

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені І. І. МЕЧНИКОВА

**ТИМОФЄЄВ МИХАЙЛО ВАСИЛЬОВИЧ**

УДК 544.142.4, 538.9, 539.6

**СТАТИСТИЧНА ТЕОРІЯ РОЗБАВЛЕНИХ ВОДНО-СПИРТОВИХ  
РОЗЧИНІВ**

01.04.02 – теоретична фізика

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата фізико-математичних наук

Одеса – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі теоретичної фізики та астрономії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

**Науковий керівник:** доктор фізико-математичних наук, професор **Маломуж Микола Петрович**, професор кафедри теоретичної фізики та астрономії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

**Офіційні опоненти:** доктор фізико-математичних наук, професор **Козловський Михайло Павлович**, головний науковий співробітник відділу статистичної теорії конденсованих систем Інституту фізики конденсованих систем НАН України;

доктор фізико-математичних наук, професор **Сисосв Володимир Михайлович**, професор кафедри молекулярної фізики Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

Захист дисертації відбудеться «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 року о 14<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 41.051.04 Одеського національного університету імені І. І. Мечникова за адресою:

65023, м. Одеса, вул. Пастера, 27, ОНУ імені І. І. Мечникова,  
Велика фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у Науковій бібліотеці Одеського національного університету імені І. І. Мечникова за адресою:

65082, м. Одеса, вул. Преображенська, 24.

Автореферат розісланий «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 41.051.04  
доктор фізико-математичних наук

Панько О. О.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Роботу присвячено розробці методів побудови рівняння стану водно-спиртових розчинів, при цьому конкретні деталі ілюструються на прикладі водного розчину метанолу. Треба зазначити, що водні розчини спиртів широко використовуються в різноманітних технологічних процесах, хімічній і фармацевтичній промисловості. Це обумовлює постійний інтерес до поглибленого вивчення їх властивостей.

Важливою обставиною, яку постійно потрібно враховувати при обговоренні властивостей спиртів і їх водних розчинів є те, що велику роль у них, як і у воді, відіграють так звані водневі зв'язки. Попри давню історію їх дослідження, дотепер залишаються дискусійними питання щодо їх природи, впливу та методів врахування їх внеску до міжмолекулярної взаємодії. Значна кількість потенціалів міжмолекулярної взаємодії явно не враховує їх існування або враховує за допомогою штучних внесків. Разом з тим зрозуміло, що термодинамічні властивості спиртів та води визначаються, головним чином, усередненими потенціалами взаємодії, що наближує термодинамічні властивості спиртів і води до тих, що спостерігаються в аргоні. Це надзвичайно важлива обставина, яка в більшості робіт не враховується належним чином. Наслідком цього є значна кількість громіздких потенціалів міжмолекулярної взаємодії, які ускладнюють прозорий аналіз термодинамічних властивостей води, спиртів та їх розчинів. Усереднені потенціали взаємодії, на яких зосереджена увага в представленій роботі, є наслідком існування оберտального руху молекул рідини. З цієї причини миттєві конфігурації, які виникають внаслідок орієнтаційних взаємодій, руйнуються, і тому виявляється не коректним пов'язувати властивості питомого об'єму та теплоти випаровування спиртів та їх водних розчинів з існуванням кластерів, чи асоціатів. Ці термодинамічні величини не пов'язані з їх збудженнями (на відміну від теплоємності цих систем).

Основна увага в представленій дисертаційній роботі зосереджується на побудові мікроскопічних та усереднених потенціалів міжмолекулярної взаємодії зазначених систем. Значна увага приділяється дослідженню природи водневих зв'язків. Доведено, що водневі зв'язки у воді та спиртах мають електростатичну природу. З фізичної точки зору це пов'язується з аналізом ступеня перекриття електронних оболонок молекул води і спиртів.

Вплив слабких орієнтаційних кореляцій на усереднену взаємодію проявляється, зокрема, у виникненні особливої точки розчинів. В її околі спостерігається додатковий максимум світлорозсіяння, специфічні ефекти у розповсюдженні та поглинанні акустичних хвиль та у поведінці контракції, яка

визначається відносною зміною об'єму водно-спиртового розчину порівняно з сумою об'ємів його компонентів. Перші роботи, присвячені цьому явищу, належать Д. І. Менделєєву. Нетривіальний характер поведінки демонструє також і ентальпія змішування води та спирту, яка може бути як позитивною, так і негативною, причому характер її поведінки залежить від частки спирту.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами**

Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі теоретичної фізики та астрономії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова, а також є складовою частиною досліджень за держбюджетними темами: «Дослідження впливу домішок на рівноважні і кінетичні властивості наноструктур та їх розчинів» № 0112U001739; «В'язко-пружні властивості металевих розчинів та молекулярних систем» № 0115U003214.

### **Мета і задачі дослідження**

*Метою* роботи є побудова статистичної теорії розбавлених водно-спиртових розчинів і пояснення особливостей концентраційних залежностей контракції та ентальпії в них.

В зв'язку з цим ставляться наступні *задачі*:

- Сформулювати послідовний підхід до побудови вихідних мікроскопічних потенціалів міжмолекулярної взаємодії для води і спиртів в рідкому і пароподібному станах, які здатні описувати характеристики ізольованих димерів, а також температурні залежності віріальних коефіцієнтів.
- Побудувати усереднені потенціали міжмолекулярної взаємодії у воді та метанолі для пароподібного і рідкого станів, які визначають їх термодинамічні властивості.
- Дослідити фізичну природу водневих зв'язків у парах води, спираючись на оцінку ступеня перекриття електронних оболонок молекул в димерах.
- Побудувати рівняння стану розбавлених водно-спиртових розчинів, виходячи з віріального розкладу для тиску системи.
- Визначити залежності основних характеристик контракції та надлишкової ентальпії водно-спиртових розчинів від мольної частки спирту та температури: положення і глибину мінімуму, його температурну залежність, нахили концентраційних кривих.
- Використовуючи усереднені потенціали та принцип подібності станів, дослідити особливості фазових діаграм води та метанолу, зокрема положення критичних точок, бінодалей та спінодалей.

### **Об'єкт і предмет дослідження**

*Об'єкт дослідження* – особливості поведінки термодинамічних властивостей водно-спиртових розчинів гомологічного ряду метанолу:

надлишкового об'єму та ентальпії змішування.

*Предмет дослідження* – нелінійність концентраційних залежностей контракції та ентальпії водно-спиртових розчинів; особливі точки на фазових діаграмах водно-спиртових розчинів; особливості міжмолекулярної взаємодії в водно-спиртових розчинах.

### **Методи дослідження**

Робота виконана з використанням методів рівноважної статистичної механіки, статистичної теорії рідкого стану, принципу відповідності.

