

УДК 519.9

Білоус О.І., к.ф.-м. н., доц.

**Вплив додавання KCl на динамічні властивості водних розчинів 1,2-пропілового спирту в околі особливої точки**

The National Aviation University, 1 Cosmonaut  
Komarov Prospect, 02058, Kiev, Ukraine  
e-mail: [OksanaBilous@univ.kiev.ua](mailto:OksanaBilous@univ.kiev.ua)

O.I. Bilous, Ph.D., Ass. Prof.

**Effect of addition of KCl ions on the dynamic properties of aqueous solutions of propyl alcohol in a neighborhood of a singular point**

The National Aviation University, 1 Cosmonaut  
Komarov Prospect, 02058, Kiev, Ukraine  
e-mail: [OksanaBilous@univ.kiev.ua](mailto:OksanaBilous@univ.kiev.ua)

У роботі представлено результати експериментальних досліджень впливу додавання іонів KCl на температурні та концентраційні залежності зсувної в'язкості, коефіцієнту поглинання та швидкості розповсюдження звуку бінарних водних розчинів 1,2-пропілових спиртів в околі їх особливих точок. Показано, що додавання KCl змінює величину концентрації особливої точки та призводить до збільшення як просторових так і часових розмірів утворених в околі структурного фазового переходу неоднорідностей. Збільшення частоти, як і відхід від особливої точки виводить систему у кросоверну чи навіть гідродинамічну область. Встановлено прямий взаємозв'язок між концентрацією йонів KCl та концентрацією особливої точки, як величини, що визначає особливості LLPT.

Ключові слова: динамічна в'язкість, особлива точка, теорія релаксуючої теплоємності, коефіцієнт поглинання та швидкість звуку

*The results of experimental studies of the effect of the addition of KCl ions on the temperature and concentration dependence of the shear viscosity, the absorption coefficient and the propagation velocity of sound binary aqueous solutions of 1,2-propyl alcohol in the neighborhood of a singular point. In this study, we describe the anomalous physical properties of aqueous alcohol solutions near its singular (particular) points. A special attention is paid to conducting experiments on the temperature ( $T$ ), concentration ( $x$ ), and frequency ( $f$ ) dependence of the sound velocity and effective absorption coefficient in a binary mixture 2-propanol – water in wide intervals of  $T = (293 \div 343)$  K,  $x = (0 \div 1)$  of 1,2-propanol molar fractions, and  $f = (10 \div 2500)$  MHz. It is shown that the addition of KCl concentration changes the value of the singular point and leads to an increase in both the spatial and temporal dimensions formed in the vicinity of the structural phase transition inhomogeneities. Increasing the frequency as well as avoiding the singular point system brings in crossover or hydrodynamic region. A direct relationship between concentration KCl ions and the concentration of a particular point, as the value defining features LLPT.*

Key words: the shear viscosity, singular point, theory relaxing heat capacity, absorption rate and the speed of sound

Статтю представив академік НАН України, д.ф.-м.н., проф. Булавін Л.А.

### 1. Вступ

Ряд унікальних властивостей демонструють водні розчини спиртів в околі їх особливих точок, які було названо рідина-рідина фазовим переходом (LLPT) [1-3]. Добре досліджено та проаналізовано особливості цього переходу для найунікальнішого об'єкту природи – води [2, 3].

З практичної точки зору особливо цікаво дослідити властивості таких розчинів, які при додаванні KCl набувають кращої сольватації, що дозволяє їм розчиняти як полярні так і неполярні поєднання, а також біополімери, такі як целюлоза [4]. Цікавим прикладним аспектом таких сполук

є здатність встановлювати водневі зв'язки з водою, або інших сполуками. Тобто, основним фізичним механізмом впливу йонів на динамічні властивості прийнято вважати утворення сольватної оболонки навколо йону, що природньо призводить до розчинення різних солей в водних розчинах нееклектролітів [5].

Природна складність таких систем часто призводить до суперечливих висновків. Так автори роботи [6] показали, що коефіцієнт дифузії збільшується при додаванні KCl, що, водночас, суперечить висновкам отриманим авторами робіт [7].

Суперечливі висновки щодо фізичних механізмів та унікальні можливості широкого практичного використання таких систем зумовлюють актуальність досліджень властивостей таких систем. Саме тому представлена робота спрямована на дослідження впливу додавання КСІ з концентрацією ( $x_{KCl} = 0,01; 0,015; 0,03; 0,05$ ) на різні динамічні властивості водних розчинів 1-пропіловий ( $CH_3CH_2CH_2OH$ ), 2-пропіловий ( $(CH_3)_2CHON$ ) спирт.

