

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

## Контракция неводных растворов спиртов и кислот

Костарев К. Г.<sup>†</sup>, Торохова С. В.<sup>‡</sup>

Институт механики сплошных сред ПФИЦ УрО РАН, Пермь, Россия

<sup>†</sup> kostarev @icmm.ru

<sup>‡</sup> torokhova.s@icmm.ru

Контракция – неаддитивное изменение объема раствора при изменении концентрации одной из его компонент. Причиной контракции служит образование соединений на основе молекул / ионов растворенного вещества и молекул растворителя благодаря электростатическому взаимодействию и возникновению водородных или иных связей. Этот эффект, присущий всем истинным растворам, до сих пор редко учитывается при анализе гидродинамических и тепло/массообменных явлений. Причиной подобной ситуации является отсутствие информации о контракции для большинства жидких систем. В предлагаемом исследовании для устранения этого недостатка определена контракция неводных растворов одно- и многоатомных спиртов и карбоновых кислот. Полученные данные систематизированы и проанализированы, предложен ряд систем жидкостей для лабораторного моделирования диффузионных процессов в микрогравитации.

**Ключевые слова:** неводные растворы, контракция, карбоновые кислоты, спирты

*Поступила в редакцию 13.12.2022; после рецензии 11.01.2023; принята к опубликованию 11.01.2023*

## Contraction of non-aqueous solutions of acids and alcohols

K. G. Kostarev<sup>†</sup>, S. V. Torokhova<sup>‡</sup>

Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russia

<sup>†</sup> kostarev @icmm.ru

<sup>‡</sup> torokhova.s@icmm.ru

Contraction is a non-additive change in the volume of a solution with a change in the concentration of one of its components. Contraction is caused by the formation of compounds based on molecules / ions of the solute and molecules of the solvent due to electrostatic interaction and the occurrence of hydrogen or other bonds. This effect, inherent in all true solutions, is still rarely taken into account in the analysis of hydrodynamic and heat/mass transfer phenomena. The reason for this situation is the lack of information on contraction for most liquid systems. To eliminate this drawback, the presented study determines the contraction of non-aqueous solutions of mono- and polyatomic alcohols and carboxylic acids. The obtained data are systematized and analyzed, a number of fluid systems are proposed for laboratory modeling of diffusion processes in microgravity.

**Keywords:** non-aqueous solutions; contraction; carboxylic acids, alcohols

*Received 13 December 2022; revised 11 January 2023; accepted 11 January 2023*

doi: 10.17072/1994-3598-2023-1-21-30

## 1. Введение

Практически все жидкости в природе являются одно- или многокомпонентными растворами. Было бы логично предположить, что растворенные вещества нивелируют физико-химические свойства основной жидкости пропорционально своей концентрации в растворе. Однако, как показывают измерения, значительная часть свойств, включая плотность и вязкость, изменяются неаддитивно. Причина подобного поведения свойств растворов была раскрыта Д. И. Менделеевым, который предположил, что в процессе растворения возникают соединения, схожие с химическими [1, 2]. На близость растворения и химической реакции указывают неизотермичность обоих процессов, а также отличие плотности конечного продукта от плотности исходных компонентов. Есть и отличия – с ростом температуры соединения, возникшие в ходе растворения, разрушаются. Кроме того, свойства этих соединений, получивших название сольватов, существенно зависят от исходной концентрации растворенного вещества.

Причинами возникновения сольватов служат: а) электростатическое взаимодействие – в случае полярных молекул или ионов, возникающих в ходе диссоциации вещества при его растворении; б) установление водородных (при наличии водорода и гидроксильных групп в молекулах растворителя и растворяемого вещества) либо, в) иных связей, достаточно слабых, чтобы разрушиться при увеличении интенсивности теплового движения молекул или росте конкуренции между молекулами растворенного вещества при увеличении его концентрации.

Отметим, что дальнейшее развитие теория Менделеева о структуре растворов получила в 1889–1891 гг. в работах И. А. Каблукова и В. А. Кистяковского, выдвинувших предположение о сольватации ионов в электролитах. Их независимые друг от друга исследования фактически положили начало объединению двух ранее конкурирующих теорий растворов – физической, предложенной в 1850 г. Вант-Гоффом и описывающей поведение сильно разбавленных растворов как системы отдельных частиц без какого-либо взаимодействия друг с другом, и химической Менделеева (1865–1887 г.) для концентрированных растворов [3]. Сегодняшние исследования показали, что сольватация приводит к тому, что тип растворителя изменяет скорость химических реакций (до  $10^9$  раз), определяет относительную устойчивость таутомеров, конформеров, изомеров, влияет на механизм реакций. Положения кислотно-основных равновесий в значительной степени определяются сольватирующей способностью растворителя [4]. Кроме того, сольваты образуются при экстракции и определяют закономерности этого процесса [5].

Одним из следствий сольватации растворов является эффект контракции – неаддитивное изменение объема раствора при изменении концентрации его компонент. Отметим, что для использования в гидродинамике удобнее выбрать обратную величину – изменение плотности раствора, представив ее как разницу плотностей  $\Delta\rho$  между реальным и идеальным (аддитивным) растворами (рис.1). Ниже под контракцией будем понимать именно эту величину.

Как уже отмечалось [6], с точки зрения гидродинамики контракцию можно отнести к второстепенным эффектам, которые в обычных условиях маскируются интенсивной гравитационной конвекцией, но, в отличие от термодиффузии и конвекции Марангони, ее проявление до сих пор остается практически неизученным, особенно в неводных растворах. Как и другие подобные эффекты, контракция занимает свою специфическую нишу, в которой она может сыграть значительную роль – это системы жидкостей с близкой или равной плотностью. В таких 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 [7–8] в связи с тем, что контракция может изменяться от anomalно большой до нулевой для смесей различных жидкостей даже на основе общего растворителя.

