

УДК 538.95

Чечко В.Є¹, Гоцульский В.Я².

¹ Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, НДІ фізики ОНУ ім. І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082.

² Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра общей физики и физики теплоэнергетических и химических процессов, Одесса, Дворянская, 2, 65082.

E-mail: AstandPPWT@ukr.net

Кластеризація водних розчинів етанолу. Якісний підхід

У роботі обговорюються особливості кластеризації у водних розчинах етанолу. Приймається, що об'єм елементарного кластеру, виявляється меншим за сумарний молекулярних об'ємів компонент, що утворюють цей кластер. Наведено обґрунтування, що до вигляду концентраційної залежності кластерного параметру κ . На підставі даних про кластерний склад розчинів вода-етанол отримано концентраційної залежності κ . Помилка у визначенні значень κ не перевищує 0.1 %. Застосовуючи груповий опис розчинів, отримана концентраційна залежність молярного об'єму розчину в інтервалі концентрацій $0.074 \div 0.25$. Відхилення від експериментальних даних не більше 0.5%.

Отримані концентраційної залежності контракції водних розчинів етанолу за температур вищих від 40°C . Ці залежності, на відміну від контракції за температур менших ніж 40°C , не проходять через особливу точку розчину.

Ключові слова: розчини, вода, одноатомні спирти, елементарні кластери, особлива точка.

Вступ. Ще 160 років тому були зроблені перші кроки що до розгляду розчинів (а далі рідинних систем взагалі) з точки зору утворення молекулярних асоціатів. Це було на початку плідного наукового життя Д.І.Менделєєва, яке він розпочав у Одесі як викладач і самостійний науковець. Після його робіт, вже наприкінці ХХ сторіччя фізика розчинів набула, здавалось, сталого вигляду [1]. Але близько 2010 року відбулось відродження інтересу до цієї теми. Велика кількість робіт і експериментальних, які залучали новітні методи типу позитронної спектроскопії та комп'ютерного моделювання, і теоретичні, які розглядали весь масив даних у рамках нових підходів та моделей. Ряд таких робіт з використанням моделей кластеризації розчинів [2-5] проводився і у ОНУ імені І.І.Мечникова, у якому (ще у бутність Рішельєвського ліцею) Д.І.Менделєєв [6] починав свої роботи. Ця стаття узагальнює розгляд водно-спиртових розчинів з точки зору того, що кластери вода-спирт є лише частиною системи, а повністю кластеризованим розчин можна розглядати лише за концентрації особливої точки. Ця особлива точка, яка характеризується рядом аномалій фізичних величин, співпадає по положенню з першою точкою гідратації Менделєєва.

У попередніх наших роботах [7-9] розглядався якісний опис кластеризації водних розчинів спиртів.

Молекулярний склад кластерів характеризується параметром κ [7, 8]

$$\kappa = N_w^{(c)} / N_a^{(c)}, \quad (1)$$

де кількості молекул $N_w^{(c)}$ - води та $N_a^{(c)}$ - спирту. Ступінь кластеризації молекул спирту $Z_a(x, T) = N_a^{(c)} / N_a$ - відношенням кількості молекул спирту, що складають кластер $N_a^{(c)}$ до повної кількості молекул спирту N_a .

Для визначення $Z_a(x, T)$ у роботах [7, 8] було зроблено наступні припущення:

- 1) в особливій точці [2-5] розчин є повністю кластеризованим;
- 2) при додаванні спирту до води [7] та води до спирту [8] речовина, що додається, кластеризується лише частково, що відображається значеннями ступеню кластеризації спирту $Z_a(x, T)$ та води $Z_w(x, T)$. Обидві ці характеристики є функціями концентрації та температури.

У 20-х роках минулого століття Ленгмюр [10] запропонував так званий груповий опис молекулярних систем. Відповідно з цим описом молекули розчину розподіляються між декількома групами (вільні вода і спирт та кластеризований компонент). Кластеризований компонент утворюється з молекул води та спирту завдяки тому, що енергія міжмолекулярної взаємодії між молекулами вода-спирт перевищує енергію взаємодії спирт-спирт та декілька вода-вода [11]. Об'єми цих груп адитивно додаються до об'єму розчину.