## 2. Динамічна в'язкість

Спершу проаналізуємо як вплине додавання КСІ на температурні та концентраційні залежності величини динамічної в'язкості  $\eta_s(x, T)$ . Експериментальні дані було отримано з використанням капілярного віскозиметра, з похибкою  $\varepsilon(\eta_s) = (2 \div 5)\%$ .

Особливу увагу приділимо особливостям залежностей розбавлених водних розчинів спиртів з концентраціями ( $x = 0,03 \div 0,30$ ) мольних долей 1,2-пропілових спиртів. Як правило, для інтерпретації температурної залежності коефіцієнта зсувної в'язкості рідин застосовується теорія Френкеля-Ейрінга [8]. Проте ця теорія має ряд недоліків, що стимулювало скористатися емпіричною формулою, запропонованою авторами [9]:

$$\eta_s = \frac{hN_A}{V} \exp\left(\frac{\Delta G_\eta^\ddagger}{RT}\right) = \chi^{-1} \frac{hN_A}{V} \exp\left(\frac{\Delta H_\eta^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S_\eta^\ddagger}{R}\right) = A(x) \exp\left(\frac{B(x)}{T}\right), \quad (1)$$

де  $\chi$  - трансмісійний коефіцієнт;  $h$  - стала Планка;  $N_A$  - число Авогадро;  $V$  - мольний об'єм;  $\Delta G_\eta^\ddagger$  - вільна ентальпія активації в'язкої течії ( $\Delta G_\eta^\ddagger = \Delta H_\eta^\ddagger - T\Delta S_\eta^\ddagger$ ),  $\Delta H_\eta^\ddagger / R = B$  і  $\Delta S_\eta^\ddagger$  - коефіцієнт, що пов'язаний з ентальпією та ентропією активації в'язкої течії, відповідно.

Проведений аналіз експериментально отриманих даних для величини динамічної в'язкості за допомогою формули (1) дозволив отримати концентраційні залежності ентальпійного параметру  $B$ , рис. 1.

Як показує аналіз експериментальних даних, додавання КСІ у водні розчини пропілових спиртів змінює величину концентрації, на яку припадає максимум зсувної в'язкості, у бік менших концентрацій пропілового спирту. Так максимальна в'язкість бінарного водного розчину 2-пропіловий спирт зафіксована за концентрації  $x_{\max 1}(\eta_s) = 0,25$  мольних часток спирту. При додаванні до розчину іонів

концентрацією  $x_{ion} = 0,015$  цей максимум вже становить  $x_{\max 1}(\eta_s) = 0,13$  (див. рис.1). Для усіх розведених досліджуваних розчинів в області концентрацій ( $x < 0,10$ ) 1,2-пропілових спиртів максимальне значення ентальпії було зафіксовано в розчині з концентрацією  $x_{KCl} = 0,030$ .

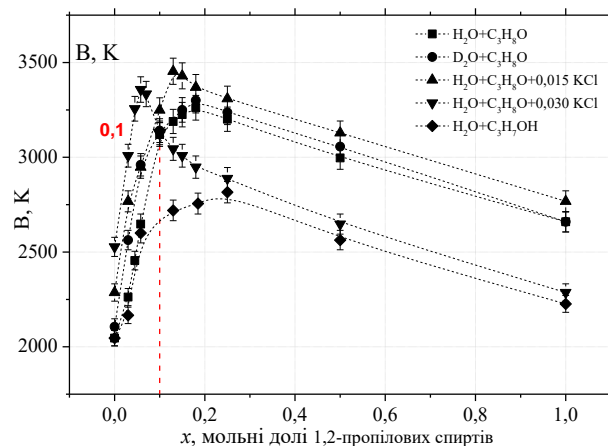


Рис. 1. Концентраційні залежності ентальпійного параметру  $B$  активації в'язкої течії досліджуваних водних розчинів.

Аналіз даних наведених на рис. 1 показує, що збільшення концентрації спирту у діапазоні ( $x > 0,25$ ), для усіх досліджуваних розчинів, не змінює характер залежності, змінюючи лише концентрацію  $x_{KCl} = 0,015$  за якої спостерігалися максимальні значення величини ентальпійного параметру  $B$ .

