

В.Є. ЧЕЧКО

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

ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ КЛАСТЕРИЗАЦІЇ В СПИРТОВО-ВОДНИХ РОЗЧИНАХ III

УДК 538.9

У роботі обговорюються особливості кластеризації у водних розчинах одноатомних спиртів. Основна увага фокусується на деталях кластеризації у водних розчинах перших чотирьох спиртів гомологічного ряду метанолу та ізомерів бутанолу. Приймається, що об'єм елементарного кластера, виявляється меншим за сумарний молекулярних об'ємів компонент, що утворюють цей кластер. Визначено ступінь кластеризації водних розчинів за температури 15 °C у концентраційних інтервалах від 0 до концентрації, що відповідає особливій точці розчину конкретного спирту. Отримано концентраційну залежність ступеня кластеризації водних розчинів ізомерів бутанолу за температури 20 °C.

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

1. Вступ

Водно-спиртові розчини являють собою складні системи, властивості яких суттєво залежать від концентрації компонентів. Перші систематичні роботи по вивченню об'ємних властивостей розчинів були виконані Д.І. Менделєєвим [1, 2]. Об'єктами досліджень були водні розчини етанолу та сірчаної кислоти, основна увага приділялася явищу теплового розширення розчинів. Прогрес у дослідженнях волюметричних властивостей розчинів відображено у монографіях [1, 3]. Ці дослідження є актуальними і до сьогодні [4].

Відхилення розчинів від ідеальності, в першу чергу, зумовлюється водневими зв'язками між їх молекулами. Вважається, що водневі зв'язки існують як між молекулами окремих компонентів, так і між молекулами різних компонентів. До таких розчинів належать водні розчини спиртів, первинних та вторинних амінів та розчини двох спиртів.

Кожна молекула одноатомного спирту може утворювати два водневі зв'язки, а кожна молекула води – чотири.

Відомо, що енергія взаємодії молекул спирту і води перевищує енергію взаємодії однотипних молекул [5, 6]. Так, наприклад, у [7] теоретично розраховано енергію водневого зв'язку між молекулами етанолу (5,66 ккал/моль), яка є меншою за енергію водневого зв'язку типу “вода-етанол” (5,85 ккал/моль).

Кластеризація водних розчинів спиртів (метанолу та етанолу) у інтервалах $x_p \leq x \leq 1$ [8] та $0 \leq x \leq x_p$ [9], де x_p – мольна доля спирту, що відповідає особливій точці розчинів [10–13], розглядалась у роботах [8, 9]. Вважається, що водний розчин алкоголю є сумішшю трьох компонентів (речовин): води, спирту та кластерів, що утворені молекулами спирту та води. Утворення третього компонента відбувається за рахунок міжмолекулярної взаємодії молекул води та алкоголю. У роботах [8, 9] було отримано співвідношення для густини та ступеня кластеризації розчинів за умов

© В.Є. ЧЕЧКО, 2021

додавання до води певної кількості спирту [8] або при додаванні до спирту певної кількості води [9].

В представленій роботі буде розглянуто узагальнення викладеного у [8,9] підходу на більш широку групу водних розчинів одноатомних спиртів.

2. Застосування групової моделі для опису кластеризації в розчинах

Основна ідея групової моделі, що була запропонована Ленгмюром [14], полягає у розподілі молекул розчину по декількох групах. Приймається, що всі наявні групи вносять адитивні внески у властивості розчину. Основні результати застосування цієї моделі добре відображено у [15].

Важливою характеристикою водних розчинів спиртів є ступінь їх кластеризації $Z_a(x, T)$ – відношення числа молекул алкоголю $N_a^{(c)}$, які є кластеризованими, до повного їх числа N_a :

$$Z_a(x, T) = N_a^{(c)} / N_a.$$

Для визначення $Z_a(x, T)$ у роботах [8, 9] було зроблено такі припущення:

1) в особливій точці розчин є повністю кластеризований;

2) при додаванні спирту до води [8] та води до спирту [9] речовина, що додається, кластеризується лише частково, що відображається значеннями ступеня кластеризації спирту $Z_a(x, T)$ та води $Z_w(x, T)$. Обидві ці характеристики є функціями концентрації та температури.

