

УДК 532.74; 532.77-2; 532.77-3
PACS 61.20.-p

Контракция водных растворов спиртов, солей, кислот и оснований

Костарев К. Г.^{1†}, Торохова С. В.^{1‡}

¹ Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Россия

[†] kostarev@icmm.ru

[‡] torokhova.s@icmm.ru

Одним из перспективных направлений моделирования массопереноса в условиях микрогравитации является использование неоднородных по составу систем жидкостей с равной исходной плотностью. Однако реализации этого подхода часто препятствует эффект контракции, который представляет собой неаддитивное изменение объема (и, соответственно, плотности) смеси при изменении концентрации одной из ее компонент. Причиной контракции служит образование соединений на основе ионов/молекул растворенного вещества и молекул растворителя благодаря электростатическому взаимодействию и возникновению водородных связей. К сожалению, прогнозирование действия контракции осложнено отсутствием информации о ней для большинства жидких систем. Для устранения этого недостатка определена контракция наиболее известных водных растворов. Полученные данные систематизированы и проанализированы, установлена корреляция контракции и других физико-химических свойств растворов, предложен ряд систем жидкостей для лабораторного моделирования диффузионных процессов в микрогравитации.

Ключевые слова: водные растворы; контракция; гидраты

Поступила в редакцию 17.11.21; после рецензии 08.12.21; принята к опубликованию 08.12.21

Contraction of aqueous solutions of alcohols, salts acids and bases

K. G. Kostarev^{1†}, S. V. Torokhova^{1‡}

¹ Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Koroleva St. 1, 614068, Perm, Russia

[†] kostarev@icmm.ru

[‡] torokhova.s@icmm.ru

One of the promising directions in modeling of mass transfer in microgravity is the use of heterogeneous fluid systems with the same initial density. However, in most cases the application of this approach is prevented by the contraction effect, which is a non-additive variation of the mixture volume (and, accordingly, mixture density) due to a change in the concentration of one of its components. The cause of the contraction is the appearance of compounds made up of the solute molecules / ions and solvent molecules due to the formation of hydrogen bonds and electrostatic interaction. Unfortunately, the prediction of the contraction effect is complicated by the lack of the relevant information for most liquid systems. To eliminate this drawback, the contraction of the most well-known aqueous solutions was determined. The obtained data are systematized and analyzed, and for a number of solutions a correlation between their contraction and other physico-chemical properties has been established. The obtained data are systematized and analyzed, the correlation of contraction and other physicochemical properties of solutions has been established,

and a number of fluid systems has been proposed for laboratory modeling of diffusion processes in microgravity.

Keywords: aqueous solutions; contraction; hydrates

Received 17.11.21; revised 08.12.21; accepted 08.12.21

doi: 10.17072/1994-3598-2022-1-05-15

1. Введение

В настоящее время наблюдается активное возрождение интереса к космосу. Основных причин для этого две. Во-первых, появился новый ряд государств, претендующих на звание ведущих экономик мира, для которых выход в космос представляется одним из атрибутов этого звания. Во-вторых, прогресс в электронике и промышленности позволил ряду частных фирм перейти к разработке собственных космических программ, рассматривая их как перспективный бизнес в области туризма, глобального интернета и освоения ближайших планет с целью их колонизации. Как результат, на передний план вновь выдвигается стратегия создания и запуска космических аппаратов и станций и, как следствие, расширение медико-биологических экспериментов, обеспечивающих длительное пребывание экипажа в условиях микрогравитации.

При снижении возможностей проведения космических экспериментов в области точных наук возрастает роль их лабораторного моделирования. В гидродинамике и теплообмене такое моделирование проводится в основном по числу Грасгофа $Gr = g_0 \Delta \rho h^3 / \nu^2$, где g_0 – ускорение свободного падения, $\Delta \rho$ – характерный перепад плотности в жидкости или системе жидкостей, h – вертикальный размер жидкого объема, ν – кинематическая вязкость [1,2]. Для достижения чисел Грасгофа, характерных для массообменных процессов в микрогравитации, необходимо снизить значения Gr для аналогичных процессов, протекающих в лабораторных условиях, в $10^3 \div 10^5$ раз. Для решения этого вопроса используют, как правило, изменение вертикального размера h в связи с вхождением его в число Грасгофа в виде степенной зависимости. Отметим, что снижение h возможно только до пределов, задаваемых измерительной системой (в случае использования оптических методов) и граничными условиями (которые не должны навязывать структуру течения при моделировании крупномасштабных потоков). Кроме того, ограничение на уменьшение h накладывает наличие других – негравитационных – механизмов движения (изменение соотношения областей преобладания того или иного механизма ведет к потере адекватности моделирования).

В задачах массообмена продолжить снижение значения Gr можно, если выбрать путь уменьше-

ния исходного перепада плотностей жидкостей в системе. Действительно, выглядит логичным, что, если все жидкости неоднородной по составу системы обладают равной плотностью, то их смешивание либо диффузия одной из компонент, равной по плотности контактирующим смесям, не должны приводить к возникновению перепада плотности и, следовательно, к развитию конвективного движения. Однако реализации такого сценария на практике препятствуют два эффекта. Первый из них – это эффект двойной диффузии, связанный с различным значением коэффициентов диффузии для растворов разных веществ [3, 4]. Опережающее проникновение молекул с большей скоростью диффузии может привести к развитию неустойчивости зоны смешивания даже в ранее устойчиво стратифицированной по плотности системе двух растворов [5].

Вторым эффектом является контракция, представляющая собой неаддитивное изменение объема (и, соответственно, плотности) смеси жидкостей при изменении концентрации одной из ее компонент. Причиной наблюдаемого феномена является изменение межмолекулярного расстояния вследствие переупаковки молекул и образования/разрушения «шубы» молекул одной компоненты смеси вокруг молекул другой компоненты при вариации их концентрации, например, в ходе процессов поглощения или растворения. Увеличение, равно как и снижение концентрации одной из компонент смеси, приводит к локальному изменению плотности и развитию конвективного движения в системе жидкостей в лабораторных условиях.

