

В.Я. ГОЦУЛЬСКИЙ,¹ М.П. МАЛОМУЖ,² В.Є. ЧЕЧКО^{2,3}

¹ ОНУ ім. І.І. Мечникова, кафедра загальної та хімічної фізики
(Вул. Дворянська, 2, Одеса 65000; e-mail: vygot@onu.edu.ua)

² ОНУ ім. І.І. Мечникова, кафедра теоретичної фізики та астрономії
(Вул. Пастера, 42, Одеса 65082; e-mail: mnp@onu.edu.ua)

³ ОНУ ім. І.І. Мечникова, НДІ фізики
(Вул. Пастера, 27, Одеса 65082; e-mail: AstandPPWT@ukr.net)

НЕЗВИЧАЙНІ ВЛАСТИВОСТІ СПИРТІВ МЕТАНОЛОВОГО РЯДУ

УДК 538.9

Аналізуються нетривіальні характеристики термодинамічних величин первинних спиртів метанолового гомологічного ряду, в першу чергу, їх густин, температур критичної та потрійної точок, а також їх відношення та оптичні і діелектричні поляризованості. Досліджується характер взаємного зв'язку між ними за однакових температур для спиртів з різними порядковими номерами m в ряду метанолу. Показано, що немонотонний характер температурної залежності густини спиртів обумовлений не етанолом, як здається на перший погляд, а метанолом. Критична температура останнього випадає з квазілінійної залежності значень критичних температур спиртів від m . Показано, що відношення критичної температури спиртів до температури їх потрійної точки зі зростанням m асимптотично прямує до відповідного відношення для води. Встановлено прості лінійні залежності від m електронної та ефективною статичної поляризованостей спиртів. Знайдено поперечну та поздовжню складові тензора поляризованості молекул спиртів. Доведено, що дипольні моменти найближчих сусідів в спиртах антикорелюють, тобто намагаються встановлюватись у протилежних напрямках.

Ключові слова: одноатомні первинні спирти, густина, оптичні та діелектричні властивості.

1. Вступ

У представлений роботі ми звертаємось до аналізу фізичних властивостей спиртів метанолового ряду: метанолу, етанолу, пропанолу і т. п. Ці спирти характеризуються структурними формулами типу: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{m-1}\text{OH}$, де m – номер спирту в гомологічному ряду метанолу. У залежності від розташування гідроксильної групи їх відносять або до первинних спиртів (рис. 1, а), або до їх ізомерів (рис. 1, б).

Значенню $m = 1$ відповідає метанол, $m = 2$ – етанол і т.д. Із рис. 1 зрозуміло, що первинні спирти утворюються шляхом заміни одного з гідрогенів молекули води, $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOH}$, на групу $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{m-1}$. При цьому, кисень в нормальних спиртах розташовується на лінії, що утворюється сукупністю атомів вуглецю (див. рис. 1, а), а кут між нею і лінією, що з'єднує кисень з гідрогеном, є близьким до 104°C , тобто до валентного кута у воді. Подібні значення кутів $\angle(\text{C}-\text{O}-\text{H})$ є характерними також і для ізомерів спиртів.

З наведених фактів випливає, що повинна існувати певна спорідненість властивостей води і пер-

© В.Я. ГОЦУЛЬСКИЙ, М.П. МАЛОМУЖ,
В.Є. ЧЕЧКО, 2020

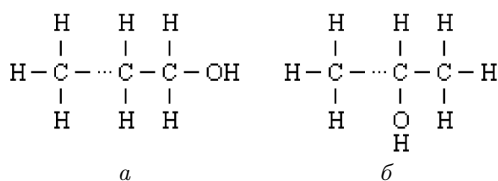


Рис. 1. Структурні формули одноатомних спиртів $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{m-1}\text{OH}$: відповідає первинним або нормальним спиртам (*a*), одному з можливих типів ізомерів або вторинних спиртів (*b*)

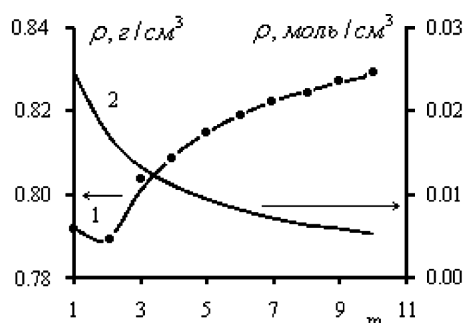


Рис. 2. Залежності масової (1) та чисельної (2) густин спиртів гомологічного ряду метанолу в залежності від номера спирту m . Суцільна лінія (1) розрахована за формулою (4), кружечки (•) представляють експериментальні дані [3]

винних спиртів метанолового ряду. Але молекули первинних спиртів здатні утворювати тільки два водневих зв'язки з найближчими сусідами, в той час як молекули води – чотири. Як наслідок, молекули води у її рідкому стані, принаймні поблизу потрійної точки, здатні утворювати просторову сітку водневих зв'язків, в той час як молекули первинних спиртів тільки лінійні ланцюжки. Останні можуть замикатись, утворюючи петлю, а різні петлі зачіплюватись одна за одну, формуючи некомпактні просторові структури [1]. Зрозуміло, що відмінність у просторовому впорядкуванні водневих зв'язків певним чином буде відбиватись на властивостях води і первинних спиртів. Ця обставина є особливо суттєвою для встановлення походження живої матерії. Адже досі залишається незрозумілим, чим саме вода суттєво відрізняється від інших рідин і, в першу чергу, від первинних спиртів метанолового ряду, і чому саме вона є колискою живого.