На підтримку цих припущень можна навести висновки з роботи [16], де у водних розчинах метанолу з концентраціями, близькими до $x \approx 0,1669$, навколо однієї молекули метанолу розташовується щонайменше п'ять молекул води, що свідчить (див. [16]) про повну кластеризацію розчину. У роботі [17] досліджуються розчини вода-метанол. У ролі критерію кластеризації використовуються відстані між молекулами. Для води цей критерій був запропонований у [18]. Дві молекули води вважаються пов'язаними водневими зв'язками, якщо відстань між їх атомами кисню є меншою $3,2 \text{ \AA}$ [18]. У роботі [19] критерієм кластеризації є визначення відстані між молекулами вуглецю. Авторами [19] показано, що за концентрації $x = 0,1$, ступінь кластеризації досягає 74,9%, концентрація його особливої точки становить $x_p = 0,165$. Такий же результат отримано у роботі [20]. У водних розчинах метанолу при співвідношенні молекул води

та спирту 7 : 2 спостерігається максимум на ізотермі в'язкості [20]. Наявність максимуму пояснюється тим, що водневі зв'язки молекул води за цієї температури насичуються молекулами спирту [20] і відбувається повна кластеризація розчину. С точки зору уявлення про максимальну стабілізацію структури води молекулами неелектролітів у роботі [21] показано, що у водних розчинах метанолу це явище спостерігається за концентрації $x \approx 0,17$.

Нехай розчин складається з N молекул розчинника та розчиненої речовини $N = N_w + N_a$ де, відповідно, N_w і N_a – кількості молекул води та спирту. Молекули води N_w розподіляються на молекули, що входять до складу кластерів та "вільні": $N_w^{(c)}$ і $N_w^{(nc)}$. Аналогічно маємо для молекул спирту $N_a^{(c)}$ і $N_a^{(nc)}$.

У відповідності з груповою моделлю об'єм суміші дорівнює

$$V_s = v_w N_w^{(nc)} + v_a N_a^{(nc)} + v_c (N_w^{(c)} + N_a^{(c)}).$$

Тут v_w , v_a , v_c – відповідно, молярні об'єми води, спирту та кластеризованого компонента. Після простих перетворень знаходимо:

$$V_s = v_w N_w + v_a N_a + N_a^{(c)} (v_c - v_a) + N_w^{(c)} (v_c - v_w).$$

З урахуванням, що, $N_a = xN$, $N_w = (1 - x)N$, де x – мольна частка спирту у розчині, маємо

$$V_s = v_w (1 - x)N + v_a xN + N_a^{(c)} (v_c - v_a) + N_w^{(c)} (v_c - v_w).$$

Параметр $Z_a = N_a^{(c)} / N_a$ задає частку кластеризованих молекул спирту і визначає об'єм V_s розчину

$$V_s = v_w (1 - x)N + v_a xN + Z_a xN (v_c - v_a) + N_w^{(c)} (v_c - v_w).$$

Як і раніше, у [8,9], склад кластерів будемо визначати за допомогою параметра $k = N_w^{(c)} / N_a^{(c)}$, який дорівнює відношенню у кластерах кількості молекул води до кількості молекул спирту. Тоді для кількості молекул води, що складають кластеризований компонент $N_w^{(c)} = k N_a^{(c)} = k Z_a x N$, а для молярного об'єму розчину отримуємо:

$$V_\mu = v_w (1 - x - k Z_a x) + v_a (1 - Z_a) x + v_c (1 + k) Z_a x. \quad (1)$$

У згоді з цим для густини розчину маємо

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

Звідси випливає, що ступінь кластеризації молекул спирту задовольняє рівняння:

$$Z_a = \frac{1}{x} \frac{\frac{m_w(1-x) + m_a x}{\rho_s} - v_a x - v_w(1-x)}{v_c(1+k) - v_a - v_w k}. \quad (2)$$

Значимо, що ступені кластеризації молекул спирту Z_a та води $Z_w(x, T) = N_w^{(c)}/N_w$ пов'язані між собою співвідношенням

$$Z_w(1-x) = Z_a x k.$$

В особливій точці згідно з рівнянням (2) $Z_a = 1$. Це підтверджує наше основне припущення [8, 9], що в особливій точці розчин є повністю кластеризованим, а параметр k дорівнює:

$$k = \frac{1-x_p}{x_p}. \quad (3)$$

Ступінь кластеризації всіх молекул розчину $Z_s = 1$ дорівнює:

$$\begin{aligned} Z_s &= \frac{N_w^{(c)} + N_a^{(c)}}{N_w + N_a} = \frac{Z_a N_a + Z_a N_a k}{N_w + N_a} = \\ &= Z_a(1+k) \frac{N_a}{N_w + N_a} = Z_a(1+k)x. \end{aligned} \quad (4)$$

У особливій точці рівняння (4) набуває вигляду $Z_s = Z_a(1+k)x_p = Z_a$ такого ж, що отримано в [8, 9].

