

УДК 538.95

Чечко В.Є.

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, НДІ фізики ОНУ ім. І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082. E-mail: AstandPPWT@ukr.net

Контракція водних та взаємних розчинів ацетону та ізопропанолу

У цьому дослідженні аналізується контракція та концентраційне положення особливої точки водних та взаємних розчинів ацетону та ізопропанолу при температурі 25 °С.

Показано, що максимальне значення контракції розчинів ацетону і ізопропанолу позитивне і не перевищує 0.004. Це свідчить про відсутність у розчинах кластерів та мікронеоднорідних структур, що дозволяє розглядати ці розчини як наближені до ідеальних. Особливі точки водних розчинів ацетону та ізопропанолу близькі одна до одної, відповідно 0.064 та 0.05. При цьому максимальне значення контракції водних розчинів ацетону перевищує аналогічне значення водних розчинів ізопропанолу не більше ніж на 25%. Концентраційні положення максимумів контракції розташовані при 0.25 для розчинів ацетону та 0.17 для розчинів ізопропанолу.

Ключові слова: контракція, особлива точка, розчини, водні розчини, ацетон, ізопропанол.

Вступ. Відомо, що волюметричні властивості розчинів визначаються розмірами молекул та енергіями міжмолекулярної взаємодії. Проте на сьогодні не існує теорії розчинів, яка, виходячи з індивідуальних властивостей компонентів розчину, може не тільки передбачити значення контракції, але й навіть її знак. З цієї точки зору великий інтерес представляють розчини, молекули компонентів яких мають схожі молекулярні структури. До таких речовин належать ацетон і ізопропанол.

Ацетон, також відомий як пропанон або диметилкетон, належить до класу насичених кетонів і має хімічну формулу C_3H_6O або $(CH_3)_2CO$. Ізопропанол, який також відомий як 2-пропанол або ізопропіловий спирт, відноситься до класу вторинних одноатомних насичених спиртів аліфатичного ряду і має хімічну формулу C_3H_8O або $CH_3CH(OH)CH_3$. На рис. 1 показані структурні формули ацетону (а) і ізопропанолу (б). Овали позначають структурні відмінності між молекулами цих речовин. Бачимо (див. рис. 1 (а)), що ацетон містить у своїй структурі карбонільну групу ($=C=O$), яка не дозволяє утворювати водневі зв'язки між молекулами ацетону. Енергія міжмолекулярних сил, у яких ацетон бере участь, є слабшою порівняно з водневими зв'язками. Навпаки, ізопропанол (див. рис. 1 (б)) має гідроксильну групу ($-OH$), яка дозволяє йому утворювати водневі зв'язки з сусідніми молекулами ізопропанолу. До речі, наявність водневих зв'язків у ізопропанолі зумовлює вищу температуру кипіння 82,6 °С порівняно з ацетоном, який має температуру кипіння 56,05 °С.

Ацетон та ізопропанол зацікавили нас з двох причин. По-перше, це близькість молекулярних структур ацетону і ізопропанолу. Цей факт послужив основою для дослідження деяких їх властивостей [1, 2], а також реологічні властивості їх водних розчинів [3]. По-друге, у водних розчинах ацетону і ізопропанолу спостерігається аномальне (додаткове) розсіяння світла (АРС) [4] (див. таб-

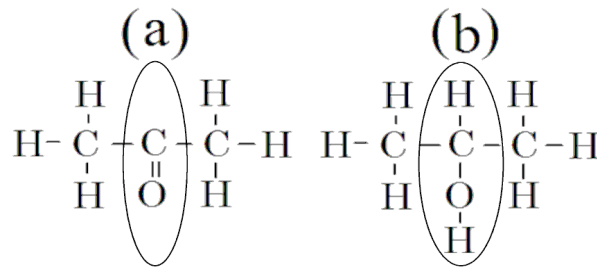


Рис. 1. Структурні формули ацетону (а) і ізопропанолу (б). Відмінності у структурах молекул виділено овалами.