У зв'язку із зазначеним ми плануємо дослідити в цій статті наступні властивості води і первинних спиртів: 1) характер залежності їх фракційно-

го об'єму на одну молекулу від порядкового номеру m спирту в метаноловому ряду; 2) особливості поведінки показника заломлення світла в залежності від m , або інакше, зв'язок між ним та електронними поляризованостями молекул різних спиртів; 3) специфіку формування статичної діелектричної проникності спиртів метанолового ряду.

Викладенню результатів досліджень означених фізичних властивостей окремих спиртів присвячено ряд робіт (див. [2, 3]). Найбільша увага приділяється етанолу [2–5] та метанолу [3–6], що природно пояснюється їх широким застосуванням в хімії, фармакології та косметології. Проте, залежності властивостей цих, а також інших первинних спиртів від їх положення в гомологічному ряду, як правило, залишались поза увагою.

У подальшому буде досліджено калоричні властивості спиртів, які будуть опиратися, в тому числі, на дані, отримані у КНУ імені Тараса Шевченка при вивченні гомологічного ряду одноатомних спиртів від метанолу до деканолу методами коливальної спектроскопії [7, 8].

2. Особливості поведінки густини первинних спиртів в ряду метанолу

Важивою характеристикою спиртів, як і всіх рідин, є їх масова густина ρ (г/см^3). Її залежність від порядкового номеру первинного спирту в гомологічному ряду метанолу за 20° представлено кривою 1 на рис. 2. Зразу ж кидається в очі немонотонний характер такої залежності – етанол, якому відповідає $m = 2$, випадає з монотонної залежності, утвореної значеннями густин всіх інших спиртів. Однак, чи є мінімум на кривій 1 показником якоїсь специфічної молекулярної структури етанолу можна зрозуміти тільки після додаткового аналізу. Перш за все, бажано перейти від масової густини спиртів до чисельної: $n = \rho/M$, де M – маса молекули (крива 2 на рис. 2). Як бачимо, чисельна густина первинних спиртів не виявляє якихось специфічних особливостей: вона спадає монотонно із зростанням номера m , що природно пояснюється зменшенням ступеня пакування молекул з їх довжиною.

Ще більш виразним є характер залежності оберненої густини або питомого об'єму v_m на одну молекулу від m : $v_m = 1/n(m)$ (див. рис. 3).

Можна переконатись, що питомий об'єм первинних спиртів починаючи з етанолу ($m = 2$), за 20°C задовольняє співвідношенню:

$$v_m \approx 97 + 27,45(m - 2). \quad (1)$$

в якому $v_{\text{et}} = 97 \text{ \AA}^3$ відповідає питомому об'єму молекули етанолу. Величина похибки співвідношення (1) не перевищує 0,01. Застосування (1) для визначення питомого об'єму метанолу ($m = 1$) приводить до оцінки: $v_{\text{met}} \approx 69,48 \text{ \AA}^3$, яка дещо перевищує експериментальне значення: $v_{\text{met}} \approx 67 \text{ \AA}^3$. У згоді з цим, формула (1) узагальнюється:

$$v_m \approx 96,9 - 2,36\delta_{ml} + 27,45(m - 2), \quad (2)$$

де δ_{ml} – символ Кронекера.

Зазначимо, що лінійне зростання питомого об'єму v_m за порядковим номером m первинних спиртів в метаноловому ряду природно пояснюється тепловим обертанням молекул спиртів переважно навколо осі, утвореної атомами вуглецю та киснем. Якісно такий же характер обертання навколо осі C–O зберігається і для молекул метанолу, але через зменшення моменту інерції тут істотно зростає кутова швидкість обертання. Тому роль водневих зв'язків у формуванні питомого об'єму зменшується. У роботах [9–11] показано, що останні приводять до зростання питомого об'єму на кілька відсотків.

Таким чином, можна зробити висновок, що питомий об'єм метанолу, а не етанолу, як це здавалось з огляду на поведінку масової густини спиртів, відхиляється від загальної залежності, для первинних спиртів з більш високим порядковим номером. Значне відхилення від лінійної залежності (1) демонструє і питомий об'єм води: $v_w \approx 30,6 \text{ \AA}^3$, але це обумовлено суттєвою зміною характеру обертання її молекул.

Виникнення мінімуму у поведінці масової густини первинних спиртів пояснюють наступні формули. Згідно означення, масова густина первинного спирту дорівнює: $\rho = M_m/v_m$. Враховуючи (2), а також

$$M_m = M_{\text{met}} + (m - 1)M(\text{CH}_2),$$

де $M(\text{CH}_2)$ – маса групи CH_2 . Для маси спирту з номером m знаходимо:

$$M_m = [32 + 14(m - 1)] \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}.$$

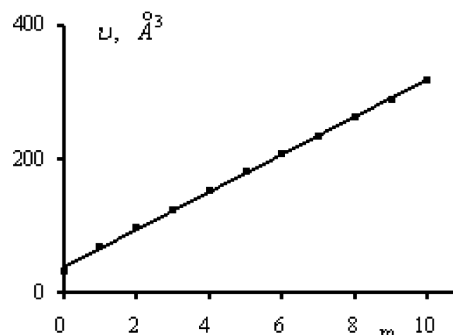


Рис. 3. Питомий об'єм на одну молекулу для спиртів гомологічного ряду метанолу при 20°C в залежності від їх порядкового номера m . Значення при $m = 0$ відповідає воді