З вихідних співвідношень неважко отримати зв'язок між Z_a , Z_w та Z_s

$$Z_s = Z_w(1-x)Z_a x.$$

Слід підкреслити, що Z_a і Z_w також є функціями концентрації та температур.

Розглянемо рівняння (2) більш ретельно. З урахуванням (3) ця формула набуває такого вигляду:

$$Z_a = \frac{x_p}{x} \frac{V^E(x)}{V^E(x_p)} = \frac{V^E(x)/x}{V^E(x_p)/x_p}, \quad (5)$$

$$V^E(x) = V - V_{id},$$

де $V^E(x)$, V_{id} та V_s – надлишковий, ідеальний та реальний об'єми розчину. Слід зазначити, що рівняння (5) отримано за умов, що параметр k є незмінним і визначається за формулою (3).

Зауважимо, що концентраційна залежність надлишкового об'єму найчастіше апроксимується формулою Редліха–Кістера [22, 23] $V^E = x(1-x) \sum_{i=1}^n A_i(T, P)(1-2x)^i$, де $A_i(T, P)$ – функції температури та тиску. Внаслідок цього при $x \rightarrow 0$ відношення $V^E(x)/x$ має кінцеве значення.

У особливій точці ступінь кластеризації спирту набуває максимального значення: $(\partial Z_a / \partial x)_{PT} = 0$. Оскільки

$$\frac{\partial Z_a}{\partial x} = \frac{x_p}{V^E(x_p)} [v_w - \bar{v}_w], \quad (6)$$

то екстремум концентраційної залежності Z_a досягається за умови:

$$(v_w - \bar{v}_w)|_{x=x_p} = 0,$$

де $\bar{v}_w = V - x(\partial V / \partial x)_{PT}$.

Розрахунок за формулою (6) для водних розчинів метанолу показує вельми задовільне узгодження з результатами, отриманими за допомогою цифрової обробки похідної від (2). Як і очікувалось, в особливій точці концентраційна залежність ступеня кластеризації набуває максимального значення. Ці факти підтверджують наше припущення про утворення у розчинах метанолу елементарних кластерів [6, 24] зі співвідношенням: $k = N_w^{(c)}/N_a^{(c)} \approx 5,06$. Але для розчинів інших спиртів, за умови незалежності параметра k від концентрації розчину, результати розрахунків за рівнянням (6) та (2), як це зроблено у [8, 9], показують некоректні значення при $x \leq x_p$.

В роботах [8, 9] було показано, що для розчинів метанолу в усьому інтервалі їх концентрацій $Z_a \leq 1$. Але для етанолу на концентраційних залежностях Z_a спостерігається ділянка, де $Z_a > 1$. Ця проблема долається в [8, 9] завдяки введенню залежності k від концентрації розчину:

$$k(x) = \begin{cases} (1-x_p)/x_p, & x \leq x_p, \\ (1-x)/x, & x > x_p. \end{cases} \quad (7)$$

Таке визначення параметра k можливо пояснити тим, що в інтервалі концентрацій $x > x_p$ у розчині утворюються кластери, складніші за елементарні [6, 24]. При цьому, ліворуч від особливої точки

($x \leq x_p$) у водних розчинах спиртів від метанолу до бутанолу утворюються лише елементарні кластери [6, 24].

Цей висновок узгоджується з результатами робіт [25–28].

У роботі [29] на виключно геометричних засадах запропоновано модель для розрахунку молярних об'ємів розчинів неелектролітів та пояснюються деякі інші властивості цих розчинів. Зокрема, значення молярного об'єму розчину V_μ дорівнює:

$$V_\mu = v_w + (\zeta - 1)v_w x, \quad (8)$$

де ζ – кількість молекул води, що витискає одна молекула неелектролітів з каркасу водневих зв'язків, та не руйнує його структуру: $\zeta = 2$ для метанолу і $\zeta = 3$ для етанолу (за температури 15 °C).