У роботах [7, 8] відповідно з груповим описом розчинів було отримано концентраційні та температурні залежності ступеню кластеризації молекул спирту у водних розчинах.

1. «Якісний опис кластеризації у водних розчинів етанолу». В роботах [7, 8] було показано, що для водних розчинів метанолу в усьому інтервалі їх концентрацій ступінь кластеризації молекул спирту роботах [7, 8] було показано, що для водних розчинів метанолу в усьому інтервалі їх концентрацій ступінь кластеризації молекул спирту $Z_a \leq 1$. Але починаючи з розчинів етанолу на концентраційних залежностях Z_a спостерігається «особлива зона», де $Z_a > 1$. Ця проблема долається у [7, 8] завдяки введенню залежності параметру κ від концентрації розчину (x_p - концентрація розчину, що відповідає особливій точки):

$$\kappa(x) = \begin{cases} \frac{1-x_p}{x_p}, & x \leq x_p \\ \frac{1-x}{x}, & x > x_p. \end{cases} \quad (2)$$

Таке визначення параметру κ можливо пояснити тим, що в інтервалі концентрацій $x > x_p$ у розчині утворюються кластери, складніші за елементарні [12]. При цьому, ліворуч від особливої точки ($x \leq x_p$) у водних розчинах спиртів від метанолу до, при наймі, бутанолу утворюються лише елементарні кластери [9].

Обмежимося у розгляді тільки водними розчинами етанолу.

У [13] базуючись на результатах досліджень хімічного зсуву протонів гідроксильних зв'язків зроблено висновок, що поведінку водних розчинів у всьо-

му інтервалі концентрацій неможливо розглядати с точки зору єдиного молекулярного механізму. Аналогічних висновків отримано у [14] при аналізі різних фізико-хімічних властивостей цих розчинів. Весь інтервал існування розчинів може бути розділено на 4, як і у [15], ділянки:

(а). $0 \leq x \leq 0.08$, розчин містить вільні воду, спирт та кластери першого $C_2H_5OH-12H_2O$ типу;

(b). $0.08 < x \leq 0.2$, розчин містить кластери першого $C_2H_5OH-12H_2O$ та другого $C_2H_5OH-3H_2O$ типів;

(с). $0.2 < x \leq 0.8$, розчин містить кластери другого та третього $3C_2H_5OH-H_2O$ типів;

(d). $0.8 < x \leq 1.0$, розчин містить вільні воду, спирт та кластери третього $C_2H_5OH-3H_2O$ типу.

Подібний погляд на структуру кластерів в залежності від концентрації водних розчинів інших спиртів наведено у публікаціях [16] – розчини третичного бутанолу, [17-18] – розчини 1-пропанолу (н-пропанолу).

Наприклад у [17] інтервал існування розчинів водна -1-пропанол поділені на 4 ділянки. Для опису волюметричних властивостей розчинів автори запропоновують «чотири сегментну модель». Граничними точками цих інтервалів є:

$$x_1 = 0.038 \pm 0.006$$

$$x_2 = 0.260 \pm 0.020$$

$$x_3 = 0.735 \pm 0.015$$

У кожному з цих інтервалів надлишковий об'єм розчину описується власною залежністю від концентрації.

З погляду на те, що енергії водневих зв'язків вода-етанол перевищують аналогічний для вода-вода, але достатньо близькі (3,57 ккал / моль) автори [11] стверджують ефект «структурування» розчину відбувається у концентраційному інтервалі (а) - $0 \leq x \leq 0.08$. Це явище супроводжується зростанням самоасоціації молекул води. У інтервалі (b) - $0.08 < x \leq 0.2$ додаткова кількість молекул етанолу починає руйнувати первинну структуру води.