### **Наукова новизна отриманих результатів**

В роботі отримано наступні результати:

- Побудовано вихідні мікроскопічні потенціали взаємодії між молекулами води і метанолу в розрідженій парі, що відтворюють характеристики димерів і температурні залежності других віріальних коефіцієнтів та спираються на експериментальні значення мультипольних моментів.
- Отримано усереднені потенціали взаємодії у воді та метанолі. Показано, що усереднені потенціали мають структуру, близьку до потенціалу Ленард-Джонса, а їх параметри виявляються залежними від температури.
- Оцінено ступінь перекриття електронних оболонок молекул води в димері. Його величина не перевищує кілька відсотків, що свідчить про електростатичну природу водневого зв'язку.
- Аргоноподібний характер усереднених потенціалів дозволяє стверджувати, що термодинамічні властивості води і спиртів, а також аргону, задовольняють принципу подібності.
- Показано, що принцип подібності дозволяє із задовільною точністю оцінити критичні температури води та метанолу, використовуючи аргон як базову систему. У такий самий спосіб можна побудувати їх бінодалі та спінодалі.
- Досліджено контракцію водно-спиртових розчинів. Показано, що положення мінімуму контракції, відношення тангенсів нахилу кривих контракції при малих частках води і спирту визначаються відношеннями питомих об'ємів компонентів розчину. Відтворено положення, глибину та температурну залежність мінімуму контракції.

### **Практичне значення отриманих результатів**

Представлена робота має цінність для побудови послідовної несуперечливої теорії розчинів. Область її застосовності визначається областю використання розчинів. Зокрема, її результати представляють цінність для опису розчинності газів в рідинах, очищення рідин.

**Особистий внесок здобувача.** В дисертаційній роботі було оброблено літературні дані по темі дисертації, виділено важливі проблеми фізики водно-спиртових розчинів, виконано задачі щодо їх вирішення та прийнято участь в обговоренні результатів.

Роботи [1, 3] виконано одноосібно. В роботі [2] автором було проведено обробку експериментальних даних щодо контракції водно-спиртових розчинів метанолового ряду, досліджено температурну залежність мінімуму контракції, встановлено взаємозв'язок між молекулярними параметрами і характеристиками контракції. В роботі [4] автором побудовано потенціал міжмолекулярної взаємодії у воді, оцінено ступінь перекриття електронних оболонок молекул води у димері. В роботі [5] автором побудовано потенціал міжмолекулярної взаємодії молекул метанолу і порівняно з іншими потенціалами. В роботі [6] автором побудовано усереднений потенціал перехресної взаємодії для водного розчину метанолу та застосовано для визначення контракції цього розчину та її основних характеристик.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертації обговорювались на конференціях і семінарах:

- 6-th International Conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problems" (PLMMP-2014), May 23-27, 2014, Kyiv, Ukraine.
- 7-th International Conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problems" (PLMMP-2016), May 27-30, 2016, Kyiv, Ukraine.
- XVI Всеукраїнська школа-семінар та конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, 9-10 червня 2016, Львів.
- XXVII Міжнародна наукова конференція "Дисперсні системи", 19-23 вересня 2016, Одеса.
- II International workshop "Water & Other Partially Ordered Liquids", 18-21 April 2017, Kyiv, Ukraine.
- XXIII Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals" (XXIII ISSSMC), September 20-25, 2017, Kyiv, Ukraine.

**Публікації.** За результатами дисертаційної роботи опубліковано 6 статей в наукових фахових виданнях [1-6], повний список яких наведено в заключній частині автореферату, та у 5 працях конференцій [7-11].

**Структура та обсяг дисертаційної роботи.** Дисертаційна робота складається зі вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел і додатку. Загальний обсяг дисертації становить 142 сторінки, обсяг основного тексту – 117 сторінок. Робота містить 30 таблиць, 37 малюнків. Список використаних джерел містить 121 найменування.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність і доцільність обраної теми, сформульовано мету і завдання, вказано предмет, об'єкт та методи дослідження. Показано наукову новизну і практичне значення отриманих результатів.

У **першому розділі** проведено огляд особливостей поведінки контракції (відносної зміни об'єму) та надлишкової ентальпії водно-спиртових розчинів [1]. Обговорюється підхід до опису об'ємних властивостей розчинів за допомогою коефіцієнтів упаковки молекул. Розглядаються потенціали, які використовуються для моделювання міжмолекулярної взаємодії у воді та спиртах.

**Другий розділ** дисертації присвячено побудові мікроскопічних та усереднених потенціалів взаємодії молекул води та метанолу. На жаль, феноменологічні міжчастинкові потенціали взаємодії у цих системах типу SPC, TIP3P, OPLS і т. п. оптимізуються для відтворення певних властивостей рідкого стану за певних умов, і тому погано відтворюють віріальні коефіцієнти, мультипольні моменти ізольованих молекул та мають деякі інші суттєві недоліки.

У **підрозділі 2.1** побудовано вихідні мікроскопічні потенціали міжмолекулярної взаємодії в парах води і метанолу, які відтворюють характеристики димерів, другі віріальні коефіцієнти та узгоджені з мультипольними моментами молекул. Ці потенціали  $\Phi$  мають структуру:

$$\Phi = \Phi_R + \Phi_D + \Phi_E + \Phi_H,$$

де  $\Phi_R$  – потенціал відштовхування,  $\Phi_D$  – складова потенціалу дисперсійної взаємодії,  $\Phi_E$  – енергія електростатичної взаємодії між молекулами,  $\Phi_H$  – незвідний внесок водневих зв'язків.

Потенціал міжмолекулярного відштовхування моделюється степеневим потенціалом

$$\Phi_R(r) = \frac{A_R}{r^n}.$$

Символ  $r$  позначає відстань між центрами мас молекул. Показник степеня  $n$  і значення  $A_R$  підбираються з умов: 1) відтворення температурної залежності другого віріального коефіцієнта і 2) відтворення рівноважних параметрів димеру. В результаті і для води, і для метанолу отримано  $n = 28$ . Це значення відрізняється від звичного значення для потенціалу Ленард-Джонса  $n = 12$ , яке

використовується в потенціалах SPC, OPLS і т. п. Слід зазначити, що близькі до  $n = 28$  значення характерні навіть для рідкого аргону [2].

Дисперсійна взаємодія моделюється за допомогою виразу виду

$$\Phi_D(r) = -\frac{A_D}{r^6}.$$

Значення  $A_D$  оцінюється за допомогою формули Лондона, як і в потенціалі SPC.

Електростатична взаємодія враховується за допомогою мультипольного розкладу до диполь-октупольного внеску  $\Phi_{DO}$  включно:

$$\Phi_E = \Phi_{DD} + \Phi_{DQ} + \Phi_{QQ} + \Phi_{DO} + \dots$$

Для цього використовуються експериментальні значення мультипольних моментів і результати квантово-хімічних розрахунків.

Водневий зв'язок розглядається як сума електростатичної взаємодії та незвідного внеску, спричиненого обмінною взаємодією, яка викликана перекриттям електронних оболонок. Внесок незвідної частини достатньо малий і не враховується [3]. Цей факт додатково проілюстровано далі в цьому розділі.

Основні характеристики димерів, які розраховано за допомогою побудованих потенціалів, розміщено в табл. 1 і 2.

Їх значення задовільно узгоджуються з експериментальними даними та квантово-хімічними розрахунками (тут результати розрахунку в базисі 6-31G\* методом Хартрі–Фока). Зокрема, отриманий потенціал для метанолу дозволяє отримати більш адекватні значення для енергії основного стану димеру та його дипольного моменту, ніж широко використовуваний потенціал OPLS.