З рівнянь (1) та (8) випливає, що

$$\zeta = \left[\frac{v_c}{v_w} \frac{1}{x_p} - k - \frac{v_a}{v_w} \right] Z_a + \frac{v_a}{v_w}, \quad (9)$$

ζ залежить від співвідношення молярних об'ємів неелектроліту і кластеризованого компонента та води. Крім того ζ подібно Z_a залежить від концентрації та температури.

У випадку, коли всі молекули етанолу стають кластеризованими, тобто $Z_a = 1$, для молярного об'єму знаходимо $V_\mu = v_w + [(v_c/v_w)/x_p - k - 1]v_w x$. З порівняння його з формулою Маленкова (див. [29]) випливає

$$\zeta = \frac{1}{x_p} \frac{v_c}{v_w} - k.$$

Враховуючи температурну залежність відношення v_c/v_w , знаходимо, що параметр ζ лінійно зростає у інтервалі температур від 3,28 за 0 °C до 3,49 за 40 °C, що задовільно узгоджується з [29], де цей параметр приймає значення $\zeta = 3$ для водного розчину етанолу. За температури 15 °C наші розрахунки показують, що $\zeta = 3,43$.

Таблиця 1. Значення ζ для водних розчинів спиртів при $0 \leq x \leq x_p$ за температури 15 °C

Спирт	ζ
Метанол	$2,06 \leq \zeta \leq 2,10$
Етанол	$2,94 \leq \zeta \leq 3,22$
1-пропанол	$3,81 \leq \zeta \leq 3,99$
1-бутанол	$4,70 \leq \zeta \leq 4,77$

Іншій умові $Z_a = 0$ відповідає значення ζ від 3,17 до 3,28 у інтервалі температур від 0 °C до 40 °C. За 15 °C $\zeta \approx 3,22$.

Подібний розрахунок можливо виконати і для розчинів вода-метанол. В інтервалі температур від 0 °C до 20 °C ζ змінюється від 2,02 до 2,07, що практично співпадає з $\zeta = 2$ у [29].

У [29] зазначено, що значення параметра ζ має дещо замале значення. Автори пояснюють це тим, що не всі порожнечі у структурі зайняті молекулами води.

Розрахунок в інтервалі $0 \leq x \leq x_p$ за допомогою формули (9) концентраційної залежності параметра ζ призводить до таких значень ζ (див. табл. 1).

З табл. 1, випливає, що за малих концентрацій спостерігається вельми задовільна узгодженість значень ζ з [29]).

У роботі [30] визначено середній молярний об'єм розчину співвідношенням

$$V_s = \frac{1}{n_w + n_a} \left[n_w^{(nc)} v_w + n_a^{(nc)} v_a + \sum_i n_i V_i \right], \quad (10)$$

де n_i, V_i – кількість молекулярних комплексів та їх молярні об'єми. Цей результат узгоджується з нашим (див. (1)), якщо в третьому доданку (10) буде враховано тільки перший внесок.

3. Ступені кластеризації водних розчинів первинних спиртів гомологічного ряду метанолу

В подальшому обмежимося розглядом первинних спиртів гомологічного ряду метанолу у концентраційному інтервалі ліворуч від особливої точки x_p . Підкреслимо, що в нашому підході важлива роль належить таким припущенням:

- 1) в особливій точці розчин є повністю кластеризованим;
- 2) розчин в цьому інтервалі складається із води, спирту та елементарних кластерів.

Для порівняння концентраційних залежностей ступенів кластеризації водних розчинів різних спиртів перейдемо до нормованої концентрації x' , що визначається згідно з:

$$x' = \frac{x}{x_p}, \quad (11)$$

де x_p – концентрація водного розчину в особливий точці відповідного спирту.

Подальший аналіз концентраційного поведінки ступеня кластеризації спиртів виконується за даними густини їх водних розчинів: метанолу [31], етанолу [32], 1-пропанолу [33] та 1-бутанолу [34], в залежності від нормованої концентрації (див. рис. 1).

З рис. 1 бачимо, що зі зростанням порядкового номера спирту у гомологічному ряду (від метанолу до 1-пропанолу) ступінь кластеризації молекул спиртів зменшуються до 1-бутанолу, для якого Z_a – крива 4 розташовується над кривою 1.