Концентраційну поведінки кластерного параметру (2) у інтервалі $x > x_p$ можливо обґрунтувати наступним чином. У другому концентраційному інтервалі (b), розчин є сумішшю кластерів двох типів, кожний з яких може бути охарактеризованим власним кластерним параметром κ_1 і κ_2 та концентраціями особливої точки x_{p1} і x_{p2} . Молярна маса цього розчину дорівнює [8]:

$$M_\mu = \frac{m_w \bar{\kappa} + m_a}{1 + \bar{\kappa}} = \frac{m_w \kappa_1 + m_a}{1 + \kappa_1} (1 - \bar{x}) + \frac{m_w \kappa_2 + m_a}{1 + \kappa_2} \bar{x},$$

де $\bar{\kappa}$ – середнє значення кластерного параметру, $\bar{x} = \frac{x - x_{p1}}{x_{p2} - x_{p1}}$.

Тоді $\bar{\kappa}$ дорівнює:

$$\bar{\kappa} = \frac{M_\mu - m_a}{m_w - M_\mu} = \frac{1 - x}{x},$$

що збігається з виразом для параметру κ [7-8] в інтервалі $x > x_p$ (див. формулу (2)).

У першому концентраційному інтервалі (а) має місце рівняння:

$$\frac{m_w \bar{\kappa} + m_a}{1 + \bar{\kappa}} = m_w (1 - \bar{x}) + \frac{m_w \kappa_1 + m_a}{1 + \kappa_1} \bar{x},$$

яке призводить до $\bar{\kappa} = \kappa_1$, що підтверджує наше припущення стосовно незмінності параметру κ від концентрації у цьому інтервалі.

Зазначимо, що ширина «особлива зона», де $Z_a \leq 1$ залежить від температури. Зі зростанням температури її ширина зменшується. Таке явище можливо пояснити руйнуванням кластерів другого типу. Енергія утворення цих молекулярних менша за аналогічну для кластерів першого типу. Відповідно до [15] енергія утворення кластерів другого типу ($C_2H_5OH - 3H_2O$) дорівнює 3.077 кДж/моль ($1.26k_B T$ у розрахунку на одну частинку), а для кластерів першого типу ($C_2H_5OH - 12H_2O$), відповідно, 8.7 кДж/моль ($3.57k_B T$).

Апроксимація концентраційної залежності Z_a [7-8] на більшій температурі у лінійному наближенні показує, що за температури близької до $T \approx 49.06^\circ C$ ширина «особливої зони» має нульове значення. У випадку розчинів метанолу «особлива зона» стягнута в особливу точку розчину та має нульове значення у інтервалі температур $0 \div 20^\circ C$, що на наш погляд підтверджує утворення у цих розчинах лише елементарних кластерів.

У роботі [19] наведені дані густини водних розчинів етанолу у інтервалі температур від 293К до 323К. На рис. 1 відображено концентраційні залежності контракції водних розчинів етанолу.

Для більшої наочності залежності у інтервалі від 273К до 313К відображені для граничних температур - 273К та 313К. Розрахунки для цього інтервалу температур зроблені на підставі даних густини розчинів вода-етанол [20]. Бачимо, що зазначені залежності взаємно перетинаються в особливій точці. Положення цієї точки відображено вертикальною лінією. Для розчинів вода-етанол ця концентрація дорівнює $x_p \approx 0.074$ [2-5] мольних часток спирту. Для розчинів з цього інтервалу притаманна така ж саме поведінка. Для розчинів за температур 318К до 323К спостерігається інша поведінка (див рис.1). Бачимо, що залежності за температур 318К до 323К не перетинаються у особливій точці, а проходять нижче