Сам эффект контракции был обнаружен давно – факт, что суммарный объем спиртового раствора меньше суммы исходных объемов воды и винного (этилового) спирта, стал известен задолго до становления классической химии. Выяснению природы контракции бинарных растворов Д. И. Менделеев посвятил свои классические работы «Рассуждение о соединении спирта с водой» (1865 г.) [6] и «Исследование растворов по удельному весу» (1887 г.) [7]. Впоследствии эти работы легли в основу так называемой гидратной или химической теории растворов. Краеугольным камнем этой теории является предположение о том, что между растворами и химическими соединениями нет принципиальной разницы. Действительно, есть ряд общих признаков: растворение, как и химическая реакция, является неизотермическим процес-

сом; итоговый объем раствора отличается от суммарного объема исходных компонентов; наконец, происходит изменение физико-химических свойств. Возникающие в результате растворения соединения исходных компонент получили название сольватов или гидратов (в случае, если растворителем является вода).

С другой стороны, растворение нельзя полностью отождествить с химической реакцией, т.к. связь между молекулами растворителя и растворяемого вещества легко разрушается при повышении температуры. На сегодняшний день полагается, что соединение молекул компонент раствора осуществляется за счет образования водородной связи или вследствие электростатического взаимодействия (для молекул полярных веществ). Если растворяемое вещество диссоциирует на ионы, то молекулы полярного растворителя (например, воды) взаимодействуют своими электрическими полями с возникшими ионами, в результате чего образуются гидратированные ионы [8].

Д. И. Менделеев рассматривал гидраты как неустойчивые химические соединения постоянного состава, находящиеся в состоянии частичной диссоциации. Их состав и концентрация зависят от концентрации растворенного вещества и температуры. С повышением концентрации раствора число молекул воды, входящих в гидрат, уменьшается. Так, этиловый спирт образует с водой три типа гидратов, снижая число присоединенных молекул воды с двенадцати до трех, а затем и до одной по мере увеличения своей концентрации C в водном растворе (при этом в интервале $88.16\% < C < 100\%$ спирт не образует гидратов).

В химической термодинамике контракция известна как избыточный молярный объем. Избыточные свойства определяются как разница между значением свойства реальной смеси и значением, которое могло бы характеризовать идеальный раствор при тех же условиях. Объем идеального раствора равен сумме исходных объемов его компонент; соответственно, его избыточный молярный объем равен нулю.

Отметим несколько специфических черт контракции. Во-первых, контракция связана с возникновением определенной пространственной структуры на основе молекул компонент раствора, поэтому достижение равновесного состояния свежеприготовленного раствора и формирование его свойств происходят за несколько десятков часов. Во-вторых, для широкого ряда твердых веществ образование гидратов происходит не только при растворении в воде, но и путем присоединения молекул воды из газовой фазы. Значительная часть таких кристаллогидратов весьма устойчива при комнатной температуре, однако нагрев заставляет их возвращаться в исходное состояние. В-третьих, образование гидрата сопровождается выделением теплоты, в то время как само растворение является

эндотермическим процессом. Суммарное тепловыделение может оказаться как положительным, так и отрицательным, влияя на локальное изменение плотности за счет контракции. Так как характерные времена диффузии тепла и массы различаются в жидкостях в тысячу раз, то проявление действия контракции, маскируемое тепловыделением, может оказаться несколько отложенным по времени по отношению к моменту начала растворения/смешивания.

С точки зрения гидродинамики контракцию можно отнести к второстепенным эффектам, таким как термодиффузия и конвекция Марангони, которые в обычных условиях маскируются интенсивной гравитационной конвекцией, но – в отличие от них – ее проявление до сих пор остается практически неизученным. Как и указанные выше эффекты, контракция занимает свою специфическую нишу, в которой она может сыграть значительную роль – это системы жидкостей с близкой или равной плотностью. В подобных системах диффузия одной из компонент может привести к развитию различных гидродинамических явлений – от неустойчивости межфазной границы до формирования конвективных течений при наличии устойчивой стратификации по плотности [9-10] – в связи с тем, что контракция может изменяться от аномально большой до нулевой для смесей различных жидкостей даже на основе общего растворителя. Необходимо указать на тепловой аналог систем жидкостей, неоднородных по составу, но с близкой плотностью, – это неизотермические системы жидкостей на основе воды с температурой около 4°C , гидродинамика которых в значительной степени определяется изменением пространственной структуры, создаваемой молекулами воды [11].

Как показали приведенные исследования, одной из основных проблем в экспериментах по изучению влияния контракции является выбор системы рабочих жидкостей, так как нет никаких непосредственных данных по контракции жидких смесей, а вид зависимости плотности от концентрации растворенного вещества во многих случаях недостаточно информативен. Для устранения этого недостатка в данной работе предпринято: (а) определение контракции для ряда водных растворов наиболее известных кислот и оснований, их солей, а также одно- и многоатомных спиртов и их изомеров; (б) систематизация и анализ полученных данных; (в) установление корреляции между контракцией и другими физико-химическими свойствами растворов, (г) подбор системы растворов с минимальной контракцией для лабораторного моделирования диффузионных процессов в условиях микрогравитации.

2. Методика расчета

Особенность предпринятого исследования контракции заключается в том, что экспериментальные данные (зависимости плотности водных растворов от их концентрации) уже получены в виде таблиц и систематизированы в справочной литературе [12, 13]. Отметим, что, хотя термин «Контракция» применяется в химической термодинамике для обозначения избыточного объема, далее будем использовать его для обозначения разности плотностей $\Delta\rho$ между реальным и идеальным растворами равной концентрации. В качестве примера рассмотрим процесс определения контракции водного раствора серной кислоты (рис. 1).