Перехід до більш високих членів гомологічного ряду одноатомних спиртів супроводжується зростанням енергії взаємодії між молекулами спирт-спирт. Починаючи з деякого спирту, енергія міжмолекулярної взаємодії спирт-спирт стає порівняною за величиною з енергією взаємодії між молекулами вода-вода і вода-спирт, це призводить до обмеженості розчинності спиртів у воді. Так у [35, 36] показано, що розчинність перших трьох спиртів (метанол, етанол та 1-пропанол) є необмеженою. Але вже починаючи з 1-бутанолу всі наступні спирти мають обмежену розчинність [37] (див. табл. 2). Виключенням є третинний бутанол, який за кімнатних температур має необмежену розчинність у воді [38].

Виключне положення розчинів 1-бутанолу (див. рис. 1), на наш погляд, пов'язане з обмеженою розчинністю цього спирту у воді.

4. Ступені кластеризації водних розчинів 1-бутанолу та двох його ізомерів

На прикладі бутанолу розглянемо прояв ізомерії у концентраційних залежностях ступеню кластеризації їх водних розчинів. За експериментальними даними густини їх водних розчинів було виконано розрахунки ступеня кластеризації молекул спиртів: 1-бутанолу, 2-бутанолу та трет-бутанолу. Відповідні концентраційні залежності ступеня кластеризації молекул спирту Z_a у їх водних розчинах наведено на рис. 2.

З даних, наведених на рис. 2, випливає, що перехід від нормального спирту до першого та другого ізомерів призводить до зменшення ступеня кластеризації спирту у відповідному розчині. Крім того бачимо, що у розчинах трет-бутанолу ступінь кла-

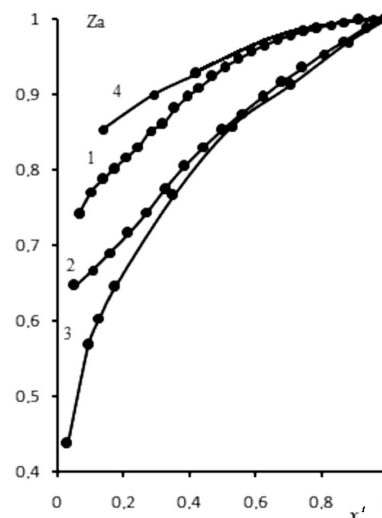


Рис. 1. Концентраційні залежності ступеня кластеризації молекул спиртів у водних розчинах первинних спиртів за температури 15 °C: 1 – метанол, 2 – етанол, 3 – 1-пропанол, 4 – 1-бутанол. Густини розчинів взяті з: [31] для метанолу, [32] – етанолу, [33] – 1-пропанолу, [34] – 1-бутанолу. Концентрація визначена за формулою (11)

стеризації є найменшою. Близькі значення Z_a для 1-бутанолу та 2-бутанолу пояснюються структурною подібністю молекул цих ізомерів.

5. Положення особливих точок водних розчинів одноатомних спиртів

На рис. 3 наведено концентрації особливих точок водних розчинів перших чотирьох спиртів гомологічного ряду одноатомних спиртів.

З рис. 3 випливає, що при переході до спиртів з більшими номерами у гомологічному ряду, концен-

Таблиця 2. Положення особливих точок водних розчинів спиртів x_p та розчинність спиртів у воді x_s

Спирт	x_p	x_s
Метанол	0,1650 [10–13]	Необмежено [35]
Етанол	0,0742 [10–13]	”
1-пропанол	0,0368 *	”
2-пропанол	0,05 *	”
1-бутанол	0,0140 *	0,023 [35], 0,0191 [38]
2-бутанол	0,0263 *	0,051 [38]
трет-бутанол	0,0365 *	Необмежено [35]

* Представлена робота.

