

В.Є. ЧЕЧКО,^{1,2} В.Я. ГОЦУЛЬСКИЙ³

¹ Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра теоретичної фізики та астрономії
(Вул. Пастера, 42, Одеса 65082; e-mail: AstandPPWT@ukr.net)

² Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, НДІ фізики
(Вул. Пастера, 27, Одеса 65082)

³ Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра загальної та хімічної фізики
(Вул. Дворянська, 2, Одеська область, 65000; e-mail: vygot@onu.edu.ua)

ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ КЛАСТЕРИЗАЦІЇ В СПИРТОВО-ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

УДК 538.9

У роботі обговорюються особливості кластеризації у водних розчинах одноатомних спиртів за концентрацій більших, ніж в особливій точці. Вона виникає внаслідок утворення водневих зв'язків між молекулами води і спирту, енергія яких децю перевищує енергію водневих зв'язків між однотипними парами молекул вода-вода та спирт-спирт. Приймається, що у розчинах утворюються елементарні кластери, склад яких є фіксованим за концентрацій менших, ніж в особливій точці, і змінюється за певним законом праворуч від неї. Визначено ступінь кластеризації розчину як функцію його концентрації і температури.

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

1. Вступ

Властивості водних розчинів одноатомних спиртів істотно відрізняються від властивостей ідеальних розчинів [1–3]. Ця відмінність проявляється в оптичних властивостях розчинів, зокрема, в появі максимумів аномального розсіювання світла [4–6], концентраційних і температурних залежностей адіабатичній стисливості [7] та теплоємності [8], в появі великих часів релаксації [2, 9] і поведінці волюметричних властивостей [10, 11], зокрема, контракції цих розчинів [12–14]. Перші моделі розчинів як асоційованих систем було розвинуто Д. І. Менделєєвим після систематичних досліджень кластеризації у водно-спиртових розчинах понад 150 років тому [15]. Наступні за ними як експериментальні, так і теоретичні дослідження розвивали та уточнювали це уявлення, що знайшло відображення в ряді оглядів [1, 16]. Зокрема, Скетчард [17] термодинамічними методами вивчив зв'язок між зміною об'єму при утворенні розчину з його складових компонентів. У роботах [12–14] було вивчено прояв кластеризації в поведінці найбільш простої характеристики розчинів – контракції. Було показано, що у водних розчинах ме-

танолу та етанолу концентраційні залежності контракції при різних температурах перетинаються за мольних часток $x_p = 0,16$ і $x_p = 0,077$ відповідно. Ця точка була названа особливою точкою розчинів. Раніше, в [4, 5] було показано, що в околі цих самих точок спостерігається максимум аномального розсіювання світла. Вияв його природи досі є актуальною задачею. Відзначимо, що за малих концентрацій розчинів важливу роль відіграють властивості води, в першу чергу, її сітка водневих зв'язків. За малих концентрацій спирту розчин залишається локально однорідним і можна зробити такі припущення про його молекулярну структуру: він може розглядатися, як ідеальний потрійний розчин елементарних кластерів і некластеризованих молекул етанолу та води. При цьому елементарний кластер являє собою дві молекули етанолу з протилежними напрямками їх дипольних моментів, при цьому, кожна з них оточена моношарами, що складаються в середньому з 13 молекул води [13]. Саме при такому числі молекул етанолу можна задовольнити додатковій вимозі – рівності нулю дипольного моменту елементарного кластера. Крім того, при певній концентрації елементарні кластери здатні утворювати нескінченний перколяційний кластер [18]. Утворення такого класте-

ра відбувається за концентрації, що відповідає перетину кривих контракції [12–14] та аномальному зростанню інтенсивності молекулярного розсіяння світла [4–6]. Останній факт є тісно пов'язаним з тим, що з термодинамічної точки зору розподіл молекул води тільки за моношарами не забезпечує максимуму ентропії, що призводить до нестійкості розчину. Точка перетину кривих контракції визначає так звану особливу точку розчину [12–14] (рис. 1).