Таблиця. Концентраційне положення максимумів АРС у водних розчинах ацетону та ізопропанолу.

Водний розчин	Положення максимуму АРС
Ацетону	$x=0.055$ [9] $T=25\text{ }^\circ\text{C}$
	$x=0.05$ [10] $T=20\text{ }^\circ\text{C}$
Ізопропанолу	$x=0.05$ [11], $T=22\text{ }^\circ\text{C}$
	$x=0.06$ [12], $T=20\text{ }^\circ\text{C}$
	$x=0.05$ [13], $T=20\text{ }^\circ\text{C}$

лицю). Природа цього явища пов’язана з утворенням у розчинах кластерних та мікронеоднорідних структур в околі особливих точок розчинів [5-8]. З наведених у таблиці даних видно, що концентраційні положення максимумів АРС у водних розчинах ацетону та ізопропанолу мають близькі значення.

З урахуванням цих причин та для подальших досліджень волюметричних властивостей розчинів, нас будуть цікавити концентраційні залежності контракції та положення особливих точок у взаємних та водних розчинах ацетону та ізопропанолу.

1. Густина чистих речовин та їх взаємних розчинів. Звернемо увагу на температурні залежності густини чистого ацетону та ізопропанолу (див. рис 2). Бачимо, що зі зростанням температури значення густини речовин наближуються одне до одного. За температури, близької до $38.5\text{ }^\circ\text{C}$, густини обох речовин стають однаковими. Внаслідок цього за цієї температури густина ідеального розчину не залежить від концентрації компонентів. Це впливає з визначення густини ідеального розчину:

$$\rho^{(id)} = \frac{M_1(1-x) + M_2x}{\frac{M_1(1-x)}{\rho_1} + \frac{M_2x}{\rho_2}}, \quad (1)$$

де ρ_1 і ρ_2 – густини розчинника і розчиненої речовини відповідно, M_1 і M_2 – молекулярні (молярні) маси розчинника і розчиненої речовини відповідно.

Концентраційна залежність контракції розчину (яку ще можна назвати відносним надлишковим об’ємом розчину) [5-8] визначається як

$$\phi = \frac{V_{12}}{V_{12}^{(id)}} - 1 = \frac{\rho^{(id)}}{\rho_{12}} - 1, \quad (2)$$

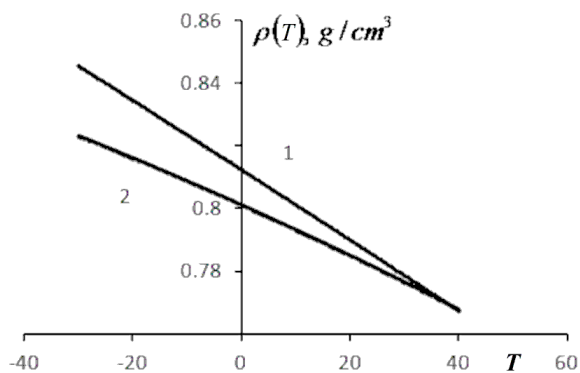


Рис. 2. Густини речовин: 1 - ацетон [14], 2 - ізопропанол [15] за різних температур.

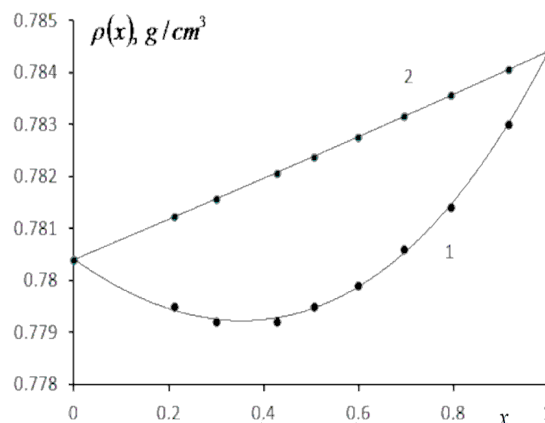


Рис. 3. Концентраційна залежність густини розчинів ацетон–ізопропанол [22] за температури 25 °С. Залежність 1 – реальний розчин, 2 – ідеальний розчин