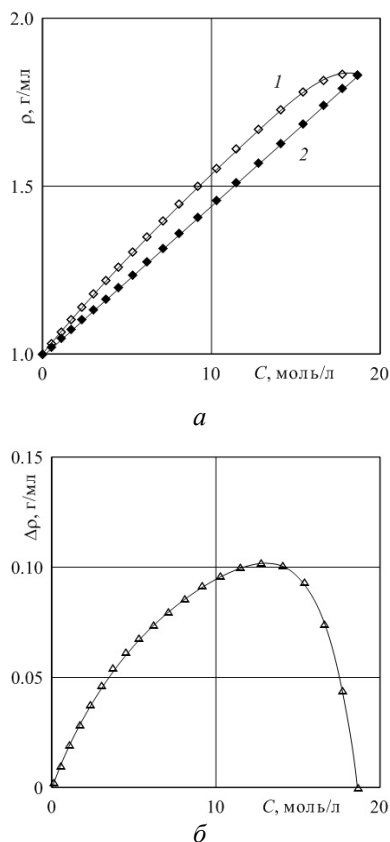


Рис. 1. Зависимость: а – плотности водного раствора серной кислоты от ее мольной концентрации при 20°С: 1 – табличные значения [14], 2 – расчетные значения при аддитивном смешивании (идеальный раствор); б – контракции водного раствора серной кислоты от ее концентрации

На рис.1, а кривая 1 представляет собой зависимость плотности реального водного раствора серной кислоты H_2SO_4 от ее мольной концентрации (в дальнейшем для удобства сопоставления наряду с мольной концентрацией вещества в скобках будем указывать ее массовую концентрацию). Кривая 2 соответствует плотности идеального водного раствора этой же кислоты в

зависимости от ее концентрации (такой вид имела бы зависимость плотности раствора без образования гидратов). Кривые 1 и 2 совпадают в двух точках – при нулевом содержании кислоты в воде $C_{\min} = 0$ моль/л (0 %) и при достижении максимального содержания кислоты в растворе (в случае с серной кислотой, обладающей неограниченной растворимостью в воде, $C_{\max} = 18.67$ моль/л (100 %)) [13].

Для расчета кривой 2 использовалась формула $\rho_{ид} = k \cdot C + \rho_0$, где $k = \frac{\rho_{\max} - \rho_0}{C_{\max}}$, ρ_{\max} и

ρ_0 – плотности растворяемого вещества и растворителя, соответственно (в данном случае воды), $C_{\max} = 100$ % (или аналог в моль/л). Контракция как разность табличных и расчетных плотностей представлена на рис. 1, б. Укажем на характерную черту кривой контракции – положение ее максимума существенно не совпадает с положением максимума плотности (в рассматриваемом случае соответствующие значения $C_1 = 12.77$ моль/л (75 %) и $C_2 = 17.76$ моль/л (96 %)).

Достаточно сложное поведение кривой контракции объясняется тем, что серная кислота с водой образуют пять видов гидратов, различающихся по числу присоединенных молекул воды – от 150 при $C \rightarrow 0$ % до раствора с преобладанием недиссоциированных молекул кислоты и гидратов с одной молекулой воды при $C > 85$ %. Таким образом, рост концентрации кислоты ведет не только к увеличению плотности раствора, но и к изменению его структуры, что находит отражение в нелинейном изменении контракции и других физико-химических свойств (в частности, динамической вязкости). Отметим, что максимальная контракция $\Delta\rho_{\max}$ представляет собой наибольшее отклонение плотности реального раствора от плотности его идеального аналога и соответствует максимально плотной взаимной упаковке молекул растворителя и растворяемого вещества, а также образуемых ими сольватов. Многочисленными экспериментами [15–16] показано, что величина и поведение контракции, достигаемой при меньших концентрациях, определяются свойствами растворителя, а при больших значениях концентрации – свойствами растворяемого вещества.

Несколько по-иному определяется контракция для растворов веществ, обладающих предельной растворимостью с концентрацией C_u , при превышении которой вещество перестает растворяться в данном растворителе. Таким образом, при C_u мы имеем раствор, содержащий обе компоненты, причем максимальная плотность его идеального раствора ρ_u определяется как $\rho_u = \rho_{C_u} / C_{\max} + (1 - C_u / C_{\max}) \rho_0$, где ρ_a –

плотность безводного вещества, $C_{\max} = 100\%$. Плотность идеального раствора при произвольном значении концентрации, меньшем C_u , определяется, соответственно, $\rho_{ид} = k_1 C + \rho_0$, где $k_1 = (\rho_u - \rho_0) / C_u$ (для мольных концентраций, соответственно, $\rho_{ид} = k_2 M + \rho_0$, где $k_2 = (\rho_u - \rho_0) / M_u$, где M_u – предельная мольная концентрация раствора).

Необходимо обратить внимание на большое допущение, которое мы делаем, когда в качестве плотности вещества как компоненты раствора выбираем его плотность в безводном (чаще всего в кристаллическом) состоянии. Ясно, что плотности вещества в структурированном состоянии и в виде смеси отдельных молекул и ионов, скорее всего, могут заметно отличаться. Однако подобное допущение делалось и ранее – в случае определения контракции, например, сильных неорганических кислот – жидкостей, диссоциирующих при растворении в воде на ионы. Таким образом, при определении контракции растворов веществ с предельной растворимостью мы только предлагаем следовать уже принятой методике.

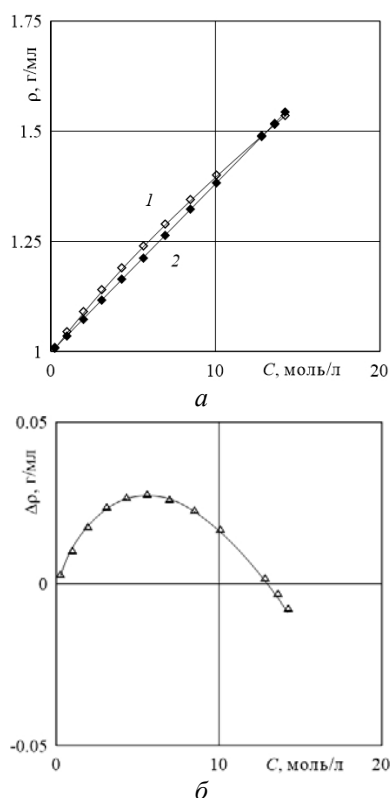


Рис. 2. (а) Зависимость плотности водного раствора гидроксида калия от его мольной концентрации при 20°C: 1 – табличные значения [12], 2 – расчетные значения при аддитивном смешивании (идеальный раствор); (б) Зависимость контракции водного раствора гидроксида калия от его концентрации

На рис. 2 представлены зависимости плотностей водного раствора гидроксида калия

КОН, его идеального раствора, а также его контракции. Отметим, что предельная растворимость этого гидроксида достигается при $C_u = 14.24$ моль/л (52.05 %) [13]. Хорошо видно, что вблизи C_u контракция приобретает отрицательные значения (рис. 2,б). Помня, что зависимость плотности идеального раствора построена с учетом ранее сделанного допущения, можно предположить, что вблизи C_u концентрация ионов щелочного металла настолько велика, что возникшие гидраты начинают контактировать друг с другом и происходит их пространственное упорядочивание с появлением незаполненных промежутков, вследствие чего плотность реального раствора падает.