Таблиця 1

### Основні характеристики димеру води

	$\mu, D$	$\mu_d, D$	$r_{OO}, A$	$\tilde{E}_d$
Представлена робота	1.85	2.62	2.96	-9.96
Експ.	1.85	2.6	2.98	-9.96

Таблиця 2

### Основні характеристики димеру метанолу

	$r_{OO}, A$	$\tilde{E}_d$	$\mu, D$	$\mu_d, D$
6-31G*	2.95	-10.4	1.94	3.02
OPLS	2.73	-12.5	2.22	3.6
Представлена робота	2.66	-11	1.69	2.92



Тут  $r_{oo}$  – відстань між оксигенами,  $\tilde{E}_d = E_d / k_B T_{tr}$  – енергія основного стану димеру,  $k_B$  – стала Больцмана,  $T_{tr}$  – температура потрійної точки води;  $\mu$  та  $\mu_d$  – дипольні моменти ізольованої молекули та димеру відповідно. Експериментальне значення  $\mu$  для метанолу:  $\mu = 1.69 \text{ D}$ .

В **підрозділі 2.2** увага приділяється побудові усереднених потенціалів міжмолекулярної взаємодії у воді та метанолі. Молекули води і спиртів знаходяться в стані безперервного теплового обертання. Внаслідок цього відбувається самоусереднення потенціалів міжмолекулярної взаємодії за їх кутовими змінними. Термодинамічні властивості рідких і газоподібних води та спиртів в широкому інтервалі температур будуть визначатися усередненими радіально-симетричними потенціалами [4,5].

Усереднення потенціалу міжмолекулярної взаємодії за кутовими змінними виконано так, щоб конфігураційний інтеграл в парному наближенні залишався однаковим при використанні як вихідного потенціалу  $\Phi$ , так і усередненого  $U$ :

$$\int_{\Omega_1} \frac{d\Omega_1}{\Omega_0} \int_{\Omega_2} \frac{d\Omega_2}{\Omega_0} \exp(-\beta\Phi(r, \Omega_1, \Omega_2)) = \exp(-\beta U(r)), \quad (1)$$

де  $\Omega$  – набір кутових змінних, що задають орієнтацію осей молекулярної системи координат (МСК) молекули,  $\beta = 1 / k_B T$ .

Показано, що усереднені таким чином вихідні потенціали мають структуру, подібну до потенціалу Ленард-Джонса. Так, усереднений потенціал (1) взаємодії молекул води з задовільною точністю описується виразом:

$$U(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{28} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2)$$

Усереднений потенціал (1) взаємодії молекул води, а також його апроксимацію за допомогою виразу (2) наведено на рис. 1.

Значення параметрів потенціалу (2) в залежності від температури представлено в табл. 3. В ній  $r_{\min}$  – положення мінімуму усередненого потенціалу,  $U_{\min}$  – його значення в точці мінімуму.

Усереднений потенціал в метанолі описується дещо складнішим виразом

$$U(r) = \alpha \left[ \alpha_{28} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{28} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 - \alpha_8 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^8 - \alpha_{10} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{10} \right]. \quad (3)$$

Його асимптотика на достатньо далеких відстанях, як і потрібно, співпадає з асимптотикою диполь-дипольної взаємодії. На відносно близьких відстанях проявляється вплив диполь-квадрупольної та квадруполь-квадрупольної взаємодій. При цьому досягається узгодженість з усередненим потенціалом (1) аналогічна до тієї, що представлена на рис. 1.

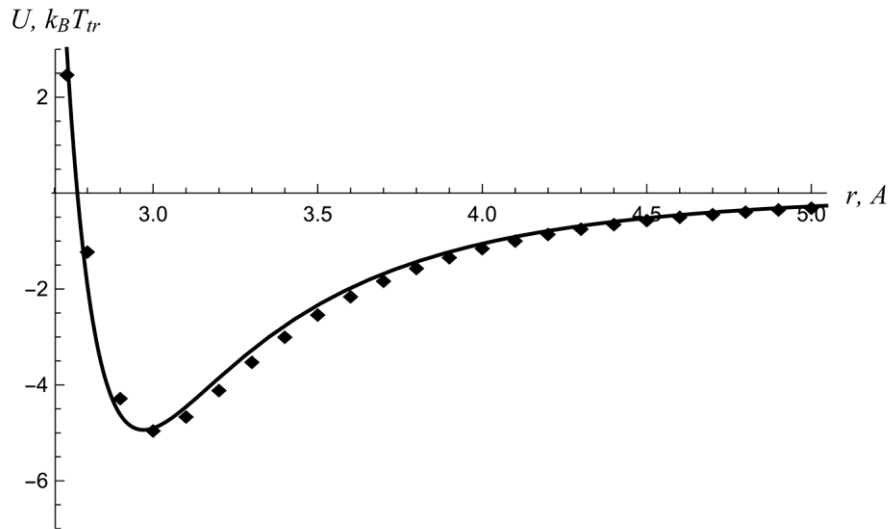


Рис. 1. Усереднений потенціал у воді при  $T = 308\text{ K}$ . Точки – чисельні значення (1), суцільна лінія – результат апроксимації за допомогою (2)

Таблиця 3

**Значення  $\sigma$  і  $\epsilon$  потенціалу (2), положення  $r_{\min}$  і глибина  $U_{\min}$  при різних температурах**

T, K	$\sigma, \text{A}$	$\epsilon, k_B T_{tr}$	$r_{\min}, \text{A}$	$U_{\min}, k_B T_{tr}$
308	2.77	2.392	2.97	-4.94
338	2.775	2.287	2.976	-4.72
423	2.788	2.031	2.99	-4.19
473	2.795	1.909	2.997	-3.94

Значення параметрів цього потенціалу в залежності від температури представлено в табл. 4. Значення  $\sigma$  відповідає відстані, де потенціал обертається на нуль.

Таким чином, усереднені потенціали міжмолекулярної взаємодії у воді та метанолі виявляються аргоноподібними. Це обумовлює можливість використання принципу подібності для дослідження термодинамічних властивостей цих систем.

## Значення параметрів усередненого потенціалу для метанолу (3)

$T, K$	$\sigma, A$	$\alpha, k_B T_{tr}$	$\alpha_{28}$	$\alpha_8$	$\alpha_{10}$	$U_{min}, k_B T_{tr}$
323	3.21	4.52	2.35	0.692	0.686	-4.82
373	3.22	4.29	2.25	0.616	0.616	-4.29
423	3.23	4.08	2.123	0.548	0.548	-3.86
473	3.24	3.91	2.01	0.492	0.492	-3.52

У підрозділі 2.3 показано, що отримані усереднені потенціали дозволяють відтворити другі віріальні коефіцієнти парів води та метанолу.

Після інтегрування мікроскопічного потенціалу за кутовими змінними вираз для другого віріального коефіцієнта зводиться до стандартного вигляду [6], в якому фігурує усереднений потенціал:

$$B(T) = 2\pi \int_r \left(1 - e^{-\beta U(r)}\right) r^2 dr.$$

Слід зазначити, що усереднений потенціал визначено таким чином, що його використання призводить до тих самих значень другого віріального коефіцієнта, що і для вихідного мікроскопічного потенціалу.

Розраховані за допомогою усереднених потенціалів другі віріальні коефіцієнти парів води та метанолу добре узгоджуються з експериментальними даними – рис. 2. Для метанолу отримано кращу узгодженість з експериментальними даними, ніж у випадку широко використовуваного потенціалу OPLS.

