

ТЕПЛОФІЗИКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

УДК 539.2

Стіранець М.В.

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська 2, Одеса, 65082
E-mail: stiranecmarinka@gmail.com

Кондуктометричні і оптичні властивості водних розчинів пропанолів в околі їх особливих точок

У роботі експериментально досліджується зв'язок кондуктометричних та оптичних характеристик водних розчинів ізомерів пропанолу в околі їх особливої точки. Особливими приймаються точки, у яких: 1) перетинаються криві контракції (відносного надлишкового об'єму) за різних температур; 2) спостерігається аномальний максимум інтенсивності молекулярного розсіяння світла. Дослідження концентраційної поведінки показника заломлення водного розчину ізопропанолу та його кондуктометричних характеристик (провідності G , електричної ємності C та діелектричної проникності ϵ) показали відхилення від монотонної залежності симетрично точки з концентрацією $x = 0,06$ мольної частки, що добре корелює з експериментами по розсіянню світла і свідчить про структурні зміни у системі. Також концентраційна поведінка електрофізичних параметрів абсолютно корелює з встановленням стаціонарних значень при вимірюванні імпедансу. Відхилення кривих від монотонного тренду були отримані після тривалого витримування розчинів (тиждень та більше), необхідного для встановлення рівноважного стану. Показано, що в околі особливої точки розчин стає нестійким, внаслідок чого ступінь оптичної неоднорідності істотно зростає. Утворюється мікронеоднорідна структура й наявна тонка структура аномального піку розсіяння. В статті було запропоновано застосувати опис електричних параметрів нанофлюїдів до чистих молекулярних розчинів, які можуть вважатися в особливій точці колоїдною системою. Кондуктометричні та оптичні особливості корелюють, оскільки на границях мікронеоднорідностей проходять процеси з виникненням подвійного діелектричного шару за рахунок дуже малих кількостей домішок як і у колоїдних системах. Подвійний діелектричний шар відіграє суттєву роль у формуванні провідності та діелектричної проникності водних розчинів пропанолів в околі їх особливих точок.

Ключові слова: вода, пропанол, особливі точки, рефракція, кондуктометрія

Вступ. Водні розчини різних речовин давно й, мабуть, назавжди зайняли основне місце в житті та технологіях людини в силу багатьох особливостей води. Вода не тільки є основою життя. Вона має визначальний вплив на протікання багатьох фізико-хімічних, біологічних, геологічних і технологічних процесів. Одним із широко досліджуваних ефектів у деяких водних розчинах, наприклад водних розчинах спиртів, є аномальне світлорозсіяння за малих концентрацій спирту, який вперше спостерігав М. Ф. Вукс ще в 60-х роках минулого століття [1-4]. Цей же діапазон концентрацій властивий ряду медичних і промислових застосувань розчинів даного типу.

У роботах [5-8] було показано, що є органічний зв'язок між аномаліями різних фізичних величин у околі точки з концентрацією, що відповідає аномаль-

