числа молекул в чистых воде и спирте. Поэтому все рассуждения, основанные на свойствах затравочных короткоживущих кластеров, прямого отношения к интерпретации наблюдаемых термодинамических закономерностей в водно-спиртовых растворах не имеют. В частности, это относится к неадекватности использования понятия локальной структуры воды, обычно приписываемой взаимодействию между молекулами с помощью водородных связей. Теряет прямой смысл и представление о «локальных пустотах» в структуре воды.

Основываясь на этих соображениях, мы будем отбирать только наиболее обоснованные заключения, сделанные авторами различных работ.

**4.1. Основное и метастабильное состояния водно-спиртовых растворов.** Экспериментальные исследования позволяют выявить ряд важных характеристик структуры и строения водно-спиртовых растворов.

1) Структура водно-спиртовых растворов в неравновесных состояниях является микронеоднородной (параметр асимметрии Дебая  $Z$  значительно превышает единицу).

2) Интенсивность МРС уменьшается по мере установления равновесного состояния в растворе, если значения концентрации спирта оказываются отличными от концентрации, свойственной особой точке, или, пройдя минимум, снова заметно возрастают, если концентрация спирта оказывается близкой к его концентрации в особой точке.

3) Эти факты дают основание утверждать, что равновесное состояние водно-спиртового раствора

в окрестности его особой точки является микро неоднородным. При этом размеры микро неоднородностей изменяются в довольно широких пределах: от 50—80 Å для водных растворов глицерина<sup>26,27</sup> до 1000—3000 Å для водных растворов *трет*-бутилового спирта<sup>60</sup>. Однако необходимо отметить, что эти оценки получены разными методами: первая — с помощью результатов динамического рассеяния света, а вторая — на основе угловой анизотропии интенсивности рассеяния света.

4) Локально-однородное состояние раствора в окрестности его особой точки в действительности является метастабильным состоянием. Оно стремится перейти в близкое к нему по энергии состояние, которому соответствует более высокое значение энтропии и микро неоднородная структура раствора. Переходы между этими состояниями осуществляются непрерывно флуктуационным образом.

5) Подобные представления подкрепляются тем, что существует два характерных времени релаксации для состояний раствора, полученных возмущением равновесного состояния:  $\tau_D = 10^{-5}$  с и  $\tau_N = 10^{-3} - 10^{-2}$  с. Первое из них явно связано с процессами диффузного рассасывания флуктуаций концентрации ( $\tau_D = 1/(Dq^2) \approx 10^{-5}$  с), а второе естественно интерпретируется эволюцией размеров зародышей микро неоднородной фазы в метастабильную и наоборот.

6) Существование макроскопического по величине времени релаксации является ключевым фактом, обуславливающим возникновение неустойчивых зародышей одной фазы в другой, близкой к ней по энергии. Зародыши формируются естественным путем из элементарных водно-спиртовых кластеров<sup>76–78</sup>.

7) Важное подтверждение существования микро неоднородной структуры — наблюдение<sup>37</sup> скачка скорости продольного звука в водном растворе  $\gamma$ -пиколина при температуре 43 °С. Это значение температуры практически совпадает с полученным в работах<sup>118,123</sup> и отражает тот факт, что в окрестности 42 °С в воде происходит динамический фазовый переход<sup>134,135</sup>. В связи с этим мы ожидаем, что аномальное возрастание флуктуаций концентрации и МРС в водных растворах спиртов могут происходить только при температурах  $T < 42$  °С. При более высоких температурах раствор должен оставаться микрооднородным.

8) Вывод о существовании характеристической температуры 42 °С подтверждается также пионерской работой В. Э. Эскина и А. Е. Нестерова<sup>60</sup>, в которой показано, что при этой температуре в равновесном растворе вода—*трет*-бутиловый спирт температурные зависимости интенсивности рассеянного света и его угловой анизотропии претерпевают излом и скачок соответственно.

9) Важным дополнением к экспериментальной базе и подтверждением наших основных выводов являются результаты рефрактометрических измерений<sup>136</sup>. Из рисунков 25 и 26 следует, что при концентрациях этилового спирта в воде  $0 < x < 0.05$ , а также при  $x > 0.1$  экспериментальные данные<sup>136</sup> полностью

совпадают со справочными. В то же время в областях концентраций  $0.5 < x < 0.08$ ,  $0.8 < x < 0.1$  наблюдаются отклонения, которые явно выходят за пределы погрешности измерений.

С повышением температуры отклонения экспериментальных значений показателя преломления от справочных, соответствующих сглаженным зависимостям, уменьшаются, но его изменения в окрестности концентрации 0.08 мол. доли не исчезают (рис. 27).

Подобное поведение показателя преломления в водных растворах спиртов естественно согласуется с нашим основным предположением о формировании неустойчивых зародышей новой фазы в окрестности особых точек растворов.

**4.2. Эффекты кластеризации согласно данным компьютерного анализа.** Микроскопическому анализу процессов кластеризации в водно-спиртовых растворах посвящены работы<sup>127,139</sup>. Основной упор в них сделан на исследование парциальных радиальных корреляционных функций типа  $g_{A-H}(r_{CO})$ ,  $g_{A-W}(r_{CH})$  и др. На основе получаемых таким образом результатов определяют пространственное расположение молекул воды в окрестности молекулы спирта. Типичный вид указанных корреляционных функций представлен на рисунке 28.

Анализ показывает<sup>139</sup>, что в непосредственном контакте с молекулой этанола находятся восемь молекул воды, еще 19 молекул воды попадают в ее ближайшую координационную сферу. Иными словами, именно эти 27 молекул формируют первый, наиболее выраженный, пик радиальной корреляционной функции. Необходимо отметить, что такие результаты получены для предельно разбавленных растворов спиртов в воде.

Предпринята также попытка<sup>127,139</sup> качественной интерпретации полученных результатов в терминах теории гидратации<sup>140</sup>. В соответствии с ней в окрестности иона или дипольной молекулы формируется уплотненная оболочка, состоящая из нескольких молекулярных слоев. Таким образом, в окрестности молекулы спирта гидратная оболочка представлена дву-

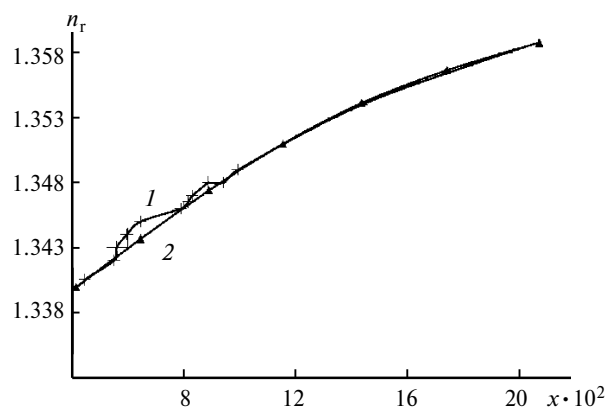


Рис. 25. Концентрационная зависимость показателя преломления водного раствора этанола от мольной доли спирта в растворе при 17 °С: эксперимент (1), справочные данные<sup>137,138</sup> (2).