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 неводных растворов наиболее известных кислот и спиртов; б) систематизация и анализ полученных данных; в) подбор системы растворов с минимальной контракцией для лабораторного моделирования диффузионных процессов в условиях микрогравитации.

## 2. Методика измерений

Особенность данного исследования контракции заключается в том, что основная часть экспериментальных данных (зависимости плотности растворов от их концентрации) была взята из справочной литературы [9]. Кроме этого, ряд данных был получен нами с помощью приборов ВИП-2М и ВИП-2МР.

Исследование контракции неводных растворов выполнено с использованием в качестве одной из компонент раствора жидкостей из двух наиболее известных гомологических рядов – одноатомных спиртов (общая формула  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$  -  $(\text{C}_n\text{H}_2)_n$  - OH) и од-

ноосновных карбоновых кислот ( $H - (CH_2)_n - COOH$ ), где  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-CH_2 -$  – гидроксильная, карбоксильная и метиленовая группы, а  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ . Приведенные жидкости являются полярными, содержащими в своем составе водород либо гидроксильную группу, что сближает их с водой при выборе в качестве растворителя. С другой стороны, это органические жидкости, что позволяет им растворяться в значительной части других органических жидкостей, в том числе и в неполярных.

В качестве примера рассмотрим процесс определения контракции раствора уксусной кислоты  $CH_3COOH$  в тетрахлорметане  $CCl_4$  (рис. 1). На рис. 1, а кривая 1 представляет собой зависимость плотности реального раствора уксусной кислоты от ее молярной доли  $x_1$  в тетрахлорметане (для бинарного раствора  $x_1 = N_1/(N_1+N_2)$ , где  $N_1$  и  $N_2$  – количество молей растворяемого вещества и растворителя в растворе). Кривая 2 соответствует плотности идеального раствора этой же кислоты в зависимости от ее концентрации (такой вид имела бы зависимость плотности раствора без образования сольватов). Кривые 1 и 2 совпадают в двух точках – при нулевом содержании кислоты ( $x_{1min} = 0$ ) и при достижении ее максимального содержания в растворе  $x_{1max} = 1$  (т.к. уксусная кислота обладает неограниченной растворимостью в тетрахлорметане). Отметим, что в случае ограниченной растворимости кривые 1 и 2 совпадают только при нулевом содержании растворяемого вещества, заканчиваясь при концентрации насыщения раствора [6].

Для расчета кривой 2 использовалась формула

$$\rho_{ид} = k \cdot x_1 + \rho_0, \quad k = \frac{\rho_1 - \rho_0}{x_{1max}}$$

$\rho_0$  и  $\rho_1$  – плотности растворителя и растворяемого вещества, соответственно,  $x_{1max} = 1$ . Контракция  $\Delta\rho$  как разность табличных и расчетных плотностей представлена на рис. 1, б. Укажем на характерную черту кривой контракции – положение ее экстремума  $\Delta\rho_{ex}$  чаще всего не совпадает с положением равенства концентраций растворителя и растворяемого вещества, а также максимума или минимума плотности в случае ее немонотонной зависимости (в данном случае  $x_{1ex} = 0.51$ ).

Причина заключается в том, что рост концентрации кислоты обуславливает изменение не только плотности раствора, но и его структуры, что проявляется в нелинейном изменении контракции и других физико-химических свойств (в частности, динамической вязкости). Отметим, что максимальная контракция  $\Delta\rho_{ex}$  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 [10-11] показано, что величина и поведение контракции, достигаемой при меньших концентрациях, определяется свойствами растворителя, а при больших значениях концентрации – свойствами растворяемого вещества.

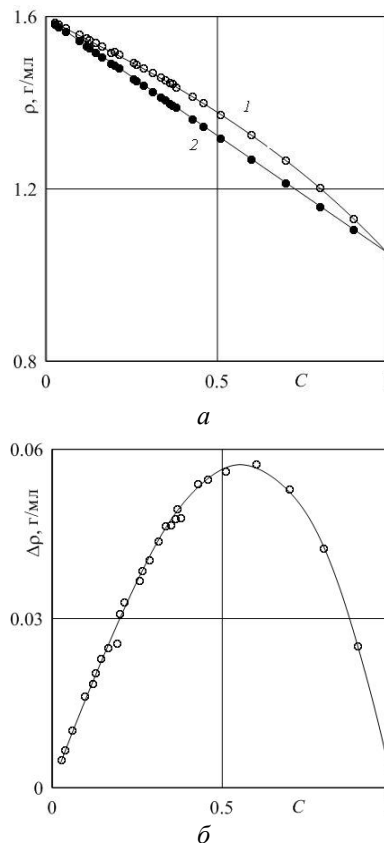


Рис. 1. Плотность  $\rho$  (а) и соответствующая контракция  $\Delta\rho$  (б) уксусной кислоты в зависимости от ее концентрации (в молярных долях) в растворе тетрахлорметана при температуре  $T = 293\text{ K}$

### 3. Результаты

Одноатомные спирты входят в группу жидкостей, наиболее часто используемых в гидродинамике. Подобно молекулам воды, молекулы этих спиртов связаны друг с другом водородными связями и представляют собой в чистом виде ассоциированные жидкости [12]. Спирты обладают крайне низкой диссоциацией (константа диссоциации этилового спирта  $\sim 10^{-18}$ ), и поэтому при растворении они остаются в виде молекул, не распадаясь на ионы.