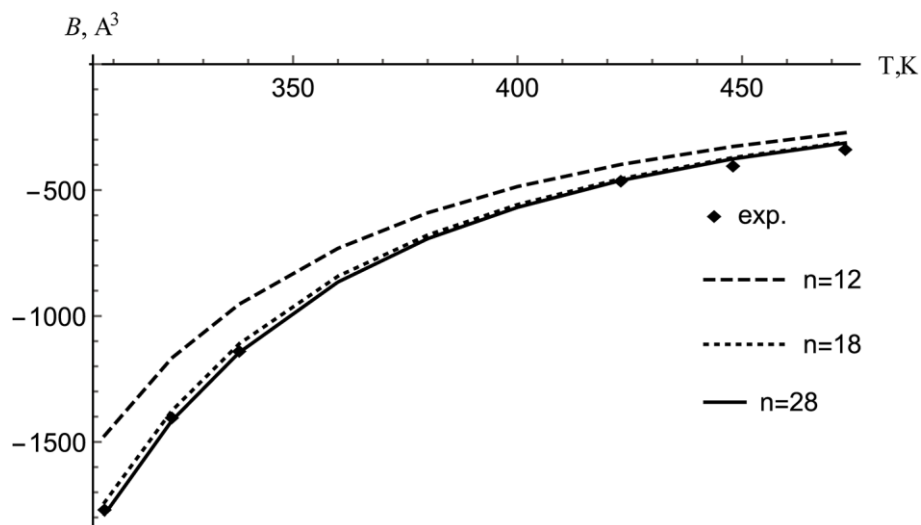


Рис. 2. Другий віріальний коефіцієнт водяної пари. Точки – експериментальні дані [7,8], криві – розрахунок

У **підрозділі 2.4** застосовується принцип подібності [9] для оцінки критичних температур води та метанолу.

Згідно його стандартного формулювання, критичні температури двох атомарних аргоноподібних рідин підпорядковуються рівнянню

$$T_c^{(2)} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} T_c^{(1)},$$

де  $\varepsilon_i$ ,  $i = 1, 2$ , характеризує глибину потенціальної ями потенціалу

$$U = \varepsilon \varphi(r / \sigma), \quad (4)$$

а  $\sigma$  – розмір молекули.

Усереднені потенціали у воді та метанолі виявляються аргоноподібними. Це дозволяє припустити, що принцип подібності може бути застосованим до цих систем. Проте, їхні усереднені потенціали не є повністю подібними до (4): їх параметри є чутливими до температури:  $\varepsilon = \varepsilon(T)$ . В щільному середовищі енергія взаємодії послаблюється внаслідок ефектів екранування:  $\varepsilon(T) \rightarrow \varepsilon(T) / \zeta$ , де  $\zeta$  – високочастотна складова діелектричної проникності. Таким чином, для критичних температур отримано формулу:

$$T_c^{(2)} = \frac{\varepsilon_a^{(2)}(T_c^{(2)}) / \zeta_2(T_c^{(2)})}{\varepsilon_a^{(1)}(T_c^{(1)}) / \zeta_1(T_c^{(1)})} T_c^{(1)}. \quad (5)$$

Формула (5) застосовується для оцінки критичної температури води, використовуючи аргон як базисну систему, та критичної температури метанолу, використовуючи аргон і воду як базисні системи – табл. 5.

Таблиця 5

### Критичні температури води та метанолу

	Вода	Метанол
Базис – аргон	655 К	520 К
Базис – вода	–	515 К
Експ.	647 К	512.6 К

Отримані значення добре узгоджуються з експериментальними даними.

Принцип подібності дозволяє подібним чином оцінити положення спінодалі та бінодалі цих систем.

У **підрозділі 2.5** досліджується природа водневого зв'язку в димерах, утворених молекулами води. Для цього досліджується ступінь перекриття їх

електронних оболонок. Більш конкретно, досліджується різниця між діаметром молекули води в паровій фазі, яка визначається в рамках стандартного підходу, та відстанню між оксигенами в ізольованому димері.

У згоді з цим, для ступеня перекриття електронних оболонок можна записати:

$$\Delta = 1 - l/d, \quad (6)$$

де  $l$  – відстань між центрами оксигенів,  $d$  – діаметр молекули.

Величина  $l$  визначається положенням мінімуму вихідного мікроскопічного потенціалу для димеру, величина  $d$  визначається аналогічним чином – як положення мінімуму усередненого потенціалу.

Отримані у згоді з рівнянням (6) значення  $d$ ,  $\Delta$  для станів водяної пари вздовж кривої співіснування представлено у табл. 6. При цьому враховано ефекти екранування в щільному середовищі:

$$\Phi_E \rightarrow \frac{1}{\zeta} \Phi_E,$$

де  $\zeta$  – високочастотна складова діелектричної проникності, яка пов'язана з густиною середовища залежністю, подібною до формули Клаузіуса – Моссотті

$$\frac{\zeta(\rho) - 1}{\zeta(\rho) + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\rho}{m} \alpha.$$

Таблиця 6

Ступінь перекриття електронних оболонок для димеру води ( $\tilde{d} = d/r_{oo}^{(exp)}$ ,

$r_{oo}^{(exp)} = 2.98 \text{ \AA}$  – експериментальне значення)

T, K	$\tilde{d}$	$\Delta$
323	1.0054	0.017
373	1.0071	0.018
473	1.0106	0.022
573	1.0128	0.024
623	1.0153	0.026

Ступінь перекриття електронних оболонок не перевищує 0.03, що є значно меншим, ніж у молекулах, сформованих іонним та ковалентним зв'язком.

Взагалі кажучи, відстань між оксигенами змінюється внаслідок збуджень вібраційних та обертальних ступенів свободи. Проте, ці збудження призводять до зменшення ступеня перекриття.

Розповсюджені потенціали міжмолекулярної взаємодії у воді призводять до ступеня перекриття, який теж не перевищує кількох відсотків – див. табл. 7.

Таким чином, ступінь перекриття електронних оболонок не перевищує кількох відсотків. Оскільки на периферії електронних оболонок густина розподілу заряду спадає за експоненційним законом, це свідчить, що незвідна частина водневого зв'язка, пов'язана з обмінними ефектами, має менший порядок величини. Водневий зв'язок має електростатичну природу.

Таблиця 7

**Ступінь перекриття електронних оболонок молекул води в димері для деяких розповсюджених потенціалів при  $T = 298 \text{ K}$**

	SPC	TIPS	ST2	SPC/E	SD	GSD
$\tilde{d}$	0.924	0.957	0.977	0.946	0.94	1.0067
$\Delta$	0.019	0.025	0.02	0.035	-0.036	0.0067

У розділі 3 досліджується рівняння стану водно-спиртових розчинів. Увага приділяється таким його властивостям, як контракція (коефіцієнт відносної стисливості), яка характеризує зміну об'єму розчину відносно загального об'єму його компонентів, та ентальпія змішування.

У підрозділі 3.1 використано віріальний розклад для опису об'єму розрідженої водно-спиртової суміші. Він спирається на віріальний розклад рівняння стану для тиску системи і використовується для дослідження її об'ємних властивостей.

У віріальному розкладі для тиску

$$p = \frac{k_B T}{v} + \frac{k_B T}{v^2} v_1 + \dots$$

враховуються внески до другого віріального коефіцієнта включно. Віріальний розклад для об'єму набуває виду

$$v = v_0 + v_1 + \dots,$$

$$v_1 = -x(1-x)(B_w + B_a - 2B_{wa}),$$

де  $x$  – мольна частка спирту,  $B_w$ ,  $B_a$  та  $B_{wa}$  – другі віріальні коефіцієнти води, спирту та для їх перехресної взаємодії відповідно.