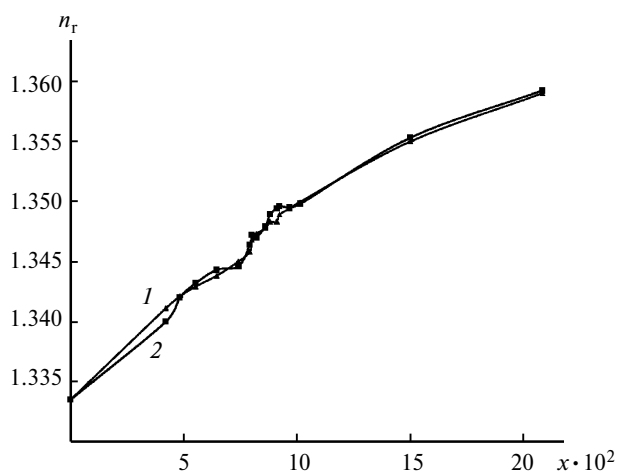


Рис. 26. Зависимость показателя преломления водного раствора этанола от мольной доли спирта в растворе в первые сутки после смешения раствора (1) и через неделю после изготовления раствора (2).

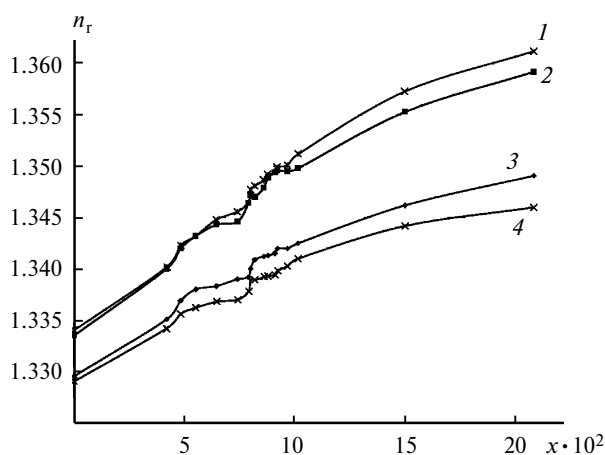


Рис. 27. Зависимость показателя преломления равновесных водных растворов этанола от мольной доли спирта в растворе при 3 (1), 12 (2), 50 (3), 60 °С (4).

мя близкими молекулярными слоями, состоящими из восьми и 20 молекул воды.

В связи с этим необходимо отметить, что существенного уплотнения молекул воды в гидратных оболочках молекул спиртов не происходит. Это связано с тем, что объем пустот в воде или любой другой жидкости весьма незначителен<sup>126</sup>. Некоторое изменение плотности вызывается довольно сильными ориентационными корреляциями между молекулами воды и спирта<sup>94,141,142</sup>. Однако их влияние на уплотнение системы в работах<sup>127,139</sup> не исследовалось. Напомним, что число, близкое к  $z_w = 27$ , получено нами на основе простейшего допущения об облегании молекулы спирта молекулами воды.

Существование гидратных оболочек должно было бы приводить к заметному снижению подвижности молекул воды в водно-спиртовых растворах. Однако этого не происходит не только в водно-спиртовых растворах, но даже в водных растворах электролитов<sup>143</sup>.

**4.3. Наногетерогенная структура водных растворов *n*-пропанола.** Всестороннее рассмотрение различных

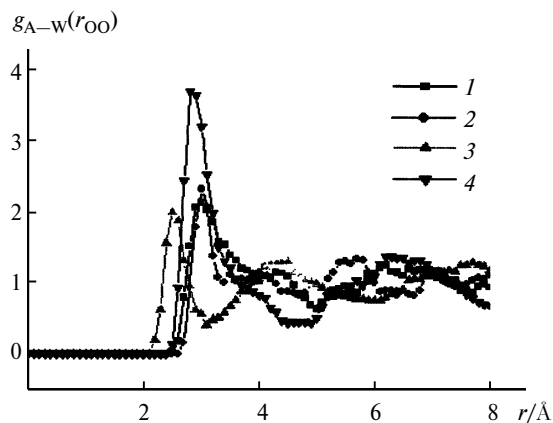


Рис. 28. Радиальная корреляционная функция  $g_{A-w}(r_{OO})$  для водно-спиртовых растворов в отсутствие взаимодействия между молекулами спирта<sup>139</sup> (1 — метиловый, 2 — этиловый, 3 — пропиловый, 4 — бутиловый спирт) при температуре  $T = 300$  К.

свойств водных растворов *n*-пропанола выполнено в работах<sup>144,145</sup>. В них обсуждаются новый метод анализа свойств водных растворов и результаты их исследования с помощью МРС, ультразвуковой акустики, позитронной спектроскопии и спектроскопии поглощения света сольватированными электронами<sup>145</sup>. При сопоставлении данных различных экспериментов сделан вывод<sup>145</sup>, что необходимо различать четыре области концентраций, в которых структуры водных растворов *n*-пропанола существенно различны: 1)  $0 < x < 0.05$ , 2)  $0.1 < x < 0.3$ , 3)  $0.3 < x < 0.9$  и 4)  $0.9 < x < 1$ . Утверждается, что в первой из них структура воды при растворении небольшой доли молекул *n*-пропанола становится более прочной, во второй — структура раствора определяется главным образом нанокapsельками спирта, в третьей области раствор является гомогенным и переходит в эмульсию из нанокapsелек воды в четвертой области.

Чтобы прояснить смысл сделанных утверждений, переформулируем первые два из приведенных неравенств с использованием чисел молекул воды  $z_w$ , приходящихся на одну молекулу *n*-пропанола: 1)  $z_w > 19$  и 2)  $2.3 < z_w < 9$ . Сравним эти числа с числом молекул воды в монослое, плотно охватывающем молекулу *n*-пропанола в растворе. С учетом уравнения связи между значением концентрации в особой точке и числом молекул воды в монослое, охватывающем молекулу, получаем  $z_w^{(p)}(Pr) = 2(1/x_{Pr}^{(p)} - 1) = 48$  (здесь используется  $x_{Pr}^{(p)} \approx 0.04$ ).