Рассмотрение контракции неводных растворов начнем с выбора указанных спиртов в качестве растворителя. На рис. 2 представлены зависимости плотности и соответствующей контракции растворов одно- и двухатомных спиртов от их концентрации в этаноле  $C_2H_5OH$ . Напомним, что двухатомные спирты – это жидкости, имеющие в

составе своей молекулы две гидроксильные группы -ОН, которые участвуют в создании сольватов в растворах за счет возникновения водородной связи с гидроксильной группой этанола, способствуя более плотной упаковке молекул в растворе.

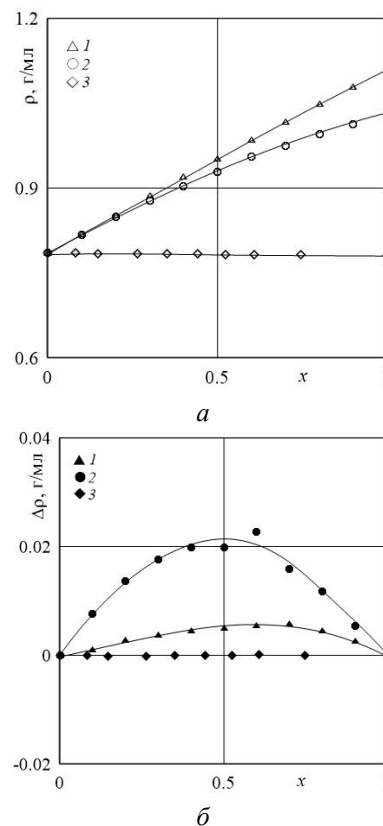
Если сравнить зависимости контракции растворов гликолей в этаноле (рис. 2) и в воде (рис. 4 из [6]), то видно, что максимальная контракция в обоих случаях практически совпадает. Исходя из этого, можно сделать вывод, что метиленовая группа этанола участия не принимает в создании сольватов на основе гликолей.

Что касается этанола и пропанола  $C_3H_7OH$ , то их близость по молекулярному весу и строению (различие в одну метиленовую группу) приводит к линейному изменению плотности и почти нулевой контракции раствора этих спиртов во всем диапазоне концентраций. Из этого можно сделать вывод, что и в этом растворе метиленовая группа прямого участия в формировании сольватов не принимает, и раствор воспринимается как состоящий из молекул одного сорта. Существующая крайне малая контракция может быть связана с разным молекулярным весом и ориентационными эффектами.

Карбоновые кислоты являются жидкостями, слабо диссоциирующими в растворах друг друга. Действующими агентами в растворах на основе таких кислот являются как водород  $H^+$ , так и карбоксильная группа  $-COOH$ , участвующие в формировании водородных связей и в электростатическом взаимодействии. Как показывает анализ контракции водных систем [6], образование водородных связей в растворах спиртов и органических кислот ведет к установлению положительной контракции, в то время как образование ионов в растворах солей и гидроксидов, вызывающее электростатическое взаимодействие, приводит к отрицательной контракции (напомним, что при отрицательной контракции плотность идеального раствора превышает плотность реального раствора и в этом случае, обобщая, логичнее говорить не о максимальном или минимальном значении контракции реального раствора, а об ее экстремальном значении). По-видимому, именно действием этих механизмов может быть объяснена положительная контракция растворов спиртов и отрицательная – у карбоновых кислот в уксусной кислоте  $CH_3COOH$  (рис. 3).

Как и у спиртов, различие между молекулами уксусной кислотой и пропионовой  $C_2H_5COOH$  состоит только в одной метиленовой группе, между уксусной и масляной  $C_3H_7COOH$  – в двух метиленовых группах. Как видно из рисунка, увеличение разницы в числе метиленовых групп ведет к росту отрицательной контракции, т.е. к снижению плотности раствора. Аналогичная ситуация наблюдается и для растворов на основе пропионовой кислоты (рис. 4). Отметим, что электростатическое взаимодействие с участием карбоксильной группы возни-

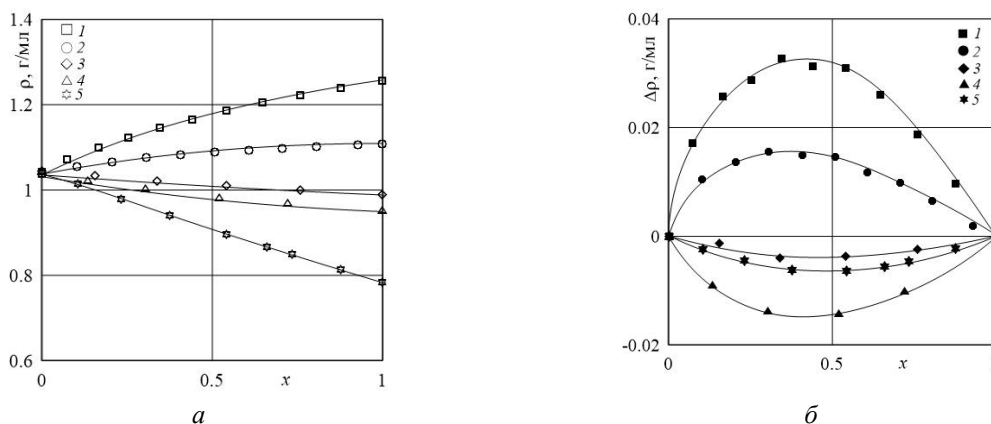
кает и при растворении в кислотах (сплошная линия на рис. 4) неполярного бензола  $C_6H_6$  и слабополярного хлорбензола  $C_6H_5Cl$ . Как видно из этого рисунка, контракция раствора хлорбензола оказалась даже меньше, чем у бензола. Суммируя вышеизложенные факты, можно предположить следующий механизм влияния метиленовых групп на контракцию растворов.