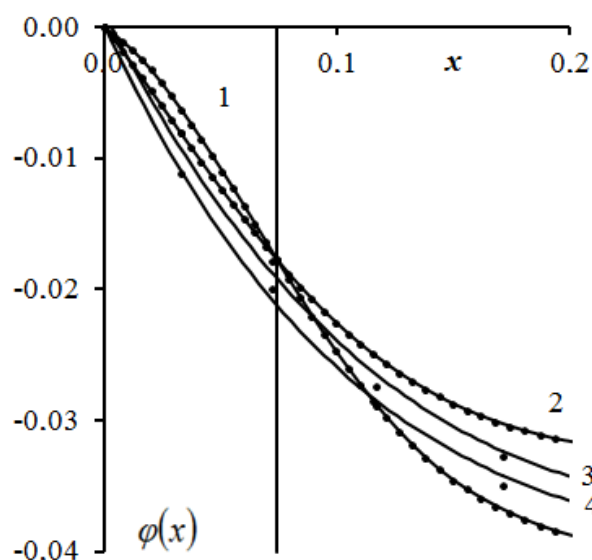


Рис. 1. Концентраційні залежності контракції водних розчинів етанолу. Залежності 1 – $0^\circ C$ і 2 – $40^\circ C$ отримано з [2]. Дані для розрахунку для 3 – $45^\circ C$ і 4 – $50^\circ C$ отримано з [19]. Вертикальна лінія відповідає особливій точці розчину - 0.074 мольних часток етанолу.

цієї точки.

Таку поведінку можна пояснити зменшенням впливу водневих зв'язків з підвищенням температури. При досягненні температури порядку 42°C цим впливом можна знехтувати [21].

У роботі [15] наведено концентраційні залежності кількостей молей повністю кластеризованих розчинів, що містять кластери зі складами: $C_2H_5OH-12H_2O$, $C_2H_5OH-3H_2O$, $3C_2H_5OH-H_2O$ (див. таблицю). За допомогою визначення кластерного параметру (1) маємо:

$$\kappa(x) = \frac{N_w^{(c)}}{N_a^{(c)}} = \frac{12n_1(x) + 3n_2(x) + n_3(x)}{n_1(x) + n_2(x) + 3n_3(x)}, \quad (3)$$

де $n_1(x)$, $n_2(x)$, $n_3(x)$ - кількості молей розчинів, що містять кластери 1, 2 та 3 типів. Розрахунок $\kappa(x)$ за допомогою (3) показав відмінний збіг (менш 0.1 %) з припущенням стосовно концентраційної залежності значень кластерного параметру (1) у цьому концентраційному та температурному інтервалах, що було висунуто у [7-8]. Природно, що зі зростанням температури у інтервалі ($x > x_p$) залежність кластерного параметру від концентрації буде набувати вигляд відмінний від (2).

Розглянемо детальніше розчини з інтервалу концентрацій праворуч від

Таблиця. Кількостей молей повністю кластеризованих розчинів зі складами: $C_2H_5OH-12H_2O$, $C_2H_5OH-3H_2O$, $3C_2H_5OH-H_2O$ [15].

Массовые проценты	x	$C_2H_5OH-12H_2O$ $n_1(x)$	$C_2H_5OH-3H_2O$ $n_2(x)$	$3C_2H_5OH-H_2O$ $n_3(x)$
0	0.00			
5	0.02	1.0860		
10	0.04	2.1730		
15	0.06	3.2600		
20	0.08	3.4890	0.8588	
25	0.11	2.8180	2.6168	
30	0.14	2.1471	4.3746	
35	0.17	1.4761	6.1326	
40	0.21	0.8052	7.8905	
45	0.24	0.1342	9.6484	
50	0.28		9.0508	0.6007
55	0.32		7.8749	1.3530
60	0.37		6.6890	2.1083
65	0.42		5.5216	2.8625
70	0.48		4.3454	3.6164
75	0.54		3.1688	4.3703
80	0.61		1.9921	5.1243
85	0.69		0.8159	5.8781
90	0.78			5.5506
95	0.88			2.7753
100	1.00			

особливої точки - $x = 0.0742 \div 0.25$. Розчини будемо розглядати з точки зору групової моделі [10], яка була застосована у [7-9] для опису кластеризації у водних розчинах спиртів. Обмежимося для початку поглядом до опису структури розчинів, що запропоновано у [15]. Так у інтервалі $x = 0.0742 \div 0.25$ розчин вода-етанол за температури $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ складається з кластерів з наступними молекулярними структурами: $C_2H_5OH-12H_2O$ та $C_2H_5OH-3H_2O$.