Отсюда следует, что при  $x \rightarrow 0.05$  и допущении о гомогенной структуре раствора практически все молекулы воды должны были бы распределяться по монослоям вокруг молекул спирта. Однако разрушение объемной структуры воды и образование молекулярных монослоев, по-видимому, связаны с существенным понижением энтропии и повышением свободной энергии системы. Поэтому состояние с таким характером распределения молекул воды вокруг молекул спирта стремится трансформироваться в двухфазное (дисперсное) состояние. Образовавшиеся зародки

дыши новой фазы должны иметь локальную структуру, формируемую элементарными водно-спиртовыми кластерами. В частности, элементарный водно-этанольный кластер состоит из двух молекул этанола и семи молекул воды<sup>77,78</sup>. При этом одна из фаз оказывается обедненной, а другая — обогащенной молекулами спирта по сравнению со средним значением концентрации. Такое дисперсное состояние формируется в окрестности особой точки:  $x^{(p)} \approx 0.04$ . Аномальное возрастание интенсивности МРС является естественным следствием такого изменения структуры раствора.

В то же время при  $x \rightarrow 0$  молекулы спирта можно рассматривать как разреженный, хотя и неидеальный, газ в воде, вследствие чего раствор будет однородным и устойчивым.

Вывод о существовании наноклапел при  $0.1 < x < 0.3$ , сделанный<sup>145</sup> на основании сходства в поведении сдвиговой вязкости раствора и низкоконцентрированной взвеси, не подтверждается результатами исследования интенсивности МРС. Для объяснения поведения последней достаточно стандартного подхода к классическому концентрационному рассеянию света<sup>3,4</sup>.

Отметим, что утверждение об упрочнении структуры воды при  $x < 0.05$  является некорректным<sup>145</sup>. Это противоречит тому факту, что для убывания контракции в этой области и для объяснения природы минимума удельного объема воды, лежащего в области существенно больших  $x$ , необходимо опираться на одно важное свойство усредненных потенциалов взаимодействия между молекулами воды и спирта. Речь идет о том, что усредненное взаимодействие между молекулами воды и спирта должно быть несколько большим по сравнению с усредненным взаимодействием между однотипными молекулами спирта и воды. Этого достаточно и для объяснения максимума скорости звука и минимума сжимаемости.

В интервале концентраций  $0.3 < x < 0.9$  ни один из методов исследования, примененных в работе<sup>145</sup>, не обнаруживает никаких особенностей, поэтому сделано заключение, что водный раствор *n*-пропанола остается однородным. В этом интервале концентраций  $z_w \approx 1$ , поэтому естественно ожидать, что молекулы воды будут равномерно распределяться между молекулами спирта, образуя устойчивую квазигазовую систему.

Однако при  $x \rightarrow 1$  одна молекула воды приходится на много молекул *n*-пропанола. В работе<sup>145</sup> на основе концентрационной зависимости энергии поглощения света сольватационными электронами сделан вывод о появлении наноклапел воды в растворе. Относительно этого вывода можно привести следующие возражения: 1) интенсивность МРС в области концентраций  $0.9 < x < 1$  не испытывает никаких особенностей и 2) не вполне понятно с геометрической и физической точек зрения, как и в каком месте эти капли могут возникать. Положение минимума энергии поглощения, по-видимому, связано с другими причинами.

**4.4. Индуцированные микронеоднородности в водных растворах *трет*-бутилового спирта.** Рассмотрим удивительные результаты, полученные<sup>29–32</sup> для водных растворов *трет*-бутилового спирта методами динамического рассеяния света. Концентрация спирта в этих экспериментах составляла 0.07–0.08 мол. доли, что заметно отличается от концентрации в особой точке ( $x = 0.03$ ). При анализе временной зависимости корреляционной функции интенсивности рассеянного света было установлено, что она определяется двумя характерными временами, которые отличаются друг от друга примерно на три порядка. Им соответствуют пространственные неоднородности, имеющие наномасштабы  $\sim(10–100)$  Å и мезомасштабы ( $\sim 1000$  Å).

При понижении температуры от 22 до 8 °С интенсивность рассеянного света существенно возрастала, при этом основной вклад в нее вносили мезомасштабные неоднородности. Для выяснения природы этого эффекта исследуемый раствор при 8 °С пропускали через фильтр с порами размером 20 нм. После фильтрации интенсивность рассеянного света уменьшалась до значений, соответствующих обычному рассеянию света на флуктуациях концентрации. Временная эволюция корреляционной функции интенсивности рассеянного света также определялась только одним временем релаксации порядка  $10^{-5}$  с, соответствующим процессу концентрационной диффузии ( $\tau_D \approx 1/(Dq^2) \approx 10^{-5}$  с) (при  $|q| \approx 10^5$  см<sup>-1</sup>).

Исходя из этого факта было высказано предположение<sup>32</sup>, что мезомасштабные неоднородности образуются благодаря присутствию примесей пропиленоксида, являющегося естественным спутником при синтезе *трет*-бутилового спирта.

Для проверки этого предположения в отфильтрованный при низкой температуре раствор *трет*-бутилового спирта вводили<sup>32</sup> пропиленоксид, концентрация которого составляла  $7 \cdot 10^{-5}$  мол. доли. Интенсивность рассеяния резко возрастала, а временная эволюция снова определялась двумя прежними характерными временами.

Необходимо отметить, что увеличение концентрации пропиленоксида в растворе вода—*трет*-бутиловый спирт от  $7 \cdot 10^{-5}$  до  $3 \cdot 10^{-3}$  мол. доли сопровождалось «соответствующим» возрастанием интенсивности МРС, в связи с чем сделан вывод о пропорциональном увеличении числа неоднородностей.

Появление аномальных вкладов в МРС при добавлении третьего компонента ранее отмечалось также М. Ф. Вуксом<sup>3</sup>.

Другие примеси, близкие к пропиленоксиду по молекулярной массе и химическому строению, не приводят к аномальному возрастанию светорассеяния. Поэтому авторы работы<sup>29,32</sup> заключили, что пропиленоксид является специфической примесью, индуцирующей микронеоднородную структуру водного раствора *трет*-бутилового спирта.