Не менш цікавими є області розчинів, розташовані симетрично на діаграмі станів по відношенню до особливої точки, тобто розчини з малим вмістом води. На жаль, це питання залишалося поза увагою дослідників. Тут потрібно зазначити, що на відміну від молекул води, молекули спиртів здатні створювати тільки ланцюгові або циклічні структури [18, 19]. Можливо також виникнення зачеплених циклічних утворень. Тут мається на увазі, що частина лінійних ланцюгів може замикатись на себе, утворюючи петлеподібні структури. Деякі з них можуть чіплятись одна за одну. Ця обставина може сприяти утворенню просторової сітки водневих зв'язків навіть у спиртах, що ігнорується в багатьох роботах. З цього випливає, що характер кластеризації в цій області повинен відрізнятись від того, що спостерігається при малих концентраціях води. Треба зазначити, що експериментальні дані з поведінки контракції та молекулярного розсіювання світла свідчать про те, що у водно-спиртових розчинах ліворуч від особливої точки, де достатньо молекул води, утворюються тільки елементарні кластери одного типу – ті, що проявляють себе у виникненні особливої точки розчину. Праворуч від особливої точки концентраційна залежність контракції не виявляє ніяких особливостей, що характерно для звичайних молекулярних розчинів (див. [19]). Тому ми приймаємо, що найбільш стійкі кластери, що утворюються праворуч від особливої точки, подібні за структурою до елементарних кластерів в особливій точці. Для цих станів розчину система може розглядатися як ідеальний потрійний розчин спирту, елементарних кластерів і некластеризованій води. Зазначимо, що в роботах Менделєєва [15] вважалося, що можуть існувати декілька типів кластерів (асоціатів). Але, відсутність тонкої структури у концентраційних залежностей контракції вимушує нас зробити висновок про існування тільки елемен-

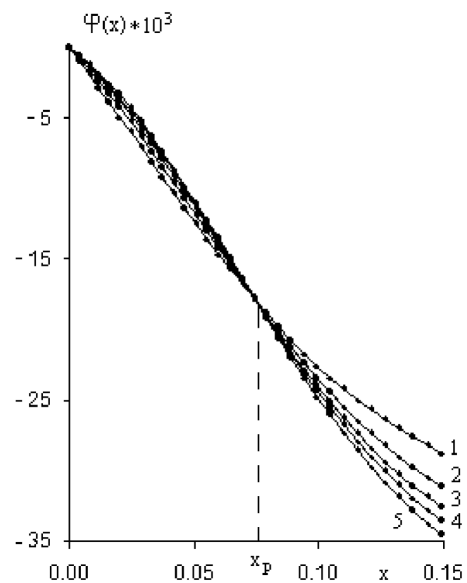


Рис. 1. Концентраційна залежність контракції водних розчинів етанолу в околі особливої точки за різних температур: 1 – 0 °C, 2 – 10 °C, 3 – 20 °C, 4 – 30 °C, 5 – 40 °C. Експериментальні дані отримано з [24]. Пунктиром позначено концентраційне положення особливої точки

тарних кластерів, склад яких неперервно змінюється із зростанням концентрації. Підкреслимо, що кластери є короткоживучими утвореннями внаслідок обмеженого часу життя водневих зв'язків [20–22]. У подальшому аналізі особлива увага приділятиметься тільки впливу кластеризації на зміну об'єму розчину внаслідок утворення елементарних кластерів. Підкреслимо, що ми не будемо робити детальних припущень про його конкретну просторову структуру. Основною метою нашої роботи є опис ступеня кластеризації водних розчинів одноатомних спиртів з низьким вмістом води. Для цієї мети нижче наводиться вираз для густини розчинів за описаних вище припущень.

2. Моделювання властивостей водно-спиртових кластерів

У відповідності з нашими припущеннями, розчин складається з трьох компонентів: молекул води і спирту, що не увійшли в кластери, та елементарних кластерів. Як наслідок, результуючий об'єм розчину моделюється з об'ємів води і спирту ($V_w^{(nc)}$, $V_a^{(nc)}$), що не увійшли до складу кластерів, і об'єму, який займають елементарні

кластери ($V_{wa}^{(c)}$):

$$V_s = V_w^{(nc)} + V_a^{(nc)} + V_{wa}^{(c)}. \quad (1)$$

Передбачається, що до складу елементарного входить як молекули води, так і молекули спирту. Склад кластера буде характеризуватися числом, $k = z_w/z_a$, де z_w та z_a – відповідно, кількість молекул води та спирту, що складають кластер. При додаванні до спирту N_w молекул води деяка їх частка Z_w кластеризується, внаслідок чого об'єм, що зайнятий некластеризованими молекулами спирту, дорівнює:

$$V_{wa}^{(nc)} = V_a^{(0)} - v_a Z_w N_w \frac{1}{k}, \quad (2)$$

де $V_a^{(0)} = v_a N_a$ – початковий об'єм спирту, $v_a = m_a/\rho_a$ – об'єм, що припадає на одну молекулу спирту в спирті (m_a – молекулярна маса спирту, ρ_a – густина спирту), N_a – кількість молекул спирту. Відзначимо, що ступінь кластеризації розчину може бути визначена також за допомогою теорії хімічної рівноваги [23]. Однак для цього необхідно знати величину зміни енергії системи при утворенні елементарного кластера. Це питання є темою розгляду в окремій роботі. Об'єм води, який не увійшов до складу кластерів, визначається виразом:

$$V_w^{(nc)} = (1 - Z_w)v_w N_w, \quad (3)$$

де $v_w = m_w/\rho_w$, m_w – молекулярна маса, ρ_w – густина води. Якщо розчин виявляється повністю кластеризованим, як це має місце в особливій точці, то його об'єм визначається сумарною масою молекул води та спирту, що утворюють елементарні кластери, та густиною повністю кластеризованого розчину:

$$V_{wa}^{(c)} = \frac{m_w + m_a \frac{1}{k}}{\rho_c} = \frac{k m_w + m_a}{\rho_c} \frac{1}{k} N_w = v_c \frac{1}{k} N_w,$$

де v_c – об'єм кластеризованого розчину, який припадає на одну молекулу спирту або k молекул води. Звідси, як наслідок, маємо, що

$$v_c = \frac{k m_w + m_a}{\rho_c}, \quad (4)$$

де ρ_c – експериментально вимірювана величина. Тоді сумарний об'єм кластеризованого компонента визначається як:

$$V_{wa}^{(c)} = v_c \frac{1}{k} Z_w N_w. \quad (5)$$

Остаточно, з (1)–(3) та (5) випливає, що сумарний об'єм розчину описується виразом:

$$V_s = (v_a - v_a Z_w \frac{1}{k} (1 - x) + v_w (1 - Z_w) (1 - x) + v_c Z_w (1 - x) \frac{1}{k} N_w) N, \quad (6)$$

а його густина, що визначається експериментально, дорівнює:

$$\rho_c = \frac{(m_w (1 - x) + m_a x) N}{V_s}, \quad (7)$$

де $N = N_a + N_w$. За концентрації, що дорівнює концентрації розчину в особливій точці ($x = x_p$), весь розчин, згідно з нашим припущенням, є повністю кластеризованим, тобто $Z_w = 1$ та $\rho_s(x) = \rho_c$. Тому концентрацію системи в особливій точці пов'язано з параметром k рівнянням:

$$1 - x_p = k x_p, \quad (8)$$

це призводить до самоочевидного співвідношення для k :

$$k = \frac{1 - x_p}{x_p}, \quad (9)$$

що характеризує склад елементарного кластера в особливій точці. Таким же він буде залишатись і ліворуч від особливої точки. Праворуч від особливої точки, де вже виникає дефіцит молекул води, ми приймаємо, що параметр k описується формулою:

$$k(x) = \frac{1 - x}{x}, \quad (10)$$

яка неперервно переходить до (9) при наближенні до особливої точки (див. вступ). Виходячи з (7) та (4) можна записати ступінь кластеризації молекул води розчину як функцію мольної частки спирту у вигляді:

$$Z_w = \frac{k(x)}{(1 - x)} \frac{v_s - v_w (1 - x) - v_a x}{v_c - v_a - k(x) v_w}, \quad (11)$$

де

$$v_s = \frac{m_w (1 - x) + m_a x}{\rho_s}.$$

3. Ступінь кластеризації водного розчину етанолу

Концентраційні залежності ступеня кластеризації молекул води $Z_w(x, T)$ розчину води в етанолі за різних температур, що розраховані по (10), наведено на рис. 2.

Як видно з рис. 2, ступінь кластеризації молекул води монотонно падає з підвищенням температури.

4. Обговорення отриманих результатів

Для обговорення отриманих результатів нам необхідно додати деякі міркування.