Зафіксоване зростання енергії активації при додаванні КСІ зумовлене збільшенням стійкості мікрогетерогенних структур, що утворюються навколо йонів.

## 3. Коефіцієнт поглинання звуку

Експериментальні дослідження коефіцієнту поглинання та швидкості поширення звуку проводили за допомогою установки, створеної професором Сперкачем В.С. [10]. В залежності від умов експерименту відносні похибки вимірювань швидкості та коефіцієнту поглинання звуку становили  $\varepsilon(\alpha, c) = (2 \div 5)\%$ . Аналіз експериментальних даних проводили в рамках теорії релаксуючої теплоємності [11].

Як бачимо (рис.2), найбільше значення коефіцієнту поглинання звуку, що спостерігалось при 10 МГц, суттєво збільшується з додаванням іонів  $x_{KCl} = 0,03$ . Така ж тенденція зберігається і для усіх інших частот спостережуваного діапазону. Така поведінка, на наш погляд, пов'язана з утворенням мікрогетерогенних структур. Тобто, за температур ( $293 \div 303$ ) К для концентрації солі  $x_{KCl} = 0,03$  починаються помітні відхилення

температурних залежностей коефіцієнта поглинання звуку від притаманного (рис.2).

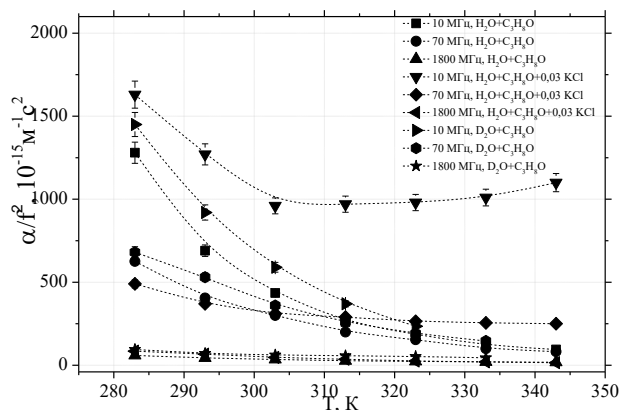


Рис. 2. Температурні залежності коефіцієнту поглинання звуку водного розчину 2-пропанол ( $x = 0,13$ ) з додаванням йонів  $x_{KCl} = 0,03$  за різних значень частоти.

Максимальне значення зафіксовано за концентрації  $x_{\max 2}(\alpha) = (0,13 \div 0,15)$  мольних часток спирту. При додаванні до розчину йонів концентрацією  $x_{ion} = 0,015$  цей максимум вже становить  $x_{\max 2}(\alpha) = (0,11 \div 0,13)$ .

В області температур  $T = (283 \div 307)$  K, при  $f = 10$  МГц,  $f = 70$  МГц, наведені на рис.2, залежності демонструють типове зменшення коефіцієнту поглинання звуку при збільшенні температури. За температур  $T > 307$  K, при  $f = 10$  МГц,  $f = 70$  МГц, для розчинів з йонами спостерігаємо нетипове зростання  $\alpha f^{-2}$  зі збільшенням температури. Тобто, додавання йонів збільшує як розміри, так і час релаксації мікрогетерогенних структур, що утворюються в водних розчинах спиртів в околі LLPT [1-3]. Як показали наші дослідження, саме при цій температурі, яка була визначена, як температура особливої точки  $T_s = (313.0 \pm 2.0)$  K [12] спостерігається зміна поведінки і інших фізичних величин таких як коефіцієнт динамічної в'язкості, швидкість звуку. Аналогічна закономірність спостерігалась і для спиртових розчинів з важкою водою та водного розчину 1-пропанол.

В нанорозмірних структурах, що утворюються навколо молекул н-пропанолу кількість молекул води задовольняє співвідношення  $Z_w > 19$  в інтервалі концентрацій  $0 < x < 0,05$ , що і збігається з визначеною нами концентрацією особливої точки  $x_s = 0.03 \pm 0.01$ .

Цей результат не суперечить числовій оцінці кількості молекул води в мономолекулярному шарі, що оточує одну молекулу пропанолу у водних розчинах пропанолу поблизу його особливої точки. Водночас, таке утворення є

метастабільним, тобто піддається впливу сильних флуктуацій, а отже, з великою ймовірністю призведе до утворення нанорозмірних водно-спиртових кластерів.