де V_{12} , $V_{12}^{(id)}$ – об’єми реального та ідеального розчинів, а ρ_{12} , $\rho^{(id)}$ – густина реального та ідеального розчинів. У випадку, коли густини ацетону та ізопропанолу дорівнюють одна одній, контракція їх розчину пропорційна ρ_{12}^{-1} . Нажаль, ми не маємо даних щодо густини розчинів за цією температурою.

На рис. 3 показано концентраційні залежності густини реального та ідеального розчинів ацетону–ізопропанолу. Особливу увагу привертає залежність густини ідеального розчину. Вона може бути розрахована за допомогою (1) та апроксимована виразом: $0.0002x^2 + 0.0038x + 0.7804$ при достовірності апроксимації 1.0000. Як бачимо, ця залежність лише наближена до лінійної. Наближеність апроксимації до лінійної є наслідком близькості значень молекулярної маси та густини ацетону і ізопропанолу.

З огляду на наявність аналітичного виразу концентраційної залежності густини ідеального розчину (1), отримання будь-якої її апроксимації немає сенсу. Однак ми наводимо апроксимації у зв’язку з тим, що час від часу у публікаціях з’являється хибне визначення густини ідеального розчину [16-21]. Зауважимо, що автори не всіх публікацій використовують поняття «ідеальний розчин» [16, 17]. Як правило авторами [16-21] наводять хибну формулу у вигляді:

$$\rho^{(id)} = \rho_1(1 - \xi) + \rho_2\xi, \tag{3}$$

де ξ – змінна, що визначає склад розчину. У [16, 17, 19] це – мольна частка розчиненої речовини x , у [18] – масова частка розчиненої речовини c , у [20, 21] – молярність розчину. Важливо зазначити, що формула (3) не може бути отримана із загальноприйнятого визначення густини будь-якої речовини. Якщо ξ є мольною часткою розчиненої речовини x , тоді з урахуванням об’ємних властивостей ідеального розчину може бути отримана формула (1). У разі, коли склад розчину задається за допомогою масової частки або молярності, вираз для густини розчину також не збігається з формулою (3). Формула (3) є справедливою лише як залежність від об’ємної частки ω розчиненої речовини. Наостанок звернемо увагу, що вирази ρx і ρc взагалі не мають фізичного змісту, оскільки гу-

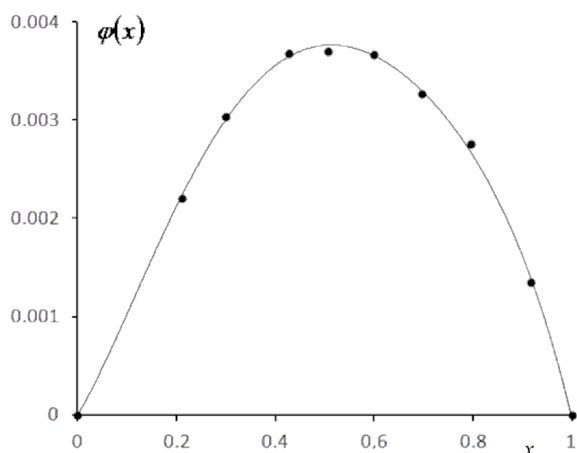


Рис. 4. Концентраційна контракція розчинів ацетон–ізопропанол за температури 25°C (дані густини отримані з [22])