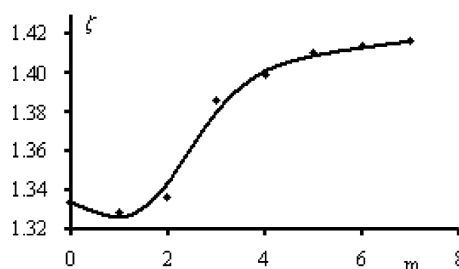


Рис. 4. Показник заломлення первинних спиртів метанолового ряду в залежності від їх порядкового номера m згідно експериментальних даних [3]. Значення при $m = 0$ відповідає воді

Як наслідок:

$$\rho_m = \frac{[32 + 14(m - 1)] \cdot 1,66}{96,9 - 2,36\delta_{ml} + 27,45(m - 2)}. \quad (3)$$

Характер узгодження розрахованих за формулою (3) значень масових густин спиртів з експериментальними даними (●) ілюструється рис. 2, де, як бачимо, густина ρ_m за $m = 2$ приймає мінімальне значення.

3. Особливості поведінки показника заломлення спиртів у залежності від порядкового номера в ряду метанолу

Показник заломлення ζ системи обумовлюється властивостями електронних оболонок молекул і є її найпростішою поляризаційною характеристикою. Залежність ζ первинних спиртів від їх порядкового номера в ряду метанолу (див. рис. 4), є достатньо складною і не дозволяє зрозуміти закономірності їх формування. Особливо помітно ви-

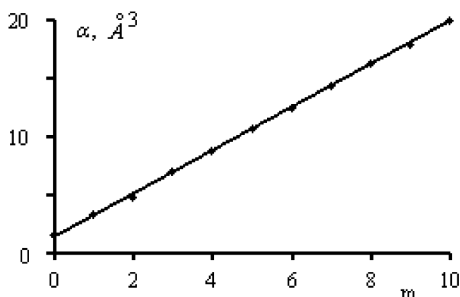


Рис. 5. Поляризованість молекул спиртів гомологічного ряду метанолу в залежності від їх порядкового номера m [4]. Значення при $m = 0$ відповідає воді

дають значення показників заломлення метанолу та етанолу.

Ускладнення поведінки показника заломлення обумовлено, тим, що він формується (див. [12]) як електронною поляризованістю α , яка є молекулярною характеристикою спиртів, так і густиною системи $n = \rho/M$ в цілому:

$$\frac{\zeta^2 - 1}{\zeta^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\rho}{M} \alpha.$$

Звідси випливає, що значення поляризованості α молекул в залежності від m можуть мати набагато простішу поведінку. Це очікування повністю підтверджується рис. 5.

Значення поляризованості спиртів з прийнятною точністю апроксимуються рівнянням:

$$\alpha(m) = 1,53 + 1,845m. \tag{4}$$

Для інтерпретації значень коефіцієнтів в (4) тут доречно скористатись адитивною моделлю [12–15] поляризованості молекул, згідно якої поляризованість молекули можна представити як суму поляризованостей її фрагментів:

$$\alpha(m) = \alpha(\text{H}_2\text{O}) + m \cdot \alpha(\text{CH}_2), \tag{5}$$

де $\alpha(\text{H}_2\text{O})$ та $\alpha(\text{CH}_2)$ – поляризованості води і CH_2 групи.

Співставлення (4) і (5) дозволяє стверджувати, що

$$\alpha(\text{H}_2\text{O}) \approx 1,35 \text{ \AA}^3, \alpha(\text{CH}_2) \approx 1,845 \text{ \AA}^3.$$

Разом з тим, поляризованість ізольованої молекули води є дещо вищою [16]:

$$\alpha(\text{H}_2\text{O}) \approx 1,41 \text{ \AA}^3,$$

а поляризованість алкальної групи

$$\alpha(\text{CH}_2) \approx 1,77 \text{ \AA}^3.$$

дещо нижчою [4]. В роботі [15] показано, що вказані відмінності в значеннях поляризованостей природно усуваються при врахуванні двочастинкових ефектів.

Додамо, що поляризованість протяжних молекул первинного спирту має тензорну природу. В цілком задовільному наближенні тензор поляризованості молекул первинних спиртів можна представити у вигляді:

$$\alpha_{ik} = \alpha_l \delta_{ik} + (\alpha_l - \alpha_t) \mathbf{e}_i \mathbf{e}_k,$$

де α_t і α_l – поперечна і поздовжня складові тензора поляризованості, \mathbf{e} – орт, направлений вздовж вісі симетрії, утвореної молекулами вуглецю та кисню. Зрозуміло, що саме поздовжня складова поляризованості є функцією від m : $\alpha_l = \chi m$. Оскільки показник заломлення системи визначається тензором поляризованості, усередненим за орієнтаціями α : $\langle \alpha_{ik} \rangle = \alpha \delta_{ik}$. Тому

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_l + 2\alpha_t) \Rightarrow \frac{1}{3}(2\alpha_t + \chi m).$$

Порівнюючи цей вираз з (4), знаходимо:

$$\alpha_t = 2,025 \text{ \AA}^3, \quad \chi = 5,535 \text{ \AA}^3.$$

4. Статична діелектрична проникність спиртів метанолового ряду

Як і в попередньому розділі, основну увагу зосередимо на поведінці ефективної поляризованості молекул спиртів (див. рис. 6):

$$\alpha_{\text{eff}} = \frac{3}{4\pi n} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2},$$

де ε – гранично низькочастотне значення діелектричної проникності системи.