З якісної точки зору, рівняння стану слабких розчинів спиртів у воді, чи води у спиртах, є якісно подібним до рівняння стану газових сумішей (в обох випадках це зводиться до рівняння Ван-дер-Ваальса одного і того ж типу). Тому асимптотики контракції при  $x \rightarrow 0$  та  $x \rightarrow 1$  можна описувати за допомогою

віріального рівняння стану для газових сумішей. З тією ж точністю описуються і положення мінімуму контракції (який, фактично, визначається перетином вказаних асимптотик). Вплив локальної структури розчину проявляється тільки в околі особливих точок, які визначаються як точки самоперетину кривих контракції (див. [1]).

У **підрозділі 3.2** рівняння стану, засноване на віріальному розкладі, застосовується для теоретичного аналізу поведінки контракції водно-спиртових розчинів.

Об'єм водно-спиртового розчину є меншим відносно сумарного об'єму його компонентів. Ступінь стиснення характеризує контракція:

$$\varphi = \frac{v}{(1-x)v_1 - xv_2} - 1,$$

яку, згідно з результатами підрозділу 3.1, можна представити у вигляді:

$$\varphi = -\frac{x(1-x)}{(1-x)v_w^{(0)} + xv_a^{(0)}} \Delta B, \quad (7)$$

де  $v_w^{(0)}$  та  $v_a^{(0)}$  – питомі об'єми води та спирту відповідно,  $\Delta B = B_w + B_a - 2B_{wa}$ . Аналізуються її характеристики, які є експериментально вимірюваними: положення мінімуму, його глибина, нахили кривих контракції та відношення їх тангенсів, температурна залежність мінімуму.

Асимптотика контракції при  $x \rightarrow 0$  в лінійному наближенні по мольній частці спирту визначається співвідношенням:

$$\varphi(x) = -\frac{\Delta B}{v_w^{(0)}} x.$$

Асимптотика при  $x \rightarrow 1$  визначається аналогічним виразом:

$$\varphi(x) = -\frac{\Delta B}{v_a^{(0)}} (1-x).$$

Відношення тангенсів нахилу кривих контракції у цих двох випадках, таким чином, визначається лише питомими об'ємами компонентів розчину:

$$\frac{\operatorname{tg}\alpha|_{x \rightarrow 0}}{\operatorname{tg}\alpha|_{x \rightarrow 1}} = \frac{v_a^{(0)}}{v_w^{(0)}}.$$

Положення мінімуму контракції теж виявляється залежним лише від відношення питомих об'ємів компонентів

$$x_{\min} = 1 / \left( \sqrt{v_a^{(0)} / v_w^{(0)}} + 1 \right).$$

Глибина мінімуму контракції визначається більш складним виразом та залежить вже від особливостей міжмолекулярної взаємодії через другі віріальні коефіцієнти:

$$\varphi_{\min} = -\frac{1}{\left(\sqrt{v_w^{(0)}} + \sqrt{v_a^{(0)}}\right)^2} \Delta B.$$

Температурна похідна мінімуму контракції, відповідно, набуває вигляду

$$\frac{\partial \varphi_{\min}}{\partial T} = -\frac{1}{\left(\sqrt{v_w^{(0)}} + \sqrt{v_a^{(0)}}\right)^2} \frac{d(\Delta B)}{dT}.$$

Другі віріальні коефіцієнти природно виражаються через усереднені потенціали:

$$B = 2\pi \int (1 - \exp(-\beta U(r))) r^2 dr.$$

Для спрощення подальшого аналізу тут розглядається тільки випадок  $U/k_B T < 1$ , а усереднені потенціали взаємодії молекул води, метанолу та перехресної взаємодії молекул води та метанолу описуються за допомогою найпростішого потенціалу – потенціалу Сазерленда:

$$U(r) = \begin{cases} -\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6, & \sigma \leq r, \\ \infty, & r < \sigma. \end{cases} \quad (8)$$

Тут  $\sigma$  – розмір частинки,  $\varepsilon$  – енергія взаємодії,  $r$  – відстань між центрами мас частинок. Слід зазначити, що основні закономірності в поведінці рівняння стану розчину в цьому випадку загалом зберігаються. Внесок сил притягання в усереднений потенціал головним чином зумовлений диполь-дипольною взаємодією, а її усереднений внесок якраз пропорційний  $\sim 1/r^6$ .

Другий віріальний коефіцієнт у цьому випадку визначається виразом

$$B = \frac{2\pi\sigma^3}{3} \left(1 - \frac{\varepsilon}{k_B T}\right).$$

Комбінацію  $\Delta B$  зручно представити у вигляді

$$\Delta B = \Delta\beta - \frac{\Delta\alpha}{k_B T}, \quad (9)$$

де



$$\Delta\beta = \frac{2\pi}{3}(\sigma_1^3 + \sigma_2^3 - 2\sigma_{12}^3) \quad (10)$$

є комбінацією, що породжується відштовхувальною частиною потенціалу взаємодії, а

$$\Delta\alpha = \frac{2\pi}{3}(\sigma_1^3\varepsilon_1 + \sigma_2^3\varepsilon_2 - 2\sigma_{12}^3\varepsilon_{12}) \quad (11)$$

визначається і його притягальною частиною.

Слід зазначити, що для правильного відтворення характеру температурної залежності мінімуму контракції – зменшення глибини мінімуму з ростом температури – необхідно, щоб виконувалась нерівність  $\Delta\alpha < 0$ .

У **підрозділі 3.3** досліджується контракція водного розчину метанолу, спираючись на результати підрозділу **3.2**. Для розрахунку других віріальних коефіцієнтів у воді та метанолі використовуються усереднені потенціали, описані в **розділі 2**. При цьому враховується, що в щільному середовищі електростатична взаємодія  $\Phi_E$  послаблюється внаслідок ефектів екранування:

$$\Phi_E \rightarrow \frac{1}{\zeta}\Phi_E,$$

де  $\zeta$  є високочастотною складовою діелектричної проникності. Глибини мінімумів отриманих потенціалів пов'язуються з параметрами  $\varepsilon$  потенціалу Сазерленда (8), а положення їх нулів – з параметрами  $\sigma$ . Відповідні значення розміщено в табл. 8.

Зазначимо, що усереднений потенціал перехресної взаємодії молекул води і метанолу не будується шляхом усереднення мікроскопічного потенціалу. Його структура, як і в однокомпонентних випадках, задається потенціалом Сазерленда (8), константи  $\varepsilon_{12}$  і  $\sigma_{12}$  якого підбираються за допомогою модифікованого співвідношення Лоренца – Бергло:

$$\varepsilon_{12} = \lambda_\varepsilon \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}, \quad \sigma_{12} = \lambda_\sigma \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}.$$

Значення  $\lambda_\varepsilon$  та  $\lambda_\sigma$  знаходяться з умови найкращого відтворення температурної залежності мінімуму контракції:

$$\lambda_\varepsilon = 1.041, \quad \lambda_\sigma = 0.9923.$$

Значення  $\sigma$  та  $\varepsilon$ , які відповідають знайденим  $\lambda_\varepsilon$  та  $\lambda_\sigma$ , розміщено в табл. 8.