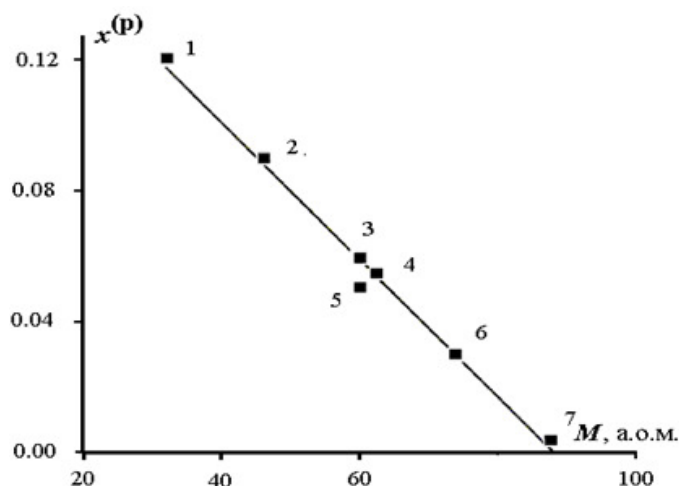


Рис. 1. Залежність координат особливої точки розчинів спиртів $x^{(p)}$ [7], визначені за аномальним розсіянням світла, від молекулярної маси розчинених спиртів: 1 – метанол; 2 – етанол; 4 – етиленгліколь; 6 – третинний бутанол; 7 – пентанол. В центрі кривої точки відповідають ізомерам: 5 – н-пропанол (пропиловий спирт, 1 – пропанол) та 3 – ізопропанол (2-пропанол).

ному світлорозсіянню, з такою базовою величиною, як густина рідинної системи. При утворенні водно-спиртових розчинів загальний об'єм розчину V_{12} відрізняється від суми початкових об'ємів V_1 і V_2 його компонентів. Така поведінка розчину характеризується безрозмірним параметром

$$\varphi = \frac{V_{12}}{V_1 + V_2} - 1, \quad (1)$$

який прийнято називати контракцією. Фізично - це відносний надлишковий об'єм, який визначається не тільки відхиленням системи від ідеальної поведінки, а і суто геометричними параметрами молекул.

У роботі [9] було встановлено фізичну природу виникнення у водних розчинах спиртів особливих точок та зростання флуктуацій в їх околі, а також запропоновано розв'язання проблеми утворення аномального (низькоконцентраційного) піку молекулярного розсіяння світла у таких розчинах. Було показано, що особливу точку $x^{(p)}$ можна ввести за умови перетинання температурно-концентраційних залежностей контракції (1). Аналіз літературних даних дозволив отримати залежність координати особливої точки $x^{(p)}$, яку визначали за аномальним розсіянням світла для розчинів спиртів гомологічного ряду метанолу [7]. Всі експериментальні дані добре описуються лінійною залежністю від молярної маси спирту (рис. 1), але для розчинів ізомерів пропанолу, які вивчаються у цій роботі концентраційне положення особливої точки дещо відрізняються.

Проведена методом найменших квадратів обробка експериментальних даних дала можливість з похибкою <2% описати цю залежність як

$$x^{(p)} = 0.002(88 - M),$$

де M – молекулярна маса відповідного спирту.

1.Зв'язок контракції, діелектричних та кондуктометричних параметрів водних розчинів пропанолів в околі особливої точки. Ефекти, що