Стимулирование процесса кластеризации в водном растворе *трет*-бутилового спирта с помощью микродобавок пропиленоксида представляется нам

вполне возможным. Это указывает на то, что микрооднородное состояние водного раствора *трет*-бутилового спирта является метастабильным. Внесение небольших количеств пропиленоксида может способствовать образованию капелек микрооднородной фазы так же, как попадание ионов в переохлажденную воду стимулирует появление зародышей льда. Поэтому наличие микроколичеств пропиленоксида в исходном растворе или их искусственное введение в отфильтрованный раствор вода—*трет*-бутиловый спирт сопровождается образованием капелек мезооднородной фазы, которые и приводят к аномальному росту интенсивности МРС.

Однако остается невыясненным следующий вопрос: как долго выдерживался отфильтрованный раствор? После фильтрации водный раствор *трет*-бутилового спирта, по сути, следует рассматривать как свежеприготовленный. Его равновесное состояние, в соответствии с изложенными ранее фактами, должно устанавливаться только по прошествии нескольких суток. К сожалению, остается неясным, учитывали ли это обстоятельство в работах<sup>29,32</sup>.

**4.5. Возможное проявление газовых включений в рассеянии света.** Если оптическими неоднородностями являются пузырьки газа<sup>36,146</sup> с характерным размером  $10^{-3}$  см, то их установившаяся скорость всплытия под действием выталкивающей силы и силы Стокса составит

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 g}{\eta} \Delta \rho = 10^{-8} - 10^{-7} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Таким образом, при вертикальном размере кюветы 10 см газовые пузырьки должны были бы покинуть объем раствора за 50—100 суток.

При установлении седиментационного равновесия концентрация взвешенных пузырьков газа изменяется по высоте  $h$  по следующему закону:

$$n_2/n_1 = \exp[\pi d^3 \Delta \rho g N_A / (6RT)h].$$

Согласно этому выражению концентрация оптических неоднородностей, а следовательно, и интенсивность рассеянного света должна была бы изменяться в  $e$  раз при изменении высоты на величину  $\Delta h = 10^{-1}$  см. Поскольку такая зависимость интенсивности рассеяния от высоты не наблюдается, то предположение о том, что аномальное МРС происходит на газовых пузырьках, является несостоятельным.

## 5. Заключение

В результате рассмотрения равновесных и релаксационных свойств разбавленных водно-спиртовых растворов можно сделать ряд выводов.

1. Равновесные свойства растворов устанавливаются в течение промежутков времени порядка недели после их приготовления. Столь продолжительный промежуток времени является следствием специфики установления равновесия. В начальный момент,

после механического перемешивания или дробления ультразвуком раствор представляет собой спиртовую эмульсию с размером капель  $10^{-4}$  см. Последующий процесс растворения определяется скоростью внутреннего испарения или диффузии молекул спирта с поверхности капель в окружающий их раствор, чему соответствуют промежутки времени  $\sim 100$  ч.

2. Равновесное состояние водно-спиртового раствора является термодинамически неустойчивым, если концентрация спирта оказывается близкой к концентрации  $x^{(p)}$  особой точки раствора. Последняя проявляет себя как точка пересечения кривых контракции или точка аномального возрастания интенсивности МРС вследствие существенного возрастания неустойчивости раствора. Если концентрация спирта заметно отличается от  $x^{(p)}$ , то равновесное состояние раствора является термодинамически устойчивым.

3. Термодинамическая неустойчивость равновесного состояния раствора обусловлена тем, что это состояние, характеризуемое однородным распределением молекул спирта в воде, по сути метастабильно. В его непосредственной окрестности находится более устойчивое состояние с близким значением свободной энергии, но микрогетерогенным распределением молекул спирта. Последнее порождается эффектами кластеризации. Переходы между двумя указанными состояниями провоцируются тепловым движением молекул, т.е. имеют флуктуационный характер.

4. Кинетика флуктуаций вблизи равновесного состояния раствора связана с эволюцией зародышей метастабильной фазы, имеющих наноскопические размеры, или зародышей микрооднородной фазы в метастабильном однородном состоянии. Характерное время эволюции зародышей размером  $10^2 - 10^3$  Å составляет  $t_N \approx 10^{-3} - 10^{-2}$  с, что на десять порядков превышает характерные молекулярные времена.

5. Кластеризация и нуклеация в растворах происходят также в процессе установления равновесия, о чем свидетельствует сильно немонотонный характер временной зависимости изотропной составляющей интенсивности МРС.

6. Положение особой точки водно-спиртовых растворов определяется значением не только концентрации, но и температуры. В некоторых растворах зависимость концентрации особой точки от температуры является слабой, как, например, в водном растворе этанола. Вследствие этого концентрационные кривые контракции при разных температурах пересекаются в одной точке. В других растворах зависимость концентрации спирта в особой точке от температуры вполне заметна. Примером может служить водный раствор глицерина. Такое заключение сделано<sup>25-28</sup> на основе экспериментальных данных по МРС. Отметим, что положения особых точек, определяемые с помощью контракции и МРС, практически совпадают между собой.

7. Основные особенности поведения контракции определяются простыми газоподобными уравнениями состояния, которые соответствуют усредненным

межмолекулярным потенциалам, близким по структуре к потенциалам Сазерленда или Леннард-Джонса. Такой характер потенциалов обусловлен вращательным движением молекул, существенно более быстрым по сравнению с характерными временами изменения пространственных молекулярных конфигураций. Слабые неприводимые составляющие водородных связей не играют существенной роли в формировании свойств водно-спиртовых растворов. Однако появление особых точек в рамках такого приближения воспроизвести невозможно. Последние связаны с наличием специфической локальной структуры раствора, обусловленной угловыми корреляциями.

8. Особые точки, идентифицируемые по контракции системы, проявляются также и в поведении других термодинамических характеристик водно-спиртовых растворов, в частности, в поведении энтальпии растворения, теплоемкости, адиабатической сжимаемости и т.п. Следует ожидать, что особые точки будут возникать и в водных растворах других жидкостей, молекулы которых взаимодействуют с молекулами воды сильнее, чем молекулы одного сорта. Значения концентрации в особых точках можно оценивать согласно соотношению  $x_a^{(p)} \approx 1/[1 + 12.5(m_a/m_{Et})^{2/3}]$ , которое следует из геометрической интерпретации особой точки.