Далее рассмотрим особенности контракции водных растворов различных групп химических соединений.

3. Результаты

3.1. Спирты

Водные растворы спиртов входят в группу жидкостей, наиболее часто используемых в гидродинамике. Подобно молекулам воды, молекулы низших спиртов связаны друг с другом водородными связями и представляют собой в чистом виде ассоциированные жидкости [11]. Спирты обладают крайне низкой диссоциацией (константа диссоциации этилового спирта $\sim 10^{-18}$, для сравнения у воды эта величина составляет $\sim 10^{-16}$), поэтому при растворении в воде они остаются в виде молекул, не распадаясь на ионы.

На рис. 3, а приведены концентрационные зависимости контракции метилового CH_3OH (кривая 1), этилового $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2), пропилового $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (3) и бутилового $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (4) спиртов, представляющих собой первые члены гомологического ряда предельных одноатомных спиртов (их общую формулу удобно записать в виде $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{OH}$, где $-\text{OH}$ и $-\text{CH}_2 -$ – гидроксильная и метиленовая группы, а $n = 0, 1, 2, 3 \dots$). Первые три спирта полностью растворимы в воде, растворимость четвертого (бутилового) ограничена предельной концентрацией $C_u = 0.97$ моль/л (7.3 %). Отметим, что плотность растворов указанных одноатомных спиртов снижается по мере увеличения их содержания, тем не менее их контракция остается положительной (плотность реального раствора больше плотности идеального).

Максимальное значение мольной концентрации $C_{\max M}$ первых трех спиртов на рис.3, а соответствует их 100%-ной массовой концентрации. Хорошо видно, что по мере увеличения числа метиленовых групп происходит существенное уменьшение $C_{\max M}$, ускоряется достижение максимальной контракции $\Delta\rho_{\max}$ (ее положение смещается в сторону меньших концентраций), при этом сама величина $\Delta\rho_{\max}$ спиртов снижается очень

медленно. Из этого можно сделать вывод, что метиленовые группы большей частью выполняют роль цепочки, удерживающей концевые группы атомов – гидроксильную и противоположную CH_3 -, к которым присоединяется основное количество молекул воды.

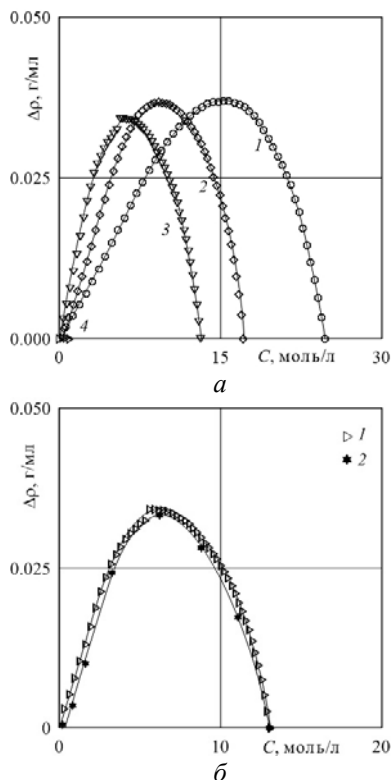


Рис. 3. Концентрационная зависимость контракции водных растворов: а – одноатомных спиртов: 1 – метиловый; 2 – этиловый; 3 – пропиловый; 4 – бутиловый. $T=20^\circ\text{C}$; б – пропилового (1) и изопропилового (2) спиртов от их концентрации при 20°C

В то же время изменение геометрии молекулы (изомерия) оказывает влияние на контракцию. Так, например, переход у пропанола-2 гидроксильной группы $-\text{OH}$ на второй атом углерода ($\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2$) немного уменьшает величину контракции по сравнению с пропанолом-1 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) (рис.3, б).

На рис. 4 представлены зависимости плотности и контракции от концентрации для спиртов, содержащих в своем составе соответственно две либо три гидроксильных группы, в частности, для этиленгликоля $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ и пропиленгликоля $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ (т.н. двухатомные спирты), а также для глицерина $\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{OH})_2$ (трехатомный). Указанные спирты смешиваются с водой в любых пропорциях и в чистом виде обладают достаточно большой вязкостью, быстро нарастающей по мере снижения температуры. По сравнению с этиловым спиртом плотность их водных растворов увеличивается с ростом длины молекулы и числа гидроксильных групп, а контракция –

падает. При этом положение $\Delta\rho_{\text{max}}$ (рис. 6, б) смещается в область больших концентраций, а прогиб кривой контракции в области малых концентраций, слабо заметный для этилового спирта, увеличивается для глицерина настолько, что его контракция вплоть до $C > 87\%$ (~ 11.5 моль/л) становится отрицательной. Наличие этого прогиба ряд авторов [15] объясняет изменением структуры раствора от системы сплошной сетки молекул воды на основе водородных связей к системе отдельных кластеров, объединяющих несколько молекул растворимого вещества и растворителя (в работе [17] для этилового спирта предлагается модель кластера на основе двух молекул спирта и десяти молекул воды).