Основне наше припущення полягає в тому, що розчини з низьким вмістом води можна розглядати як трикомпонентні. Компонентами такого розчину є: спирт, вода і кластеризований компонент розчину. Саме факт виникнення кластерів у розчинах води і спиртів є одним з основних відмінностей їх від ідеальних двокомпонентних розчинів. Слід зауважити, що утворення кластерів відбувається у розчинах за будь-яких концентрацій. На молекулярному рівні для розчинів з малим вмістом води ми спостерігаємо дві конкуруючі тенденції: 1) прагнення молекул спирту створити елементарні кластери за рахунок більш сильної взаємодії [25, 26] з молекулами води; 2) зміну складу кластерів через недостатню кількість молекул води. З цієї причини створюються кластери, подібні до елементарних кластерів, але з меншим вмістом молекул води. Певна частина молекул води залишається некластеризованою. При цьому, в особливій точці ми маємо повністю кластеризований розчин. Йому відповідає рівномірний розподіл молекул води навколо молекул етанолу, що є природним з термодинамічної точки зору і відповідає рівномірному розподілу речовини в системі. Некластеризовані молекули в околі особливої точки з'являються тільки внаслідок теплових флуктуацій.

Ступінь кластеризації розчину можна охарактеризувати так само об'ємною часткою кластерів в розчині:

$$x_v^{(c)} = \frac{v_c(1-x)}{v_a - [v_a Z_w \frac{1}{k(x)} + v_w(1-Z_w) + v_c Z_w](1-x)} \quad (12)$$

З згаданого вище цю величину можна розглядати як об'ємну частку третього "кластеризованого" компонента розчину.

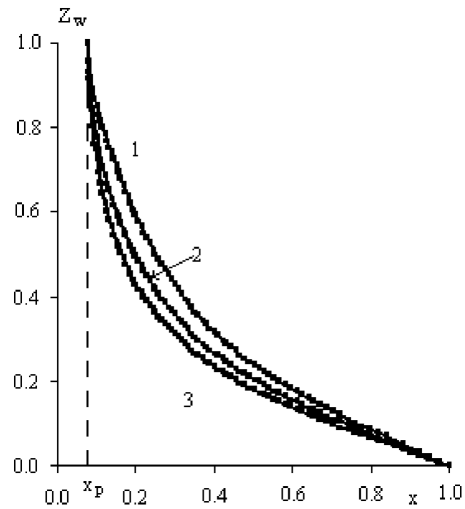


Рис. 2. Концентраційні залежності ступеня кластеризації молекул води у розчині етанол-вода за температур: 1 – 0 °С, 2 – 20 °С, 3 – 40 °С. Експериментальні дані отримано з [25]. Пунктиром позначено концентраційне положення особливої точки

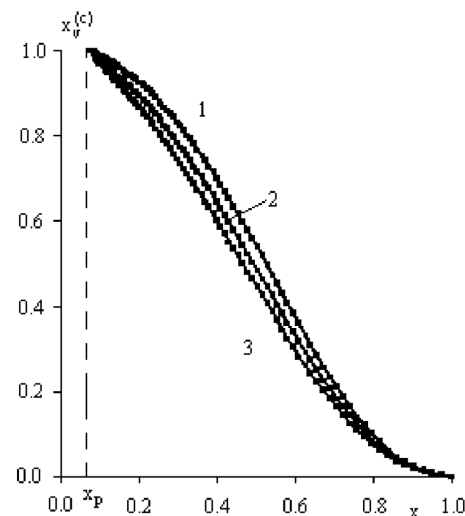


Рис. 3. Концентраційна залежність об'ємної частки кластерів у розчині етанол-вода за температур: 1 – 0 °С, 2 – 20 °С, 3 – 40 °С. Експериментальні дані отримано з [24]. Пунктиром позначено концентраційне положення особливої точки

На рис. 3 наведено концентраційні залежності об'ємної частки кластеризованого компонента розчину за різних температур. Обчислення виконувались згідно з (12). З даних, наведених на рис. 3, видно, що при зростанні температури об'ємна частка кластерів монотонно зменшується.

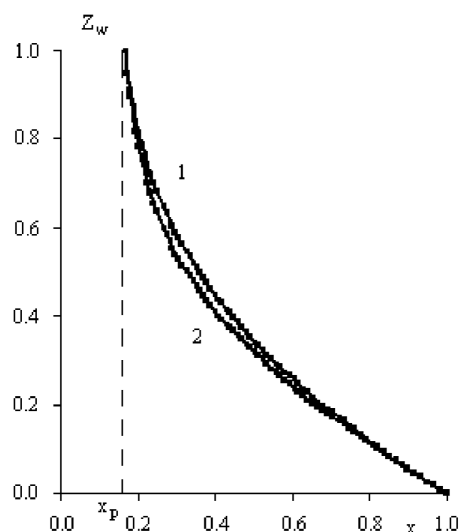


Рис. 4. Концентраційна залежність ступеня кластеризації розчину вода-метанол за температур: 1 – 0 °С, 2 – 20 °С. Експериментальні дані отримано з [27]. Пунктиром позначено концентраційне положення особливої точки