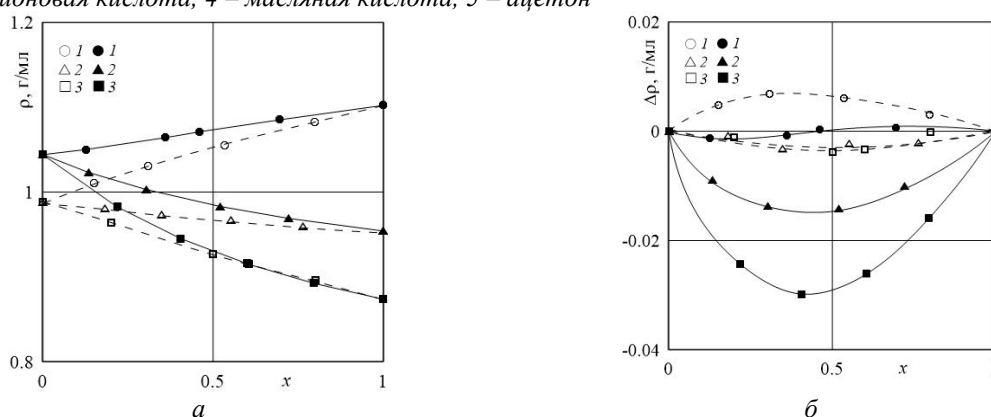
**Рис. 2.** Плотность  $\rho$  (а) и контракция  $\Delta\rho$  (б) растворов одно- и двухатомных спиртов от их концентрации в этаноле при 293 К: 1 – этиленгликоль; 2 – пропиленгликоль; 3 – пропанол

Напомним, что одноатомные спирты и карбоновые кислоты являются полярными жидкостями, молекулы которых с позиции электрического взаимодействия можно представить как два разноименных электрических заряда, равных по величине, разнесенных на определенное расстояние и образующих так называемый диполь. Характеристикой диполя является его дипольный момент – произведение величины зарядов на расстояние между ними. Чем больше это расстояние, тем меньше влияние зарядов диполя друг на друга и тем интенсивнее взаимодействие этих зарядов с окружающими молекулами.

Для рассматриваемых спиртов и кислот расстояние между заряженными концевыми частями молекулы задается одной или несколькими метиленовыми группами, соединяющими части молекулы в единую «цепочку» за счет ковалентных связей.



**Рис. 3.** Зависимость плотности (а) и соответствующей контракции (б) многоатомных спиртов и кислот от их концентрации в растворе уксусной кислоты: 1 – глицерин, 2 – этиленгликоль, 3 – пропионовая кислота, 4 – масляная кислота, 5 – ацетон



**Рис. 4.** Зависимость плотности (а) и соответствующей контракции (б) бензола и его производных и кислот от их мольной доли в растворах уксусной (сплошная линия) и пропионовой кислот (штриховая линия): 1 – хлорбензол, 2 – масляная кислота, 3 – бензол

Увеличение этой «цепочки» на одну метиленовую группу увеличивает дипольный момент молекулы гомолога, соответственно пропорционально изменяется интенсивность взаимодействия молекулы растворителя с молекулами второй компоненты раствора, и, как следствие, подобным образом изменяется и величина контракции. Конечно, это очень грубое приближение, так как, например, для кислот дипольный момент связан в основном с самой карбоксильной группой  $-\text{COOH}$ .

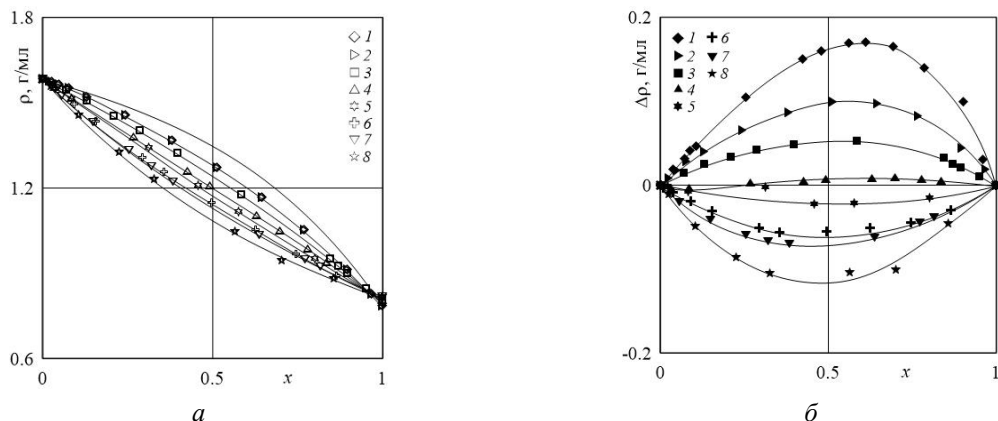
В результате его приращение быстро снижается с увеличением длины молекулы, приходя к нулю уже на 3-й метиленовой группе. Так как метиленовые группы непосредственного участия в создании сольвата не принимают, то их дальнейшее влияние, вероятно, сводится к воздействию на ориентацию гомолога по отношению к молекуле второй компоненты раствора, что приводит к формированию менее плотного раствора.