Енергія перехресної взаємодії  $\varepsilon_{12}$  перевищує значення  $\varepsilon_1$  та  $\varepsilon_2$ , що підтверджується відсутністю розшарування розчину.

Значення  $\sigma$  і  $\varepsilon$  потенціалів (8) взаємодії молекул типу:

	$\sigma, \text{Å}$	$\varepsilon, k_B T_r$
вода-вода	2.85	2.34
метанол-метанол	3.3	2.2
вода- метанол	3.05	2.36

Віріальний розклад рівняння стану та отримані усереднені потенціали дозволяють із задовільною точністю відтворити основні характеристики контракції, які визначаються експериментально (див. табл. 9). Для цього використовуються рівняння (7) і (8).

На рис. 3 представлено розраховані за формулою (7) значення контракції водного розчину метанолу. Для цього використано параметри потенціалів взаємодії з табл. 8.

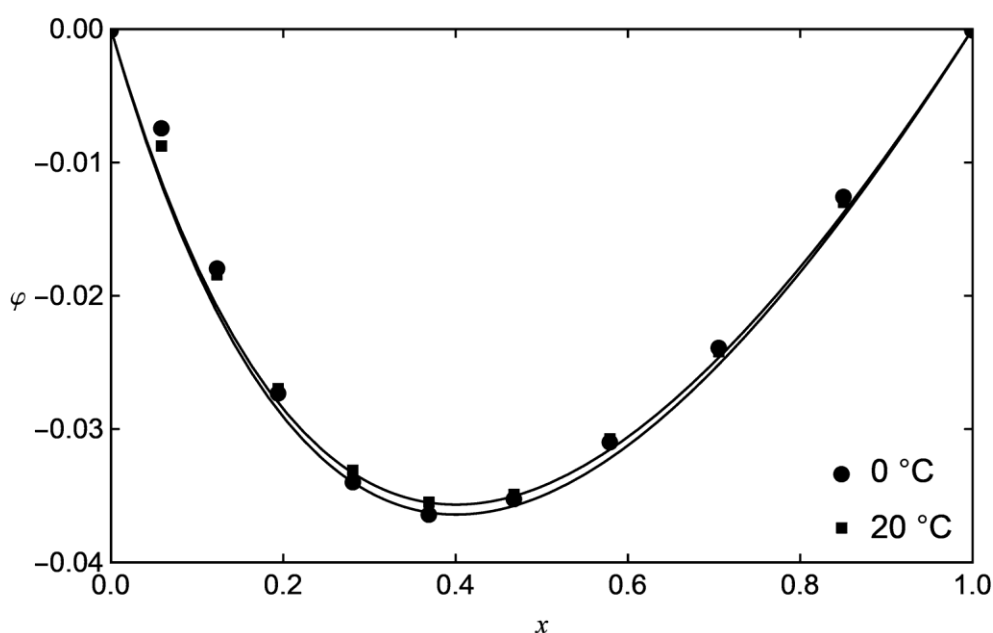


Рис 3. Контракція водного розчину метанолу. Точки – експериментальні дані [10,11], криві – розрахунок

Характеристики контракції водного розчину метанолу при  $T = 283\text{K}$ .  $x_{\min}$ 

– мольна частка метанолу та  $\phi_{\min}$  – контракція в точці її мінімуму

	Експ. дані	Розрахунок
$x_{\min}$	0.4	0.4
$\phi_{\min}$	-0.0357	-0.036

Як і має бути, контракція водного розчину метанолу має від'ємний знак – розчин стискається порівняно з об'ємами своїх компонентів. Зі зростанням температури глибина мінімуму зменшується.

У **підрозділі 3.4** досліджуються характеристики контракції водних розчинів моноатомних спиртів метанолового ряду. Особлива увага приділяється дослідженню температурної залежності мінімуму контракції.

Положення мінімуму контракції знаходяться за допомогою рівняння (7).

Отримані значення задовільно узгоджуються з експериментальними даними – табл. 10. Причому для більш сферичних молекул (метанол, трет-бутанол) вдається досягти кращого узгодження.

Глибина мінімуму та характер його температурної залежності визначаються рівняннями (7) та (9-11).

Внесок  $\Delta\tilde{\alpha}$ , який входить до них, знаходиться за допомогою дещо модифікованого виразу, ніж в підрозділі 3.2:

$$\Delta\tilde{\alpha} = 1 + \tilde{\nu}_a \tilde{\epsilon}_a - \frac{1}{4} (1 + \lambda \tilde{\nu}_a^{1/3})^3 \tilde{\epsilon}_{wa},$$

$$\Delta\tilde{\beta} = 1 + \tilde{\nu}_a - \frac{1}{4} (1 + \lambda \tilde{\nu}_a^{1/3})^3.$$

Таблиця 10

### Положення мінімуму контракції водних розчинів спиртів

	Метанол	Етанол	Пропанол-1	Пропанол-2	Трет-бутанол
$x_{\min}$	0.40	0.36	0.33	0.33	0.3
$x_{\min}^{(експ)}$	0.417	0.258	0.15	0.2	0.26

Тут приймається, що  $\sigma^3 \sim \nu$ , а хвиля позначає обізрозмірені на відповідні характеристики води величини. Параметр  $\lambda$  введений для того, щоб дещо зменшити ступінь жорсткості контакту молекул ( $\lambda = 1 + \delta$ ,  $\delta \ll 1$ ):

$\sigma_{wa} = \frac{\sigma_w + \lambda \sigma_a}{2}$ . Енергія перехресної взаємодії повинна бути близькою до

енергії взаємодії молекул води, тому приймається, що  $\tilde{\epsilon}_{wa} = \tilde{\epsilon}_w = 1$ . Значення параметрів  $\lambda$  та  $\tilde{\epsilon}_a$  знаходяться з вимоги найкращого відтворення температурної залежності мінімуму контракції. Знайдені значення представлено в табл. 11.

Слід відмітити, що температурна залежність контракції водного розчину трет-бутанолу має інший характер – величина контракції збільшується з ростом

температури. Це пов'язано, перш за все, із залежністю від  $\tilde{\varepsilon}_a$ : його незначне зменшення призводить до зміни знаку температурної похідної.

Таблиця 11

**Значення  $\tilde{\varepsilon}_a$ ,  $\lambda$ ,  $d\varphi_{\min}/dT$  и  $\varphi_{\min}$  для водних розчинів спиртів – гомологів метанолу при  $T = 300$  К**

	Метанол	Етанол	Пропанол-1	Пропанол-2	Трет-бутанол
$\tilde{\varepsilon}_a$	0.956	0.97	0.98	0.968	0.939
$\lambda$	1.0165	1.066	1.088	1.09	1.0598
$\varphi_{\min}$	-0.035	-0.035	-0.019	-0.030	-0.062
$\varphi_{\min}$ (експ.)	-0.0357	-0.0355	-0.02	-0.031	-0.0614
$d\varphi_{\min}/dT \cdot 10^4$	0.303	1.52	0.941	1.31	-1.18
$d\varphi_{\min}/dT \cdot 10^4$ (експ.)	0.364	1.85	1.14	1.58	-1.5

Як впливає з табл. 11, при цілком природних значеннях молекулярних параметрів води та спиртів, а також контактних значеннях потенціалів взаємодії між компонентами, вдається досягти цілком задовільної згоди з експериментальними даними.

У **підрозділі 3.5** досліджується ентальпія змішування водного розчину метанолу, спираючись на віріальний розклад для вільної енергії системи.

