

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 532.6

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА И МОЛЯРНЫЕ ОБЪЕМЫ РАСТВОРОВ АЦЕТОН–ЭТАНОЛ

© 2023 г. Р. Х. Дадашев^{a,b,*}, Р. С. Джамбулатов^{a,b}, Д. З. Элимханов^c

^aЧеченский государственный университет им. А.А. Кадырова, Грозный, Россия

^bКомплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН, Грозный, Россия

^cАкадемия наук Чеченской Республики, Грозный, Россия

*e-mail: edzhabrail@mail.ru

Поступила в редакцию 15.06.2022 г.

После доработки 14.10.2022 г.

Принята к публикации 17.10.2022 г.

В работе представлены экспериментальные данные по поверхностному натяжению и плотности ацетона (“х.ч.”) и этанола (“ч.д.а.”) и растворов ацетон–этанол различных концентраций. Измерения температурной зависимости плотности проведены вибрационным плотномером ВИП-2МР, систематическая ошибка измерения плотности которого составляет ± 0.01 г/см³. Поверхностное натяжение (ПН) измерено методом висящей капли на тензиометре DSA-100 “KRUSS”, систематическая ошибка измерения которого не превышает 1%. Экспериментальные измерения показали, что концентрационные зависимости молярных объемов и поверхностного натяжения в пределах погрешности эксперимента описываются линейной функцией. Расчеты изотерм ПН по уравнению А.А. Жуховицкого, полученному в предположении идеальности поверхностного слоя и объемной фазы, показали, что теоретические изотермы ПН в пределах погрешности эксперимента совпадают с экспериментальными. Расчеты термодинамических параметров поверхностного слоя показали, что коэффициенты термодинамических активностей компонентов в поверхностном слое во всем концентрационном интервале близки к единице. На основании этих результатов, в рамках метода слоя конечной толщины, сделан вывод об идеальности поверхностного слоя растворов этанол–ацетон.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, плотность, растворы, термодинамическая активность

DOI: 10.31857/S004445372304009X, **EDN:** TFCENU

Поверхностное натяжение (ПН) является фундаментальной термодинамической характеристикой границы раздела фаз, температурная и концентрационная зависимость которого дают ценную информацию о строении и свойствах межфазного слоя. В частности, по политермам и изотермам поверхностного натяжения можно определить такие свойства межфазного слоя как избыточная энтропия, адсорбция, усредненный состав и эффективная толщина. При этом следует отметить, что для жидкой фазы поверхностное натяжение является наиболее точно измеряемым свойством поверхностного слоя.

Экспериментальные данные по температурной и концентрационной зависимости поверхностного натяжения и плотности, полученные в работе, можно использовать в качестве справочного материала, поскольку в открытых источниках информация о температурной и концентрационной зависимости поверхностного натяжения и плотности растворов ацетон–этанол при исследованных нами температурах (298, 288 и 278 К) отсутствует. Так, данные по концентраци-

онной зависимости плотности этих растворов только при одной температуре (298 К) приводятся в работе [1]. Аналогичная ситуация и по концентрационной и температурной зависимости ПН системы ацетон–этанол. Только в работе [2] приводятся данные по зависимости поверхностного натяжения от концентрации этанола в системе ацетон–этанол при температуре 300 К.

Авторами [3, 4] на изотермах поверхностного натяжения расплавов (In–Sn, Tl–Pb) были обнаружены особенности в виде минимумов. Природа этих минимумов до конца неясна, так как на диаграммах состояния отсутствуют какие-либо особенности [5], которые могли бы служить причиной этих экстремумов. Автором [6], на основе теоретического анализа адсорбционных процессов в двойных системах, было показано, что экстремумами в виде максимума или минимума могут характеризоваться и изотермы поверхностного натяжения идеальных растворов, если значения физико-химических свойств чистых компонентов близки друг к другу. Исходя из этого, можно предположить, что аналогичные осо-