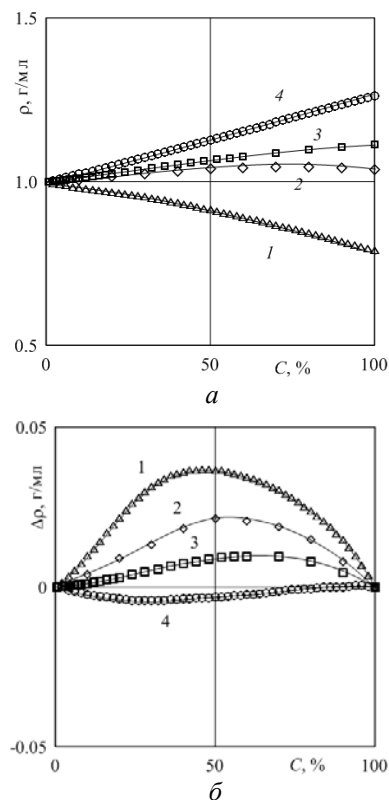


Рис. 4. Зависимость: а – плотности водных растворов одно- и многоатомных спиртов от концентрации: 1 – этиловый (одноатомный), 2 – этиленгликоль (двухатомный), 3 – пропиленгликоль (двухатомный), 4 – глицерин (трехатомный), $T=20^\circ\text{C}$; б – контракции водных растворов одно- и многоатомных спиртов от концентрации: 1 – этиловый спирт, 2 – этиленгликоль, 3 – пропиленгликоль, 4 – глицерин

Известно, что водородные связи довольно непрочные и разрушаются с ростом температуры. Соответственно, количество гидратов в растворе должно уменьшаться по мере его нагрева, что, в свою очередь, должно приводить к снижению контракции. Это предположение подтверждает поведение кривых контракции, полученных для

растворов этилового спирта (рис. 5, а) и глицерина (рис. 5, б) при различных температурах. Хорошо видно, что для растворов этилового спирта уменьшение контракции практически не изменяет положения $\Delta\rho_{\max}$ по концентрации, в то время как для глицерина $\Delta\rho_{\max}$ не только снижается, но и смещается в сторону больших C .

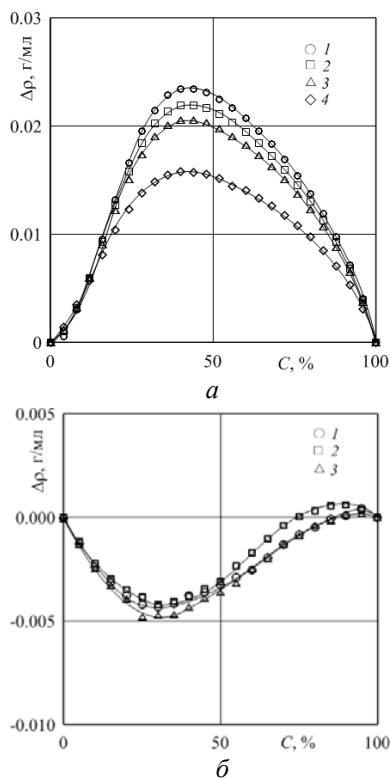


Рис. 5. Зависимость контракции водного раствора: а – этилового спирта от концентрации при разных температурах t , °С: 1 – 10; 2 – 15; 3 – 20; 4 – 40; б – глицерина от концентрации при разных температурах t , °С: 1 – 15; 2 – 20; 3 – 25

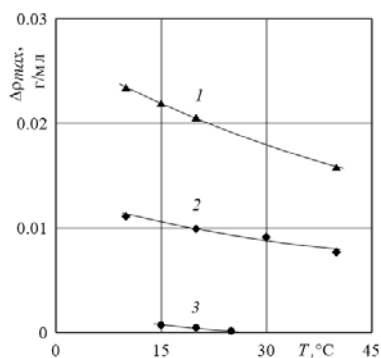


Рис. 6. Зависимость максимальной контракции водных растворов одно- и многоатомных спиртов от температуры: 1 – этиловый спирт, 2 – этиленгликоль; 3 – глицерин

Как следует из рис. 6, снижение $\Delta\rho_{\max}$ с температурой близко к линейному виду (в

выбранном диапазоне температур) как для одноатомных, так и для многоатомных спиртов.

3.2. Кислоты

На рис. 7 представлены зависимости контракции растворов наиболее распространенных неорганических (рис. 7, а) и органических (рис. 7, б) кислот.

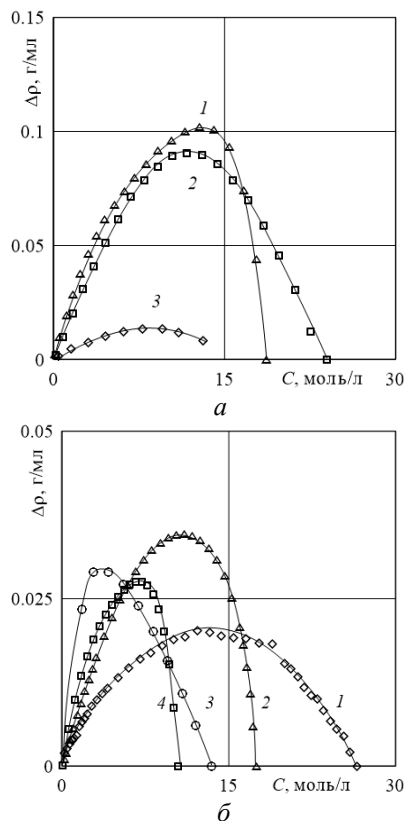


Рис. 7. Зависимость контракции водных растворов: а – неорганических кислот от концентрации при 20°C: 1 – серная, 2 – азотная, 3 – соляная; б – карбоновых кислот от их концентрации при 20°C: 1 – муравьиная кислота; 2 – уксусная кислота; 3 – пропионовая кислота; 4 – изомасляная кислота, $T = 20^\circ\text{C}$

Первые при растворении в воде практически полностью диссоциируют на ионы, вторые диссоциируют лишь частично, причем степень диссоциации падает с ростом концентрации кислоты в растворе. Соответственно, для первых в образовании гидратов преобладающим механизмом является электростатический, для вторых – образование водородных связей. Как видно из приведенного рисунка, серная H_2SO_4 и азотная HNO_3 кислоты (кривые 1 и 2 на рис. 7,а), обладают значительно большей (~ в 3 раза) максимальной контракцией $\Delta\rho_{\max}$, чем уксусная кислота CH_3COOH (кривая 2 на рис. 7,б), которая имеет наибольшую контракцию из выбранных органических кислот. Справедливости ради отметим, что

максимальная контракция соляной кислоты меньше, чем у уксусной, в связи с малой предельной растворимостью хлористого водорода (как правило, чем ниже предельная растворимость вещества, тем меньше максимальная контракция его раствора). Все вышеперечисленные кислоты, кроме соляной, обладают 100 %-ной растворимостью в воде.