Ентальпія змішування – різниця між ентальпією розчину  $h$  та сумою ентальпій його компонентів  $h_1$  та  $h_2$ :

$$\Delta h = h - (1-x)h_1 - xh_2.$$

Ентальпія системи визначається через її вільну енергію за допомогою стандартних термодинамічних співвідношень. Вільну енергію, у свою чергу, знайдено за допомогою віріального розкладу для неї до другого віріального коефіцієнта включно. Можливість застосування віріального розкладу пояснюється аналогічними причинами, що і для контракції (див. підрозділ 3.2).

Другі віріальні коефіцієнти знайдено за допомогою потенціалів Сазерленда (8), значення параметрів яких для однокомпонентної взаємодії взято з табл. 8 (див. підрозділ 3.3). Для потенціалу перехресної взаємодії використовуються значення параметрів

$$\sigma_{12} = 3.11\text{А}, \quad \varepsilon_{12} = 2.4k_B T_{tr},$$

що лише на кілька відсотків відрізняються від тих, що наведено в табл. 8. Показано, що у цьому випадку досягається задовільне узгодження з експериментальними даними – рис. 4.

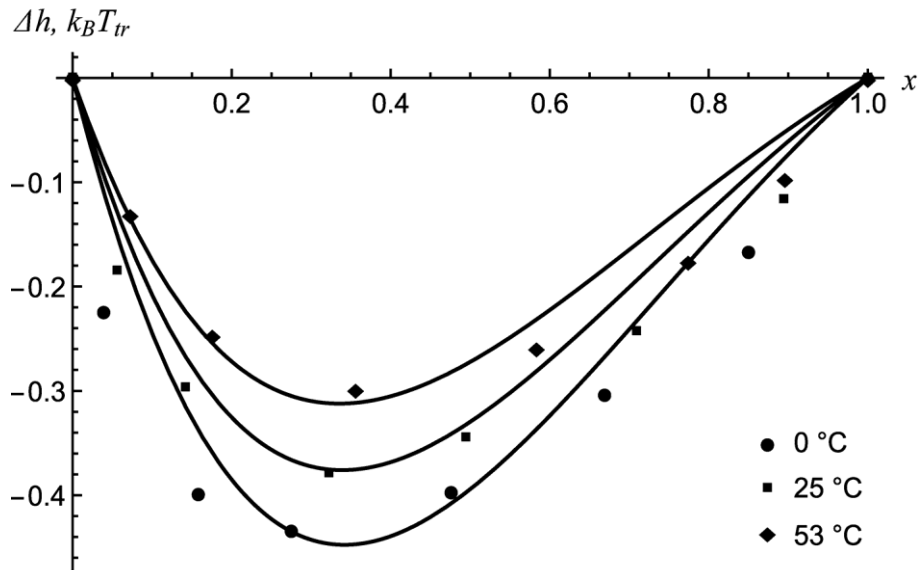


Рис. 4. Ентальпія змішування водного розчину метанолу. Точки – експериментальні дані [12], лінії – розрахунок

Незначні відхилення спостерігаються тільки в області малих концентрацій спирту та води.

Таким чином, підхід, заснований на використанні віріальних розкладів та усереднених потенціалів взаємодії, дозволяє описати як контракцію водного розчину метанолу, так його надлишкову ентальпію.

## ВИСНОВКИ

- Основний внесок до рівняння стану води, спиртів та їх розчинів, а також ентальпії змішування води зі спиртами, визначається усередненими, аргонподібними потенціалами взаємодії. Усереднення потенціалів обумовлене тепловим обертанням молекул.
- Усереднені потенціали взаємодії пароподібних води та метанолу мають структуру, близьку до потенціалу Ленард-Джонса. Це обумовлює можливість застосування принципу подібності для визначення їх термодинамічних властивостей.
- Критичні температури води та метанолу підпорядковуються узагальненому принципу подібності, який дозволяє з прийнятною точністю визначити

критичні температури води та метанолу, використовуючи аргон як базисну систему.

- З аналізу ступеня перекриття електронних оболонок молекул води в утвореному ними димері встановлено, що незвідна складова водневого зв'язку за порядком величини не перевищує кількох відсотків. Густина енергії взаємодії молекул в димері води на інтервалі перекриття електронних оболонок близька до відповідної густини енергії іонного зв'язку. Таким чином, водневий зв'язок димера води формується переважно електростатичною взаємодією.
- Встановлено, що рівняння стану, побудоване на основі віріального розкладу, дозволяє відтворити найбільш загальні особливості поведінки контракції та ентальпії змішування водно-спиртових розчинів: положення мінімуму та його температурну залежність, а також відношення тангенсів нахилу кривих контракції при малих частках води та спирту.

### **СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

1. Тимофеев М. В. Модель сжатия водно-спиртовых растворов / М. В. Тимофеев // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88. – № 9. – С. 1354-1358.
2. Гоцульский В. Я. Особенности контракции водных растворов одноатомных спиртов / В. Я. Гоцульский, Н. П. Маломуж, М. В. Тимофеев, В. Е. Чечко // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89. – № 1. – С. 51-56.
3. Тимофеев М. В. Моделирование потенциала взаимодействия между молекулами воды / М. В. Тимофеев // УФЖ. – 2016. – Т. 61. – № 10. – С. 899-906.
4. Malomuzh N. P. Nature of H-bonds in water vapor / N. P. Malomuzh, I. V. Zhyganiuk, M. V. Timofeev // Journal of Molecular Liquids. – 2017. – V. 242. – P. 175-180.
5. Malomuzh N. P. Modeling of potentials for interparticle interactions between methanol molecules / N. P. Malomuzh, M. V. Timofeev // Condensed Matter Physics. – 2017. – V. 20. – № 4. – P. 43301:1-10.
6. Бардик В. Ю. Контракция водных растворов метанола / В. Ю. Бардик, М. В. Тимофеев // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія: фізико-математичні науки. – 2017. – № 1. – С. 97-102.

**Матеріали дисертації додатково представлено в тезах наукових конференцій:**

7. Timofeev M. V. Theory of contraction for water-alcohol mixtures / M. V. Timofeev // 6-th International Conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problems": Abstracts, 2014, Kyiv. – P. 58.
8. Timofeev M. V. Model potentials for interparticle interactions between water and alcohol molecules belonging methanol series / M. V. Timofeev // 7-th International Conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problems": Abstracts, 2016, Kyiv. – P. 40.
9. Тимофеев М. В. Контракція водно-спиртових розчинів / М. В. Тимофеев // XVI Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини: Збірка тез, 2016, Львів. – С. 28 - 29.
10. Тимофеев М. В. Потенціали взаємодії молекул води і метанолу / М. В. Тимофеев // Дисперсні системи: матеріали XXVII Міжнародної наукової конференції, 2016, Одеса. – С. 197-198.
11. Timofeev M. V. Theory of Interparticle Interactions in Water and Alcohols of Methanol Series / M. V. Timofeev // Spectroscopy of Molecules and Crystals: the Book of Abstracts of XXIII Galyna Puchkovska International School-Seminar, 2017, Kyiv. – P. 205.