бенности свойственны и концентрационной зависимости поверхностного натяжения растворов органических веществ, содержащих компоненты, с близкими значениями физико-химических свойств (размеры молекул, поверхностное натяжение, плотность, молярный объем и т.д.). Этим условиям в первом приближении удовлетворяет система ацетон—этанол. Действительно, молярные объемы ацетона и этанола при температуре 298 К равны 59.8 и $71.5 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ соответственно. Радиус молекулы ацетона составляет $3.07 \times 10^{-10} \text{ м}$, этанола — $2.8 \times 10^{-10} \text{ м}$. Значения поверхностного натяжения и плотности чистых ацетона и этанола также имеют близкие значения [7].

Однако, согласно экспериментальным данным по коэффициентам термодинамической активности компонентов, растворы этанол—ацетон характеризуются небольшими положительными отклонениями от идеальности [8]. О положительном отклонении растворов от идеальности свидетельствуют и экспериментальные данные по другим термодинамическим параметрам смещения [9]. Следовательно, при относительно близких значениях физико-химических свойств чистых компонентов, растворы ацетон—этанол характеризуются небольшими положительными отклонениями от идеальности. На наш взгляд научный интерес представляют исследования поверхностных свойств (поверхностного натяжения, адсорбции, усредненного состава поверхностного слоя и т.д.) и молярных объемов этих растворов. Результаты этих исследований могут дать информацию о свойствах поверхностного слоя, которая позволит определить степень отклонения поверхностного слоя этих растворов от идеальности.

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ И РЕАКТИВЫ

Для определения величины ПН растворов ацетон—этанол применялся метод висящей капли (тензиометр DSA-100 “KRUSS”). Методика измерения ПН на этой установке подробно описана в работах [10, 11]. Поэтому отметим кратко, что величина ПН на тензиометре DSA-100 определяется на основе обработки профиля висящей капли исследуемой жидкости. Обработка профиля проводится с помощью программного обеспечения DSA-1, которое обеспечивает высококачественное выделение контуров и точный расчет значений ПН путем численного решения уравнения Лапласа [12]. Автоматизация процесса измерения, наличие высокоточной системы захвата кадра и использование компьютерной обработки экспериментальных данных позволяет использовать данную установку как для решения практических, так и научных задач. Благодаря интегрированной компьютерной программе для обработки фотоснимков, получаемых с помощью установки DSA-100, система позволяет в автома-

тическом режиме получать большое число экспериментальных точек, что позволяет снизить величину случайной погрешности измерений. Температура исследуемого образца регулировалась термостатирующей ячейкой, которая позволяет измерять температуру с погрешностью 0.1 К.

Благодаря высокой точности и простоте выполнения измерений, метод висящей капли является предпочтительным методом измерения ПН органических растворов. По этим критериям он превосходит другие методы измерения ПН, широко используемые в практике экспериментальных исследований поверхностных свойств жидкостей. К преимуществам данного метода можно отнести и то, что его использование позволяет существенно сэкономить дорогостоящие химически чистые образцы, так как для измерения поверхностного натяжения этим методом достаточно иметь небольшое количество исследуемой жидкости.

По степени чистоты исследуемые образцы, согласно принятой классификации химических реактивов, относятся: ацетон — (“х.ч.”); этанол — (“ч.д.а.”).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для вычисления ПН методом висящей капли необходимы данные по плотностям исследуемого раствора. Для измерения температурной зависимости плотности исследуемых растворов нами использован вибрационный плотномер ВИП-2МР [13]. Систематическая ошибка измерения плотности этим прибором составляет $\pm 0.01 \text{ г/см}^3$, что позволяет измерить плотность с точностью достаточной для вычисления ПН.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что плотность всех изученных растворов линейно зависят от температуры. При выражении состава раствора в молярных долях для многих систем более информативными являются изотермы молярных объемов. Поэтому по полученным значениям плотностей нами проведены расчеты молярных объемов экспериментально изученных растворов. Полученные результаты представлены на рис. 1.