#### 4. Швидкість поширення звуку

Для усіх досліджуваних розчинів в області концентрацій  $x_{\max 3}(c_0)_{C_3H_8O} = (0.050 \div 0.060)$  величина швидкості звуку проходить через максимум. Причому, концентраційні залежності швидкості звуку є не симетричними відносно максимуму (рис. 3).

Такий хід залежності швидкості поширення звуку для водних розчинів спиртів зумовлений структурними перебудовами, що відбуваються в околі LLPT [5].

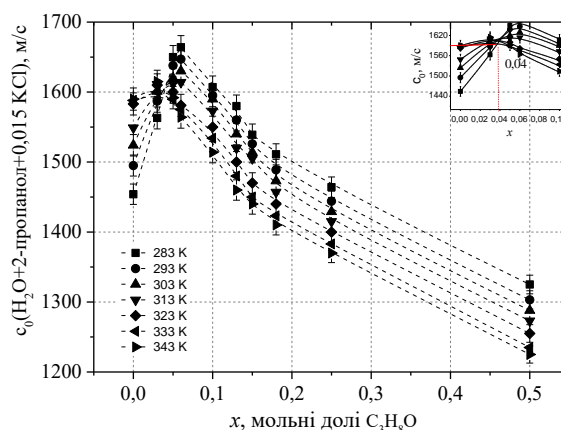


Рис. 3. Концентраційні залежності низько-частотного ( $\omega \tau \ll 1$ ) значення швидкості поширення звуку вздовж ізотерм для розчину 2-пропанол-вода + 0,015 KCl.

Наприклад, усебічний аналіз даних, наведених на рис. 3, дозволив встановити, що концентрація особливої точки бінарного розчину 2-пропіловий спирт  $x_s = 0.03 \pm 0.01$  [20], зміщується та набуває значення  $x_s = 0.04 \pm 0.01$  для розчину 2-пропанол-вода + 0,015 KCl.

Аналіз концентраційних залежностей швидкості поширення звуку вздовж ізотерм в усіх досліджуваних водних розчинах дозволив вперше встановити, що концентрація особливої точки майже лінійно зростає з додаванням йонів та збільшується при зміні  $H_2O$  на  $D_2O$ .

#### 5. Висновки

1. Вперше встановлено, що час встановлення рівноваги  $t_p(LLPT) = (1 \div 7)$  доба  $\gg t_p(KTP) = (4 \div 5)$  год, що є ключовою відмінністю структурного фазового переходу LLPT від фазового переходу, що спостерігається в околі KTP.

2. Встановлено, що теорія релаксуючої теплоємності описує пов'язані з флуктуаціями концентрацій чи структурними перетвореннями аномалії коефіцієнту та швидкості поширення звуку тільки у флуктуаційній області  $\omega\tau_{\text{фл}} \gg 1$  частот, для якої виконується співвідношення  $\frac{(\alpha f^{-2})_{\text{фл}}(f, T)}{(\alpha f^{-2})_{\text{рег}}(f, T)} > 1$ . Збільшення частоти, як і відхід від особливої точки виводить систему у

кросоверну чи навіть гідродинамічну область.

3. Встановлено прямий взаємозв'язок між концентрацією йонів KCl та концентрацією особливої точки, як величини, що визначає особливості LLPT. Додаванням KCl до водних розчинів 1,2-пропілових спиртів збільшує як розміри так і час життя мікронеоднорідностей, в околі їх особливої точки.