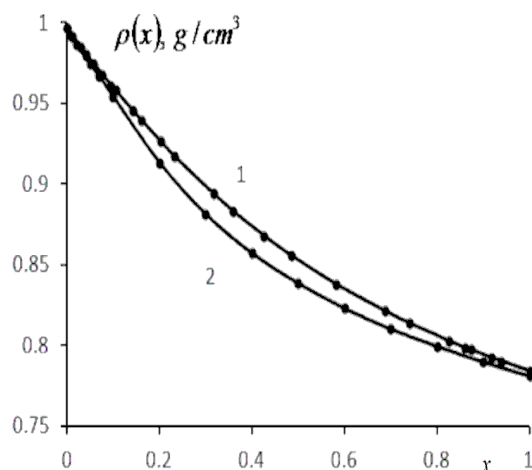


Рис. 5. Концентраційні залежності густини розчинів: 1 - вода-ацетон [27], 2 - вода–ізопропанол [28] за температури 25 °С.

стина ρ належить до інтенсивних фізичних величин. Ці величини не залежать від кількості речовини та при взаємодії речовин набувають рівноважного значення (наприклад, температура, тиск, густина тощо). Однак, величина $\rho\omega$ має фізичний зміст – це парціальна густина компоненти ідеального розчину.

На рис. 4 показана концентраційна залежність контракції розчинів ацетон–ізопропанол, що розрахована за допомогою (2) за даними густин розчинів ацетон - ізопропанол з [22] (температура 25 °С). Відомо, що контракцію розчинів можна тлумачити як відносне відхилення об'єму реального розчину від об'єму ідеального розчину. Абсолютне відхилення V_{12} від $V_{12}^{(id)}$ можна визначити у формі надлишкового об'єму:

$$V^E = V_{12} - V_{12}^{(id)}.$$

У більшості робіт використовується саме цей параметр, наприклад [23, 24, 25].

З рис. 4 видно, що контракція розчину ацетон–ізопропанол є більшою за нуль. Максимальне значення контракції не перевищує 0.004. Таке значення можна тлумачити як відхилення об'єму реального розчину від об'єму ідеального розчину менше ніж на 0.4%. За таких умов розчин ацетон–ізопропанол можна розглядати як розчин, що наближений до ідеального. Аналогічна ситуація спостерігається, наприклад, для розчинів етанол - метанол. Розрахунок контракції цих розчинів за даними [26] показує, що контракція також більша за нуль та має максимальне значення 0.0001. Додамо, що максимум залежності контракції розчинів ацетон–ізопропанол розташовано при мольній долі спирту, що близька до 0.5.

2. Густина і контракція водних розчинів ацетону та ізопропанолу. На рис. 5 відображені концентраційні залежності густини водних розчинів ацетону [27] та ізопропанолу [28] за температури 25 °С. Відносне відхилення густин цих розчинів не перевищує 2%.

Для розрахунку концентраційного положення особливої точки розчинів вода-ацетон використані експериментальні дані густини з [29-31]. Особлива точка розчинів становить, відповідно, 0.064, 0.059, 0.062 мольних часток ацетону. Ця концентрація відповідає кластеру зі співвідношенням кількості молекул води до однієї молекули ацетону в розчині ~1:15.

За даними густини водних розчинів ізопропанол [28] особлива точка цих розчинів розташована при 0.051 мольних часток спирту [32]. Ця концентрація відповідає кластеру зі співвідношенням кількості молекул води до однієї молекули ацетону в розчині ~1:19. При цьому залежності контракції за температури 60 °С ще перетинають особливу точку. Це свідчить про високу енергію взаємодії вода-ацетон у порівнянні з молекулярним тепловим рухом за температури 25 °С.

Бачимо, що і особливі точки цих розчинів розташовані близько одна від одної. Однак енергії міжмолекулярної взаємодії вода-ацетон декілька перевищують аналогічні енергії вода-ізопропанол. Про це свідчить (див. рис. 6) більша величина контракції розчинів вода-ацетон (залежність 2) в порівнянні з контракцією розчинів вода-ізопропанол (залежність 1). Впадає в очі, що при концентраціях менших за 0.05 концентраційні залежності контракції обох розчинів мають близькі значення.