Тут ми будемо аналізувати залежність α_{eff} від температури та порядкового номеру спирту в ряду метанолу m . Температурна залежність α_{eff} є важливою, оскільки дозволяє зрозуміти природу формування статичної діелектричної проникності системи.

Температурні залежності α_{eff} для метанолу, етанолу та води на їх лініях співіснування представлено на рис. 6. Вони нагадують поведінку ефективної поляризованості для газу, молекули якого мають власні дипольні моменти \mathbf{d} :

$$\alpha_{\text{eff}} = \alpha_{\text{el}}(1 + t_d/t), \quad (6)$$

де $\alpha_{\text{el}} = \alpha_{\text{el}}(m)$ – внесок до поляризованості, обумовлений електронними оболонками молекул спиртів (див. (4)), $t = T/T_c$ – безрозмірна температура, T_c – критична температура системи, $t_d = d/(3k_B T_c \alpha_{\text{el}})$. Криві на рис. 6 обірвані зліва, оскільки за температур $T_c/T < 1,5$ надійні експериментальні значення для діелектричної проникності спиртів відсутні.

У рідкому стані внаслідок сильної електростатичної взаємодії між молекулами значення a і b у формулі:

$$\alpha_{\text{eff}} = \alpha_{\text{el}}(a + b/t) \quad (7)$$

повинні суттєво відрізнитись від наведених вище значень 1 і t_d . Подаючи b у вигляді:

$$b = \gamma(t)t_d, \quad \gamma(t) = \gamma_0(1 + c/t + \dots),$$

для метанолу та етанолу маємо:

Близькість значень споріднених коефіцієнтів підкріплює наші очікування стосовно подібності температурних залежностей ефективної статичної поляризованості первинних спиртів метанолового ряду.

Найбільш нетривіальними фактами, як бачимо, є 1) коефіцієнти a_{met} та a_{et} у (6) значно перевищують одиницю і 2) коефіцієнти b_{met} та b_{et} у рівнянні (6) для метанолу та етанолу є помітно меншими у порівнянні з відповідними значеннями a у рідкому стані спиртів, хоча в їх парах ситуація протилежна. Але більш суттєвим є те, що вони мають негативний знак. Це радикально відрізняє природу їх походження від тієї, що є властивою для їх парів на лініях співіснування. Важливо зазначити, що такі ж особливості поведінки демонструє і ефективна поляризованість води [25, 26]. Остання пов'язується з 1) існуванням теплових збуджень кластерів, що утворюються у воді, і 2) сильними орієнтаційними кореляціями, наслідком яких є виникнення тільки флуктуаційних дипольних моментів кластерів.

Антикореляція дипольних моментів сусідніх молекул спиртів підкріплюється також аргументами

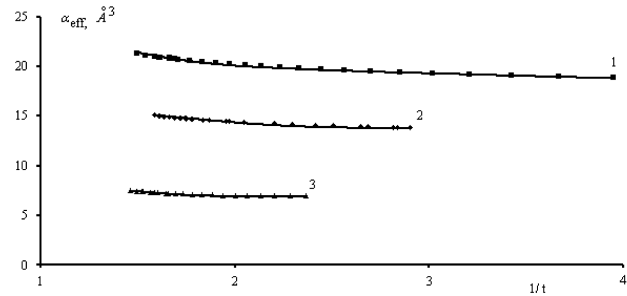


Рис. 6. Значення ефективної поляризованості молекул етанолу (1), метанолу (2) та води (3) за температури 20 °C. Експериментальні значення діелектричної проникності взято з [17–22] для метанолу та [23, 24] для етанолу

Параметри t_d , a , γ_0 і c первинних спиртів та води

Речовина	t_d	a	γ_0	c
Вода	8,86	7,82	-0,320	-0,230
Метанол	4,075	5,82	-0,258	-0,165
Етанол	2,834	7,64	-0,345	-0,144

з теорії діелектричної проникності Кірквуда [27]. З неї випливає, що:

$$\gamma = 1 + z \overline{\cos \Theta},$$

де z – число найближчих сусідів, а $\overline{\cos \Theta}$ – середнє значення косинуса кута між дипольними моментами сусідніх молекул. Зрозуміло, що негативний знак γ виникає тільки за умови:

$$\overline{\cos \Theta} < 1/z,$$

що відповідає практично протилежним напрямкам дипольних моментів найближчих сусідів. Ця обставина відмічалась також в роботі [28] і знаходиться у відповідності з вимогою мінімуму усередненого значення енергії електростатичного поля системи.