## Список використаних джерел

1. Banerjee S. Structural transformations, composition anomalies and a dramatic collapse of linear polymer chains in dilute ethanol–water mixtures, *The Journal of Physical Chemistry B*. 116 (2012) 3713–3722. / S. Banerjee, R. Ghoshi, B. Bagchi. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2012. – №116. – С. 3713–3722.
2. P. Gallo, K. Amann-Winkel, C.A. Angell, M.A. Anisimov, F. Caupin, C. Chakravarty, J.A. Sellberg Water: A tale of two liquids // *Chemical Reviews*. 2016. № 13 (116). С. 7463–7500.
3. Palmer J.C., Martelli F., Liu Y., Car R., Panagiotopoulos A.Z., Debenedetti P.G. Metastable liquid-liquid transition in a molecular model of water // *Nature*. 2014. № 7505 (510). С. 385–388.
4. Pereiro A.B., Araújo J., Esperança J. Ionic liquids in separations of azeotropic systems—A review // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2012. – Т. 46. – С. 2–28.
5. Pinho S. P., Macedo E. A. Solubility of NaCl, NaBr, and KCl in water, methanol, ethanol, and their mixed solvents // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2005. – Т. 50. – №. 1. – С. 29–32.
6. Maruyama K., Ohno S., Nakada M. QENS Studies on the Dynamics in Aqueous One-Propanol Solutions with KCl // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2013. – Т. 82. – №. А. – С. SA012.
7. Koga Y. Spectroscopy vs. thermodynamics, or G vs. G E in studies of aqueous solutions // *Journal of Molecular Liquids*. – 2016. – Т. 219. – С. 1006–1009.
8. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей / Я.И. Френкель, Л: Наука, 1975. 589 с.
9. Martins R.J., Cardoso M.J.E. de M., Barcia O.E. Excess Gibbs Free Energy Model for Calculating the Viscosity of Binary Liquid Mixtures // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2000. № 3 (39). С. 849–854.
10. Sperkach Y.V., Sperkach, V.S., Strybulevych A.L. Temperature dependence of acoustical relaxation times involving the vicinity of NI phase transition point in 5CB liquid crystal // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2001. – Т. 366. – №. 1. – С. 183–202.
11. Kaatz U. Non-critical Fluctuations of Liquids: Cinderella of Ultrasonic Spectroscopy? // *International Journal of Thermophysics*. 2014. № 11 (35). С. 1976–1989.
12. Bilous O.I., Behavior of viscosity and the speed of sound of water solutions 1,2-propyl alcohol near their singular points // 7th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems, Kyiv, Ukraine, May 27–31, P.197., в: 2016.

## References

1. BANERJEE S., GHOSHI R., BAGCHI B. (2012) Structural transformations, composition anomalies and a dramatic collapse of linear polymer chains in dilute ethanol–water mixtures. *The Journal of Physical Chemistry B*. 116. p.3713–3722.
2. GALLO P., AMANN-WINKEL K., ANGELL C.A., ANISIMOV M.A., CAUPIN F., CHAKRAVARTY C., SELLBERG J.A. (2016) Water: A tale of two liquids. *Chemical Reviews*. 3 (116). p. 7463–7500.
3. PALMER J.C., MARTELLI F., LIU Y., CAR R., PANAGIOTOPOULOS A.Z., DEBENEDETTI P.G. (2014) Metastable liquid-liquid transition in a molecular model of water. *Nature*. 7505 (510). p. 385–388.
4. PEREIRO A.B., ARAÚJO J., ESPERANÇA J. (2012) Ionic liquids in separations of azeotropic systems – A review. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 46. p. 2–28.
5. PINHO S. P., MACEDO E. A. (2005) Solubility of NaCl, NaBr, and KCl in water, methanol, ethanol, and their mixed solvents. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 50(1). p. 29–32.
6. MARUYAMA K., OHNO S., NAKADA M. (2013) QENS Studies on the Dynamics in Aqueous One-Propanol Solutions with KCl. *Journal of the Physical Society of Japan*. 82(A). p. SA012.
7. KOGA Y. (2016) Spectroscopy vs. thermodynamics, or G vs. G E in studies of aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*. 219. p. 1006–1009.
8. FRENKEL YA.I *Kinetic theory of liquids*. (1975) Leningrad: Nauka.
9. MARTINS R.J., CARDOSO M.J.E. DE M., BARCIA O.E. (2000) Excess Gibbs Free Energy Model for Calculating the Viscosity of Binary Liquid Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 3(39). p. 849–854.
10. SPERKACH Y.V., SPERKACH, V.S., STRYBULEVYCH A.L. (2001) Temperature dependence of acoustical relaxation times involving the vicinity of NI phase transition point in 5CB liquid crystal. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 366(1). p. 183–202.
11. KAATZE U. (2014) Non-critical Fluctuations of Liquids: Cinderella of Ultrasonic Spectroscopy? *International Journal of Thermophysics*. 11(35).p. 1976–1989.
12. BILOUS O.I. (2016) Behavior of viscosity and the speed of sound of water solutions 1,2-propyl alcohol near their singular points. In 7th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems, Kyiv, Ukraine, May 27–31, P.197.

Надійшла до редколегії 10.12.2016