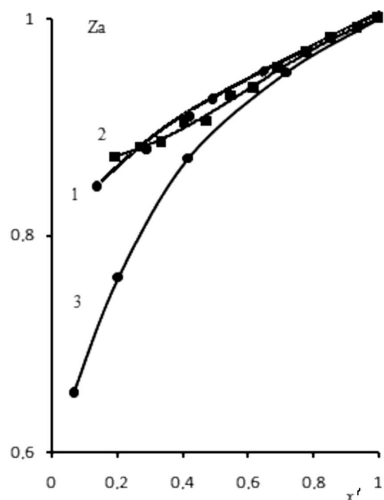


Рис. 2. Залежності ступеня кластеризації молекул ізомерів бутанолу від нормованої концентрації (див. (11)) у водних розчинах за температури 20 °С: крива 1 відповідає 1-бутанолу, 2 – 2-бутанол, 3 – трет-бутанол. Експериментальні дані густини взято з робіт [27, 34, 39–42]

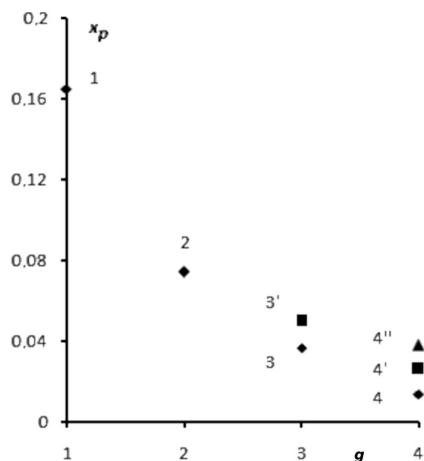


Рис. 3. Концентрації особливих точок одноатомних спиртів в залежності від їх номера g у гомологічному ряду: 1 – метанол; 2 – етанол; 3', 3'' – 1-пропанолу та 2-пропанолу; 4, 4', 4'' – 1-бутанол, 2-бутанол, трет-бутанол. Густини розчинів взято з ($g = 1$) [31] для метанолу, [32] – етанолу, [33, 43] – 1-пропанолу та 2-пропанолу, [34] – 1-бутанолу, [39, 40, 44] – 2-бутанолу, [41, 42] – трет-бутанолу

трація особливої точці x_p зменшується. Особливо цікавими є результати для розчинів пропанолу та бутанолу, яким властива ізометрія.

Нехай $x_p^{g(j)}$ позначає концентрацію особливої точки g -го спирту та j -го ізомеру в розчині. З наведе-

них даних випливає, що різниці концентрацій для ізомерів є еквідістантними

$$x_p^{3(1)} - x_p^{3(2)} \approx x_p^{4(1)} - x_p^{4(2)} \approx x_p^{4(2)} - x_p^{4(3)} \approx \approx 0,01-0,013.$$

Зазначимо, що ми обмежились тільки водними розчинами 4-х спиртів через відсутність достатньо детальних експериментальних даних, наприклад [45, 46].

6. Висновки

1. Термодинамічні властивості водних розчинів спиртів є наслідком формування трикомпонентного розчину, утвореного з молекул, води, спирту та кластерів одного типу, що складаються з молекул води та спирту. Найбільш стійкі є кластери зі складом $C_2H_5OH-12H_2O$ та ентальпією утворення $3,57k_B T$.

2. Ступінь кластеризації розчинів зменшується зі зростанням номера спирту в гомологічному ряду одноатомних спиртів (метанолового ряду), які необмежено розчинюються у воді. Разом з тим, ступінь кластеризації суттєво зростає для 1-бутанолу (з того самого метанолового ряду), який є обмежено розчинним у воді.

3. На прикладі бутанолу встановлено, що ступінь кластеризації зменшується з переходом до ізомерів більш високого порядку.

4. Особливі точки ізомерів спиртів розташовані еквідістантно, незалежно від номера спирту у гомологічному ряду одноатомних спиртів та номера ізомеру.

Ми щиро дякуємо академіку Леоніду Булавину за підтримку та стимулювання виконання цієї роботи, а також професорам Миколі Маломуржу та Володимирі Гоцульському за плідне та детальне обговорення отриманих результатів.

1. Д.И. Менделеев. *Растворы*. Серия “Классики науки” (Изд-во Академии наук СССР, 1956).
2. Г. Ландезен. *Исследования теплового расширения водных растворов* (Типография К. Маттисена, 1905).
3. А. Ладенбург. *Лекции по истории развития химии от Лавуазье до нашего времени: с присоединением очерка истории химии в России* акад. П.И. Вальдена (MATHESIS, 1917).