Подальші висновки про характер і значення ефективної поляризованості молекул первинних спиртів можна зробити з наступних міркувань. Оскільки діелектрична проникність первинних спиртів, так само як і води, задовольняє нерівності: $\varepsilon \gg 1$, то

$$\alpha_{\text{eff}} = \frac{3}{4\pi} v \left(1 - \frac{3}{\varepsilon} + \dots \right).$$

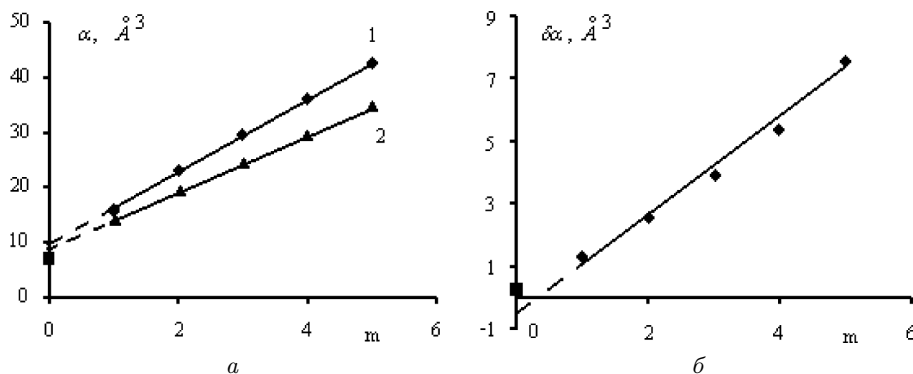


Рис. 7. Залежності $\alpha_{\text{eff}}^{(0)}$ (1) і α_{eff} (2) (а), та $\delta\alpha_{\text{eff}}$ (б) від m . Квадратики за $m = 0$ відповідають воді: $\alpha_{\text{eff}}^{(0)} = 7,156 \text{ \AA}^3$, $\alpha_{\text{eff}} = 6,897 \text{ \AA}^3$ та $\delta\alpha_{\text{eff}} = 0,259 \text{ \AA}^3$

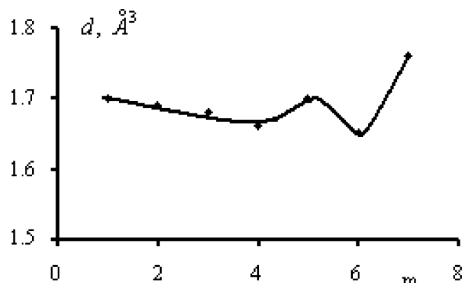


Рис. 8. Дипольні моменти спиртів гомологічного ряду метанолу у газоподібному стані в залежності від їх порядкового номера. Точки відповідають експериментальним даним із [29]

Звідси випливає, що α_{eff} має структуру

$$\alpha_{\text{eff}} = \alpha_{\text{eff}}^{(0)} + \delta\alpha_{\text{eff}},$$

де основний внесок до поляризованості визначається співвідношенням:

$$\alpha_{\text{eff}}^{(0)}(m) = \frac{3}{4\pi} v_m \Rightarrow \frac{3}{4\pi} [v_{\text{met}} + 27,6(m - 1)],$$

а невеличка поправка $\delta\alpha_{\text{eff}}$ є саме тією складовою, що визначає значення діелектричної проникності:

$$\varepsilon_m \approx \frac{9}{4\pi} \frac{v_m}{\delta\alpha_{\text{eff}}(m)}. \tag{8}$$

Співвідношення (7) для первинних спиртів на сьогодні є дещо загадковим, хоча й узгоджується з міркуваннями розмірності. Так само, поки що залишається незрозумілим і сенс рівняння за кожної температури:

$$a_m + \frac{b_m}{t} \approx \frac{3}{4\pi} \frac{v_m}{\alpha_{\text{el}}(m)}, \tag{9}$$

хоча і виникає підозра, що (8) вказує на існування певного зв'язку з другим віріальним коефіцієнтом. Більш детально цей зв'язок буде розглянуто в окремій роботі.

Відмінності $\alpha_{\text{eff}}^{(0)}$ від значень α_{eff} видно з рис. 7.

Лінійний характер залежності величин $\alpha_{\text{eff}}^{(0)}$, α_{eff} та $\delta\alpha_{\text{eff}}$ від порядкового номера m первинних спиртів задається виразами:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{eff}}^{(0)}(m) &= 9,99 + 5,14m, \\ \alpha_{\text{eff}}(m) &= 9,53 + 6,69m, \\ \delta\alpha_{\text{eff}}(m) &= -0,46 + 1,55m. \end{aligned} \tag{10}$$

Як наслідок, діелектрична проникність первинних спиртів метанолового ряду визначається співвідношенням

$$\varepsilon_m \approx -\frac{9}{4\pi} \frac{v_{\text{met}} + 27,54(m - 1)}{1,09 + 1,55(m - 1)}.$$

Близькість відповідних значень поляризованостей для води до лінійних екстраполяцій ліній в бік $m = 0$ є надзвичайно цікавим, хоча й не зовсім зрозумілим фактом.

На закінчення цього розділу коротко зупинимось на залежності власних дипольних моментів спиртів від їх порядкового номера m в метаноловому ряду.