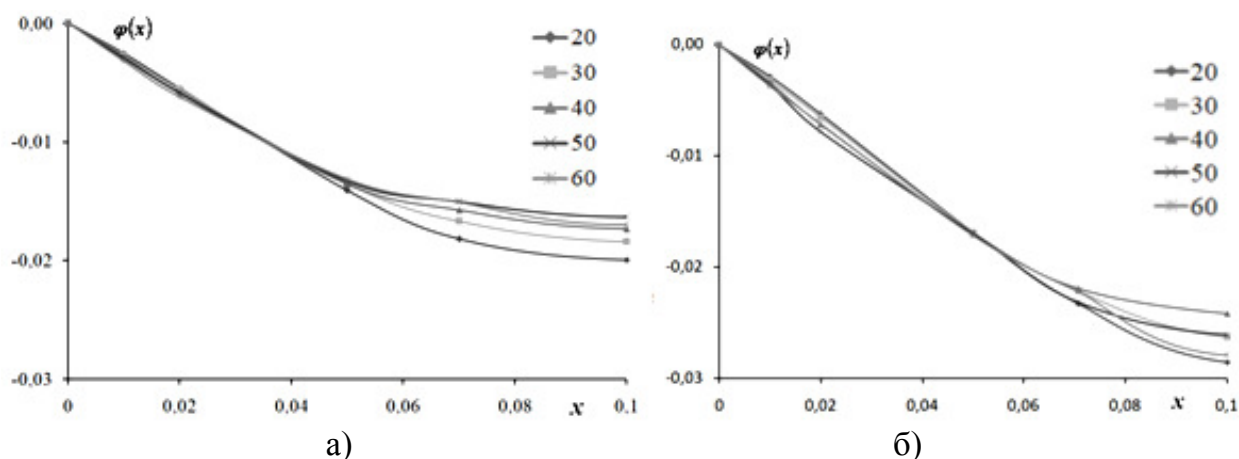


Рис. 2. Особливі точки водних розчинів спиртів, визначені по перетину кривих контракцій за температур від 20°C до 60°C: а) пропиловий; б) ізопропиловий спирти. Розраховано за даними густини розчинів по [10].

пов'язані з особливостями контракції найбільш ярко проявляються для водних розчинів вода-етанол. Саме на прикладі їх було встановлено природу аномального розсіяння світла у [5,6], зведенням її до виникнення мікронеоднорідної структури у розчинах. На рис.1 очевидно, що особливі точки для ізомерів пропанолу дещо відрізняються, тобто явище обумовлюється не стільки співвідношенням об'ємів молекул (який є пропорційним молекулярній масі) у розчині, а і формою молекул, що впливає на їх питомий (ефективний) об'єм.

Нами було розраховано (див. рис.2) контракції (1) водних розчинів двох ізомерів пропанолу: n-пропанол (пропанол, нормальний пропанол, 1-пропанол) та ізопропанол (2-пропанол). Для цього скористались даними по концентраційним залежностям водних розчинів пропанолів за різних температур [10].

Очевидно, що положення отриманих особливих точок за контракцією дуже близькі до піків аномального розсіяння світла (рис.1). Тобто до них може бути застосована така саме модель фізичного явища, що і для добре досліджених водних розчинів етанолу. Оскільки було показано виникнення мікронеоднорідностей у розчинах в околі особливої точки і наявність тонкої структури аномального піку розсіяння [11], нами було запропоновано застосувати опис електричних параметрів нанофлюїдів [12] до чистих молекулярних розчинів, які можуть вважатися в особливій точці колоїдною системою.

Додатково нами було проведення дослідження концентраційної поведінки показника заломлення водного розчину ізопропанолу та його кондуктометричних характеристик рефрактометра РФ-5, ИРФ-23. На рис. 3 представлено залежність показника заломлення водних розчинів ізопропанолу за температури 25°C. Як і у роботі [13] отримано відхилення від монотонної залежності симетрично точки 0,06 мольної частки, що добре корелює з експериментами по розсіянню світла і свідчить про структурні зміни системи. Підкреслимо, що отримані відхилення були отримані після тривалого витримування розчинів, близько декілька діб, а самі відхилення були значно більшими за точність вимірювання $\delta n = 0.001$.

Широке використання у дослідженні розчинів та чистих речовин знайшла кондуктометрія. Вона представляє сукупність великого числа методів вимірю-

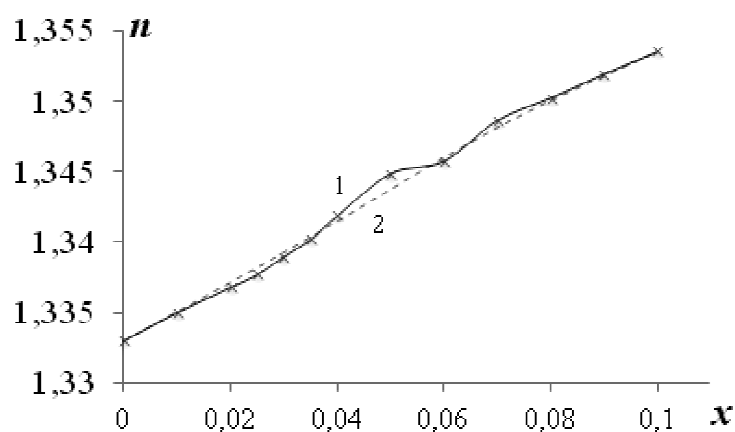


Рис. 3. Залежність показник заломлення n водних розчинів ізопропилового спирту від їх концентрації (x) при температурі 25°C : 1 – результати наших вимірів (суцільна лінія), 2 – довідкові дані (пунктирна лінія) [14]. Похибка вимірювання показника заломлення сумірна з позначками на графіку.