4. C. Sanchez, M. Aguilar, O. Pizio. On the apparent molar volume of methanol in water-methanol mixtures. Composition and temperature effects from molecular dynamics study. *Condens. Matter Phys.* **23**, 34601 (2020).
5. G.C. Benson, O. Kiyohara. Thermodynamics of mixtures of nonelectrolytes. I. Excess volumes of water-alcohol mixtures at several temperatures. *J. Sol. Chem.* **9**, No. 10, 791 (1980).
6. 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).
7. N. Nishi, K. Koga, C. Ohshima, K. Yamamoto, U. Nagashima, K. Nagami. Molecular association in ethanol-water mixtures studied by mass spectrometric analysis of clusters generated through adiabatic expansion of liquid jets. *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 5246 (1988).
8. V.E. Chechko, V.Ya. Gotsul'skiy. Qualitative analysis of clustering in aqueous alcohol solutions. *Ukr. J. Phys.* **63**, 521 (2018).
9. V.E. Chechko, V.Ya. Gotsul'skiy, T.V. Diieva. Qualitative analysis of clustering in aqueous alcohol solutions II. *Ukr. J. Phys.* **64**, 143 (2019).
10. V.E. Chechko, V.Ya. Gotsul'skiy, M.P. Malomuzh. Peculiar points in the phase diagram of the water-alcohol solutions. *Condens. Matter Phys.* **16**, 23006 (2013).
11. V.Ya. Gotsul'skiy, N.P. Malomuzh, V.E. Chechko. Particular points of water-alcohol solutions. *Russ. J. Phys. Chem. A* **89**, 207 (2015).
12. V.Ya. Gotsul'skiy, N.P. Malomuzh, M.V. Timofeev, V.E. Chechko. Contraction of aqueous solutions of monoatomic alcohols. *Russ. J. Phys. Chem. A* **89**, 51 (2015).
13. V.Ya. Gotsul'skiy, 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).
14. I. Langmuir. The distribution and orientation of molecules. *Colloid Symp. Monograph* **3**, 48 (1925).
15. Н.А. Смирнова. *Молекулярная теория растворов* (Химия, 1987).
16. N. Micali, S. Trusso, C. Vasi, D. Blaudez, F. Mallamace. Dynamical properties of water-methanol solutions studied by depolarized Rayleigh scattering. *Phys. Rev. E* **54**, 1720 (1996).
17. Y. Zhong, G.L. Warren, S. Patel. Thermodynamic and structural properties of methanol-water solutions using nonadditive interaction models. *J. Comput. Chem.* **29**, 142 (2008).
18. A. Geiger, F.H. Stillinger, A. Rahman. Aspects of the percolation process for hydrogen-bond networks in water. *J. Chem. Phys.* **70**, 4185 (1979).
19. L. Dougan, S.P. Bates, R. Hargreaves, J.P. Fox, J. Crain, J.L. Finney, V. Reat, A.K. Soper. Methanol-water solutions: A bi-percolating liquid mixture. *J. Chem. Phys.* **121**, 6456 (2004).
20. M. Ageno, C. Frontali. Viscosity measurements of alcohol-water mixtures and the structure of water. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **54**, 856 (1967).
21. М.Н. Буслаева, О.Я. Самойлов. Термохимические исследования стабилизации структуры воды молекулами неэлектролита. *Журнал структурной химии* **4**, 4 502 (1963).
22. O. Redlich, A.T. Kister. Thermodynamics of nonelectrolyte solutions- x - y - t relations in a binary system. *Ind. Eng. Chem.* **40**, 341 (1948).
23. O. Redlich, A.T. Kister. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Industr. Eng. Chem.* **40**, 345 (1948).
24. L.A. Bulavin, V.Y. Gotsul'skii, N.P. Malomuzh, V.E. Chechko. Relaxation and equilibrium properties of dilute aqueous solutions of alcohols. *Russ. Chem. Bull.* **65**, 851 (2016).
25. Я.В. Зельцер. Теплота смешения растворов этанол-вода. *Ферментная и спиртовая промышленность* **4**, 11 (1966).
26. Д.Д. Гриншпан, И.И. Лиштван, А.А. Матвеев. Ассоциаты и азеотроп воды с этанолом. *Весті Національна Академія Навук Беларусі. Серія хімічних наук* **4**, 41 (2012).
27. Y.B. Monakhova, T.M. Varlamova, S.P. Mushtakova, E.M. Rubtsova. Association in solutions of monoatomic alcohols and their mixtures with water. *Russ. J. Phys. Chem. A* **86**, 380 (2012).
28. T. Fukasawa, Y. Tominaga, A. Wakisaka. Molecular association in binary mixtures of tert-butyl alcohol-water and tetrahydrofuran-heavy water studied by mass spectrometry of clusters from liquid droplets. *J. Phys. Chem. A* **108**, 59 (2004).
29. G.G. Malenkov. Geometrical aspect of the stabilization of the structure of water by nonelectrolyte molecules. *J. Struct. Chem.* **7**, 321 (1966).
30. И.Н. Кочнев. Объемные эффекты в спиртово-водных растворах *Молекулярная физика и биофизика водных систем* **1** 19 (1973).
31. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 44th ed. (CRC Press, 1962).
32. *Таблицы для определения содержания этилового спирта в водноспиртовых растворах* (Изд-во стандартов, 1972).
33. C. Dethlefsen, P.G. Sørensen, A. Hvidt. Excess volumes of propanol-water mixtures at 5, 15, and 25 °C. *J. Solut. Chem.* **13**, 191 (1984).
34. A.F. Cristino, L.C.S. Nobre, F.E.B. Bioucas, A.F.S. Santos, A.N. de Castro, I.M.S. Lampreia. Volumetric and sound speed study of aqueous 1-butanol liquid mixtures at different temperatures. *J. Chem. Thermodyn.* **134**, 127 (2019).
35. K. Kinoshita, H. Ishikawa, K. Shinoda. Solubility of alcohols in water determined the surface tension measurements. *Bull. Chem. Soc. Japan* **31**, 1081 (1958).