Як бачимо з рис. 8, значення дипольних моментів змінюються в дуже вузьких межах. Це пояснюється тим, що дипольні моменти $\mathbf{d}(m)$ первинних спиртів визначаються сумою дипольних моментів гідроксильної групи та остова S, утвореного вуглецевими атомами та гідрогеном:

$$\mathbf{d}(m) \approx \mathbf{d}(\text{OH}) + \mathbf{d}_s(m).$$

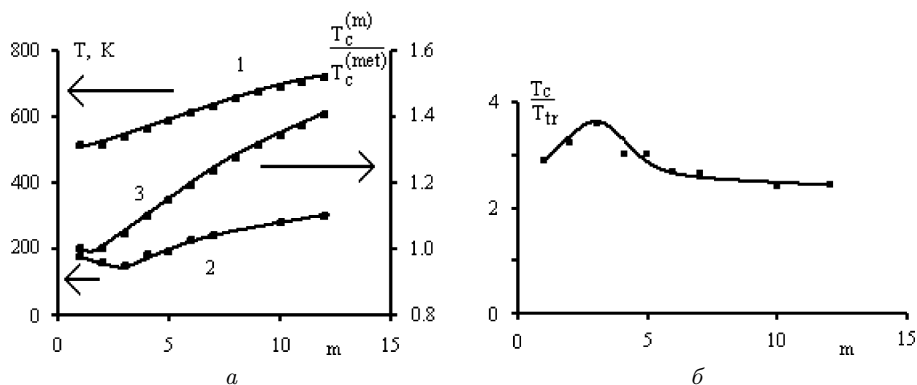


Рис. 9. Залежності (а) – температур критичної T_c (1) та потрібної (2) точок T_{tr} , а також відношення $T_c^{(m)}/T_c^{(met)}$ (3), (б) – відношення $T_c^{(m)}/T_{tr}^{(m)}$ для первинних спиртів від m . Значення критичних температур взято з [32], а температур для потрібної точки для метанолу, етанолу і 1-пропанолу з [33], 1-бутанолу з [34], 1-пентанолу – [35], 1-гексанолу – [36], 1-гептанолу – [37], 1-деканолу і 1-удеканолу – [38]

При цьому, дипольний момент гідроксильної групи наближено дорівнює: $\mathbf{d}(\text{OH}) \approx 1,51D$, а дипольний момент остова: $\mathbf{d}_s(m) \approx 0,9D$. Кут між ними дорівнює $\angle(\mathbf{d}_{\text{OH}}, \mathbf{d}_s) = 76^\circ$ (деталі див. у [30]). Тут, як і раніше, в нульовому наближенні нехтуємо взаємним впливом груп OH і S, а також слабкою залежністю дипольного моменту остова від числа m . Остання якраз і приводить до слабких відхилень $\mathbf{d}(m)$ від порядкового номера спиртів.

5. Обговорення результатів

В роботі основна увага фокусується на тих властивостях, які мають найпростіший характер залежності від порядкового номера первинного спирту в метаноловому ряду. Зокрема показано, що 1) просторовий розподіл молекул всередині системи найбільш доцільно характеризувати за допомогою фракційного об'єму на одну молекулу, який лінійно залежить від порядкового номера первинного спирту в метаноловому ряду; 2) електронна поляризованість молекул спиртів, яка характеризує відгук системи на електромагнітне випромінювання в оптичному діапазоні, теж змінюється лінійно за номером спирту m ; 3) основний внесок до ефективної статичної поляризованості молекул спиртів є пропорційним їх фракційному об'єму, тобто характеризується лінійним зростанням за номером m . Ця обставина свідчить про подібність механізмів формування статичної діелектричної проникності у воді і спиртах, хоча і не є повністю доско-

налою, оскільки точні значення ε спиртів визначаються саме невеличкими відхиленнями від основного внеску.

Зазначимо, що порівняння однотипних характеристик для усіх первинних спиртів метанолового ряду потрібно виконувати за температур відповідних станів [13, 14, 31]:

$$\frac{T_m}{T_c^{(m)}} = \frac{T_{\text{met}}}{T_c^{(\text{met})}}$$

або за однакової безрозмірної температури $t = T/T_c$. Саме за таких температур і було виконано порівняння ефективних поляризованостей для метанолу і етанолу на рис. 5.

Як бачимо з рис. 9, останнє плавно зростає, змінюючись в межах: $1 \leq T_c^{(m)}/T_c^{(\text{met})} \leq 1,4$. Для порівняння додамо, що значення: $T_{tr}^{(w)} = 273,15$ К і $T_c^{(w)} = 648,5$ К характеристичних температур для води стають близькими до відповідних спиртових при $m \geq 8$. Саме за таких значень порядкового номера спиртів енергія ван-дер-ваальсівської взаємодії між остовами S сусідніх молекул порівнюється з енергією водневого зв'язку. Нетривіальною обставиною є те, що чисельне значення відношення $T_c^{(m)}/T_c^{(\text{met})}$ для метанолу (див. рис. 9, крива 3) теж випадає з квазілінійної залежності, що відповідає спиртам зі старшими порядковими номерами.

Ще одним нетривіальним фактом є те, що із зростанням m відношення $T_c^{(m)}/T_{tr}^{(m)} \xrightarrow{m>10} T_c^{(w)}/T_{tr}^{(w)}$.

Тобто, відносна ширина $T_c^{(m)}/T_{tr}^{(m)} - 1$ температурного інтервалу існування рідкого стану первинних спиртів прямує до величини, що є характерною для води: $(T_c^{(m)}/T_{tr}^{(m)}) - 1 \xrightarrow{m>10} 1,37$. Навпаки, зі зменшенням порядкового номеру спиртів ширина температурного інтервалу існування їх рідкого стану зростає і приймає максимальне значення для 1-пропанолу. Тож вже не тільки метанол, а також й етанол, що мають найменші молекулярні ваги, випадають із тенденції, характерної для старших спиртів.