Как видно из рисунка, зависимость молярных объемов от концентрации в пределах погрешности эксперимента линейная, что свидетельствует об аддитивности молярных объемов исследованных растворов.

Как отмечено выше, измерения ПН проводились на установке DSA-100 “KRUSS”, систематическая ошибка измерения поверхностного натяжения которого не превышает 1%. Для оценки величины случайной ошибки измерения пользуются средней квадратичной ошибкой, величина которой уменьшается с увеличени-

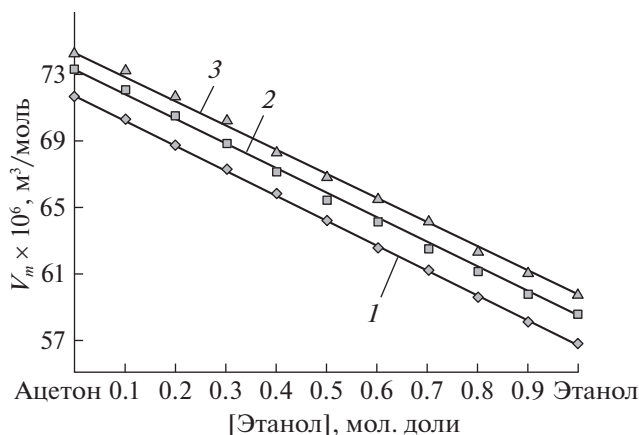


Рис. 1. Концентрационные зависимости молярного объема растворов ацетон–этанол при температурах: 1 – 278, 2 – 288, 3 – 298 К.

ем количества измерений [14]. При этом, общая ошибка измерения определяемая систематической и случайной составляющими, существенно уменьшается до тех пор, пока случайная ошибка измерения не станет меньше систематической. Исходя из этого, для вычисления случайной ошибки измерений нами использованы результаты многократных (20 и более) повторных измерений. При таком количестве повторных измерений значение случайной ошибки измерения ПН уменьшается до ± 0.22 мН/м, что ниже величины систематической ошибки (1%, или ± 0.25 мН/м).

В общей сложности была изучена температурная зависимость ПН чистых компонентов и девяти растворов различных концентраций. Полученные результаты представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, концентрационная зависимость ПН при различных температурах в пределах погрешности эксперимента линейная. Для сравнения на рис. 2, представлены экспериментальные данные, полученные авторами [2]. Как видно из рисунка, концентрационная зависимость ПН, полученная этими авторами, характе-

ризуется минимумом в области 0.6 молярной доли этанола, т. е. эти данные качественно отличаются от наших результатов. Следует отметить, что достоверность этих результатов вызывает сомнения, так как значения ПН чистых компонентов (ацетон и этанол), полученные этими авторами, значительно (на 3 мН/м) отличаются от справочных данных [7]. При этом максимальная глубина минимума на изотермах ПН составляет всего 3 мН/м.

А.А. Жуховицким [15] в предположении идеальности растворов и поверхностного слоя, было получено следующее уравнение для концентрационной зависимости поверхностного натяжения многокомпонентных растворов:

$$\sigma_{\text{ид}} = \sigma_j - \frac{RT}{\omega} \ln \sum_{i=1}^n x_i \exp \left[\frac{\sigma_i - \sigma_j}{RT} \right], \quad (1)$$

где ω – молярная площадь (площадь, занимаемая одним молем вещества в поверхностном слое), σ_i , σ_j – поверхностное натяжение чистых компонент, x_i – молярные доли i -го компонента в растворе.