9. Существование особых точек в водных растворах спиртов гомологического ряда метанола наиболее отчетливо выражено в случае водных растворов этанола. Это обстоятельство, по-видимому, связано с тем, что параметры уравнения состояния растворов весьма чувствительны к изменению определенных комбинаций постоянных, задающих потенциалы межмолекулярных взаимодействий. В этом отношении свойства растворов вода—этанол оказываются оптимальными.

10. Воспроизводимость результатов экспериментальных исследований водных растворов спиртов по-прежнему остается проблемой, существенно осложняющей установление закономерностей их релаксации. Это объективно связано с тем, что в окрестности особых точек наблюдается значительное возрастание восприимчивости системы по отношению к внешним воздействиям. Поэтому сколь угодно малые внешние воздействия и, в частности, примеси могут приводить к значительному искажению ожидаемых результатов. С подобной ситуацией мы сталкиваемся также в узкой окрестности критической точки.

Авторы выражают сердечную благодарность всем друзьям и коллегам, способствовавшим выполнению настоящей работы. В первую очередь — П. М. Зоркому, который вовлек нас в систематическое исследование затронутых в статье вопросов. Мы постоянно ощущали поддержку и заинтересованно обсуждали результаты с Г. Г. Маленковым. На первоначальном этапе выполнения наших работ большую роль сыграли В. Г. Заремба и Т. В. Локотош. В процессе выполнения упомянутых в статье работ мы по-

стоянно обсуждали наши результаты с Л. В. Ланшиной, М. М. Родниковой, М. А. Анисимовым, а также с участниками семинара И. Л. Фабелинского, более всего — Л. Л. Чайковым.

В последние годы мы много и полезно контактировали с коллегами из Самаркандского университета: Л. М. Сабировым, Д. И. Семеновым, Б. Худабердиевым, а также Ш. Файзуллаевым и А. Тухватулиным. Мы должны отметить столь же плодотворные дискуссии с Л. Н. Лисецким, Н. И. Лебовкой и М. П. Козловским. Результаты работы постоянно докладывались на школах-семинарах «Спектроскопия молекул и кристаллов», проводившихся Г. А. Пучковской, а в последние годы — В. Е. Погореловым, а также на серии международных конференций «Физика жидкостей: современные проблемы», проводимых в Киевском национальном университете им. Тараса Шевченко.

### Список литературы

1. Д. И. Менделеев, *Растворы*, Изд-во АН СССР, Москва, 1956, 1163 с.
2. М. Н. Родникова, Ю. А. Захарова, Д. Б. Каюмова, И. А. Солонина, *Журн. физ. химии*, 2010, **84**, 594 [M. N. Rodnikova, Yu. A. Zakharova, D. B. Kayumova, I. A. Solonina, *Russ. J. Phys. Chem. A (Engl. Transl.)*, 2010, **84**, 518].
3. М. Ф. Вукс, *Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах*, ЛГУ, Ленинград, 1977, 320 с.
4. И. Л. Фабелинский, *Молекулярное рассеяние света*, Высшая школа, Москва, 1965, 512 с.
5. *Dynamic Light Scattering. Applications of Photon Correlation Spectroscopy*, Ed. R. Pecora, Plenum Press, New York, 1985, 429 pp.
6. *Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy*, Eds H. Z. Cummins, E. R. Pike, Plenum Press, New York, 1974, 285 pp.
7. E. R. Pike, J. B. Abbiss, *Light Scattering and Photon Correlation Spectroscopy*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht—London, 1997, 467 p.
8. М. Ф. Вукс, Л. В. Шурупова, *Журн. структур. химии*, 1971, **12**, 712 [*J. Struct. Chem. (USSR) (Engl. Transl.)*, 1971, **12**].
9. М. Ф. Вукс, Л. В. Шурупова, *Оптика и спектроскопия*, 1976, **40**, 154 [*Optics Spectrosc. (Engl. Transl.)*, 1976, **46**].
10. М. Ф. Вукс, Л. В. Шурупова, *Optics Commun.*, 1972, **5**, 277.
11. Л. А. Булавін, К. О. Чалий, *Нейтронна оптика мезорозміних рідин*, Наукова думка, Київ, 2006, 212 с.
12. Л. А. Булавін, *Нейтронна діагностика рідкого стану речовини*, Ін-т проблем безпеки АЕС, Чернівці, 2012, 532 с.
13. М. А. Анисимов, *Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах*, Наука, Москва, 1987, 272 с.
14. Н. Ю. Голубовский, Г. П. Рошина, *Укр. физ. журн.*, 1964, **9**, 531.
15. Л. В. Ланшина, Г. М. Дакар, *Журн. физ. химии*, 2003, **77**, 1054 [L. V. Lanshina, G. M. Dakar, *Russ. J. Phys. Chem. A (Engl. Transl.)*, 2003, **77**, 948].
16. Л. В. Ланшина, С. И. Сивакова, *Хим. физика*, 1985, **4**, 1219.
17. Л. В. Ланшина, *Журн. физ. химии*, 1998, **72**, 1241 [L. V. Lanshina, *Russ. J. Phys. Chem. A (Engl. Transl.)*, 1998, **72**, 1110].