Згідно з даними з [27] густини водних розчинів метанолу, в яких особлива точка спостерігається за $x = x_p = 0,16$, виконано розрахунки величини Z_w . Розрахунки також виконано згідно з (11). Концентраційну залежність параметра Z_w для розчинів метанол-вода наведено на рис. 4.

Як і у випадку розчинів етанол-вода, ступінь кластеризації молекул води у розчині метанол-вода зменшується зі зростанням температури. Слід додати, що подібний підхід застосовано в роботі [28] для опису об'ємних ефектів у водно-спиртових розчинах. У цій публікації розчин розглядався як суміш чотирьох компонентів: два таких, що відповідають чистим воді та спирту, "солванти неполярних груп" та некластеризовані молекули води. Особлива увага приділялася концентраційним змінам температури, яка відповідає максимальній густині води і поведінці парціальних молярних об'ємів. Однак, даний підхід застосовано до інтервалу $0 < x < 0,17$ і вказані залежності за великих концентрацій спирту у розчині не розглядалися.

Авторами [28] наведено рівняння середнього мольного об'єму розчину V_s :

$$V_s = \frac{1}{n_1 + n_2} [n_1 V_1 + n_2 V_2 + \sum_i n_i V_i],$$

де n_k , V_k ($k = 1, 2$) – число молей та мольний об'єм молекул "чистих" води та спирту, n_i та V_i – число молей та мольний об'єм присутніх у розчині комплексів. В даному розгляді ми обмежилися тільки одним типом комплексів – елементарних кластерів. Вплив інших молекулярних утворень на об'єм розчину є питанням наступних робіт. На наш погляд, тільки це обмеження призводить до залежності параметра k від концентрації розчину.

5. Висновки

Результати числового моделювання показали, що бінарні водні розчини спиртів в першому наближенні можна розглядати такими, що складаються з трьох компонентів: спирту, води і кластерів, які утворюються при їх змішуванні (кластеризованого компонента). Суміш цих трьох компонентів можна розглядати як ідеальний розчин. Кластеризація розчинів водно-спиртових розчинів з зростанням концентрації від її значення в особливій точці до чистого спирту монотонно зменшується від 1 до 0, при цьому за однакових концентрацій вона зростає зі зниженням температури.

Автори висловлюють глибоку подяку за постійну увагу до наших робіт, всебічну допомогу, надихання та стимулювання протягом багатьох років академіку НАНУ Л.А. Булавину та сердечно дякують професору М.П. Маломузю за плідне обговорення результатів роботи та допомогу у написанні статті.

1. I. Prigogine. *The Molecular Theory of Solution* (North-Holland, 1957) [ISBN: 5-229-00473-8].
2. A.A. Tager, L.V. Adamova. The volumes of mixing of liquids and their importance for the modern theory of solutions. *Russ. Chem. Rev.* **49**, 325 (1980).
3. L.A. Bulavin, V.Ya. Gotsul'skii, N.P. Malomuzh, V.E. Chechko. Relaxation and equilibrium properties of dilute aqueous solutions of alcohols. *Russ. Chem. Bull. Intern. Edit.* **65**, 851 (2016).
4. М.Ф. Вукс. *Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах* (ЛГУ, 1977).
5. М.Ф. Вукс, Л.В. Шурупова. Рассеяние света растворами пропиловых спиртов в воде и тяжелой воде. *Журнал структурной химии* **12**, 712 (1971).
6. G.W. Beer, D.J. Jolly, Comments on "The scattering of light and phase transition in solution of tertiary butyl alcohol in water". *Optics Commun.* **11**, 150 (1974).
7. L.V. Lanshina, A.I. Abramovich. The compressibility, molecular light scattering, and structure of alcoholic solutions of benzene. *Russ. J. Phys. Chem. A* **79**, 608 (2005).