Для розрахунку молярного об'єму розчинів V_{μ} як і у [9] застосуємо принцип балансу кількості молекул компонентів розчину. Первинний розчин має концентрацію $x = x_p = 0.074$ мольних часток спирту. Відповідно до висунутого припущення [7-8] цей розчин повністю кластеризований. Виходитимемо з моделі, що при додаванні до повністю кластеризованого розчину, що складається з кластерів першого типу, трьох молекул спирту, руйнується 1 кластер першого типу та утворюються 4 кластери другого типу. Тоді для V_{μ} маємо:

$$V_{\mu} = \frac{3(1-x) - n^{(1)}(x - x_p)}{3(1-x_p)} v_{c1} + \frac{(x - x_p)(n^{(1)} + 3)}{3(1-x_p)} v_{c2}, \quad (4)$$

де $x_p = 0.074$ - концентраційне положення особливої точки, v_{c1} і v_{c2} - молярні об'єми розчинів при концентраціях x_p та $x = 0.25$ мольних часток етанолу, $n^{(1)}$ - кількість молекул компонентів розчину у елементарному кластері.

Обчислення молярного об'єму розчину за формулою (4) показує максимальне відхилення значень від експериментальних не більше 0.5%.

Висновки. Застосування групової моделі дозволяє адекватно описувати концентраційні залежності волюметричних властивостей водних розчинів спиртів. У найбільш простому випадку (розчини метанолу) для опису достатньо застосувати елементарний кластер (склад якого відповідає концентрації розчину у особливої точці). Запропоновано що у розчинах утворюються динамічні кластери переважно одного складу. У випадку розчинів етанолу потрібні декілька параметрів. Співпадіння з експериментом дає тільки застосування залежності кластерного складу розчинів від концентрації.

З підвищенням температури вплив водневих зв'язків на волюметричні властивості розчинів зменшується. За температур вищих 40°C цим впливом можна знехтувати. Проявом цього є відсутність у розчинів за цих температур особливої точки.

Література:

1. Tager A.A., Adamova L. V. The Volumes of Mixing of Liquids and Their Importance for the Modern Theory of Solutions // RUSS. CHEM. REV. - 1980, - V. 49. – P. 325–336.
2. Chechko V.E., Gotsulsky V.Ya., Malomuzh M.P. Peculiar points in the phase diagram of the water-alcohol solutions // Condensed Matter Physics. – 2013. – V. 16. – P. 23006: 1–9.

3. *Gotsulskiy V.Ya., Malomuzh N.P., Chechko V.E.* Particular Points of Water–Alcohol Solutions // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2015. – V. 89. – P. 207–213.
4. *Gotsul'skii V.Ya., Malomuzh N.P., Timofeev M.V., Chechko V.E.* Contraction of Aqueous Solutions of Monoatomic Alcohols // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2015. – V. 89. – P. 51-56.
5. *Gotsul'skii V.Ya., Malomuzh N.P., Chechko V.E.* // Features of the Temperature and Concentration Dependences of the Contraction of Aqueous Solutions of Ethanol // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – V. 87. – P. 1638-1644.
6. *Менделеев Д.И.* Растворы. Серия “Классики науки”. - М.: Изд-во Академии наук СССР, 1956.
7. *Chechko V.E., Gotsulskyi V.YA.* Qualitative analysis of clustering in aqueous alcohol solutions // Ukr. J. Phys. – 2018. – V. 63. – P. 521-526.
8. *Chechko V.E., Gotsulskyi V.YA., Diieva T.V.* Qualitative analysis of clustering in aqueous alcohol solutions II // Ukr. J. Phys. – 2019. – V. 64. – P. 143-150.
9. *Chechko V.E.* Qualitative analysis of clustering in aqueous alcohol solutions III // Ukr. J. Phys. – 2021. – V. 66. – P. 865-872.
10. *Langmuir I.* The distribution and orientation of molecules // Third Colloid Symposium Monograph. – 1925. - P. 48-75.
11. *Némethy C., Podo F.* Structure and Hydration of Nonionic Detergent Micelles. High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Study // Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry. - 1973. - V. 5.- P. 715-736.
12. *Malomuzh N.P., Slinchak E.L.* The cluster structure of dilute aqueous-alcoholic solutions and molecular light scattering in them // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2007. – V. 81. – P. 1777–1782.
13. *Coccia A., Indovina P.L., Podo F., Viti V.* PMR studies on the structures of water-ethyl alcohol mixtures // Chemical Physics. – 1975. – V. 7. – P. 30–40.
14. *Franks F., Ives D.J.G.* The structural properties of alcohol–water mixtures // Q. Rev. Chem. Soc. – 1966. – V. 20. – P. 1–44.
15. *Зельцер, Я.В.* Теплота смешения растворов этанол – вода // Ферментная и спиртовая промышленность. – 1966. –Т. 4. – С. 11-14.
16. *Fukasawa T., Tominaga Y., Wakisaka A.* Molecular Association in Binary Mixtures of tert-Butyl Alcohol–Water and Tetrahydrofuran–Heavy Water Studied by Mass Spectrometry of Clusters from Liquid Droplets // The Journal of Physical Chemistry A. – 2004. – V. 108. – P. 59–63.
17. *Davis M.I.* Analysis and interpretation of excess molar properties of amphiphile + water systems. I. Excess molar volumes V^E for 1-propanol + water // Thermochimica Acta. – 1990. – V. 157. – P. 295–305.
18. *Byakov V.M., Lanshina L.V., Stepanova O.P. and Stepanov S.V.* The Nanoheterogeneous Structure of Aqueous Solutions of n-Propanol // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – V. 83. – P. 214–219.
19. *Khattab, I.S., Bandarkar, F., Fakhree, M.A.A., and Jouyban A.* Density, viscosity, and surface tension of water+ethanol mixtures from 293 to 323K // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2012. – V. 29. – P. 812–817.