18. Л. В. Ланшина, М. Н. Родникова, К. Т. Дудникова, *Журн. структур. химии*, 1990, **31**, 65 [*J. Struct. Chem. (USSR) (Engl. Transl.)*, 1990, **31**].
19. Л. В. Ланшина, Т. Н. Кузьмина, М. В. Петрова, Г. К. Голубович, *Химия и технология воды*, 1980, **2**, 500.
20. П. М. Зоркий, Л. В. Ланшина, Е. Ю. Кораблева, *Журн. структур. химии*, 1994, **35**, 122 [*J. Struct. Chem. (Engl. Transl.)*, 1994, **35**].
21. М. Н. Родникова, Л. В. Ланшина, в кн. *Молекулярная физика и биофизика водных систем*, под ред. М. Ф. Вукса, О. Ф. Безрукова, Изд-во Санкт-Петербург. ун-та, Санкт-Петербург, 1991, **8**, 42.
22. Л. В. Ланшина, А. И. Абрамович, *Журн. физ. химии*, 2005, **79**, 711 [L. V. Lanshina, A. I. Abramovich, *Russ. J. Phys. Chem. A (Engl. Transl.)*, 2005, **79**, 608].
23. Л. В. Ланшина, Г. М. Дакар, *Журн. физ. химии*, 1996, **70**, 411 [L. V. Lanshina, G. M. Dakar, *Russ. J. Phys. Chem. A (Engl. Transl.)*, 1996, **70**, 376].
24. Л. В. Ланшина, А. Л. Сабиров, *Вестн. МГУ, Сер. 2, Химия*, 1989, **30**, 210 [*Vestn. Mosk. Univ., Ser. Chem. (Engl. Transl.)*, 1987, **30**].
25. W. E. Chechko, *Ukr. J. Phys.*, 2001, **46**, 920.
26. V. Eu. Chechko, T. V. Lokotosh, N. P. Malomuzh, V. G. Zarembo, V. Ya. Gotsul'skiy, *J. Phys. Studies*, 2003, **7**, 175.
27. V. E. Chechko, V. Ya. Gotsul'skiy, V. G. Zarembo, *J. Mol. Liquids*, 2003, **105**, 211.
28. В. Е. Чечко, В. Г. Заремба, *Хим. физика*, 1993, **12**, 1036.
29. D. Subramanian, M. A. Anisimov, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 9179.
30. D. Subramanian, J. B. Klauda, J. Leys, M. A. Anisimov, *Вестн. СПбГУ*, 2013, **4**, 139 [D. Subramanian, J. B. Klauda, J. Leys, M. A. Anisimov, *Herald of St. Petersburg University (Vestnik)*, 2013, **4**, 139].
31. J. Leys, D. Subramanian, E. Rodezno, B. Hammouda, M. A. Anisimov, *Soft Matter*, 2013, **9**, 9326.
32. D. Subramanian, C. T. Boughter, J. B. Klauda, B. Hammouda, M. A. Anisimov, *Faraday Discuss.*, 2013, **167**, 217.
33. Л. М. Сабиров, В. И. Семенов, К. С. Хайдаров, *Оптика и спектроскопия*, 2008, **105**, 405 [L. M. Sabirov, D. I. Semenov, Kh. S. Khaidarov, *Opt. Spectrosc. (Engl. Transl.)*, 2008, **105**, 369].
34. Л. М. Сабиров, В. И. Семенов, К. С. Хайдаров, *Оптика и спектроскопия*, 2007, **103**, 505 [L. M. Sabirov, D. I. Semenov, Kh. S. Khaidarov, *Opt. Spectrosc. (Engl. Transl.)*, 2007, **103**, 490].
35. D. I. Semenov, *Phys. Wave Phenomena*, 2010, **18**, 155.
36. Н. Ф. Бункин, В. С. Горелик, Л. М. Сабиров, Д. И. Семенов, К. С. Хайдаров, *Квантовая электроника*, 2010, **40**, 817 [N. F. Bunkin, V. S. Gorelik, L. M. Sabirov, D. I. Semenov, Kh. S. Khaidarov, *Quantum Electronics (Engl. Transl.)*, 2010, **40**, 817].
37. L. M. Sabirov, *Physics of Wave Phenomena*, 2010, **18**, 159.
38. L. M. Sabirov, D. I. Semenov, T. M. Utarova, K. S. Khaidarov, *Physics of Wave Phenomena*, 2011, **19**, 177.
39. F. R. Islamov, L. M. Sabirov, D. I. Semenov, T. M. Utarova, K. S. Khaidarov, *Uzbek J. Phys.*, 2011, **13**, 294.
40. A. Idrissi, S. Longelin, F. Sokolic, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 6004.
41. A. Idrissi, S. Longelin, *J. Mol. Struct.*, 2003, **651–653**, 271.
42. A. Idrissi, M. Ricci, P. Bartolini, R. Righini, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 4148.
43. A. Idrissi, A. Damay, P. Yukichi, P. Jedlovsky, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 164512.
44. М. А. Анисимов, В. С. Есипов, В. М. Запрудский, Н. С. Заугольникова, Г. И. Оводов, Т. М. Оводова, А. Л. Сейфер, *Журн. структур. химии*, 1977, **18**, 835 [*J. Struct. Chem. (USSR) (Engl. Transl.)*, 1977, **18**].
45. В. П. Белоусов, А. Г. Морачевский, М. Ю. Панов, *Тепловые свойства растворов неэлектролитов*, Химия, Ленинград, 1981, 264 с.
46. E. Melinder, Doctoral Thesis, Division of Applied Thermodynamics and Refrigeration Dept. of Energy Technology School of Industrial Engineering and Management Royal Institute of Technology, KTH Stockholm, Sweden, 2007, 144 pp.
47. J. M. Simonson, D. J. Bradley, R. H. Busey, *J. Chem. Thermodynamics*, 1987, **19**, 479.
48. Н. Д. Соколов, *Успехи физ. наук*, 1955, **57**, 205.
49. E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, V. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.*, 2011, **83**, 1637.
50. E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, V. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.*, 2011, **83**, 1619.
51. P. Barnes, in *Progress in Liquid Physics*, Wiley, Chichester, 1978, 391.
52. М. Д. Долгушин, *Препринт ИТФ-77-83Р, АН УССР, Ин-т теоретической физики, Киев*, 1977, 22 с.
53. П. В. Махлайчук, Дис. канд. физ.-мат. наук, Одес. нац. ун-т им. И. И. Мечникова, Одесса, 2013, 128 с.
54. P. Makhlaichuk, M. Malomuzh, I. Zhyganiuk, *Ukr. J. Phys.*, 2012, **57**, 113.
55. L. A. Bulavin, I. V. Zhyganiuk, M. P. Malomuzh, K. M. Pankratov, *Ukr. J. Phys.*, 2011, **56**, 893.
56. P. Makhlaichuk, M. Malomuzh, I. Zhyganiuk, *Ukr. J. Phys.*, 2013, **58**, 278.
57. S. V. Lishchuk, N. P. Malomuzh, P. V. Makhlaichuk, *Phys. Lett. A*, 2011, **375**, 2656.
58. В. Я. Гоцульский, Н. П. Маломуж, В. Е. Чечко, *Журн. физ. химии*, 2013, **87**, 1660 [V. Ya. Gotsul'skii, N. P. Malomuzh, V. E. Chechko, *Russ. J. Phys. Chem. A (Engl. Transl.)*, 2013, **87**, 1638].
59. V. E. Chechko, V. Ya. Gotsul'skiy, M. P. Malomuzh, *Condens. Matter Phys.*, 2013, **16**, 23006: 1-9.
60. В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, *Укр. физ. журн.*, 1964, **9**, 540.
61. P. Debye, *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**, 680.
62. G. W. Beer, D. J. Jolly, *Optics Commun.*, 1974, **11**, 150.
63. L. A. Bulavin, V. Ya. Gotsul'skiy, V. E. Chechko, *Ukr. J. Phys.*, 2014, **59**, 689.
64. L. Mandel, E. Wolf, *Optical Coherence and Quantum Optics*, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1995, 1166 pp.
65. В. Я. Гоцульский, Н. П. Маломуж, М. В. Тимофеев, В. Е. Чечко, *Журн. физ. химии*, 2015, **89**, 50 [V. Ya. Gotsul'skii, N. P. Malomuzh, M. V. Timofeev, V. E. Chechko, *Russ. J. Phys. Chem. A (Engl. Transl.)*, 2015, **89**, 51].
66. Б. И. Солдатов, В. Б. Рольшиков, *Приборы и техника эксперимента*, 1985, **6**, 90.
67. В. Г. Заремба, Г. И. Салистра, В. Я. Гоцульский, В. Е. Чечко, *Укр. физ. журн.*, 1995, **40**, 638.
68. В. Я. Гоцульский, В. Е. Чечко, В. Г. Заремба, *Приборы и техника эксперимента*, 1997, № 2, 161.
69. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Гидродинамика. Теоретическая физика*, Т. VI, Наука, Москва, 1986, 768 с.
70. С. М. Рытов, *Журн. эксперим. теор. физики*, 1957, **33**, 166 [*J. Exp. Theor. Phys. (Engl. Transl.)*, 1957, **33**].
71. Э. Вольф, Л. Мандель, *Успехи физ. наук*, 1965, **87**, 491.
72. Я. Перина, *Когерентность света*, Мир, Москва, 1974, 368 с. [J. Peřina, *Coherence of Light*, Van Nostrand Reinhold Company, London, 1972, 315 pp.].