В работе проведены расчеты концентрационной зависимости поверхностного натяжения исследуемых растворов по этому уравнению, и полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными (рис. 2). Как видно из рисунка, теоретические изотермы ПН в пределах погрешности эксперимента совпадают с экспериментальными. Нами, используя экспериментальные данные по ПН растворов, проведены также расчеты молярных долей и коэффициентов термодинамических активностей компонентов в поверхностном слое. Расчеты проводились по формуле [12]:

$$f_i^{\omega} = \frac{f_i x_i}{x_i^{\omega}} \exp \left[\frac{\sigma - \sigma_i}{RT} \right] \omega_{0i}. \quad (2)$$

Для вычисления состава поверхностного слоя необходимо задать толщину поверхностного

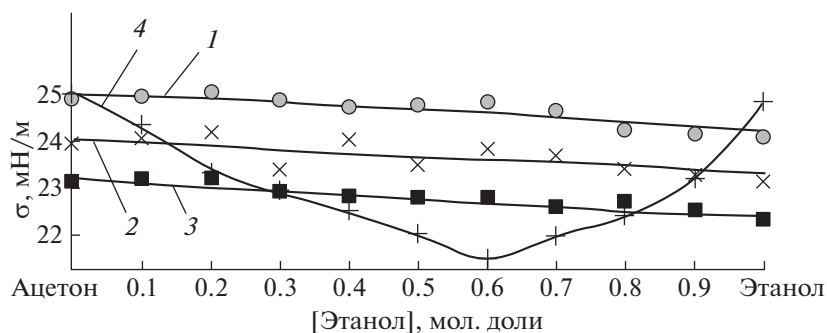


Рис. 2. Концентрационные зависимости поверхностного натяжения растворов ацетон–этанол: линии 1, 2, 3 – расчетные данные (1 – 298, 2 – 288, 3 – 278 К), 4 – экспериментальные данные [2] (■ – 298, × – 288, ● – 278 К).

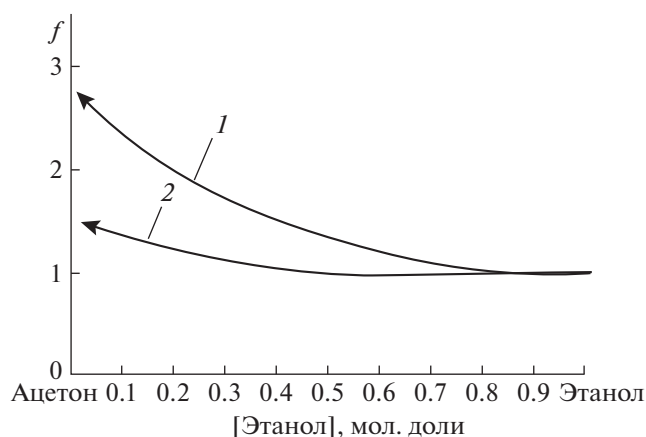


Рис. 3. Изотермы коэффициентов термодинамической активности этанола в системе ацетон—этанол: 1 — в объеме раствора, 2 — в поверхностном слое.

слоя. Нами рассмотрена модель мономолекулярного поверхностного слоя. Расчеты проводились как для реальных, так и идеальных растворов. Значения коэффициентов термодинамических активностей, необходимые для расчетов, взяты из [9]. Полученные результаты показали, что учет отклонений растворов ацетон—этанол от идеальности не приводит к качественно новым результатам. В обоих случаях содержание этанола в поверхностном слое выше, чем в объемной фазе. При этом составы поверхностного слоя и раствора меняются симбатно. Согласно критерию симбатности А.И. Русанова [12], это является свидетельством о том, что принятая модель мономолекулярного поверхностного слоя для исследуемых растворов не противоречит законам термодинамики.