Выбранные органические кислоты – муравьиная HCOOH , уксусная CH_3COOH , пропионовая $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ и изомасляная $\text{C}_2\text{H}_7\text{COOH}$ (изомер масляной) – представляют собой первые члены гомологического ряда карбоновых кислот с общей формулой $\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, где $-\text{COOH}$ – карбоксильная группа. Общность формулы и различие между соседними членами ряда в одну метиленовую группу позволяют предположить кратное изменение ряда физико-химических свойств, что подтверждается правилом Дюкло-Траубе (трехкратное изменение поверхностной активности при переходе к соседнему члену ряда [18–19]), а также аналогичным изменением предельной растворимости у последующих членов ряда карбоновых кислот.

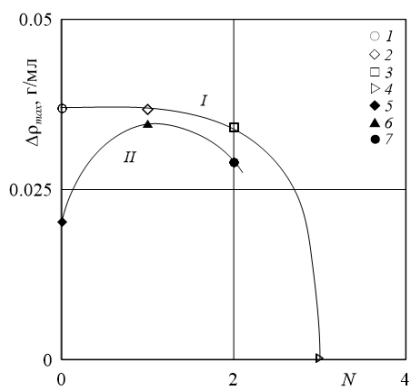


Рис. 8. Зависимость максимальной контракции одноатомных спиртов (кривая I) и карбоновых кислот (кривая II) от числа метиленовых групп CH_2 в молекуле. Спирты: 1 – метиловый, 2 – этиловый, 3 – пропиловый; 4 – бутиловый; кислоты: 5 – муравьиная, 6 – уксусная, 3 – пропионовая. $T = 20^\circ\text{C}$

К сожалению, как показывает рис. 8, подобной яркой зависимости для контракции выбранных кислот не наблюдается, хотя можно отметить снижение максимальной контракции кислоты с увеличением числа метиленовых групп (нарушающая эту тенденцию муравьиная кислота метиленовой группы не имеет). Нет тенденции кратного изменения контракции и у одноатомных спиртов (рис. 8, кривая I). Попутно отметим, что, в отличие от большинства рассмотренных веществ, приведенные карбоновые кислоты (за исключением муравьиной) обладают колоколообразной зависимостью плотности водных растворов от их концентрации.

Как показал дальнейший анализ, водные растворы серной и азотной кислот обладают максимальной контракцией среди рассмотренных растворов.

3.3. Основания

На рис. 9 приведены зависимости контракции водных растворов ряда неорганических оснований. Выбранные гидроксиды щелочных металлов относятся к сильным основаниям и, соответственно, при растворении в воде полностью диссоциируют на ионы. Все приведенные гидроксиды имеют предельную растворимость.

Хорошо видно, что максимальная контракция растворов используемых оснований заметно ниже, чем у серной и азотной кислот, а у NaOH и KOH сопоставима с $\Delta\rho_{\text{max}}$ уксусной и пропионовой кислот.

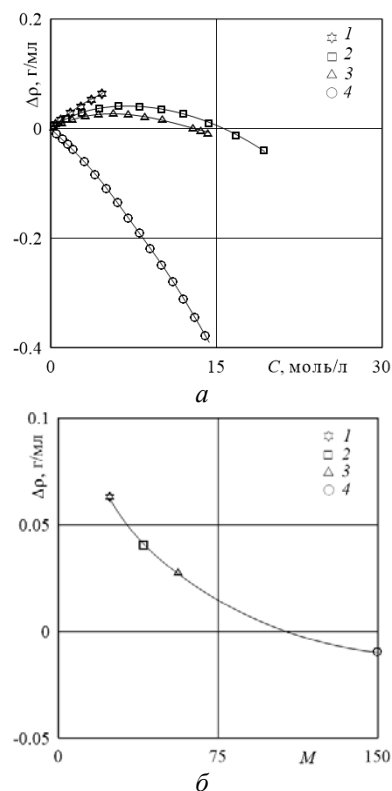


Рис. 9. Зависимость: а – контракции водных растворов гидроксидов щелочных металлов от концентрации: 1 – лития, 2 – натрия, 3 – калия, 4 – цезия; б – максимальной контракции водных растворов гидроксидов тех же щелочных металлов от их молекулярного веса. $T = 20^\circ\text{C}$

Химическая активность гидроксидов щелочных металлов возрастает с их молекулярным весом, основной вклад в который вносит сам металл, за исключением лития. Ион последнего не сильно отличается по размеру от водорода, что позволяет ему встраиваться между молекулами воды, практически не деформируя ее структуру и слабо уве-

личивая ее объем [20]. В результате в процессе растворения гидроксида лития общий объем раствора увеличивается слабо, что обеспечивает ему высокую контракцию. Напротив, ионы металлов с высоким атомным весом обрастают большой «шубой» молекул воды, структурирование которой, равно как и нарастание взаимодействия друг с другом подобных гидратов по мере увеличения концентрации гидроксида, ведет к возникновению большого числа незаполненных промежутков, что увеличивает объем раствора и снижает контракцию. Отражением этого эффекта является зависимость максимальной контракции от молекулярного веса гидроксида (рис. 9, б).

3.4. Соли

Взаимодействие кислот и гидроксидов приводит к развитию реакции нейтрализации с образованием соли. Соли сильных оснований и кислот – как сильных, так и слабых, по крайней мере, первых из ряда карбоновых кислот – при растворении диссоциируют на ионы. Как и основания, подобные соли обладают предельной растворимостью, причем существенно меньшей, чем исходные основания.

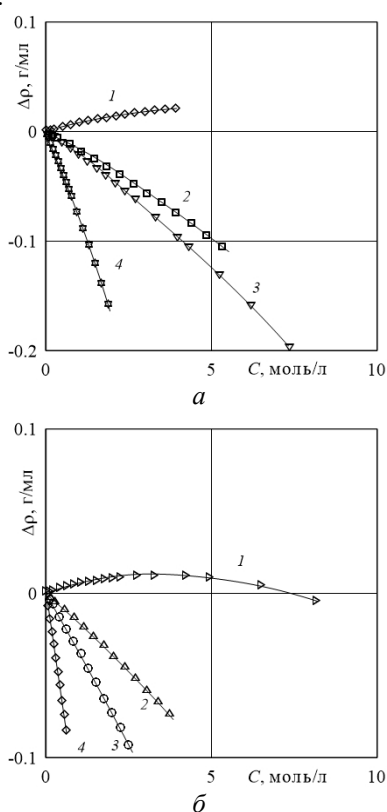


Рис. 10. Зависимость контракции водных растворов: а – натриевых солей уксусной (1), соляной (2), азотной (3) и серной (4) кислот от их концентрации; б – калиевых солей уксусной (1), соляной (2), азотной (3) и серной (4) кислот от их концентрации; $T=20^{\circ}\text{C}$