36. A.F.M. Barton, *Volume Editor, Solubility Data Series. Alcohols With Water* (Pergamon Press, 1984).
37. R. Stephenson, J. Stuart, M. Tabak. Mutual solubility of water and aliphatic alcohols. *J. Chem. Eng. Data* **29**, 287 (1984).
38. C.L. Yaws, J.R. Hopper, S.D. Sheth, M. Han, R.W. Pike. Solubility and Henry's law constant for alcohols in water. *Waste Manag.* **17**, 541 (1998).
39. F. Franks, H. T. Smith. Precision densities of dilute aqueous solutions of the isomeric butanols. *J. Chem. Eng. Data* **13**, 538 (1968).
40. S.L. Outcalt, A. Laesecke, T.J. Fortin. Density and speed of sound measurements of 1- and 2-butanol. *J. Mol. Liq.* **151**, 50 (2010).
41. A. Hvidt, R. Moss, G. Nielsen. Volume properties of aqueous solutions of tert-butyl alcohol at temperatures between 5 and 25°C. *Acta Chem. Scandinavica B* **32**, 274 (1978).
42. P.K. Kipkemboi, A.J. Easta. Densities and viscosities of binary aqueous mixtures of nonelectrolytes: tert-Butyl alcohol and tert-butylamine. *Can. J. Chem.* **79**, 1937 (1994).
43. Fong-Meng Pang, Chye-Eng Seng, Tjoon-Tow Teng, M.H. Ibrahim. Densities and viscosities of aqueous solutions of 1-propanol and 2-propanol at temperatures from 293.15 K to 333.15 K. *J. Mol. Liq.* **136**, 71 (2007).
44. M. Chaudhry, J. Lamb. Excess volumes of (2-butanol + water) at pressures up to 220 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* **18**, 665 (1986).
45. Y.-H. Pai, L.-J. Chen. Viscosity and density of dilute aqueous solutions of 1-pentanol and 2-methyl-2-butanol. *J. Chem. Eng. Data* **43**, 665 (1998).
46. K. Zeménkova, D. González-Salgado, E. Lomba, L. Romani. Temperature of maximum density for aqueous mixtures of three pentanol isomers. *J. Chem. Thermodyn.* **113**, 369 (2017).

Одержано 22.12.20

V.E. Chechko

QUALITATIVE ANALYSIS
OF THE CLUSTERING IN WATER
SOLUTIONS OF ALCOHOLS III

Peculiarities of the clustering in aqueous solutions of monohydric alcohols have been discussed. The main attention is focused on the details of clustering in aqueous solutions of four first alcohols in the methanol homologous series, as well as butanol isomers. The volume of an elementary cluster is assumed to be smaller than the total volume of the components forming this cluster. The clustering degree is determined at a temperature of 15 °C and in the concentration interval $0 \leq x \leq x_p$, where x_p is the molar concentration of alcohol molecules at the special point. The clustering degree for the aqueous solutions of butanol isomers at 20 °C is estimated as well.

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