Для оценки этой гипотезы рассмотрим контракцию неводных растворов с использованием одноатомных спиртов и карбоновых кислот в качестве растворяемой компоненты и тетрахлорметана (неполярная жидкость), бензола (неполярная жидкость), ацетона  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  (полярная жидкость) в роли базовой компоненты. Молекула тетрахлорметана

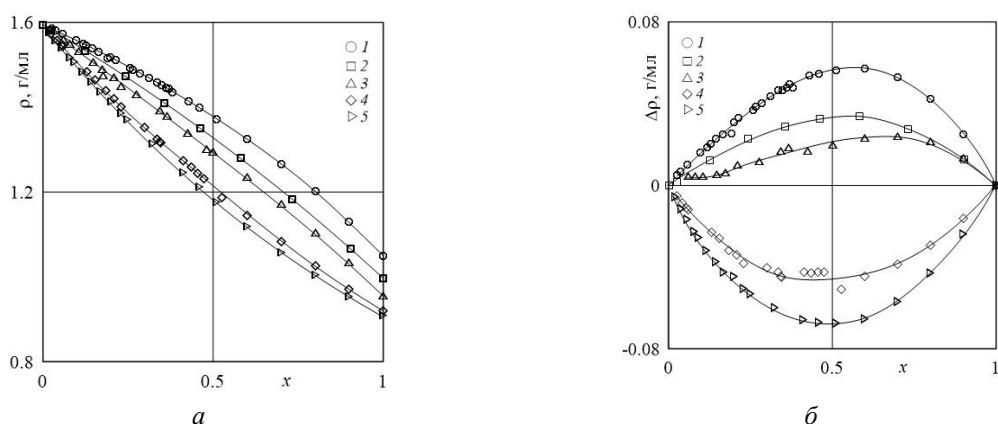
$\text{CCl}_4$  обладает наибольшей симметрией – правильный тетраэдр – и не содержит атомов водорода. Тем не менее в тетрахлорметане растворяется большинство органических соединений, включая одноатомные спирты.

Как видно из рис. 5, плотность растворов спиртов и их контракция уменьшаются с ростом длины молекулы, причем практически нулевой контракцией обладает раствор 1-бутанола  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ . Отметим, что растворимость одноатомных спиртов в тетрахлорметане заметно выше, чем в воде, для которой последним растворимым спиртом оказывается гексанол  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ .

На рис. 6 представлены зависимости плотности и контракции для растворов ряда карбоновых кислот в тетрахлорметане. Сравнение рис. 5 и рис. 6 показывает, они имеют аналогичный вид. В частности, последней положительной контракцией обладает масляная (бутановая) кислота, у которой, как и у бутанола, имеется три метиленовых группы. Из анализа полученных результатов следует, что поведение зависимости контракции растворов одноатомных спиртов и карбоновых кислот в основном определяется количеством метиленовых групп, при этом наличие гидроксильной либо карбоксильной групп определяет величину экстре-



**Рис. 5.** Зависимость плотности (а) и контракции (б) растворов одноатомных спиртов от их концентрации в тетрахлометане при 293 К: 1 – метанол, 2 – этанол, 3 – 1- пропанол, 4 – 1- бутанол, 5 – 1- пентанол, 6 – 1- гексанол, 7 – 1- гептанол, 8 – 1- октанол



**Рис. 6.** Зависимость плотности (а) и соответствующей контракции (б) кислот от их концентрации в растворе тетрахлометана при температуре  $T = 293$  К: 1 – уксусная, 2 – пропионовая, 3 – масляная, 4 – гексановая, 5 – гептановая

мальной (максимальной или минимальной) контракции.

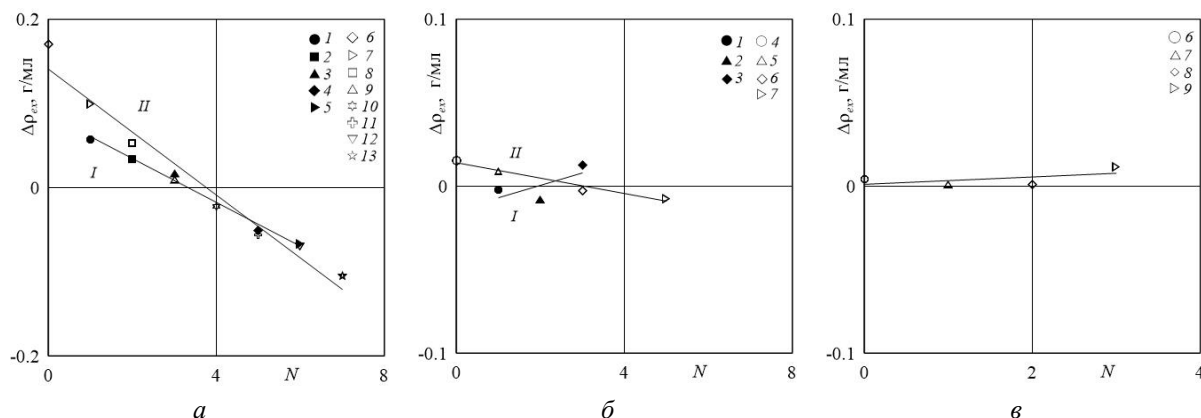
На рис. 7 представлена зависимость экстремальной контракции для спиртов и кислот от числа метиленовых групп при использовании в качестве базовой компоненты раствора тетрахлометана (а), бензола (б) и ацетона (в). Как видно из рисунка, все полученные зависимости имеют вид, близкий к линейному, монотонно изменяясь по мере увеличения числа метиленовых групп. Отметим, что подобная зависимость характерна для изменения поверхностной активности водных растворов гомологических рядов одноатомных спиртов и карбоновых кислот (правило Дюкло–Траубе [13–14]), а также для аналогичного изменения их предельной растворимости. В то же время такого кратного изменения контракции у водных растворов данных спиртов и кислот не наблюдается, хотя в обеих группах жидкостей можно отметить снижение максимальной контракции с увеличением числа метиленовых групп [6].