### **СПИСОК ЦИТОВАНИХ РОБІТ**

1. Гоцульский В. Я. Особенности температурных и концентрационных зависимостей контракции водных растворов этанола / В. Я. Гоцульский, Н. П. Маломуж, В. Е. Чечко // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87. – № 10. – С. 1660-1667.
2. Bardic V. Y. Functional form of the repulsive potential in the high pressure region / V. Y. Bardic, N. P. Malomuzh, V. M. Sysoev // Journal of molecular liquids. – 2005. – V. 120. – №. 1-3. – P. 27-30.
3. Makhlaichuk P. V. Nature of hydrogen bond in water / P. V. Makhlaichuk, M. P. Malomuzh, I. V. Zhyganiuk // Ukr. J. Phys. – 2012. – V. 57. – № 2. – P. 113-117.
4. Lishchuk S. V. Why thermodynamic properties of normal and heavy water are similar to those of argon-like liquids? / S. V. Lishchuk, N. P. Malomuzh, P. V. Makhlaichuk // Physics Letters A. – 2010. – V. 374. – № 19–20. – P. 2084-2088.

5. Makhlaichuk P. V. Nature of the kinematic shear viscosity of low-molecular liquids with averaged potential of Lennard-Jones type / P. V. Makhlaichuk, V. N. Makhlaichuk, N. P. Malomuzh // Journal of Molecular Liquids. – 2017. – V. 225. – P. 577-584.
6. Ландау Л. Д. Статистическая физика, ч.1 / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Наука, 1976. – 584 с.
7. Osborne N. S. Determination of the Thermodynamic Properties of Saturated Water in both the Liquid and Gaseous States from 100 to 374 C / N. S. Osborne, H. F. Stimson, D. C. Ginnings // United States Bureau of Standards, Journal of Research. – 1937. – V. 18. – P. 389-447.
8. Osborne N. S. Thermal properties of saturated water and steam / N. S. Osborne, H. F. Stimson, D. C. Ginnings // United States Bureau of Standards, Journal of Research. – 1939. – V. 23. – P. 261-270.
9. Фишер И. З. Статистическая теория жидкостей / И. З. Фишер. – М.: Наука, 1961. – 280 с.
10. Lange's Handbook of Chemistry, 10th ed. / Ed. N.A. Lange. – N.Y.: McGraw-Hill, 1967. – 2001 p.
11. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 44th ed. / Ed. C.D. Hodgman. – Cleveland: The Chemical Rubber Publishing Co, 1963. – 3604 p.
12. Белоусов В. П. Термодинамика водных растворов неэлектролитов / В. П. Белоусов, М. Ю. Панов. – Л: Химия, 1983. – 264 с.

## АНОТАЦІЯ

**Тимофєєв М. В. Статистична теорія розбавлених водно-спиртових розчинів.** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.02 – теоретична фізика. – Одеський національний університет імені І. І. Мечникова МОН України, Одеса, 2018.

Роботу присвячено дослідженню рівняння стану водно-спиртових розчинів, зокрема його контракції – зменшенню об'єму розчину відносно сумарного об'єму його компонентів. Основна увага приділяється дослідженню структури мікроскопічних та усереднених потенціалів між компонентами розчину, а також природі водневих зв'язків у воді.

У роботі побудовано мікроскопічні потенціали міжмолекулярної взаємодії в парах води і спиртів. Їх далека асимптотика відповідає мультипольному розкладу електростатичної взаємодії, а самі потенціали відтворюють основні характеристики димерів та другі віріальні коефіцієнти.



Теплове обертання молекул призводить до самоусереднення потенціалів міжмолекулярної взаємодії за їх кутовими змінними. Термодинамічні властивості рідких і газоподібних води та спиртів в широкому інтервалі температур будуть визначатися усередненими радіально-симетричними потенціалами взаємодії. Усереднені потенціали отримано з вимоги, що усереднені і вихідні мікроскопічні потенціали взаємодії мають приводити до тих самих конфігураційних інтегралів в парному наближенні. Їх структура подібна до потенціалу Ленард-Джонса. Це обумовлює можливість застосування принципу подібності для визначення їх термодинамічних властивостей. Показано, що принцип подібності дозволяє із задовільною точністю оцінити критичні температури води та метанолу, використовуючи аргон як базисну систему.

Досліджується фізична природа водневого зв'язку в димерах води шляхом аналізу ступеня перекриття їх електронних оболонок. Отримано, що ступінь перекриття електронних оболонок не перевищує кількох відсотків. Це свідчить, що внесок обмінних ефектів має той самий порядок величини. Водневий зв'язок, таким чином, спричинений, головним чином, електростатичними силами.

Для опису контракції та надлишкової ентальпії водно-спиртових розчинів застосовується рівняння стану, побудоване на основі віріального розкладу для тиску. Показано, що воно дозволяє відтворити найбільш загальні особливості поведінки контракції та надлишкової ентальпії водно-спиртових розчинів. Зокрема, у такий спосіб вдається відтворити положення, глибину та температурну залежність мінімуму для концентраційних залежностей контракції та надлишкової ентальпії, а також тангенси нахилів кривих контракції при малих частках води та спирту.

**Ключові слова:** вода, спирти, розчини, рівняння стану, потенціали взаємодії, водневий зв'язок, контракція.

## ABSTRACT

**Timofeev M. V. Statistical theory of dilute water-alcohol solutions.** – Qualification scientific paper, manuscript.

Thesis for a Candidate degree (PhD) of Physical and Mathematical Sciences in specialty 01.04.02 – theoretical physics. – Odessa I. I. Mechnikov National University, the Ministry of Education and Science of Ukraine, Odessa, Ukraine, 2018.

The present work is devoted to investigation of the equation of state for aqueous solutions of alcohol, in particular, contraction of water-alcohol solutions, i. e. a value of relative deviation of solution total volume from sum of volumes for its components. The main attention is focused on the investigation of microscopic and averaged interaction potentials between molecules for components as well as the nature of H-bonds in water.

Microscopic potentials of interparticle interaction in water and methanol vapor are built. Their distant asymptotic corresponds to the electrostatic multipole expansion of interaction energy. They reproduce main characteristics of isolated dimers and virial coefficients of vapor phase.

Thermal rotation of molecules leads to self-averaging of microscopic interaction potentials on their angular variables. The thermodynamic properties of water and alcohols in liquid and vapor phases in wide temperature range are determined by averaged interaction potentials. Averaged potentials are obtained from the requirement that initial microscopic and averaged potentials should lead to the same configuration integral in a pair approximation. It is found that their structures are similar to the Lennard-Jones potential. Thus, it is possible to apply the similarity principle to determine their thermodynamic properties. It is shown that the similarity principle allows to estimate the critical temperatures of water and methanol, using argon as a basic system with satisfactory accuracy.

The physical nature of the H-bonds is investigated. For this purpose, the degree of overlapping for electron shells of molecules forming water dimers is analyzed. It had been shown that the overlapping degree of electron shells does not exceed several percent (less than 4%). This indicates that the exchange effects lead to the same contribution in order of magnitude to the H-bond energy. Therefore, the H-bond is mainly caused by electrostatic forces.

To describe the contraction and excess enthalpy of water-alcohol solutions, an equation of state based on the virial expansion is used. It is shown, that it allows to reproduce the most general features of the contraction and excess enthalpy of water-alcohol solutions. In particular, in this way, it is possible to reproduce the position, depth and the temperature dependence of the minimum on the concentration curves, as well as slopes of the contraction curves at small molar fractions of water and alcohol.

**Key words:** water, alcohols, methanol, solutions, equation of state, interaction potential, H-bond, contraction