73. С. А. Ахманов, Ю. Е. Дьяков, А. С. Чиркин, *Введение в статистическую радиофизику и оптику*, Наука, Москва, 1981, 640 с.
74. Л. В. Ланшина, М. Н. Родникова, И. Л. Чабан, *Журн. физ. химии*, 1992, **66**, 204 [*Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)*, 1992, **66**].
75. Н. В. Кускова, Е. В. Матизен, *Письма в Журн. эксперим. теор. физ.*, 1970, **12**, 255 [N. V. Kusikova, E. V. Matizen, *JETP Lett. (Engl. Transl.)*, 1970, **12**, 255].
76. Н. П. Маломуж, Е. Л. Слинчак, *Журн. физ. химии*, 2007, **81**, 1983 [N. P. Malomuzh, E. L. Slinchak, *Russ. J. Phys. Chem. A (Engl. Transl.)*, 2007, **81**, 1777].
77. N. P. Malomuzh, E. L. Slinchak, *Ukr. J. Phys.*, 2008, **53**, 966.
78. N. P. Malomuzh, K. N. Pankratov, E. L. Slinchak, *Ukr. J. Phys.*, 2008, **53**, 1080.
79. М. А. Леонтович, *Введение в термодинамику. Статистическая физика*, Наука, Москва, 1983, 416 с.
80. Е. С. Баланкина, Автореф. дис. д-ра физ.-мат. наук, ТГУ, Тверь, 2010, 34 с.
81. Е. С. Баланкина, *Журн. физ. химии*, 2008, **82**, 1252 [E. S. Balankina, *Russ. J. Phys. Chem. A (Engl. Transl.)*, 2008, **82**, 1104].
82. В. Я. Гоцульский, Н. П. Маломуж, В. Е. Чечко, *Журн. физ. химии*, 2015, **89**, 225 [V. Ya. Gotsulskiy, N. P. Malomuzh, V. E. Chechko, *Russ. J. Phys. Chem. A (Engl. Transl.)*, 2015, **89**, 207].
83. M. Yasmin, M. Gupta, *Int. J. Thermodynamics*, 2012, **15**, 111.
84. Fong-Meng Pang, Chye-Eng Seng, Tjoon-Tow Teng, M. H. Ibrahim, *J. Mol. Liquids*, 2007, **136**, 71.
85. D. M. Cristancho, D. R. Delgado, F. Martínez, A. Mohammad, *Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm.*, 2011, **40**, 92.
86. E. Vercher, A. V. Orchillés, P. J. Miguel, A. Martínez-Andreu, *J. Chem. Eng. Data*, 2007, **52**, 1468.
87. H. A. Zarei, S. Shahvarpour, *J. Chem. Eng. Data*, 2008, **53**, 1660.
88. M. T. Zafarani-Moattar, R. Majdan-Cegincara, *J. Chem. Eng. Data*, 2007, **52**, 2359.
89. M. T. Zafarani-Moattar, Sh. Hosseinzadeh, *J. Chem. Eng. Data*, 2006, **51**, 1190.
90. G. A. Rodriguez, D. R. Delgado, F. Martinez, M. Khoubnasabjafari, A. Jouyban, *Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm.*, 2011, **40**, 92.
91. O. Hansén, J. B. Rosenholm, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1986, **82**, 77.
92. R. Belda, *Phys. Chem. Liquids*, 2005, **43**, 91.
93. J. V. Herráez, *J. Solution Chem.*, 2006, **35**, 1315.
94. S. V. Lishchuk, N. P. Malomuzh, P. V. Makhlaichuk, *Phys. Lett. A.*, 2010, **374**, 2084.
95. N. A. Lange, J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 10th ed., McGraw-Hill, New York, 1967, 1570 pp.
96. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 44th ed., Ed. C. D. Hodgman, CRC, Boca Raton, 1962, 3604 pp.
97. *Таблицы для определения содержания этилового спирта в водноспиртовых растворах*, Изд-во стандартов, Москва, 1972, 364 с.
98. P. K. Kipkemboi, A. J. Easteal, *Can. J. Chem.*, 1994, **72**, 1937.
99. А. А. Тагер, Л. В. Адамова, *Успехи химии*, 1980, **49**, 618 [A. A. Tager, L. V. Adamova, *Russ. Chem. Rev.*, 1980, **49**, 325].
100. A. Kudrolli, *Rep. Prog. Phys.*, 2004, **67**, 209.
101. E. G. Birgin, *Computers Operations Res.*, 2008, **35**, 2357.
102. V. M. Rosas-García, I. Sáenz-Tavera, in *Molecular Dynamics — Theoretical Developments and Applications in Nanotechnology and Energy*, Ed. L. Wang, InTech, Rijeka, 2012, p. 57.
103. M. D. Eldridge, P. A. Madden, P. N. Pusey, P. Bartlett, *Mol. Phys.*, 1995, **84**, 395.
104. F. M. Pang, C. E. Seng, T. T. Teng, M. H. Ibrahim, *J. Mol. Liquids*, 2007, **136**, 71.
105. М. В. Тимофеев, *Журн. физ. химии*, 2014, **87**, 1354 [*Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)*, 2014, **87**].
106. И. З. Фишер, *Статистическая теория жидкостей*, Наука, Москва, 1961, 280 с.
107. К. А. Крокстон, *Физика жидкого состояния*, Мир, Москва, 1978, 400 с. [C. A. Croxton, *Liquid State Physics a Statistical Mechanical Introduction*, Cambridge University Press, Cambridge, 1974, 432 p.].
108. H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, J. Hermans, in *Intermolecular Forces*, Ed. B. Pullman, Reidel, Dordrecht, 1981, p. 331.
109. V. I. Poltev, T. I. Grokhlina, G. G. Malenkov, *J. Biomol. Struct. Dyn.*, 1984, **2**, 413.
110. W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 335.
111. F. H. Stillinger, C. W. David, *J. Chem. Phys.*, 1978, **69**, 1473.
112. I. V. Zhyganiuk, *Ukr. J. Phys.*, 2011, **56**, 225.
113. G. C. Pimentel, A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco, 1960, 501 pp.
114. D. Eisenberg, W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*, Oxford University Press, Oxford, 2005, 309 p.
115. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика. Статистическая физика. Ч. 1*, Наука, Москва, 1976, 584 с.
116. Л. А. Булавин, Н. П. Маломуж, К. М. Панкратов, *Журн. структ. химии*, 2006, **47**, 54 [*Russ. J. Struct. Chem. (Engl. Transl.)*, 2006, **47**].
117. Л. А. Булавин, Н. П. Маломуж, К. М. Панкратов, *Журн. структ. химии*, 2006, **47**, S54 [*Russ. J. Struct. Chem. (Engl. Transl.)*, 2006, **47**].
118. L. A. Bulavin, N. P. Malomuzh, *J. Mol. Liquids (Letter to the Editor)*, 2006, **124**, 136.
119. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Физматгиз, Ленинград, 1959, 592 с.
120. H. R. Pruppacher, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 101.
121. K. Okada, M. Yao, Y. Hiejima, H. Kohno, Y. Kojihara, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 3026.
122. K. Simpson, M. Karr, *Phys. Rev.*, 1958, **17**, 342.
123. L. A. Bulavin, T. V. Lokotosh, N. P. Malomuzh, *J. Mol. Liquids*, 2008, **137**, 1.
124. T. V. Lokotosh, N. P. Malomuzh, K. N. Pankratov, *J. Chem. Eng. Data*, 2010, **55**, 2021.
125. С. А. Шукарев, Г. А. Толмачева, *Журн. структур. химии*, 1968, **9**, 21 [*J. Struct. Chem. (USSR) (Engl. Transl.)*, 1968, **9**].
126. V. P. Voloshin, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 14217.
127. A. A. Atamas, N. A. Atamas, L. A. Bulavin, *Ukr. J. Phys.*, 2003, **48**, 1068.
128. Y. Koga, *Solution Thermodynamics and its Application to Aqueous Solution. A Differential Approach*, Elsevier, Amsterdam, 2007, 296 pp.
129. Y. Koga, *Canad. J. Chem.*, 1999, **77**, 2039.
130. G. C. Benson, O. Kiyohara, *J. Solution Chem.*, 1980, **9**, 791.
131. G. C. Benson, P. J. D'Arcy, O. Kiyohara, *J. Solution Chem.*, 1980, **9**, 931.
132. O. Kiyohara, G. C. Benson, *J. Solution Chem.*, 1981, **10**, 281.
133. Y. P. Handa, G. C. Benson, *J. Solution Chem.*, 1981, **10**, 291.
134. A. I. Fisenko, N. P. Malomuzh, *Chem. Phys.*, 2008, **345**, 164.
135. Л. А. Булавин, Н. П. Маломуж, *Физика живого*, 2010, **18**, № 2, 16.
136. L. A. Bulavin, V. Ya. Gotsulskiy, N. P. Malomuzh, M. V. Stiranets, *Ukr. J. Phys.*, 2015, **60**, 1108.
137. *Справочник химика, Т. 3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы*, под ред. Б. П. Никольского, Химия, Москва, 1965, 1008 с.
138. J. Nowakowska, *The Refractive Indices of Ethyl Alcohol and Water Mixtures*, Loyola University, Chicago, 1939, 55 pp.