Как известно, контракция водных растворов спиртов, кислот, солей и оснований уменьшается по мере увеличения их температуры [15]. Проверка этой зависимости для неводных растворов была

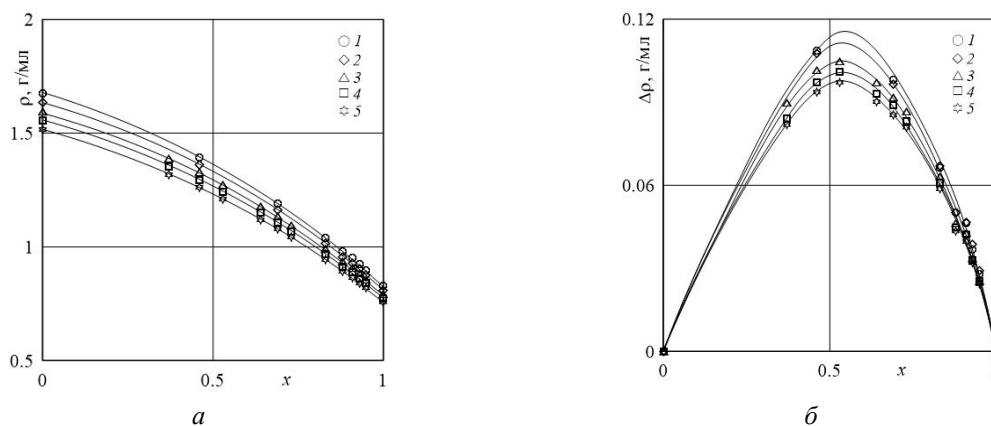
выполнена на примере изучения контракции раствора этанола в тетрахлометане с ростом температуры в диапазоне от 253 до 333 К.

Как следует из полученных зависимостей, величины плотности и контракции раствора этанола (рис. 8) снижаются с ростом температуры, причем это снижение имеет вид, близкий к линейному (рис. 9).

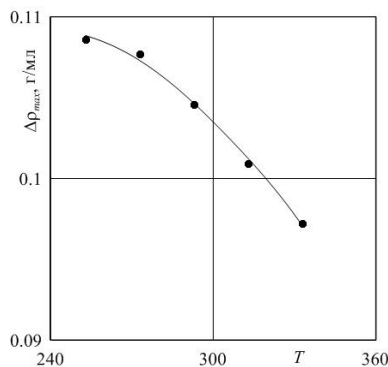
В заключение отметим одно отличие формирования сольватов от гидратов. Если для гидратов, по определению, растворителем служит вода, и части именно ее молекулы являются «кирпичиками» для построения водородной связи и электростатического взаимодействия, то для сольвата основой для создания структуры раствора является его компонент, содержащий водород или имеющий водородосодержащую концевую группу молекулы. Наиболее важными оказываются гидроксильная и карбоксильные группы, кроме того, есть много других существенных факторов, таких как распределение зарядов в молекуле и симметричность молекул, влияющих на плотность их упаковки и силу ван-дер-ваальсовых взаимодействий.



**Рис. 7.** Зависимость экстремальной контракции от числа метиленовых групп в молекуле спиртов (II) и карбоновых кислот (I) в тетрахлолметане (а) и бензоле (б), ацетоне (в): кислоты: 1 – уксусная; 2 – пропионовая; 3 – масляная; 4 – гексановая; 5 – гептановая; спирты: 6 – метанол, 7 – этанол, 8 – 1-пропанол, 9 – 1-бутанол, 10 – 1-пентанол, 11 – 1-гексанол, 12 – 1-гептанол, 13 – 1-октанол



**Рис. 8.** Зависимость плотности (а) и соответствующей контракции (б) этанола от его концентрации в растворе тетрахлолметана при разных температурах. Т, К: 1 – 253, 2 – 273, 3 – 293, 4 – 313, 5 – 333



**Рис. 9.** Зависимость максимальной контракции этанола в растворе тетрахлолметана от температуры

Результаты исследования контракции неводных растворов сведены в таблицу, позволившую отобрать наиболее перспективные пары для лабораторного моделирования диффузионных процессов в условиях микрогравитации. В таблице в первом столбце приведена пара жидкостей, образующих раствор (растворитель на втором месте). Во втором столбце указана концентрация, при

которой контракция достигает экстремального значения; в третьем столбце – значение плотности раствора, при котором это происходит; в четвертом столбце – соответствующее экстремальное (максимальное или минимальное) значение контракции; наконец, в пятом столбце – отношение экстремальной контракции и соответствующей ей плотности.