вання переважно активною складовою імпедансу, тобто повного опору комірки з речовиною. Перевагами кондуктометрії є: висока точність і простота методик [15, 16]. У даній роботі нами використовувався низькочастотний контактний метод кондуктометрії.

Дані, які було отримано для водних розчинів ізопропанолу кондуктометриєю у плоскому вимірювальному конденсаторі з платиновими електродами на частоті 1 кГц також показали наявність двох піків. Вони так само, як і для залежностей показника заломлення, розташовані симетрично точки 0,06 мольної частки (див. рис. 4, рис. 5). Межа допустимої основної похибки 0,1%. Концентраційна поведінка електрофізичних параметрів (ємності та електропровідності) абсолютно корелює з встановленням стаціонарних значень при вимірюванні імпедансу.

Таким чином, з результатів, представлених на рис.4 та рис.5 можна довести, що у водних розчинах, дійсно, утворюється мікронеоднорідна структура, а кондуктометричні та оптичні особливості корелюють, оскільки на границях мікронеоднорідностей проходять такі саме процеси з виникненням подвійного ді-

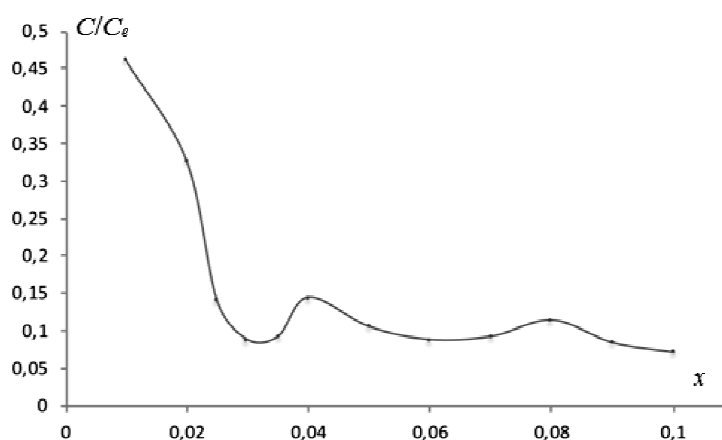


Рис. 4. Концентраційна залежність для водних розчинів ізопропанолу відносної ємності (C/C_e , де C_e – ємність при заповненні приладу чистою водою) конденсаторної комірки з платиновими електродами. Температура 25°C .

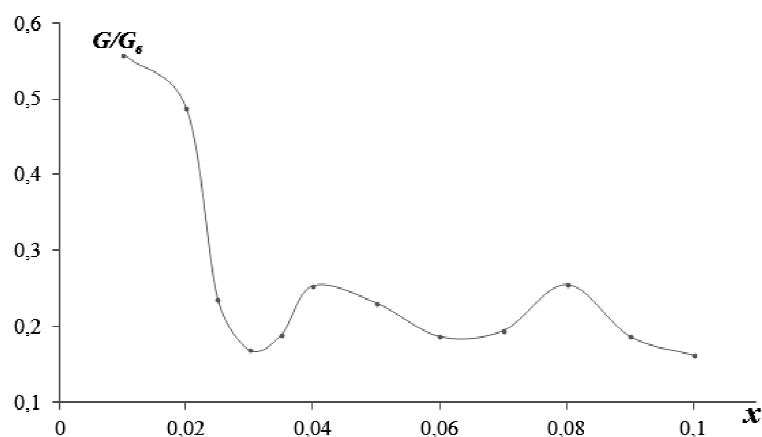


Рис. 5. Концентраційна залежність для водних розчинів ізопропанолу відносної провідності (G/G_0 , де G_0 – провідність при заповненні приладу чистою водою) конденсаторної комірки з платиновими електродами. Температура 25°C.