8. M.A. Anisimov. *Critical Phenomena in Liquid Crystals* (Gordon and Breach, 1988).
9. D. Subramanian, J.B. Klauda, J. Leys, M.A. Anisimov. Thermodynamic anomalies and structural fluctuations in aqueous solutions of tertiary butyl alcohol. *Herald of St. Petersburg University (Vestnik)* **4**, 139 (2013).
10. E.S. Balankina. The influence of the size and packing of molecules on the volume-thermal properties of solutions. *Russ. J. Phys. Chem. A* **82**, 1104 (2008).
11. Е.С. Баланкина. *Теоретическое исследование взаимосвязи "плотность упаковки—термодинамические свойства" конденсированных систем. Автореф. дис. докт. физ.-мат. наук* (ТГУ, 2010).
12. V.Ya. Gotsul'skii, N.P. Malomuzh, V.E. Chechko. Features of the temperature and concentration dependences of the contraction of aqueous solutions of ethanol. *Russ. J. Phys. Chem. A* **87**, 1638 (2013).
13. V.Ya. Gotsul'skii, N.P. Malomuzh, M.V. Timofeev, V.E. Chechko. Contraction of aqueous solutions of monoatomic alcohols. *Russ. J. Phys. Chem. A* **89**, 51 (2015).
14. V.Ya. Gotsul'skiy, N.P. Malomuzh, V.E. Chechko. Particular points of water-alcohol solutions. *Russ. J. Phys. Chem. A* **89**, 207 (2015).
15. Д.И. Менделеев. *Растворы* (Изд-во Академии наук СССР, 1956).
16. Yu.I. Naberukhin, V.A. Rogov. The structure of aqueous non-electrolyte solutions (comparative analysis of the thermodynamic properties of aqueous and non-aqueous binary systems). *Russ. Chem. Rev.* **40**, 207 (1971).
17. G. Scatchard. Change of volume on mixing and the equations for non-electrolyte mixtures. *Trans. Far. Soc.* **33**, 160 (1937).
18. N.P. Malomuzh, V.N. Makhlaichuk, P.V. Makhlaichuk, K.N. Pankratov. Cluster structure of water in accordance with the data on dielectric permittivity and heat capacity. *J. Struct. Chem.* **54**, S205 (2013).
19. М.В. Тимофеев. Модель сжатия водно-спиртовых растворов, *ЖФХ* **88**, 1354 (2014).
20. Yu.I. Naberukhin, V.P. Voloshin. Distributions of hydrogen bond lifetimes in instantaneous and inherent structures of water. *Z. Phys. Chem.* **223**, 1119 (2009).
21. G.G. Malenkov. Liquid water and ices: understanding the structure and physical properties. *Condensed Matter* **21**, 283101 (2009).
22. V.P. Voloshin, Yu. I. Naberukhin, G.G. Malenkov. Percolation analysis of the network of hydrogen water connections: The dyeing of connections on time of life and energy. *Electronic Journal "Structure and Dynamics of Molecular Systems"* **10**, 12 (2011).
23. L.D. Landau, E.M. Lifshitz. *Statistical Physics. Vol. 5* (Butterworth-Heinemann, 1980) [ISBN: 978-0-7506-3372-7].
24. *Таблицы для определения содержания этилового спирта в водноспиртовых растворах* (Изд-во стандартов, 1972).
25. G.C. Pimentel, A.L. McClellan. *The Hydrogen Bond* (W.H. Freeman, 1960).
26. N.P. Malomuzh, E.L. Slinchak. The cluster structure of dilute aqueous-alcoholic solutions and molecular light scattering in them. *Russ. J. Phys. Chem. A* **81**, 1777 (2007).
27. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC, 1962).
28. И.Н. Кочнев. Объемные эффекты в спиртово-водных растворах. *Молекулярная физика и биофизика водных систем* (ЛГУ, 1972), **1**, с. 19.

Одержано 21.02.18

V.E. Chechko, V.Ya. Gotsul'skiy

QUALITATIVE ANALYSIS
OF CLUSTERING IN AQUEOUS ALCOHOL SOLUTIONS

S u m m a r y

The specific features of clustering in the aqueous solutions of monohydric alcohols with concentrations higher than that at the peculiar point are discussed. Clustering is a result of the formation of hydrogen bonds between water and alcohol molecules, the energy of which somewhat exceeds the energy of hydrogen bonds in the water-water and alcohol-alcohol molecular pairs. Elementary clusters are assumed to be formed, whose composition is fixed at the solution concentrations lower than that at the peculiar point and changes according to a certain law at higher concentrations. The solution clustering degree was determined as a function of the solution concentration and the temperature.