Жидкость/растворитель	$x$	$\rho$ , г/мл	$\Delta\rho_{ex}$ , г/мл	$\Delta\rho_{ex}/\rho$
1	2	3	4	5
<b>Одноатомные спирты в тетрахлорметане (ТХМ), T = 298 К</b>				
Метанол/тетрахлорметан (ТХМ)	0.61	1.2673	0.1703	0.1344
Этанол/ТХМ	0.51	1.2735	0.0994	0.0781
1-пропанол/ТХМ	0.58	1.1777	0.0529	0.0449
1-бутанол/ТХМ	0.70	1.0511	0.0094	0.0089
1-пентанол/ТХМ	0.46	1.2091	-0.0220	-0.0182
1-гексанол/ТХМ	0.36	1.2560	-0.0560	-0.0445
1-гептанол/ТХМ	0.38	1.2217	-0.0702	-0.0575
1-октанол/ТХМ	0.33	1.2302	-0.1046	-0.0850
<b>Каброновые кислоты в тетрахлорметане (ТХМ), T = 293 К</b>				
Уксусная кислота/ТХМ	0.60	1.3244	0.0572	0.0432
Пропионовая кислота/ТХМ	0.58	1.2795	0.0338	0.0264
Масляная кислота/ТХМ	0.34	1.3919	0.0167	0.0120
Гексановая кислота/ТХМ	0.53	1.1878	-0.0510	-0.0429
Гептановая кислота/ТХМ	0.51	1.1770	-0.0672	-0.0571
<b>Бензолы в тетрахлорметане (ТХМ), T = 293 К</b>				
Ацетон / ТХМ	0.40	1.3250	0.0522	0.0394
Бензол / ТХМ	0.49	1.2574	0.0150	0.0119
Хлорбензол / ТХМ	0.68	1.2541	-0.0082	-0.0065
<b>Спирты в этаноле, T = 298 К</b>				
Этиленгликоль / этанол	0.30	1.0179	0.0058	0.0057
2-пропанол / этанол	0.15	0.7843	-0.0002	-0.0003
Пропиленгликоль / этанол	0.40	0.9559	0.0227	0.0238
<b>Спирты в уксусной кислоте, T = 303 К</b>				
Этанол / уксусная кислота, t=20°C	0.30	0.9942	0.0278	0.0280
Глицерин / уксусная кислота	0.34	1.1455	0.0326	0.0285
Этиленгликоль / уксусная кислота	0.31	1.0748	0.0155	0.0144
<b>Карбоновые кислоты в уксусной кислоте, t=30°C</b>				
Пропионовая кислота / уксусная кислота	0.34	1.0210	-0.0040	-0.0039
Масляная кислота / уксусная кислота	0.52	0.9830	-0.0142	-0.0144
<b>Ацетон и производные бензола в уксусной кислоте, T = 298 К</b>				
Ацетон / уксусная кислота	0.54	0.8966	-0.0064	-0.0071
Хлорбензол / уксусная кислота	0.87	0.1261	-0.0013	-0.0103
Бензол / уксусная кислота	0.40	0.9451	-0.0298	-0.0315
<b>Спирты в бензоле, T = 293 К</b>				
Метанол / бензол	0.61	0.8371	0.0165	0.0197
Этанол / бензол	0.55	0.8342	0.0095	0.0114
1-пропанол / бензол	0.58	0.8323	0.0020	0.0024
1-бутанол / бензол	0.39	0.8441	-0.0027	-0.0032
1-гексанол / бензол	0.41	0.8419	-0.0073	-0.0087
<b>Карбоновые кислоты в бензоле, T = 303 К</b>				
Уксусная кислота / бензол	0.21	0.9016	-0.0025	-0.0027
Пропионовая кислота / бензол	0.86	0.9583	-0.0081	-0.0085
Масляная кислота / бензол	0.35	0.9106	0.0124	0.0136
<b>Спирты в ацетоне, T = 298 К</b>				
Метанол / ацетон	0.54	0.7904	0.0042	0.0054
Этанол / ацетон	0.65	0.7858	0.0009	0.0011



1	2	3	4	5
1-пропанол / ацетон	0.69	0.7960	0.0009	0.0011
<b>Бензолы в пропионовой кислоте, T = 298 К</b>				
Хлорбензол / Пропионовая кислота	0.309	1.0300	0.0068	0.0066
Бензол / Пропионовая кислота	0.50	0.9269	-0.0038	-0.0041
<b>Карбоновые кислоты в пропионовой кислоте, T = 293 К</b>				
Масляная кислота / пропионовая кислота	0.04	0.973	-0.0032	-0.0033

Анализ данных таблицы показывает, что в выбранной группе жидкостей минимальной по значению экстремальной контракцией обладают растворы бутанола в тетрахлорметане, пропионовой кислоты и хлорбензола в уксусной кислоте, бензола и масляной кислоты в пропионовой кислоте, 2-пропанола в этаноле, пропанола в бензоле, этанола и пропанола в ацетоне. Из них для лабораторного моделирования массообменных процессов в микрогравитации наиболее перспективны растворы 2-пропанола в этаноле, хлорбензола в уксусной кислоте и этанола и пропанола в ацетоне.

Отметим, что среди водных растворов перспективными выглядят растворы глицерина, а также растворы гидроксидов щелочных металлов либо солей слабых кислот с концентрациями вблизи нулевой контракции и близкой плотностью [6].

Наибольшей контракцией обладают растворы метанола и октанола в тетрахлорметане.

#### 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. Знание контракции позволяет объяснить и предсказать изменения многих физико-химических свойств растворов, в частности, вязкости и температуры замерзания растворов. Не менее важным может оказаться учет контракции в системах жидкостей с неравновесным распределением компонент либо с межфазной границей, особенно, если жидкости системы имеют близкую плотность.

Авторы благодарят за помощь в анализе результатов работы С.Н.Лысенко, ведущего инженера Института технической химии УрО РАН.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научно-го проекта № 19-41-590009.