електричного шару за рахунок дуже малих кількостей домішок як і у колоїдах. Подібні залежності провідності та діелектричної проникності у нанофлюїдах Al_2O_3 у ізопропанолі було добре досліджено та пояснено у [12].

Висновки. Нами було показано, що: 1) для встановлення рівноважного стану у низькоконцентраційних водних розчинах ізопропанолу так як і для розчинів вода-етанол [9] необхідно досить великий проміжок часу - декілька діб; 2) положення аномального (низькоконцентраційного) піку молекулярного розсіювання світла корелює з результатами аналізу контракції водних розчинів ізопропанолу та виявленими в даній області особливостями їх оптичних та кондуктометричних характеристик; 3) збіг поведінки термодинамічних, оптичних та електрофізичних характеристик розчинів вода-пропанол є проявом їх структурних особливостей та схожістю мікронеоднорідного розчину з дійсними колоїдними системами (нанофлюїдами).

Література:

1. Вукс М. Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах – Л.: ЛГУ, 1977. – 320 с.
2. Фабелинский И. Л. Молекулярное рассеяние света – М.: Высшая школа, 1965. – 512 с.
3. Анисимов М. А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах – Москва: Наука, 1987. – 271с.
4. Вукс М.Ф., Шурупова Л. В. Рассеяние света растворами пропиловых спиртов в воде и тяжелой воде // Журнал структурной химии. – 1971. – Т. 12. – С. 712-713.
5. Gotsulskiy V. Ya., Malomuzh N. P., Chechko V. E. Particular Points of Water-Alcohol Solutions // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2015. – Vol. 89, № 2. – P. 207-213.
6. Gotsulskiy 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. – Vol. 87, № 10. – P. 1638-1644.

7. *Bulavin L. A., Gotsulskiy V. Ya., Chechko V. E.* Peculiarities in the establishment of equilibrium state in diluted aqueous solutions of glicerol // Ukrainian Journal of Physics. – 2014. – Vol. 59, № 7. – P. 689-695.
8. *Гоцульський В. Я., Чечко В. Є., Мельник Ю. А.* Природа розсіяння світла водними розчинами спиртів в околі їх особливих точок // Український фізичний журнал. – 2015. – № 8. – С. 782-794.
9. *Bulavin L. A., Gotsulsky V. Ya., Malomuzh N. P., and Chechko V. E.* Relaxation and equilibrium properties of dilute aqueous solutions of alcohols // Russian Chemical Bulletin. – 2016. – Vol. 65 – P. 851-876.
10. *Pang F. M., Seng C. E., Teng T. T., and Ibrahim M. H.* Densities and viscosities of aqueous solutions of 1-propanol and 2-propanol at temperatures from 293.15 K to 333.15 K // Journal of Molecular Liquids. – 2007. – Vol. 136. – P. 71-78.
11. *Гоцульський В. Я., Свечнікова О. С., Стіранець М. В.* Тонка структура низькоконцентраційного піку розсіяння світла водними розчинами етанолу // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія фізико-математичні науки. – 2015. – №2. – С. 255-258.
12. *Sushko M. Ya, Gotsulsky V. Y., Stiranets M. V.* Finding the effective structure parameters for suspensions of nano-sized insulating particles from low-frequency impedance measurements // Journal of Molecular Liquids – 2016. – Vol. 222. – P. 1051-1060.
13. *Булавін Л. А., Гоцульський В. Я., Маломуж М. П., Стіранець М. В.* Рефракто-метрія водних розчинів етанолу поблизу особливої крапки контракції // Український фізичний журнал. – 2015. – Т. 60, №11. – С. 1109-1115.
14. *Справочник химика Т.3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. / Под. ред. Никольского Б. П. – М.: Химия, 1965. – 1008 с.*
15. *Будников Г. К., Майстренко В. Н., Вяселев М. Р.* Основы современного электрохимического анализа – М.: Мир. Бином ЛЗ, 2003. – 592с.
16. *Гриликес М. С., Филановский Б. К.* Контактная кондуктометрия – Л.: Химия, 1980. – 476 с.