Максимальна контракція розчинів вода-ацетон спостерігається при концентрації 0.25 мольних часток ацетону та має значення -0.041. Відповідно для розчинів вода-ізопропанол – 0.17 та -0.03.

Висновки. Відмінності у молекулярних структурах ацетону та ізопропанолу відображаються у відхиленні густин їх водних розчинів не більш ніж на 2%. При цьому максимальне значення контракції розчинів вода-ацетон не перевищує аналогічне значення для розчинів вода-ізопропанол більш ніж на 25%. Це є наслідком перевищення енергії міжмолекулярної взаємодії молекул вода-ацетону порівняно з молекулами вода-ізопропанолу. Особливі точки цих розчинів наближені одна до одної ~0.06 (для розчинів вода-ацетон) та ~0.05 (для розчинів вода-ізопропанолу). Для більш повного опису фізичних процесів утворення розчинів ацетон-ізопропанол необхідно отримати ентальпії їх утворення за різних концентрацій та температур та зміну характеристик розчинів після утворення. Характерні часи зміни властивостей для деяких розчинів сягають декількох діб, що може призводити до розбіжності отриманих експериментальних даних.

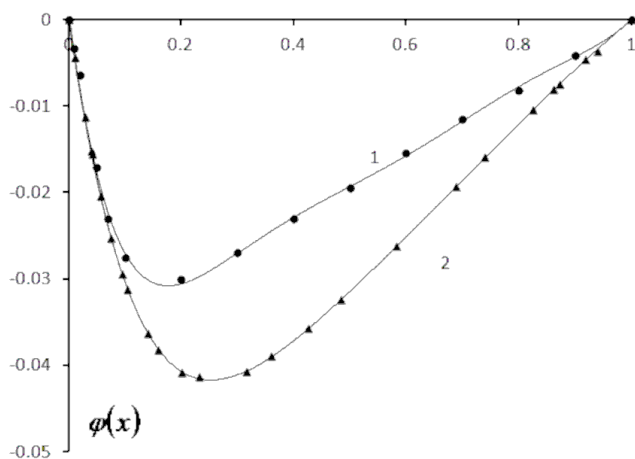


Рис. 6. Концентраційні залежності контракції водних розчинів: 1 - ізопропанолу (дані густини отримані з [28]); 2 - ацетону (дані густини отримані з [27]) за температури 25 °С

Література:

1. *Kerscher M., Braun L.M., Jander J.H., Rausch M.H., Koller T.M., Wasserscheid P., Fröba A.P.* Viscosity, Interfacial Tension, and Density of 2-Propanol and Acetone up to 423 K by Surface Light Scattering and Conventional Methods // *Int. J. Thermophys.* – 2024. – Vol.45:8. <https://doi.org/10.1007/s10765-023-03294-z>.
2. *Kerscher M., Braun L.M., Jander J.H., Rausch M.H., Koller T.M., Wasserscheid P., Fröba A.P.* Viscosity, Interfacial Tension, and Density of 2-Propanol and Acetone up to 423 K by Surface Light Scattering and Conventional Methods // *International Journal of Thermophysics.* – 2024. – Vol.45: 8. <https://doi.org/10.1007/s10765-023-03294-z>.
3. *Дакар Г.М., Кораблева Е.Ю.* Энтропия активации вязкого течения и структурные особенности водных растворов неэлектролитов в области малых концентраций // *ЖФХ.* – 1998. – Т.72, №4. – С. 662-666.
4. *Вукс М.Ф.* Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. - Л.: ЛГУ, 1977. – 320с.
5. *Chechko V.E., Gotsulsky V.Ya., Malomuzh M.P.* Peculiar points in the phase diagram of the water-alcohol solutions // *CMP.* – 2013. – V.16, 2. – P. 23006:1-9. <https://doi.org/10.5488/CMP.16.23006>.
6. *Gotsul'skii V.Ya., Malomuzh N.P., Chechko V.E.* Features of the Temperature and Concentration Dependences of the Contraction of Aqueous Solutions of Ethanol // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2013. – V.87, 10. – P. 1638-1644. <https://doi.org/10.1134/S0036024413100087>.
7. *Gotsul'skiy V.Ya., Malomuzh N.P., Chechko V.E.* Particular Points of Water–Alcohol Solutions // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2015. – V.89, 2. – P. 207-213. <https://doi.org/10.1134/S0036024415020119>.
8. *Gotsul'skii V.Ya., Malomuzh N.P., Timofeev M.V., Chechko V.E.* Contraction of Aqueous Solutions of Monoatomic Alcohols // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2015. – V.89, 1, P. 51-56. <https://doi.org/10.1134/S0036024415010070>.
9. *Ланишина Л.В.* Проявление неравновесных процессов в молекулярном светорассеянии в разбавленных водных растворах // *ЖФХ.* – 1998. – Т.72, 7. – С. 1241-1244.
10. *Лиснянский Л.И.* Рассеяние света и флуктуации концентрации в водных растворах ацетона и ацетонитрила // *Вестн. ЛГУ.* – 1964, № 16. – С. 48-52.
11. *Vuks M.F., Shurupova L.V.* Light scattering by propanol solutions in water and heavy water // *J. Struct. Chem.* – 1972. – V.12, 4, P. 644-645. <https://doi.org/10.1007/bf00743683>.
12. *Вукс М.Ф., Шурупова Л.В.* Рассеяние света и фазовые переходы в водных растворах простых спиртов // *Оптика и спектроскопии.* – 1976. – Т.40, № 1. – С. 154-159.
13. *Wahid H.* Light scattering of binary liquid systems. I. The compositional fluctuation in relation to molecular structure of solutions // *J. Mol. Liq.* – 1993. - V.55. - P. 73–97. [https://doi.org/10.1016/0167-7322\(93\)80005-g](https://doi.org/10.1016/0167-7322(93)80005-g).
14. Volume correction factors-acetone (dimethyl ketone). [3 мережі] <https://ised-isde.canada.ca/site/measurement-canada/en/laws-and-requirements/volume-correction-factors-acetone-dimethyl-ketone>.
15. Volume correction factors-isopropyl alcohol (anhydrous). [3 мережі] <https://ised-isde.canada.ca/site/measurement-canada/en/laws-and-requirements/volume-correction-factors-isopropyl-alcohol-anhydrous>.
16. *Гулый И.С., Климович В.М.* Модель строения растворов сахарозы. // *Журнал структурной химии.* – 1991. – Т. 32, №5. – С. 69-73.