#### Список литературы

1. Менделеев Д. И. Рассуждение о соединении спирта с водой, представленное в Физико-математический факультет Императорского Санкт-Петербургского университета Д. Менделеевым для получения степени доктора химии. СПб.: Общественная польза, 1865. 120 с.
2. Менделеев Д. И. Исследование водных растворов по удельному весу. Directmedia, 2013.
3. Кистяковский В. А. К теории растворов Вант-Гоффа – Аррениуса // ЖРФХО. 1897. Т.29. № 4. С.286-287.
4. Сольватация. XuMuK.ru. Энциклопедия (Электронный ресурс). URL: <https://xumuk.ru/encyklopedia/2/4126.html> (Дата обращения: 13.12.2022).
5. Сольваты. XuMuK.ru. Энциклопедия (Электронный ресурс). URL: <https://xumuk.ru/encyklopedia/2/4130.html> (Дата обращения: 13.12.2022).
6. Костарев К. Г., Торохова С. В. Контракция водных растворов спиртов, солей, кислот и оснований // Вестник Пермского университета. Физика. 2022. № 1. С. 5–15.
7. 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. N. 3. P. 507–512.
8. Бирюх П. 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
9. Крестов Г. А., Афанасьев В. Н., Ефремова Л. С. Физико-химические свойства бинарных растворов. Л.: Химия, 1988. 688 с.
10. Физические свойства уксусной кислоты и ее водного раствора. Дмитриевский химический завод (Электронный ресурс). URL: <https://www.dcpt.ru/blog/fizicheskie-svoystvauksusnoy-kisloty-i-ee-vodnogo-rastvora> (Дата обращения: 13.12.2022).
11. 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.
12. Глинка Н. Л. Общая химия. Л.: Химия, 1974, 728 с
13. Duclaux E. Sur la tension superficielle dans la série des alcools et des acides gras // Ann. Chim. Phys. 1878. V. 13. Iss. 5. P. 76–101
14. Traube I. Ueber die Capillaritätsconstanten organischer Stoffe in wässrigen Lösungen // Liebigs Ann. B. 1891. V. 265, Is. 1. S. 27–55
15. Гоцульский В. Я., Маломуж Н. П., Чечко В. Е. Особенности температурных и концентрационных зависимостей контракции водных раство-

ров этанола // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. №. 10. С. 1660–1667.

## References

1. Mendeleev D. I. *Rassuzhdenie o soedinenii spirta s vodoi, predstavlennoe v Fiziko-matematicheskii fakul'tet Imperatorskogo Sankt-Peterburgskogo universiteta D. Mendeleevym dlia polucheniia stepeni doktora khimii* [Treatise on the combination of alcohol with water submitted to the Physics and Mathematics Faculty of the Emperor St. Petersburg University for gaining the degree of Doctor of Chemistry]. St. Petersburg, 1865. 120 p. (In Russian).
2. Mendeleev D. I. *Issledovanie vodnykh rastvorov po udel'nomu vesu* [The study of aqueous solutions by specific gravity]. Directmedia, 2013. (In Russian).
3. Kistiakovskii V. A. K teorii rastvorov Vant-Goffa – Arreniusa [On the theory of van't Hoff-Arrhenius' solutions]. *Zhurnal Russkogo fiziko-khimicheskogo obshchestva* [Journal of Russian Physical and Chemical Society], 1897, vol. 29, no. 4, pp. 286–287. (In Russian).
4. Sol'vatatsiia. XuMuK.ru: Entsiklopediia [Solvation. XuMuK.ru: Encyclopedia] (Electronic resource). URL: <https://xumuk.ru/encyklopedia/2/4126.html> (Date of access: 13 Dec 2022) (In Russian).
5. Sol'vaty. XuMuK.ru: Entsiklopediia [Solvates. XuMuK.ru: Encyclopedia] (Electronic resource). URL: <https://xumuk.ru/encyklopedia/2/4130.html> (Date of access: 13 Dec 2022) (In Russian).
6. 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. 5–15.
7. 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.
8. 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.
9. Krestov G. A., Afanasiev V. N., Efremova L. S. *Fiziko-khimicheskie svoystva binarnykh rastvoritelei* [Physical and Chemical Properties of Binary Solvents]. Leningrad: Khimia Publ., 1988. 688 p. (In Russian).
10. Fizicheskie svoystva uksusnoi kisloty i ee vodnogo rastvora [Physical properties of acetic acid and its aqueous solution]. Dmitrievsky chemical plant (Electronic resource) URL: <https://www.dcpt.ru/blog/fizicheskie-svoystva-uksusnoy-kisloty-i-ee-vodnogorastvora> (Date of access: 13 Dec 2022) (In Russian).
11. 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.
12. Glinka N.L. *Obshhaia khimiia* [General Chemistry]. Leningrad: Khimia Publ., 1974. 728 p.
13. 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.
14. Traube I. Ueber die Capillaritätsconstanten organischer Stoffe in wässrigen Lösungen. *Liebigs Ann. B*, 1891, vol. 265, no. 1, pp. 27–55.
15. 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. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2013, vol. 87, no. 10, pp. 1638–1644.

## Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Костарев К. Г., Торохова С. В. Контракция неводных растворов спиртов и кислот // Вестник Пермского университета. Физика. 2023. № 1. С. 21–30. doi: 10.17072/1994-3598-2023-1-21-30

## Please cite this article in English as:

Kostarev K. G., Torokhova S. V. Contraction of non-aqueous solutions of acids and alcohols. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2023, no. 1, pp. 21–30. doi: 10.17072/1994-3598-2023-1-21-30

## Сведения об авторах

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

## Author information

1. Konstantin G. Kostarev, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS; 1, Akademika Koroleva st., Perm, 614013, Russia.
2. Svetlana V. Torokhova, Postgraduate Student, Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS; 1, Akademika Koroleva st., Perm, 614013, Russia.