Стіранець М.В.

Кондуктометрические и оптические свойства водных растворов пропанолов в окрестности их особых точек

АННОТАЦИЯ

В работе экспериментально исследуется связь кондуктометрических и оптических характеристик водных растворов изомеров пропанола в области их особой точки. Особыми принимаются точки, в которых: 1) пересекаются кривые контракции (относительного избыточного объема) при различных температурах; 2) наблюдается аномальный максимум интенсивности молекулярного рассеяния света. Исследование концентрационного поведения показателя преломления водного раствора изопропанола и его кондуктометрических характеристик (проводимости G , электрической ёмкости C и диэлектрической проницаемости ϵ) показали отклонения от монотонной зависимости симметрично точки с концентрацией спирта $x = 0,06$ мольной доли, хорошо коррелирует с экспериментами по рассеянию света и свидетельствует о структурных изменениях в системе. Также концентрационное поведение электрофизических параметров абсолютно коррелирует с установлением стационарных значений при измерении импеданса. Отклонения от монотонного тренда кривых были получены после длительного выдерживания растворов (неделя и более), необходимого для установления равновесного состояния. Показано, что в окрестности особой точки раствор стано-

вится неустойчивым, вследствие чего степень оптической неоднородности существенно возрастает. Образуется микронеоднородная структура и присутствует тонкая структура аномального пика рассеяния. В статье было предложено применить описание электрических параметров нанофлюидов для чистых молекулярных растворов, которые могут считаться в особой точке коллоидной системой. Кондуктометрические и оптические особенности коррелируют, поскольку на границах микронеоднородностей проходят процессы с возникновением двойного диэлектрического слоя за счет очень маленького количества примесей, как и в коллоидных системах. Двойной диэлектрический слой играет существенную роль в формировании проводимости и диэлектрической проницаемости водных растворов пропанолов в окрестности их особых точек.

Ключевые слова: вода, пропанол, особые точки, рефракция, кондуктометрия

Stiranets M.V.

Conductometric and optical properties of aqueous solutions of propanols near of their singular points

SUMMARY

In the work, the relationship between the conductometric and optical characteristics of aqueous solutions of propanol isomers near of their singular point is experimentally investigated. Peculiar points are taken at which: 1) the contraction curves (relative excess volume) intersect at different temperatures; 2) an abnormal maximum of the intensity of molecular light scattering is observed. The study of the concentration behavior of the refractive index of an aqueous solution of isopropanol and its conductometric characteristics (conductivity G , electrical capacitance C and dielectric permittivity ε) showed deviations from the monotonic dependence of the point symmetrically with the alcohol concentration $x = 0,06$, correlates well with experiments on light scattering and indicates structural changes in the system. Also, concentration behavior electrophysical parameters absolutely correlated with the setting of fixed values for the impedance measurement. Deviations from the monotonous trend of the curves were obtained after prolonged aging of the solutions (a week or more) necessary to establish an equilibrium state. It is shown that the solution becomes unstable in a vicinity of the special point, so that the degree of optical inhomogeneity considerably increases. A microinhomogeneous structure is formed and a fine structure of the anomalous scattering peak is present. The article proposed the use of a description of the electrical parameters of nanofluids for pure molecular solutions, which can be considered at a particular point as a colloidal system. Conductometric and optical features correlate, since processes with the appearance of a double dielectric layer due to a very small amount of impurities occur at the boundaries of microinhomogeneities, as in colloidal systems. The double dielectric layer plays an essential role in the formation of the conductivity and permittivity of aqueous solutions of propanols in the vicinity of their singular points.

Key words: water, propanol, peculiar points, refraction, conductometry