139. Н. О. Атамась, Дис. д-ра физ.-мат. наук, КНУ, Киев, 2010, 315 с.
140. О. Я. Самойлов, *Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов*, Изд-во АН СССР, Москва, 1957, 184 с.
141. И. В. Жиганюк, Дис. канд. физ.-мат. наук, Одес. нац. ун-т им. И. И. Мечникова, Одесса, 2013, 133 с.
142. Н. П. Маломуж, В. Н. Махлайчук, П. В. Махлайчук, К. Н. Панкратов, *Журн. структур. химии*, 2012, **54**, S210 [*Russ. J. Struct. Chem. (Engl. Transl.)*, 2012, **54**].
143. L. A. Bulavin, I. V. Zhyganiuk, M. P. Malomuzh, K. M. Pankratov, *Ukr. J. Phys.*, 2011, **56**, 893.
144. P. S. Stepanov, *Acta Physica Polonica A*, 2014, **125**, 767.
145. В. М. Бяков, Л. В. Ланшина, О. П. Степанова, С. В. Степанов, *Журн. физ. химии*, 2009, **83**, 280 [V. M. Byakov, L. V. Lanshina, O. P. Stepanova, S. V. Stepanov, *Russ. J. Phys. Chem. A (Engl. Transl.)*, 2009, **83**, 214].
146. Н. Ф. Бункин, А. В. Шкирин, И. С. Бурханов, Л. Л. Чайков, А. К. Ломкова, *Квантовая электроника*, 2014, **44**, 1022 [N. F. Bunkin, A. V. Shkirin, I. S. Burkhanov, L. L. Chaikov, A. K. Lomkova, *Quantum Electronics (Engl. Transl.)*, 2014, **44**, 1022].

Получена в редакцию 9 июня 2015;  
после доработки — 21 декабря 2015