20. Таблицы для определения содержания этилового спирта в водноспиртовых растворах. – М.: Изд-во стандартов, 1972.
21. Булавин Л.А., Маломуж Н.П. Динамический фазовый переход в воде как важнейший фактор провоцирования денатурации белков в теплокровных организмах // Физика живого. – 2010. – Т. 18. – С. 16-22.

Chechko V.E., Gotsulskyi V.YA.

Clustering of aqueous ethanol solutions. Qualitative approach

SUMMARY

The papers discuss the features of clustering in aqueous solutions of ethanol. It is assumed that the volume of an elementary cluster is smaller than the total molecular volumes of the components that make up this cluster. It is justified that the form of the concentration dependence of the cluster parameter κ . Based on the data on the cluster composition of water-ethanol solutions, the concentration dependence of κ was obtained. The value determination accuracy of κ does not worse than 0.1%. Applying the group description of solutions, the concentration dependence of the molar volume of the solution in the concentration range $0.074 \div 0.25$ was obtained. The deviation from experimental data is no more than 0.5%. Obtained concentration dependence of contraction of aqueous solutions of ethanol at temperatures higher than 40°C . These dependences, in contrast to the contraction at temperatures lower than 40°C , do not pass through a special point of the solution.

Keywords: solutions, water, monohydric alcohols, elementary clusters, special point.

Чечко В.Е., Гоцульский В.Я.

Кластеризация водных растворов этанола. Качественный подход

АННОТАЦИЯ

В работе обсуждаются особенности кластеризации в водных растворах этанола. Принимается, что объем элементарного кластера оказывается меньше суммарного молекулярного объема компонентов, образующих этот кластер. Приведено обоснование вида концентрационной зависимости кластерного параметра κ . На основании данных о кластерном составе растворов вода-этанол получена концентрационной зависимости κ . Точность в определении значений κ не хуже 0.1%. Применяя групповое описание растворов, полученная концентрационная зависимость молярного объема раствора в интервале концентраций $0.074 \div 0.25$. Отклонение от экспериментальных данных в пределах 0.5%. Полученные концентрационной зависимости контракции водных растворов этанола при температурах выше 40°C . Эти зависимости, в отличие от контракции при температурах меньше 40°C , не проходят через особую точку раствора.

Ключевые слова: растворы, вода, одноатомные спирты, элементарные кластеры, особенная точка.