На рис. 10 представлены зависимости контракции для водных растворов солей натрия и калия [21]. Хорошо видно, что положительной контракцией обладают только соли слабых кислот (кривые 1 на рис. 10, а и б). По-видимому, электростатическое взаимодействие задает более жесткую пространственную структуру, формируемую молекулами воды вокруг кислотного остатка сильной кислоты, по сравнению со слабой кислотой, препятствуя тем самым компактной укладке молекул раствора. В результате реальный раствор занимает больший объем, чем его идеальный аналог. Для солей сильных кислот контракция снижается практически линейно с увеличением концентрации их водных растворов.

4. Выводы

Как следует из анализа приведенных данных, контракция отражает неаддитивность изменения плотности раствора при вариации его концентрации, что обусловлено сменой состава и структуры сольватов – химических соединений, возникающих в растворе в результате взаимодействия молекул/ионов растворенного вещества и растворителя. Знание контракции позволяет объяснить и предсказать изменения многих физико-химических свойств растворов. В частности, без знания контракции сложно объяснить резкое увеличение вязкости растворов глицерина при концентрациях свыше 90%, поскольку плотность раствора в этой области продолжает нарастать монотонно. С контракцией тесно связан коэффициент преломления света раствором. Положение максимальной контракции разделяет концентрационную зависимость многих свойств растворов на две части – области меньших и больших концентраций, в которых определяющую роль играют, соответственно, свойства растворителя и растворенного вещества. Так, при охлаждении водного раствора уксусной кислоты с концентрацией ниже 62.5 % первой замерзает вода, а при концентрации выше – кислота [16]. Ряд характеристик многих растворов достигают экстремальных значений в точке максимальной контракции. В качестве примера приведем ту же уксусную кислоту – кривая тепловыделения при создании ее раствора достигает минимального значения при $\Delta\rho_{\text{max}}$.

В статье рассмотрены особенности контракции водных растворов. Однако многие другие жидкости являются, как и вода, полярными и представляют собой ионизирующие растворители. Поэтому соли, кислоты и основания, растворенные в них, диссоциируют на ионы, которые затем образуют с ними сольваты [11]. Соответственно, описанные контракционные эффекты должны быть характерными и для таких растворов.

Что касается вопросов, поднятых в начале статьи, то для лабораторного моделирования диффузионных процессов в микрогравитации перспективно использовать системы на основе неполярных жидкостей, а при применении полярных – выбирать водные растворы глицерина, а также растворы гидроксидов щелочных металлов либо солей слабых кислот с концентрациями вблизи нулевой контракции и близкой плотностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ и Пермского края № 19-41-590009.

Список литературы

1. Гершуни Г. З., Жуховицкий Е. М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука, 1972. 392 с.
2. Бабский В. Г., Копачевский Н. Д., Мышкис А. Д., Слобожанин Л. А., Тюпцов А. Д. Гидромеханика невесомости. М.: Наука, 1976. 504 с.
3. Carballido-Landeira J. et al. Mixed-mode instability of a miscible interface due to coupling between Rayleigh-Taylor and double-diffusive convective modes // *Physics of Fluids*. 2013. V. 25. N. 2, 024107.
4. Ощепков В. О., Мошева Е. А., Мизев А. И. Неустойчивость двойной диффузии при сонаправленной диффузии растворенных компонент // *Вестник Пермского университета. Физика*. 2019. №. 4. С. 60–65.
5. Аитова Е. В., Брауун Д. А., Костарев К. Г., Мизев А. И., Мошева Е. А. Конвективная неустойчивость в двухслойной системе реагирующих жидкостей с диффузией, зависящей от концентрации компонентов // *Вычислительная механика сплошных сред*. 2015. Т. 8. №. 4. С. 345–358
6. Менделеев Д. И. Рассуждение о соединении спирта с водою. СПб.: «Общественная польза», 1865, 120 с.
7. Менделеев Д. И. Исследование водных растворов по удельному весу. Л.: Госхимтехиздат, 1934, 457 с.
8. Балезин С. А., Ерофеев Б. В., Подобаев Н. И. Основы физической и коллоидной физики: учеб. пособие. М.: Просвещение, 1975. 398 с.
9. Kostarev K. G., Torokhova S. V. Instability of the interface due to surfactant diffusion in the system of immiscible liquids // *Microgravity Science and Technology*. 2020. V. 32. №. 3. P. 507–512.
10. Бирх Р. В., Денисова М. О., Костарев К. Г. Моделирование Марангони неустойчивости однородной диффузии через межфазную границу в условиях невесомости // *Вычислительная механика сплошных сред*. 2018. Т. 11, №4. С. 463–475
11. Глинка Н. Л. Общая химия. Л.: Химия, 1974, 728 с.
12. Никольский Б. П. (ред) Справочник химика. М.: Химия, 1965. Т. 3. 1008 с.
13. Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник. Минск: Современная школа, 2005. 608 с.
14. Лазарев А. И., Харламов И. П., Яковлев П. Я., Яковлева Е. Ф. Справочник химика-аналитика. М.: Металлургия, 1976, 184 с.
15. Гоцульский В. Я., Маломуж Н. П., Чечко В. Е. Особенности температурных и концентрационных зависимостей контракции водных растворов этанола // *Журнал физической химии*. 2013. Т. 87. №. 10. С. 1660.
16. Физические свойства уксусной кислоты и ее водного раствора. Дмитриевский химический завод (Электронный ресурс). URL: <https://www.dcpt.ru/otrasl/fizicheskie-svoystva-uksusnoy-kisloty-i-ee-vodnogo-rastvora> (Дата обращения: 09.03.2022).
17. Malomuzh N. P., Pankratov K. N., Slinchak E. L. Self-diffusion processes in diluted water-alcohol solutions // *Ukr. J. Phys.* 2008. V. 53. № 11. P. 1080–1085.
18. Duclaux E. Sur la tension superficielle dans la série des alcools at des acides gras // *Ann. Chim. Phys.* 1878. V. 13, Is. 5. P. 76–101 (In French)
19. Traube I. Ueber die Capillaritätsconstanten organischer Stoffe in wässrigen Lösungen // *Liebigs Ann.* B. 1891. V. 265. Is. 1. P. 27–55 (In German)
20. Atapin A., Golovko D., Nefedov V. Phenomenological study of viscosity and density of alkali metal hydroxide solutions // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2015. V. 6. N. 78, 27.
21. Correia R. J., Kestin J. Viscosity and density of aqueous sodium sulfate and potassium sulfate solutions in the temperature range 20–90 degree C and the pressure range 0–30 MPa // *J. Chem. Eng. Data*. 1981. V. 26. N. 1. P. 43–47