В узгодженні з принципом подібності, температурні залежності питомих об'ємів різних первинних спиртів повинні задовольняти співвідношенню:

$$v_m(T) = \frac{v_{met}(\lambda_m T)}{v_{met}(293\lambda_m)} [v_{met}(293\lambda_m) + 27,52(m-1)], \quad (11)$$

$$\lambda_m = T_c^{(m)}/T_c^{(met)}.$$

На жаль, його ретельна перевірка є неможливою через відсутність детальних експериментальних даних для первинних спиртів з достатньо високими порядковими номерами.

Тут тільки зазначимо, що в роботі [13] показано, що температурні залежності відношень фракційних об'ємів метанолу та етанолу до фракційного об'єму аргону, $R_v^{(m)}(t) = v_m(t)/v_{Ar}(t)$, на їх кривих співіснування є подібними. При цьому, значення $R_v^{(m)}(t)$ у відповідності з (10) пов'язані з $R_v^{(met)}(t)$ співвідношенням:

$$R_v^{(m)}(t) = R_v^{(met)}(t) \left(1 + \frac{27,6(m-1)}{v_{met}}\right) \Rightarrow \\ \Rightarrow R_v^{(met)}(t)(1 + 0,43(m-1)).$$

Зокрема, для етанолу та пропанолу знаходимо:

$$R_v^{(et)}(t)/R_v^{(met)}(t) \approx 1,43, \\ R_v^{(pr)}(t)/R_v^{(met)}(t) \approx 1,86,$$

що добре узгоджується з експериментальними даними.

Наприкінці додамо, що в цій роботі ми зачепили роль водневих зв'язків в спиртах тільки у зв'язку з поведінкою їх густини. Відповідно [13, 14] їх внесок не перевищує 4% для метанолу та етанолу і повинен зменшуватись із зростанням порядкового номеру спирту у метаноловому ряду. Цьому питанню ми плануємо присвятити одну з наступних статей.

Ми щиро дякуємо професору Леоніду Булавіну за підтримку і стимулювання виконання цієї роботи, професору Валерію Погорелову та доктору Ірині Дорошенко за плідний та детальний аналіз роботи та доктору Анатолію Фісенку за детальне обговорення отриманих результатів.

1. P. Golub, I. Doroshenko, V. Pogorelov. Quantum-chemical modeling of energy parameters and vibrational spectra of chain and cyclic clusters of monohydric alcohols. *Phys. Lett. A* **378**, 1937 (2014).
2. В.Н. Стабников, И.М. Ройтер, Т.Б. Процюк. *Этиловый спирт* (Пищевая промышленность, 1976).
3. *Краткий справочник физико-химических величин*. Под редакцией А.А. Равделя, А.М. Пономаревой (Специальная литература, СПб, 1998).
4. *Справочник химика т.1* (Химия, 1982) р. 963.
5. *Таблицы физических величин. Справочник*. Под редакцией И.К. Кикоина (Атомиздат, 1976).
6. М.М. Караваев, В.Е. Леонов, И.Г. Попов, Е.Т. Шепелев. *Технология синтетического метанола* (Химия, 1984).
7. V. Pogorelov, L. Bulavin, I. Doroshenko *et al.* The structure of liquid alcohols and the temperature dependence of vibrational bandwidth. *J. Mol. Struct.* **708**, 61 (2004).
8. V. Pogorelov, A. Yevglevsky, I. Doroshenko *et al.* Nanoscale molecular clusters and vibrational relaxation in simple alcohols. *Superlat. Microstruct.* **44**, 571 (2008).
9. T.V. Lokotosh, N.P. Malomuzh, V.L. Zakharchenko. Anomalous density and permittivity effects on the structure of water. *J. Struct. Chem.* **44**, 1001 (2003).
10. N.P. Malomuzh, A.V. Oleinik. Nature of the kinematic shear viscosity of water. *J. Struct. Chem.* **49**, 1055 (2008).
11. A.I. Fisenko, N.P. Malomuzh, A.V. Oleynik. To what extent are thermodynamic properties of water argon-like? *Chem. Phys. Lett.* **450**, 297 (2008).
12. M. Born, E. Wolf. *Principles of Optics* (Cambridge University Press, 1999).
13. V.Ya. Gotsul'skii, N.P. Malomuzh, V.E. Chechko. Properties of hydrogen bonds in water and monohydric alcohols. *Russ. J. Phys. Chem. A* **92**, 1516 (2018).
14. V.E. Chechko, V.Ya. Gotsul'sky, N.P. Malomuzh. Surprising thermodynamic properties of alcohols and water on their coexistence curves. *J. Mol. Liq.* **272**, 590 (2018).
15. V.Ya. Gotsul'skii, N.P. Malomuzh, V.E. Chechko. The role of two-particle effects in the behavior of refraction of single-component liquids and two-component solutions. *Opt. Spectrosc.* **120**, 615 (2016).
16. D.S. Eisenberg, W. Kauzmann. *The Structure and Properties of Water* (Oxford University Press, 2005) [ISBN: 0198570260, 9780198570264].
17. <http://ddbonline.ddbst.de/DIPPR105DensityCalculation/DIPPR105CalculationCGI.exe?component=Methanol>.
18. D.W. Davidson. The dielectric properties of methanol and methanol-d. *Can. J. Chem.* **35**, 458 (1957).
19. R.M. Shirke, A. Chaudhari, N.M. More, P.B. Patil. Dielectric measurements on methyl acetate + alcohol mi-