Используя полученные данные по составу поверхностного слоя, нами, по выражению (2), были проведены расчеты коэффициентов термодинамических активностей компонентов в поверхностном слое. Из рис. 3 видно, что изотермы коэффициентов термодинамической активности этанола в поверхностном слое (2), расположены значительно ближе к единице, по сравнению с изотермами коэффициентов активности этанола в объемной фазе. При этом, во всем концентрационном интервале, за исключением небольшой области составов, прилегающей к ацетону, значения коэффициентов термодинамической активности этанола в поверхностном слое в пределах погрешности определения равны единице. Следовательно, эти результаты являются подтверждением вывода об идеальности поверхностного слоя расплавов ацетон—этанол.

Следует отметить, что небольшие отклонения растворов ацетон—этанол от идеальности не противоречат выводу об идеальности поверхностного слоя этих растворов. О возможности образования идеального поверхностного слоя в реальных растворах писал А.А. Жуховицкий [15, 16]. Им впервые была высказана мысль о том, что вероятность образования идеального поверхностного слоя на границе жидкого раствора с паром больше, чем вероятность образования идеального раствора, так как на свободной поверхности молекулы обладают дополнительными степенями свободы.

Таким образом, в работе представлены экспериментальные данные по ПН и плотности растворов ацетон—этанол. Показано, что изотермы молярных объемов описываются линейной функцией. Экспериментальные данные по ПН исследуемых растворов в пределах погрешности эксперимента описываются уравнением изотерм ПН для идеальных растворов. Результаты расчетов термодинамических параметров поверхностного слоя (состава и коэффициентов термодинамической активности компонентов) показали, что коэффициенты термодинамических активностей компонентов в поверхностном слое во всем концентрационном интервале равны единице. Исходя из этих результатов в работе сделан вывод об идеальности поверхностного слоя растворов ацетон—этанол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wei I.-C., Rowley R.L. // J. Chem. Eng. 1984. P. 332–335
2. Jonathan L., Madhurima V. // Science Vision. 2012. № 12 (3). P.102.
3. Dadashev R.Kh., Kutuev R.A. Surface tension and density of indium-tin alloys Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology. Proceedings of the International Symposium “Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research” dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019). 2019. С. 365–369.
4. Дадашев Р.Х., Кутуев Р.А., Ибрагимов Х.И. // Материалы Российской межотраслевой конференции “Тепломассоперенос и свойства жидких металлов”. 2002. С. 105.
5. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. Т. 2. М.: Металлургиздат, 1962. 609 с.
6. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений. М.: Физматиздат, 2008. 278 с.
7. Бобылев В.Н. Физические свойства наиболее известных химических веществ: Справ. пособие / Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева. М.: РХТУ, 2003. 24 с. Suhm M.A. Hydrogen bond dynamics in alcohol clusters. Adv. Chem Phys, 2009. № 142. P. 1–57.

8. Коган В.Б., Фридман В.М. Равновесие между жидкостью и паром, 1966. 645 с.
9. Horng-Jang Liaw, Vincent Gerbaud, Yi-Hua Li. Prediction of miscible mixtures flash-point from UNIFAC group contribution methods, Fluid Phase Equilib. (2010). P. 3.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.10.007>
10. Дадашев Р.Х., Джамбулатов Р.С., Элимханов Д.З. // Вестн. Академии наук ЧР. Грозный. 2011. № 1. С. 13–17.
11. Дадашев Р.Х., Джамбулатов Р.С., Элимханов Д.З. // Сб. Тр. КНИИ РАН. Грозный. 2012. № 5. С. 3.
12. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. М.: Изд-во Химия 1967. 388 с.
13. Инструкция вибрационного плотномера ВИП-2МР. Режим доступа: www.labteh.com.
14. Алентьев А.Н. Статистические методы обработки результатов физического эксперимента: уч. пособие / А.Н. Алентьев, А.Г. Ильченко, А.Ю. Токов. Иваново: 2007. 143 с.
15. Жуховицкий А.А. // Журн. физ. химии. 1945. Т. 19. № 7–8. С. 337.
16. Жуховицкий А.А. // Там же. 1944. Т. 18. Вып. 5–6. С. 214.