References

1. Gershuni G. Z., Zhukhovitskii E. M. *Convective stability of incompressible fluids*. Jerusalem, Israel: Keter Publishing House, 1976, 330 p.
2. Myshkis A. D., Babckii V. G., Kopachevskii N. D., Slobozhanin L. A., Tyuptsov A. D. *Low-gravity fluid mechanics*. Berlin: Springer, 1987, 584 p.
3. Carballido-Landeira J., Trevelyan P. M. J., Almarcha C., De Wit A. Mixed-mode instability of a miscible interface due to coupling between Rayleigh-Taylor and double-diffusive convective modes. *Phys. Fluids*, 2013, vol. 25, 024107. DOI: 10.1063/1.4790192
4. Oshchepkov V. O., Mosheva E. A., Mizev A. I.. Double diffusive instability during codirectional diffusion of dissolved components. *Bulletin of*

- Perm University. Physics, 2019, no. 4, pp. 60–65. DOI: 10.17072/1994-3598-2019-4-60-65 (In Russian).
- Aitova E. V., Bratsuna D. A., Kostarev K. G., Mizev A. I. and Mosheva E. A. Convective instability in a two-layer system of reacting fluids with concentration-dependent diffusion. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 2016, vol. 57, no. 7, pp. 76–88.
 - Mendeleev D. *Reasoning about the combination of alcohol with water*. 1865, Printing House of the Partnership “Public Benefit”. 120 p. (In Russian).
 - Mendeleev D. I. *Investigation of aqueous solutions by specific gravity*. Leningrad: Goshimtechizdat, 1934, 457 p. (In Russian).
 - Balezin S. A., Erofeev B. V., Podobayev N. I. *Fundamentals of physical and colloidal physics: tutorial*. Moscow: Enlightenment, 1975, 398 p. (In Russian).
 - Kostarev K. G., Torokhova S. V. Instability of the interface due to surfactant diffusion in the system of immiscible liquids. *Microgravity Science and Technology*, 2020, vol. 32, no. 3, pp. 507–512.
 - Birikh R. V., Denisova M. O., Kostarev K. G. Modeling of the Marangoni Instability of Uniform Diffusion through an Interface in Weightlessness Conditions. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 2019, vol. 60, no. 7, pp. 1264–1277.
 - Glinka N. L. *General chemistry*. Leningrad: Chemistry, 1974, 728 p. (In Russian).
 - Nikolsky B. P. *Handbook for Chemists*. Vol. 3. Moscow: Chemistry, 1965, 1008 p. (In Russian).
 - Volkov A. I., Zharskii I. M. *Great Chemical Handbook*. Minsk: Sovremennaya shkola. 2005, 608 p. (In Russian).
 - Lazarev A. I., Kharlamov I. P., Yakovlev P. Ya., Yakovleva E. F. *Handbook of analytical chemist*. Moscow: Metallurgy, 1976, 184 p. (In Russian).
 - Gotsul'skii V. Y., 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, no. 10, pp. 1638–1644.
 - Physical properties of acetic acid and its aqueous solution. Dmitrievsky chemical plant (Electronic resource) URL: <https://www.dcpt.ru/otrasl/fizicheskie-svoystva-uksusnoy-kisloty-i-ee-vodnogo-rastvora> (Access date: 09.03.2022) (In Russian).
 - Malomuzh N.P., Pankratov K.N., Slinchak E.L. Self-diffusion processes in diluted water-alcohol solutions. *Ukr. J. Phys.* 2008, vol. 53, no. 11, pp. 1080–1085.
 - Duclaux E. Sur la tension superficielle dans la série des alcools et des acides gras. *Ann. Chim. Phys.*, 1878, vol. 13, no. 5, pp. 76–101 (In French)
 - Traube I. Ueber die Capillaritätsconstanten organischer Stoffe in wässrigen Lösungen. *Liebigs Ann. B*, 1891. vol. 265, no. 1, pp. 27–55 (In German)
 - Atapin A., Golovko D., Nefedov V. Phenomenological study of viscosity and density of alkali metal hydroxide solutions. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2015, vol. 6, no. 78, 27.
 - Correia R. J., Kestin J. Viscosity and density of aqueous sodium sulfate and potassium sulfate solutions in the temperature range 20–90 degree C and the pressure range 0–30 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, 1981, vol. 26, no. 1, pp. 43–47

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Костарев К. Г., Торохова С. В. Контракция водных растворов спиртов, солей, кислот и оснований // Вестник Пермского университета. Физика. 2022. № 1. С. 05–15. doi: 10.17072/1994-3598-2022-1-05-15

Please cite this article in English as:

Kostarev K. G., Torokhova S. V. Contraction of aqueous solutions of the most common acids, bases, salts and alcohols. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2022, no. 1, pp. 05–15. doi: 10.17072/1994-3598-2022-1-05-15

Сведения об авторах

- Константин Геннадьевич Костарев, канд. физ.-мат. наук., доцент, старший научный сотрудник, Институт механики сплошных сред УрО РАН, ул. Академика Королева 1, 614068, г. Пермь
- Светлана Васильевна Торохова, аспирант, Институт механики сплошных сред УрО РАН, ул. Академика Королева 1, 614068, г. Пермь

Author information

- Konstantin G. Kostarev, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Docent, Senior Researchr, Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Acad. Korolev Str. 1, 614068 Perm, Russia
- Svetlana V. Torokhova, graduate student, Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Acad. Korolev Str. 1, 614068 Perm, Russia