- xtures at (288, 298, 308, and 318) K using the time domain technique. *J. Chem. Eng. Data* **45**, 917 (2000).
20. R.M. Shirke, A. Chaudhari, N.M. More, P.B. Patil. Temperature dependent dielectric relaxation study of ethyl acetate – alcohol mixtures using time domain technique. *J. Mol. Liq.* **94**, 27 (2001).
 21. M.T. Khimenko, V.V. Aleksandrov, N.N. Gritsenko. Polarizability and radii of molecules of some pure liquids. *Zh. Fiz. Khim.* **47**, 2914 (1973) (in Russian).
 22. V.A. Granzhan, O.G. Kirillova. Physico-chemical study of N-methyl-2-pyrrolidone-methanol system. *Zh. Prikl. Khim.* **43**, 1875 (1970) (in Russian).
 23. <http://ddbonline.ddbst.de/DIPPR105DensityCalculation/DIPPR105CalculationCGI.exe?component=Ethanol>.
 24. F.X. Hasslon, R.H. Cole. Dielectric properties of liquid ethanol and 2-propanol. *J. Chem. Phys.* **23**, 1756 (1955).
 25. V.N. Makhlaichuk, N.P. Malomuzh. Manifestation of cluster excitations in dielectric properties of water vapor and liquid water as well as their heat capacity. *J. Mol. Liq.* **253**, 83 (2018).
 26. N.P. Malomuzh, V.M. Makhlaichuk. Dimerization degree of water molecules, their effective polarizability, and heat capacity of saturated water vapor. *Ukr. J. Phys.* **63**, 121 (2018).
 27. J.G. Kirkwood. Theory of solutions of molecules containing widely separated charges with special application to zwitterions. *J. Chem. Phys.* **2**, 351 (1934).
 28. И.Е. Тамм. *Основы теории электричества* (Физматлит, 2003).
 29. О.А. Осипов, В.И. Минкин, А.Д. Гарновский. *Справочник по дипольным моментам* (Высшая школа, 1971).
 30. P. Venkateswarlu, W. Gordy. Methyl alcohol II. Molecular structure. *J. Chem. Phys.* **23**, 1200 (1955).
 31. L.D. Landau, E.M. Lifshitz. *Statistical Physics* (Butterworth-Heinemann, 1980) [ISBN: 978-0-7506-3372-7].
 32. M. Gude, A.S. Teja. Vapor-liquid critical properties of elements and compounds. 4. Aliphatic alkanols. *J. Chem. Eng. Data* **40**, 1025 (1995).
 33. R.C. Wilhoit, J.Chao, K.R. Hall. Thermodynamic properties of key organic compounds in the carbon range C1 to C4. Part 1. Properties of condensed phases. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**, 1 (1985).
 34. J.F. Counsell, J.L. Hales, J.F. Martin. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. Part 16. Butyl alcohol. *Trans. Faraday Soc.* **61**, 1869 (1965).
 35. G.S. Parks, H.M. Huffman, M. Barmore. Thermal data on organic compounds. XI. The heat capacities, entropies and free energies of ten compounds containing oxygen or nitrogen. *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 7, 2733 (1933).
 36. K.K. Kelley. The heat capacities of ethyl and hexyl alcohols from 16 to 298 K and the corresponding entropies and free energies. *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 779 (1929).
 37. G.S. Parks, W.D. Kennedy, R.R. Gates *et al.* Thermal data on organic compounds XXVI. Some heat capacity, entropy and free energy data for seven compounds containing oxygen. *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 56 (1956).
 38. C. Spizzichino. Contribution a l'etude des tensions de vapeur et des chaleurs de vaporisation des acides gras, esters methyliques et alcools gras a des pressions inferieures a 1 mm de mercure. *J. Recherch. CNRS* **34**, 1 (1956).

Одержано 25.04.19

V.Ya. Gotsul'skiy, N.P. Malomuzh, V.E. Chechko

EXTRAORDINARY PROPERTIES
OF ALCOHOLS FROM THE HOMOLOGOUS
SERIES OF METHANOL

S u m m a r y

Non-trivial properties of thermodynamic quantities such as the density, the critical and triple point temperatures, and their ratio, as well as the optical and dielectric properties, have been analyzed for primary alcohols from the methanol series. The aim is to reveal relationships among their values measured at the same temperatures for alcohols with different ordinal numbers m 's in the methanol series. It is shown that the non-monotonic character of the temperature dependences of alcohol densities is associated with methanol rather than ethanol, as may seem at first glance. The critical temperature of methanol also deviates from the quasilinear dependence of the critical alcohol temperatures on m . With the growing m , the ratio between the critical and triple-point temperatures for alcohols is shown to tend to the corresponding value for water. Simple linear dependences of the electronic and effective static polarizabilities of alcohol molecules on m are established. The transverse and longitudinal components of the polarizability tensor for alcohol molecules are found. The dipole moments of the closest neighbor molecules in the alcohols are proved to anticorrelate, i.e. to orient in opposite directions.