17. *Bulavin L.A., Bilous O.I., Chechko V.Y., Stula Y.M.* Physical properties of aqueous solutions of 1-propanol near its peculiar point. // *Journal of Molecular Liquids*. – 2022. – V. 368, Part A. – P. 120642. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120642>.
18. *Шильцев В.Д., Шильцева Е.В.* Менделеев и водка: синергия науки и мифа. // *Наука из первых рук*. – 2019. – Т. 83, №3. – С. 80-95.
19. *Krishna T.S., Nain A.K., Chentilnath S., Punyaseshudu D., Munibhadrayya B.* Densities, ultrasonic speeds, refractive indices, excess and partial molar properties of binary mixtures of imidazolium based ionic liquid with pyrrolidin-2-one at temperatures from 298.15 K to 323.15 K. // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2016. –V. 101. – P. 103-114. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.05.021>.
20. *Костарев К.Г., Торохова С.В.* Контракция водных растворов спиртов, солей, кислот и оснований. // *Вестник Пермского университета. Физика*. – 2022. №, 1. – С. 1-15. <https://doi.org/10.17072/1994-3598-2022-1-05-15>.
21. *Денисова М., Костарев К., Торохова С.* Эволюция систем жидкостей с неравновесным распределением компонент. // *Вестник Пермского федерального исследовательского центра*. – 2022, №1. – С. 6-12. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2022.1.1>.
22. *Wei I.C., Rowley R.L.* Binary liquid mixture viscosities and densities // *J. Chem. Eng. Data*. – 1984. – V.29, 3, P. 332–335. <https://doi.org/10.1021/je00037a032>.
23. *Tager A.A., Adamova L.V.* The Volumes of Mixing of Liquids and Their Importance for the Modern Theory of Solutions // *Russ. Chem. Rev.* – 1980, V.49, 4, P. 325–336. <https://doi.org/10.1070/RC1980v049n04ABEH002462>.
24. *Marsh K.N., Richards A.E.* Excess Volumes for Ethanol+Water Mixtures at 10-K Intervals from 278.15 to 338.15 K // *Aust. J. Chem.* – 1980, – V.33, P. 2121-2132. <https://doi.org/10.1071/CH9802121>.
25. *Соловьев М.Е., Макарьин В.В.* Моделирование структуры и концентрационных характеристик водно-спиртовых растворов // *От химии к технологии шаг за шагом*. – 2023. Т.4, 3, С. 19-28.
26. *Aliaj FR., Sylva N., Vatovci E., Arbneshti T., Dalipi B.* Densities and viscosities of mixtures containing water, methanol and ethanol // *Emerging Materials Research*. – 2022. – V.11, 1, P. 141-146, <https://doi.org/10.1680/jemmr.21.00090>.
27. *Iglesias M., Orge B., Tojo J.* Refractive indices, densities and excess properties on mixing of the systems acetone + methanol + water and acetone + methanol + 1-butanol at 298.15 K // *Fluid Phase Equilibria*. – 1996. –V.126, 2, P. 203-223. <https://doi.org/10.1016/s0378-3>.
28. *Pang F.-M., Seng, C.-E., Teng, T.-T., 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 // *J. Mol. Liq.* – 2007. – V.136, 1-2, P. 71-78. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2007.01.003>.
29. *Hyo-Kwang Bae, Hyun-Chang Song.* Excess molar volume of acetone, water and ethylene glycol mixture // *Korean J. Chem. Eng.* – 1998. – V.15, 6, P. 615-618. <https://doi.org/10.1007/BF02698987>.
30. *Howard K.S., McAllister R.A.* Surface tension of acetone-water solutions up to their normal boiling points // *AIChE Journal*. – 1957. – V.3, 3, P. 325-329. <https://doi.org/10.1002/aic.690030308>.
31. *Howard K.S., McAllister R.A.* The viscosity of acetone-water solutions up to their normal boiling points // *AIChE Journal*. – 1958. – V4, 3, P. 362-366. <https://doi.org/10.1002/aic.690040326>.

32. *Chechko V.E.* Qualitative analysis of clustering in aqueous alcohol solutions III // Ukr. J. Phys. – 2021. – V.66, 10. – P. 865-872. <https://doi.org/10.15407/ujpe66.10.865>.

V.E. Chechko

**The contraction phenomenon in aqueous and mixed solutions
of acetone and isopropanol**

SUMMARY

This study analyzes the contraction and concentration positions of the peculiar points in aqueous and mutual solutions of acetone and isopropanol at a temperature of 25 °C.

The concentration positions of contraction maxima are located at 0.25 for acetone solutions and 0.17 for isopropanol solutions.

It has been shown that the maximum contraction value of acetone-2-propanol solutions is positive and does not exceed 0.004. This indicates the absence of clusters and microinhomogeneous structures in these solutions, allowing us to consider them as close to ideal. The special points of aqueous solutions of acetone and isopropanol are close to each other, at 0.064 and 0.05, respectively. In this case, the maximum contraction value of aqueous solutions of acetone exceeds that of aqueous solutions of 2-propanol by no more than 25%. The concentration positions of the contraction maxima are located at 0.25 for acetone solutions and 0.17 for isopropanol solutions.

Keywords: *contraction, singular point, solutions, aqueous solutions, acetone, isopropanol.*